

## Artigo

**Extração e Caracterização da Lignina da Palha do Milho (*Zea mays L.*)**

Aguiar, N. V. V.; Vieira, R. M.; Matos, A. P.; Forimb, M. R.\*

*Rev. Virtual Quim.*, 2020, 12 (6), 1441-1452. Data de publicação na Web: 15 de Setembro de 2020<http://rvq.sbg.org.br>**Extraction and Characterization of Lignin from Corn Straw (*Zea mays L.*)**

**Abstract:** Brazil, as one of the largest corn producers in the world, annually generates large quantities of lignocellulosic residues, which have little added value after harvest. This study aimed to extract the lignin from corn straw by alkaline pulping, using as solvent an aqueous solution of NaOH (97%), as well as its characterization by FT-IR in the range between 400-4.000  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H}$  NMR operating at 600 MHz, SEM, and EDS at 5 kV, and Thermogravimetric analysis between 25-800°C. The extracted sample showed characteristic lignin spectra, in which the presence of hydroxyl groups and carboxylic groups. Typical aromatic rings of GSH lignin were verified. We observed a structure with a predominance of straight and slightly rounded regions. In the mineralogical composition, the elements carbon and oxygen were identified, in addition to the residual presence of sodium. Three thermal degradation stages were observed, which were related to moisture loss, lignin pyrolysis, and aromatic rings degradation, respectively, confirming its thermal stability.

**Keywords:** Lignin; corn straw; alkaline pulping; chemical characterization.

**Resumo**

O Brasil como um dos maiores produtores mundiais de milho gera anualmente grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos, que possuem pouco valor agregado após a colheita. Este estudo teve como objetivo extrair a lignina da palha do milho através de polpação alcalina, usando como solvente solução aquosa de NaOH (97%), e sua caracterização por meio das análises de FT-IR no intervalo entre 400 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , RMN  $^1\text{H}$  com operação a 600 MHz, MEV e EDS a 5 kV, e Termogravimétrica entre 25 e 800°C. A amostra extraída apresentou espectros característicos de ligninas, nos quais identificou-se a presença de grupos hidroxilas, carboxílicos e anéis aromáticos típicos de lignina do tipo G-S-p-H. Observou-se uma estrutura com predominância de regiões retilíneas e pouco arredondadas. Na composição mineralógica, os elementos carbono e oxigênio foram identificados, além da presença residual de sódio. Foram observados três estágios de degradação térmica, relacionados com a perda de umidade, pirólise da lignina e degradação de anéis aromáticos, respectivamente, confirmando a estabilidade térmica da lignina.

**Palavras-chave:** Lignina; palha do milho; polpação alcalina; caracterização química.

\* Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rod. Washington Luiz-km 235, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

## Extração e Caracterização da Lignina da Palha do Milho (*Zea mays L.*)

Nathalia V. V. Aguiar,<sup>a</sup> Rogerio M. Vieira,<sup>a</sup> Andreia P. Matos,<sup>a</sup> Moacir R. Forim<sup>b,\*</sup> 

<sup>a</sup> Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências da Natureza, Rod. Lauri Simões de Barros, km 12 - SP-189, CEP 18290-000, Buri-SP, Brasil

<sup>b</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, Rod. Washington Luiz-km 235, CEP 13565-905, São Carlos-SP, Brasil

\*[mrforim@ufscar.br](mailto:mrforim@ufscar.br)

*Recebido em 5 de Maio de 2020. Aceito para publicação em 26 de Agosto de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Procedimento Experimental

2.1. Coleta e preparo do material vegetal

2.2. Extração da lignina

2.3. Caracterização da lignina

### 3. Resultados e Discussão

3.1. Amostra de lignina

3.2. Caracterização da lignina

### 4. Considerações Finais

## 1. Introdução

O milho é uma gramínea pertencente à família Poaceae, da espécie *Zea mays L.*, caracterizando-se como uma das plantas de maior variabilidade genética.<sup>1</sup> Esta diversidade permite a adaptação do milho às condições edafoclimáticas que, atrelada a tecnologias e estudos científicos em seu manejo, vem alcançando altos números na produção de silagem voltada à alimentação animal.<sup>2</sup> A palha, o sabugo, o caule e as folhas do milho são caracterizados como um resíduo excedente e sem utilização definida, sendo usualmente deixados no campo após a colheita, podendo ocasionar impactos ambientais devido a sua alta carga orgânica.<sup>3</sup> Estima-se que a produção de palha é de aproximadamente 6,0 toneladas por hectare de milho cultivado.<sup>4</sup> A palha é constituída

basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo assim considerada uma fibra natural do tipo lignocelulósica, tornando-se importante o conhecimento de sua composição química.<sup>5</sup>

