



EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DE FIBRA DE PIAÇAVA (*Leopoldinia piassaba* Wallace)

Nascimento Júnior, A. C. S.¹; Silva, J. D.¹; Giacon, V. M.¹; Mendonça, R. M.¹
¹Departamento de Engenharia de Materiais, UFAM, Amazonas (Manaus), BR

Autor para correspondência: Joeline Dutra da Silva, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Manaus, AM, 69067005, Brasil; E-mail: joeline.dutra@gmail.com

RESUMO

Em vista a substituir polímeros originados de fontes não renováveis por outros biodegradáveis, pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de compósitos “verdes”. Uma dessas fontes é a lignina, um polímero natural, subproduto agroindustrial, extraído de materiais lignocelulósicos, com uso potencial quando combinado a outros termoplásticos bioderivados. Com essa visão, o seguinte estudo se propôs a extrair lignina cítrica da fibra de piaçava (*Leopoldinia piassaba* Wallace), encontrada nas folhas das palmeiras originárias da amazônia, e caracterizá-la. Para isso, foi executado um processo de nove etapas, com uso de soluções de hidróxido de sódio e ácido cítrico anidro. Como resultado 100 g de fibra natural resultaram em 3,5 g de lignina. Resultados de análises mostraram que sua estrutura comporta-se de maneira lamelar, e indicaram perda de 46,77% de massa a 69,30 °C e de 23,38% a 422,15 °C.

Palavras-chave: lignina, bioplástico, piaçava.

INTRODUÇÃO

Os polímeros fazem parte da economia mundial e da vida humana desde a década de 1970, quando o primeiro polímero sintético foi desenvolvido e logo se tornou essencial devido à grande variedade de desempenho, preço acessível, ampla gama de aplicações e fácil processamento (1). Assim, desenvolveram-se muitos tipos diferentes nos últimos anos, possibilitando seu uso como alternativa viável aos materiais convencionais (vidro, papel, metal e cerâmica) (2). De acordo com Iftikhar *et al.*, 2024 (3), em 2021 a produção global de plástico foi estimada em 390,7 milhões de toneladas. Como são facilmente moldados (formas/tamanhos), podem ser

aplicados em vários campos da indústria, como: construção, automotiva/transporte, eletrônica, médica e de embalagens (4).

No entanto, o consumo de produtos plásticos ao longo dos anos tem gerado problemas com a poluição do ar e uma grande quantidade de resíduos que se acumulam em vários ambientes e que não necessariamente se biodegradam, gerando um transtorno ambiental considerável, tanto pelas questões do aquecimento global quanto pela poluição ao meio ambiente (5, 6, 7). Portanto, para reduzir os efeitos negativos que o descarte inadequado de produtos feitos de plástico tem sobre o planeta, a comunidade científica e instituições privadas têm buscado novas alternativas (8, 9, 10).

A definição de polímeros biodegradáveis surgiu na década de 1980 e é descrita pela ASTM D6400-21 (11) como aqueles cuja desintegração é causada por bactérias, fungos e algas de forma natural. Sob circunstâncias favoráveis de biodegradação, esses polímeros podem ser consumidos em questão de semanas ou meses. Eles podem ser produzidos a partir de fontes naturais renováveis, como: milho, celulose, batata e cana-de-açúcar. Como também, podem ser derivados de fontes animais como quitina, quitosana ou proteínas (12, 13). Portanto, podem existir muitos recursos para plásticos biodegradáveis, incluindo polímeros naturais e artificiais. Enquanto os polímeros sintéticos são criados a partir de recursos petrolíferos não renováveis, vários polímeros naturais podem ser desenvolvidos a partir de recursos renováveis (5).

Um desses recursos renováveis pode ser encontrado na Amazônia, na fibra da piaçava, uma fibra rígida que é retirada das folhas das palmeiras de nome científico: *Leopoldinia piassaba* Wallace. Normalmente, uma vez por ano, são coletadas as fibras, que podem ter até 4 m de comprimento e 1,1 mm de largura. A folha da palmeira é cortada do pecíolo e as fibras são separadas mecanicamente. Podendo ser coletadas cerca de 8 a 10 quilos de fibras por cada palmeira (14). Muito utilizada para a produção de vassouras, artesanato e coberturas naturais de telhados, também é muito promissora para a fabricação de compósitos tanto de matriz polimérica como de matriz cimentícia (15). As propriedades estruturais da fibra de piaçava estão diretamente relacionadas à celulose, já que as mesmas são compósitos formados por fibrilas de celulose mantidas juntas ou aderidas a uma matriz formada de lignina e hemicelulose, sendo sua composição química dada, normalmente, por: 31,60 % de Celulose, 10,50 % de Hemicelulose e 48,40% de Lignina (14, 16).

