

## **CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DE LIGNINA KRAFT OBTIDAS POR DIFERENTES MÉTODOS DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA.**

**PATRICIA SOARES BILHALVA DOS SANTOS<sup>1</sup>; CAROLINE RODRIGUES SOARES<sup>2</sup>; JALEL LABIDI<sup>1</sup>; DARCI ALBERTO GATTO<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química e Meio Ambiente da Universidade do País Vasco, San Sebastian, Espanha - [patricia.bilhalva@hotmail.com](mailto:patricia.bilhalva@hotmail.com), [jalel.labidi@ehu.eus](mailto:jalel.labidi@ehu.eus)

<sup>2</sup> Centro de Engenharia - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Brasil - [carolsoares07@hotmail.com](mailto:carolsoares07@hotmail.com), [darcigatto@yahoo.com](mailto:darcigatto@yahoo.com)

### **1. INTRODUÇÃO**

O uso da biorrefinaria no refino de materiais lignocelulósicos para a produção de bicombustíveis, produtos químicos e materiais são apresentados como uma alternativa viável para a atual crise petroquímica e uma possível solução para o acúmulo de gases de efeito estufa.

Para a recuperação da lignina Kraft, a técnica mais utilizada é a precipitação ácida, podendo ser utilizados diferentes ácidos com: ácido sulfúrico ou ácido clorídrico (DOS SANTOS et al., 2014 e GARCIA et al., 2009). A lignina Kraft também pode ser precipitada a partir de licor negro através da adição de diferentes alcoóis, tais como: butanol, metanol, etanol e entre outros (MORAL et al., 1993 e DOS SANTOS et al., 2015).

Devido à sua estrutura aromática e o elevado teor de grupos funcionais reativos a exploração do potencial de uso da lignina seria para a pasta de papel e papel, seria vantajoso usar lignina Kraft para produtos mais valiosos gerando maiores entradas de capital para a indústria, à medida que são solúveis em muitos solventes orgânicos e poderia encontrar aplicações nos campos de adesivos, fibras, filmes e polímeros biodegradáveis.

A capacidade antioxidante é um atrativo para os pesquisadores por ser benéfica em diferentes processos, pois retarda a oxidação de materiais por um ou mais mecanismos a fim de melhorar o desempenho e/ou aumentar o tempo de uso de produto. A natureza fenólica contida na lignina eleva a resistência de materiais poliméricos frente a oxidação, irradiação e exposição à altas temperaturas.

Segundo FERNANDES et al. (2006), os derivados da lignina Kraft possuem maior estabilidade térmica em comparação aos componentes puros, sendo que a lignina atua como agente antioxidante adiando a oxidação do material pela radiação ultravioleta. Já LI et al. (1998) desenvolveram uma blenda homogênea de Lignina Kraft para que essa possa ser usada em maior liberdade, pois quantidades elevadas de lignina em materiais termoplásticos tornam as blendas quebradiças.

Esse trabalho tem como objetivo a precipitação da lignina Kraft por diferentes vias e a avaliação da sua capacidade antioxidante com relação aos diferentes métodos de extração, com o estudo de possíveis aplicações para as diferentes ligninas procedente de resíduo da indústria celulose.

### **2. METODOLOGIA**

#### *2.1 Precipitação da lignina*

A lignina Kraft foi isolado a partir de licores Kraft originais fornecidos pelo CMPC Celulose Riograndense - celulose e papel, localizada em Guaíba- Rio Grande do

Sul - Brasil (30° 06' 50"S 51°19' 30" O), procedente de diferentes espécies de Eucalyptus. A lignina Kraft foi precipitado utilizando diferentes métodos de precipitação seletiva: Precipitação ácida e alcoóis orgânicos. Para a precipitação ácida foram realizadas a diferentes pH (2, 4 e 6), usando um método descrito por ALRIOS et al. (2009), utilizando ácido sulfúrico (98%, w / w).

Na precipitação com álcool Etanol ocorreu na presença ou ausência de CaCl<sub>2</sub>, utilizando duas relação licor negro/solvente (1:4 e 1:6) de acordo com um método semelhante ao descrito por MORAL et al. (1993).

Depois disso, todas as ligninas precipitadas foram separada por filtração, lavou-se com água e acidificou-se, em seguida, seco sob vácuo a 50 ° C até peso constante.

