

Nanopartículas de lignina para controle de processos oxidativos

Mailson Matos¹, Tainise Lourençon², Patrícia Zanoni³, Carlos Yamamoto⁴, Washington Magalhães³

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, mailsondematos@ufpr.br

²Department of Bioproducts and Biosystems, Aalto University

³Laboratório de Tecnologia da Madeira, Embrapa Florestas

⁴Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT), Universidade Federal do Paraná

Resumo

A crescente preocupação com a proteção ambiental e a redução do consumo de combustíveis fósseis levou à busca por combustíveis mais sustentáveis e menos poluentes. Neste cenário, o biodiesel surge como potencial substituto para o diesel de petróleo. Contudo, o biodiesel é susceptível à oxidação, pois apresenta variação na quantidade de insaturações nas cadeias de ácido graxo. Para evitar a oxidação se faz necessário o uso de antioxidantes. Substâncias essas que, adicionadas em pequenas quantidades ao biodiesel, retardam ou previnem os processos oxidativos. Neste contexto, avaliou-se o desempenho da lignina Kraft de eucalipto, obtida por precipitação ácida, como agente antioxidante para o biodiesel. Inicialmente uma solução de lignina em acetona foi produzida por extração sólido-líquido em três efeitos. Em seguida, a solução de lignina em acetona foi adicionada ao biodiesel metílico de soja, formando uma mistura homogênea, de modo a se obter concentrações de 500, 2000 e 5000 ppm de lignina no biodiesel. Após a homogeneização, a acetona foi removida por evaporação em rotaevaporador. A mistura foi filtrada em filtro com abertura de 0,22 µm. A quantidade de lignina efetivamente incorporada no biodiesel ao final do processo foi determinada por métodos gravimétricos. A estabilidade à oxidação do biodiesel com lignina foi avaliada pelo Método RANCIMAT (EN14112-16). Em caráter comparativo, avaliou-se a estabilidade à oxidação do biodiesel com a adição do antioxidante comercial hidroxitolueno butilado (BHT). Durante o processo de incorporação da lignina ao biocombustível, ocorreu a formação de partículas de lignina, sendo que as maiores que 220 nm foram retidas no filtro. Assim, as concentrações reais obtidas foram de 200, 400 e 920 ppm de lignina no biodiesel. Por meio de microscopia eletrônica de transmissão observou-se a presença de nanopartículas de lignina na ordem de 20 nm, as quais ficaram em suspensão no biodiesel. As análises de estabilidade à oxidação mostraram que a adição de 500 ppm de hidroxitolueno butilado foi suficiente para atender ao tempo mínimo de oito horas de estabilidade à oxidação do biodiesel de soja avaliado (8,2 h). Dentre as concentrações testadas de lignina, a adição de 400 ppm ao biodiesel (8,1 h) garantiu o atendimento à especificação. Portanto, a lignina apresentou grande potencial para a utilização como agente antioxidante para biocombustíveis sujeitos à oxidação.

Palavras-chave. Biocombustíveis. Nanotecnologia. Antioxidantes.

Introdução

A lignina é a substância natural aromática mais abundante na natureza, sendo obtida a partir de fontes vegetais, tais como biomassas florestais. Após isolamento e purificação, recebe o nome de lignina técnica. São vários os processos conhecidos para a obtenção de lignina, sendo que apenas as ligninas oriundas dos processos sulfito-ácido e Kraft têm sucesso comercial. Tradicionalmente, a separação de componentes da madeira é associada com a fabricação de papel, através da deslignificação da biomassa. Durante este processo, são gerados subprodutos, como a lignina. O Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose, sendo que 95 % da lignina vem do processo Kraft, e não existem empresas usando o sistema sulfito-ácido. A lignina do licor negro é utilizada atualmente para gerar energia e suprir aproximadamente 60% da demanda energética de uma típica indústria de celulose. Todavia, existe sobra desta lignina que é usada para gerar energia elétrica disponibilizada no grid nacional, principalmente devido ao aumento de escala das indústrias nacionais de papel e celulose. Isto suscita uma demanda pelo desenvolvimento de novas tecnologias para recuperação e valorização deste material, convertendo-o, pelo menos em parte, em produtos químicos de maior valor agregado (ZAKZESKI et al., 2010).