A lignina é um polímero natural aromático que perde apenas para a celulose em termos de disponibilidade. Como um subproduto barato das indústrias de papel e bioetanol celulósico, ele é gerado em grandes quantidades. Para extrair lignina de materiais lignocelulósicos, muitos métodos de extração são aplicados (17). Essas técnicas de extração, como Kraft, sulfito, organosolv e explosão de vapor, definem a estrutura química e as características da lignina resultante. Devido à sua forma amorfa e fragilidade, a lignina ainda não descobriu aplicações com alto valor agregado. No entanto, a lignina pode ter usos potenciais como polímeros de engenharia quando combinada com outros polímeros termoplásticos bioderivados (18, 19).

Assim, esse trabalho tem por objetivo extrair e caracterizar lignina da piaçava (*Leopoldinia piassaba* Wallace) por meio de processo químico de mercerização em hidróxido de sódio e em seguida precipitação com ácido cítrico. O qual foi analisado por Fluorescência de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras de piaçava foram doadas pela empresa Tamajo Vassouras, com sede localizada na cidade de Manaus/AM. Esse material era o descarte das aparas das fibras que eram cortadas.

Foram adquiridos Hidróxido de Sódio PA-ACS, P.M: 40,00 (NaOH), produzido pela empresa DINÂMICA® Química Contemporânea LTDA e Ácido Cítrico Anidro P.A.-ACS, P.M: 192,13 ($C_8H_8O_7$), produzido pela empresa DINÂMICA® Química Contemporânea LTDA. Para serem utilizados no processo de extração químico.

Para a extração de lignina foram pesados 100 g de fibra e mergulhando em 1000 ml de solução de NaOH (proporção 1:10 de gramas de NaOH para mililitros de água destilada), os quais foram deixados em uma lavadora ultrassônica (modelo eco-sonics, da TECNAL) por 20 minutos, com frequência de 40 Hz.

Em seguida, as fibras foram separadas da solução, agora rica em lignina e com PH 14. A essa solução hidróxida foi então adicionado uma solução ácida composta de: 232,75 g de Ácido Cítrico Anidro dissolvido em 175 ml de água destilada, o que

fez reduzir o PH para 5. Essa mistura foi deixada em agitação mecânica por 1 hora, em temperatura ambiente, e em repouso por 3 dias, provocando a precipitação do material, que após filtragem obteve-se 3,5 g de lignina.

Para melhor simplificar o processo de extração, o mesmo foi reduzido na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de Metodologia para extração de Lignina.

100 g	Quantidade em massa (g) de fibras de Piaçava.
1000 ml	Solução de NaOH (ml)
20 min	Tempo de NaOH/Fibras de Piaçava em banho Ultrassônico
PH 14	PH da Solução de NaOH
PH 5	PH da Solução de NaOH após a precipitação via Ácido Cítrico Anidro
3 dias	Dias de Repouso da Solução após precipitação.
3,5 g	Quantidade em massa de Lignina filtrada

A lignina extraída foi então caracterizado por:

- Fluorescência de Infravermelho por Transformada de Fourier: foi utilizado o aparelho IRtracer-100, sob a condição de análise :resolução 4 cm^{-1} , medida de scanner : 45 spectrum, modo: ATR usando como porta-amostra o ZnSe (cristal de seleneto de zinco), em pastilha de KBr.

- TGA e DSC: foram realizados em Analisador Térmico Simultâneo, da TA Instruments, modelo: SDT Q600. Com aferimento da amostra em aproximadamente 0 mg, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até a temperatura final de 650 °C , com fluxo de gás N 5.0 de 30 ml/min . Sendo utilizado o cadinho utilizado de alumina de 90 microlitros sem tampa.