As fibras lignocelulósicas são compostas essencialmente por lignina, celulose (polissacarídeo formado por unidades de monossacarídeos  $\beta$ -D-glucose (1 $\rightarrow$ 4)), polioses ou hemicelulose (polímero de pequena massa molecular formado por uma variedade de unidades de açúcar, como  $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-manose,  $\beta$ -D-arabinose, entre outros) e outros constituintes menores.<sup>6</sup> Destaca-se que a proporção de cada componente difere com a espécie de planta, podendo variar até mesmo dentro de uma única espécie, e com o processo de extração utilizado.<sup>6,7</sup> Dessa forma, torna-se fundamental conhecer a origem do vegetal, bem como a região do cultivo.

A lignina é responsável por conferir rigidez à parede das células. Nesse sentido, as espécies

vegetais possuem diferentes quantidades de lignina em suas estruturas, que são influenciadas por fatores como o tipo de planta, o tempo de colheita, dentre outros.<sup>8</sup> A molécula configura-se como um polímero de natureza aromática, tendo como base estrutural as unidades de fenilpropanóides (C<sub>6</sub>C<sub>3</sub>) interligadas em uma malha complexa, resistente à hidrólise ácida e alcalina e a vários complexos enzimáticos.<sup>9,10</sup>

A molécula da lignina tem sua origem na polimerização de três destes monômeros C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> que variam apenas na metoxilação dos carbonos 3 e 5 (Figura 1), podendo ser classificada de acordo com a quantidade relativa de monômeros guaiacil (G), siringil (S) e *p*-hidroxifenil (*p*-H) que, por sua vez, são derivados dos álcoois coniferílico (metoxilação no C3), sinapílico (metoxilação nos C3 e C5) e *p*-coumarílico (ausência de grupamentos metoxílicos), respectivamente.<sup>11</sup> Além disso, tais monômeros são interligados principalmente através de ligações éter (β-O-4).<sup>12</sup> As ligninas de gramíneas (palha do milho e bagaço da cana-de-açúcar) incluem as três unidades (G, S e *p*-H), em composições diferentes, sendo que a unidade *p*-H está presente em menores concentrações que as demais.<sup>6,11,13</sup>

O comportamento químico da lignina frente aos métodos de extração se dá devido à sua composição bastante diversa de grupos funcionais, com a presença de éteres, álcoois alifáticos e benzílicos, fenóis, aldeídos, cetonas e ésteres, mesmo que em menores quantidades.<sup>6</sup> Assim, como resultado desta estrutura complexa de grande massa molecular, suas características físico-químicas podem variar de acordo com a fonte de extração e o método utilizado.<sup>14</sup>

A estrutura da biomassa, devido a fatores como a cristalinidade da celulose, grau de polimerização, umidade do composto lignocelulósico e a área superficial acessível, apresenta algumas limitações para a extração de lignina com pureza e rendimento satisfatório e,<sup>9</sup> portanto, há diferentes métodos para a separação das fibras da madeira, que podem utilizar energia química ou mecânica. Os métodos mais utilizados são o processo de polpação Kraft e o processo soda. Estas metodologias são comumente aplicadas a materiais lignocelulósicos *in natura*, os quais apresentam uma estrutura morfológica mais rígida e recalcitrante.<sup>9</sup> O objetivo principal da hidrólise alcalina à alta temperatura e pressão é solubilizar a hemicelulose, permitindo o acesso à lignina nos demais procedimentos do tratamento.<sup>15</sup>

Além disso, após a extração, a lignina pode ser aplicada em diversas áreas, gerando produtos de valor agregado. Um exemplo disto é o conceito de biorrefinaria que visa a transformação de biomassa em compostos úteis, através da combinação de diferentes processos e tecnologias, como combustíveis, pesticidas, polímeros e outros produtos químicos.<sup>16,17</sup> Nesse sentido, o termo *bio-based products* surge como uma alternativa sustentável de uso e valorização da biomassa disponível, uma vez que esta é utilizada como matéria-prima em substituição a materiais de fontes não renováveis ou poluidoras.<sup>18</sup>

