



CRISLAINE DAS GRAÇAS ALMEIDA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE LIGNINA KRAFT E INCORPORAÇÃO EM AEROGÉIS
DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

LAVRAS – MG

2020

CRISLAINE DAS GRAÇAS ALMEIDA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA
KRAFT E INCORPORAÇÃO EM AEROGÉIS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, área de concentração
em Química Ambiental, para a
obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Dra. Maria Lúcia Bianchi

**LAVRAS – MG
2020**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Almeida, Crislaine das Graças.

Obtenção e caracterização de nanopartículas de lignina Kraft e
incorporação em aerogéis de nanofibrilas de celulose / Crislaine das
Graças Almeida. - 2020.

54 p. : il.

Orientador(a): Crislaine das Graças Almeida.

Coorientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Nanopartículas de lignina. 2. Aerogel. 3. Lignina Kraft. I.
Almeida, Crislaine das Graças. II. Bianchi, Maria Lucia. III. Título.

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA
KRAFT E INCORPORAÇÃO EM AEROGÉIS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

**OBTENTION AND CHARACTERIZATION OF KRAFT LIGNIN NANOPARTICLES
AND INCORPORATION IN CELLULOSE NANOFIBRIL AEROGELS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, área de concentração
em Química Ambiental, para a
obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 07 de fevereiro de 2020.

Dra. Honória Fátima Gorgulho – Ciências Naturais/UFSJ

Dr. Juliano Elvis de Oliveira - Engenharia/UFLA

Dra. Maria Lúcia Bianchi - Química/UFLA

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Orientadora

LAVRAS – MG

2020

AGRADECIMENTOS

A Deus e toda luz que me guia e me clareia, pelas bênçãos e apoio em tudo o que necessitei nos momentos mais difíceis.

A Universidade Federal de Lavras e ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) que viabilizaram a execução deste trabalho.

A minha orientadora Maria Lúcia Bianchi por ter acreditado em mim, me aconselhado tanto e de forma tão necessária. Pela confiança depositada e por ter me permitido realizar este trabalho que tanto contribuiu para meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu companheiro acadêmico e de vida Richard Bispo Barbosa por toda ajuda e suporte, pelas ideias, planos, ajudas no laboratório e principalmente por estar ao meu lado em todos os momentos. Sem você com certeza esse caminho não seria tão alegre.

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Maria José Branco pelo amor e paciência, pela dedicação comigo e pelo exemplo de força e luta.

Aos amigos da UFLA e de fora dela, pelos cafés compartilhados, pelo apoio, companheirismo sempre me lembrando o que é essencial e inevitável. Em especial ao meu amigo Luiz Eduardo Silva que desde a graduação me ajuda com tamanha delicadeza e dedicação.

Ao Departamento de Química e todos os técnicos, professores e funcionários pela ajuda e conselhos ao longo do meu trabalho. E aos demais laboratórios onde realizei alguns testes deste trabalho.

Agradeço ao professor Francisco Guilherme Esteves Nogueira pela grande ajuda e gentileza na execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, pelas ajudas, conselhos, momentos de descontração e suporte nessa caminhada.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que esta caminhada pudesse ser concluída.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

Muito obrigada!

RESUMO

A lignina é uma macromolécula localizada na parede secundária das plantas e é fonte natural de compostos aromáticos. É obtida em grande quantidade como coproduto da indústria de papel e celulose, durante o cozimento da madeira para obtenção da polpa. No Brasil, a maioria da lignina obtida é chamada de lignina Kraft, devido ao processo de polpação utilizado. A lignina apresenta propriedades antimicrobianas e antioxidantes, pode agir como protetor UV e ser utilizada na preparação de diversos tipos de materiais e insumos. Apesar de todas essas possibilidades, milhões de toneladas de lignina ainda são queimadas para geração de energia nas fábricas de polpa e papel. Estudos mostram que algumas das propriedades da lignina podem ser aprimoradas ou potencializadas se esse material for nanoparticulado. Assim, o uso de nanopartículas de lignina, ao invés do material comum, traria inúmeras vantagens como aumento da área superficial, melhora do caráter anfifílico, melhor dispersão em água e maior atividade antioxidante. Algumas metodologias estão sendo estudadas com a finalidade de produzir nanopartículas de lignina de maneira menos agressiva ao meio ambiente. Nesse contexto essa dissertação teve como objetivo desenvolver uma metodologia ambientalmente amigável para obtenção de nanopartículas de lignina Kraft e incorporação destas em aerogéis de nanofibrilas de celulose. Na primeira parte deste trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica sobre lignina, lignina nanoparticulada e aplicação em compósitos. A segunda parte apresenta um artigo proposto para publicação. As nanopartículas foram obtidas com a utilização de um sonicador. A metodologia utilizada foi efetiva na obtenção de nanopartículas esféricas, de diâmetro médio de 190 nm, com distribuição regular de tamanho e sem alteração na estrutura química da lignina. A suspensão de nanopartículas se manteve estável por até quatro meses. Os aerogéis preparados com 6% de nanopartículas de lignina e nanofibrilas de celulose apresentaram baixa densidade, alta porosidade e melhora nas propriedades mecânicas e estabilidade térmica quando comparado ao material sem nanopartículas de lignina na sua composição.

Palavras-chave: aerogéis híbridos, nanocompósitos, nanopartículas de lignina coloidal.

ABSTRACT

Lignin is a macromolecule located on the secondary wall of plants and is a natural source of aromatic compounds. It is obtained in large quantities as a co-product of the paper and cellulose industry, during the cooking of the wood to obtain the pulp. In Brazil, industrial Kraft lignin is obtained in large quantities from the Kraft pulping process. The advantages of lignin are related to its antimicrobial and antioxidant properties, UV protection capacity and as raw material in the preparation of various types of materials and inputs. Despite all these possibilities, millions of tons of lignin are still burned for power generation in the pulp and paper mills. Studies show that some of the properties of lignin can be improved or enhanced if this material is nanoparticulate. Thus, the use of lignin nanoparticles instead of the common material would bring numerous advantages such as increased surface area, improved amphiphilic character, better dispersion in water and greater antioxidant activity. Some methodologies have been studied in order to produce lignin nanoparticles in order to cause less environmental impacts. In this context, this study aimed to develop an environmentally friendly methodology for obtaining Kraft lignin nanoparticles and incorporating them into cellulose nanofibril aerogels. In the first part of this work, a literature review about lignin, nanoparticulate lignin and application in composites was carried out. The second part presents an article proposed for publication. The nanoparticles were obtained using a sonicator. The methodology used in the study was effective in obtaining spherical nanoparticles, with an average diameter of 190 nm, presenting regular size distribution and without altering the chemical structure of lignin. The nanoparticle suspension remained stable for up to four months. Aerogels prepared with 6% lignin nanoparticles and cellulose nanofibrils showed low density, high porosity and improved mechanical properties and thermal stability when compared with material without lignin nanoparticles in their composition.

Keywords: hybrid aerogels, nanocomposites, colloidal lignin nanoparticles.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	7
REFERENCIAL TEÓRICO	9
1. Lignina.....	9
2. Extração da Lignina.....	11
2.1. Lignina Kraft.....	12
3. Nanopartículas de lignina	14
4. Processos de obtenção de nanopartículas de lignina	17
5. Compósitos biopoliméricos	18
6. Aerogel.....	19
6.1 Aerogéis de celulose.....	21
REFERÊNCIAS.....	23

INTRODUÇÃO

A indústria de papel e celulose é uma das que mais cresce atualmente no Brasil e no mundo. Em 2018 o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos da América (EUA). Segundo IBÀ 21,1 milhões de toneladas de fibras de celulose foram produzidas no ano de 2018 e cerca de 14,7 milhões de toneladas foram exportadas. A indústria papelreira, além dos produtos comercialmente conhecidos como papeis, papelões e envelopes produzem também carvão vegetal, lenha, paletes, painéis e pisos. Além de ser a principal matéria prima da indústria de papel, a celulose também é destinada às indústrias de cosméticos, farmacêutica e alimentícia (LI et al., 2018).

O método mais utilizado na produção de papel e celulose é a polpação Kraft ou Sulfato. Durante este processo é gerado um resíduo conhecido como licor negro no qual estão presentes os reagentes utilizados na polpação, algumas hemiceluloses e uma grande quantidade de lignina. Deste licor, os reagentes que foram utilizados na polpação são, em parte, recuperados e o restante (lignina) destinado à queima nas caldeiras para a geração de energia. Apenas uma pequena quantidade é destinada a fabricação de novos materiais (SMOLARSKI, 2012).

A macromolécula de lignina é uma fonte natural de compostos aromáticos e pode ser utilizada na preparação de diversos tipos de materiais, compósitos e insumos, com a vantagem de ser renovável. Assim, toda essa lignina obtida como coproduto da indústria de papel e celulose se apresenta como um material com grande potencial de uso, porém, ainda pouco explorado.

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos para a utilização da lignina Kraft na produção de asfalto, tintas e outros materiais e compósitos (SANTOS et al., 2018; SMOLARSKI, 2012). A lignina apresenta propriedades antimicrobianas, antioxidantes, resistência mecânica e resistência a radiação UV. Estudos mostram que algumas dessas propriedades podem ser melhoradas quando se obtém a lignina nanoparticulada (BEISL, FRIEDL e MILTNER, 2017; LU, CHU e GAU, 1998).

Partículas de dimensões nanométricas apresentam características diferenciadas quando comparadas às partículas em escala micro/macro e podem gerar materiais com ampla gama de aplicações. No entanto, os métodos pelos quais são obtidas essas nanopartículas devem ser considerados. É necessária a busca por metodologias que não sejam agressivas ao meio ambiente e que não modifique a natureza dessa biomassa, impedindo ou alterando a sua biodegradabilidade e outras propriedades.

Comparada à lignina bruta, a lignina nanoparticulada apresenta propriedades interessantes como maior dispersão em água, maior atividade antioxidante e maior área superficial. Estudos apontam que nanopartículas de lignina combinadas com outros polímeros melhoram a resistência a tração, flexão e impacto (GUPTA, MOHANTY e NAYAK; KAI et al., 2015).

Dessa maneira, vários tipos de compósitos como filmes, aerogéis e paletes podem ser preparados utilizando a lignina nanoparticulada como reforço. Os aerogéis são materiais ultraleves obtidos a partir de diferentes matérias-primas, como os polímeros, podendo ser estes sintéticos ou naturais. Um exemplo são os aerogéis de celulose que apresentam potencialidades para algumas aplicações, como: eletrônica, liberação controlada de medicamentos e fertilizantes e remediação ambiental devido a sua alta resistência mecânica e biodegradabilidade (LI et al.; WANG et al.; WANG e OKUBAYASHI, 2019).

Dessa maneira, esse trabalho teve por objetivo desenvolver metodologia prática e menos agressiva ao meio ambiente para obtenção de nanopartículas de lignina Kraft. Além disso, fazer a caracterização do material obtido e aplicá-lo na preparação de aerogéis utilizando nanofibrilas de celulose como matriz.

Nesse sentido, o desenvolvimento desse projeto promove a valorização de um coproduto industrial (lignina) gerado em grandes quantidades no país e possibilita seu uso na obtenção de materiais de maior valor agregado, evitando que seja simplesmente queimado.

REFERENCIAL TEÓRICO

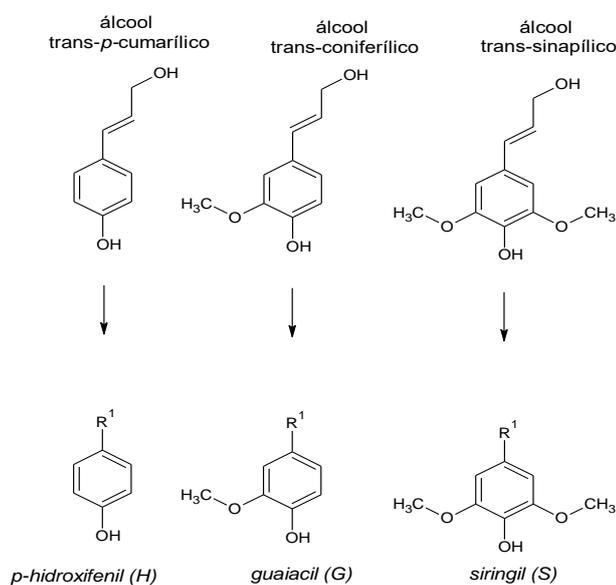
1. Lignina

Constituindo a parede celular das plantas, principalmente das espécies arbóreas lenhosas tem-se a celulose, hemicelulose e em grande quantidade a lignina. A lignina é considerada a segunda biomacromolécula mais abundante sobre a terra. Além das propriedades mecânicas necessárias a sustentação da planta, a lignina garante também proteção contra a degradação microbiana e contribui para a eficiência do sistema de transporte de nutrientes e água (AZADFAR et al., 2015; RAGAUSKAS et al., 2006 e 2014;).

Sabe-se que atualmente, a lignina representa 30% de todo o carbono orgânico não fóssil na Terra (SMOLARSKI, 2012). A macromolécula lignina foi descoberta pelo químico francês Anselme Payen, após realizar um tratamento para a recuperação da celulose com ácido nítrico e soda cáustica obtendo então um material rico em carbono que mais tarde recebeu o nome de lignina, do latim *lignum*, que significa madeira (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

A formação da macromolécula de lignina acontece com a polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico e álcool trans-*p*-cumárilico dando origem as unidades fenilpropanoides denominadas: guaiacil (G), siringil (S) e *p*-hidroxifenil (H) respectivamente, como mostrado na Figura 1 (SATHITSUKSANOH et al., 2014).

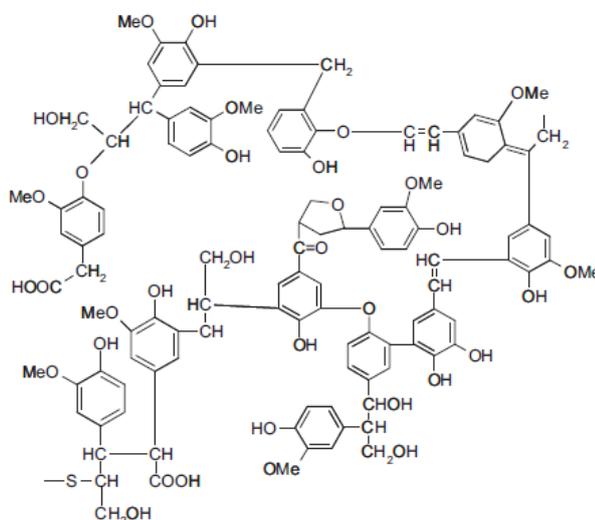
Figura 1 - Os três principais precursores da lignina (monolignóis) e suas estruturas correspondentes.



Fonte: Laurichesse e Avérous (2014).

São muitos os padrões possíveis para a formação da lignina, onde uma combinação aleatória das unidades fenilpropanóides formam uma estrutura altamente ramificada e complexa com uma variedade de grupos funcionais, como carbonilas, carboxilas e metoxilas, além de hidroxilas alifáticas e fenólicas (FIGURA 2). Estes diferentes sítios ativos garantem a biomacromolécula uma boa funcionalidade e favorecem a interação de forma promissora com outras substâncias (ASIM et al., 2019; FELDMAN, 2016).

Figura 2 - Estrutura de um fragmento de lignina obtida pelo processo Kraft.



Fonte: Sarkanen e Ludwig (1971).

Apesar de uma estrutura complexa e heterogênea, com vários tipos de ligações cruzadas a lignina apresenta grande potencial energético o que pode vir a ser bastante benéfico para as aplicação em materiais e insumos. Quando submetida a análises térmicas a lignina se comporta como um material termoplástico tendo características semelhantes à de um polímero amorfo exibindo uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia bastante dependendo do método de isolamento, da água sorvida, de sua massa molar e história térmica (SARKANEN e LUDWIG, 1971). Comportamento totalmente diferente observado para a celulose, por exemplo, que é também de origem vegetal, no entanto é formada por uma estrutura semicristalina apresentando características diferentes de acordo com seu arranjo simétrico (FORTUNATI, YANG e LUZI, 2018).

