



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA DE SABUGO DE MILHO  
COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÃO *PICKERING* DO TIPO  
ÓLEO/ÁGUA**

Arielle Joice Fonseca Lopes

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano De Santana Souza

Coorientador: Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha

Outubro de 2023

Natal- RN

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**USO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA DE SABUGO DE MILHO  
COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÃO *PICKERING* DO TIPO  
ÓLEO/ÁGUA**

Arielle Joice Fonseca Lopes

Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte, como parte dos requisitos para  
obtenção do conceito.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Horácio Nicolas Solimo - - Engenharia Química -  
EQ - CT

Lopes, Arielle Joice Fonseca.

Uso de nanopartículas de lignina de sabugo de milho como estabilizante de emulsão pickering do tipo óleo/água / Arielle Joice Fonseca Lopes. - Natal: UFRN, 2023.

74f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza.

Coorientação: Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha.

1. Lignina - dissertação. 2. Nanopartículas - dissertação. 3. NanoEmulsão Pickering - dissertação. I. Souza, Domingos Fabiano de Santana. II. Padilha, Carlos Eduardo de Araújo. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 542.9

ARIELLE JOICE FONSECA LOPES

USO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA DE SABUGO DE MILHO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÃO *PICKERING* DO TIPO ÓLEO/ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza e coorientação do Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha.

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_

---

Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Orientador – UFRN

---

Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha

Coorientador – UFRN

---

Dr. Jackson Araujo De Oliveira

Membro interno

---

Dr. Anderson Alles de Jesus

Membro externo

## **Agradecimentos**

Agradeço inicialmente a Deus, pois sem ele não sei nada. Também agradeço a minha família, minhas irmãs: Bruna e Denise. E aos meus pais. Sou grata ao programa de pós-graduação de engenharia química e aos laboratórios LEB e LEAFT. Agradeço a Capes e a CNPQ que tornam as pesquisas possíveis. Também agradeço ao meu coorientador e meu orientador e todos os professores que me ajudaram nessa jornada.

**Lopes, Arielle Joice Fonseca:** uso de nanopartículas de lignina do sabugo de milho como estabilizante de emulsão *Pickering* do tipo óleo/água. Dissertação de mestrado, UFRN, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Coorientador: Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha

---

**RESUMO:** A biomassa vegetal possui três principais componentes estruturais: celulose, hemicelulose e lignina. Produtos à base de celulose são amplamente consumidos pela população, desde embalagens, até aparatos para armazenamento de energia, enquanto a hemicelulose é utilizada na obtenção de solventes industriais, como o furfural. A lignina tem sido aplicada para obtenção de calor e eletricidade em usinas de papel e celulose. Contudo, é estimado que a energia advinda de 15%-30% da lignina Kraft, a principal lignina técnica, é suficiente para manter o funcionamento das plantas industriais de papel e celulose, de modo que há excedente do biopolímero. Assim, o aprimoramento da lignina e o desenvolvimento de novas aplicações têm se mostrado como um campo de pesquisas em expansão. Nesse contexto, o presente trabalho visa agregar valor à lignina, particularmente na função de estabilizante. O estudo investiga o desempenho de nanopartículas de lignina como estabilizantes de emulsões *Pickering* do tipo óleo-água e formação de microcápsulas de policaprolactona. Para tanto, foi utilizada a lignina do sabugo de milho, obtida via extração alcalina. Para melhorar as propriedades emulsificantes do composto, foram realizadas reações químicas de oxidação e acetilação, além da adição de surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), de forma a obter quatro tipos diferentes de lignina. Além disso, as emulsões *Pickering* foram preparadas com diferentes concentrações de nanopartículas de lignina e utilizando diferentes líquidos hidrofóbicos: óleo de milho, tolueno e n-octanol, de forma a avaliar tanto o desempenho da lignina, como a estabilidade dos diferentes sistemas. As emulsões com maior concentração de lignina demonstraram ser mais estáveis, motivo pelo qual foram usadas na constituição das microcápsulas de PCL. Inicialmente, foram realizados ensaios para caracterizar as ligninas, tais como seu perfil UV, espectros FTIR e Termogravimetria. Os resultados desses ensaios, apoiados na literatura, indicam a ocorrência das modificações químicas esperadas, observadas por alterações no perfil das ligninas oxidada, acetilada e com SDS, em comparação com a lignina não modificada. Em seguida, para avaliar o

desempenho das nanopartículas de ligninas, mediu-se o potencial zeta e a polidispersividade das ligninas oxidadas, acetiladas e com adição de SDS, bem como o tamanho das partículas após a modificação. Os resultados demonstram que as ligninas modificadas, em geral, possuem um potencial zeta maior em módulo do que a não modificada, já que esta apresentou um potencial de 0.18 e as demais de -2.13, -20.44 e 0.9. Um aumento semelhante foi observado na polidispersividade, que apresentara valores de 38.3 % na lignina não modificada, de 41.1% na acetilada, de 94.65% na lignina com SDS e de 30.3% na oxidada, que foi uma exceção à tendência de aumento e apresentou valores em comparação a lignina não modificada. Quanto ao tamanho, houve aumento no tamanho das ligninas modificadas, o que não era esperado e pode ter derivado de uma aglomeração das partículas. Após a análise das emulsões Pickering, os resultados mostram que, em geral, quanto maior a concentração de lignina, maior o índice de emulsificação e menor o diâmetro das gotículas das emulsões, o que converge para uma alta eficiência do biopolímero na estabilização dos sistemas. Além disso, quanto aos sistemas, o tolueno teve melhor desempenho nos índices de emulsificação, seguido pelo óleo de milho e pelo n-octanol. Comparando os tipos de ligninas, verificou-se que as acetilada e com surfactante obtiveram índices de emulsificação superiores e diâmetros consideravelmente menores das partículas em comparação com as ligninas oxidada e não modificada, cujos diâmetros alcançaram o dobro do diâmetro da lignina acetilada e com SDS, nas mesmas condições. Em relação às microcápsulas de PCL, apenas com a lignina acetilada de 1 g/L houve precipitação. A somatória dos resultados convergem para a conclusão de que a lignina tem propriedades tais que favorecem sua utilização como surfactante e, em especial, possibilitam a formação de microcápsulas biodegradáveis. Por fim, deixa-se aberto um campo de possibilidades para futuros trabalhos capazes de desenvolver usos e aplicações de microcápsulas formadas a partir da lignina.

**Palavras-chave:** Lignina. Nanopartículas. Emulsão *Pickering*.

**Lopes, Arielle Joice Fonseca:** use of corncob lignin nanoparticles as a stabilizer for Pickering oil/water emulsions. Master's thesis, UFRN, Postgraduate Program in Chemical Engineering. Area of concentration: Chemical Engineering.

Supervisor: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Co-supervisor: Dr. Carlos Eduardo de Araújo Padilha

---

**ABSTRACT:** Plant biomass has three main structural components: cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose-based products are widely consumed by the population, from packaging, fuels to energy storage devices, while hemicellulose is used to obtain industrial solvents, such as furfural. Lignin has been applied to obtain heat and electricity in pulp and paper mills. However, it is estimated that the recommended energy of 15%-30% of Kraft lignin, the main lignin technique, is sufficient to maintain the operation of industrial pulp and paper plants, so there is a surplus of the biopolymer. Thus, the improvement of lignin and the development of new applications have been shown to be an expanding field of research. In this context, the present work aims to add value to lignin, particularly as a stabilizer. The study investigates the performance of lignin nanoparticles as stabilizers of Pickering oil-water emulsions and the formation of PCL microcapsules. To this end, corn cob lignin, obtained through alkaline removal, was used. To improve the emulsifying properties of the compound, chemical oxidation and acetylation reactions were carried out, in addition to the addition of sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactant, in order to obtain four different types of lignin. Furthermore, Pickering emulsions were prepared with different concentrations of lignin nanoparticles and using different hydrophobic liquids: corn oil, toluene and n-octanol, in order to evaluate both the performance of the lignin and the stability of the different systems. Lignins with higher concentrations are more beneficial, which is why they were included in the PCL microcapsules. Initially, tests were carried out to characterize the lignins, such as their UV profile, FTIR spectra and thermogravimetry. The results of these tests, supported by the literature, indicate the occurrence of the expected chemical modifications, observed by changes in the profile of oxidized, acetylated and SDS lignins, compared to unmodified lignin. Then, to evaluate the performance of lignin nanoparticles, the average zeta potential and polydispersity of oxidized, acetylated and SDS-added lignins, as well as the particle size after modification. The results demonstrate that modified lignins, in general, have a higher zeta potential in modulus than the unmodified one, as the latter presented a potential of 0.18 and the others of -2.13, -20.44 and 0.9. A similar increase was observed in polydispersity, which presented a rate of 38.3% in unmodified lignin, 41.1% in acetylated lignin, 94.65% in lignin with SDS and 30.3% in oxidized lignin, which was an exception to the increasing trend and presented values in comparison with unmodified lignin. Regarding size, there was an increase in the size of the modified lignins, which was not expected and may have resulted from particle agglomeration. After analyzing the Pickering emulsions, the results show that, in general, the higher the lignin concentration, the higher the emulsification index, the smaller the diameter of the emulsion droplets, which converge to a high efficiency of the biopolymer in stabilizing the systems. Furthermore, regarding the systems, toluene had the

best performance in emulsification rates, followed by corn oil and n-octanol. Comparing the types of lignins, it was found that the acetylated and surfactant lignins obtained higher emulsification rates and considerably smaller particle diameters compared to the oxidized and unmodified lignins, whose diameters reached twice the diameter of the acetylated lignin and with SDS, under the same conditions. In relation to PCL microcapsules, only 1 g/L of the acetylated lignin presented. The sum of the results converges to the conclusion that lignin has properties that favor its use as a surfactant and, in particular, enable the formation of biodegradable microcapsules, leaving open a field of possibilities for future work capable of developing uses and applications of microcapsules formed from lignin.

**Keyword:** Lignin. Nanoparticles. Pickering emulsion.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Objetivos.....	13
2.1 - Geral.....	13
2.2 - Específicos.....	13
3. Revisão bibliográfica.....	14
3.1 - Lignina.....	14
3.2 - Extração da lignina.....	19
3.3 - Modificação da lignina.....	22
3.4 - Nanopartículas de lignina.....	24
3.5 - Emulsão.....	28
4. Materiais e métodos.....	30
4.1 - Materiais.....	30
4.2 -Pré-tratamento de recuperação.....	30
4.3- Modificação da lignina.....	31
4.4 - Formação da Emulsão Pickering .....	33
4.5 Caracterização química.....	34
4.6 MEV.....	34
5. Resultados.....	36
5.1 Perfil UV.....	36
5.2 - Caracterização química FTIR.....	37
5.3 TG e DTG.....	40
5.4 - Diâmetro das partículas de lignina e potencial zeta.....	43
5.6 - Índice de emulsificação.....	49
5.7 Tamanho de gotícula.....	52
5.8 Microencapsulamento.....	54
8. Anexos.....	67

## Lista de Figuras

Figura 3.1.1 - Componentes da parede celular de uma planta (Fonte: DICK, 2014).....	14
Figura 3.1.2 - Polimerização para formar a lignina (Fonte: WENG & CHAPLPLE, 201)..	17
Figura 3.1.3 - Ligações encontradas na lignina (Fonte: KRAMER, 2021).....	18
Figura 3.2.1 - Fluxograma da extração da lignina kraft.....	21
Figura 3.4.1 - Processo da lignina para a formação de nanopartículas (Fonte: ZHANG et al., 2021).....	26
Figura 3.4.2 - Adição de SDS a lignina (Fonte: PANG, 2017).....	27
Figura 3.5.1 - Tipos de emulsões (Fonte: NOUR, 2018).....	28
Figura 4.2.1 - Fluxograma da extração da lignina.....	31
Figura 4.3.1 - Processo de oxidação da lignina.....	32
Figura 4.3.2 - Processo de acetilação.....	33
Figura 4.6.1 - Fluxograma da formação de microcápsulas.....	35
Figura 5.1.1 - Caracterização química Perfil UV, da ligninas não modificadas, acetiladas e oxidadas.....	36
Figura 5.2.1 - Perfil de FTIR (A) lignina alcalina não-modificada, (B) oxidada, (C) acetilada.....	38
Figura 5.2.2 - FTIR (A)lignina alcalina não-modificada, (B) lignina surfactante.....	40
Figura 5.4.1 - Distribuição do tamanho das partículas de lignina: A) Não modificada, B) oxidada, C) Acetilada e D) com adição de SDS.....	46
Figura 5.5.1 - Mistura de água com tolueno estabilizado por diferentes ligninas. a)lignina não modificada, b)lignina oxidada. c) lignina acetilada. d) lignina com SDS.....	47
Figura 5.6.1 - Índice de emulsificação das ligninas em sistemas de (A) tolueno, (B) n-octanol e (C) óleo de milho.....	49
Figura 5.7.1 - Gotículas da solução tolueno/água para as ligninas: A) Não modificado; B) Oxidada; C) Acetilada; D) Surfactante SDS.....	52
Figura 5.7.2 - Diâmetro das gotículas da emulsão água/tolueno para diversos os tipos de lignina em diferentes concentrações A) 0,5 g/L, B) 1 g/L, C) 2g/L. As ligninas preparadas são: lignina alcalina não-modificada, oxidada, acetilada e com adição de SDS.....	53
Figura 5.8.2- Microcápsulas vistas com um microscópio óptico com concentração de 2g/L. A) Não modificada, B) oxidada, C) Acetilada, D)Com SDS.....	56
Figura 8.1 - Solução aquosa com óleo de milho, estabilizado por diferentes ligninas: a)lignina não modificada, b)lignina oxidada, c) lignina com surfactante, d) lignina acetilada.....	67
Figura 8.2 - Mistura aquosa de n-octanol estabilizado por diferentes ligninas: a)lignina não modificada, b)lignina oxidada, c) lignina com surfactante, d) lignina acetilada.....	68

Figura 8.3- sistema n-octanol/água para ligninas: A) Não modificado; B) oxidada; C) acetilada; D) surfactante.....	69
Figura 8.4- sistema óleo de milho/água para ligninas: A) Não modificado; B) oxidada; C) acetilada; D) surfactante.....	70
Figura 8.6 - Diâmetro das gotículas da emulsão água/n-octanol para diversos tipos de lignina. A) 0,5 g/L, B) 1 g/L, C) 2g/L.....	72

## **Lista de Tabelas**

Tabela 3.1.1 - Composição de lignocelulose em diversos compostos.....	15
Tabela 3.1.2 - Porcentagem dos componentes da lignina extraída por diferentes métodos de extração.....	16
Tabela 3.1.3 - Valores encontrados entre as ligações de maior abundância segundo estudos de Kramer (2021).....	19
Tabela 5.4.1- Diâmetro das partículas e potencial zeta.....	44

# 1. Introdução

Os problemas ambientais causados pelas emissões de poluentes tornam ávida a procura por recursos renováveis. Nesse contexto, fontes de energia alternativas, como a biomassa, têm ganhado espaço. A biomassa pode ser definida como uma fonte de carbono fixa encontrada principalmente em plantas e utilizada na obtenção de energia, alimentos, madeira e na indústria química, como ocorre nas refinarias (GIRISUTA, 2017).

Dentre os diversos polímeros presentes na biomassa, três merecem destaque: a celulose, a hemicelulose e a lignina. A composição de cada um desses componentes varia de acordo com a fonte de biomassa, porém, é possível estimar uma porcentagem aproximada dos principais constituintes. A celulose é o polímero mais abundante, composto por 38-50% da biomassa, seguida pela hemicelulose com um percentual que varia de 23-32%. Por fim, a lignina se destaca como componente significativo, representando 15-25% da biomassa (GIRISUTA, 2017).

A lignina desempenha um papel estrutural na biomassa, conferindo rigidez e resistência aos tecidos vegetais. Do ponto de vista químico, pode ser definida como um polímero complexo e tridimensional, ou seja, as ligações entre as macromoléculas ocorrem em todas as direções do espaço, o que confere rigidez à sua estrutura (GIRISUTA, 2017). O termo foi introduzido em 1838 por Anselme Payen, porém a constituição química da lignina permaneceu desconhecida por muitos anos. Apenas em meados no século XX, o caráter aromático da substância foi comprovado. Atualmente, sabe-se que a lignina é, em grande parte, constituída por unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono. Sua estrutura química confere propriedades únicas e versáteis, tornando-a um componente importante na biomassa lignocelulósca (DOS SANTOS, 2001).

A lignina possui diversas aplicações industriais devido às suas propriedades físicas e químicas. Os usos de cada lignina variam de acordo com a composição e os grupos funcionais presentes em sua estrutura. Ela é amplamente utilizada como matéria-prima para a produção de resinas fenólicas, aditivos em concreto e cimento, dispersantes, espessantes, além de encontrar uso na fabricação de produtos cerâmicos, pesticidas e na química fina. Além disso, a lignina pode ser empregada como surfactante natural, substituindo surfactantes sintéticos em várias aplicações industriais, devido às suas propriedades surfactantes e sua natureza ecologicamente correta (KOMURA, 2015).

Os surfactantes são substâncias que interagem na interface de duas fases, possuindo uma cadeia hidrofóbica e outra hidrofílica, e são classificados em não-iônicos, aniônicos, catiônicos e anfóteros. Eles desempenham um papel fundamental na estabilização de emulsões e dispersão de substâncias não miscíveis. Um exemplo de surfactante amplamente utilizado é o lignosulfonato, que, além de suas propriedades surfactantes, também apresenta características físicas que o tornam adequado para outras aplicações, como estabilização de suspensões coloidais, formulação de colas e aditivos em alimentos, entre outros (KOMURA, 2015; ALWADANI & FATEHI, 2018). A versatilidade do lignosulfonato o torna uma alternativa interessante na indústria, proporcionando benefícios tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental.

Outra perspectiva promissora para a utilização da lignina é a produção de nanopartículas. As nanopartículas de lignina servem como estabilizadores de emulsões por impedimento estérico. As emulsões são uma mistura de substâncias não miscíveis e, quando estabilizadas por partículas sólidas, como as nanopartículas de lignina, são denominadas “emulsões Pickering”. Essas emulsões têm despertado grande interesse devido à sua notável estabilidade, capacidade de encapsulação de ingredientes ativos e potencial para aplicações em diversos setores industriais, incluindo alimentos, cosméticos, tintas e revestimentos. Assim, a lignina desempenha um papel essencial como estabilizador nessas emulsões, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos materiais e produtos de alta performance. Nesse sentido, esse trabalho busca a modificação da lignina como forma de melhorar suas propriedades e usos em emulsões *Pickering*.

## 2. Objetivos

### 2.1 - Geral

Avaliar como modificações químicas sobre a lignina alcalina de sabugo de milho podem afetar o seu papel como estabilizador de emulsão *Pickering*.

### 2.2 - Específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar como reações de oxidação e acetilação da lignina podem afetar as propriedades da nanopartícula e seu desempenho como estabilizante;
- Avaliar alterações de propriedades das nanopartículas de lignina de sabugo após contato com o surfactante dodecil sulfato de sódio;
- Investigar a relação entre dosagem e estabilidade dos sistemas do tipo óleo-água, incluindo sistemas óleo de milho/água, tolueno/água e n-octanol/água;
- Avaliar a capacidade de nanopartículas de lignina de sabugo não-oxidada, oxidada, acetilada e com surfactantes no preparo de microcápsulas ocas de policaprolactona via precipitação.

## 3. Revisão bibliográfica

### 3.1 - Lignina

A lignina - derivado do latim *lignum*, que significa madeira - é o terceiro componente mais importante encontrado em vegetais. Nas plantas, a lignina participa da parede celular, em associação com a celulose e a hemicelulose. Sua função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência.

A lignina é formada apenas em plantas vasculares ou traqueófitas, nas quais desenvolve tecidos especializados em funções como transporte de soluções aquosas e suporte mecânico. Assim, é fundamental para o transporte de nutrientes, já que, ao conferir rigidez, impermeabilidade e resistência, protege os componentes vasculares para que sejam capazes de suportar a pressão negativa no processo de transpiração. Na Figura 3.1.1, é possível observar como a lignina se organiza na matriz lignocelulósica da parede celular de uma planta. A associação em rede da lignina com a hemicelulose é chamada de complexo lignina-carboidratos (LOPES, 2022).

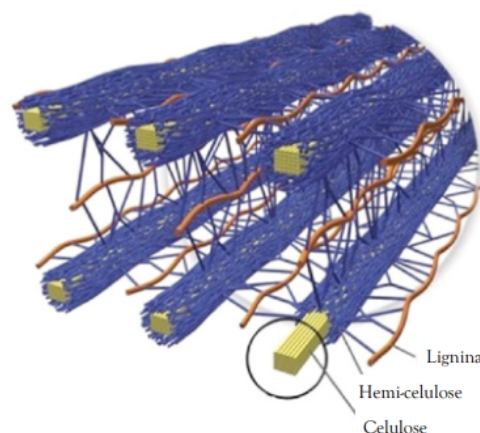


Figura 3.1.1 - Componentes da parede celular de uma planta (Fonte: DICK, 2014).

A lignina é um polímero de grande cadeia molecular, classificado como fenólico, amorfo e ramificado. As proporções dos componentes variam com a espécie, as estruturas vegetais e

ainda, nas camadas, já que a própria composição da lignina sofre variação significativa a depender desses fatores. Na Tabela 3.1.1, é possível observar como a porcentagem de lignina varia de acordo com a fonte, ou seja, a parte e natureza do vegetal de onde foi extraída.

Tabela 3.1.1 - Composição de lignocelulose em diversos compostos.