## 2.2 Capacidade antioxidante de lignina Kraft

A capacidade antioxidante dos diferentes métodos de precipitação foram determinados utilizando dois métodos diferentes: O primeiro método, utilizando os radicais 2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS) descrito por Garcia et al. (2012). O segundo método determinado, usando o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), descrita por Dizhbite et ai. (2004) utilizando diferentes tempos de redução (15, 30 min).

O conteúdo de fenóis foram caracterizados para avaliar quantitativamente o teor de fenóis totais em amostras de lignina foram determinadas utilizando um método descrito por Garcia et al. (2012) utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS. O teor de fenóis totais foi determinada utilizando ácido gálico como padrão.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Numa análise geral da precipitação do licor negro, com os diferentes métodos é possível observar que para a capacidade de inibição do ABTS, a precipitação ácida em todas as amostras apresentaram uma maior inibição, que as amostras precipitadas por álcool. Na precipitação ácida todas amostras apresentaram superiores à 90% de inibição ABTS, para a precipitação alcoólica, com exceção da amostra LKET 1:4 Cacl<sub>2</sub> que teve média de 55%, todas amostras por esse método ficaram abaixo de 15% de inibição ao ABTS (Figura 1).

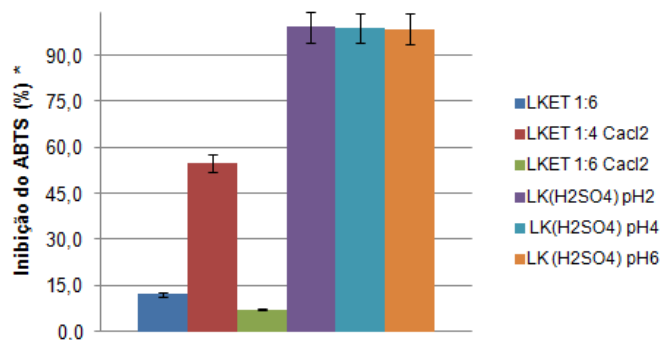


Figura 1. Valores médios de inibição de ABTS, em diferentes tempos, para as ligninas precipitada por diferentes métodos.

Com relação as condições de acidificação, no método ácido, o pH não influenciou os resultados de inibição ABTS, estes resultados estão de acordo com DOS SANTOS et al. (2014).

Enquanto no método de precipitação com álcool, a relação licor negro:álcool, apresentou grande influência na capacidade antioxidante das amostras

analisadas, pois a amostra precipitada com uma relação 1:4 apresentou 4 vezes maior que as demais amostras precipitadas com álcool.

Para a análise com o radical DPPH, é possível observar resultados oposto aos encontrados para o radical ABTS, pois a lignina, enquanto agente antioxidante, apresentou menor % de inibição por precipitação ácida, sendo assim os valores de inibição ao DPPH, por precipitação alcoólica, maiores.

Segundo LÓPEZ-ALARCÓN e DENICOLA (2013), uma baixa correlação entre DPPH e ABTS testa é observado devido à dependência do índice em relação às condições experimentais e a complexidade dos mecanismos de reação.

As amostras de ambas precipitações tiveram valores relativamente próximos, comparando ambos métodos de precipitação, a amostra com maior inibição foi a LKET 1:6 com 74,0% aos 18 minutos e 80,2% aos 36 minutos, e com menor inibição foi a LK(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pH2 com 48,9% e 54,8% aos respectivamente a 18 e 36 minutos, sendo que os valores dos dois processos variaram entre o valor máximo e mínimo, e nem todas as amostras precipitadas com álcool obtiveram valores mais elevados que as por precipitação ácida.

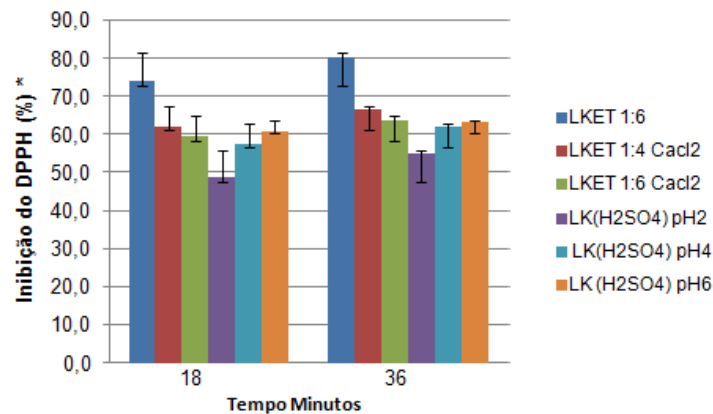


Figura 2. Valores médios de inibição de DPPH, em diferentes tempos, para as ligninas precipitada por diferentes métodos.