De acordo com o rearranjo da molécula de lignina algumas propriedades benéficas podem ser observadas, como: resistência à deterioração e ataques biológicos (biodegradação), absorção ultravioleta (UV), alta rigidez, capacidade adsorvente, resistência mecânica e capacidade de retardar e inibir reações de oxidação. Podendo então dar origem a materiais com

aplicações diversas, como: emulsificantes, adsorventes, veículos de entrega controlada de fertilizante/pesticida, aditivos para alimentos, compósitos e emulsões (DOHERTY, MOUSAVIOUN e FELLOWS, 2011; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; LU, CHU e GAU, 1998).

As propriedades da lignina podem variar de acordo com a fonte pela qual foi extraída. A partir destas a lignina foi classificada em três principais grupos: lignina de madeira macia, lignina de madeira dura e lignina de grama, com base na estrutura química das unidades fenilpropanoides que a compõem. A lignina da madeira macia é formada por unidades guaiacilpropano conectadas por ligações éter e carbono-carbono, configurando um composto aromático. A lignina de madeiras duras é formada pela mesma quantidade de unidades guaiacil e seringa-propano. A lignina de grama é composta por unidades de guaiacil, seringa e *p*-hidroxifenil-propano em semelhante proporção (HIGUCHI, 1990).

Além da fonte vegetal de onde foi extraída a lignina a configuração apresentada pela molécula pode variar dependendo também dos processos utilizados para a extração e polpação (deslignificação). Estes processos influenciam fortemente em sua estrutura final interferindo diretamente em características como pureza e conservação dos grupos funcionais presentes na molécula afetando assim suas correspondentes propriedades (NORGREN e EDLUND, 2014; VÁZQUEZ, 1997).

2. Extração da Lignina

Os métodos de obtenção da lignina envolvem alguns processos que são exclusivamente químicos e alguns combinando químicos e mecânicos.

Como exemplo de métodos químicos tem-se os processos enzimáticos e Organosolv. No método enzimático acontece a hidrólise da celulose à glicose em meio aquoso, em uma reação que é catalisada pela enzima celulase. O processo de extração enzimático é altamente específico, com pouco rendimento e baixa reprodutibilidade. Sua baixa taxa de rendimento se dá principalmente pela estrutura altamente cristalina que a celulose apresenta sendo difícil o acesso do substrato aos sítios ativos do polímero (DADI, VARANASI e SCHALL, 2006).

Tem-se também o método de polpação Organosolv. Neste método a celulose é separada da lignina e hemicelulose por meio de uma mistura de água e álcoois orgânicos em uma reação catalisada por ácido. Acontece então a hidrólise dos grupos acetila nas hemiceluloses com liberação de ácido acético (VAZQUEZ et al., 1997). O processo Organosolv é bastante vantajoso, apesar de também bastante específico. Dentre suas principais vantagens apresenta

uma maior solubilização da biomassa além de fácil e volumosa recuperação química da celulose. A lignina obtida por esse processo também apresenta elevado grau de pureza com uma estreita faixa de distribuição de massa molar (TEJADO et al., 2007).

Dentre os métodos químio-mecânicos, tem-se os processos sulfito e Kraft, ambos utilizando enxofre como reagente principal. No processo sulfito acontece um tratamento químico da biomassa em um digestor contendo o reagente à base de enxofre (ácido sulfuroso) e em seguida um desfibrilamento mecânico em um refinador de disco. Segundo Shen e Parker (1999) as condições deste processo não favorecem a remoção dos extrativos utilizados no processo de polpação da madeira obtendo uma celulose com baixo grau de pureza.

O processo pelo qual a extração da celulose é empregada atualmente em grande escala é o processo de polpação Kraft. Neste método acredita-se conseguir uma maior recuperação dos extrativos da madeira comparado aos processos ditos anteriormente o que o torna bastante vantajoso. Há principalmente uma alta recuperação de volume dos reagentes utilizados devido às condições de alcalinidade em que ocorre a reação. Os principais reagentes utilizados no método Kraft são :hidróxido de sódio e sulfeto de sódio gerando um coproduto bastante alcalino possível posteriormente de recuperação através de precipitação (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; SARTO e SANSIGOLO, 2010).

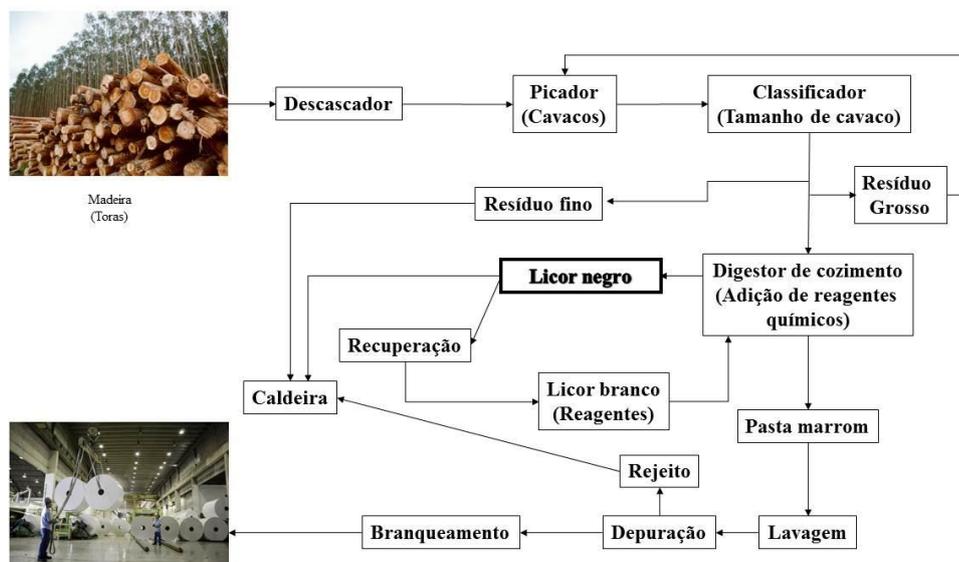
2.1. Lignina Kraft

Os primeiros papéis obtidos que se tem o registro foram produzidos em 105 anos d.C. (século II) na China pelo chinês Ts'ai Lun. O processo consistia em cozinhar e peneirar algumas fibras vegetais não lenhosas e em seguida secá-las para obter o papel. Os métodos empregados com o passar dos anos foram então evoluindo e dando origem a uma diversidade de papéis com diferentes finalidades e aplicações. Com o advento da era da informática o papel poderia se tornar um produto obsoleto, no entanto ainda tem sua extrema importância para registros, documentos, escrituras, além de embalagens e identificadores (HOFMANN-GATTI, 2007; SHREVE e BRINK JUNIOR, 1980; TEIXEIRA et al., 2017).

O método industrial mais utilizado atualmente para a obtenção de papel e também da celulose é o método conhecido como processo de polpação Kraft ou sulfato, ilustrado na Figura 3. Devido a simplicidade, rapidez e obtenção de celulose de alta qualidade quase não foram realizadas alterações em termos de desempenho prático desse processo desde seu início, em 1879 (AL-KAABI et al., 2018). O método Kraft consiste na adição de lascas de madeira em um

digestor contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Nesta etapa que ocorre a uma alta temperatura acontece um processo chamado cozimento, onde são removidas a lignina e hemicelulose da polpa de celulose que segue então para as etapas de lavagem e branqueamento. Nesta mesma etapa é gerada um resíduo conhecido como licor negro que estão presentes os reagentes utilizados na polpação e em grande quantidade a lignina.

Figura 3 – Esquema representativo do processo de obtenção do papel e celulose.



Fonte: Do Autor (2020).

A composição química do licor negro é de aproximadamente dois terços de material orgânico e um terço de material inorgânico podendo-se observar a presença de cinco elementos em maiores concentrações, sendo eles: Carbono (34-30%), Oxigênio (33 – 38%), Sódio (17 – 25%), Enxofre (3 – 7%) e Hidrogênio (3 – 5%). Há também outras substâncias orgânicas, além da lignina, presentes no licor negro que são provenientes da madeira e das plantas fibrosas, como polissacarídeos e compostos resinosos de baixa massa molar. A quantidade de compostos orgânicos presentes neste licor afeta diretamente em suas propriedades (CARDOSO, OLIVEIRA E PASSOS, 2009; NORBERG, 2012).

A grande vantagem da polpação Kraft na obtenção de papel e celulose é justamente essa fácil recuperação dos reagentes químicos utilizados durante o processo e da separação efetiva dos constituintes da madeira. Essa recuperação é feita concentrando o licor negro, que se encontra em pH bastante alcalino (acima de 12) aquecendo-o e promovendo a evaporação dos reagentes e a matéria orgânica presente (lignina) é precipitada e seca para seguir em sua destinação (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

O licor negro é constituído de cerca de 10% a 50% de lignina em massa na suspensão (AL-KAABI et al., 2018). Ao ano são produzidas cerca de 50 milhões de toneladas de lignina pela indústria de papel e celulose (ADDEPALLY et al., 2019). E deste montante, apenas 5% está sendo empregada na fabricação de produtos de alto valor agregado, tais como aditivos adsorção de íons metálicos, compósitos metálicos, surfactantes, dispersantes e ligantes (DE OLIVEIRA et al., 2017; SANTOS, RODRIGUES e MENDONÇA, 2018; SOUZA et al., 2019). E o restante, 95% deste coproduto são queimados em caldeiras para produzir energia para alimentar a própria indústria que o gerou (SANTOS, RODRIGUES e MENDONÇA, 2018).

Tem-se então atualmente o desafio de explorar o potencial desse recurso renovável. A subutilização da lignina para geração de energia deixa de ser uma alternativa devido à alta funcionalidade que a macromolécula apresenta. Com a alta demanda do aumento do consumo de energia nos próximos anos e também a necessidade de promover aplicações alternativas à resíduos e coprodutos faz-se necessária uma maior conscientização na obtenção de produtos e insumos biodegradáveis. Onde deve-se levar o foco a estes materiais de origem vegetal, como a lignina, e a sua destinação na produção de novos produtos com alta tecnologia maior valor agregado (ASIM et al., 2019; LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

3. Nanopartículas de lignina

Nanomateriais podem apresentar melhoras em suas propriedades quando comparados aos mesmos materiais em escala macrométrica. Alguns sugerem mudanças em muitas de suas propriedades, como: óticas, catalíticas, magnéticas, térmicas, mecânicas e eletrônicas (ALDO, 2007). Por definição nanomateriais são aqueles que apresentam ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, ou seja, na ordem de 10^{-9} m (USKOKOVI, 2007).

Quanto menor a escala em que a material se encontrar maior será a quantidade de átomos superficiais, o que favorece a obtenção de diferentes características. Sabe-se que partículas com cerca de 3 nm apresentam aproximadamente 50% de todos átomos de sua constituição na superfície (SOCIETY, 2004). Alguns estudos afirmam que nanopartículas também apresentam efeitos mais notáveis quanto a dispersão em água quando comparados aos mesmos materiais em escala macro devido principalmente ao aumento considerável em sua área superficial (TANJUNG, HUSSEINSYAH e HUSSIN, 2014; YANG et al., 2015). Estas mudanças acreditam-se ocorrer de maneira superficial, sem alterações em suas respectivas estruturas químicas contribuindo para obtenção de materiais mais versáteis e benéficos (PAN et al., 2006).

Os materiais carbonáceos vêm ganhando destaque nessa classe de novos materiais, como por exemplo, os nanotubos e nanofibras de carbono que estão sendo amplamente estudados para aplicações principalmente eletrônicas e biomédicas (INAGAKI, YANG e KANG, 2012). Segundo Arduini et al. (2016) nanomateriais a partir de fontes carbonáceas podem apresentar as mesmas dimensões de reconhecimento biológico, como DNA e proteínas e afirma ainda que algumas combinações entre si poderiam originar efeitos sinérgicos provocando alguns benefícios imprevistos.

Como aplicações desses nanomateriais no campo de inovação e tecnologia tem-se, por exemplo, as nanofibras nas quais foram realizados estudos de obtenção a partir de poliacrilonitrila (PAN) e também de lignina. Na comparação entre esses dois precursores pode-se observar resultados satisfatórios para as fibras obtidas a partir de lignina pela técnica de eletrofição, estas apresentaram maior resistência mecânica, além de alto rendimento de produção e também menor risco ambiental, não promovendo a emissão de gases tóxicos, quando comparadas as nanofibras obtidas a partir de PAN (BAKER, GALLEGO e BAKER, 2012; BAKER e RIALS, 2013). Em escala piloto, no ano de 2017 foram produzidas também nanofibras de carbono derivadas de lignina, na cidade de Auckland na Nova Zelândia. Segundo o autor estas nanofibras ofereceram um custo muito inferior de produção em relação a outros nanomateriais de carbono (GRAICHEN et al., 2017).

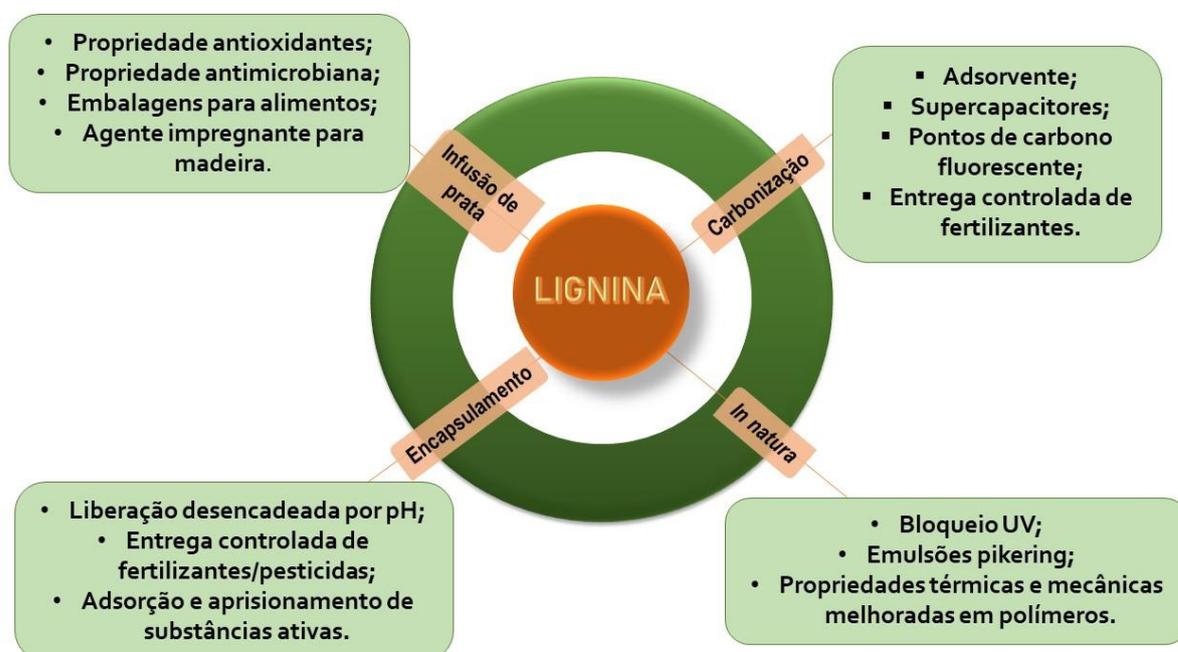
Apesar da alta reatividade já apresentada pela macromolécula de lignina, quando esta se encontra em escala nanométrica ocorre uma melhora efetiva em suas propriedades, como visto anteriormente com os exemplos das nanofibras. As nanopartículas estão sendo também estudadas como uma nova classe desses nanomateriais promissora para diversas aplicações. A obtenção e aplicação das nanopartículas de lignina Kraft em embalagens e aditivos para alimentos, protetores solares e agentes impregnantes para madeira e roupas estão sendo estudadas como uma alternativa interessante à sua queima na geração de energia (BEISL, FRIEDL e MILTNER, 2017).

