

Determinação de propriedades da lignina kraft: solubilidade, potencial antimicrobiano e toxicidade frente a *Artemia salina*

Determination of kraft lignin properties: solubility, antimicrobial potential and toxicity front a *Artemia salina*

RESUMO

Izabelle Mattos de Almeida
izabellealmeida29@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Alessandra Cristine Novak
Sydney
alessandrac@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

O presente trabalho objetiva mensurar o potencial de determinados solventes na solubilização completa ou ao menos obter um extrato com o maior teor possível de lignina dissolvida, e também com maior bioatividade, da lignina kraft. A partir desses resultados, analisar o potencial antimicrobiano frente a microrganismos padrão e a toxicidade frente a *Artemia salina*, para posteriormente avaliar possíveis aplicações em produtos de alto valor agregado. Os testes e experimentos foram feitos na lignina proveniente do processo kraft fornecida pela Klabin, indústria de papel e celulose. Foram utilizados solventes orgânicos para os testes de solubilidade e náuplios de *Artemia salina* para analisar o potencial antimicrobiano. Devido a problemas técnicos, citados mais adiante, pode-se fazer apenas uma análise visual, onde observou-se que o PEG 400 e Etilenoglicol dissolveram melhor a lignina em comparação com a glicerina. A lignina é um biopolímero abundante na natureza, sendo encontrado como subproduto da indústria de papel e celulose. Apesar do potencial de aplicabilidade em produtos de valor agregado, a lignina apresenta uma estrutura tridimensional reticulada, assim sendo necessário um estudo mais profundo do solvente que promova total ou maior solubilização de tal, tornando a aplicabilidade nóbrega possível.

PALAVRAS-CHAVE: Biopolímero. Solventes. Macromoléculas.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

The present work aims to measure the potential of certain solvents in complete solubilization or at least obtain an extract with the highest possible content of dissolved lignin, and also with greater bioactivity, of lignin kraft. From these results, analyze the antimicrobial potential against standard microorganisms and toxicity against *Artemia salina*, to later evaluate possible applications in products with high added value. The tests and experiments were carried out on lignin from the kraft process supplied by Klabin, the paper and cellulose industry. Organic solvents were used for the solubility tests and *Artemia salina* nauplii to analyze the antimicrobial potential. Due to technical problems, mentioned later, only a visual analysis can be made, where it was observed that PEG 400 and Ethylene glycol dissolved lignin better compared to glycerin. Lignin is a biopolymer abundant in nature, being found as a by-product of the paper and cellulose industry. Despite the potential for applicability in value-added products, lignin has a three-dimensional reticulated structure, thus requiring a deeper study of the solvent that promotes total or greater solubilization of such, making noble applicability possible.

KEYWORDS: Biopolymer. Solvents. Macromolecules.

INTRODUÇÃO

Apesar da grande parte da matéria prima utilizada nas indústrias tradicionais ainda ser proveniente de combustíveis fósseis, a busca por compostos renováveis e sustentáveis está em constante crescimento nos últimos anos. Gordobil (2018) afirma que estudos focados em alternativas para a substituição de compostos sintéticos indicam que a biomassa lignocelulósica, proveniente da indústria de papel e celulose, demonstra grande potencial para exercer esse papel.

A lignina é o principal componente da biomassa lignocelulósica (MELRO, E. *et al* 2018) e composto polifenólico mais abundante da Terra (GORDOBIL, O. *et al* 2018). Formada pela polimerização de três álcoois aromáticos - (p-cumaril, coniferílico e sinapyl), a lignina é encontrada principalmente na parede celular de plantas lenhosas e é considerada como “cola natural”, pois conecta a celulose a hemicelulose (MELRO, E. *et al* 2018). Vantagens como alta estabilidade térmica, biodegradabilidade e atividade antioxidante, impulsiona a aplicação da lignina como matéria-prima de produtos com alto valor agregado (MELRO, E. *et al* 2018).

