

Produção e caracterização de nanopartículas de lignina de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.*

Thaynara Silva Vieira¹; Thamirys Andrade Lopes¹; Êmilly Wakim de Almeida¹; Raquel Júlia Cipriano dos Santos; Iara Fontes Demuner¹; Angélica de Cássia Oliveira Carneiro¹.

¹ Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, Brasil – lapem@ufv.br

Resumo: A crescente demanda por polpa celulósica no mercado internacional fez com que o Brasil aumentasse a sua produção e a busca por coprodutos do processo, principalmente a partir da lignina para aplicação em outros setores. O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção e caracterização de nanopartículas de lignina de pinus e eucalipto para produção de adesivos. As nanoligninas foram produzidas pelo método mecânico, com 5 e 10 passes no moinho e caracterizadas em relação a sua composição química, elementar, numérica e em relação a sua morfologia. Houve uma tendência de redução na quantidade de lignina e carboidratos com o aumento do número de passes no moinho e foram observadas nanopartículas em aglomerados com dimensões de cerca de 200 nm e estruturas individuais em esferas, com diâmetros inferiores a 100 nm. Conclui-se que o método mecânico foi eficiente para produção das nanopartículas de lignina kraft de pinus e eucalipto.

Palavras-chave: Nanolignina, coprodutos, Pinus, Eucalipto.

Production and characterization of lignin nanoparticles from *Pinus sp.* and *Eucalyptus sp.*

Abstract: The growing demand for cellulosic pulp on the international market has led Brazil to increase its production and seek co-products from the process, mainly from lignin for application in other sectors. The objective of this work was to evaluate the production and characterization of pine and eucalyptus lignin nanoparticles for the production of adhesives. The nanolignins were produced mechanically, with 5 and 10 passes in the mill, and characterized in terms of their chemical, elemental and numerical composition and their morphology. There was a tendency to reduce in the amount of lignin and carbohydrates with more passes in the mill. Nanoparticles were observed in agglomerates around 200 nm and individual spheres with diameters under 100 nm. It is concluded that the mechanical method was efficient for the production of kraft lignin nanoparticles from pine and eucalyptus.

Keywords: Nanolignin, co-products, Pine, Eucalyptus.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior fabricante de polpa celulósica do mundo, com uma produção de 25,0 milhões de toneladas em 2023. Um aumento na produção em 11,11% foi relatado de 2022 para 2023 (IBÁ, 2023). Além disso, com o desenvolvimento das biorrefinarias tem-se buscado novas oportunidades para o aproveitamento dos resíduos gerados pela indústria (Campos e Foelkei, 2017). Nesse sentido, a conversão da lignina em

produtos de maior valor agregado, como combustível e produtos químicos, têm sido estudados (Wang *et al.*, 2023).

De acordo com o Balanço Energético Nacional (Ben, 2020), as indústrias de celulose e papel do Brasil geraram cerca de 22,8 milhões de toneladas de licor negro em 2019. A forma mais comum de aproveitamento desse licor é o processo de queima, devido à sua alta concentração de lignina, que são principalmente compostas por carbono, possuindo alto poder calorífico. No entanto, essa macromolécula pode ser utilizada para outras aplicações devido algumas vantagens como estrutura fenólica, estabilidade térmica e a presença de diferentes grupamentos químicos, mas precisam ter sua reatividade e heterogeneidade melhoradas (Ferreira, 2017).

Nesse sentido, as matérias-primas em escala nanométrica surgem como alternativa, uma vez que os nanomateriais possuem propriedades melhores quando comparados aos materiais que lhe deram origem, tais como, maior rigidez e resistência mecânica, grande área superficial, alta reatividade, melhor dispersividade e baixa abrasividade (Borges *et al.*, 2010). De acordo com Clausen *et al.* (2010) e Lopes (2022), uma das principais vantagens de utilizar partículas em escala nanométrica é sua maior área de superfície e o potencial de melhorar as propriedades dos materiais com os quais interagem. Diversas nanopartículas estão sendo testadas, como celulose nanocristalina (Mesquita, 2017; Ferreira, 2017), celulose nanofibrilada (Kwon *et al.*, 2015) e nanoargilas (Reis, 2018).