A principal vantagem de se obter nanopartículas a partir de lignina é o considerável aumento de sua área superficial e conseqüentemente sua maior dispersão em meio aquoso, pois sabe-se que a lignina *in natura* é insolúvel em água nas condições padrões devido as interações que estas fazem entre si favorecendo a aglomeração e conseqüentemente a não dissolução (LU et al., 2012). Outra vantagem destacada para as nanopartículas de lignina listadas na literatura é a necessidade de menor massa necessária para aplicação em materiais o que favorece também o menor consumo de reagentes otimizando assim os processos de obtenção de novos materiais

de fontes renováveis (GRAÇA et al., 2012). As nanopartículas de lignina quando utilizadas no preparo de compósitos poliméricos apresentaram características interessantes como a estabilidade térmica aprimorada, o aumento da absorção de radiação ultravioleta e elevada capacidade antioxidante em comparação com as matrizes poliméricas puras, estas propriedades podem ser relacionadas ao aumento da razão área/volume das partículas e conseqüentemente o aumento de seus grupos funcionais (KAI et al., 2016).

Na literatura são listadas diversas aplicações para as micro e nanopartículas de lignina devido as principais vantagens que estas apresentam (FIGURA 4).

Figura 4: Possíveis aplicações acerca da lignina micro e nanoparticulada processada ou in natura:



Fonte: Adaptado de Beisl, Friedl, Miltner (2017); Sipponen et al. (2019).

Além das vantagens apresentadas pelas nanopartículas de lignina, sabe-se que nos processos de obtenção de nanomateriais em geral utiliza-se uma menor quantidade de reagentes devido à alta funcionalidade e reatividade desses precursores. No entanto deve-se atentar para que nesses processos ocorram também um menor consumo e conseqüentemente uma menor geração de resíduos e reagentes tóxicos. Devido à alta reatividade que esses materiais apresentam tem-se como alternativa combinar processos mecânicos, físicos e químicos e/ou a substituição de reagentes nocivos ou potencialmente tóxicos por reagentes menos prejudiciais em condições especiais (OAKES, CLIFFORD e RAYNER, 2001).

4. Processos de obtenção de nanopartículas de lignina

As nanopartículas de lignina, como dito anteriormente apresentam diferentes características quanto a lignina em escala macro. E estas propriedades são dependentes do tipo de lignina e da metodologia utilizada. Na obtenção de nanopartículas são empregadas diversas metodologias como precipitação ácida, processos mecânicos, quimio-mecânicos e modificações químicas.

Em estudos realizados por Frangville et al. (2012) duas metodologias foram testadas seguindo o princípio de precipitação ácida obtendo-se dois coloides em pH's diferentes. A partir de uma solução contendo etilenoglicol e outra solução aquosa de pH elevado precipitou-se as nanopartículas utilizando ácido clorídrico e ácido nítrico, respectivamente. Ambas as metodologias foram efetivas para a obtenção de nanopartículas estáveis, de diâmetro médio de aproximadamente 90 nm, porosas e com propriedades biomédicas.

Há também um processo conhecido como anti-solvente, ou não solvente em que Myint et al. (2016) obtiveram nanopartículas a partir de lignina Kraft utilizando CO₂ comprimido e N, N, dimetilformamida (DMF) atuando como solvente orgânico. As nanopartículas obtidas foram de cerca de 38 nm. Esta mesma metodologia foi empregada por Lievonen et al. (2016) utilizando tetra-hidrofurano (THF) e subsequentemente introduzindo água no sistema através de diálise. A água neste caso foi de o anti-solvente reduzindo os graus de liberdade da lignina e promovendo a segregação. O coloide de nanopartículas obtido por Lievonen et al. (2016) se manteve estável por aproximadamente dois meses, com partículas de tamanho entre 320 e 360 nm em água pura.

Outro método empregado é o processo de aerossol, que consiste em uma solução que contenha o solvente e o material de interesse que é pulverizada em um aerossol, que então forma gotículas muito pequenas contendo o solvente e o soluto. Estas gotículas passam por um tubo com aquecimento controlado e gás inerte e saem do outro lado secas sem a presença do solvente. Ago et al. (2016) obtiveram nanopartículas de lignina de diâmetro médio de 230 nm a 1900 nm por este método para preparação de emulsões pickering.

As metodologias citadas anteriormente foram eficazes na obtenção de nanopartículas esféricas e estáveis. No entanto, sabe-se que a necessidade de alternativas ambientalmente sustentáveis favorece a utilização de processos menos poluentes, ou não tóxicos, com menor consumo de reagentes e que favoreça a síntese seguindo os princípios da química verde.

Métodos mecânicos foram empregados com esse intuito, como o de Nair et al. (2014) em que obtiveram nanopartículas de lignina Kraft em uma ampla distribuição de tamanhos utilizando o método de cisalhamento intenso. Após 4 horas de cisalhamento foram obtidas nanopartículas de menos de 100 nm. Também por processo mecânico Gonzalez, et al. (2017) obtiveram nanopartículas de lignina Kraft com tamanhos médios de 10 a 50 nm utilizando a variável do tempo e mantendo constante a potência de 130W em um ultra-som. O tempo de 6 horas foi efetivo para a obtenção de um coloide estável que foi posteriormente aplicado em um compósito contendo poliuretano que apresentou melhora em suas propriedades térmicas.

Os processos citados acima mostram-se bastante eficazes para obtenção de partículas estáveis e com diâmetros médios inferiores a 100 nm. No entanto ainda há uma busca na otimização desses processos. Para solucionar alguns problemas, como: falta de reprodutibilidade, utilização de grandes quantidades de reagentes e alto consumo de energia uma alternativa viável seria a combinação de métodos e/ou a aplicação imediata das nanopartículas obtidas em compósitos biopoliméricos.

5. Compósitos biopoliméricos

Biopolímeros possuem grandes vantagens quando comparados a polímeros sintéticos e outros materiais. Seus principais benefícios consistem em sua biodegradação, serem provenientes de fontes renováveis e geralmente serem obtidos a partir de coprodutos industriais favorecendo o reaproveitamento de resíduos. Além desses e outros benefícios, sua alta funcionalidade garante aos biopolímeros a destinação de produtos a serem empregados em diversas áreas como: farmacêutica, biomédica, embalagens, eletrônica e alimentícia. A facilidade de processamento, menor geração de resíduos e baixo custo são os principais motivos do interesse na utilização desses biopolímeros e macromoléculas vegetais no preparo de novos materiais e insumos (BRITO et al., 2011).

Alguns exemplos de materiais obtidos a partir de biopolímeros são os compósitos. Materiais compósitos são materiais híbridos compostos de um ou mais materiais adicionados a uma matriz que promovem uma melhora em suas propriedades. Quando se trata de nanocompósitos ao menos um desses componentes deve estar em dimensões nanométricas (MALLICK, 1997). A aplicação de biopolímeros em compósitos se apresenta como uma alternativa sustentável para solução de alguns problemas ambientais e econômicos.

Resultados satisfatórios na confecção de bionanocompósitos foram percebidos utilizando-se nanocristais e nanofibrilas de celulose, nanocristais e nanotubos de carbono e em

destaque nanofibras e nanopartículas de lignina incorporados em outros polímeros e outros materiais (ARANTES, et al, 2017 e 2019; CHEN et al., 2018; FORTUNATI et al., 2018; GRAICHEN et al, 2017; KAI et al., 2015 e LI et al., 2018).

Como exemplo de compósitos envolvendo lignina tem-se Yu et al., 2018 que obtiveram um nanocompósito de dióxido de titânio e lignina para o desenvolvimento de filtros solares naturais. Através da modificação química na superfície do TiO_2 foi possível a obtenção de nanocápsulas envolvidas por lignossulfonato que apresentaram atividade efetiva no bloqueio da radiação solar. Ainda se tratando de compósitos lignossulfonados Yang et al., 2019 obtiveram adesivos para madeira em combinação com resinas fenólicas e avaliaram a atividade de lignina em escala micro e nanométrica do material. Observaram que em escala nanométrica a lignina promoveu maior aderência do adesivo à madeira e maior resistência ao cisalhamento, além de ser uma alternativa menos tóxica para substituição de fenol. E outro exemplo de compósitos a base de lignina nanoparticulada é o de Zheng et al. (2018) que em seus estudos obtiveram nanopartículas de carbono à base de lignina magnética que apresentaram ótimos resultados na adsorção e remoção do corante laranja de metila.

Alguns materiais como celulose e quitosana se tornam também bons precursores em estudos na síntese de compósitos. Avaliando essa combinação Arantes et al. (2019) obtiveram filmes consistentes e com boa resistência mecânica utilizando nanofibrilas de celulose, quitosana e glicerol. A adição de quitosana e glicerol aos filmes de nanofibrilas de celulose favoreceram a obtenção de filmes finos e flexíveis, com alta estabilidade térmica, em até $150^{\circ}C$, e boa resistência mecânica. A combinação de celulose e lignina foi também interessante na obtenção de filmes finos biopoliméricos. Estudos realizados por Chen et al. (2018) afirmaram também que a adição de lignina a filmes de nanofibrilas de celulose aumentou a resistência mecânica e melhorou muito a sua dispersão favorecendo a formação de um material muito mais homogêneo.

A combinação de materiais aliada a nanotecnologia pode ser uma alternativa econômica e ambientalmente interessante na produção de materiais versáteis e eficientes com diferentes propriedades e benefícios.

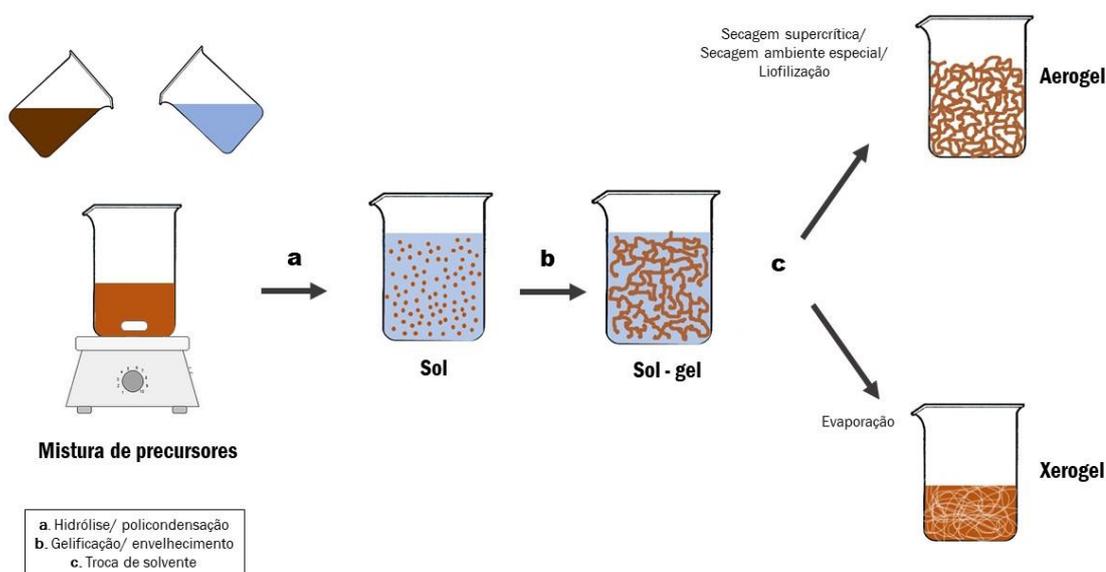
6. Aerogel

Pela definição da IUPAC o aerogel é definido como um "gel formado por um sólido microporoso disperso em um gás." Os aerogéis apesar de serem materiais versáteis e apresentarem um perfil bastante atual e tecnológico são sintetizados desde os anos 30,

inicialmente pelo pesquisador Kistler (KISTLER, 1931). Aerogéis são materiais que possuem uma estrutura extremamente porosa e densidade extremamente baixa. Cerca de 95% de seu volume é composto de ar, o que gera um baixo teor de sólidos e uma alta área superficial (DU et al, 2013; HUSING e SCHUBERT, 1998).

O processo de obtenção dos aerogéis segue a lógica de transformação de um coloide sol em um coloide gel, como pode ser observado na Figura 5. Para que haja o coloide sol é necessário a diminuição do tamanho das partículas do sólido a ponto que esta suspensão se confunda com um líquido, ou uma mistura heterogênea. Posterior a obtenção do sol acontece o processo de gelificação, onde as partículas são reticuladas formando uma rede bem estruturada. Dado isto acontece então a secagem, na qual o solvente presente no interior do gel ainda úmido é retirado e substituído por um gás, sem que haja dano ou colapso da estrutura.

Figura 5 - Esquema representativo da obtenção de aerogéis.



Fonte: Do autor (2020).

Os aerogéis mais comuns conhecidos atualmente são aqueles obtidos a partir de sílica, os quais deram origem a muitos trabalhos de pesquisa sobre a produção, caracterização e aplicação desses materiais. O aerogel de sílica apresenta algumas vantagens, como alta área superficial específica, alta porosidade, baixa densidade e excelentes propriedades de isolamento térmico (DORCHEH e ABBASI, 2008). Obtidos a partir de diferentes materiais os aerogéis

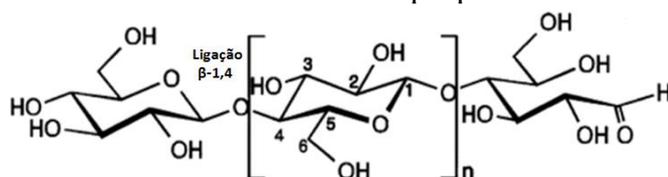
apresentam uma vasta aplicação atuando desde remediação ambiental, armazenamento de energia, até entrega controlada de medicamentos (BARRIOS et al., 2019).

A escolha correta da matéria-prima na obtenção dos aerogéis é imprescindível, pois sugere uma aplicação adequada para cada necessidade. Na obtenção desses aerogéis podem ser empregados diferentes materiais, principalmente os de origem carbonácea e alguns provenientes de resíduos industriais. Biopolímeros vem sendo uma alternativa decorrente das propriedades que apresentam. Vantagens que os tornam viáveis ambiental e economicamente para aplicação em novos materiais (ZHAO et al., 2017).

6.1 Aerogéis de celulose

A celulose é uma alternativa interessante para a obtenção de aerogéis, é o biopolímero mais abundante sobre a terra e encontrado em grande parte na biomassa vegetal, em algumas bactérias e em tunicados, o único animal que consegue produzir celulose (CAZÓN, VELAZQUEZ e VÁZQUEZ, 2020; HUBER et al., 2012; ZHAO et al., 2017). É constituída por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 que formam um arranjo linear e cristalino. Durante a reação de polimerização acontece a eliminação de uma molécula de água, tornando a assim uma unidade de anidro-glicose, que forma os monômeros repetitivos de molécula de celulose (FIGURA 6) (TOBA, YAMAMOTO e YOSHIDA, 2013).

Figura 6- Cadeia de celulose com destaque para a unidade de glicose



Os aerogéis obtidos a partir de celulose apresentam como principais vantagens a formação de uma estrutura preservada e uma elevada área superficial interna, isto se dá devido ao pequeno diâmetro de suas fibras que se mantem a após a secagem (SEHAQUI, ZHOU e BERGLUND, 2011). Outra vantagem observada foi a baixa condutividade térmica em aerogéis obtidos a partir de fibras de celulose reciclada de resíduos de papel, no qual observou-se condutividade térmica de 0,029 a 0,032 $W.m^{-1}K^{-1}$ podendo estes serem empregados como isolante térmicos em temperaturas médias e baixas (NGUYEN et al., 2014).

Essas propriedades podem ser ainda melhoradas quando os aerogéis são obtidos a partir de celulose nanoparticulada (ASIM et al., 2019). Nanofibrilas de celulose apresentam maior área superficial, além de maior dispersão em água (ARDANUY et al., 2012). A principal

vantagem das nanofibrilas de celulose é a facilidade de se obter estruturas reticuladas utilizando uma concentração muito inferior que os aerogéis obtidos a partir de fibras maiores (KOBAYASHI, SAITO e ISOGAI, 2014). Acredita-se também que esses aerogéis apresentam resistência mecânica ajustável devido à presença de hidroxilos hidrofílicos e anéis de piranose hidrofóbicos (ASIM et al., 2019). Estudos em que nanofibrilas de celulose foram adicionadas às fibras de celulose resultaram em um aerogel com menor condutividade térmica, devido a diminuição considerável no tamanho dos poros e na espessura da parede dos poros nos aerogéis.