O teor de fenóis totais apresentados na Figura 3, mostrou correlação linear negativa com valores de pH, o mesmo comportamento foi observado por Faustino et al. (2010). Ao mesmo tempo que foram influenciados pelos métodos de extração já que o teor de fenóis foram 4 vezes maior para as amostras por precipitação ácida que as demais amostras precipitadas com álcool.

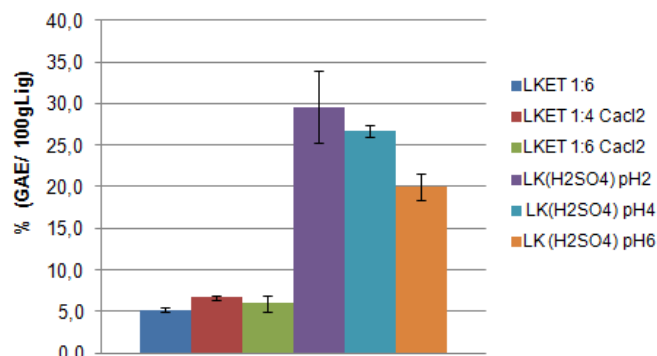


Figura 3. Valores médios de teor de fenólicos, para as ligninas precipitada por diferentes métodos.

Além disso, o teor total de fenóis não foi influenciado pela relação (licor negro:solvente) no método de precipitação alcoólica, mas apresentou influencia

da variação de pH método de precipitação ácida, com os resultados médios entre 19 e 29% de GAE/100gLig.

#### 4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos nesse estudo foi possível concluir que o método de precipitação influencia na capacidade antioxidante da lignina Kraft.

Também observou-se que existe uma baixa correlação entre a capacidade antioxidante pelos diferentes métodos analisados neste estudo (DPPH e ABTS).

O teor de fenóis totais foram influenciado pelo pH na precipitação ácida, mas não apresentou influencia da relação (licor negro:solvente) na precipitação alcoólica.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado pleno no exterior processo (246018/2012-7) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo projeto (CNPQ/CAPES 014/2012) por apoiar financeiramente este trabalho, as Universidades envolvidas e a todos os autores pela sua cooperação, a industria CMPC Celulose Riograndense - celulose e papel pelo fornecimento do licor negro.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOS SANTOS, P. S.B., DA SILVA, S. H., ERDOCIA, X., GATTO, D. A., and LABIDI, J. Characterization of Kraft Lignin Precipitated with Different Alcohols. **Chemical Engineering Transactions**, 43, 469-474, 2015.

DOS SANTOS, P. S.B., ERDOCIA, X., GATTO, D. A., and LABIDI, J. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, 55, 149-154, 2014.

FERNANDES, D. M., HECHENLEITNER, A. W., JOB, A. E., RADOVANOCIC, E., and PINEDA, E. G. Thermal and photochemical stability of poly (vinyl alcohol)/modified lignin blends. **Polymer Degradation and Stability**, 91(5), 1192-120, 2006.

GARCÍA, A., TOLEDANO, A. SERRANO, L., EGÚÉS, I. GONZÁLEZ, M., MARÍN, F. and LABIDI, J. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. **Separation and Purification Technology**, 68 (2): 193-98, 2009.

GARCÍA, A., TOLEDANO, A., ANDRÉS, M.A. and LABIDI, J., Study of the antioxidant capacity of Miscanthus sinensis lignins. **Process Biochemistry**, 45 (6):935–940,2010.

LI, Y., MLYNAR, J., & SARKANEN, S. The first 85% kraft lignin-based thermoplastics. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 35(12), 1899-1910,1997.

LÓPEZ-ALARCÓN C. and DENICOLA, A., 2013. Evaluating the antioxidant capacity of natural products: a review on chemical and cellular-based assays. **Analytica Chimica Acta** 763, 1–10, 2013.

MORAL, A., VILLAR J. C., CAPEROS A., Precipitación de lejjas negras kraft con alcoholes como alternativa a la acidificación." **Congresos Forestales**. 205-209,1993.