<b>Biomassa Lignocelulósica</b>	<b>% Celulose</b>	<b>%Hemicelulose</b>	<b>% Lignina</b>
<b>Palha da cana</b>	40-44	30-32	22-25
<b>Bagaço de cana</b>	32-48	19-24	23-32
<b>Madeira dura</b>	43-47	25-35	16-24
<b>Madeira mole</b>	40-44	25-29	25-32
<b>Talo de Milho</b>	35	25	35
<b>Espiga de Milho</b>	45	35	15
<b>Algodão</b>	95	2	0,3

Autor: Adaptado Salve (2020)

Além disso, a quantidade de lignina também é modificada de acordo com sua fonte. Na Tabela 3.1.2, pode-se ver as características das ligninas técnicas, os grupos funcionais, a polidispersividade e o peso molecular segundo estudos de Lopes (2022).

Tabela 3.1.2 - Porcentagem dos componentes da lignina extraída por diferentes métodos de extração.

<b>Parâmetro</b>	<b>Lignossulfonado</b>	<b>Lignina Kraft</b>	<b>Lignina Organosolv</b>
<b>Carbono (%)</b>	53	66	63
<b>Hidrogênio (%)</b>	5,4	5,8	5,5
<b>Enxofre (%)</b>	6,5	1,6	-
<b>Hidroxila fenólica (%)</b>	1,9	4,0	4,8
<b>Hidroxila alifática(%)</b>	7,5	9,5	5,0
<b>SO<sub>3</sub>H (%)</b>	16	-	-
<b>SH (%)</b>	-	3,4	-
<b>OCH<sub>3</sub> (%)</b>	12,5	14,0	19,0
<b>Polidispersividade</b>	6-8	2-4	2,4-6,4
<b>Peso Molecular (Da)</b>	400-150000	2000	700

Autor: Adaptado Lopes (2022)

A molécula da lignina é polimerizada a partir de álcoois hidroxicinâmicos: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, por meio de acoplamento radical, respectivamente denominadas referidas como lignina hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) (WENG & CHAPLPLE, 2010). A Figura 3.1.2 apresenta como os álcoois hidroxicinâmicos são organizados após polimerização oxidativa para formação da lignina.

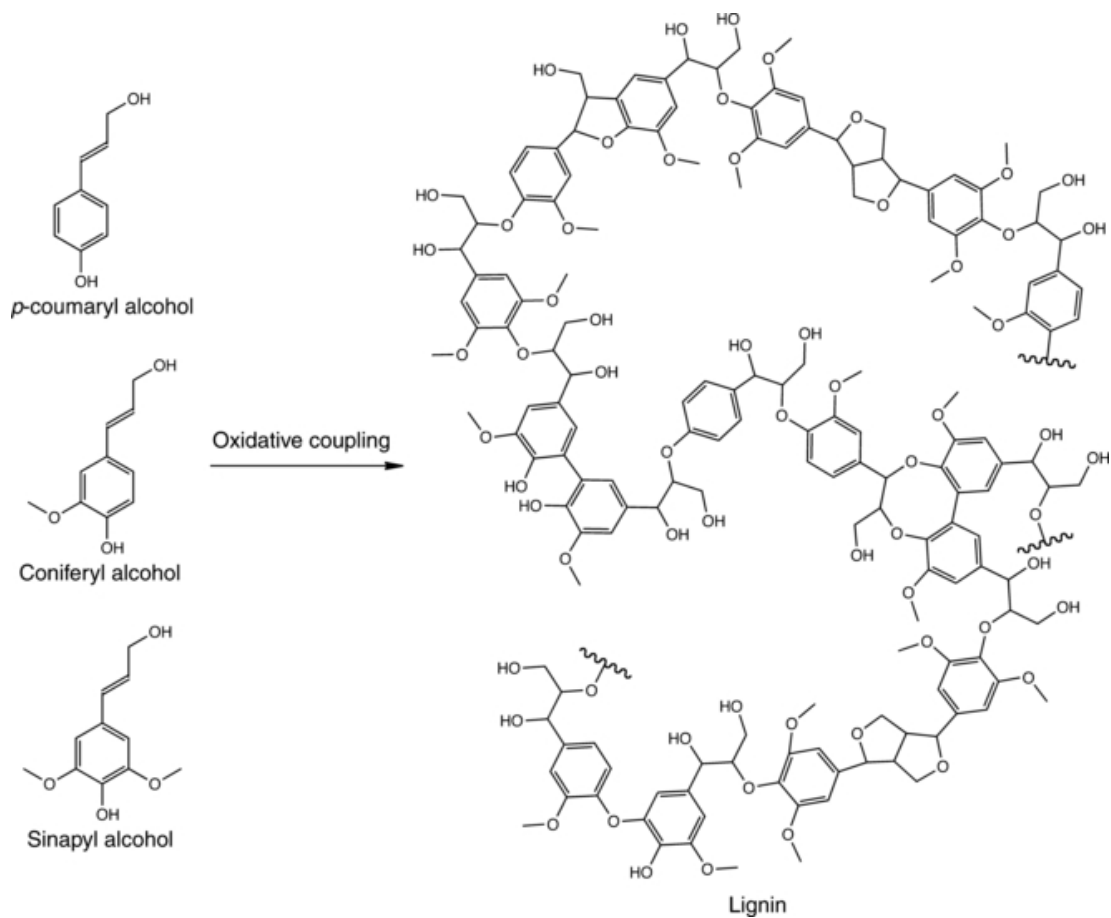


Figura 3.1.2 - Polimerização para formar a lignina (Fonte:: WENG & CHAPLPLE, 201).

Vale lembrar que os álcoois e suas propriedades variam de acordo com diferentes fontes de lignina. Marabezi (2009) explica que a lignina de coníferas é mais homogênea, contendo quase que unicamente unidades guaiacila (ligninas-G); a lignina de folhosas apresenta os grupos guaiacila e siringila em quantidade equivalente, e pouco *p*-hidroxifenila (ligninas-GS); já as ligninas de gramíneas apresentam maior quantidade de unidades *p*-hidroxifenila que as anteriores, mas ainda em proporção menor em relação às quantidades de guaiacila e siringila (ligninas-GSH).

A estrutura química da lignina e as reações ligadas a essa substância ainda não foram totalmente elucidadas, principalmente por ser um polímero muito extenso e por sofrer modificações de acordo com sua fonte e extração. Apesar disso, os conhecimentos atuais já permitem o desenho de modelos de ligninas constituídos a partir de análises funcionais e

eletroscópicas (MARABEZI, 2009). A fórmula empírica da lignina pode ser representada por  $(C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n)$ . (LOPES, 2022)

Ademais, diversos grupos funcionais podem ser identificados na molécula. Na Figura 3.1.3, destacam-se alguns tipos de ligação encontrados na lignina.

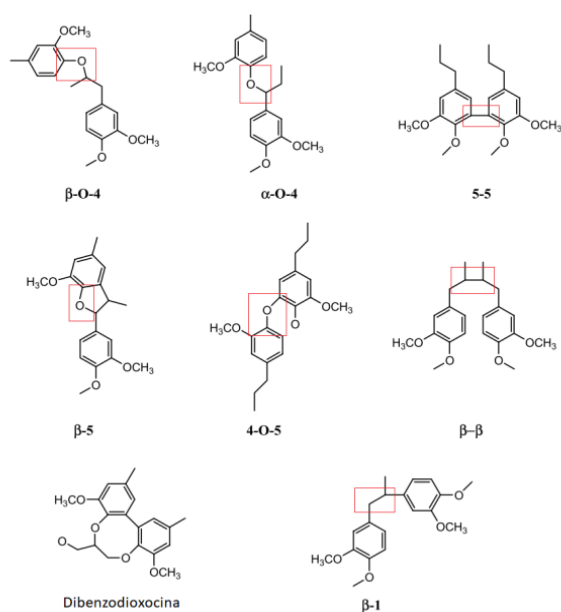


Figura 3.1.3 - Ligações encontradas na lignina (Fonte: KRAMER, 2021)

Apesar da diversidade quanto ao tipo de ligação, há prevalência significativa da ligação β-O-4. Segundo Kramer (2021) e Dos Santos (2015), a ligação mais encontrada com cerca de 50% é o β-O-4, no qual existe uma multiplicidade de ligações e elas estão mostradas na Tabela 3.1.3. Em comparação com as demais ligações, a ligação éter β-O-4 possui uma menor energia de dissociação, seguindo a ordem:  $C\beta-O < C\alpha-C\beta < C\alpha-OH < C\beta-C\gamma < C\text{aromático}-C\alpha < C\text{aromático}-O$ . Essa característica é relevante na medida em que a abundância de β-O-4 torna a estrutura da lignina mais fácil de ser alterada, e a modificação estrutural da molécula é importante estratégia para sua valorização. Isto é, a quebra leva à formação de moléculas menores e estas podem ser conduzidas para formação de derivados de maior valor agregado, como fármacos, moléculas-plataforma e compostos fenólicos em geral (KRAMER, 2021).

Tabela 3.1.3 - Valores encontrados entre as ligações de maior abundância segundo estudos de Kramer (2021).

<b>Ligação</b>	<b>Estrutura do dímero</b>	<b>Abundância</b>
<b><math>\beta</math>O4</b>	$\beta$ -Éter aromático- fenilpropano	45-50
<b><math>\alpha</math>O4</b>	$\alpha$ -Éter aromático- fenilpropano	6-8
<b><math>\beta</math>5</b>	Fenilcoumaran	9-12
<b>5-5</b>	Bifenil ou dioxocina	18-25
<b>4O5</b>	Éter difenílico	4-8
<b><math>\beta</math>1</b>	Difenil - 1,2 - propano	7-10
<b><math>\beta\beta</math></b>	Estruturas ligadas $\beta\beta$	3

Autor: Adaptado Kramer, 2021

A lignina é suscetível a diversas reações químicas, com destaque para aquelas que visam à despolimerização da macromolécula, ou seja, à fragmentação dos polímeros. Entre as reações mais comuns, encontram-se processos como craqueamento, hidrólise, oxidação/redução e pirólise, que podem ser conduzidos de diferentes maneiras: sem catalisador, com catalisador homo/heterogêneo ou por meio de eletrocatalise. Essas reações proporcionam a quebra da lignina em moléculas menores, possibilitando a sua transformação em compostos de maior valor agregado (KRAMER, 2021). Além disso, é possível realizar modificações na lignina para agregar valor, como a acetilação, oxidação e adição de surfactantes. Essas modificações têm o objetivo de melhorar as propriedades da lignina e torná-la mais adequada para determinadas aplicações.

### **3.2 - Extração da lignina**

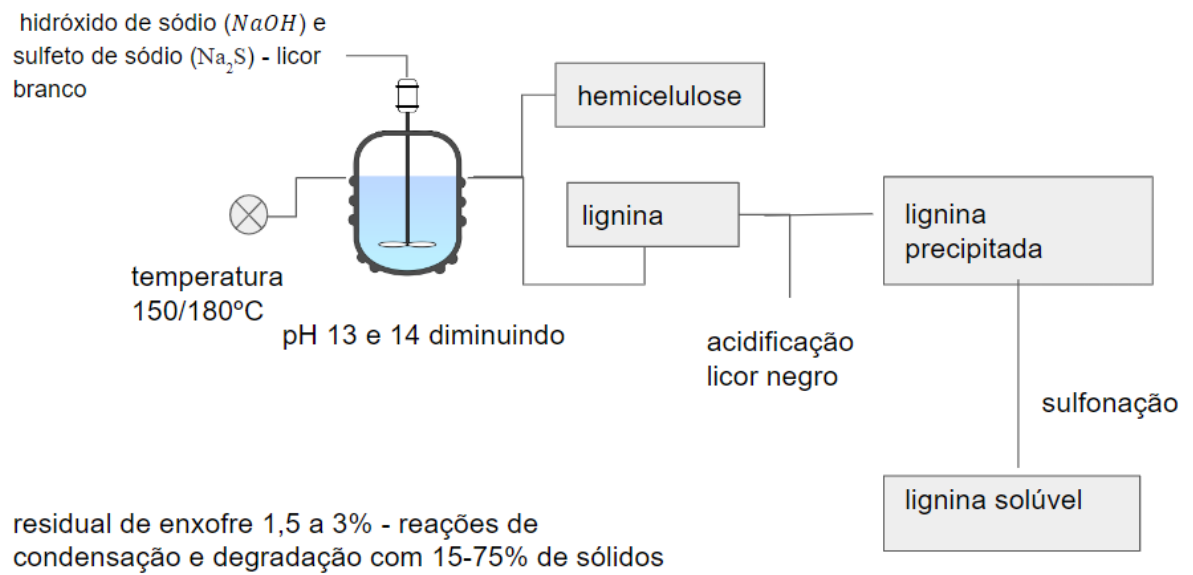
A lignina é extraída de estruturas lignocelulósicas por processos químicos, físicos e biológicos. Nesses processos, os materiais lignocelulósicos são convertidos em polímeros menores. Os métodos físicos de maneira geral, realizam a moagem da lignina. Os químicos utilizam ácidos diluídos (sulfúrico ou clorídrico) e peróxido de hidrogênio em meio alcalino.

Métodos físico-químicos utilizam catalisadores. Os biológicos, por fim, utilizam enzimas (SANTOS, 2021).

É importante considerar que, dependendo do processo utilizado, as características da lignina podem ser modificadas. A partir dos métodos de extração, tem-se, portanto, a obtenção de diferentes ligninas. Dessa forma, dentre os possíveis tipos gerados pelos processos, é possível citar a lignina *kraft*, organosolv, bem como distinguir a lignina obtida por meio de pirólise, explosão de vapor, oxidação alcalina e ácidos diluídos (SALVE, 2020; KRAMER, 2021).

A lignina *kraft* (KL) é a lignina residual oriunda do processo da fabricação de papel, ou seja, é obtida a partir dos subprodutos das indústrias da celulose. Esse tipo de lignina é frequentemente comercializada para aplicações do lignosulfonato, como dispersantes, controle de liberação, resinas e aglutinantes. Entre 2014 e 2018, houve um aumento de 150% da extração da lignina extraída pelo método *kraft*. A América do Norte e a Europa se destacam como os maiores produtores de papel e de lignina *kraft* ( GELLERSTEDT, 2015; DESSBESELL *et al.*, 2020)

O processo de extração da lignina *kraft* envolve a submissão da lignina a altas temperaturas (~150 a 180°C) e a um meio básico composto por NaOH e Na<sub>2</sub>S, conhecido como “licor branco”. Esse meio promove a separação da lignina da cadeia lignocelulósica. Em seguida, ocorre o processo de acidificação, que separa a lignina dos resíduos da solubilização, cujo conjunto é conhecido como “licor negro”. A lignina é, então, submetida à sulfonação, tornando-se solúvel em água após ter sido precipitada anteriormente. Vale ressaltar que esse processo resulta em um residual de enxofre. Por fim, o licor branco é recuperado por calcinação, enquanto o licor negro é frequentemente utilizado para queima na geração de energia. A Figura 3.2 ilustra as etapas de extração da lignina pelo método *kraft*.



O licor preto é queimado e o branco recuperado por calcinação

Figura 3.2.1 - Fluxograma da extração da lignina *kraft*.

O método de extração de lignina conhecido como lignosulfonatos utiliza uma solução aquosa de dióxido de enxofre, com adições de sódio, amônio, magnésio ou cálcio como agentes extratores. Esse processo ocorre em altas temperaturas (~120 a 180°C) e a uma taxa de pH ácida. Ocorre então a liberação de polieletrólitos aniônicos solúveis em água ( $HSO_3^-$ ), o que ocasiona a sulfonação da lignina, levando à hidrólise da lignina. A lignina resultante pode ser aplicada em estabilizadores, cola, detergente, alimentos, dentre outros. A variedade de usos ocorre em face das propriedades dos lignosulfonatos, que são compostos por uma variedade de grupos funcionais (hidroxílico fenólico, grupos carboxílicos e grupos que contém enxofre) e propriedades físico-químicas particulares (solubilidade em água, peso molecular relativamente alto, distribuição do peso molecular equilibrada e alta quantidade de cinzas). A soma dessas características fornece uma propriedade coloidal única aos lignosulfonatos (KORUMA, 2015; SALVE, 2020).

O método de extração Organosolv envolve a mistura de solventes em solução aquosa a altas temperaturas (~150 a 200°C) e pH acidificado. Os solventes utilizados podem incluir ácido acético, ácido fórmico, etanol e ácidos peroxiorgânicos (SALVE, 2020). A combinação de

solventes orgânicos e água é usada para o cozimento, resultando na separação da lignina por solubilização. A lignina obtida por esse método possui uma estrutura final com maior quantidade de hidroxilas, fenol e grupos carbonila, além de menor teor de cinzas. A lignina Organosolv tem diversas aplicações, incluindo as mesmas aplicações da lignina extraída pelo método *kraft* e a polpação, além de ser frequentemente utilizada em formulações de tintas e vernizes. A vantagem desse método é obter uma lignina menos modificada, o que a torna mais favorável em termos ambientais, seguindo uma rota do carbono e evitando a formação de sulfonados. No entanto, seu uso pode ser limitado em relação à economia (DE LA TORRE *et al.*, 2013; KORUMA, 2015).

A lignina soda é obtida por meio de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) em altas temperaturas (~160°C) e pH básico (entre 11 e 13). Essas condições propiciam a despolimerização da lignina, resultando em fragmentos de menor tamanho e peso molecular. Suas principais aplicações incluem a produção de polímeros e alimentos para animais. Na indústria de polímeros, a lignina soda é valorizada devido à sua capacidade de formar ligações cruzadas e aos grupos funcionais presentes, que possibilitam sua reatividade com outros compostos. Já na produção de alimentos para animais, a lignina soda é utilizada como ingrediente nas formulações de rações, proporcionando valor nutricional e contribuindo para a saúde e o desenvolvimento dos animais (SALVE, 2020).

Além dos métodos explorados nesta seção, existem outros processos utilizados para extração da lignina, tais como a extração por hidrólise ácida, a extração por meio de líquidos iônicos, a extração por micro-ondas e a extração por ultrassom. Essas abordagens apresentam diferentes vantagens e desafios, sendo exploradas em pesquisas recentes visando a obtenção de lignina com características diversas (KORUMA, 2015).

### **3.3 - Modificação da lignina**

A lignina possui baixa reatividade por possuir um grande número de anéis aromáticos, além disso sua estrutura amorfa a torna resistente à microrganismos, o que corrobora com sua baixa reatividade. Suas ligações éter são menos condensadas que suas ligações carbono-carbono, mais próximas entre si. Essa caracterização exerce forte influência sobre sua estabilidade (OLIVEIRA, 2015).

Existem muitos métodos para modificação da reatividade da lignina, como a fenolação, a metilação, a desmetilação, a sulfonação e a despolimerização. A partir desses métodos, é

possível obter materiais com menor fragilidade, maior solubilidade e maior reatividade. Assim, a hidroximetilação ou fenolação, por exemplo, podem ser usadas para produção de materiais como as resinas fenólicas (SALVE, 2020).

Outro método é a esterificação, cuja reação modifica o grupo hidroxila de lignina. Um caso particular de esterificação é a acetilação, que pode ocorrer tanto com o anidrido acético como com o cloreto de acetila. O anidrido acético tem alto valor comercial e produz HCl, por isso é difícil de ser trabalhado em larga escala. Ele também não tem seletividade e ocorre tanto em hidroxilas alifáticas quanto fenólicas, o que acarreta em perda do efeito antioxidante. Enquanto isso, o uso do ácido acético é valorizado por ter baixo valor comercial e produzir água como subproduto. O ácido acético modifica apenas os grupos hidroxila, mantendo o valor antioxidante, sendo, portanto, mais seletivo (DE OLIVEIRA, 2016).

Marchand (2020) fez acetilação da lignina *kraft*, foram feitas adição de antissolvente e diálise, segundo ele a diálise é mais eficiente para formação de nanopartículas, essas diferem da fonte e do método de preparo assim como do grau de acetilação. A modificação química deve aumentar o valor agregado da lignina e são realizadas nos anéis aromáticos ou grupos hidroxila alifáticos e/ou fenólicos presentes na estrutura química das ligninas.

De Oliveira (2016) e Qian (2014) afirmam que a lignina acetilada com anidrido acético bloqueia os grupos de hidroxila fenólicos, com isso objetiva reduzir a cor da lignina, Os compostos quinonametídeos e quinonas; e estruturas de halcona modificam sua cor. Com essa acetilação os grupos hidroxila hidrofílicos foram modificados em grupos éster hidrofóbicos, e a lignina acetilada obtida pode ser efetivamente dissolvida em THF. Na caracterização do FTIR, a banda do grupo hidroxila tem sua diminuição e tem a presença de grupos éster.

A lignina também pode ser modificada por processos de oxidação. Na oxidação, é possível obter aldeídos e seus ácidos correspondentes, já que os principais produtos da sua degradação são os ácidos mono e dicarboxílicos e os produtos intermediários que formam aldeídos. Na lignina, a presença de grupos hidróxi (fenólicos) favorece a degradação oxidativa. Os oxidantes, tais como nitrobenzeno, óxidos metálicos, oxigênio e peróxido de hidrogênio servem para quebrar as ligações dos anéis aromáticos da lignina (FIGUEIREDO, 2018).

De acordo com a natureza dos agentes oxidantes, a oxidação da lignina também pode ser classificada como química - utilizando agentes químicos, como peróxidos, ozônio ou outros compostos - ou enzimática - utilizando enzimas oxidativas, tais como ligninases. As diferenças

entre os dois métodos são significativas, pois, enquanto a química ocorre em condições mais controladas e, em geral, mais severas e permite modificações estruturais mais amplas em um menor tempo de reação; a enzimática ocorre em condições mais brandas, mais seletiva e mais lenta. Por consequência, a oxidação química é mais frequentemente utilizada em escala industrial do que a enzimática (SALIBA, 2001).