A fim de conferir ainda maior resistência e maior elasticidade aos aerogéis pode-se realizar a combinação de dois ou mais materiais. Como visto anteriormente, a lignina é uma alternativa bastante vantajosa para combinação em compósitos apresentando propriedades que poderiam melhorar ainda mais os materiais a base de celulose e outros polímeros e biopolímeros. Os aerogéis obtidos a partir de matéria-prima de fonte renovável citados na literatura revelaram resultados satisfatórios para diversas aplicações (TABELA 1):

Tabela 1: Diferentes aerogéis e suas respectivas aplicações:

Matéria – prima	Aplicações	Referências
Lignina de baixa massa molar	Materiais porosos para obtenção de eletrodos e supercapacitores	JEON et al., 2015
Aerogéis derivados de caules de milho	Absorção dos corantes Vermelho do Congo e Azul brilhante	LI et al., 2019
Celulose e lignina dissolvidos em BMIMCl	Resistência mecânica, adsorção de som e isolamento térmica;	WANG et al., 2016
Lignina e celulose dissolvidos em LiCl / DMSO;	Resistência mecânica e adsorção do corante azul de metileno;	XIA et al., 2019

Fonte: Do autor (2020)

REFERÊNCIAS

- ADDEPALLY, U.; GANDHAM, V.; PALETY, K. K.; KANAKARAJU, Y. Lignin-Based Carbon Nanomaterial: The Future Scope. **Materials Performance and Characterization**, 8(3), 401-420, 2019.
- AGO, M.; HUAN, S.; BORGHEI, M.; RAULA, J.; KAUPPINEN, E. I.; ROJAS, O. J. High-throughput synthesis of lignin particles (~30 nm to ~2 µm) via aerosol flow reactor: Size fractionation and utilization in pickering emulsions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 8(35), 23302–23310, 2016.
- ALDO J. G. Z. Química de (nano)materiais. **Quimica Nova**, 30(6), 1469-1479, 2007.
- AL-KAABI, Z.; PRADHAN, R.; THEVATHASAN, N.; ARKU, P.; GORDON, A.; DUTTA, A. Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. **AIMS Energy**, 6(5), 880–907, 2018.
- ARANTES, A. C. C.; ALMEIDA, C. DAS G.; DAUZACKER, L. C. L.; BIANCHI, M. L.; WOOD, D. F.; WILLIAMS, T. G.; ORTS, W.J.; TONOLI, G. H. D. Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. **Carbohydrate Polymers**, 163, 2017.
- ARANTES, A. C. C.; SILVA, L. E.; WOOD, D. F.; ALMEIDA, C. G.; TONOLI, G. H. D.; DE OLIVEIRA, J. E.; DA SILVA, J.P.; WILLIAMS, T.G.; ORTS, W.J.; BIANCHI, M. L. Bio-based thin films of cellulose nanofibrils and magnetite for potential application in green electronics. **Carbohydrate Polymers**, 207, 100-107, 2019.
- ARDANUY RASO, M.; CLARAMUNT BLANES, J.; ARÉVALO PECES, R.; PARÉS SABATÉS, F.; ARACRI, E.; VIDAL LLUCIÁ, T. Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**, 7(3), 3883-3894, 2012.
- ARDUINI, F.; MICHELI, L.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G.; PIERMARINI, S.; RICCI, F.; VOLPE, G. Electrochemical biosensors based on nanomodified screen-printed electrodes: Recent applications in clinical analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 79, 114-126, 2016.
- ASIM, N.; BADIEI, M.; ALGHOUL, M. A.; MOHAMMAD, M; FUDHOLI, A.; AKHTARUZZAMAN, M., AMIN, N.; SOPIAN, K. Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation: Opportunities, Challenges, and Research Directions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 58(38), 17621–17645, 2019.
- AZADFAR, M.; GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. **International journal of**

biological macromolecules, 75, 58-66, 2015.

BAKER, D.A.; GALLEGRO, N.C; BAKER, F.S. On characterization and spinning of organic-purified lignin toward manufacture of low-cost carbon fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, 124, 227–234, 2012.

BAKER, D.A.; RIALS, T.G. Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, 130, 713–728, 2013.

BARRIOS, E.; FOX, D.; LI SIP, Y. Y.; CATARATA, R.; CALDERON, J. E.; AZIM, N.; AFRIN, S.; ZHANG, Z.; ZHAI, L. Nanomaterials in advanced, high-performance aerogel composites: A review. **Polymers**, 11(4), 1–41, 2019.

BEISL, S.; FRIEDL, A.; MILTNER, A. Lignin from micro-to nanosize: applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, p. 2367, 2017.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, - v.6.2, 127-139, 2011.

CARDOSO M.; DE OLIVEIRA É.D.; PASSOS M.L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, 88, 756–763, 2009.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; VÁZQUEZ, M. Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with eco-friendly UV-protective properties. **Food Hydrocolloids**, 99, 105323, 2020.

CHEN, Y.; FAN, D.; HAN, Y.; LYU, S.; LU, Y.; LI, G.; JIANG, F.; WANG, S. Effect of high residual lignin on the properties of cellulose nanofibrils/films. **Cellulose**, 25(11), 6421-6431, 2018.

DADI, A. P.; VARANASI, S.; SCHALL, C. A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. **Biotechnology and Bioengineering**, 95(5), 904-910, 2006.

DE OLIVEIRA, C. P. M.; PIMENTA, G. H. A.; SILVA, M. R.; RAMOS, M. M. M.; DO CARMO SIQUEIRA, M.; DA FONSECA, Y. A. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. **Percorso Acadêmico**, 7 (14), 2017

DOHERTY, W.O.S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C.M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, 33, 259–276, 2011.

DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of materials processing technology**, v. 199, n. 1-3, p. 10-26, 2008.

DU, A.; ZHOU, B.; ZHANG, Z.; SHEN, J. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, 6(3), 941-968, 2013.

FELDMAN, D. Lignin nanocomposites. **Journal of Macromolecular Science**, Part A, 53(6), 382-387, 2016.

FORTUNATI, E.; YANG, W.; LUZI, F.; KENNY, J.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview **European Polymer Journal**, 80, 295–316, 2018.

FRANGVILLE, C.; RUTKEVIČIUS, M.; RICHTER, A. P.; VELEV, O. D.; STOYANOV, S. D.; PAUNOV, V. N. Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. **ChemPhysChem**, 13(18), 4235-4243, 2012.

GONZALEZ, M. N.; LEVI, M.; TURRI, S.; GRIFFINI, G. Lignin nanoparticles by ultrasonication and their incorporation in waterborne polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 134(38), 1–10, 2017.

GRAÇA, M.P.; RUDNITSKAYA, A.; FARIA, F.A.; EVTUGUIN, D.V.; GOMES, M.T; OLIVEIRA, J.A.; COSTA, L.C. Electrochemical impedance study of the lignin-derived conducting polymer. **Electrochimica Acta**, 1,76:69-76, 2012.

GRAICHEN, F.H.M.; GRIGSBY, W. J.; HILL, S. J.; RAYMOND, L. G.; SANGLARD, M.; SMITH, D. A.; THORLBY, G. J.; TORR, K. M.; WARNES, J. M. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. **Industrial Crops and Products**, 106, 74-85, 2017.

GUPTA A.K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Influence of addition of vapor grown carbon fibers on mechanical, thermal and biodegradation properties of lignin nanoparticle filled bio-poly (trimethylene terephthalate) hybrid nanocomposites. **RSC Advances**, 5(69):56028-36, 2015.

HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. **Wood Science and Technology**, 24(1), 23-63, 1990.

HOFMANN-GATTI, T. A história do papel artesanal no Brasil. **ABTCP**: São Paulo, 2007.

HUBER, T.; MÜSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P.A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Material Science**, 47, 1171–1186, 2012.

HUSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels – Airy materials: chemistry, structure and properties. **Angewandte Chemie International Edition**, n. 37, p. 22-45, 1998.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. <https://www.iba.org/dados-estatisticos> Acessado em 03/01/2020, às 18h.

INAGAKI, M.; YANG, Y.; KANG, F. Carbon nanofibers prepared via electrospinning. **Advanced Materials**, 24, 2547–2566, 2012.

IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8 <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Acessado em 04/01/2020, às 18h.

JEON, J. W.; ZHANG, L.; LUTKENHAUS, J. L.; LASKAR, D. D.; LEMMON, J. P.; CHOI, D.; NANDASIRI, M.I.; HASHMI, A.; XU, J.; MOTKURI, R. K.; FERNANDEZ, C.A.; LIU, J. TUCKER, M.P.; MCGRAIL, P.B.; YANG, B.; NUNE, S.K. Controlling porosity in lignin-derived nanoporous carbon for supercapacitor applications. **ChemSusChem**. 8(3), 428-432, 2015.

KAI, D.; JIANG, S.; LOW, Z.W.; LOH, X.J. Engineering highly stretchable lignin-based electrospun nanofibers for potential biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, 3(30):6194-204, 2015.

KAI, D.; TAN, M. J.; CHEE, P. L.; CHUA, Y. K.; YAP, Y. L.; LOH, X. J. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. **Green Chemistry**, 18(5), 1175-1200, 2016.

KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels and jellies. **Nature**, 127(3211), 741-741, 1931.

KOBAYASHI, Y.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators. **Angewandte Chemie International Edition**, 53, 10394, 2014.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, 39(7), 1266-1290, 2014.

LI, X.; LI, J.; GONG, J.; KUANG, Y.; MO, L.; SONG, T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions. **Carbohydrate polymers**, 183, 303-310, 2018.

LI, X.; LU, X.; YANG, J.; JU, Z.; KANG, Y.; XU, J.; Zhang, S. A facile ionic liquid approach to prepare cellulose-rich aerogels directly from corn stalks. **Green Chemistry**, 21(10), 2699–2708, 2019.

LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M. L.; HULT, E. L.; LINTINEN, K.; KOSTIAINEN, M. A.; PAANANEN, A.; SZILVAY, G.R.; SETÄLÄ, H.; ÖSTERBERG, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, 18(5), 1416-1422, 2016.

LU, F.J.; CHU, L.H.; GAU, R.J. Free radical-scavenging properties of lignin. **Nutrition and Cancer**, 30, 31–38, 1998.

LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food Chemistry**, 135(1), 63–67, 2012.

MALLICK, P. K. *Introducing: Definitions, classifications and Applications*—Composites Engineering Handbook. **PK Mallick-University of Michigan**, 1997.

MYINT, A. A.; LEE, H. W.; SEO, B.; SON, W. S.; YOON, J.; YOON, T. J.; PARK, H. J.; YU, J. YOON, J.; LEE, Y. W. One pot synthesis of environmentally friendly lignin nanoparticles with compressed liquid carbon dioxide as an antisolvent. **Green Chemistry**, 18(7), 2129-2146, 2016.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of Nanolignin-Polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, 7(12), 3513-3520, 2014.

NGUYEN, S. T.; FENG, J.; NG, S. K.; WONG, J. P. W.; TAN, V. B. C.; DUONG, H. M. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces**, 445, 128, 2014.

NORBERG, I. – Tese de doutorado - Carbon fibres from Kraft lignin – KTH. **Royal Institute of Technology School of Chemical**, 2012.

NORGREN, M.; EDLUND, H. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014.

OAKES, R. S.; CLIFFORD, A. A.; RAYNER, C. M. The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, (9), 917-941, 2001.

PAN, X.; KADLA, J.F.; EHARA, K.; GILKES, N.; SADDLER, J.N. Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger: Relationship between Lignin Structure, Extraction Conditions, and Antioxidant Activity. **J. Agric. Food Chemistry**, 54, 5806–5813, 2006.

RAGAUSKAS, A.J.; WILLIAMS, C.K.; DAVISON, B.H.; BRITOVSEK, G.; CAIRNEY, J.; ECKERT, C.A. The path forward for biofuels and biomaterials. **Science**, 311:484–9, 2006.

RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., CHANDRA, R., CHEN, F., DAVIS, M. F., LANGAN, P. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, 344, 709–19, 2014.

SANTOS, N. S. D., RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. Effect of the addition of Kraft lignin from eucalyptus wood in the rheology of a CAP 50/70. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 23(3), 2018.

SARKANEN K.V.; LUDWIG, C.H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. **New York: Wiley-Interscience**, 916 pp., 1971.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum Technology**, p. 227-235, 2010.

SATHITSUKSANO, N.; HOLTMAN, K. M.; YELLE, D. J.; MORGAN, T.; STAVILA, V.; PELTON, J.; GEORGE, A. Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1236-1247, 2014.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, 71(13), 1593-1599, 2011.

SHEN, W.; PARKER, I. H. Surface composition and surface energetic of various eucalypt pulps. **Cellulose**, v. 6, n. 1, p. 41 - 55, 1999.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. *Indústrias de Processos Químicos*, 4a. ed. **Guanabara Dois: Rio de Janeiro**, 1980.

SIPPONEN, M. H.; LANGE, H.; CRESTINI, C.; HENN, A.; ÖSTERBERG, M. Lignin for Nano- and Microscaled Carrier Systems: Applications, Trends and Challenges. **ChemSusChem**, 12(10), 2039-2054 2019.

SMOLARSKI N. High-value opportunities for lignin: unlocking its potential. **Paris: Frost and Sullivan**, 15 pp., 2012.

SOCIETY, T. R. Nanoscience and nanotechnologies. **The Royal Society and The Royal Academy of Engineering**, 2004.

SOUZA, A. C. D.; CIONE, F. C.; SILVA, A. C. D.; GOUVÊA, A. D. F. G.; MACHADO, N. G. P.; RAELE, M. P.; ROSSI, J. L. Evaluation of a metal-organic composite (tungsten-lignin) for attenuation of gamma radiation. **Materials Research**, 22, 2019.

SUN, H.; WANG, X.; & ZHANG, L. Preparation and characterization of poly (lactic acid) nanocomposites reinforced with lignin-containing cellulose nanofibrils. **Polymer Korea**, 38(4), 464-470, 2014.

TANJUNG, F. A.; HUSSEINSYAH, S.; HUSSIN, K. Chitosan-filled polypropylene composites: The effect of filler loading and organosoluble lignin on mechanical, morphological and thermal properties. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 4, p. 800-808, 2014.

TEIXEIRA, M. B. D., OLIVEIRA, R. A., GATTI, T. H., & SUAREZ, P. A. Z. O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais. **Revista Virtual de Química**, 9 (3), no prelo, 2017.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M.; MONDRAGON, I. Caracterização físico-química de ligninas de diferentes fontes para uso na síntese de resina fenol-formaldeído. **Bioresource Technology**, 98, 1655, 2007.

TOBA, K.; YAMAMOTO, H.; YOSHIDA, M. Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique. **Cellulose**, 20, 633–643, 2013.

USKOKOVIĆ, V. Nanotechnologies: What we do not know. **Technology in Society**, 29(1), 43-61, 2007.

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J.; FREIRE, S. The influence of pulp-ing conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 17:147–62, 1997.

WANG, C.; XIONG, Y.; FAN, B.; YAO, Q.; WANG, H.; JIN, C.; SUN, Q. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance, Sound-absorption and thermal Insulation. **Scientific Reports**, 2016.

WANG, C.; OKUBAYASHI, S. 3D aerogel of cellulose triacetate with supercritical antisolvent process for drug delivery. **The Journal of Supercritical Fluids**, 148, 33-41, 2019.

WANG, Q.; YAO, Q.; LIU, J.; SUN, J.; ZHU, Q.; CHEN, H. Processing nanocellulose to bulk materials: a review. **Cellulose**, 1-33, 2019.