A lignina kraft, proveniente do licor negro, emerge como uma variante dentre novos materiais a serem tratados em escala nanométrica, uma vez que a sua aplicação permite a fabricação ou modificação de produtos como embalagens e aditivos para alimentos, protetores solares e agentes impregnantes para roupas e madeiras (Beisl *et al.*, 2017), formação de nanocápsulas para transporte de princípios ativos e estabilizantes em cosméticos e produtos farmacêuticos (Frangville *et al.*, 2012; Sipponen *et al.*, 2019) e nos adesivos à base de ureia-formaldeído (Lopes, 2022). Logo, o objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar nanolignina kraft de pinus e eucalipto para produção de adesivos para madeira.



2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização das ligninas e nanoligninas kraft

Foram utilizadas ligninas kraft de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* em forma de pó, oriundo de uma fábrica de polpa celulósica, obtidas a partir do licor negro gerado durante o processo de polpação da celulose.

As nanoligninas kraft de *Eucalyptus sp.* e *Pinus sp.* foram produzidas mecanicamente usando o moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 com rotação de 1500 rpm. Inicialmente, foi determinado o teor absolutamente seco (AS). Posteriormente, foram preparadas as suspensões de lignina de eucalipto e pinus, com consistência de 5% m/v. Para o processo de produção das nanopartículas foi utilizada uma distância entre os discos do moinho de 100 µm, conforme descrito por Wang *et al.* (2012).

Para cada tipo de lignina, foram avaliados dois tratamentos, indicados pelo número de vezes que o material foi submetido ao moinho, ou seja, 5 e 10 vezes. A produção das nanoligninas levou cerca de 45 minutos para 5 passagens e 90 minutos para 10 passagens.

2.2 Descrição das análises

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para examinar a morfologia das ligninas kraft, utilizando o microscópio eletrônico de varredura - JEOL - JSM6010 LA. Já a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada para examinar a morfologia das nanoligninas kraft através do microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 109. O diâmetro médio das partículas e nanopartículas foram estabelecidos por meio de análise de imagem digital.

O teor de lignina insolúvel, em meio ácido, foi medido utilizando o método Klason, conforme a norma Tappi T222 om-98 (1998) adaptada por Gomide e Demuner (1986). Já o teor de lignina solúvel foi determinado utilizando o filtrado da hidrólise ácida adquirido no método Klason e analisado por espectroscopia na região ultravioleta (Goldschimid, 1971).

A caracterização elementar foi conduzida usando o equipamento CHNS-O modelo LECO, utilizando 2,5 mg de material com uma granulometria inferior a 200 mesh. Os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram obtidos pelo módulo TruSpec CHNS Micro, enquanto o teor de oxigênio foi medido pelo módulo TruSpec Oxygen Add-On. O teor de cinzas foi determinado conforme a especificação Tappi T211 om-97 (1998).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das propriedades das ligninas e nanoligninas de pinus e eucalipto estão apresentados na Tabela 1.

Para as propriedades lignina solúvel, lignina insolúvel, lignina total, teor de cinzas e para os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio (composição elementar) a análise de variância indicou interação significativa entre o tipo de lignina e o número de passes pelo moinho, sendo necessário o desdobramento das interações.

Para o teor de enxofre (composição elementar) não houve efeito significativo do tratamento, sendo 2,09 e 1,97% os valores do teor de enxofre da lignina de pinus e eucalipto, respectivamente.

Tabela 1. Valores médios de composição química estrutural e elementar das ligninas (0) nanoligninas (5 e 10) de pinus e eucalipto

PROPRIEDADES	Espécie						
	Pinus			Eucalipto			
	Número de passes no moinho						
	0	5	10	0	5	10	
Lignina solúvel (%)	1,16 aB	1,99 aA	1,03 aB	8,43 bA	10,61 bB	8,66 bA	
Lignina insolúvel (%)	94,82 aA	91,82 aB	91,67 aB	88,46 bA	84,72 bC	86,99 bB	
Lignina total (%)	95,98 aA	93,81 aB	92,70 aC	96,89 bA	95,53 bB	95,64 bB	
Arabinanas (%)	0,6 aA	0,2 B	0,2 B	0,1 bA	ND	ND	
Galactanas (%)	1,1 aA	0,56 aB	0,55 aB	0,2 bA	0,1 bA	0,12 bA	
Glicanas (%)	1,4 aA	0,9 aB	0,8 aB	0,4 bA	0,21 bB	0,19 bB	
Xilanas (%)	0,8 aA	0,5 bB	0,4 bB	1,2 bA	0,71 aB	0,69 aB	
Mananas (%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Teor de cinzas (%)	2,37 aC	2,51 aB	2,72 aA	0,32 bB	0,65 bA	0,69 bA	
Composição elementar (%)	C	67,2 aA	64,9 aC	66,0 aB	61,30 bB	60,30 bC	62,00 bA
	N	0,21aA	0,18 aB	0,17 aB	0,12 bB	0,17 bA	0,14 bB
	H	4,6 aA	4,55 aA	4,62 aA	5,71 bA	4,48 bB	4,75 bB
	O	29,10 aA	29,00 aA	28,90 aA	25,00 bA	25,20 bA	24,90 bA

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para um mesmo número de passes pelo moinho e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). *ND – não detectado

Ao converter lignina para nanolignina, observa-se que os valores de lignina total foram reduzidos, principalmente para o gênero *Pinus*. Além disso, observou redução nos teores de carboidratos com a conversão de lignina para nanolignina.