Nessa reação, ocorre a ruptura das ligações  $\beta$ -O-4, com conversão da hidroxila alfa para carbonila de cetona que pode ocorrer também a quebra da ligação carbono-carbono e com isso despolimerizar a estrutura. A conversão para álcool secundário diminui a energia necessária para quebra da ligação  $\beta$ -O-4 (KRAMER, 2021). Em muitos casos, há necessidade de altas pressões e temperaturas. Kramer (2021) realizou estudos sobre a oxidação de forma branda com o uso de catalisador, dessa forma diminuindo a energia de ativação. Ele concluiu que as ligninas H são mais estáveis que os outros tipos. Um dos problemas para utilização e valorização da lignina é a quebra de suas moléculas em moléculas menores, o que ocorre quando a lignina sofre um processo de oxidação das quinonas e hidroxilas alifáticas (KRAMER, 2021). Pela formação de vários compostos, a lignina oxidada pode ter tons claros já que existe a modificação dos grupos quinonas.

### **3.4 - Nanopartículas de lignina**

A escala nanométrica é definida de forma generalizada em compostos com dimensões menores que 100 nanômetros. Em substâncias coloidais, são consideradas nanopartículas as partículas de dimensões menores que 500 nanômetros. Ao diminuir a escala das substâncias, suas propriedades sofrem alterações, como ocorre com as nanopartículas de lignina. Essas nanopartículas são obtidas a partir de diferentes métodos com diferentes tipos de lignina. Os métodos mais comuns são: self-assembly, precipitação ácida, troca de solvente polimerização, ultrassom, reticulação e anti-solvente de CO<sub>2</sub> (TANG *et al.*, 2020).

Existem vários métodos que promovem o uso de reagentes e tecnologias inovadoras para a síntese de nanopartículas. De fato, elas contribuem com o campo de estudo com novas informações, porém por vezes elas pecam por seu elevado custo e complexidade, o que as

impede de serem escalonadas. A maior parte da literatura sobre nanopartículas de lignina se concentra apenas nos métodos de mudança de pH e troca de solvente.

Submetida a altos valores de pH, a lignina se apresenta de solução aquosa e, quando mudamos esse pH de básico para ácido, ela precipita, formando nanopartículas. De forma similar, ao mudarmos o solvente, também ocorre mudança na formação das nanopartículas de lignina, como, por exemplo, a solubilização em solução com etileno glicol. Sua formação é importante para determinação de estabilidade, tamanho médio das partículas e porosidade (FRANGVILLE, 2012).

A solubilidade do polímero em um solvente envolve o desemaranhamento da cadeia e a difusão do solvente com outro solvente termodinamicamente compatível. O solvente tem principalmente dois papéis: primeiro, a quebra da ligação e a dissolução da lignina de sua fonte natural e, segundo, a nucleação e crescimento da nanopartícula. Diferentes solventes afetam a natureza e a extensão da quebra da ligação de maneiras diferentes. A disponibilidade de grupos hidroxila e a tendência da lignina para formar ligações de hidrogênio torna desafiadora a tarefa de montar suas nanoestruturas em soluções aquosas. No entanto, a utilização da solução aquosa (pode ser ácida, alcalina ou neutra) como um antissolvente (miscível com a solução, mas não dissolve o soluto) é crucial para as interações hidrofóbicas, atribuídas como forças motrizes para a síntese de nanopartículas de lignina (MISHRA, 2019).

A dissolução da lignina em uma solução aquosa de alto pH pode ser atribuída à ionização de grupos hidroxila fenólicos. O efeito do pH pode ser entendido por seu impacto nessa ionização, que, por sua vez, afeta a repulsão eletrostática entre cargas semelhantes – daí o comportamento associativo (raio hidrodinâmico e automontagem) da lignina (MISHRA, 2019).

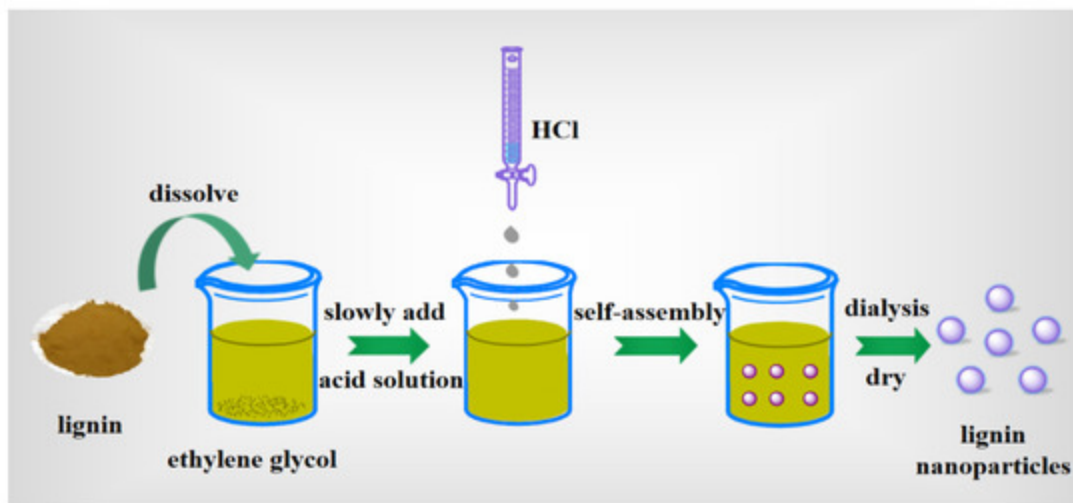


Figura 3.4.1 - Processo da lignina para a formação de nanopartículas (Fonte: ZHANG *et al.*, 2021).

Essas nanopartículas podem ter diferentes morfologias, podendo ser esféricas, coloidais ou até mesmo ocas. O uso de nanopartículas permite uma melhora de certas propriedades físicas, químicas e biológicas que não se obtêm em escalas maiores, a exemplo de propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas. (NOGUEIRA, 2016). Como já comentado, o uso de nanomateriais têm sido relevantes por melhorar características de materiais diminuindo seu comprimento. Como alternativa existe o desenvolvimento de nanocompósitos biomoleculares como as nanopartículas de lignina (FRANGVILLE, 2012).

Entre as propriedades das nanopartículas de lignina podem-se citar ainda: o reforço de materiais compósitos, de forma a melhorar sua rigidez, resistência e tenacidade, assim como suas propriedades térmicas; bloqueio da radiação UV por causa dos grupos funcionais fenólicos, cetona e cromóforos; propriedades biocidas, ocasionadas pela presença de compostos polifenólicos, o que ocasiona a lise das membranas celulares e bactérias e possui uma alta área superficial sendo assim muito eficiente; agente oxidante, por absorver em sua estrutura os radicais livres, inibindo com isso as reações oxidantes; surfactante, como forma de estabilizar emulsões; carreador de medicamentos, fazendo com que as substâncias usadas como medicamentos sejam infundidas em nanocápsulas; e com adesivos de madeira por causa do seu grupo fenol (HENN & MATTINEN, 2019). Em alguns casos, adiciona-se as nanopartículas de lignina em nanocompósitos mudando também as suas propriedades, podendo reforçar materiais. Esses materiais são usados em

diversas áreas na indústria química, como alimentação, cosméticos e medicamentos (ZHANG *et al.*, 2021).

Os métodos de preparação de nanopartículas de lignina atualmente relatados ainda apresentam algumas desvantagens, como a necessidade de solvente orgânico tóxico ou modificação química, processo de operação complicado e baixa dispersibilidade (PANG, 2017). O que levou a estudos entre surfactantes que são importantes na física e biologia e usado em aplicações biológicas e industriais (YANYUAN *et al.*, 2018). As pesquisas demonstraram que a adição de SDS e CTAB foram usados como estabilizantes para melhorar a estabilidade e o tamanho das micropartículas de lignina. Entretanto com altas concentrações limitam as posteriores aplicações (PANG, 2017). No trabalho de Pang (2017) nanopartículas compostas de lignina/SDS (LSNPs) foram facilmente preparadas através da acidificação da solução básica mista de lignina alcalina e SDS.

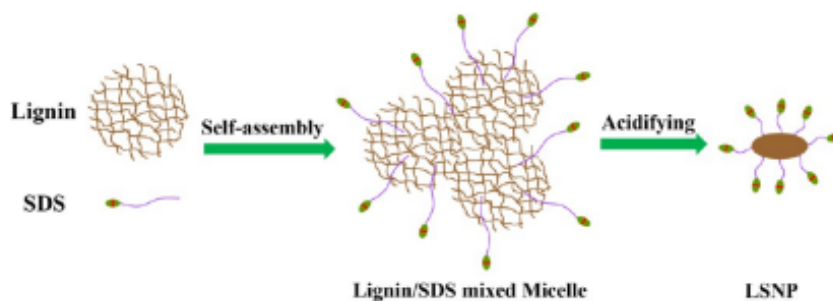


Figura 3.4.2 - Adição de SDS a lignina (Fonte:PANG, 2017).

O SDS é um surfactante aniônico que possui baixa toxicidade e, segundo Pang (2017), sua adição melhorou a estabilidade da emulsão e ajudou na redução das micropartículas de lignina com a repulsão. Na imagem 3.4.2, a partícula de lignina entra em contato com o SDS e se ligam passando por um processo de acidificação e formando LSNP.

### 3.5 - Emulsão

A emulsão pode ser entendida como a dispersão de um líquido coloidal em outro, obtendo-se misturas com diferentes características texturais e reológicas. As distinções decorrem da escolha dos compostos utilizados na emulsão, suas concentrações e os métodos usados para obtê-los. As emulsões estão presentes em diversas esferas de produção, a exemplo de indústrias alimentícias, de cosméticos, agrícola e petrolífera (SILVA *et al.*, 2021). Em concordância com o que afirmou Silva *et al.* (2021), podemos definir emulsões como uma mistura de líquidos não miscíveis, que apresenta uma fase externa, na qual ocorre a formação de gotas (NOUR, 2018). Silva *et al.* (2021) classifica as emulsões em três tipos: água e óleo, óleo e água, sistemas complexos (descritos como “emulsões de emulsões”). Na Figura 3.5, observa-se os três tipos mais comuns de emulsões.

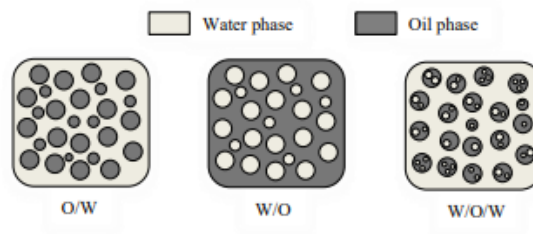


Figura 3.5.1 - Tipos de emulsões (Fonte: NOUR, 2018)

Também é possível estabelecer emulsões nas quais os estabilizantes são estruturas coloidais, partículas sólidas que podem ser obtidas de diferentes materiais (da argila, do amido e de proteínas, por exemplo), diferentemente das emulsões tradicionais, que utilizam surfactantes ou polímeros (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Um tipo de emulsão é denominado *Pickering* e fornece ao sistema uma estabilidade praticamente irreversível. Na emulsão *Pickering*, diferente dos métodos tradicionais, as partículas sólidas utilizadas como estabilizante podem absorver consideravelmente na interface e formar uma camada de partículas ao redor do líquido, evitando estericamente a coalescência e a floculação entre as gotas. Durante o processo, uma camada de partículas se formará ao redor das

gotículas contra a coalescência, assim as emulsões são eficientemente estabilizadas (ZHANG *et al.*, 2021).

As emulsões *Pickering* são capazes de estabilizar emulsões com alta fase interna, adsorção interfacial irreversível e excelente estabilidade contra coalescência, agregação e amadurecimento de *Oswald*. Além da alta eficiência, as emulsões *Pickering* são em geral mais estáveis contra a oxidação lipídica e adequadas em aplicações de liberação controlada, o que sugere um grande potencial para serem desenvolvidas em sistemas de administração de medicamentos e nutracêuticos. Emulsões *Pickering* à base de biopolímeros apresentam ainda a vantagem de apresentar uma biossegurança significativamente mais elevada que métodos tradicionais, já que muitos surfactantes podem ser tóxicos. A soma de todas essas características explica o aumento do interesse científico e industrial acerca das emulsões *Pickering*, com destaque para indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética (WEI & HUANG, 2019).

Emulsões estabilizadas por partículas também podem ser utilizadas para desenvolver microcápsulas, ou seja, para fabricar estruturas com envoltório formado por uma matriz de partículas coloidais e um núcleo composto por uma fase líquida. Após, é possível remover o núcleo e manter as partículas ocas da casca com permeabilidade controlada. Ou seja, o fenômeno permite a obtenção de partículas coloidais para diversos usos (GUAN *et al.*, 2014).

Vale destacar ainda que há alterações na emulsão *Pickering*, de acordo com o solvente utilizado. Em geral, óleos com maior polaridade mostram-se mais favoráveis à estabilidade de emulsões O/A (óleo/água), e o tamanho das gotas aumenta com o aumento da fração de óleo apolar na mistura dos dois óleos. Para compreender melhor a interferência das propriedades dos óleos nas emulsões, porém, ainda são necessários mais estudos (ZHANG *et al.*, 2021).

## **4. Materiais e métodos**

### **4.1 - Materiais**

Os reagentes químicos, como ácido acético, ácido sulfúrico, dodecil sulfato de sódio (SDS), hidróxido de sódio, etilenoglicol, tolueno e n-octanol, foram adquiridos na Synth. A policaprolactona (PCL) foi adquirida na Sigma-Aldrich. Além disso, a água destilada foi obtida a partir de um destilador e a água deionizada foi adquirida do sistema Milli-Q.

### **4.2 -Pré-tratamento de recuperação**

Nessa etapa, o objetivo é realizar a separação da lignina dos demais compostos, como celulose e hemicelulose, presentes na parede celular do sabugo de milho. Para isso, utilizou-se sabugo de milho proveniente do município de Natal, Rio Grande do Norte. Os sabugos foram cortados manualmente com o auxílio de um facão, lavados com água corrente e submetidos a um processo de secagem em estufa a 50 °C por 72 horas. Após a secagem, os pedaços de sabugo foram triturados em um moinho de facas até atingirem o tamanho de partícula de 48 mesh, e, em seguida, foram armazenados em recipientes plásticos à temperatura ambiente.

A extração da lignina foi realizada utilizando o método alcalino, empregando hidróxido de sódio. Como mostra a Figura 4.3.1 em um frasco Erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 g de pó de sabugo de milho, juntamente com uma solução de hidróxido de sódio a 2% (m/v). Os frascos foram então incubados em autoclave por um período de 60 minutos. Após a incubação, a mistura foi separada utilizando um pano como filtro, e o sobrenadante resultante foi coletado e submetido a centrifugação. Em seguida, o pH do sobrenadante foi ajustado para 2, o que provocou a precipitação da lignina, que se acumulou no fundo do recipiente. A lignina foi recuperada através de ciclos de lavagem utilizando água acidificada com ácido sulfúrico (pH 2,0) e centrifugação a uma força de 1500 x g por 15 minutos. Por fim, a lignina foi colocada em estufa de circulação a 60 °C por 24 h.

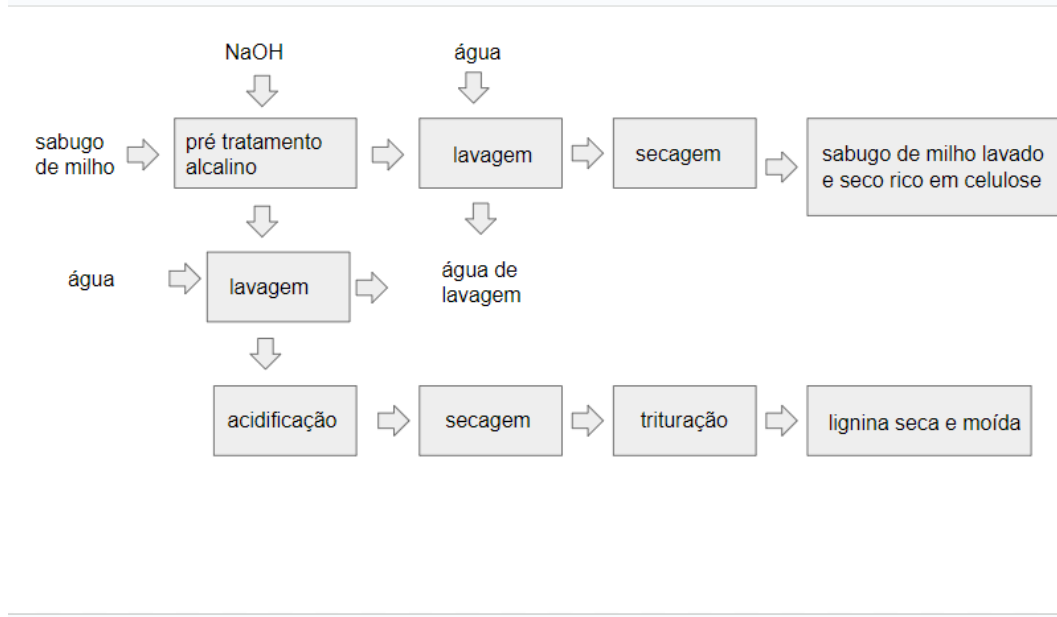


Figura 4.2.1 - Fluxograma da extração da lignina.

### 4.3- Modificação da lignina

As alterações químicas da lignina bruta incluem a oxidação e a acetilação. Para a oxidação, usou-se uma balança e, em um béquer, pesou-se 4 g de NaOH. Em seguida adicionou-se 100 mL de água, e acrescentou-se 1,5 g de lignina do sabugo de milho já pré tratada. A solução é então levada para um aquecedor com controlador de temperatura (~80°C) sobre processo de agitação por 2 h. Adiciona-se água com ácido sulfúrico com o objetivo de precipitar a lignina, pois a mesma precipita em meio ácido com baixos pH (~2). A mistura é centrifugada, sendo realizada a lavagem e secagem. O sobrenadante foi descartado, porque não apresentava uma quantidade significativa de lignina que pudesse ser recuperada. O processo está ilustrado na Figura 4.3.1.

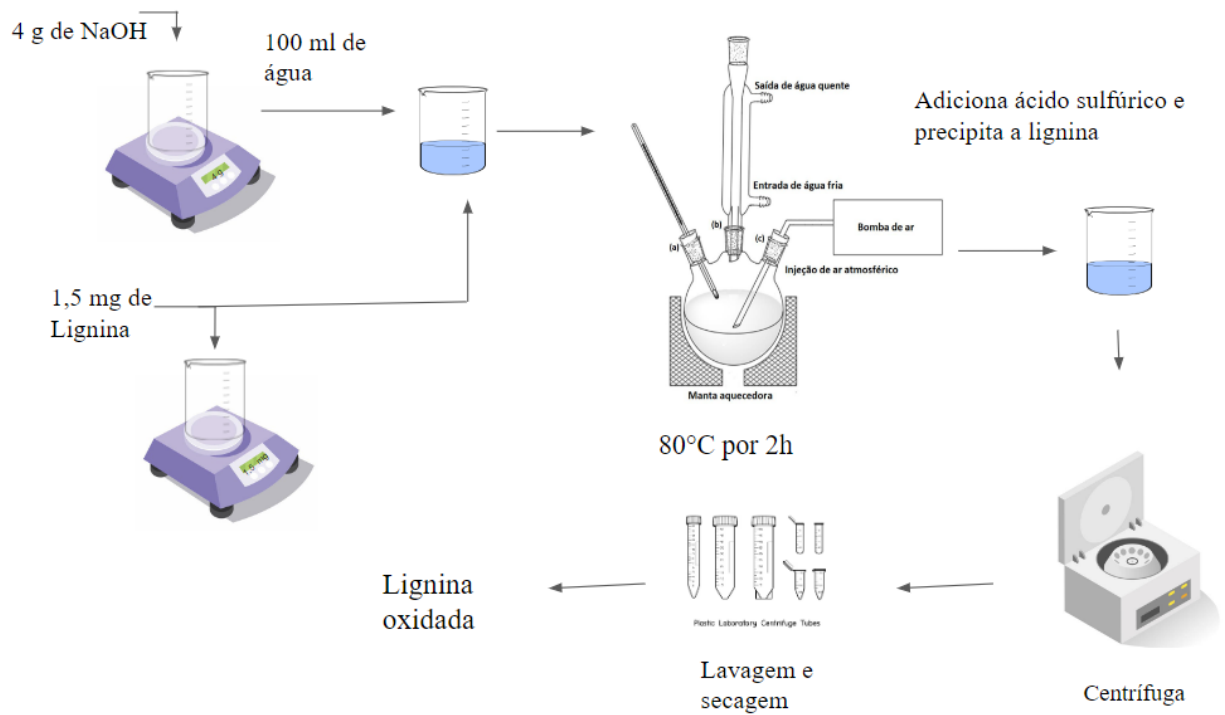


Figura 4.3.1- Processo de oxidação da lignina

Já para a acetilação, usou-se a mesma metodologia usada por De Oliveira (2020), na qual a lignina alcalina foi modificada por acetilação, entretanto foi utilizada uma temperatura mais alta para o aquecimento chegando a 110°C. Nesta reação, 2 g de lignina alcalina foram misturados com uma fase líquida ácida composta por 99 mL de ácido acético e 1 mL de ácido sulfúrico. A suspensão de lignina foi transferida para um reator de três vias e foi aquecida em manta de aquecimento na temperatura de 110°C por 30 min. Em seguida, a mistura foi colocada em temperatura ambiente e a lignina foi recuperada por precipitação em água acidificada (pH 2.0). A Figura 4.3.2 ilustra o processo.