Na planta, a lignina protege contra o estresse bioquímico e confere rigidez e resistência, evitando o colapso dos elementos da célula de água (GRABBER, 2005). É um polímero fenólico renovável constituído por estruturas de metoxi-fenilpropano que, dependendo do grau de metoxilação, é chamado de p-hidroxibenzila, guaiacil ou syringil (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004). A estrutura da lignina também contém diferentes grupos funcionais (carboxilas, carbonilas, hidroxilas fenólicas e alifáticas) que são de grande interesse como polifenóis naturais e têm sido bastante explorados quanto à sua atividade antioxidante. Os compostos fenólicos apresentam propriedades redox que lhes permitem inibir processos de oxidação (GARCÍA et al., 2017).

Considerando que a maior parte dos antioxidantes comerciais utilizados atualmente é proveniente de recursos fósseis, além de ser importada, há grande pressão para desenvolvimento e uso de antioxidantes naturais (KIRSCHWENG et al., 2017).

Nesta pesquisa pretendia-se ampliar o conhecimento acerca da atividade antioxidante da lignina de eucalipto proveniente do processo Kraft. Como estudo de caso foi avaliada sua utilização para retardar processos oxidativos em biodiesel, em substituição aos antioxidantes sintéticos comerciais (TBHQ, BHT e BHA).

Material e Métodos

A lignina utilizada no estudo era proveniente de polpação Kraft de madeira de eucalipto, obtida por processo de precipitação ácida.

O biodiesel foi produzido a partir de reação de transesterificação de óleo de soja degomado e álcool metílico (razão molar de 1:6), catalisada por hidróxido de potássio (1 % m/m em relação ao óleo). O processo envolveu reação em duas etapas, sendo adição de 70 % do catalisador e do metanol na primeira etapa. A reação ocorreu a 60 °C durante 1 h e a mistura foi transferida para funil de decantação para separação de fases. Após separação da fase rica em glicerina, a fase éster foi submetida à segunda etapa de reação, em condições idênticas à primeira. Novamente foi feita a separação da fase glicerina e a fase éster foi purificada por meio de lavagem tripla com água (10% em relação ao volume do éster) a 50 °C durante 5 min. Após cada estágio de lavagem, a fase aquosa era descartada e a fase mais leve era submetida a novo ciclo de lavagem. Por fim, a desumidificação da fase éster foi realizada em a 70-80 °C durante 1 h, sob vácuo moderado. Posteriormente caracterizou-se o biocombustível produzido quanto aos principais parâmetros de qualidade definidos na Resolução n°45/2014 da ANP, para garantir atendimento aos limites estabelecidos. Os ensaios incluíram: teor de água, teor de éster, sódio + potássio, fósforo, índice de acidez, glicerol livre e total, mono, di e triacilglicerol, metanol, estabilidade à oxidação a 110 °C.

Para incorporação da lignina no biodiesel, o método testado foi via extração prévia com solvente, sendo a acetona selecionada a partir de testes preliminares de solubilização. A fração solúvel de lignina no solvente acetona foi obtida após processo de três estágios de extração compreendendo: (1) adição de lignina ao solvente na proporção de 1:100 (m/v); (2) homogeneização em ultrassom por 20 min; (3) centrifugação a 2500 rpm por 10 min; (4) separação do sobrenadante para ser submetido à próxima etapa de extração. Os extratos contendo as frações de lignina foram adicionados ao biodiesel na proporção de 1:1 (m/v), homogeneizados com auxílio de ultrassom por 20 min e posteriormente levados a rotoevaporador para recuperação do solvente. Após ocorreu a filtração das amostras em filtro PTFE 0,22 µm e posterior quantificação do material efetivamente incorporado ao biodiesel. As concentrações de extrato usadas no teste foram ajustadas para que se obtivessem dosagens variadas de lignina adicionadas ao biodiesel (500, 2000 e 5000 ppm). Para efeito de comparação, foram preparadas amostras sem adição de antioxidante (branco) e com antioxidante comercial (BHT) em dosagens similares às concentrações testadas de lignina. Para avaliação do efeito dos aditivos (tanto da lignina quanto do BHT), foi utilizado o método de avaliação da estabilidade à oxidação pelo Rancimat (recomendado pela RANP n° 45/2014).

Resultados e discussão

O biodiesel obtido a partir do processo de transesterificação metílica de óleo de soja apresentou as características físico-químicas apresentadas na Tabela 1. Comparando com os requisitos de qualidade estabelecidos na Resolução n° 45/2014, pode-se verificar que todos os parâmetros estão adequados, exceto o teor de água. Como não se trata de uma discrepância tão elevada e pelo fato de a análise ser comparativa, considerou-se que a amostra produzida estava adequada para os testes propostos neste trabalho.