XIA, J.; LIU, Z.; CHEN, Y.; CAO, Y.; WANG, Z. Effect of lignin on the performance of biodegradable cellulose aerogels made from wheat straw pulp-LiCl/DMSO solution. **Cellulose**, 1-16, 2019.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; KENNY, J.M.M.; PUGLIA, D. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/polylactic (acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. **European Polymer Journal**, 71, 126–139, 2015.

YANG, W.; RALLINI, M.; NATALI, M.; KENNY, J.; MA, P.; DONG, W.; TORRE, L. PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: A comparative study. **Materials and Design**, 161, 55–63, 2019.

YU, J.; LI, L.; QIAN, Y.; LOU, H.; YANG, D.; QIU, X. Facile and Green Preparation of High UV-Blocking Lignin/Titanium Dioxide Nanocomposites for Developing Natural Sunscreens. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 57(46), 15740–15748, 2018.

ZHAO, Y.; MOSER, C.; LINDSTRÖM, M. E., HENRIKSSON, G.; LI, J. Cellulose nanofibers from softwood, hardwood, and tunicate: preparation–structure–film performance interrelation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 9, 13508–13519, 2017.

ZHEN G,Y.Z.; MO, D. F.; DONG, Z. Y.; R. J.; QIU, X. Q. Magnetic lignin-based carbon nanoparticles and the adsorption for removal of methyl orange. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 559, 226-234, 2018.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO

Obtenção e caracterização de nanopartículas de lignina Kraft e incorporação em aerogéis de nanofibrilas de celulose

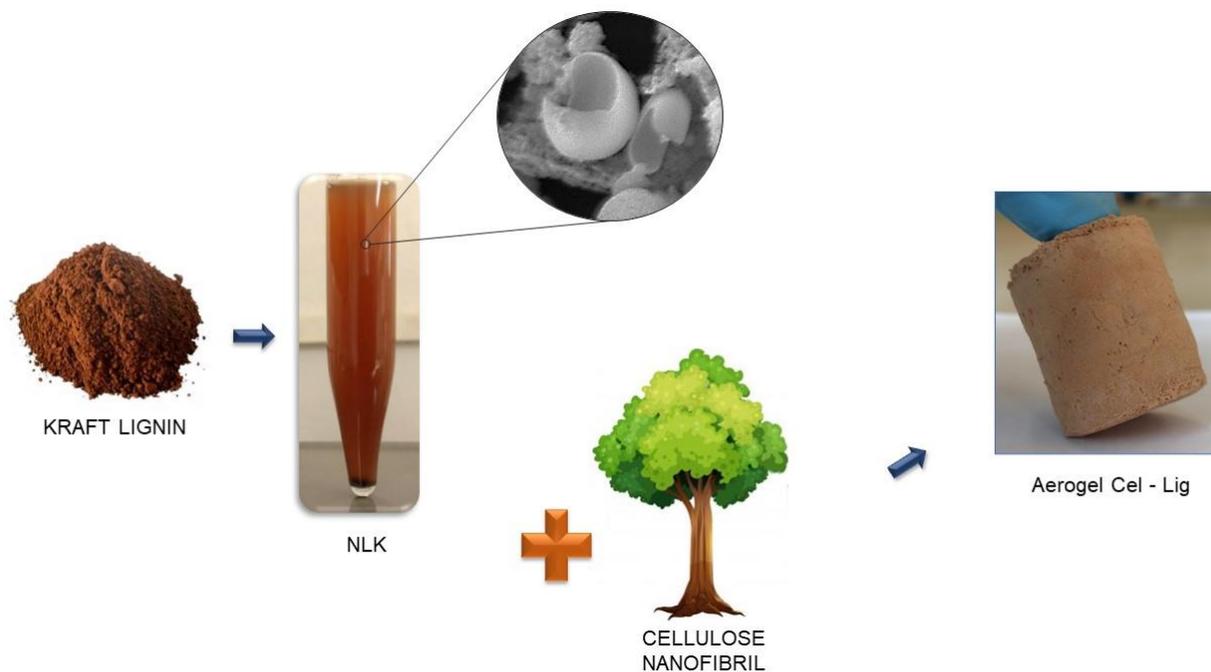
Artigo submetido para publicação na Revista Química Nova

Crislaine das Graças Almeida¹, Maria Lucia Bianchi¹, Francisco Guilherme Esteves Nogueira²

1 Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, CEP 37200-900

2 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, CEP 13565-905

Graphical Abstract



From an industrial residue, Kraft lignin, it was possible to obtain a suspension of lignin nanoparticles and incorporate it in a cellulose nanofibril aerogel.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT E INCORPORAÇÃO EM AEROGÉIS DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Crislaine das Graças Almeida¹, Maria Lucia Bianchi¹, Francisco Guilherme Esteves Nogueira²

1 Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, CEP 37200-900

2 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, CEP 13565-905

*e-mail: crislainecga@gmail.com

(x) Manuscrito com material suplementar

() Manuscrito sem material suplementar

OBTENTION AND CHARACTERIZATION OF KRAFT LIGNIN NANOPARTICLES AND INCORPORATION IN CELLULOSE NANOFIBRIL AEROGELS

Kraft lignin is obtained in large quantities as a co-product of the pulp and paper industry. Its high functionality and reactivity allow its use as raw material for the production of new materials and composites. In this study a methodology was developed to obtain nanoparticles from Kraft lignin and its incorporation in cellulose nanofiber aerogels. The nanoparticles were obtained using a sonicator and evaluated for particle diameter (DLS), thermodynamic colloidal stability and turbidity. Aerogels were characterized by bulk density, porosity and mechanical testing. The obtained materials were evaluated by FTIR, thermal analysis and SEM. The proposed method was effective to obtain spherical nanoparticles, with an average diameter of 190 nm and regular size distribution. No changes in the chemical structure of lignin were observed. The methodology proved to be effective, with no generation of waste, producing stable lignin nanoparticles for up to four months. The obtained aerogels have low density and high porosity. The addition of only 6% of lignin nanoparticles promoted an improvement in the mechanical properties and thermal stability of the aerogels.

Keywords: biopolymers; nanocomposites; colloidal lignin nanoparticles

INTRODUÇÃO

A lignina é uma biomacromolécula complexa de origem vegetal, a mais abundante sobre a terra.^{1,2} Sua função é atuar como agente cimentante unindo a celulose e hemiceluloses na parede secundária das plantas³ garantir sustentação e favorecer o sistema de transporte de nutrientes e água.⁴ Sua estrutura é bastante heterogênea e apresenta diversos grupos funcionais, o que a configura termicamente estável e bastante reativa.⁵ As unidades fenilpropanóides que a compõe conferem, além de maior hidrofobicidade,⁶ estabilidade e propriedades diversas como atividade antimicrobiana e antioxidante, resistência mecânica e proteção UV.⁷

A lignina é um coproduto gerado em grande quantidade nas indústrias de papel e celulose quando da polpação da madeira para a obtenção da pasta celulósica.⁸ O processo Kraft, o mais utilizado no Brasil, gera cerca de 50 milhões de toneladas de lignina ao ano.^{9,10} Grande parte deste coproduto alimenta as caldeiras das próprias fábricas de papel e celulose para geração de energia¹¹ e o restante, cerca de 5%, é destinada a produção de adesivos e reforço para asfaltos.¹² A biomacromolécula de lignina é bastante versátil e passível de transformações para obtenção de diversos produtos e, ainda assim, é subutilizada. Uma alternativa é tornar favorável sua manipulação e utilização para que sejam obtidos novos produtos de maior valor agregado, como por exemplo as nanopartículas de lignina.

Materiais nanoparticulados apresentam diversas vantagens e características diferentes dos materiais de sua matriz.¹³ E, por isso estão sendo amplamente estudados já que viabilizam a obtenção de

produtos mais eficientes, leves, adequados e, principalmente, de baixo custo.¹⁴ A lignina também tem suas propriedades modificadas quando nanoparticulada. Nanopartículas de lignina são extremamente reativas e apresentam maior dispersão em meio aquoso quando comparadas ao material de origem.¹⁵ No entanto, sabe-se que materiais de fontes vegetais são compostos altamente complexos, exigindo metodologias diferenciadas para obtenção de nanopartículas estáveis em suspensões coloidais ou partículas secas.

As metodologias de obtenção de nanopartículas muitas vezes não se apresentam economicamente viáveis e ambientalmente amigáveis e o coloide obtido é pouco estável e de difícil processamento. Metodologias que utilizam processos mecânicos são atualmente a forma menos agressiva de se obter essas nanopartículas.^{16,17}

A utilização de materiais nanoparticulados na preparação de compósitos também são uma fonte inesgotável de pesquisa.¹⁸⁻²⁰ A combinação, por exemplo, de nanofibras de celulose com outros biopolímeros ou matérias-primas nanoparticuladas pode produzir diferentes materiais, desde filmes para embalagens até catalisadores,²¹ filmes,²² microcápsulas para cicatrização,²³ adsorvente de enzimas,²⁴ compósitos²⁵ e aerogéis⁵ dentre outros.

Os aerogéis são materiais extremamente leves e porosos obtidos a partir da liofilização ou tratamentos térmicos de suspensões. Por sua baixa densidade, aerogéis são materiais propensos as mais variadas utilizações. Podem ser empregados desde aplicações ambientais até biomédicas. Aerogéis de celulose foram estudados em processos de adsorção de corantes²⁶ separação de óleo e água²⁷ e como substituinte de componentes eletrônicos.²⁸ A adição de lignina nanoparticulada na preparação de aerogéis pode apresentar vantagens se comparada à adição de lignina *in natura*, pois promove maior dispersão do material e favorece a obtenção de um produto mais leve e homogêneo, com boa resistência mecânica e térmica.

Assim, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia ambientalmente amigável para a obtenção de nanopartículas de lignina, utilizando a lignina Kraft, coproduto da indústria de papel e celulose, como precursor. Além disso, utilizar as nanopartículas de lignina obtidas na preparação de um aerogel híbrido contendo nanofibrilas de celulose.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Para a obtenção das nanopartículas de lignina foi utilizada a lignina Kraft (LK) em pó, de coloração marrom escura (cedida pela Suzano Papel e Celulose S.A.). Na síntese foram utilizados álcool etílico absoluto (etanol) P.A. (99,8%) e água destilada. Para a obtenção dos aerogéis foram utilizadas nanofibrilas de celulose obtidas a partir da polpa Kraft de eucalipto (cedida pela Suzano Papel e Celulose S.A.) hidratadas por 48 horas a uma consistência de 1% (m/v). A polpa foi desfibrilada mecanicamente usando um Super-Masscolloider MKCA6-3, (Masuko Sangyo Co., LTD, Japão) operado a 1500 rpm, com uma abertura de 0,01 mm entre os discos e aplicando 35 passagens pelo desfibrilador.^{29,30}

Obtenção das nanopartículas de lignina Kraft (NLK)

A lignina Kraft (LK) foi lavada com água destilada até atingir pH neutro. Em seguida foi dissolvida em etanol à 60°C e mantida a temperatura constante para evaporação e recuperação de cerca de 75% do volume do solvente. Após atingido o volume desejado adicionou-se cerca de 40 mL de água destilada em temperatura ambiente e formou-se então uma suspensão coloidal que foi filtrada e centrifugada durante 10 min a 4500 rpm.³¹ Da suspensão obtida retirou-se 30 mL que foram submetidos ao processo de ultra-som em um Sonicador de Ponteira Ultrassônico Eco- Sonics / Utronique (550 W), variando o tempo e a potência aplicada. Foram testados intervalos de 10 a 120 minutos e potências de 200 a 500W. Os melhores resultados foram obtidos para 30 minutos e 275W, cerca de 50% da potência do equipamento, e estes parâmetros foram mantidos durante todo o trabalho. Realizou-se então três séries de 10 minutos com intervalos de 5 minutos, obtendo assim a suspensão coloidal de nanopartículas de lignina Kraft (NLK). O sistema foi mantido em banho de gelo durante toda a sonicação a fim de evitar o superaquecimento. Para as análises utilizando amostras sólidas, como: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier e análises térmicas realizou-se a liofilização da suspensão.¹⁶

Obtenção dos aerogéis

Em um tubo polimérico foram adicionados 10 mL da suspensão de nanofibrilas de celulose e 10 mL da suspensão de nanopartículas de lignina (NLK) para preparação do aerogel híbrido de celulose e lignina (Cel-Lig). Foi também preparado um aerogel controle (CT) utilizando somente a suspensão

de nanofibrilas de celulose. Os tubos foram imersos em nitrogênio líquido e deixados em repouso por, aproximadamente, 3 minutos. Posteriormente os materiais foram submetidos à liofilização a 0,160 mBar de vácuo e -53°C, por um período de 48 horas.

Caracterização dos materiais

Turbidez

Foram realizadas as medidas da turbidez das suspensões de LK e NLK em um turbidímetro portátil HI 98703 da Hanna Instruments. 10 mL de cada suspensão foram medidas sob duas condições distintas. A avaliação da turbidez consiste em uma medição óptica através dos perfis de dispersão da luz vertical sobre a amostra versus o tempo. No primeiro teste registrou-se a turbidez antes e depois da centrifugação à rotação de 3200 rpm por 10 minutos.³² No segundo teste os frascos contendo as amostras foram deixados em repouso por 10 horas, observando a quantidade de sedimentação das partículas.³³ A turbidez das amostras decantadas também foi avaliada num intervalo de 15, 30, 60 e 120 dias.

Diâmetro médio das partículas

Para análise do diâmetro médio das partículas de lignina Kraft (LK) em pó foram pesadas 10 g da amostra e peneiradas em peneiras de 40, 60, 100 e 200 mesh, ou 425 µm, 250 µm, 150 µm e 75 µm, respectivamente. O experimento foi realizado em triplicata.

Para medir o tamanho das nanopartículas de lignina Kraft (NLK) obtidas foi utilizado o espalhamento dinâmico de luz (DLS). As medições foram realizadas em um equipamento Zetasizer Nano Zs Malvern.

Densidade e porosidade dos aerogéis

Os aerogéis foram caracterizados quanto à densidade aparente e porosidade. Para cálculo de densidade utilizou-se valores de massa (g) e volume (cm³) medidos. A porosidade da amostra (P) foi calculada pela Equação 1, em que (ρ_c) e (ρ_l) são os valores de densidade da celulose (1,52 g cm⁻³) e da lignina (1,30 g cm⁻³) respectivamente, n é a porcentagem de celulose para lignina, e ρ_s a densidade do aerogel obtido (WANG et al, 2016).

$$P = \left(1 - \frac{\rho_s}{n\rho_c + (1-n)\rho_l}\right) \times 100 \quad (1)$$

Ensaio mecânico

A fim de medir a variação da resistência mecânica dos aerogéis realizou-se o teste de compressão em um analisador de textura TA.XT Plus da Stable Micro Systems. Durante o ensaio, as amostras foram comprimidas em 50% do seu volume, a uma velocidade de pré-teste de 5 mm s⁻¹, velocidade de teste

1mm s⁻¹ velocidade pós-teste de 5 mm s⁻¹, com probe cilíndrica P/75. O teste foi realizado com cinco corpos de prova.³⁴

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Essa técnica foi utilizada na análise das nanopartículas de lignina e dos aerogéis. Foi realizada em equipamento Spectrometers Varian 600-IR Series com acessório GladiATR da Pike Technologies, na faixa de 4400 a 400 cm⁻¹, 32 scan e resolução de 4 cm⁻¹.

Análise termogravimétrica (TGA e DTA)

A estabilidade térmica e o perfil de degradação das nanopartículas de lignina e dos aerogéis foram avaliados em um equipamento termomecânico Shimadzu DTG-60AH/DTA-TG Apparatus, sob atmosfera de ar sintético, a um fluxo constante de 50 mL min⁻¹, de 25°C a 600°C, com taxa de aquecimento 10°C min⁻¹.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das nanopartículas de lignina e dos aerogéis foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram colocadas sobre a superfície do porta espécime (stub) e fixadas com fita de carbono dupla face. Em seguida foram submetidas à metalização em atmosfera de argônio com ouro coloidal em evaporador (Sputtering) (Bal-Tec) SCD 050 da BALZERS, e posteriormente observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura LEO EVO 40XVP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanopartículas

Suspensão coloidal de nanopartículas de lignina Kraft (NLK)

A suspensão coloidal obtida (NLK) apresentou coloração marrom claro homogêneo, concentração de massa por volume de 0,7476 g.L⁻¹ e rendimento de 92,44% de síntese a partir da quantidade de lignina utilizada.