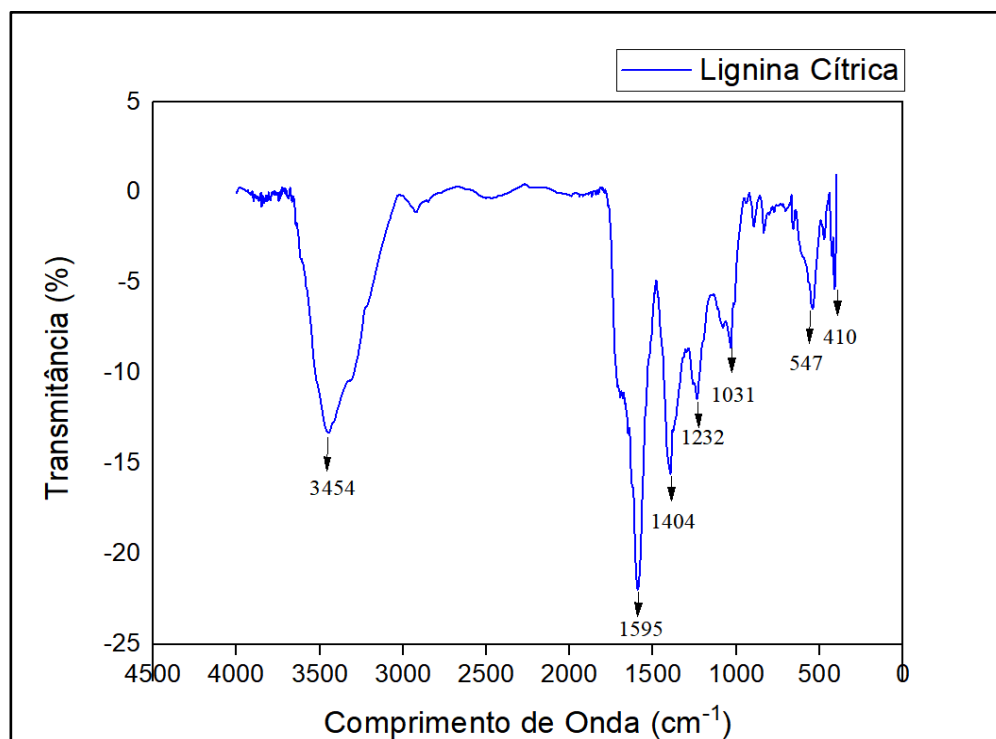
- Morfologia: por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento modelo Vega 3, da Tescan, acoplado a um sistema de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Antes de ser levado ao MEV o material foi revestido com ouro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização Espectroscópica da Lignina

Na figura 1 é apresentado o resultado da Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da lignina como mencionado na metodologia, descrita na seção anterior. As bandas correspondente a seus valores atribuídos foram retiradas de artigos antigos da literatura (20, 21, 22).

Figura 1 - Gráfico de FTIR da lignina.