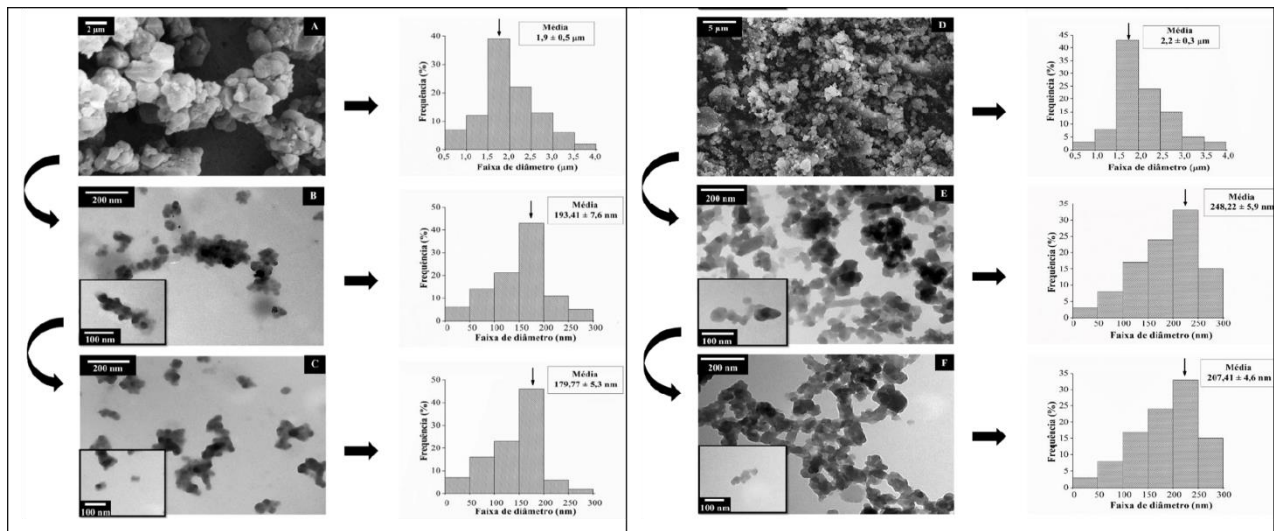
As ligninas/nanoligninas kraft de eucalipto apresentam teores menores de lignina insolúvel em comparação com as de *pinus*, sugerindo que são menos condensadas e, portanto, mais acessível pelos reagentes durante modificações químicas.

Observa-se também que os valores de composição química elementar adquiridos para as nanoligninas de *pinus* e eucalipto não obtiveram alterações significativas quando comparado aos valores de lignina kraft obtidas das mesmas espécies, evidenciando que o processamento mecânico, não causou modificações drásticas das ligninas, resultado semelhante ao obtido por Huang *et al.* (2019).

As imagens obtidas por MEV e MET ilustram a diminuição de tamanho das partículas de lignina de *pinus* e eucalipto. Conforme as micrografias de MEV, as partículas exibem formato irregular e uma ampla distribuição de tamanho, estando em uma escala micrométrica. Trabalhos anteriores de Podkościelna *et al.* (2015) e Lopes *et al.* (2017) observaram irregularidades e tamanhos variados em suas análises de nanopartículas incluindo estruturas menores irregulares aderidas.

Ao analisar as imagens de MET, foi observado algumas estruturas isoladas em escala nanométrica, com diâmetros inferiores a 100 nm, predominantemente em formato esférico para ambos os tipos de nanolignina. No entanto, a maioria das nanopartículas é observada em aglomerados com várias formas, com diâmetros em torno de 200 nm. Lievonen *et al.* (2016), sugerem que essa tendência de aglomeração ocorre devido à grande área superficial das nanopartículas, que, se ligam entre si para alcançar estabilidade.