Quando há uma maior estabilidade termodinâmica coloidal ocorre uma menor agregação e sedimentação de partículas. Alguns estudos afirmam que altos valores de turbidez em suspensões de nanomateriais indicam a presença de partículas em escala nanométricas no meio, favorecendo essa estabilidade.³²

A fim de avaliar a turbidez de um coloide obtido a partir de nanopartículas de lignina provenientes do licor negro, foram realizados alguns estudos onde mantiveram-no em repouso em meio aquoso

ácido por 10 h. Os autores observaram que quanto mais turva a suspensão maior a quantidade de nanopartículas no meio. Os autores afirmaram não observar alterações visuais significativas e nem de valores de turbidez medidos no sistema coloidal após o tempo estabelecido.³⁵

O mesmo teste foi realizado comparando a suspensão contendo lignina Kraft (LK) sem tratamento e a suspensão contendo nanopartículas de lignina Kraft (NLK) em água e a temperatura ambiente, mantidas em repouso por 10 horas à pH 4. Observou-se para LK sem tratamento cerca de 98,7% de redução da turbidez (de 834 NTU para 10,8 NTU). Já o sistema contendo NLK não apresentou alterações significativas em seus valores de turbidez, valores estes que extrapolaram 1000 NTU, indicando a não aglomeração e sedimentação das partículas.

No teste de avaliação de alterações de turbidez submetido à centrifugação à alta rotação o sistema NLK se manteve turvo e sem formação de precipitado, sempre com valores de 1000 NTU. Já a suspensão LK apresentou sedimentação quando submetida a alta rotação passando de 1000 NTU para 9,51 NTU, cerca de 99,05% de diminuição da turbidez.

Antes de 120 dias de avaliação não ocorreu diminuição significativa da turbidez na amostra de NLK deixada em repouso, indicando a presença de partículas de tamanho nanométrico no meio. Desse modo é possível afirmar que a suspensão coloidal de NLK pode ser armazenada por até 4 meses, mantendo ainda sua estabilidade coloidal termodinâmica.

A turbidez foi avaliada além de quatro meses, porém o resultado foi inconclusivo variando entre valores maiores e menores de turbidez. Isto porque, o equilíbrio pode ser afetado por diversos fatores como temperatura, pressão no frasco e a presença de partículas maiores.

Diâmetro médio das partículas (LK)

O resíduo industrial, licor negro, após o processo de recuperação dos regentes da polpação e depois de submetido ao processo de precipitação e secagem gera partículas de lignina Kraft de diferentes tamanhos.

Quando essas partículas estão dispersas em água formam grandes aglomerados. Isto ocorre devido às fortes forças intermoleculares (tipicamente, ligações de hidrogênio), que atuam entre as macromoléculas da lignina, além da baixa solubilidade em água.¹⁶ A obtenção de nanopartículas de lignina favorece a homogeneidade de tamanho e a estabilidade termodinâmica do sistema coloidal, impedindo a sedimentação. Ou seja, mesmo mantidas no mesmo solvente (água) ambas as amostras se comportam de maneira diferente, o que indica que a manutenção coloidal pode ser atribuída a melhor interação do solvente com as nanopartículas.

Diâmetro médio das nanopartículas (NLK)

Abaixo está representado o gráfico de distribuição de tamanho das nanopartículas obtidas. Pode-se observar que mais de 50% das nanopartículas se encontram na faixa de tamanho entre 100 e 200 nm, com diâmetro médio de 190 nm.

No presente trabalho foram estudadas diferentes condições para a obtenção de nanopartículas utilizando-se de sonicador de ponteira. O tempo aplicado que promoveu a obtenção do melhor material foi de 30 minutos, com potência de 275W, cerca de 50% da potência do equipamento. Maiores valores de tempo e potência foram avaliados e não apresentaram melhoras na eficiência da obtenção das nanopartículas.

Estudos mostram que a obtenção de nanopartículas de lignina por meio apenas de processos mecânicos geram partículas com tamanho médio de 500 nm por sonicação,³⁶ 300,8 µm por moagem com grinder¹⁷ e menores que 100 nm por homogeneização mecânica.³⁷ No desenvolvimento de metodologias para a preparação de lignina nanoparticulada foi observado que o aumento do tempo de sonicação não causa diminuição significativa no tamanho das partículas de lignina. Os valores de diâmetros de partículas obtidas em 9 horas se assemelhavam aos valores obtidos em cerca de 6 horas de sonicação.¹⁶

A utilização da técnica de ultrassom na preparação de soluções coloidais promove o fenômeno de cavitação. Este fenômeno se mostra bastante eficaz na homogeneização de soluções heterogêneas. No entanto, a utilização do ultrassom em suspensões contendo sólidos, gera partículas menores, porém irregulares, tanto na geometria quanto no diâmetro. Com a utilização de uma separação prévia de tamanho das partículas de lignina Kraft foi possível, no presente trabalho, por meio de um processo quimio-mecânico a obtenção de partículas esféricas e regulares pelo método de ultrassom.

O processo de formação destas nanopartículas pode ser atribuído a certas interações entre as moléculas de lignina. Em ambientes menos alcalinos a lignina pode se aglomerar devido às interações π - π , que ocorrem em sua estrutura. Quando as partículas estão em escala nanométrica essas interações são acentuadas, podendo ser percebidas até em espectros de absorção UV-vis. Essa formação das nanopartículas, que ocorreu em meio ácido, favoreceu a aglomeração orientada dos grupos presentes na superfície da molécula de lignina, promovendo, possivelmente, uma auto-montagem dessas partículas, formando, assim, esferas regulares.^{38,39}

Sabe-se que a propriedade dos solventes assim como a proporção utilizada influenciam fortemente as características das nanopartículas produzidas. Alguns estudos avaliaram a obtenção de nanopartículas realizando auto-montagem utilizando a adição de água em algumas soluções de lignina em solventes orgânicos. Os resultados foram mais satisfatórios na obtenção de nanopartículas esféricas, ocas e mais regulares utilizando como solvente o metanol, comparando com etanol e tetrahidrofurano.⁴⁰ No

entanto sabe-se que a utilização de solventes menos tóxicos é a alternativa mais viável na obtenção de nanopartículas biopoliméricas. Estudos anteriores mostram que partículas auto-montadas são mais estáveis em solventes polares devido a sua propriedade de interromper as interações das ligações de hidrogênio entre as moléculas formadoras das partículas.⁴¹

Com a análise de tamanho de partícula (DLS) realizada 7 dias após a síntese, as partículas de NLK apresentaram uma faixa de tamanhos entre 91 nm e 615 nm e tamanho médio de 190 nm. A mesma análise, realizada 3 meses após a síntese, mostrou partículas entre 122 nm e 1110 nm, com tamanho médio de 290 nm.

Esta formação de partículas maiores observada três meses após a síntese pode ser atribuída às condições de armazenamento como temperatura, agitação e, principalmente, a presença de partículas de diferentes tamanhos no meio coloidal.

No entanto, o aumento do tamanho médio em três meses após a síntese foi de cerca de 65% apenas, indicando que algumas nanopartículas de tamanhos menores foram formadas e que essa sedimentação aconteceu de maneira gradual, podendo então ser explicado o fenômeno da estabilidade termodinâmica do sistema coloidal por até quatro meses.

Dessa maneira seria importante fazer a separação (remoção) das partículas menores da solução. Isso promoveria a estabilidade coloidal e evitaria o fenômeno de sedimentação e envelhecimento de Ostwald.

Aerogéis

Caracterizações

A técnica de secagem de nanofibrilas de celulose pelo método de liofilização está sendo empregada atualmente na obtenção das nanofibrilas secas e dispersas e também para a síntese de alguns compósitos.⁴²⁻⁴⁴ Tal método foi avaliado e empregado para a obtenção dos aerogéis do presente trabalho, sem a necessidade de metodologias que envolvessem solventes potencialmente tóxicos ou condições de secagem extremas, como é empregado na obtenção de alguns aerogéis. Os aerogéis obtidos se mostraram homogêneos, com baixa densidade e alta porosidade (cerca de 99%).

O aerogel de nanofibrilas de celulose (CT) formou-se com rachaduras em toda a sua estrutura e com maior densidade que o aerogel híbrido (Cel-Lig). As densidades aparentes apresentadas pelos aerogéis foram de aproximadamente $0,01709 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,01001 \text{ g.cm}^{-3}$, para CT e Cel-Lig respectivamente.

Devido à formação de uma suspensão coloidal de nanopartículas de lignina em água foi possível a obtenção dos aerogéis por congelamento seguido de liofilização com a formação de cristais do

solvente (água). O crescimento ordenado dos cristais de gelo orienta a organização das nanopartículas e nanofibrilas durante o congelamento.⁴⁵ O pequeno diâmetro das nanopartículas promove dissolução de parte da lignina, que se dispersa mais facilmente nas nanofibrilas de celulose, gerando um aerogel homogêneo e de baixa densidade.⁴⁶ Ensaios para a obtenção de aerogéis utilizando lignina Kraft sem tratamento foram realizados. No entanto não houve a formação adequada dos aerogéis para que pudessem ser avaliados pois não ocorreu uma mistura homogênea entre as nanofibrilas de celulose e LK. O material obtido com a LK se mostrou extremamente frágil, com dimensões e formas irregulares, inviabilizando os ensaios mecânicos.

A combinação de nanofibrilas de celulose e nanopartículas de lignina favoreceu a formação de um material homogêneo, sem rachaduras e mais flexível, quando comparado ao aerogel contendo apenas nanofibrilas de celulose. A lignina ajuda a conferir rigidez aos materiais devido a sua estrutura complexa.⁴⁷ Assim como na parede celular das plantas a lignina pode ter agido na formação do aerogel como agente cimentante unindo as fibrilas de celulose para a obtenção de um material resistente mecanicamente.⁶

A vantagem de se preparar aerogéis a partir de nanofibrilas de celulose e nanopartículas de lignina é a obtenção de um compósito extremamente versátil utilizando metodologia que respeite os princípios da química verde, com menor consumo de reagentes, reaproveitamento de resíduos e utilização de solventes não tóxicos.⁴⁸

Ensaio mecânico

A fim de se avaliar as propriedades mecânicas dos materiais realizou-se o teste de compressão, em que se obteve os valores do módulo de Young dos materiais. O módulo de Young (ou módulo de elasticidade) tem uma relação inversamente proporcional com a flexibilidade do material. Maiores valores são atribuídos a materiais menos maleáveis e flexíveis. Para se avaliar as respostas a ensaios mecânicos de aerogéis é necessário se levar em conta características como sua densidade, porosidade, massa molar dos componentes envolvidos, tipos de solvente e morfologia.⁴⁹

Os aerogéis de nanofibrilas de celulose (CT) apresentaram alta homogeneidade na coloração e na formação da estrutura, porém apresentaram rachaduras em toda a rede revelando-se um material extremamente quebradiço, com módulo de Young de $3,6 \text{ kPa} \pm 0,0001$. Foi observada também uma formação mais rígida nas laterais do aerogel e também uma formação por camadas, onde houve uma condensação de grande quantidade da suspensão seca no centro do aerogel, ocorrendo até mesmo uma separação das camadas deste núcleo condensado. Esse maior volume de suspensão condensado ao centro pode ser atribuído a uma maior aglomeração das nanofibrilas nessa área, formando uma estrutura porosa mais fechada durante a secagem do aerogel. Já as formações por camadas podem

ocorrer pois o a suspensão sol gelifica (seca) junto a uma superfície sólida facilitando o processo de criação de uma nova superfície rente a parede do tubo.⁵⁰

O aerogel Cel-Lig apresentou módulo de Young de $0,9 \text{ kPa} \pm 0,0001$, não apresentando os fenômenos observados para o aerogel CT na formação de camadas e condensação no cento. O aerogel Cel-Lig se formou com uma coloração e estrutura homogêneos e de acordo com os ensaios mecânicos pode-se confirmar suas características de flexibilidade, mesmo sendo um material ultraleve de baixa densidade. O aerogel Cel-Lig apresentou valor de módulo de Young inferior ao aerogel CT, o que o configura como um material mais maleável.

Ambos os corpos de prova (CT e Cel – Lig) foram submetidos a mesma força de compressão, variando até aproximadamente 2N, porém o comportamento das amostras foi diferente. O aerogel CT apresentou aspecto quebradiço dificultando até mesmo o manuseio, após o teste todas amostras se romperam. Já o aerogel Cel -Lig sofreu uma deformação plástica, não retornando a sua conformação inicial. Vale ressaltar que não houve ruptura do material, nem abaulamento da estrutura, até o limite da força aplicada da máquina de teste. Esse tipo de resposta é comum para bio-aerogéis, pois são altamente compactados e ao sofrerem compressão não conseguem recuperar sua forma original, sofrem então uma forte densificação.⁴⁹

A incorporação de nanopartículas de lignina nos aerogéis de nanofibrilas de celulose favoreceu a formação de uma estrutura flexível e com baixa densidade formando uma reticulação em toda a estrutura, fator esse que pode ser associado à maior área superficial dessas partículas.⁵¹

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR de LK e NLK (Figura 1) são bem semelhantes entre si, confirmando que a metodologia de obtenção das nanopartículas manteve intacta a natureza química da lignina Kraft.

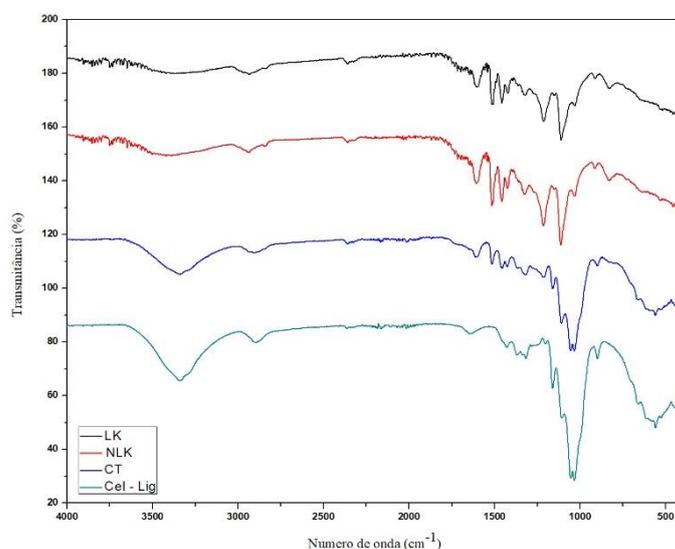


Figura 1 – Espectro de FTIR da lignina Kraft (LK), nanopartículas de lignina (NLK), aerogel controle (CT) e híbrido (Cel-Lig)

Uma indicação de que não ocorreram modificações na estrutura da lignina é a preservação das bandas na faixa de número de onda entre 1772 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} , referente a grupos carbonila, encontrada nos espectros de LK e NLK. Também podem ser observadas bandas em 1602 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} e 831 cm^{-1} referente a anéis aromáticos substituídos.⁵²

Observa-se também, em LK e NLK, a presença de duas unidades fenilpropanoides, guaiacil e siringil. Referente a unidades guaiacil observa-se uma banda em 1268 cm^{-1} para LK e uma banda em 1270 cm^{-1} para NLK ocorrendo uma pequena variação no número de onda. Referente as unidades siringil podem ser observadas uma banda em 1320 cm^{-1} para LK e uma banda em 1324 cm^{-1} para NLK. Em 1200 cm^{-1} observa-se uma banda referente ao alongamento C-O dessa unidade fenilpropanoide para ambas as amostras.