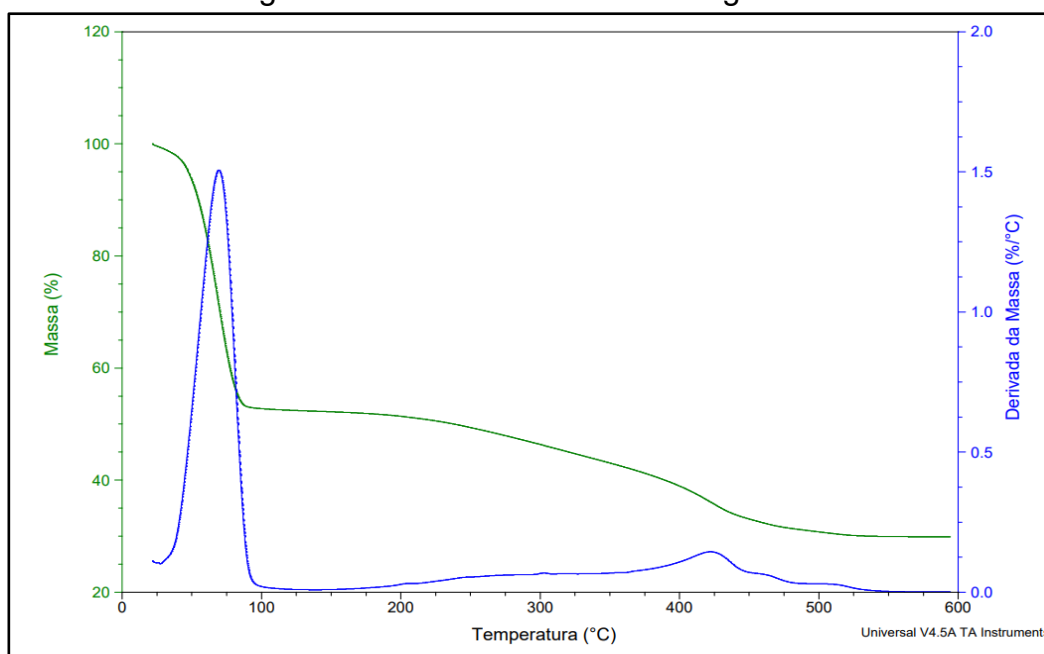


O pico de 3454 cm^{-1} pode ser atribuído aos grupos hidroxila em estruturas aromáticas e alifáticas. Os picos de 1595 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , podem corresponder às vibrações do anel aromático das unidades típicas de fenilpropeno. A região espectral abaixo de 1400 cm^{-1} é mais difícil de analisar, uma vez que a maioria das bandas são complexas, com contribuição de vários modos de vibração. Além disso, o valor de pico em 1031 cm^{-1} está associado aos grupos metoxi e os valores no número de onda de 1232 cm^{-1} estão associados às amostras de vibração do anel guaiacil (G). Entretanto, essa região contém vibrações específicas para as diferentes unidades de monolignol e permite a caracterização estrutural das ligninas. As bandas de 547 cm^{-1} e 410 cm^{-1} tratam-se de impressões digitais do material característicos de ligações C-H de anéis aromáticos.

Análise Termogravimétrica da Lignina

Na figura 2 podem ser observadas as curvas da análise termogravimétrica e sua derivada (TG e DTG, respectivamente) da lignina, onde são indicadas a perda de massa da lignina em relação à temperatura e conduzida em atmosfera de nitrogênio (N₂). Basicamente, as curvas de TGA das ligninas mostram duas etapas de degradação. O primeiro evento evidencia decréscimo de 46,77 % (em torno de 30-120 °C) e corresponde à perda de massa de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e outros produtos de pirólise devido à quebra das cadeias laterais. No segundo evento foi observado a redução de 23,38 % (entre 200-500 °C), indicando perda de massa dos componentes da hemicelulose que se ligam à estrutura da lignina na faixa de 180–350 °C, pois é um subproduto durante a precipitação da lignina (26).

Figura 2 - Gráfico de TG/DTG da lignina.

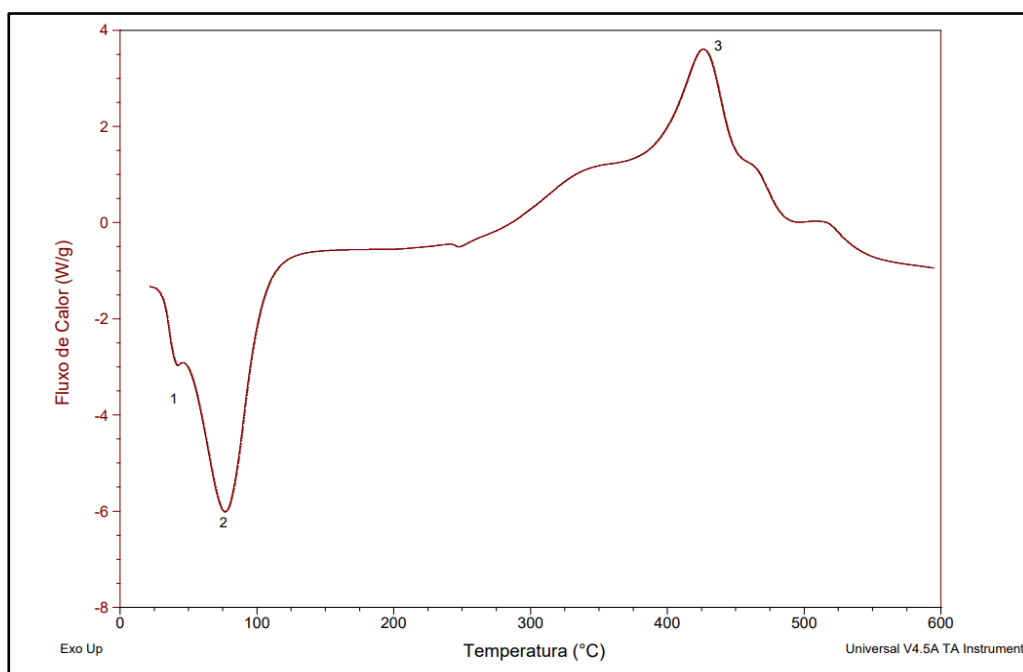


A principal perda de massa da lignina acontece na faixa de 300-400 °C que mostra a degradação da estrutura complexa da lignina. Nesta região, a fragmentação das ligações inter-unitárias entre hidroxila fenólica, grupos carbonila e hidroxila benzílica está envolvida na degradação da estrutura complexa da lignina, que liberou os fenois monoméricos na fase de vapor (26).