Diante disso, torna-se possível superar a recalcitrância do material a fim de remover e separar os constituintes, modificando algumas características estruturais da lignocelulose, tal como o rompimento da parede celular e a solubilização

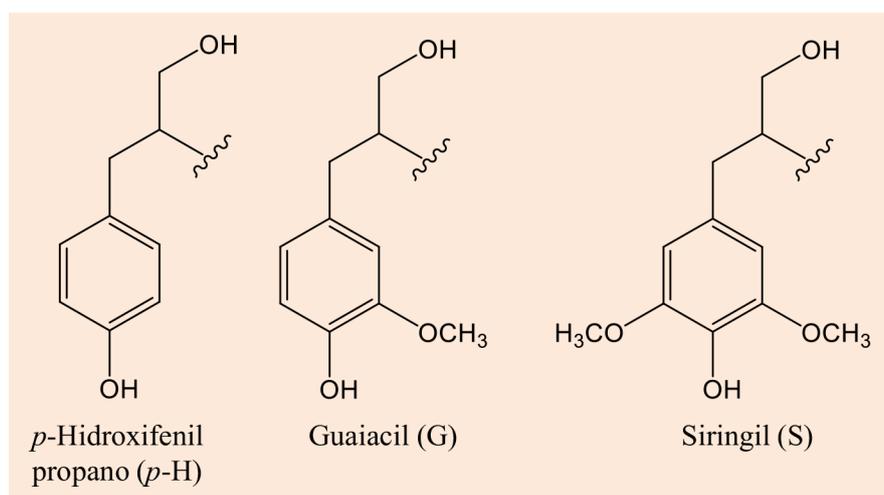


Figura 1. Representação esquemática dos precursores primários da lignina<sup>14</sup>

da hemicelulose.<sup>19</sup> Deste modo, este trabalho teve como objetivo a extração de ligninas da palha do milho através do processo de polpação soda, e sua caracterização por meio de técnicas espectroscópicas, espectrométricas e gravimétricas.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1. Coleta e preparo do material vegetal

A palha do milho utilizada neste experimento é referente à safrinha de fevereiro/2017, cultivada para consumo humano – milho verde. A coleta foi realizada manualmente em 30 de maio de 2017, no município de Campina do Monte Alegre-SP (23°35' S e 48°29' W). O tipo de solo predominante na região é o Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico, A moderado, com textura média e argilosa. Já o clima é considerado subtropical, com temperaturas superiores a 22°C no verão.<sup>20</sup>

A amostra foi submetida à secagem em estufa de ar circulante a 40°C, durante 2 dias e pulverizada em moíno IKA® (IKA A11 basic analytical mill). Em seguida, realizou-se a determinação da umidade da amostra através do método de aquecimento direto a 105°C, baseado na quantificação da massa devido à perda de água, por meio de uma balança (Marca Marte) para determinar a umidade a 105°C, no modo automático, até massa constante.

### 2.2. Extração da lignina

O processo de polpação alcalina utilizado na extração da lignina foi baseado na metodologia descrita por Maziero *et al.*<sup>21</sup> com modificações. Inicialmente, adicionou-se em um béquer a palha do milho pulverizada e a solução de NaOH 97% (1,0 mol.L<sup>-1</sup>), na proporção 1:10 (m/v). A mistura foi submetida à polpação em autoclave (Digitale, modelo: AV30) em um ciclo de 60 min a 130°C e pressão de 1,7 atm. Posteriormente, para a extração do licor, efetuou-se filtração em pano de algodão (Athenas).

O pH do licor foi medido através de um pHmetro (Jenway 3510) e reduzido à 5,5 com HCl concentrado CRQ 37%. A solução resultante foi concentrada em rotaevaporador a 90°C. Em seguida, adicionou-se etanol 99,8% (v/v), o dobro do volume concentrado, e permaneceu em repouso por aproximadamente 18 h para a precipitação da hemicelulose.

Após, filtrou-se a vácuo e o precipitado (hemicelulose) foi lavado cautelosamente com etanol 99,8% (v/v), até se obter uma coloração bege claro, e foi descartado. A solução obtida da lavagem foi submetida ao rotaevaporador a 70°C para remoção do etanol. Na sequência, o pH foi ajustado para 1,5 com HCl concentrado CRQ 37% para a precipitação da lignina (sólido escuro amorfo). A amostra obtida foi filtrada a vácuo, lavada com HCl (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) e seca em estufa a 60°C por 4 dias.