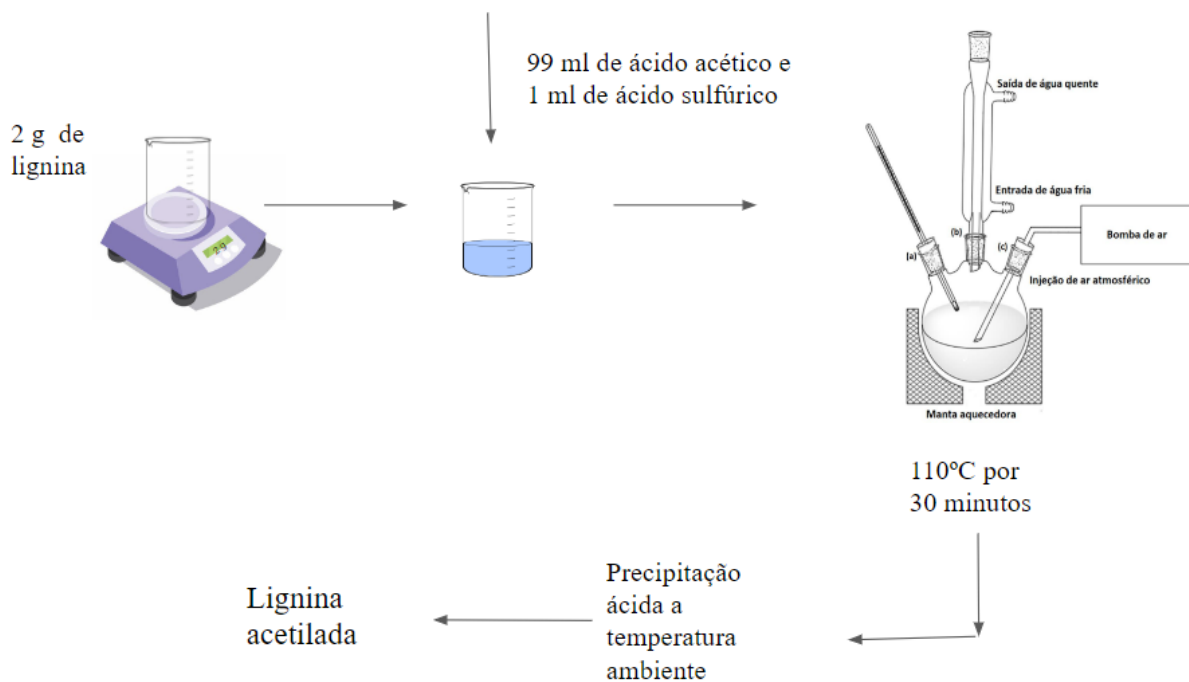


Figura 4.3.2 - Processo de acetilação

Por fim, a obtenção da lignina com adição de surfactante ocorre durante a lavagem. Nesse caso, a lignina é lavada com uma solução de SDS a 1% (w/v). Em seguida, é realizada a centrifugação.

#### 4.4 - Formação da Emulsão *Pickering*

Emulsões *Pickering* com nanopartículas de lignina foram preparadas a partir de diferentes líquidos hidrofóbicos: óleo de milho, tolueno e n-octanol. As emulsões foram preparadas na razão volumétrica 1:1 a partir da mistura entre água acidificada pH 2, líquido hidrofóbico e suspensões com nanopartículas de lignina. As concentrações de nanopartículas foram ajustadas para 0,2, 0,5, 1 e 2 g/L. A mistura foi realizada e aguardou-se um período de 48 horas para a formação da área emulsionada. Com a ajuda de instrumentos de medição, calculou-se a altura da mistura e da parte emulsionada. Em seguida, foi calculado o índice de emulsificação (IE), conforme a Equação 1. e seus respectivos desvios padrões para comparar os

tipos de lignina. Também foram realizadas medições do tamanho das gotículas nas amostras de emulsões. O objetivo foi determinar qual tipo de lignina é melhor estabilizador para os sistemas de Emulsões *Pickering*.

$$EI = \frac{CC}{AT} \quad (1)$$

Onde CC é a altura da camada cremeada e AT é a altura total.

#### 4.5 Caracterização química

Para a determinação do perfil UV das ligninas foi usado o equipamento ThermoSpectronic Genesys 10uv, com absorvância de 0 a 0.4 e comprimento de onda de 200 a 500 nm. Para determinar os espectros FTIR, foi utilizado um espectrômetro Fourier, de modelo Frontier da PerkinElmer, operando na faixa de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  a uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de termogravimetria também foram realizadas no 90Plus/Bi-MAS ZetaPlus (BrookhavenInst. Co., USA), à temperatura na faixa de 25–600 °C, com 6 mg de amostra inicial, à taxa de aquecimento de 10 °C/min e em ambiente inerte. Além disso, com um ensaio de DLS foram determinados os tamanhos hidrodinâmicos e os valores de potencial zeta das nanopartículas de lignina que foram avaliadas no equipamento modelo Litesizer 500 da Anton Paar.

#### 4.6 MEV

Para a formação de microcápsula, faz-se necessária a preparação de uma mistura de PCL com solvente. Inicialmente, misturou-se em um becker 1g de PCL e os solventes tolueno e n-octano (6:4 v/v) com 30g/L. Em seguida, com um misturador magnético, o PCL foi dissolvido no solvente. Em tubos, com uma pipeta, separou-se 0,2 mL da mistura com o PCL, ao qual se adicionou água acidificada (pH 2) e 1,8 mL de lignina. Imagens das microcápsulas de PCL foram realizadas usando um microscópio eletrônico de varredura XL-30 (SemTech solutions, USA). Previamente à análise, as suspensões de PCL foram gotejadas no porta-amostras e deixadas para secar a temperatura ambiente. Na Figura 4.7.1, observa-se as etapas realizadas no processo de formação das microcápsulas, conforme explicitado.

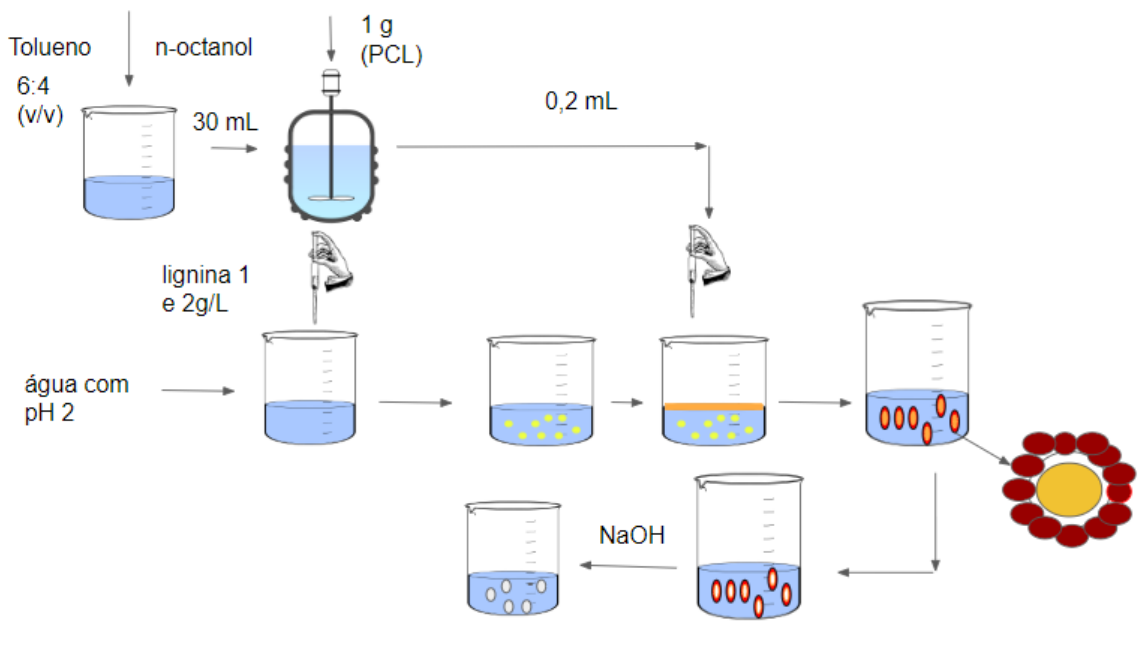


Figura 4.6.1 - Fluxograma da formação de microcápsulas.

## 5. Resultados

### 5.1 Perfil UV

A análise do perfil UV da lignina acetilada e oxidada é um importante instrumento para evidenciar a ocorrência efetiva de acetilação e oxidação, pois, conforme mudam os grupos funcionais da estrutura, modifica-se também a capacidade de absorver radiação em determinados comprimentos de onda. A Figura 5.1.1 ilustra as variações na absorbância das ligninas oxidada e acetilada, em comparação com a não modificada.

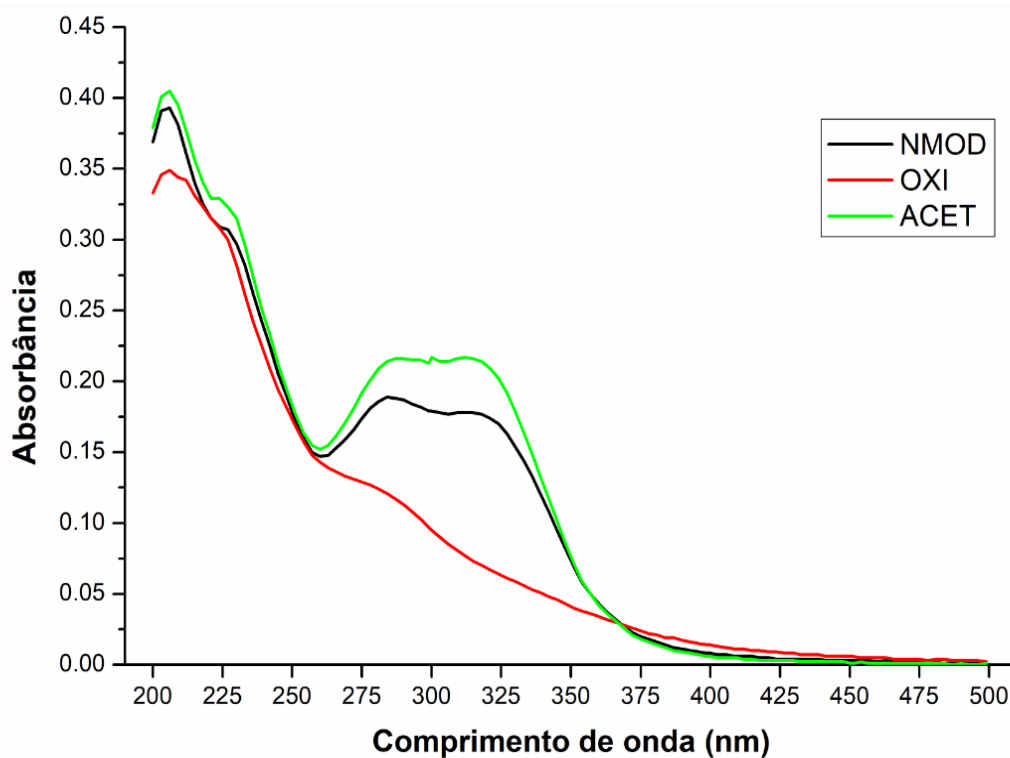


Figura 5.1.1 - Caracterização química Perfil UV, da ligninas não modificadas, acetiladas e oxidadas.

Na Figura 5.1.1, nota-se uma alteração significativa de absorbância na faixa de comprimento de onda de 275 a 350 nm, aproximadamente, para todas as amostras. A

absorbância nessa faixa é maior para a lignina não modificada e menor a oxidada. A maior absorbância da lignina não modificada se deve à maior quantidade de anel aromático e grupos fenólicos não conjugados na lignina presentes em sua estrutura .

Com relação à lignina oxidada, as curvas de absorção de UV mostram uma nítida redução da absorbância conforme o aumento do comprimento de onda. Essa redução das propriedades de absorbância se explica pela ruptura dos anéis aromáticos durante o processo oxidativo. Esse resultado foi também reportado em outros estudos, com destaque para Maziero *et al* (2012).

Com relação à lignina acetilada, a curva de absorção de UV difere menos da curva da lignina não modificada. Sadeghifar & Ragauskas (2020) explicam que a acetilação dos grupos hidroxila fenólicos pode não comprometer a capacidade de absorção de UV, pois os grupos acetil também possuem elétrons  $\pi$  capazes de formar sistemas  $\pi$  conjugados com anéis aromáticos, comportando-se de forma similar à lignina não modificada. Assim, a modificação da lignina por meio de acetilação pode reduzir a cor da lignina sem afetar suas propriedades de absorção de luz UV. Essa característica permite que a lignina acetilada seja usada, por exemplo, na fabricação de protetores UV.

Apesar da semelhança entre as curvas de absorção, a lignina acetilada apresenta uma absorbância um pouco superior à da lignina não modificada, com absorção máxima na faixa de 300 a 315 nm. Uma explicação para esse pico é que durante a acetilação, tanto os grupos hidroxila alifáticos quanto os fenólicos presentes na lignina poderiam participar da esterificação. O processo de esterificação dos grupos hidroxila alifáticos levaria a um desvio para o lado vermelho do espectro, na faixa de 300 a 315 nm, devido à introdução de grupos carbonila na cadeia lateral. Por outro lado, a esterificação dos grupos hidroxila fenólicos resultaria em um desvio para o lado azul devido ao consumo de auxocromos. A maior absorção na faixa no vermelho em comparação à faixa do azul sugere que a quantidade de ésteres de álcool formados foi maior do que a de ésteres fenólicos (ZHAO *et al.*, 2017).

## **5.2 - Caracterização química FTIR**

A técnica FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy - foi utilizada para identificar grupos funcionais e determinar a estrutura química das ligninas modificadas. O FTIR é um

método usado para observar se houve modificação na estrutura da lignina de acordo com as mudanças de suas bandas. Após submeter os compostos a esse método, os resultados foram organizados nas Figuras 5.2.1 e 5.2.2, nos quais A se refere à lignina não modificada, B à lignina oxidada, e C à lignina acetilada.

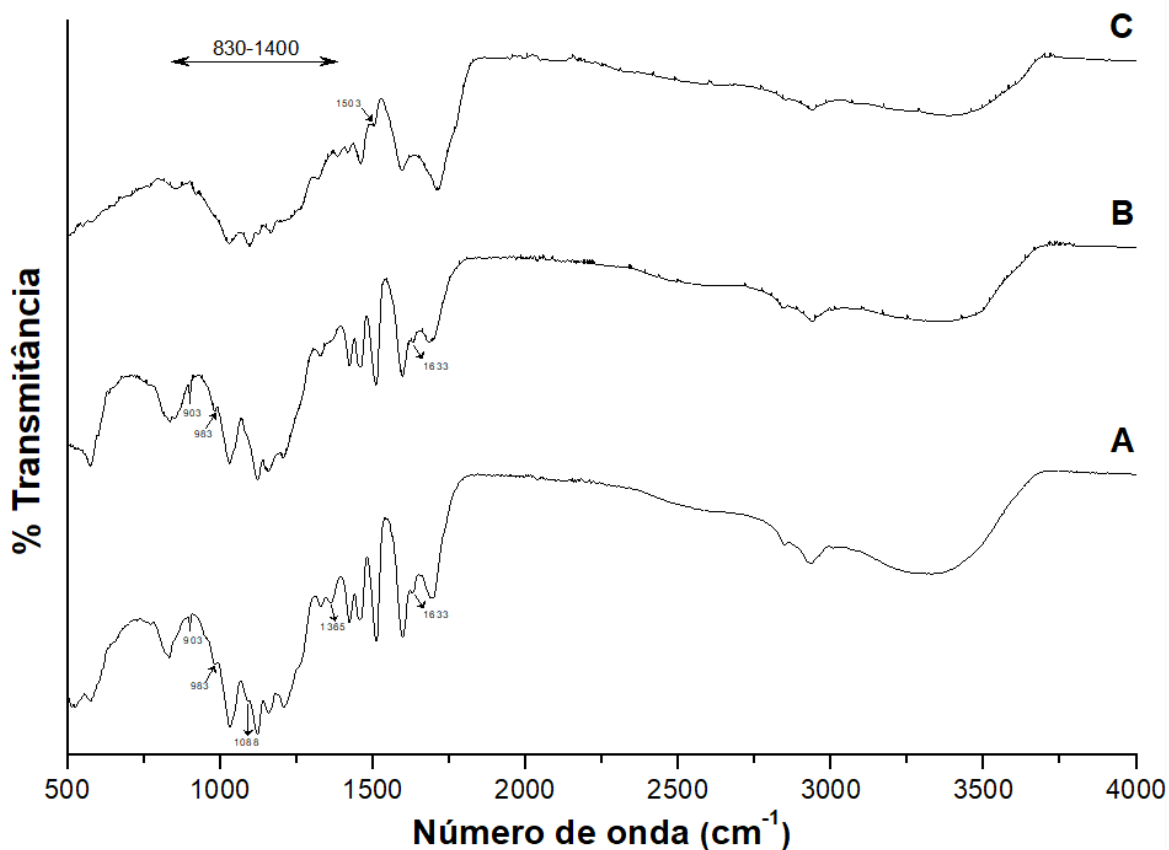


Figura 5.2.1 - Perfil de FTIR (A) lignina alcalina não-modificada, (B) oxidada, (C) acetilada.

Na Figura 5.2.1, comparando A e B, percebe-se que há diferenças no formato das bandas assinaladas. Nas bandas 903, 983 e 1633 cm<sup>-1</sup>, por exemplo, é possível observar uma variação no pico da lignina não modificada em comparação com a oxidada. Além do mais, as bandas de absorção de intensidade 1088 e 1365 cm<sup>-1</sup> ocorrem apenas na lignina não modificada. Também é observado que em 3500 cm<sup>-1</sup> ocorre a alongamento em relação a lignina não modificada e

uma variação ocorre em  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Essas diferenças podem ser atribuídas a modificações na estrutura da lignina e, em particular, nos grupos funcionais, após a oxidação do biopolímero.

Resultados similares foram encontrados por outros autores, como Kaur (2015) e Kramer (2021). Kramer (2021) explica que as bandas  $1268\text{ cm}^{-1}$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alargamento da ligação C-O (ligação  $\beta$ -O-4) e à deformação no plano das ligações C-H, o que, na Figura 5.2.1, pode-se associar, respectivamente, às ligações  $1088$  e  $1365\text{ cm}^{-1}$ , que ocorreram apenas na lignina não modificada.

Segundo os trabalhos de Kaur (2015), na oxidação ocorre a amplitude da banda hidroxila com  $3420\text{ cm}^{-1}$ , o que acontece devido à ruptura dos grupos fenólicos, enquanto que as bandas entre  $1636$  e  $1424\text{ cm}^{-1}$  não aparecem no espectro do FTIR, ocasionado pela ausência dos anéis aromáticos e fenóis. Kaur (2015) observou picos nas bandas  $1700$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , ocasionadas pelo estiramento dos grupos (C=O) e O-H, o que indica a formação de grupos -COOH. Outro fator citado por ele é a desmetoxilação na banda de  $2850\text{ cm}^{-1}$ , devido à abertura dos grupos fenólicos. Considerando a Figura 5.2.1, os resultados obtidos para a lignina oxidada diferem um pouco dos observados na literatura, mesmo  $\text{cm}^{-1}$ . Assim é visível que ocorreu modificação química pela diferença dos picos.

Na acetilação, os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos por pesquisas realizadas por Qian (2014). Segundo o autor, o éster característicos (C=O e C—O) correspondentes às absorções vibracionais de estiramento aparecem em  $1633$  e  $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , enquanto na Figura 5.2.1 as vibrações ocorrem de  $830$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  e em  $1503\text{ cm}^{-1}$ , com o alongamento dos grupos hidroxila entre  $3200$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com os trabalhos citados, podemos perceber que a Figura 5.2.1 evidencia a ocorrência de modificações decorrentes da oxidação e acetilação da lignina.

Para avaliar o comportamento FTIR da lignina não modificada e da lignina com adição de surfactante, dispõe da Figura 5.2.2, na qual as ligninas, estão representadas, respectivamente, através dos tracejados em A e B.