Tabela 1. Caracterização físico-química do biodiesel metílico de soja.

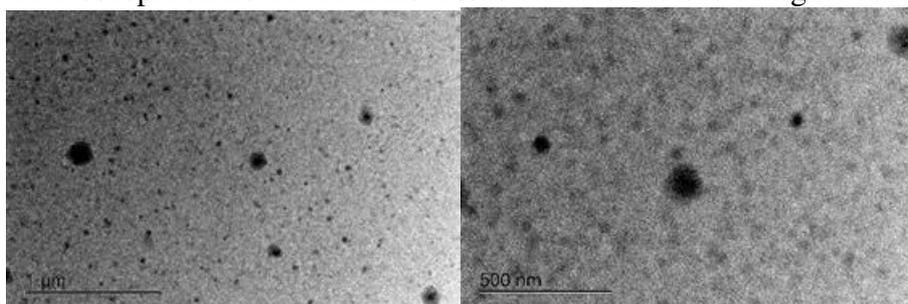
Parâmetro (unidade)	Resultado	Limite	Método
Glicerol Livre (% massa)	0,003	0,02 máx.	NBR 15908-15
Glicerol Total (% massa)	0,11	0,25 máx.	NBR 15908-15
Monoacilglicerol (% massa)	0,32	0,7 máx.	NBR 15908-15
Diacilglicerol (% massa)	0,10	0,20 máx.	NBR 15908-15
Triacilglicerol (% massa)	0,06	0,20 máx.	NBR 15908-15
Teor de éster (% massa)	98,4	96,5 máx.	EN 14103-11
Metanol (% massa)	0,001	0,20 máx.	EN 14110-03
Estabilidade à oxidação (h)	6,03	8 mín.	EN 14112-16
Fósforo (mg/kg)	< 0,1	10 máx.	NBR 15553-15
Índice de Acidez (mg KOH/g)	< 0,05	0,50 máx.	ASTM D664-11a
Potássio (mg/kg)	< 0,5	5 máx.(*)	NBR 15556-08
Teor de Água (mg/kg)	387	200,0 máx.	ASTM D6304-16

(*) Limite referente a sódio + potássio. O limite citado para o parâmetro de análise refere-se à Resolução nº 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Quanto ao processo de extração tripla da lignina com acetona, obteve-se um rendimento mássico de cerca de 87 %, que corresponde à fração de lignina Kraft que foi solubilizada na acetona após o processo.

Posteriormente a lignina foi adicionada ao biodiesel a partir de soluções em acetona de forma a obter amostras com concentrações finais variadas. No momento da filtração, houve retenção significativa de partículas de lignina maiores que 220 nm. Assim, as concentrações efetivamente incorporadas foram de 200, 400 e 920 ppm de lignina no biodiesel. Por meio de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 1) observou-se a presença de nanopartículas de lignina na ordem de 20 nm, as quais ficaram em suspensão no biodiesel.

Figura 1. Microscopia eletrônica de transmissão da nanoemulsão de lignina em biodiesel



Os resultados de estabilidade à oxidação para as amostras de biodiesel aditivadas com doses variadas de lignina estão compilados na Tabela 2. Para facilitar o entendimento, estão mostradas tanto as concentrações que foram inicialmente adicionadas quanto as que ficaram efetivamente incorporadas no biodiesel.

Tabela 2. Estabilidade à oxidação de amostras de biodiesel aditivadas com lignina (após extração com acetona, adição e rotoevaporação)

Concentração lignina adicionada (ppm)	Concentração lignina real (ppm)	Estabilidade à oxidação (h)
0	0	5,7
500	200	6,9
2000	400	8,1
5000	920	9,5

Comparativamente podem ser observados na Tabela 3 os valores registrados para o biodiesel quando aditivado com o aditivo comercial BHT. No caso do antioxidante comercial, a adição foi feita de forma direta, já que há solubilização total na mistura de ésteres. Entretanto, para uma das concentrações (2000 ppm), realizou-se o mesmo procedimento adotado para o caso da lignina: solubilização em acetona, adição ao biodiesel (na mesma proporção usada para a lignina), rotoevaporação e filtração. Em relação aos brancos, na Tabela 3 o valor correspondente a 0 ppm condiz com o do biodiesel original produzido. Já na Tabela 2, foi analisada uma nova amostra de branco (biodiesel não aditivado), mas que passou pelo processo de mistura com a mesma quantidade de acetona (sem lignina) e posteriormente pela rotoevaporação e filtração. Como esperado, há uma leve queda na estabilidade à oxidação para a amostra que passou pelo processo térmico adicional.