Calorimetria Diferencial Exploratória da Lignina - DSC

A figura 3, ilustra a DSC da lignina, onde ilustra-se temperaturas de eventos térmicos, os dois picos descendentes endotérmicos 39,37°C (Pico 1) e 77,76°C (Pico 2) e um pico ascendentes exotérmicos 426,28°C (Pico 3).

Figura 3 - Gráfico de DSC da lignina.

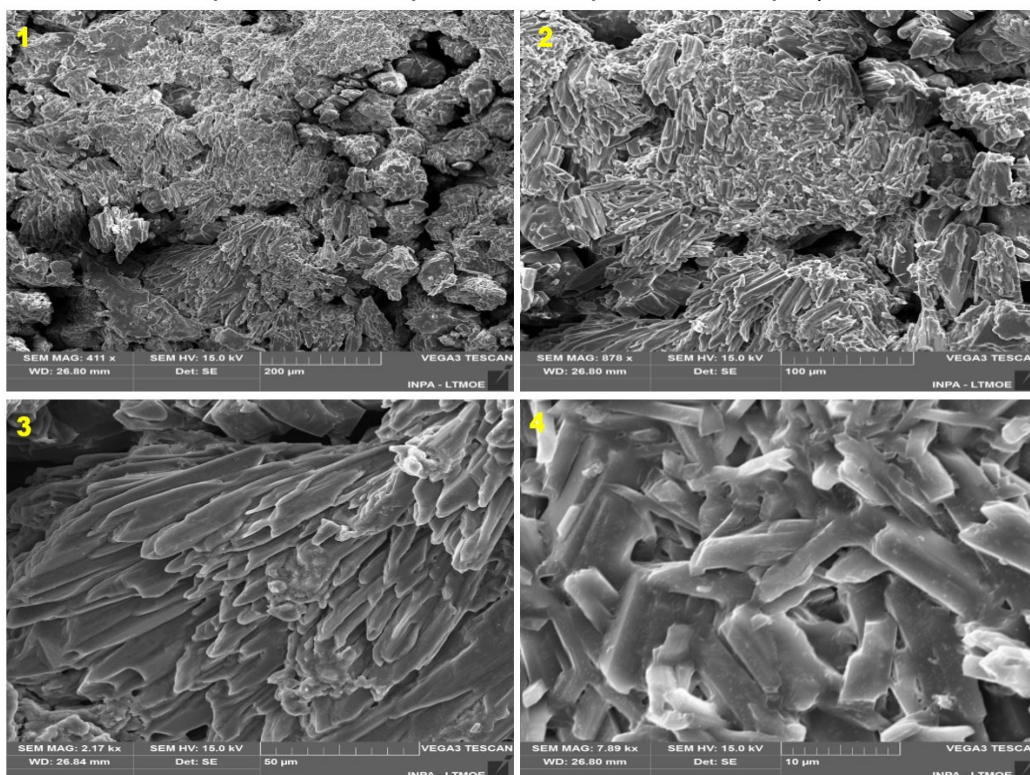


As perturbações térmicas apresentadas nos dados do DSC seguem o que foi observado no TGA. Sendo 943,2 J/g a somatória da energia absorvida (Pico 1 + Pico 2) pelo material para consequente eliminação de umidade e de produtos pirolisados de grupos laterais as cadeias da lignina. O Pico 3 apresentou 532,3 J/g de energia exotérmica caracterizando a degradação e exclusão das estruturas complexas da lignina (27).

Microscopia Eletrônica de Varredura da Lignina - MEV

Na figura 4 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura em ampliação crescente sendo: figura 4.1 em escala de 200 µm, figura 4.2 em escala de 100 µm, figura 4.3 em escala de 50 µm e figura 4.4 em escala de 10 µm, onde são observados uma formação lamelar da estrutura da lignina precipitada.

Figura 4 - Imagens de MEV da Lignina em ampliações diferentes (4.1 - 200 μm , 4.2 - 100 μm , 4.3 - 50 μm , 4.4 - 10 μm).