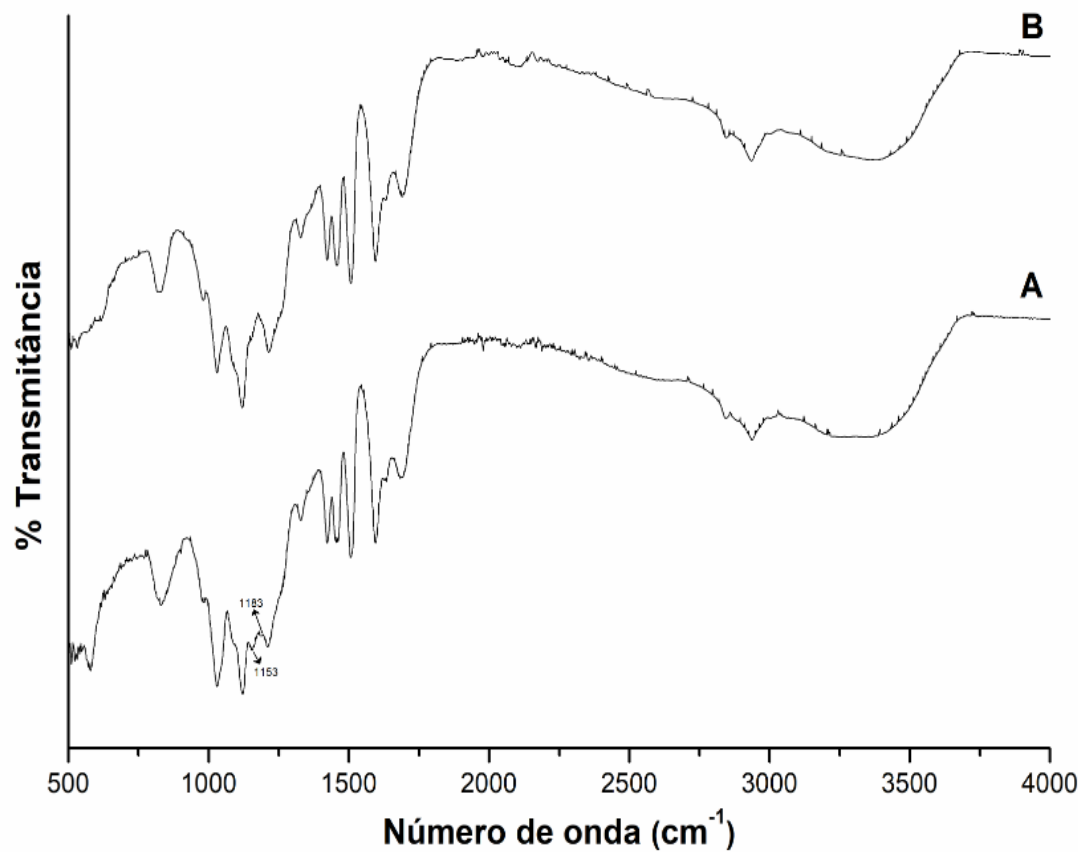


Figura 5.2.2 - FTIR (A)lignina alcalina não-modificada, (B) lignina surfactante.

No que diz respeito à transmitância da lignina surfactante, observa-se na Figura 5.2.2 uma pequena variação na faixa entre 1153 e 1183  $\text{cm}^{-1}$ . Esse resultado corrobora com o estudo de Beckers (2020) sobre a transmitância da lignina com o surfactante DBET. O autor observou uma mudança na estrutura da lignina na faixa de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , semelhante à observada neste trabalho. Segundo Beckers (2020), o sinal de alongamento C-O da porção de glicol do EDBET sugere uma bem sucedida incorporação do reticulador. Em seu trabalho, o DBET desempenhava o papel de reticular, ao passo que neste o SDS desempenha tal função.

### 5.3 TG e DTG

O ensaio de termogravimetria (TG) é uma técnica utilizada para avaliar a composição das propriedades térmicas dos compostos. A importância da TG é demonstrar fenômenos desde a

sublimação, evaporação, decomposição, oxidação e redução (COSTA, 2014). Nesse ensaio em questão, as ligninas (não modificada, oxidada, acetilada e com SDS) são os compostos de interesse e espera-se, a partir da TG, avaliar a relação entre as variações de temperatura e modificações na massa.

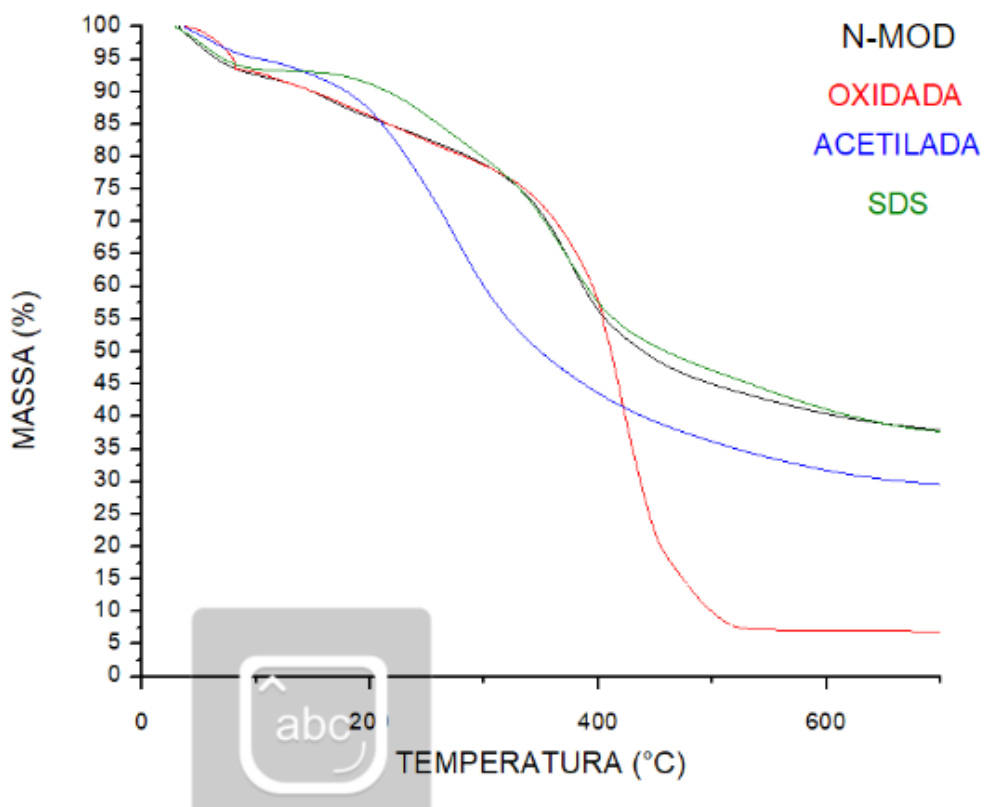


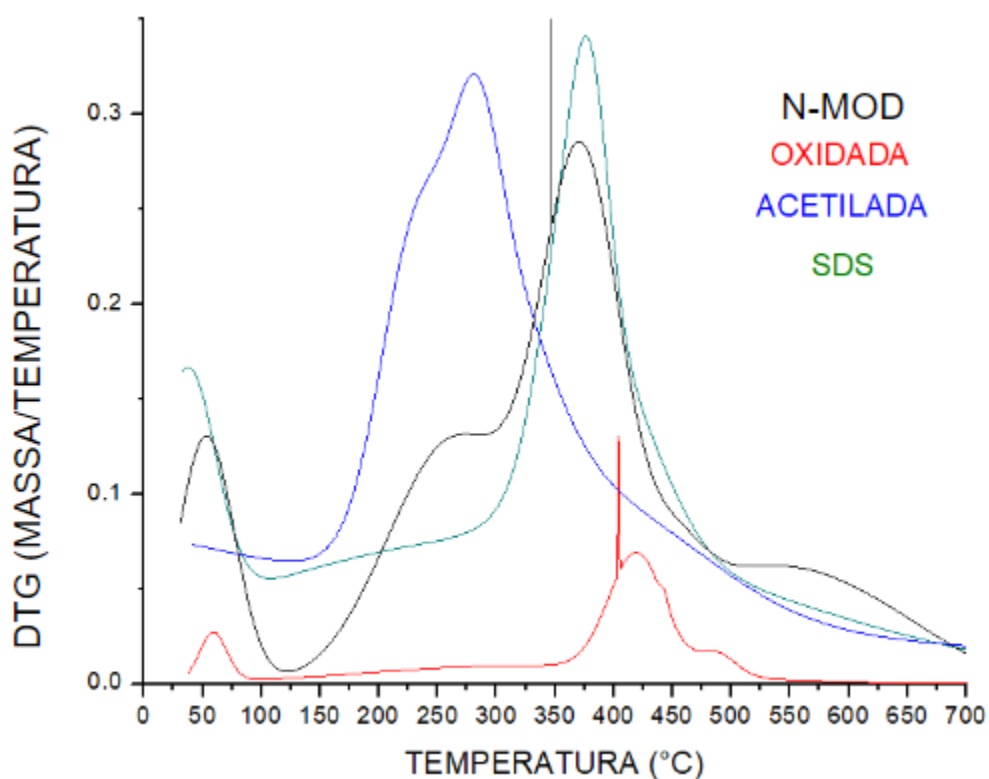
Figura 5.3.1 - Termogravimetria das ligninas: não modificada, oxidada, acetilada e com adição de SDS.

Observa-se na Figura 5.3.1 que, com o aumento da temperatura, há uma perda de massa, mais proeminente nos primeiros intervalos, o que pode ser atribuído à perda de água e de outros compostos mais voláteis. A lignina oxidada em relação a não modificada possui uma queda maior de massa com os valores de 400 °C, provavelmente devido a quebra dos anéis aromáticos.

Paralelamente, a lignina acetilada apresenta o mesmo perfil da não modificada, mas possui uma perda maior por ser mais volátil, ou seja, mais suscetível à quebra por temperatura, o

que ratifica a incorporação do grupo acetil na estrutura da lignina. Já a lignina com adição de SDS não apresenta mudanças significativas em relação a lignina não modificada.

Costa (2014), ao realizar um ensaio TG com as ligninas sem modificação, verifica que há uma primeira perda de massa dos produtos: água, gás carbônico e monóxido de carbono, além da perda de formaldeído, álcool e fenol. Na segunda faixa, há perda significativa de massa devido à perda de metano e degradação da lignina. O autor conclui afirmando que a diferença nos picos demonstra um perfil de degradação distinto entre os diferentes tipos de estruturas de cada lignina.



### 5.3.2 - DTG das ligninas: não modificada, oxidada, acetilada e com adição de SDS.

Inicialmente a lignina não modificada da Figura 5.3.2 possui um pico em 50°C com as substâncias mais voláteis. Além disso, a lignina oxidada e com adição de SDS apresentam o mesmo pico. Seguido em um pico de 400°C, no qual ocorre a degradação da lignina, esse pico também está presente na lignina oxidada e com SDS. A lignina oxidada, apresenta uma diferença com um pico de 500°C, o que demonstra que houve modificação química.

Segundo Shiori (2021), o pico da lignina acetilada parcialmente é próximo de 250 °C, o que corrobora com os resultados encontrados no DTG para a lignina acetilada. Isso ocorre porque a eliminação e degradação dos grupos acetil seguido de sua volatilização são mais fáceis de ocorrer do que a degradação dos anéis aromáticos compostos na lignina.

#### **5.4 - Diâmetro das partículas de lignina e potencial zeta**

O potencial zeta, em geral representado pela letra homônima  $\zeta$ , é uma propriedade dos materiais que quantifica o potencial eletrocinético em sistemas na química. Ele pode ainda ser definido como a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária ligada à partícula dispersa. O potencial zeta influencia diretamente na estabilidade de dispersões. Em geral, um alto potencial  $\zeta$  indica um sistema mais estável, porque as partículas se repelem, ou seja, a repulsão supera a agregação. De forma análoga, um baixo potencial indica pouca estabilidade, pois as partículas se atraem e agregam-se em coágulos ou flóculos em vez de se dispersarem (MAYORAL, 2014).

A polidispersibilidade (PDI) se refere ao quão espalhada se encontra a distribuição das partículas de um sistema em relação ao tamanho ou massa das partículas. Nesse sentido, o índice de polidispersão maior indica maior variação de tamanho ou massa das partículas, enquanto um índice baixo indica que as partículas dispersas possuem dimensões semelhantes. Essa propriedade influencia diretamente na estabilidade do sistema, pois tamanhos muito discrepantes podem levar à coalescência das partículas, reduzindo a estabilidade do sistema. Dessa forma, de maneira geral, quanto menor a polidispersidade, maior a estabilidade do sistema devido à maior uniformidade no tamanho das partículas.

Devido às influências diretas do potencial zeta e da polidispersividade na estabilidade de dispersões, faz-se relevante para este trabalho avaliar tais propriedades no que diz respeito às diferentes modificações de lignina, assim como o tamanho das partículas, cuja tendência é reduzir com o aumento da estabilidade. Nesse sentido, esses parâmetros foram medidos por meio do aparelho DLS considerando as ligninas oxidadas, acetiladas e com adição de SDS. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1- Diâmetro das partículas e potencial zeta

<b>Amostra lignina</b>	<b>Tamanho de partícula (nm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>PDI (polidispersividade)</b>
<b>Não-modificada (NMOD)</b>	1590.1	0.18	38.3 %
<b>Oxidada (OXI)</b>	1686.4	-2.13	30.3%
<b>Acetilada (ACET)</b>	1626	-20.44	41.1%
<b>Surfactante (SURF)</b>	2090.6	0.9	94.65%

Na Tabela 5.4.1, observa-se um aumento em módulo tanto do tamanho como do potencial  $\zeta$  e da polidispersidade nas ligninas modificadas em comparação com a não modificada, à exceção da lignina oxidada, na qual a polidispersidade reduziu. O aumento do potencial zeta, como mencionado, indica maior estabilidade dessas variações do biopolímero, enquanto o aumento do tamanho e da polidispersidade é contrária aos resultados esperados.

Observando a literatura sobre o tema, nota-se tanto convergências como divergências com alguns dos resultados tabelados. Em geral, a literatura reporta um aumento no potencial  $\zeta$  das ligninas modificadas em questão. Entretanto, em tese, o aumento do potencial deveria acarretar aumento da repulsão e redução das aglomerações entre nanopartículas. Nesse sentido, uma vez menos aglomeradas, esperava-se uma redução no tamanho das nanopartículas e da polidispersidade, o que não se observou. Esses resultados podem indicar a ocorrência de aglomerações.

Avaliando caso a caso, na Tabela 5.4.1, observa-se que nas ligninas oxidada e acetilada, apesar de ter havido um aumento das partículas, ele não foi tão expressivo, assim como não foram tão expressivas as alterações no que se refere à polidispersão. Já quando se compara com a lignina com adição de SDS, esses valores apresentam uma maior diferença. Enquanto o tamanho das partículas de lignina com SDS ultrapassou os 2000 nm, as demais apresentaram medidas na faixa de 1600 nm. Quanto à polidispersidade, a lignina com adição de SDS apresentou índice superior a 90%, enquanto as outras ligninas tem valores próximos de 30 a 40%.

Embora esses resultados, a princípio, indiquem baixa eficiência da lignina com SDS, Chen (2016) fornece uma explicação para tais índices numéricos. Chen (2016), que também estudou a lignina com adição de SDS, observou que, em um sistema com 0,249% do surfactante,

houve um aumento do PDI, enquanto em emulsões com 0,489% de SDS, o índice de polidispersão reduziu. Dessa forma, o autor concluiu que são necessárias concentrações maiores de SDS para tornar o sistema mais homogêneo.

Avaliando os potenciais zeta, dispostos na Tabela 5.4.1, observa-se um aumento do potencial, que encontra apoio na literatura científica. A respeito da lignina oxidada, Mattien (2018), que trabalhou com oxidação da lignina por meio enzimático, observou aumento do potencial zeta em módulo, transição do valor positivo para o negativo a uma pequena modificação no tamanho das partículas. De forma similar, na Tabela 5.4.1 observa-se aumento do potencial em módulo e aumento de menos de 10% nm da partícula de lignina.

No que diz respeito à lignina acetilada, Trevisan (2020) também reportou um alto potencial zeta em módulo e transição para o valor negativo. Entretanto, ele notou uma diminuição das partículas de lignina acetilada, e não um aumento como demonstra a Tabela 5.4.1. Trevisan (2020) associa a redução do tamanho das nanopartículas com a redução de aglomerações na lignina acetilada e indica que tenha ocorrido menor concentração total de grupos ionizáveis na superfície, pois os grupos fenólicos e ácidos carboxílicos foram acetilados.

Com relação à lignina tratada com adição de SDS, Pang (2017), observa que a adição de SDS ocasiona aumento no potencial  $\zeta$ . Ao mesmo tempo, de forma similar aos dados de Trevisan (2020) para a lignina acetilada, Pang (2017) verificou redução no tamanho das partículas de lignina, diferindo dos dados da Tabela 5.4.1.

Uma explicação possível para o aumento das nanopartículas modificadas na Tabela 5.4.1 é que as partículas tenham se aglomerado, apesar do aumento do potencial  $\zeta$ . Nesse sentido, faz-se necessário a realização de mais estudos e ensaios laboratoriais para esclarecer esse comportamento e atingir valores mais precisos.

Em suma, a Tabela 5.4.1 mostra um aumento no potencial zeta das ligninas modificadas, o que é corroborado por vários estudos e indica aumento da estabilidade das nanopartículas. Ao mesmo tempo, observa-se um aumento do tamanho das partículas e da polidispersidade, o que difere da literatura e pode indicar a ocorrência de aglomerações. Outro fator importante é a distribuição do tamanho das partículas, do qual se obteve a média da Tabela 5.4.1. A imagem contida no gráfico de distribuição se encontra na Figura 5.4.1.

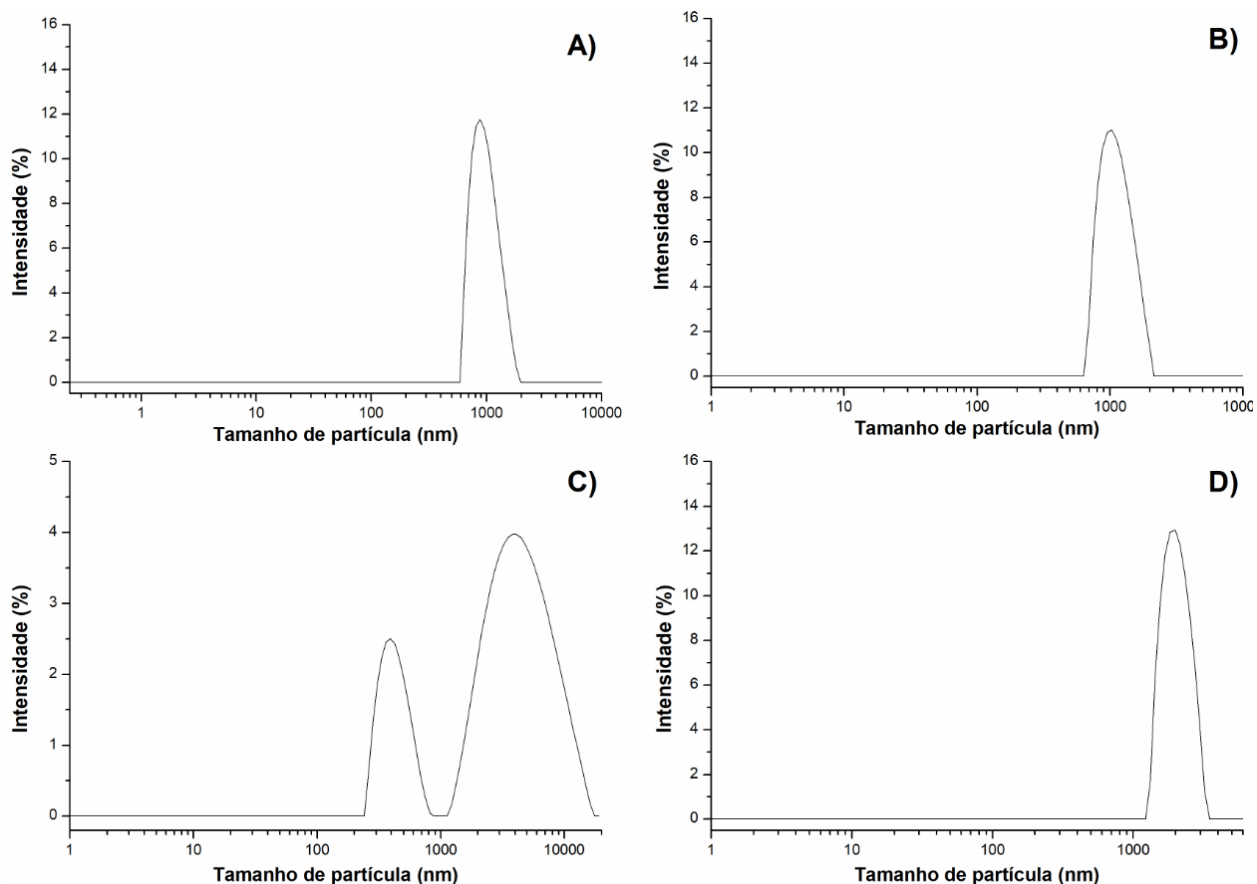


Figura 5.4.1 - Distribuição do tamanho das partículas de lignina: A) Não modificada, B) oxidada, C) Acetilada e D) com adição de SDS.

Todas as curvas de lignina com exceção da lignina acetilada apresentam características monomodais e a acetilada, bimodal, com bandas bem definidas. A lignina não modificada apresenta tamanho de partícula de 636 nm até 1823 nm, com maior concentração 890 nm a 950 nm. Já a oxidada apresenta uma faixa de 670 nm a 1977 nm, com maior concentração em de 1000 nm a 1200 nm. A acetilada como já comentada a bimodal, na sua primeira banda apresenta tamanhos de 280 nm a 800 nm, e sua segunda banda entre 1300 a 14000 nm. E a curva com SDS apresenta de 1300 a 3400 nm. Esse fator é importante porque a alteração do tamanho de partículas pode modificar suas propriedades. Um exemplo seria a lignina nanométrica que é mais resistente à luz, ao calor e pode dar mais resistência a compósitos, sendo fundamental conhecer esse comportamento. Além disso, pode afetar a eficiência para os processos no qual a lignina está presente.

## 5.5 - Emulsão Pickering

As emulsões Pickering são feitas adicionando água/óleo e um estabilizante. Nesse caso, o sistema foi composto por água/n-octanol, água/óleo de milho e água/tolueno e o estabilizante utilizado foi a lignina em diferentes concentrações e tratada por diferentes modificações químicas e com adição de surfactante. Os resultados estão dispostos nas Figuras 8.2 (água/n-octanol), 8.1 (água/óleo), ambas na seção anexo, e na Figura 5.5.1(água/tolueno). Na Figura 5.5.1, a mudança de cor da emulsão com diferentes ligninas é o aspecto mais proeminente.