Tabela 3. Estabilidade à oxidação de amostras de biodiesel aditivadas com BHT

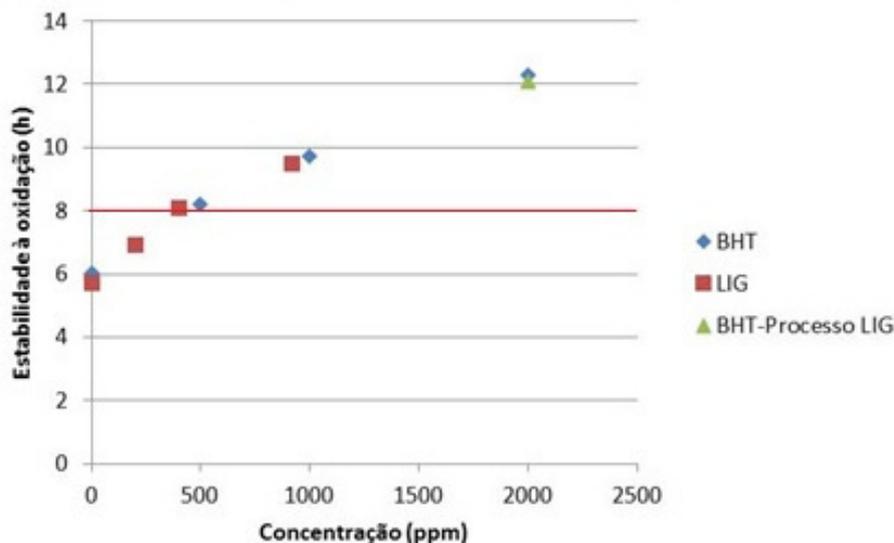
Concentração BHT (ppm)	Estabilidade à oxidação (h)
0	6,0
500	8,2
1000	9,7
2000 (adição direta)	12,3
2000 (adição conforme método lignina)	12,1

A influência das concentrações adicionadas de lignina e de BHT no comportamento da estabilidade à oxidação do biodiesel pode ser visualizada de forma mais clara na Figura 2. Considerou-se para a comparação os teores reais de lignina em biodiesel.

Conclusões

As análises de estabilidade à oxidação mostraram que a adição de 500 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) foi suficiente para atender ao tempo mínimo requerido pela legislação, de oito horas de estabilidade à oxidação do biodiesel metílico de soja (8,2 h). Dentre as dosagens testadas de lignina, a adição de 400 ppm ao biodiesel (8,1 h) garantiu o atendimento à especificação. Portanto, infere-se que a lignina Kraft de eucalipto apresenta comportamento similar a um dos antioxidantes comerciais mais utilizados (BHT) e, portanto, grande potencial para a utilização em biocombustíveis sujeitos à oxidação.

Figura 2. Influência da adição de concentrações variadas de lignina e de BHT na estabilidade à oxidação de biodiesel metílico de soja



Agradecimentos

Os autores agradecem à COAMO Agroindustrial Cooperativa (unidade Campo Mourão/PR) e à SEAB (unidades Campo Mourão e Curitiba), pelo fornecimento e transporte de amostra de óleo de soja degomado; à assistente Tielidy de Lima (Embrapa Florestas) e aos técnicos André Lopes, Luara de Oliveira, Leandro Coriolano e Pammela Scheno (LACAUT), pela valiosa ajuda na condução dos procedimentos e análises laboratoriais. Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Referências Bibliográficas

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ramp-45-2014>. Acesso em: 27 mai. 2019.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. (2004) Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*. V. 20, pp. 131–141.
- GARCÍA, A.; SPIGNO, G.; LABIDI, J. (2017) Antioxidant and biocide behaviour of lignin fractions from apple tree pruning residues. *Industrial Crops and Products*. V. 104, pp. 242–252.
- GRABBER, J. H. (2005) How Do Lignin Composition, Structure, and Cross-Linking Affect Degradability? A Review of Cell Wall Model Studies. *Crop Science Society of America*. V. 45, pp. 820–831.
- KIRSCHWENG, B.; TÁTRAALJAI, D.; FÖLDES, E.; PUKÁNSZKY, B. (2017) Natural antioxidants as stabilizers for polymers. *Polymer Degradation and Stability*. V. 145, pp. 25–40.
- ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUUSEN, B. M. (2010) The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* V. 110, pp. 3552–3599.