CONCLUSÃO

Usando o método de precipitação ácida, obteve-se rendimento do precipitado de 3,5% de concentração em massa de lignina cítrica da fibra de *Leopoldinia piassaba* Wallace. As características da lignina obtida possuem relação direta com o método de extração utilizado, nos quais indicaram presença de estruturas complexas da lignina. As análises térmicas indicam uma boa estabilidade térmica do material após a eliminação da umidade e de grupos voláteis, pois é atribuído a um maior grau de ramificação e formação de estruturas aromáticas altamente condensadas. Apesar da complexidade química da lignina, a morfologia apresentou um arranjo lamelar organizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho gostariam de agradecer aos grupos de Pesquisa em Engenharia de Fabricação e Pesquisa em Materiais da Amazônia e Compósitos que contribuíram para o desenvolvimento do estudo. Os autores também agradecem à Universidade Federal do Amazonas (UFAM), à Coordenação de Aperfeiçoamento de

Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à agência de fomento Fundação de Amparo à Pesquisa do Amazonas (FAPEAM) pelo suporte financeiro oferecido para este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Yin, G. Z., & Yang, X. M. **Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go**. In *Journal of Polymer Research* (Vol. 27, Issue 2). Springer. 2020.
2. Chen, J., Cui, Y., Liu, Y., Cui, J., 2023. **“Design and parametric optimization of the injection molding process using statistical analysis and numerical simulation”**. *Processes*, Vol. 11, article 414, 17 p.
3. Iftikhar, A., Qaiser, Z., Sarfraz, W., Ejaz, U., Aqeel, M., Rizvi, Z. F., Khalid, N., 2024. **“Understanding the leaching of plastic additives and subsequent risks to ecosystems”**. *Water Emerg Contam & Nanoplastics*, Vol. 3, No. 5, pp. 1-20.
4. Fernandes, C., Pontes, A.J., Viana, J.C., Gaspar-Cunha, A., 2018. **“Modeling and optimization of the injection-molding process: A review”**. *Advances in Polymer Technology*, Vol. 37, No. 2, article 21683, 21 p.
5. Zia Ullah Arif, Muhammad Yasir Khalid, Muhammad Fahad Sheikh, Ali Zolfagharian, Mahdi Bodaghi. **Biopolymeric sustainable materials and their emerging applications**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 10, Issue 4, article 108159, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108159>.
6. Jin Huang and Lin Gan. **Sustainability in Polymer Sciences**. *Macromolecular Bioscience*. 2022, 22, 2200191. DOI: 10.1002/mabi.202200191.
7. Sohn, Y. J., Kim, H. T., Baritugo, K., Jo, S. Y., Song, H. M., Park, S. Y., ... Park, S. J. (2020). **Recent Advances in Sustainable Plastic Upcycling and Biopolymers**. *Biotechnology Journal*, 1900489. doi:10.1002/biot.201900489.
8. Glaskova-Kuzmina, T.; Starkova, O.; Gaidukovs, S.; Platnieks, O.; Gaidukova, G. **Durability of Biodegradable Polymer Nanocomposites**. *Polymers* 2021, 13, 3375. <https://doi.org/10.3390/polym13193375>.
9. Trimeche Monia. **Sustainable natural biopolymers for biomedical applications**. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. Volume 37, Issue 7. 2023. <https://doi.org/10.1177/08927057231214468>.
10. Muluken Jemberie Getahun. Bantamlak Birlie Kassie, Tsega Samuel Alemu. **Recent advances in biopolymer synthesis, properties, & commercial applications: a review**. *Process Biochemistry*. Volume 145. Pages 261-287 2024. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2024.06.034>.
11. ASTM D6400-21, Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. American Society for Testing and Materials. 2022.
12. Yashavanth, P. R., Das, M., & Maiti, S. K. **Recent progress and challenges in cyanobacterial autotrophic production of polyhydroxybutyrate (PHB), a bioplastic**. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 4). 2021.