Industrialmente a lignina é classificada de acordo com o método de extração. Durante a deslignificação das fibras da madeira, durante a produção de papel e celulose, grandes quantidades de licor negro são geradas anualmente como subproduto. Este licor contém lignina dissolvida, que pode ser isolada por precipitação, obtendo uma lignina com enxofre, mais conhecida como lignina kraft (GORDOBIL, O. *et al* 2018).

O comportamento físico e químico da lignina é fortemente dependente da planta originária e do método utilizado na extração (WATKINS, D. *et al* 2015). Apesar do potencial econômico e sustentável desse biopolímero, o entendimento físico ainda é escasso em comparação a outros devido a sua complexidade (SUN, J. *et al* 2016). Sua baixa solubilidade é uma das principais dificuldades na sua aplicabilidade.

De acordo com Melro (2018) a extração e purificação da lignina afetam o comportamento da dissolução. O lignossulfonato é solúvel em água, enquanto as ligninas de kraft e soda são solúveis em álcalis aquosos. Já a lignina de organossolve são solúveis em uma ampla gama de solventes orgânicos. Os solventes utilizados para solubilizar a lignina podem ser orgânicos, Líquidos Iônicos (IL's) ou Solventes Eutéticos. Segundo o autor, a solubilidade da lignina depende de alguns fatores, como a polaridade dos solventes, ou seja, os que apresentam polaridade média são capazes de solubilizar quantidades consideráveis de lignina.

Estudos anteriores relatam que a lignina apresenta alto poder antioxidante (ESPINOZA-ACOSTA, J.L. *et al* 2016), tornando-se uma boa alternativa para substituir antioxidantes sintéticos citotóxicos, os quais são geralmente utilizados em indústrias como a farmacêutica, cosméticos, alimentos e plásticos (GORDOBIL, O. *et al* 2018). A lignina também mostrou ser uma fonte significativa de compostos antimicrobianos, inibindo fungos e bactérias (ESPINOZA-ACOSTA, J.L. *et al* 2016).

Além disso, testes de toxicidade mostram que os lignosulfonatos não são tóxicos em níveis de uso típico, para alimentos e embalagens (GARGULAK, J.D. *et al* 1999). Porém, pouco estudos foram direcionados para avaliar os níveis de toxicidade da lignina kraft em aplicações estéticas e farmacêuticas. Sendo assim, a *Artemia salina* é amplamente utilizada em testes toxicológicos, por serem

altamente sensíveis a uma ampla gama de agentes tóxicos, apresentando confiabilidade, baixo custo e fácil manuseio laboratorial (SANDOVAL A. et al 2020).

MATERIAS E MÉTODOS

A lignina foi fornecida pela Klabin, indústria de papel e celulose paranaense, e foi informado que o material se tratava de lignina do tipo kraft. Os solventes escolhidos para a solubilização da lignina foram glicerol, etilenoglicol, PEG 400. Para os testes de toxicidade foram usados náuplios de *Artemia salina* água destilada, sal marinho e placa com 96 poços (do tipo Elisa).

Solubilização da lignina. Para a Glicerina, PEG 400 e Etilenoglicol, utilizou-se tubos de ensaios de 50 ml e adicionou-se 20 ml do solvente. A lignina foi adicionada gradualmente e agitada em vórtex até total solubilização (tabela 1).

Tabela 1 – Quantidade de lignina e temperatura utilizados para solubilização.

Solvente	Temperatura (°C)	Quantidade de lignina (g)
Glicerina	20	0.078
PEG 400	20	0.033
Etilenoglicol	20	0.045

Fonte: Autoria própria (2020)

Teste de Toxicidade. Em um erlenmeyer conectado a uma bomba de aeração, os ovos de *Artemia salina* seriam inseridos em uma solução salina contendo 34 g/L de sal marinho em água destilada, por um período de 24h. Após a eclosão dos ovos, com uma micropipeta, seriam selecionados 10 náuplios em 200µl da solução, para cada poço da placa. Em cada poço contendo as *Artemias*, a lignina solubilizada (GLI, PEG, ETGLI) seria adicionada, em diferentes concentrações. Após 48h avaliaria-se o número de mortes das artemias para determinar a toxicidade da lignina solubilizada.