Relacionadas ainda as ligninas Kraft, em ambas as amostras se observa uma banda em 1107 cm^{-1} , que indica a deformação C-O de álcool secundário e éteres alifáticos.⁵³ A metodologia de obtenção das nanopartículas faz com que ocorra um aumento do número de grupos hidroxílicos na superfície da lignina. Isso pode ser constatado no espectro onde a banda em aproximadamente 3340 cm^{-1} é mais intensa para NLK do que para LK. Destaca-se ainda em 825 cm^{-1} uma banda referente a anéis aromáticos substituídos e em 1216 cm^{-1} uma banda referente a OH de fenóis, característico de lignina para ambas as amostras.

Confirmando a presença de celulose em ambos os aerogéis observa-se em 3345 cm^{-1} a presença de uma banda larga referente ao grupo OH. Entre 1033 e 1054 cm^{-1} ; uma banda intensa, como um duplete e outra menos intensa em 1110 cm^{-1} referentes ao grupo OH de álcoois primários, sinal característico de carboidratos. Referente aos álcoois primários nota-se uma banda em 1635 cm^{-1} no aerogel CT, no aerogel Cel-Lig essa banda é deslocada e aparece em 1608 cm^{-1} .

Além das bandas características de celulose observam-se no aerogel Cel -Lig bandas que se assemelham às observadas para lignina e nanopartículas de lignina, descritas anteriormente.

Análises térmicas

A análise térmica da lignina Kraft em pó (LK) (Figura 2) e das nanopartículas de lignina (NLK) (Figura 3) foram realizadas e confirmam que não houve alteração na biomacromolécula durante o processo de obtenção das nanopartículas.

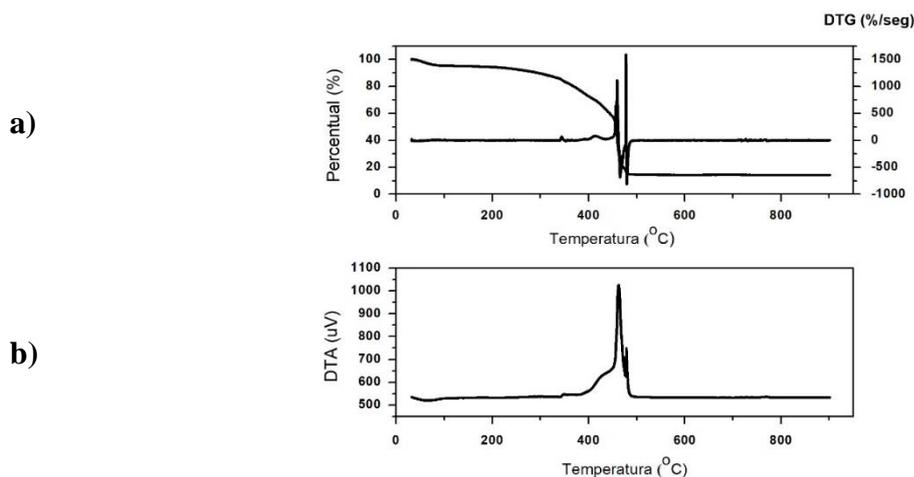


Figura 2 – TGA e DTG (a) e DTA (b) para LK. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 30 mL min^{-1} de ar sintético

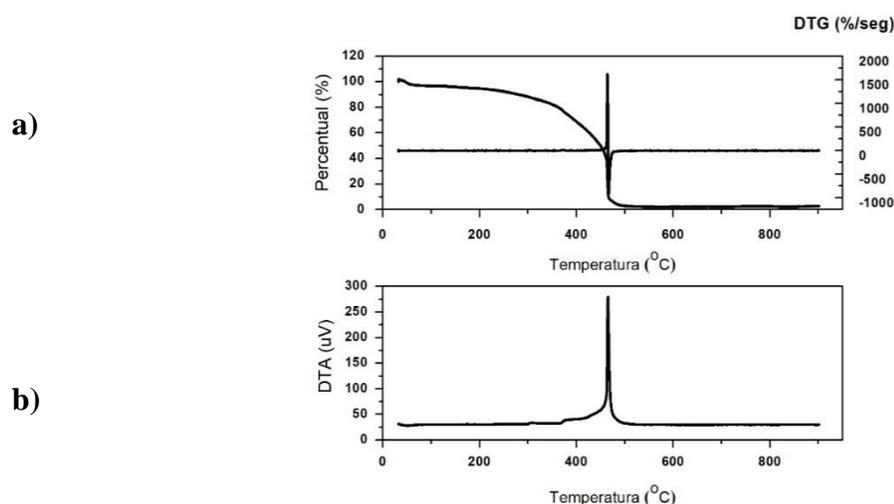


Figura 3 – TGA e DTG (a) e DTA (b) para NLK. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 30 mL min^{-1} de ar sintético

A degradação total da lignina ocorreu em dois estágios, observados na curva de TGA, na faixa entre 90°C e 482°C para LK e entre 85°C e 480°C para NLK. Algumas variações nas temperaturas de degradação de macromoléculas de lignina são atribuídas a sua estrutura composta por diferentes tipos de aromáticos, anéis e grupos funcionais.⁵⁴ A lignina é o componente da madeira que apresenta maior estabilidade térmica, comparado com a celulose e hemiceluloses. Este fator se dá por sua composição baseada em macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas (hidroxilas fenólicas, grupos carbonila e hidroxilas benzílicas).⁵⁵ Assim se faz necessário uma maior quantidade de energia para quebrá-la.

No primeiro estágio do ensaio ocorre a perda de umidade, a temperaturas mais elevadas ($>220^{\circ}\text{C}$), a degradação de substâncias de baixa massa molar que são convertidas em gases, como monóxido e dióxido de carbono.⁵⁶ Para LK a faixa de perda de umidade está entre 85 e 120°C e para NLK está

entre 90 e 125°C. O início da decomposição da lignina é caracterizado geralmente pela ruptura das ligações entre as unidades fenilpropanoides e resultam na perda de fenóis monoméricos na forma de vapor.⁵⁷ Em LK esse fenômeno foi observado em dois eventos, um em aproximadamente 440°C e outro em cerca de 470°C. Para NLK aparentemente ocorreu um único evento em aproximadamente 470°C. Este processo ocorreu em uma faixa mais estreita para as nanopartículas, confirmando que com o aumento na área superficial há maior contato das partículas no porta amostras e, conseqüentemente, a necessidade de uma menor energia para a decomposição térmica.³¹

No segundo estágio ocorreu a combustão, a temperaturas mais elevadas (>500°C). Nesta etapa é comum ocorrer reações de decomposição de anéis aromáticos, obtendo o carvão como principal produto.⁵⁸ Nas amostras de LK e NLK as faixas de temperaturas para esta etapa foram as mesmas. A porcentagem de massa restante foi de 14,36% para LK e 2,79% para NLK e são referentes ao teor de cinzas. Os maiores teores de cinza observados na amostra de LK estão relacionados ao processo de polpação Kraft em que há a utilização de sais inorgânicos. Para NLK menores valores foram observados pois a lignina Kraft foi lavada antes da obtenção das nanopartículas, eliminando assim, a maioria dos sais presentes.

Observando a curva de DTA de LK e NLK pode-se perceber exatamente onde ocorre o primeiro evento de desidratação com uma pequena variação na linha de base (processo endotérmico). Na curva de DTA de LK observa-se uma pequena banda entre 400°C a 450°C provavelmente relacionado à degradação de substâncias remanescentes, como hemiceluloses e outros carboidratos. Em 462°C para LK e em 465°C para NLK, ainda na curva de DTA, ocorre um evento exotérmico de decomposição da lignina.

As mesmas análises térmicas foram realizadas para os aerogéis CT (Figura 4) e aerogel Cel – Lig (Figura 5).

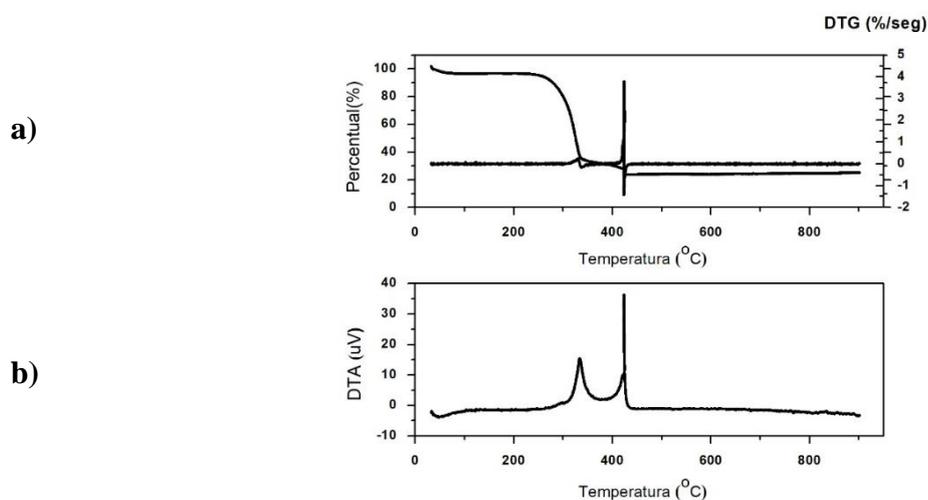


Figura 4 – TGA, DTG (a) e DTA (b) para CT. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 30 mL min^{-1} de ar sintético

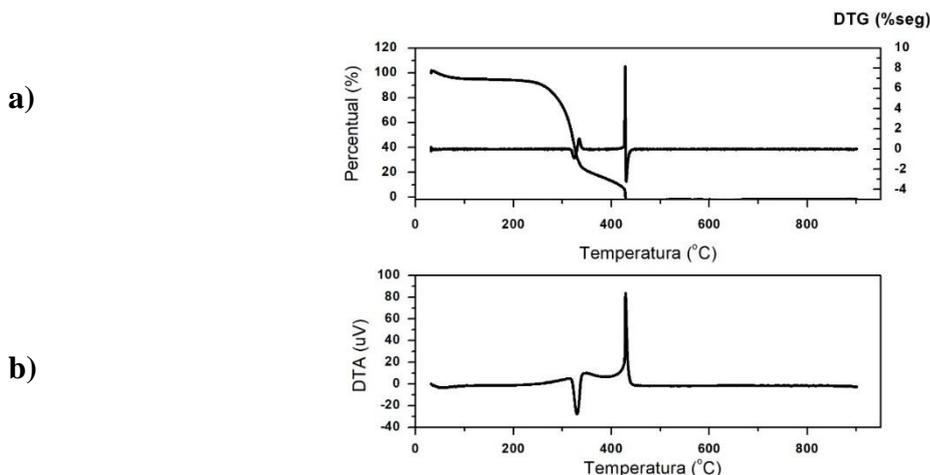


Figura 5 - TGA, DTG (a) e DTA (b) para Cel-Lig. $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 30 mL min^{-1} de ar sintético

A primeira perda de massa de ambas as amostras ocorreu entre 91°C e 101°C e está relacionada à perda de água adsorvida e água presente entre as cadeias de celulose.

Os picos máximos de degradação e decomposição da celulose foram observados em CT e Cel-Lig em temperaturas próximas. A degradação da celulose ocorreu com início em aproximadamente 260°C e seguiu até 330°C , tanto para CT, quanto para Cel-Lig, com ocorrência máxima em 330°C para CT e 323°C para Cel-Lig, observadas na curva de DTG.

A degradação oxidativa, etapa onde ocorre a perda intensa de massa relacionada as reações de oxidação em CO_2 e H_2O , ocorreu em valores acima de 338°C para CT e 330°C para Cel-Lig, observadas na curva de DTG. A etapa de combustão das amostras ocorreu na faixa entre 400°C e 450°C .

Na curva de DTA para CT foram observados dois processos exotérmicos um em 333°C e outro em 423°C , provavelmente relacionados às etapas de oxidação e combustão da celulose. No entanto, para Cel-Lig também foram observados dois eventos em pontos semelhantes, o primeiro em 329°C e o segundo em 429°C , porém o primeiro evento ocorrido foi endotérmico, fenômeno este provavelmente promovido pela lignina presente na amostra e por seu caráter amorfo. Ao adicionar lignina em compósitos de celulose pode ocorrer uma estabilidade térmica alta, devido à alta complexidade da cadeia de lignina.²⁶

MEV

A fim de se observar as dimensões, morfologia e características superficiais da amostra de NLK realizou-se a microscopia eletrônica de varredura. Observando-se a Figuras 6 fica evidente a diminuição considerável de tamanho das partículas após o processo de sonicação.

A estabilidade de nanopartículas de lignina é muitas vezes dependente da esfericidade que estas apresentam. Grande parte das metodologias para obtenção de nanopartículas de lignina obtiveram partículas esféricas e uniformes, garantindo ser este um dos fatores importantes para a estabilidade coloidal.^{36,59,60} Como pode ser observado na Figura 6 as nanopartículas obtidas apresentaram em sua maioria geometria esférica e oca.

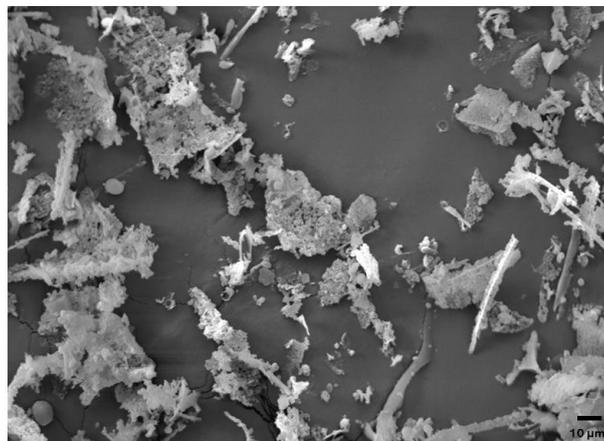


Figura 6 - Micrografia de NLK com aumento de 631 vezes

Para fazer a análise de MEV uma suspensão de nanopartículas de lignina foi congelada à -30°C e liofilizada. A técnica de liofilização pode ter promovido uma aglomeração das nanopartículas, promovendo a obtenção de imagens de partículas de tamanhos maiores. No entanto, percebe-se ainda a presença de grande número de partículas em escala nanométrica. Isto mostra que as nanopartículas de lignina podem ser obtidas tanto na forma de suspensão coloidal, como na forma seca (pó) aumentando ainda mais a versatilidade dessas nanopartículas.

As micrografias dos aerogéis foram realizadas após o processo de liofilização, retirando-se uma amostra representativa, porém, que evitasse alterações em sua estrutura (Figura 7).

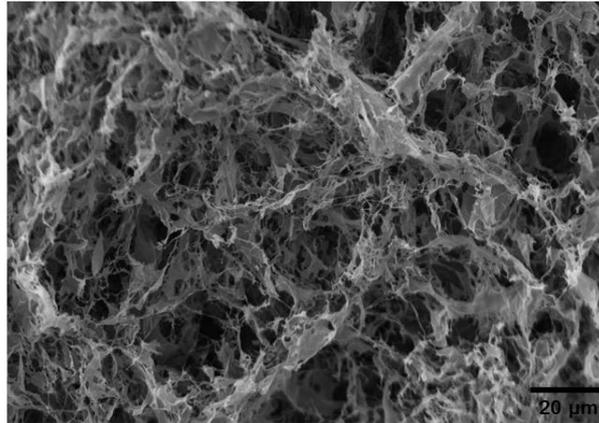


Figura 7 - Micrografia de Cel-Lig com aumento de 940 vezes

Os aerogéis contendo nanopartículas de lignina em sua composição (Cel- Lig) apresentaram uma grande porosidade e uma uniformidade de poros, unidos por pequenas membranas.

As Figuras 7 mostra um material com estrutura porosa, contendo poros circulares em todas as direções do aerogel. O compósito obtido assemelha-se a uma esponja.