13. Saeid Kargozar, Seeram Ramakrishna, Masoud Mozafari. **Chemistry of biomaterials: future prospects**. Current Opinion in Biomedical Engineering. Volume 10. Pages 181-190. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2019.07.003>.
14. Almeida, J. R. M., Aquino, R. C. M. P., & Monteiro, S. N. **Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(9), 1473–1479. 2006.
15. Pedro Henrique Poubel Mendonça da Silveira, Bruno Figueira de Abreu Ferreira Cardoso, Belayne Zanini Marchi, Sergio Neves Monteiro. **Amazon Natural Fibers for Application in Engineering Composites and Sustainable Actions: A Review**. Eng. Vol. 5, No. 1, p. 133-179, <https://doi.org/10.3390/eng5010009>.
16. Reis, J. M. L., & Carneiro, E. P. **Effect of piassava lees in the fracture behavior of polymer mortars**. *Composite Structures*, 95, 564–568. 2013.
17. Ruchir Priyadarshi, Tabli Ghosh, Shiv Dutt Purohit, Varatharajan Prasannavenkadesan, Jong-Whan Rhim. Lignin as a sustainable and functional material for active food packaging applications: A review. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 469. article 143151. 2024). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143151>.
18. Muthuraj, R., Hajee, M., Horrocks, A. R., & Kandola, B. K. **Biopolymer blends from hardwood lignin and bio-polyamides: Compatibility and miscibility**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 439–450. 2019.
19. Pongchaiphol, S., Suriyachai, N., Hararak, B., Raita, M., Laosiripojana, N., & Champreda, V. **Physicochemical characteristics of organosolv lignins from different lignocellulosic agricultural wastes**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 216, 710–727. 2022.
20. Ahmed, M. A., & Choi, J. W. **Characteristic features of lignin extracted with gamma valerolactone after anaerobic and sonication only treatments of pine saw dust to make thin film composites**. *Bioresource Technology Reports*, 15. 2021.
21. Traoré, M. , Kaal, J., Cortizas, A. M.. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. *Wood Science and Technology*. Vol. 52. p. 487–504. 2017. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0967-9>.
22. Abdelaziz, O. Y. , Hulteberg, C. P.. **Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation**. *Waste and Biomass Valorization*. Vol. 8, p. 859–869. 2016. DOI 10.1007/s12649-016-9643-9.
23. Solihat, N.N.; Santoso, E.B.; Karimah, A.; Madyaratri, E.W.; Sari, F.P.; Falah, F.; Iswanto, A.H.; Ismayati, M.; Lubis, M.A.R.; Fatriasari, W.; et al. **Physical and Chemical Properties of Acacia mangium Lignin Isolated from Pulp Mill Byproduct for Potential Application in Wood Composites**. *Polymers* 2022, 14, 491. <https://doi.org/10.3390/polym14030491>.
24. HOFFMANN, L. P. M.; LEMÕES, J. S.; MANETTI, A. G. S.; SCHMITT, P. O.; SILVA, C. F. L.. **Comportamento térmico de lignina residual de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica**. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, n.4, p.353-363, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.004.0028>.
25. Pongchaiphol S, Suriyachai N, Hararak B, Raita M, Laosiripojana N, Champreda V. **Physicochemical characteristics of organosolv lignins from**

different lignocellulosic agricultural wastes. Int J Biol Macromol. 2022 Sep 1;216:710-727. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.007. Epub 2022 Jul 6. PMID: 35803411.

26. Liao, J. J., Latif, N. H. A., Trache, D., Brosse, N., & Hussin, M. H. (2020). **Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin.** International Journal of Biological Macromolecules. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020
27. De França S., J., de Sousa S., *et. al.* **Extraction and characterization of lignins from cashew apple bagasse obtained by different treatments.** Biomass and Bioenergy, 141, 105728. doi:10.1016/j.biombioe.2020.105728

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF LIGNIN FROM THE FIBER OF PIASSAVA (*Leopoldina piassaba* Wallace)

ABSTRACT

In order to replace polymers from non-renewable sources with biodegradable ones, researchers have been working on the development of “green” composites. One of these sources is lignin, a natural polymer, an agro-industrial byproduct, extracted from lignocellulosic materials, with potential use when combined with other bioderived thermoplastics. With this in mind, the following study proposed to extract citrus lignin from piassava fiber (*Leopoldinia piassaba* Wallace), found in the leaves of palm trees native to the Amazon, and characterize it. To this end, a nine-step process was carried out, using sodium hydroxide and anhydrous citric acid solutions. As a result, 100 g of natural fiber yielded 3.5 g of lignin. Analysis results showed that its structure behaves in a lamellar manner, and indicated a loss of 46.77% of mass at 69.30 °C and 23.38% at 422.15 °C.

KEYWORDS: lignin, bioplastic, piassava.