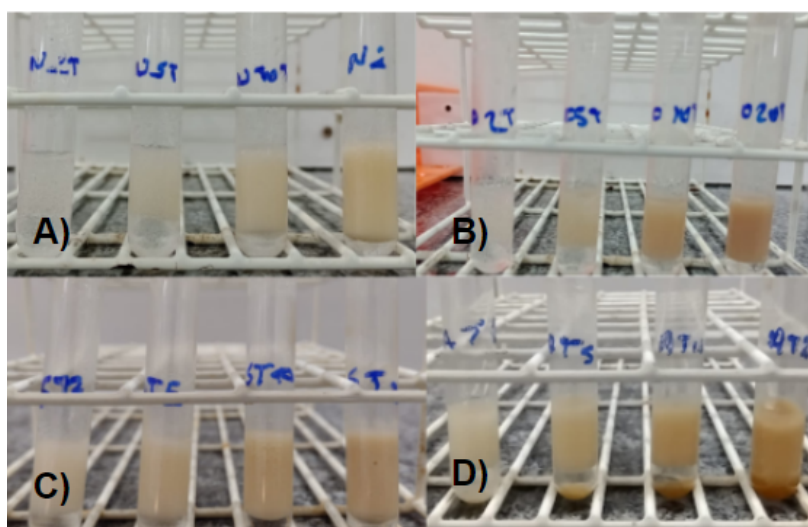


Figura 5.5.1 - Mistura de água com tolueno estabilizado por diferentes ligninas. a) lignina não modificada, b) lignina oxidada. c) lignina acetilada. d) lignina com SDS

Na Figura 5.5.1, observa-se que, quanto maior a concentração de lignina, mais intensa a coloração do sistema, para todos os casos. Entretanto, as cores variam de tonalidades conforme o modificação, podendo ficar mais clara ou mais escura que a lignina não modificada.

Considerando a emulsão com a lignina oxidada em (b) em diversas concentrações, em comparação com as mesmas concentrações da lignina não modificada, verifica-se um

escurecimento do sistema, cuja coloração se torna mais amarronzada. Na realidade, a lignina oxidada ficou clara no início e escureceu após a secagem. Reportando-se à literatura sobre o tema, observa-se que não há consenso acerca das mudanças de coloração da lignina oxidada da estrutura. Hom (1995) e Sum & Tomkinson (2000) observam, respectivamente, o escurecimento e clareamento da estrutura

Hom (1995) afirma que a lignina oxidada possui uma coloração mais amarronzada, pois os compostos oxidados podem levar ao aparecimento de quinonas. O autor considera ainda que quanto maior a concentração de lignina, mais escura se tornará a coloração. Ao contrário de Hom (1995), Sum & Tomkinson (2000) sugere que o peróxido de hidrogênio, ao reagir com a lignina, possui propriedades que causam o embranquecimento da madeira, por sua capacidade de reagir com estruturas coloridas da carbonila. Os autores explicam que cromóforos, como quinonas, cinamaldeído e cetonas conjugadas em anel são convertidos em espécies não cromóforas.

Em relação à lignina acetilada, observa-se um processo de embranquecimento da emulsão. A explicação mais comum é que o embranquecimento ocorra pela redução de compostos quinonametídeos e quinonas. Hom (1995), ao estudar a madeira acetilada, explicou que, depois de acetilada, a lignina muda de cinza para um tom amarelo claro, devido à substituição dos grupos de hidroxila fenólicos, o que causa melhor fotoestabilização e resistência. Do ponto de vista físico, o autor, estudando a reação da madeira acetilada com a luz UV por 56 dias, observou uma mudança na coloração da lignina com redução da reflectância, o que indica, segundo o autor, interação com a energia eletromagnética. Nesse sentido, a modificação observada na Figura 5.5.1 confirma os resultados do autor e indica maior estabilização, na interpretação de Hom(1995).

Por fim, com relação à lignina com SDS em (d), verifica-se que não houve mudança significativa em comparação com a lignina não modificada. Uma explicação possível é que esse método de tratamento não ocasiona alterações químicas na estrutura, diferente dos demais.

## **5.6 - Índice de emulsificação**

O índice de emulsificação é um parâmetro muito utilizado para mensurar a estabilidade de emulsões. Através dele, é possível medir a eficiência de diferentes estabilizantes para um

determinado sistema. De maneira geral, quanto maior a concentração da lignina, maior o índice de emulsificação e maior a estabilidade do sistema. Na Figura 5.6.1, é possível observar o crescimento do índice à medida que aumenta a concentração da lignina usada como emulsificante. Além disso, podemos comparar o comportamento de diferentes ligninas, em diferentes sistemas água/óleo.

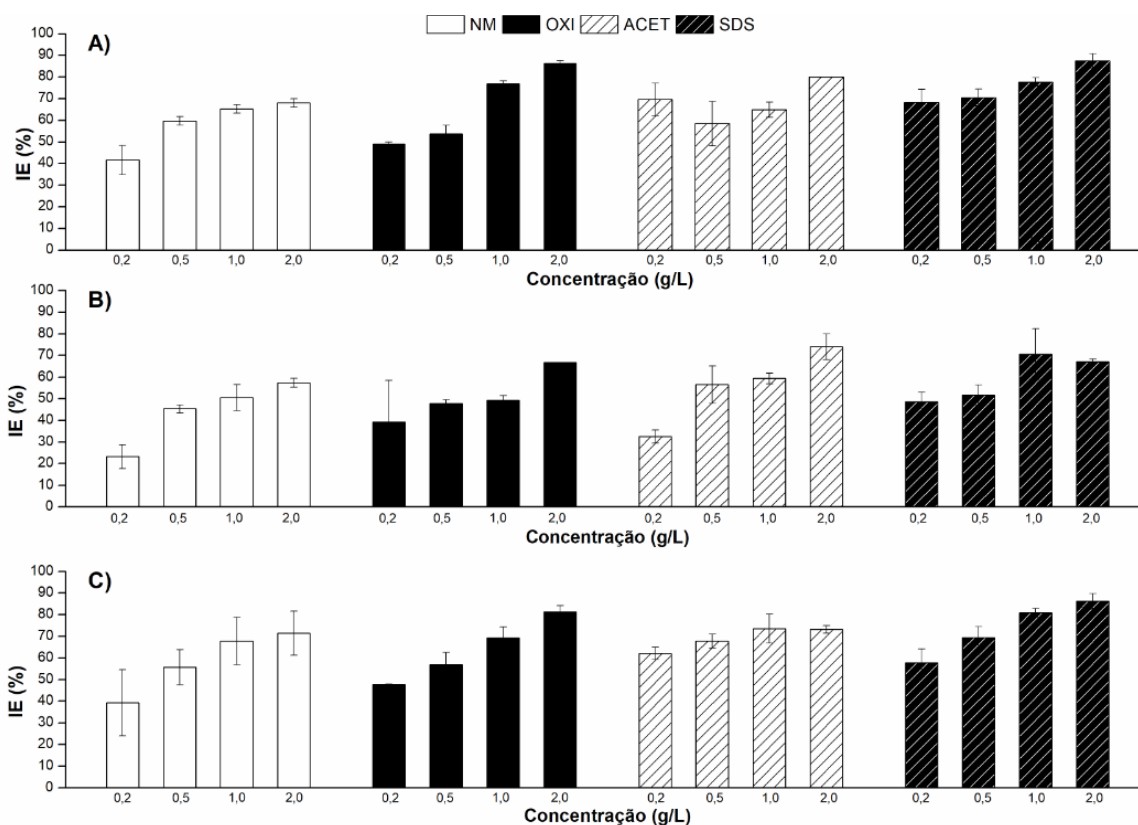


Figura 5.6.1 - Índice de emulsificação das ligninas em sistemas de (A) tolueno, (B) n-octanol e (C) óleo de milho.

Na Figura 5.6.1, observa-se um aumento do índice de emulsificação, proporcional ao aumento da concentração de lignina, que ocorre para todos os sistemas água/óleo e tipos de lignina representados. Esse resultado é esperado, tendo em vista a própria função do estabilizante, que reduz o tamanho das partículas e impede a ocorrência de sedimentação. Como exemplo, tem-se a lignina alcalina não modificada que, no sistema água/tolueno a 0,2 g/L, apresenta o índice de emulsificação inferior a 40% e, no mesmo sistema a 2 g/L, chegou a aproximadamente 70%.

O solvente também é um fator importante quando se avalia o sistema. Ao comparar misturas água/tolueno, água/n-octanol e água/óleo de milho, respectivamente, é perceptível a influência da qualidade do solvente no índice de emulsificação. Nesse caso, dos solventes utilizados, o tolueno (A) teve melhor desempenho para o sistema, o que se traduz nos maiores índices de emulsificação. Por outro lado, o n-octanol teve o pior desempenho, caracterizado por índices de emulsificação inferiores. É válido mencionar que não ocorreu sedimentação em nenhum dos três sistemas estudados. Assim, embora o n-octanol demonstre um desempenho inferior ao tolueno e ao óleo de milho, não é considerado um solvente de má qualidade de maneira geral, já que os solventes considerados de má qualidade são aqueles que sofrem sedimentação.

A diferença do solvente torna o índice de emulsificação visível, de forma que, na mistura n-octanol, a lignina alcalina não modificada apresentou 20% e, com tolueno ou óleo de milho, apresentou 40% na concentração de 0,2 g/L. A modificação química também é um fator de grande importância. No sistema de tolueno na concentração de 0,2 g/L, os índices de emulsificação da lignina alcalina não modificada e da lignina oxidada obtidos estão entre 40-50%, enquanto os os índices das ligninas acetilada e com SDS apresentam valores acima de 70%.

Os resultados da Figura 5.6.1, corroboram com o trabalho de Padilha et al. (2020), que compararam os índices de emulsificação utilizando os mesmos sistemas (tolueno/água, óleo de milho/água e n-octanol/água) emulsificados pela lignina não modificada do sabugo de milho. Os autores observaram tanto um aumento do índice de emulsificação proporcional ao aumento da concentração de lignina como a obtenção de resultados melhores com o tolueno e piores com o n-octanol. A explicação fornecida pelos autores é de que o fato de o tolueno ser uma molécula plana e polar facilita a adesão com a lignina, por causa dos grupos funcionais aromáticos.

Na Figura 5.6.1, também é possível observar diferenças no valor do índice de emulsificação a depender do tipo de lignina utilizado. As ligninas modificadas obtiveram maior índice de emulsificação e, portanto, melhor desempenho como emulsificante. Apesar disso, o aumento do índice da lignina oxidada, em comparação com a não modificada, é menos significativo do que o aumento das ligninas acetilada e com surfactante. Portanto, comparando as três ligninas modificadas, a oxidada, quanto ao índice de emulsificação, possui um desempenho geral inferior.

Essa modificação pouco significativa entre os índices de emulsificação das ligninas não modificada e oxidada é reportada pela literatura. Costa (2014), ao estudar a lignina oxidada a 80°C com 10% (v/v) de peróxido de hidrogênio, encontrou também resultados muito similares para as ligninas oxidada e não modificada. O autor atribui a falta de resultados expressivos à concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no processo de oxidação, que não foi alta suficiente para gerar as propriedades desejadas na lignina, mesmo a oxidando. Costa (2014) sugere para novos trabalhos a utilização de lignina com concentração de peróxido de hidrogênio a partir também de 14% (v/v), momento em que a lignina apresenta um cor mais mais clara e passa por uma série de modificações morfológicas, incluindo a formação de microesferas.

Com relação à lignina acetilada, seu alto índice de emulsificação também era esperado. De acordo com Lopes (2011), ao realizar o pré-tratamento por acetilação, os grupos hidroxilas são substituídos por grupos acetil e essa introdução de grupos hidrofóbicos reduz as características higroscópicas da lignina. Como consequência, há um aumento da estabilidade da lignina e melhora do índice de emulsão. Costa (2014) também observou um maior índice de emulsificação e melhor desempenho da lignina acetilada, o que é explicado por a acetilação promover maior solubilidade em solventes orgânicos.

Embora com propriedades diferentes, a lignina com adição de surfactante possui, segundo a Figura 5.6.1, índices de emulsificação tão bons quanto os da lignina acetilada, o que também é reportado pela literatura. Pang (2017) utilizou a lignina com adição de SDS para o preparo de emulsões Pickering e observou a redução das partículas pelas repulsões de sulfetos, como já comentado. Com partículas menores aumenta a estabilidade das emulsões, motivo pelo qual o índice de emulsificação é superior ao da lignina não modificada.

## **5.7 Tamanho de gotícula**

Para que fosse possível a visualização das gotículas das emulsões foi utilizado um microscópio óptico. Nas Figuras 8.3 (água/n-octanol) e 8.4 (água/óleo de milho), em anexo, e na Figura 5.7.1 (água/tolueno), é possível observar o tamanho e as formas esféricas das gotículas.

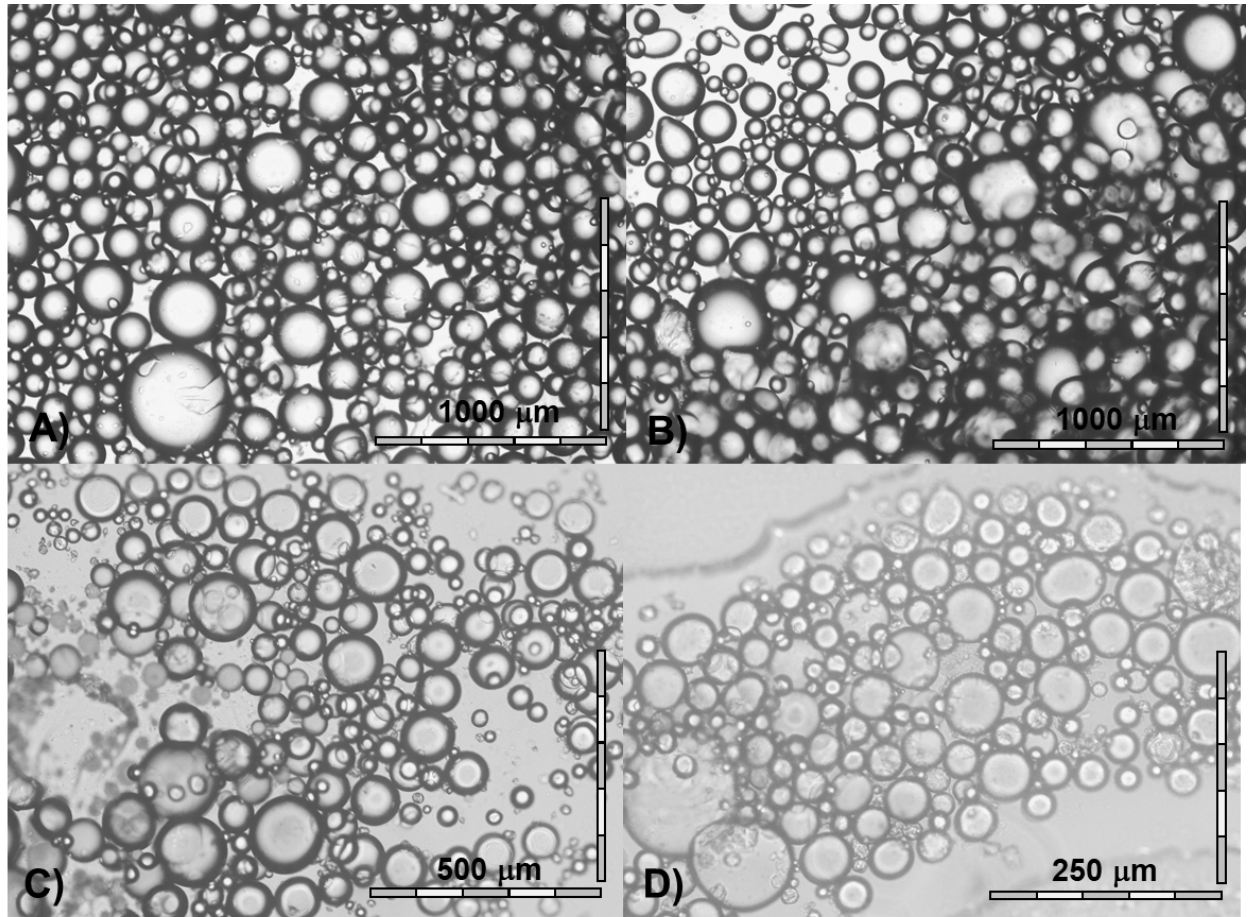


Figura 5.7.1- Gotículas da solução tolueno/água para as ligninas: A) Não modificado; B) Oxidada; C) Acetilada; D) Surfactante SDS

Para visualizar as gotículas na Figura 5.7.1, foi necessário ampliar as soluções de lignina acetilada e com SDS duas e quatro vezes mais do que ampliação necessária para ver as gotículas das soluções de lignina não modificada e oxidada. Assim, é evidente que estas possuem diâmetro superior àquelas. Para obter resultados mais precisos, foram medidos os diâmetros das gotículas das soluções com cada tipo de lignina em diferentes concentrações, conforme a Figura 5.7.2.

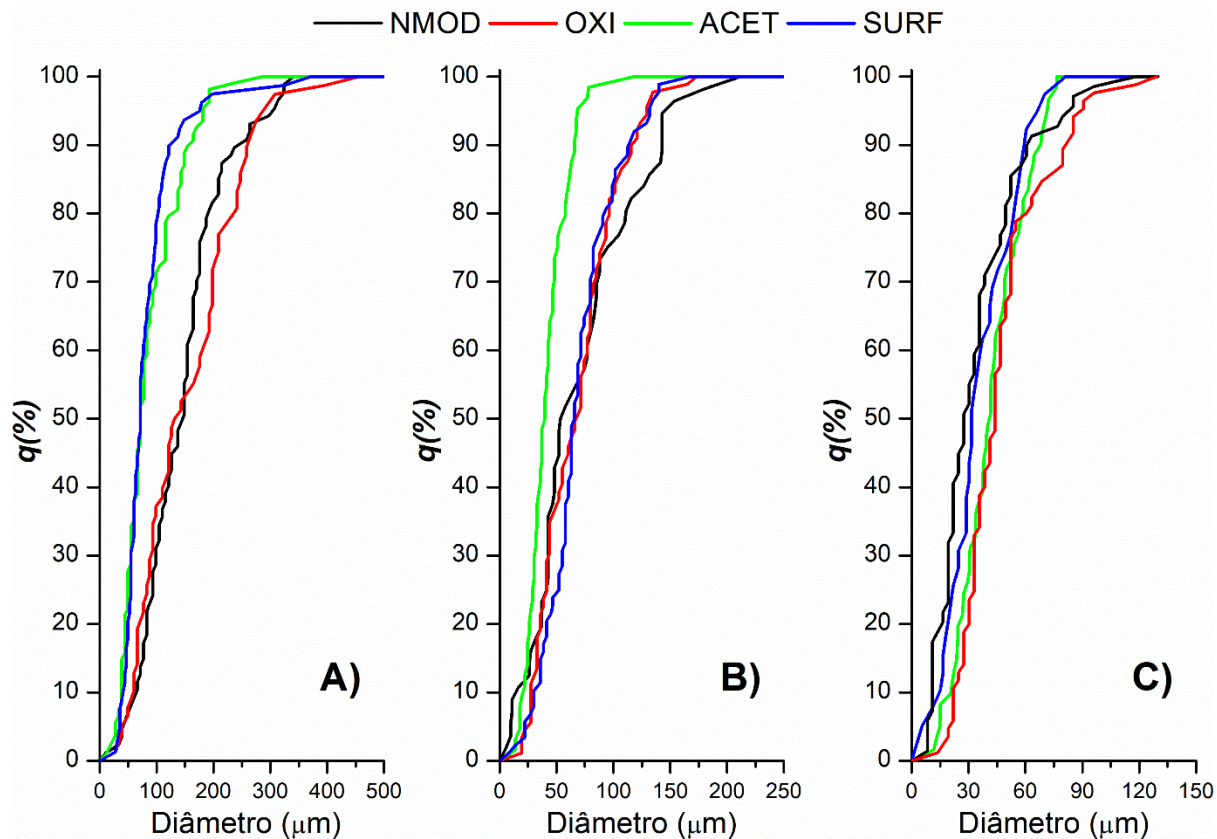


Figura 5.7.2 - Diâmetro das gotículas da emulsão água/tolueno para diversos os tipos de lignina em diferentes concentrações A) 0,5 g/L, B) 1 g/L, C) 2g/L. As ligninas preparadas são: lignina alcalina não-modificada, oxidada, acetilada e com adição de SDS.

Avaliando a Figura 5.7.2, comparando as diferentes concentrações em A, B e C, depreende-se que quanto maior a concentração da lignina, menor o diâmetro das gotículas. Quanto menor o tamanho das gotículas, melhor suas propriedades, pois as estruturas nanométricas possuem melhoras significativas nas áreas química, física e biológica. Além disso, pode-se considerar que melhora a superfície de contato com o aumento da área superficial da lignina. Nesse sentido, a maior concentração da lignina favorece a estabilidade do sistema.

Comparando as diferentes ligninas, a Figura 5.7.2 confirma as diferenças de diâmetro observadas na Figura 5.7.1, com os diâmetros das ligninas não modificada e oxidada ligeiramente superiores aos das ligninas acetilada e com surfactante. No que tange às soluções com concentração de lignina de 0,5 g/L, por exemplo, observa-se que metade da população de gotículas das ligninas acetilada e com SDS têm diâmetros de aproximadamente 50 micrômetros,

enquanto a mesma proporção das gotículas de ligninas não modificada e oxidada têm diâmetro aproximado de 100 micrômetros, ou seja, o dobro das acetilada e com SDS, nas mesmas condições de concentração.