CONCLUSÕES

Por meio de um método de simples execução e reprodutível foi possível a obtenção de uma suspensão coloidal termodinamicamente estável contendo nanopartículas de lignina Kraft. Assim, esse trabalho propõe uma utilização alternativa para a um coproduto gerado durante o processo de polpação Kraft. Foram obtidas nanopartículas em suspensão e secas, podendo esses materiais serem utilizados para diferentes propósitos. A partir da suspensão coloidal de nanopartículas de lignina Kraft e nanofibrilas de celulose foi possível a obtenção de aerogéis. A adição das nanopartículas promoveu a síntese de um aerogel leve, maleável e flexível.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas imagens, gráficos e tabela utilizados neste trabalho estão disponíveis em anexo no material suplementar.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

REFERÊNCIAS

1. Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 40, 3941.
2. Zhao, Y.; Moser, C.; Lindström, M. E.; Henriksson, G.; Li, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2017**, 9, 13508.
3. Silveira, R.L.; Stoyanov, S.R.; Gusarov, S.; Skaf, M.S.; Kovalenko, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 206.
4. Ragauskas, A.J.; Williams, C.K.; Davison, B.H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C.A. *Sci.* **2006**, 311, 484.
5. Asim, N.; Badiei, M.; Alghoul, M. A.; Mohammad, M; Fudholi, A.; Akhtaruzzaman, M., Amin, N.; Sopian, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 17621.
6. Pettersen, R. C. *The chemistry of solid wood*, 1984, cap.2.
7. Lu, F.J.; Chu, L.H.; Gau, R.J. *Nut. Cancer.* **1998**, 30, 31.
8. Al-KaabI, Z.; Pradhan, R.; Thevathasan, N.; Arku, P.; Gordon, A.; Dutta, A. *AIMS Energy.* **2018**, 6, 880.
9. Addepally, U.; Gandham, V.; Palety, K. K.; Kanakaraju, Y. *Mat. Perform. Charact.* **2019**, 8, 401.
10. Aro, T.; Fatehi, P. *Chemsuschem.* **2017**, 10, 1861,
11. dos Santos, N. S. ; Rodrigues, J. K. ; Mendonça, M. G. D. *Matéria (Rio J.)*. **2018**, 23.
12. Thakur, S.; Govender, P.P.; Mamo, M.A.; Tamulevicius, S.; Mishra, Y.K.; Thakur, V.K. *J. Vac. Sci. Technol. B.* **2017**, 146, 342.
13. Urie, R.; Ghosh, D.; Ridha, I.; Rege, K. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2018**, 20, 353.
14. Paschoalino, M. P.; Marcone, G. P.; Jardim, W. F. *Qui. Nova.* **2010**, 33, 421.
15. Sipponen, M. H.; Lange, H.; Crestini, C.; Henn, A.; Österberg, M. *Chemsuschem.* **2019**, 12, 2039.
16. Gonzalez, M. N.; Levi, M.; Turri, S.; Griffini, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, 1.
17. Lopes, M. S.; Carneiro, M., E.; de Andrade, A. S.; Potulski, D. C. *BIOFIX Scientific Journal*, **2017**, 3, 41.

18. Yang, W.; Rallini, M.; Natali, M.; Kenny, J.; Ma, P.; Dong, W.; Torre, L.; *Mater. Des.* **2019**, 161,
19. Yu, J.; Li, L.; Qian, Y.; Lou, H.; Yang, D.; Qiu, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 15740.
20. Zheng, Y. Z.; Mo, D. F.; Dong, Z. Y.; R. J.; Qiu, X. Q. *Colloids Surf., A.* **2018**, 559, 226.
21. Arantes, A. C. C.; Almeida, C. G.; Dauzacker, L. C. L.; Bianchi, M. L.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; Orts, W.J.; Tonoli, G. H. D. *Carbohydr. Polym.* 2017, 163, 101.
22. Chen, Y.; Fan, D.; Han, Y.; Lyu, S.; Lu, Y.; Li, G.; Jiang, F.; Wang, S. *Cellulose.* **2018**, 25, 6421.
23. Yi, H.; Yang, Y.; Gu, X.; Huang, J., Wang, C. J. *Mater. Chem. A.* 2015, 3, 13749.
24. Park, S.; Kim, S. H.; Kim, J. H.; Yu, H.; Kim, H. J.; Yang, Y. H.; Lee, S. H. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2015**, 119, 33.
25. Graichen, F. H. M.; Grigsby, W. J.; HILL, S. J.; Raymond, L. G.; Sanglard, M.; Smith, D. A.; Thorlby, G. J.; Torr, K. M.; Warnes, J. M. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 106, 74.
26. Li, X.; Lu, X.; Yang, J.; Ju, Z.; Kang, Y.; Xu, J.; Zhang, S. *Green Chem.* **2019**, 21, 2699.
27. Yang, W.; Rallini, M.; Natali, M.; Kenny, J.; Ma, P.; Dong, W.; Torre, L. Puglia, D. *Mater. Des.* **2019**, 161, 55.
28. Jeon, J. W.; Zhang, L.; Lutkenhaus, J. L.; Laskar, D. D.; Lemmon, J. P.; Choi, D.; Nandasiri, M.I.; Hashmi, A.; XU, J.; Motkuri, R. K.; Fernandez, C.A.; Liu, J. Tucker, M.P.; Mcgrail, P.B.; Yang, B.; Nune, S.K. *Chemsuschem.* **2015**, 8, 428.
29. Bufalino, L.; Neto, A. R. S.; Tonoli, G. H. D.; Fonseca, A. S.; Costa, T. G.; Marconcini, J. M.; Mendes, L. M. *Cellulose.* **2015**, 22, 3657.
30. Tonoli, G. H. D.; Holtman, K. M.; Glenn, G.; Fonseca, A. S.; Wood, D.; Williams, T.; Orts, W. J. *Cellulose.* **2016**, 23, 1239.
31. Azimvand, J.; Didehban, K.; Mirshokrai, S. A. *Bioresources.* **2018**, 13, 2887.
32. Winter, H. T.; Cerclier, C.; Delorme, N.; Bizot, H.; Quemener, B.; Cathala, B. *Biomacromolecules.* **2010**, 11, 3144.
33. Orelma, H.; Tanaka, A.; Rautkoski, H.; Nurminen, I.; Kouko, J.; Koponen, A. *Cellulose.* **2019** 26, 1041.
34. Wang, C.; Xiong, Y.; Fan, B.; Yao, Q.; Wang, H.; Jin, C.; Sun, Q. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 1.
35. Ma, M.; Dai, L.; Si, C.; Hui, L.; Liu, Z.; Ni, Y. *Chemsuschem.* **2019**, 12, 5239.
36. Lievonen, M.; Valle-Delgado, J. J.; Mattinen, M. L.; Hult, E. L.; Lintinen, K.; Kostianen, M. A.; Paananen, A.; Szilvay, G.R.; Setälä, H.; Österberg, M. *Green Chem.* **2016**, 18, 1416.
37. Nair, S. S.; Sharma, S.; Pu, Y.; Sun, Q.; Pan, S.; Zhu, J. Y.; Deng, Y.; Ragauskas, A. J. *Chemsuschem.* **2014**, 7, 3513.
38. Chen, L.; Zhou, X.; Shi, Y.; Gao, B.; Wu, J.; Kirk, T. B.; Xu, J.; Xue, W. *Chem. Eng. J.* **2018**,

346, 217.

39. Lu, J.; Zhu, W.; Dai, L.; Si, C.; Ni, Y. *Carbohydr. Polym.* **2019**, 215, 289.

40. Dai, L.; Liu, R.; Hu, L. Q.; Zou, Z. F.; Si, C. L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 8241.

41. Boal, A.K.; Ilhan, F.; Derouchev, J.E.; Thurn-Albrecht, T.; Russell, T.P.; Rotello, V.M. *Nature.* **2000**, 404, 746.

42. Thai, Q. B.; Nguyen, S. T.; Ho, D. K.; Tran, T. D.; Huynh, D. M.; Do, N. H. N.; Luu, T. P.; Le, P. K.; Lea, D. K.; Phan-Thien, N.; Duong, H. M. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 228, 115365.

43. Zhang, X.; Shao, Z.; Zhou, Y.; Wei, J. He, W.; Wang, S.; Dai, X.; Ren, J. J. *Mater. Sci.* **2019**, 54, 11713.

44. Medina, L.; Carosio, F.; Berglund, L.A. *Compos. Sci. Technol.* **2019**, 182, 107762.

45. Wang, Q.; Yao, Q.; Liu, J.; Sun, J.; Zhu, Q.; Chen, H. *Cellulose.* **2019**, 1.

46. Lu, Q.; Zhu, M.; Zu, Y.; Liu, W.; Yang, L.; Zhang, Y.; Zhao, X.; Zhang, X.; Zhang, X.; Li, W. *Food Chem.* **2012**, 135, 63.

47. Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Bidy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Langan, P. *Sci.* **2014**, 344, 709.

48. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. D. C. *Qui. Nova.* **2003**, 26, 123.

49. Budtova, T. *Cellulose.* **2019**, 26, 81.

50. Durães, L.; Maleki, H.; Vareda, J. P.; Lamy-Mendes, A.; PorTUGAL, A. *MRS Advances.* **2017**, 2, 3511.

51. Beisl, S.; Friedl, A.; Miltner, A. *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, 18, 2367.

52. Klapiszewski, Ł.; Szalaty, T. J.; Kubiak, A.; Skrzypczak, A.; Dobrowolska, A.; Czaczyk, K.; Jesionowski, T. *J. Mol. Liq.* **2019**, 274, 370.

53. Travalini, A. P.; Prestes, E.; Pinheiro, L. A.; Demiate, I. M. *O Papel.* **2016**, 77, 73.

54. Cha, Y. L.; Alam, A. M.; Park, S. M.; Moon, Y. H.; Kim, K. S.; Lee, J. E.; Kwon, D.E.; Kang, Y. G. *Bioresour. Technol.* **2020**, 297, 122399.

55. Huang, J.; Fu, S.; Gan, L. Lignin Chemistry and Applications; Huang, J.; Fu, S.; Gan, L., eds., Elsevier, 2019.

56. Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, 4, 26.

57. Gordobil, O.; Egüés, I.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J. *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 108, 330.

58. Freitas, F. P.; Carvalho, A. M. M. L.; Carneiro, A. C. O.; Gouvêa, A. F. G.; Carvalho, A. G.; Pereira, M. C. F. *Braz. J. Biol.* **2017**, 8, 29.

59. Xiong, F.; Han, Y.; Wang, S.; Li, G.; Qin, T.; Chen, Y.; Chu, F. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 100, 146.

60. Salentinig, S.; Schubert, M. *Biomacromolecules.* **2017**, 18, 2649.

MATERIAL SUPLEMENTAR

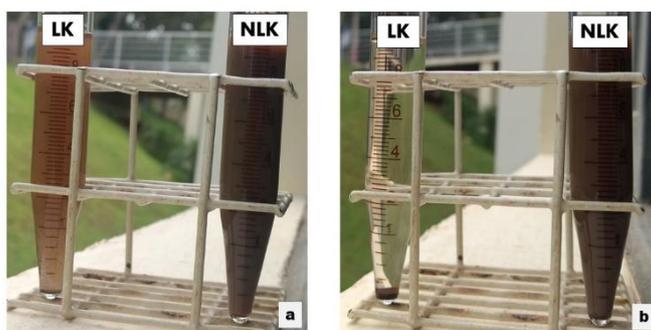


Figura 1S – Lignina Kraft (LK) e Nanopartículas de lignina Kraft (NLK) antes (a) e após (b) a a submissão do teste de centrifugação a 3.200 rpm por 10 minutos

Tabela 1S - Amostras peneiradas do resíduo Lignina Kraft (LK)

Tamanho de partículas (μm)	Percentual (%)
> 425	10,34
425	27,09
250	42,41
150	15,01
75	5,15

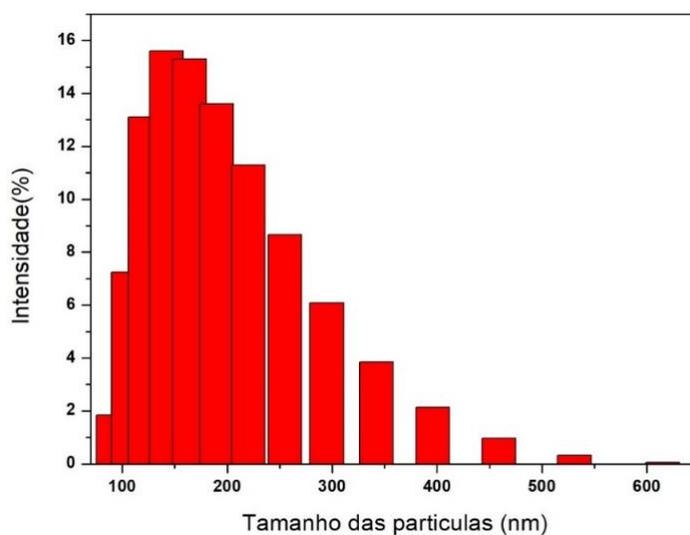


Figura 2S – Análise da distribuição de tamanhos de partículas de NLK realizada 7 dias após a síntese

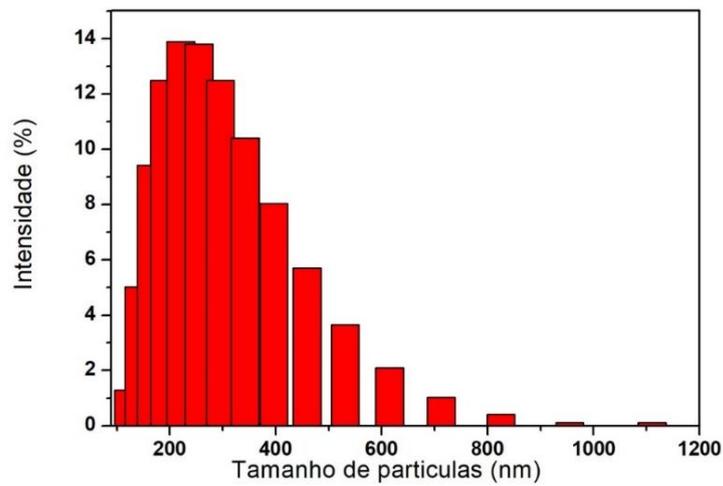


Figura 3S – Análise da distribuição de tamanhos de partículas de NLK realizada 3 meses após a síntese

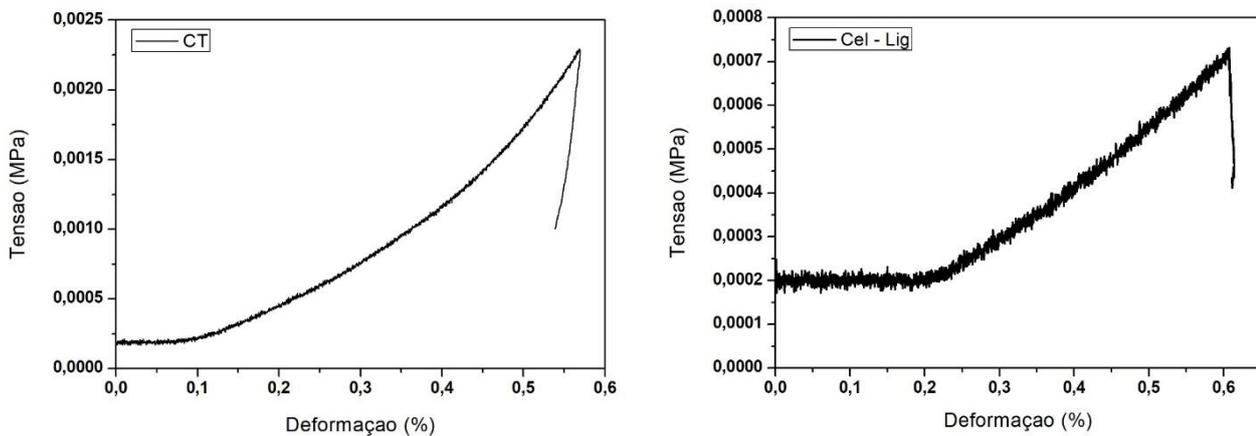


Figura 4S - Gráfico de tensão por deformação obtido pelo teste de compressão dos aerogéis CT (a) e Cel-Lig (b)

A partir dos gráficos de tensão por deformação foi possível a obtenção dos valores do módulo de elasticidade, ou módulo de Young para ambos os aerogéis relatados no artigo.