Teste Antimicrobiano. Os microrganismos padrão não foram selecionados nem a metodologia determinada devido a paralisação das atividades durante a pandemia do Covid-19.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido a Pandemia causada pelo COVID-19, o presente estudo não pode ser finalizado. Desta forma, os resultados obtidos até março de 2020 não puderam ser devidamente concluídos. No início do projeto, estudou-se sobre as propriedades da lignina e quais solventes seriam os mais adequados e acessíveis para focar os testes, e também se desenvolveu a metodologia de cada procedimento. Nem todos os solventes necessários para dar continuidade aos testes estavam disponíveis no laboratório. Assim, fez-se o pedido de compra dos mesmos, que chegaram apenas no final do ano de 2019.

Os testes de solubilidade foram realizados. No entanto, não foi dosado o teor de compostos fenólicos e nem determinados o potencial antioxidante, como o

planejado. Por meio de uma análise visual, pode-se observar que o PEG 400 e Etilenoglicol dissolveram melhor a lignina em comparação com a glicerina.

Os testes de toxicidade e antimicrobiano dependiam da conclusão das análises de solubilidade, e seriam realizados no primeiro semestre de 2020, o que não foi possível concluir devido à paralisação das atividades.

CONCLUSÕES

A lignina é um composto renovável, abundante na indústria e apresenta propriedades funcionais que indicam grande potencial na substituição de compostos sintéticos, sendo uma ótima alternativa na busca por recursos sustentáveis e renováveis. Assim, novos produtos de valor agregado podem ser derivados da conversão de biomassa, melhorando o lucro econômico das indústrias de papel e celulose, além das vantagens sustentáveis, como a redução do uso de matéria prima proveniente de combustíveis fósseis. Apesar de apresentar uma estrutura tridimensional reticulada, determinados solventes, com características específicas, conseguem solubiliza-la parcialmente, ampliando as possibilidades para sua aplicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Alessandra Novak pela oportunidade de trabalhar neste projeto, onde pude aprender e aplicar meus conhecimentos. Agradeço em especial ao CNPq, que concedeu a bolsa, auxiliando nos custos e fazendo possível manter os experimentos e pesquisas, as quais são de grande importância para comunidade acadêmica.

REFERÊNCIAS

ESPINOZA-ACOSTA, J.L.; TORRES-CHÁVEZ, P.I.; RAMÍRES-WONG, B.; LÓPEZ-SAIZ, C.M.; MONTAÑO-LEYVA, B. **Antioxidant, Antimicrobial, and Antimutagenic Properties of Technical Lignins and Their Applications**. BioResources, v. 11, 2016, p. 5452-5481.

GARGULAK, J.D., & LEBO, S. E. **Commercial Use of Lignin-Based Materials**. Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives. p. 304–320, 1999.

GORDOBIL, O., HERRERA, R., YAHYAOU, M., ILK, S., KAYA, M., & LABIDI, J. **Potential use of kraft and organosolv lignins as a natural additive for healthcare products**. RSC Advances, 2018.

MELRO, E., ALVES, L., ANTUNES, F. E., & MEDRONHO, B. **A brief overview on lignin dissolution**. Journal of Molecular Liquids, p. 578–584, 2018.

SANDOVAL A., VALVERDE FLORES J., CALLA K., ALBA R., LLOCLLA H., SOTERO S., ISMINO A., SALAZAR M. **Toxicity in Artemia Salina by Hydroalcoholic Extracts of**

Monocotyledonous and Dicotyledonous Varieties of Medicinal Plants from the Peruvian Amazon. Chemical Engineering Transactions, v.79, p. 367-372, 2020.

SUN, J., DUTTA, T., PARTHASARATHI, R., KIM, K. H., TOLIC, N., CHU, R. K., SINGH, S. **Rapid room temperature solubilization and depolymerization of polymeric lignin at high loadings.** Green Chemistry, v.18, p. 6012–6020, 2016.

WATKINS, D., NURUDDIN, M., HOSUR, M., TCHERBI-NARTEH, A. & JEELANI, S. **Extraction and characterization of lignin from different biomass resources.** Journal of Materials Research and Technology, p. 26–32, 2015.