Figura 1: Micrografias de MEV e MET das ligninas e nanoligninas de eucalipto e *pinus*: A e MEV das partículas de lignina de eucalipto (A) e *pinus* (D), MET nanoligninas de eucalipto (B) e *pinus* (E); MET nanoligninas de eucalipto (C) e *pinus* (F), após 10 passes no moinho e suas respectivas frequências de diâmetro



4. CONCLUSÃO

- O método mecânico de moinho SuperMassColloider foi funcional para produção das nanopartículas de lignina kraft de pinus e eucalipto.
- Houve tendência de redução da quantidade de lignina e carboidratos com o aumento do número de passes no moinho.
- Nanopartículas, de maneira geral, foram observadas em aglomerados com dimensões de cerca de 200 nm. Algumas estruturas individuais assumiram uma forma predominantemente esférica, com diâmetros inferiores a 100 nm.
- As lignina produzidas podem ser utilizadas para produção de adesivos para colagem da madeira, por possuírem melhores propriedades que a lignina kraft convencional

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), à Fundação de Amparo à pesquisas de Minas Gerais (FAPEMIG), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), à Fundação de Coordenadora de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico Tecnológico (CNPq), à Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação (EMBRAPPII) e à Fundação Arthur Bernardes (FUNARBE) pelo apoio e pelas contribuições.

6. REFERÊNCIAS

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2019: **Ano base 2018** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2019.

BEISL, Stefan; MILTNER, Ângela; FRIEDL, Anton. Lignina de tamanho micro a nano: métodos de produção. **Revista Internacional de Ciências Moleculares**, v. 18, n. 6, pág. 1244, 2017.

BORGES, A. C.; BOURBAN, P. E.; PIOLETTI, D. P.; MÅNSON, J. A. Curing kinetics and mechanical properties of a composite hydrogel for the replacement of the nucleus pulposus. **Composites science and technology**, v. 70, n. 13, p. 1847-1853, 2010.

Campos, E. S., & Foelkel, C. (2016). **A evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil**. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil.

CLAUSEN, C. A.; GREEN III, F.; NAMI KARTAL, S. Weatherability and Leach Resistance of Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. **Nanoscale Research Letters**, v.5, p. 1464–1467, 2010.

FRANGVILLE, Camille et al. Fabricação de nanopartículas de lignina ambientalmente biodegradáveis. **ChemPhysChem**, v. 18, pág. 4235-4243, 2012.

FERREIRA, J. C. Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. (Ed.). **Lignin Chemistry and Applications**. Elsevier, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório anual 2023**. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>>. Acesso em: 23 abril. 2024

KWON, J. H.; LEE, S. H.; AYRILMIS, N.; HAN, T. H. Tensile shear strength of wood bonded with urea–formaldehyde with different amounts of microfibrillated cellulose. **International journal of Adhesion and Adhesives**, v. 60, p. 88-91, 2015.

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**, v. 18, n. 5, p. 1416-1422, 2016.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR. 2018.

LOPES, M. S.; CARNEIRO, M. E.; DE ANDRADE, A. S.; POTULSKI, D. C. Hidrólise ácida para produção de nano lignina em pó. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 1, n. 1, p. 41-47, 2017.

LOPES, T. A. **Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira**. 2022. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. 2022.

MESQUITA, R. G. A. **The use of lignocellulosic byproducts and cellulose nanocrystals within particleboard production**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Departamento de Ciências Florestais. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

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

PODKOŚCIELNA, B.; SOBIESIAK, M.; ZHAO, Y.; GAWDZIK, B.; SEVASTYANOVA, O. Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. **Holzforschung**, v. 69, n. 6, p. 769-776, 2015.

REIS, M. F. C. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

SILVA, L.C.L.; LIMA, F.O.; CHAHUD, E.; CHRISTOFORO, AL.; LAHR, F.A.R.; FAVARIM, H.R.; CAMPOS, C.I. Influência da adição de nanopartículas de AL₂O₃ e CUO nas propriedades físicas de painéis particulados de madeira. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.5, p. 52535-52543, 2021.

SIPPONEN, Mika Henrikki et al. Lignina para sistemas transportadores em nano e microescala: aplicações, tendências e desafios. **ChemSusChem**, v. 10, pág. 2039-2054, 2019.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; & MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, 2012.

WANG, X.; LENG, W.; NAYANATHARA, R. M. O.; MILSTED, D.; EBERHARDT, T. L.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. Recent advances in transforming agricultural biorefinery lignins into value-added products. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, 2023.

YEARLA, S. R.; PADMASREE, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 4, p. 289-302, 2016.