Assim, a diferença entre os diâmetros aponta para maior estabilidade nas ligninas acetilada e com SDS em comparação às demais. No caso da lignina acetilada, o menor diâmetro pode ser explicado devido aos grupos de acetil, que podem afetar as interações das cadeias poliméricas e gerar dispersão, além de diminuir a formação de ligações cruzadas. No caso da lignina com SDS, o menor diâmetro pode ser decorrente da repulsão das partículas dos sulfetos.

Além disso, percebe-se que, quando a lignina atinge uma concentração de aproximadamente 2g/L, as diferenças de diâmetro entre cada tipo de lignina se tornam menores. Esse comportamento pode ser causado por algum tipo de saturação no sistema, o que indica que a lignina possui um bom desempenho como emulsificante, de forma que os sistemas atingiram um alto grau de estabilidade.

Por fim, comparando a solução água/tolueno com as demais, nas Figuras 8.6 e 8.5, em anexo, nota-se que as gotículas do sistema composto por tolueno apresentaram as menores dimensões, ao passo que as gotículas do sistema com octanol apresentaram as maiores dimensões. Considerando que quanto menor a dimensão do sistema, melhor suas propriedades, os resultados são semelhantes aos do índice de emulsificação das emulsões *Pickering*, no qual os sistemas com o menor diâmetros possuem os maiores os índices de emulsificação e melhor estabilidade.

## 5.8 Microencapsulamento

A última seção dos resultados trata da obtenção de microcápsulas de policaprolactona (PCL) em um sistema de tolueno e n-octanol 6:4 (v/v), ao qual é adicionado a água com pH 2 e lignina na concentração de 1 g/L e 2 g/L. Novamente foram utilizadas as quatro variedades de lignina: não modificada, oxidada, acetilada e com surfactante SDS. A função da lignina é fornecer estabilidade necessária para formar as microcápsulas de policaprolactona. Após a formação da microcápsula, a lignina é descartada e pode ser aproveitada para outra finalidade.

As Figuras 5.8.1 e 5.8.2 são imagens ampliadas por microscópios, nos quais é possível observar a formação de microcápsulas com mais clareza.

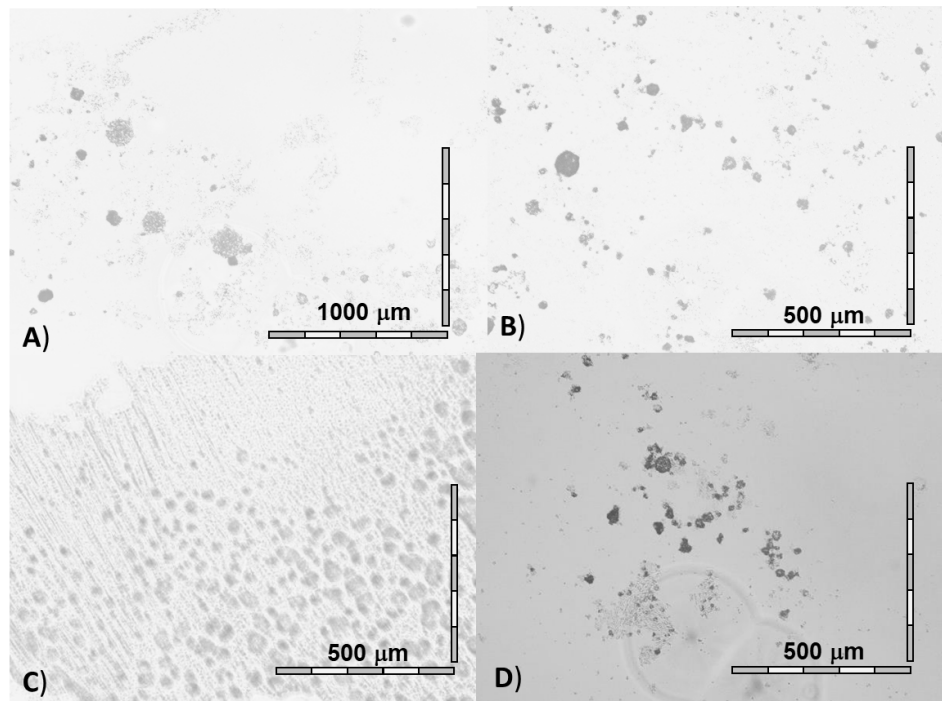


Figura 5.8.1- Microcápsulas vistas com um microscópio óptico com concentração de 1g/L. A) Não modificada, B) oxidada, C) Acetilada, D) Com SDS

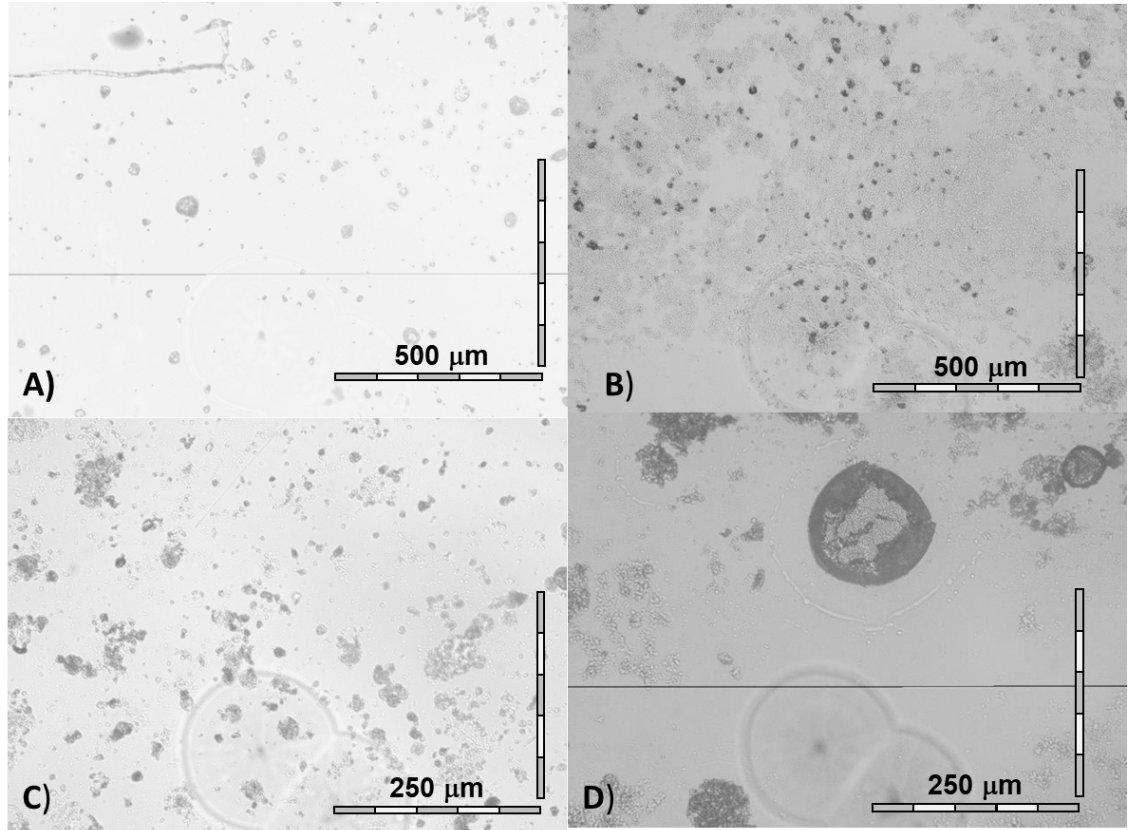


Figura 5.8.2- Microcápsulas vistas com um microscópio óptico com concentração de 2g/L. A) Não modificada, B) oxidada, C) Acetilada, D) Com SDS

Inicialmente, comparando as Figura 5.8.1 e 5.8.2, é nítido que, com a maior concentração de lignina (2g/L), houve formação de maior número de microcápsulas, o que já era esperado, tendo em vista a função estabilizante da molécula. Com relação a cada tipo de lignina, houve formação de microcápsulas com quase todas elas, o que assegura um bom desempenho da lignina.

O resultado obtido difere do trabalho de Padilha et al. (2020), no qual os autores conseguiram realizar o microencapsulamento com a lignina extraída da casca do coco verde, mas não obtiveram resultado satisfatório com a lignina extraída com o sabugo do milho verde. Padilha et al. (2020) utilizaram a mesma lignina não modificada e o mesmo tipo de polímero PCL, além de abordarem diferentes concentrações de lignina. Devido a tantas similaridades, é

possível que a diferença no resultado seja explicada pela diferente proporção do sistema tolueno e n-octanol, que foi de 9:1 (v/v) no trabalho dos autores.

Como mencionado, quase todas as ligninas propiciaram a formação de microcápsulas. O único sistema utilizado em que não foi possível a formação de microcápsulas foi o da lignina acetilada na concentração de 1g/L, para a qual ocorreu a formação de precipitado. Porém, mesmo nesse caso, o aumento da concentração de lignina para 2g/L tornou possível a formação das microcápsulas, conforme pode ser observado na Figura 5.8.2. Reportando à literatura, encontram-se possíveis explicações para o baixo desempenho da lignina acetilada na literatura.

Segundo Padilha et al (2020), possivelmente interações hidrofóbicas são responsáveis pela adesão progressiva entre camadas de nanopartículas de lignina de vizinhos gotículas, que aumentaram o tamanho do aglomerado e, conseqüentemente, desestabilizaram a emulsão. Pode-se afirmar que a sedimentação forte produz agregados de partículas que são muito grandes para serem montados em camadas nas superfícies das gotas (que normalmente têm micrômetros de diâmetro). A ligação entre gota e sedimentação de partículas, observando que gotas sedimentam em emulsões formadas sob condições correspondentes ao início da sedimentação de partículas.

Para Trevisan (2020), a lignina acetilada precipita e aglomera em pH 2, enquanto é solúvel em pH 7 e pH 12. À medida que o pH diminui, as hidroxilas na superfície das nanopartículas são protonadas sucessivamente, levando a uma insuficiente repulsão elétrica da dupla camada e agregação de partículas. Por outro lado, à medida que o pH aumenta em direção à neutralidade, as hidroxilas da superfície são progressivamente desprotonadas e, também, mais hidroxilas adsorve na superfície, tornando o potencial zeta mais negativo e levando a uma suspensão de nanopartículas mais estável. Com base na explicação de Trevisan (2020), consideramos que é possível que os resultados deste trabalho tivessem sido diferentes caso o pH do sistema com lignina acetilada fosse básico.

Por fim, os resultados do microencapsulamento também foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o que propiciou resultados ainda mais precisos que os obtidos por microscópios comuns e a comprovação do microencapsulamento. Na Figura 5.8.3, é possível visualizar a formação de microcápsulas no sistema com a lignina com surfactante. A

lignina com SDS foi escolhida porque foi a variedade de lignina que obteve o melhor desempenho na formação de microcápsulas.

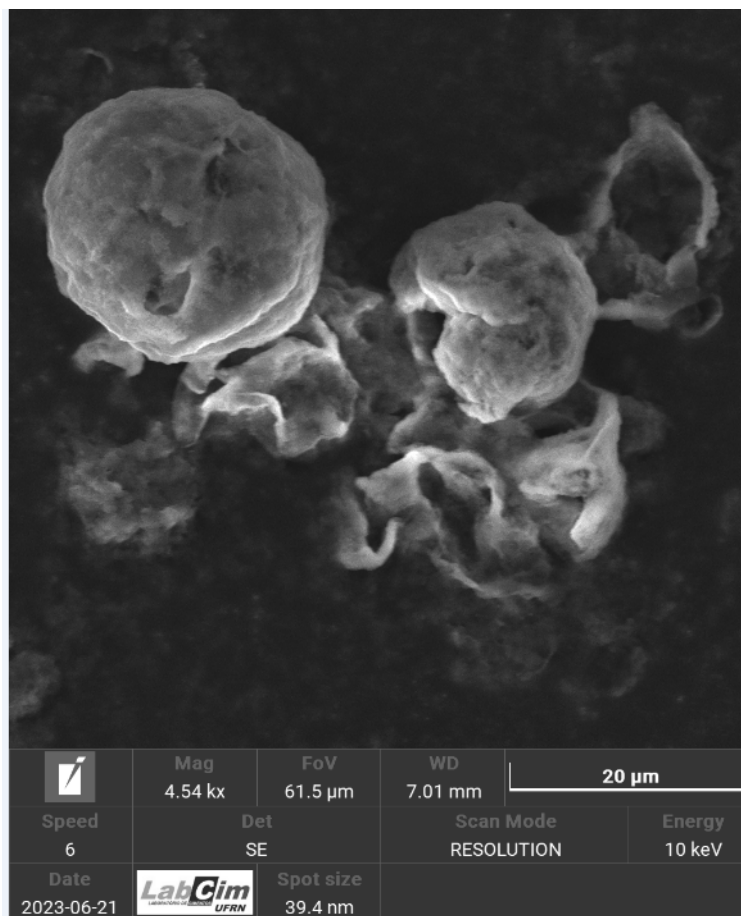


Figura 5.8.3- MEV do encapsulamento de PCL no sistema da lignina com adição de surfactante.

Segundo Costa (2014), as diferenças da morfologia dos MEVS é por consequência do alinhamento das partículas. Através do MEV fica ainda mais evidente que a lignina tem propriedades tais que favorecem a formação de microcápsulas. Ademais, como mencionado anteriormente, quanto maior a concentração de lignina, menor o diâmetro e mais a estabilidade para a formação de microencapsulamento. Destaca-se ainda que a proporção entre os solventes pode ser um fator determinante para a formação das microcápsulas.

Por fim, vale salientar que este trabalho não atribui um uso em específico para as microcápsulas de PCL formadas a partir da lignina. Assim, deixa aberto um campo de

possibilidades para futuros trabalhos sobre microencapsulamento. Ressalta-se que as microcápsulas de lignina e PCL apresentam também vantagens ecológicas, pois são biocompatíveis e biodegradáveis.

Dessa forma, percebe-se a importância desse método para a biomedicina para futuros trabalhos. Moléculas de remédios podem ser incorporadas nas partículas de lignina por vários métodos clássicos, tais como: encapsulamento, adsorção física na superfície e ligação química à superfície das partículas. Vários tipos de lignina e as remédios pouco solúveis em água são bem dissolvidas no sistema hidrotópico e nanopartículas de lignina carregadas com remédios com eficiência de encapsulamento de 90% podem ser preparadas por microencapsulamento, que é adequada para aumento de escala e alta produção de rendimento. Acrescente-se a esses, os usos mais comuns das microcápsulas, tais como o microencapsulamento de pesticidas e remédios (LIU et al., 2020).

Outra possibilidade de extensão desse estudo é a utilização de outros biopolímeros, além do PCL, contribuindo para os avanços da química verde. Há estudos promissores sobre a obtenção de microcápsulas de poliestireno revestido de lignina, por exemplo, como o trabalho de Wei (2012). Com isso cria-se uma rota barata e reciclável importante para a química verde. Dessa forma, a formação microcápsulas a partir de partículas ocas de PCL com dimensões micrométricas abre caminho para novas aplicações, que podem, a longo prazo, ter papel relevante na indústria química.

## 6. Conclusão

A conclusão avalia os objetivos desejados do trabalho de forma a afirmar se foram correspondentes aos resultados analisados, para isso foi preciso a resolução de métodos que foram posteriormente avaliados e comparados de forma geral com a literatura.

Inicialmente, de acordo com o perfil UV e com os dados do FTIR, foi possível observar que ocorreram as modificações químicas desejadas na lignina do sabugo de milho, ou seja, a oxidação e a acetilação ocorreram efetivamente. Além disso, a lignina alcalina não modificada também passou por adição de SDS. Essas modificações foram usadas como base nas emulsões Pickering e para a realização de microcapsulas de PCL. Os dados de como as ligninas se comportaram foram analisados.

Com esses dados, de maneira geral, é possível afirmar que as nanopartículas de lignina acetilada obtiveram resultados superiores ao da lignina alcalina não modificada e oxidada nas emulsões, isso fica evidente na Figura 5.6.1, no qual no sistema de tolueno a 0,2g/L, a lignina acetilada obteve índice de emulsificação de cerca de 70% e as não modificada e oxidada tem índices de 40% aproximadamente. A diferença entre a lignina oxidada e a alcalina não modificada não foi muito expressiva. A lignina com SDS também obteve resultados superiores ao da lignina alcalina não modificada. Essa melhora se justifica pelos respectivamente pelos grupos acetil da lignina acetilada e a repulsão dos sulfetos da lignina com adição de SDS.

Nas emulsões Pickering, foi evidente que, quanto maior a concentração de lignina, menor o seu diâmetro e melhor suas propriedades como estabilizantes. Entre os solventes utilizados o que recebeu mais destaque foi o tolueno, com maiores índices de emulsificação, e o n-octanol, com menores índices de emulsificação. Ainda assim, deve-se afirmar que todos os sistemas tiveram resultados satisfatórios considerando que não ocorreu precipitação nas emulsões.

No que se refere à formação de microcápsulas, o resultado também foi satisfatório para ligninas com 1g/L e 2 g/L, com exceção da lignina acetilada de 1 g/L. Essa exceção é justificada pelo pH do sistema. O pH da água utilizada no sistema foi o pH 2, dessa forma, obteve-se uma água acidificada e como já foi analisado a lignina tende a precipitar em meios ácidos. Destaca-se, por fim, que resultados encontrados devem ainda ser replicados em trabalhos futuros, nos quais as microcápsulas possuam utilização prática, como uso em pesticidas ou remédios, por exemplo.

## 7. Referências

- [1] ALWADANI, Norah; FATEHI, Pedram. Synthetic and lignin-based surfactants: Challenges and opportunities. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 2, p. 126-138, 2018.
- [2] BECKERS, Sebastian; PEIL, Stefan; WURM, Frederik R. Pesticide-loaded nanocarriers from lignin sulfonates—a promising tool for sustainable plant protection. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 8, n. 50, p. 18468-18475, 2020.
- [3] DE LA TORRE, M<sup>a</sup> Jesús *et al.* Organosolv lignin for biofuel. **Industrial crops and products**, v. 45, p. 58-63, 2013.
- [4] DE OLIVEIRA, Davi Rabelo *et al.* Microwave-assisted selective acetylation of kraft lignin: Acetic acid as a sustainable reactant for lignin valorization. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 164, p. 1536-1544, 2020.
- [5] DESSBESELL, Luana *et al.* Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109768, 2020.
- [6] DICK, Teo Atz. **Graftização de partículas de lignina pelo PLLA**. 2014.
- [7] 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*, 93, 233-269, 2018.
- [8] FRANGVILLE, Camille *et al.* Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. *ChemPhysChem*, v. 13, n. 18, p. 4235-4243, 2012.

- [9] GELLERSTEDT, Göran. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. *Industrial Crops and Products*, v. 77, p. 845-854, 2015.
- [10] GIRISUTA, Buana; HEERES, Hero Jan. Levulinic acid from biomass: synthesis and applications. *Production of platform chemicals from sustainable resources*, p. 143-169, 2017.
- [11] GHIRRO, Larissa Camargo. **Desenvolvimento de emulsões Pickering para aplicação alimentar**. 2020. Tese de Doutorado.
- [12] GUAN, Yinyan *et al.* Hollow microsphere with mesoporous shell by Pickering emulsion polymerization as a potential colloidal collector for organic contaminants in water. *Langmuir*, v. 30, n. 13, p. 3681-3686, 2014.
- [13] HENN, Alexander; MATTINEN, Maija-Liisa. Chemo-enzymatically prepared lignin nanoparticles for value-added applications, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 35, p. 1-9, 2019.
- [14] IBGE, 2023. IBGE. Sidra: Banco de Tabelas Estatísticas. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/ipca/brasil>
- [15] JEEVANANDAM, Jaison *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, v. 9, n. 1, p. 1050-1074, 2018.
- [16] KOMURA, Rodrigo Kenji. *Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica*. 2015.
- [17] KRAMER, Carlos Augusto Cabral. *Avaliação da oxidação da Lignina do pseudocaule da bananeira catalisada por Co3O4: uma investigação experimental e teórica das propriedades da ligação BO4 com abordagem DFT, QTAIM e NCI*. 2021.

[18] LIEVONEN, Miikka *et al.* A simple process for lignin nanoparticle preparation. *Green Chemistry*, v. 18, n. 5, p. 1416-1422, 2016.

[19] LI, Yuanyuan *et al.* Modified lignin with anionic surfactant and its application in controlled release of avermectin. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 66, n. 13, p. 3457-3464, 2018.

[20] LOPES, Thamirys Andrade. *Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira*. 2022.

[21] MARCHAND, Guillaume *et al.* Acetylated lignin nanoparticles as a possible vehicle for photosensitizing molecules. *Nanoscale Advances*, v. 2, n. 12, p. 5648-5658, 2020.

[22] MARABEZI, Karen *et al.* Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. *São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo*, 2009.

[23] MISHRA, Pawan Kumar; EKIELSKI, Adam. The self-assembly of lignin and its application in nanoparticle synthesis: A short review. *Nanomaterials*, v. 9, n. 2, p. 243, 2019.

[24] NASCIMENTO, Karin Krystina Maximo do *et al.* *Abordagens de preparo e caracterização de nano-amidos e suas aplicações em emulsões alimentícias Pickering: uma revisão*. 2021..

[25] NOGUEIRA, Izabel de Menezes. *Obtenção de nanolignina de resíduos fibrosos do dendê (Elaeis guineensis): avaliação do potencial anti-UV*. 2016.

[26] NOUR, Abdurahman Hamid. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*, v. 1, n. 1, 2018.

- [27] OLIVEIRA, Fernanda de Carvalho. *Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado*. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [28] QIAN, Yong *et al.* Reaction-free lignin whitening via a self-assembly of acetylated lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 24, p. 10024-10028, 2014.
- [29] PANG, Yuxia *et al.* Preparation of lignin/sodium dodecyl sulfate composite nanoparticles and their application in Pickering emulsion template-based microencapsulation. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 65, n. 50, p. 11011-11019, 2017.
- [30] QUINELATO, Cristiane. *Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do Noroeste do Estado de São Paulo*. 2016.
- [31] SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões *et al.* Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência rural*, v. 31, p. 917-928, 2001.
- [32] SALVE, Ana Paula. *Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal*. 2020.
- [33] SILVA, Thais J.; BARRERA-ARELLANO, Daniel; RIBEIRO, Ana Paula B. Emulsões à base de oleogel: Conceitos, estruturantes e aplicações em alimentos. *Journal of Food Science*, v. 86, n. 7, pág. 2785-2801, 2021.
- [34] TANG, Qianqian *et al.* Lignin-based nanoparticles: a review on their preparations and applications. *Polymers*, v. 12, n. 11, p. 2471, 2020.
- [35] WENG, Jing-Ke; CHAPPLE, Clint. The origin and evolution of lignin biosynthesis. *New Phytologist*, v. 187, n. 2, p. 273-285, 2010.

- [36] WEI, Zihao; HUANG, Qingrong. Edible Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin–gum arabic particles. *Food Hydrocolloids*, v. 89, p. 590-601, 2019
- [37] ZHANG, Zhao *et al.*. Lignin nanoparticles and their nanocomposites. *Nanomaterials*, v. 11, n. 5, p. 1336, 2020
- [38] MAYORAL, J. Batalla; MORENO, A. Cuadros; MARTÍNEZ, E. San Martín. Potencial zeta en la determinación de carga superficial de liposomas. **Latin-American Journal of Physics Education**, v. 8, n. 4, p. 19, 2014.
- [39] Kaur, R., & Uppal, S. K. (2015). Structural characterization and antioxidant activity of lignin from sugarcane bagasse. *Colloid and Polymer Science*, 293, 2585-2592.
- [40] TREVISAN, Henrique; REZENDE, Camila A. Pure, stable and highly antioxidant lignin nanoparticles from elephant grass. **Industrial Crops and Products**, v. 145, p. 112105, 2020.
- [41] **MATTINEN, Maija-Liisa et al. Enzymatically and chemically oxidized lignin nanoparticles for biomaterial applications. Enzyme and Microbial Technology, v. 111, p. 48-56, 2018.**
- [42] Sun, R. C., Fang, J. M., & Tomkinson, J. (2000). Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial crops and products*, 12(2), 71-83.
- [43] Hon, D. N. S. (1995). Stabilization of wood color: Is acetylation blocking effective?. *Wood and fiber science*, 360-367.
- [44] Lopes, F. F., Araújo, G. T., Luna, S., do Nascimento, J. W., & Silva, V. R. D. (2011). Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 15, 316-321.
- [45] COSTA, Eveline Soares. Nano-microencapsulados de extrato de Azadirachta indica usando ligninas do bagaço de cana-de-açúcar: estabilidade e eficácia contra insetos pragas. 2014.
- [46] Liu, R., Dai, L., Xu, C., Wang, K., Zheng, C., & Si, C. (2020). Lignin-based micro-and nanomaterials and their composites in biomedical applications. *ChemSusChem*, 13(17), 4266-4283.

[47] SUZUKI, Shiori et al. Selective modification of aliphatic hydroxy groups in lignin using ionic liquid. **Catalysts**, v. 11, n. 1, p. 120, 2021.

## 8. Anexos

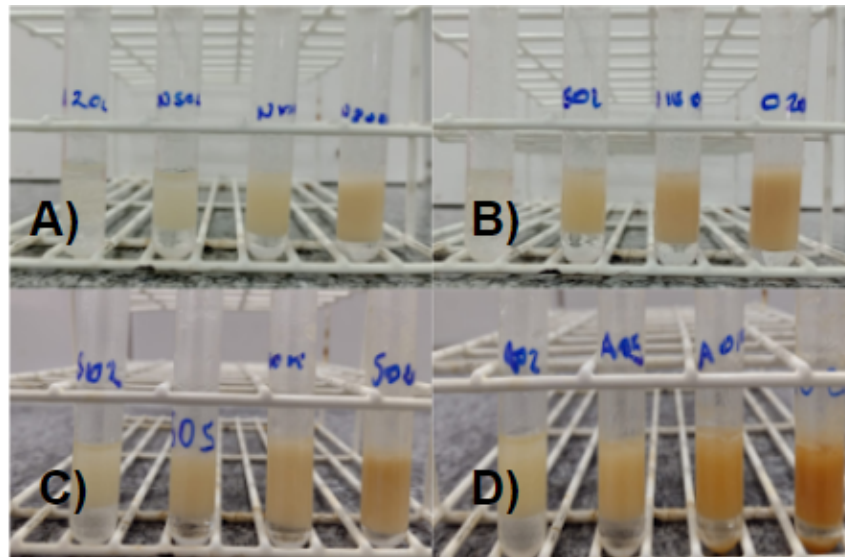


Figura 8.1 - Solução aquosa com óleo de milho, estabilizado por diferentes ligninas: a)lignina não modificada, b)lignina oxidada, c) lignina com surfactante, d) lignina acetilada.

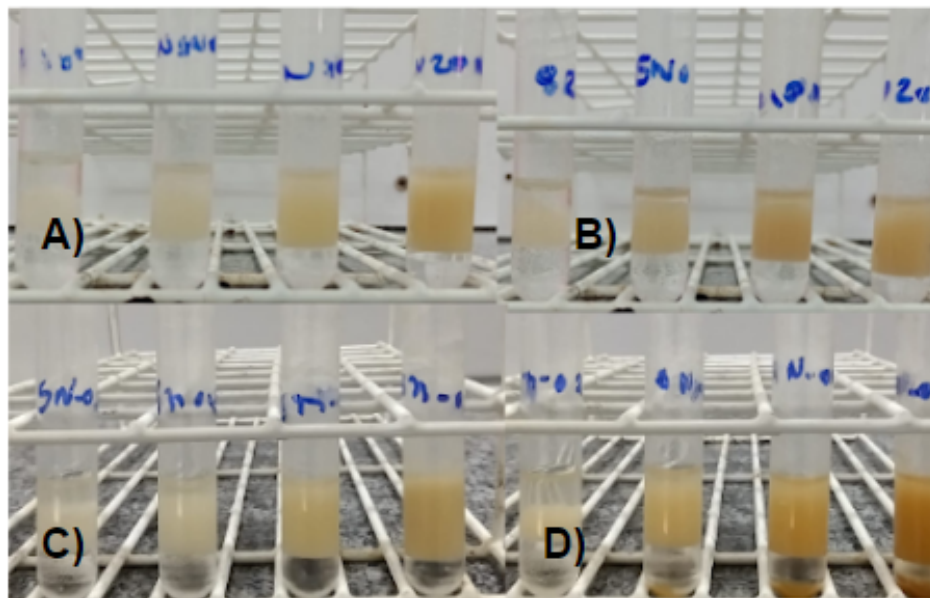


Figura 8.2 - Mistura aquosa de n-octanol estabilizado por diferentes ligninas: a) lignina não modificada, b) lignina oxidada, c) lignina com surfactante, d) lignina acetilada.

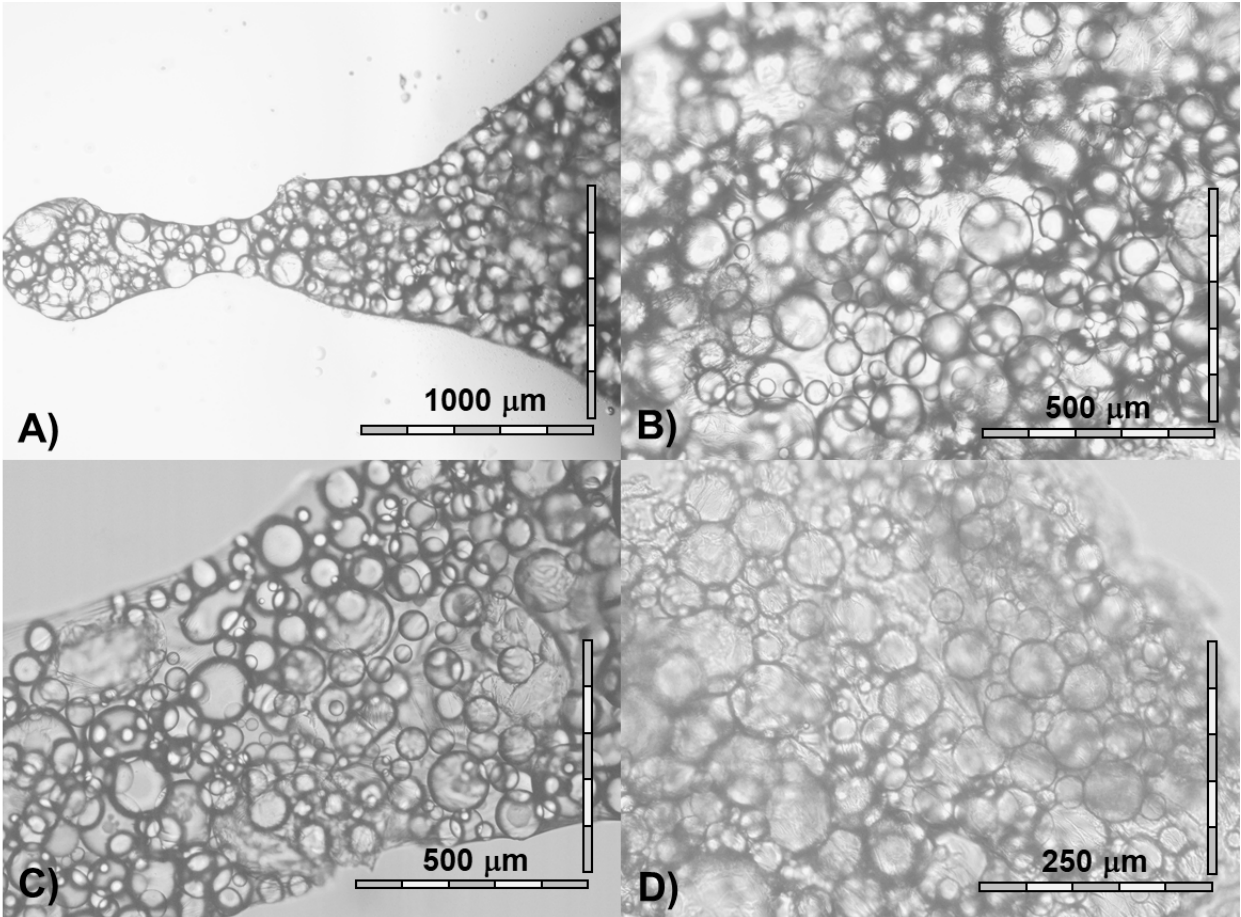


Figura 8.3- sistema n-octanol/água para ligninas: A) Não modificado; B) oxidada; C) acetilada; D) surfactante

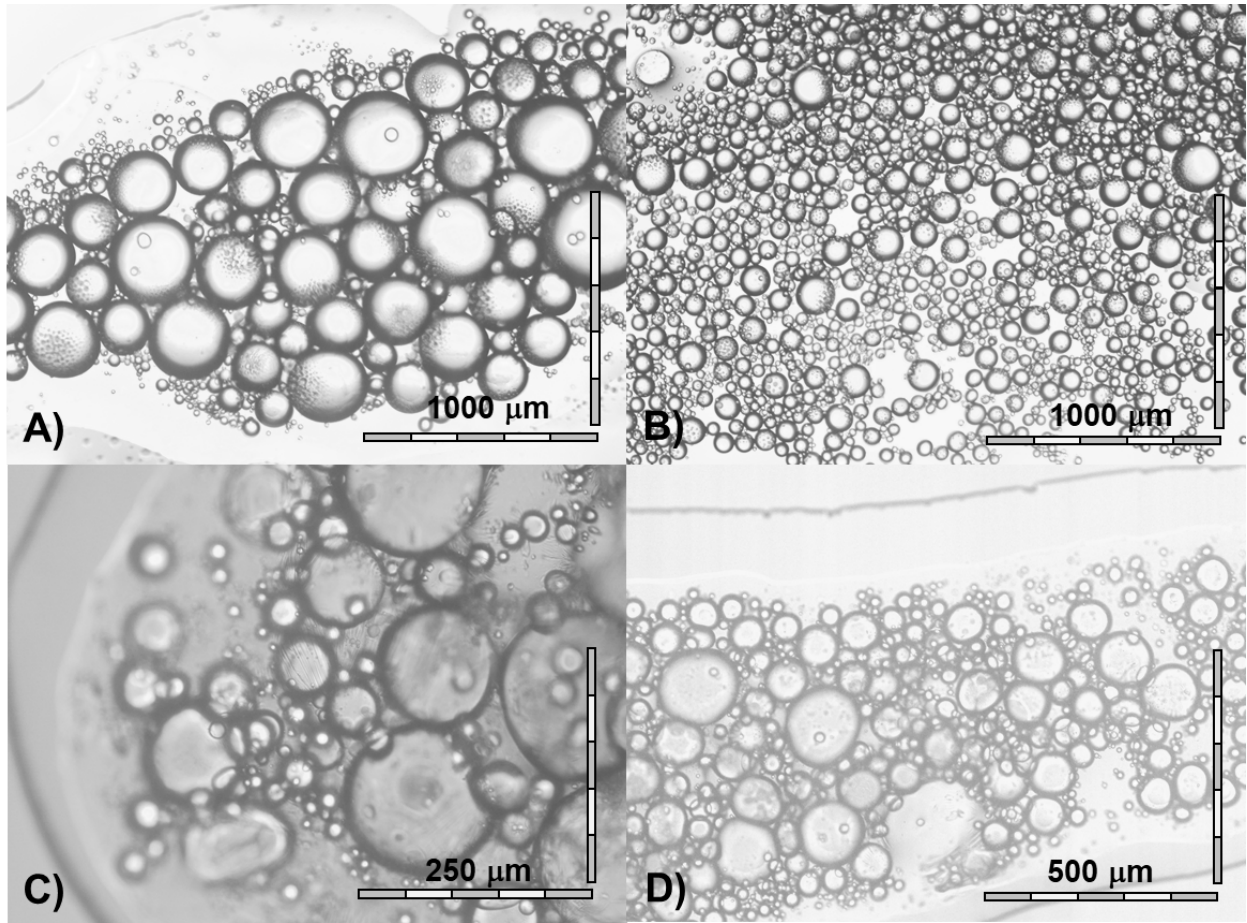


Figura 8.4- sistema óleo de milho/água para ligninas: A) Não modificado; B) oxidada; C) acetilada; D) surfactante

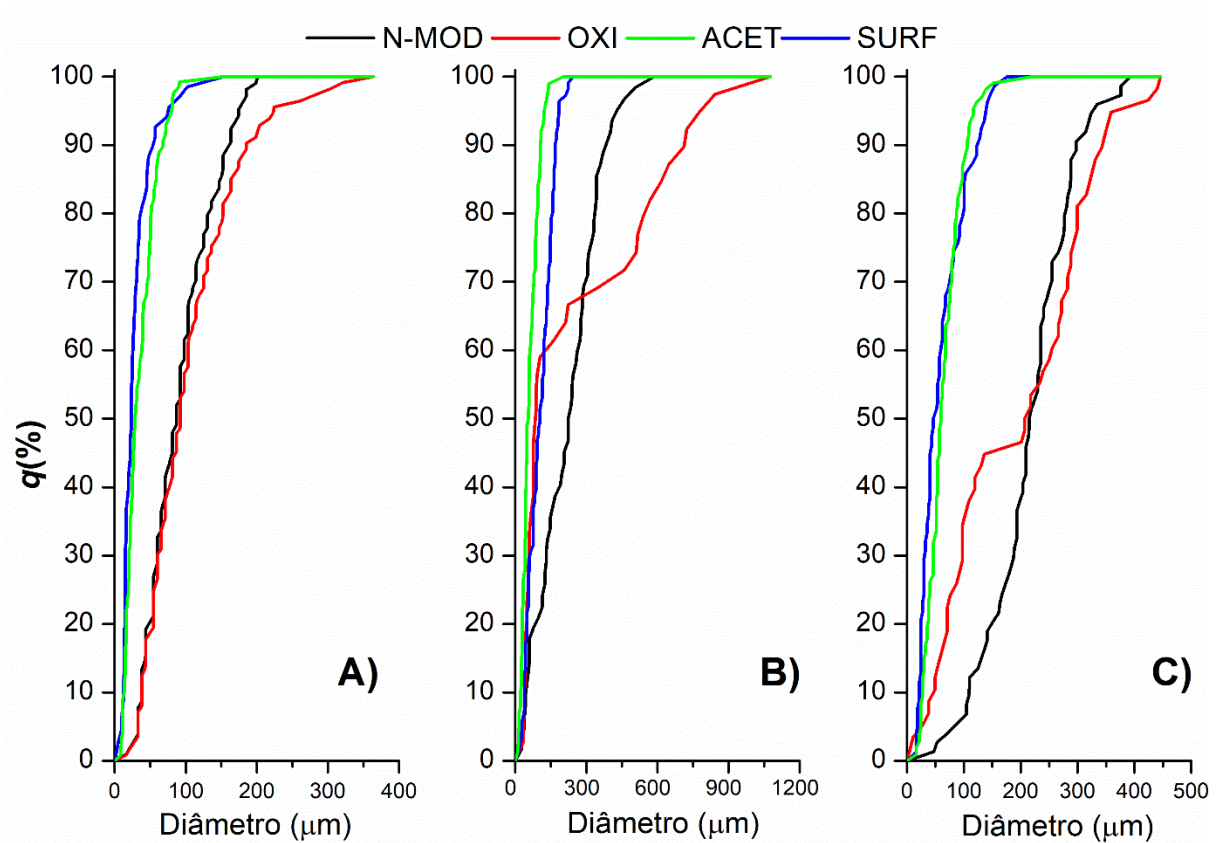


Figura 8.5 - Diâmetro das gotículas da emulsão água/óleo de milho para diversos tipos de lignina. A) 0,5 g/L, B) 1 g/L, C) 2g/L.

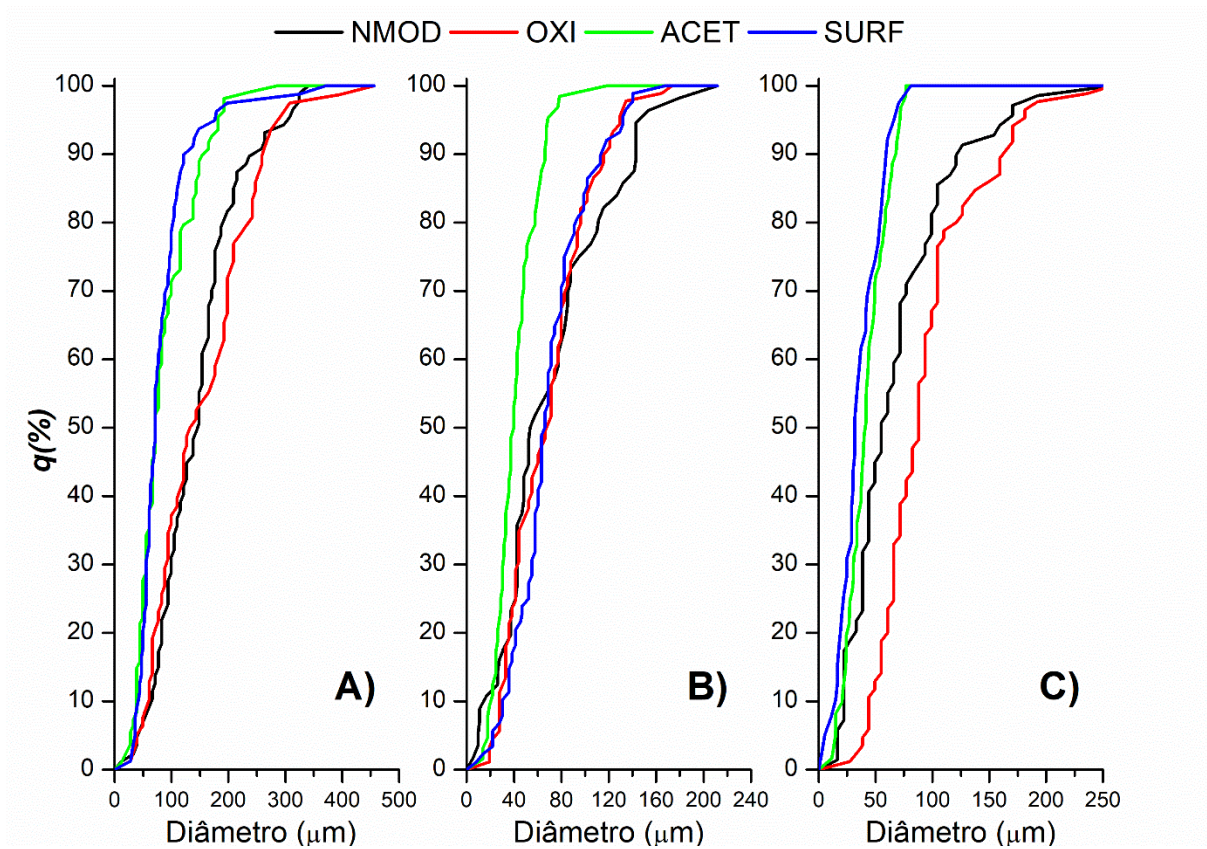


Figura 8.6 - Diâmetro das gotículas da emulsão água/n-octanol para diversos tipos de lignina. A) 0,5 g/L, B) 1 g/L, C) 2g/L.