### 2.3. Caracterização da lignina

#### 2.3.1. Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada num espectrofotômetro IRPrestige-21 (Shimadzu), no intervalo de varredura entre 400 e 4.000 cm<sup>-1</sup>. Preparou-se em um almofariz uma mistura de 10 mg de lignina e 100 mg de KBr previamente seco. Em seguida, com o auxílio de uma prensa compacta MHP-1 (Shimadzu), formou-se uma pastilha de 10 mm de diâmetro.

#### 2.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H (RMN <sup>1</sup>H)

O experimento foi realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar). A lignina foi dissolvida em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO) e os espectros foram adquiridos em equipamento de RMN da Bruker modelo Advance III, operando a 600 MHz à temperatura ambiente.

#### 2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O experimento foi realizado no Departamento de Física, Química e Matemática da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba. A morfologia da lignina foi determinada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em Microscópio modelo Hitachi TM3000 operando em uma voltagem de 5 kV. Com auxílio deste mesmo equipamento, realizou-se a Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) com o intuito de analisar a composição mineralógica da amostra de lignina.

### 2.3.4. Termogravimétrica (TG)

O experimento foi realizado no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar) com o auxílio de um analisador TGA, modelo Q500, da TA Instruments. A partir de 10,0 mg de lignina, realizou-se varreduras de temperatura entre 25 e 800°C a uma taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup>. A análise foi efetuada em atmosfera dinâmica de nitrogênio a uma vazão de 50,0 mL.min<sup>-1</sup>.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Amostra de lignina

A palha do milho apresentou um teor médio de umidade de 9,9%, que não está muito distante do teor de umidade da composição química da palha do milho registrado por Santos (8,2 ± 0,3%).<sup>22</sup>

A solubilização da lignina constitui a base dos processos de polpação e de algumas análises, compreendendo, então, a necessidade da diminuição de sua massa molar por meio de solventes polares e orgânicos, podendo incluir a presença de ácidos ou bases, como o hidróxido de sódio.<sup>23</sup> Na polpação soda, a lignina é liberada da polpa celulósica e, ao final do processo, está em grande parte solúvel no licor.<sup>24</sup> Neste trabalho, observou-se que a amostra tratada com solução de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> apresentou rendimento de 3,05% (m/m) de lignina, além de fragmentos concisos e puros quanto à presença de hemicelulose (manchas marrons) (Figura 2).

O valor percentual de lignina obtido foi baixo em relação a trabalhos como o de Morais *et al.*<sup>25</sup> que apresentou um rendimento de 11 ± 3,0% para

espécies da família *Poaceae*, como gramíneas, de Pires *et al.*<sup>26</sup> com um rendimento superior a 15% a partir do bagaço de cana-de-açúcar, e de Zhang *et al.*<sup>27</sup> que obteve um rendimento de 13,6% utilizando palha do milho. No entanto, é crucial ressaltar que o rendimento varia de um determinado método de polpação para outro. Ademais, a lignina extraída aqui corresponde à fração solubilizada em álcali presente na palha do milho, o que pode facilitar as análises de caracterização bem como sua conversão em outros produtos.<sup>11</sup>

### 3.2. Caracterização da lignina

A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa e difícil de ser estabelecida. Ela é composta por unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, sendo a principal delas a ligação éter β-O-4. Soma-se a isso o fato de que a lignina pode sofrer modificações estruturais durante o seu isolamento das paredes celulares tornando imprescindível sua caracterização.<sup>28</sup> Sendo assim, por meio da espectroscopia no infravermelho (Figura 3), identificou-se uma banda de absorção na região de estiramento agudo, no intervalo de 3600-3200 cm<sup>-1</sup>, o que indica a presença de uma ligação -O-H. Em torno de 2900 cm<sup>-1</sup> também identificou-se uma banda de absorção intensa que se refere à presença do estiramento assimétrico C-H em grupos metílicos e metilênicos, comumente encontrados nos compostos orgânicos, tal como a lignina. Identificou-se uma banda notória entre 1850-1650 cm<sup>-1</sup>, região de estiramento C=O (não conjugado). Observou-se também deformações assimétricas em C-H, C-H<sub>3</sub> e C-H<sub>2</sub>, na faixa de absorção de 1450-1500 cm<sup>-1</sup>.<sup>29</sup>



Figura 2. Amostra de lignina extraída

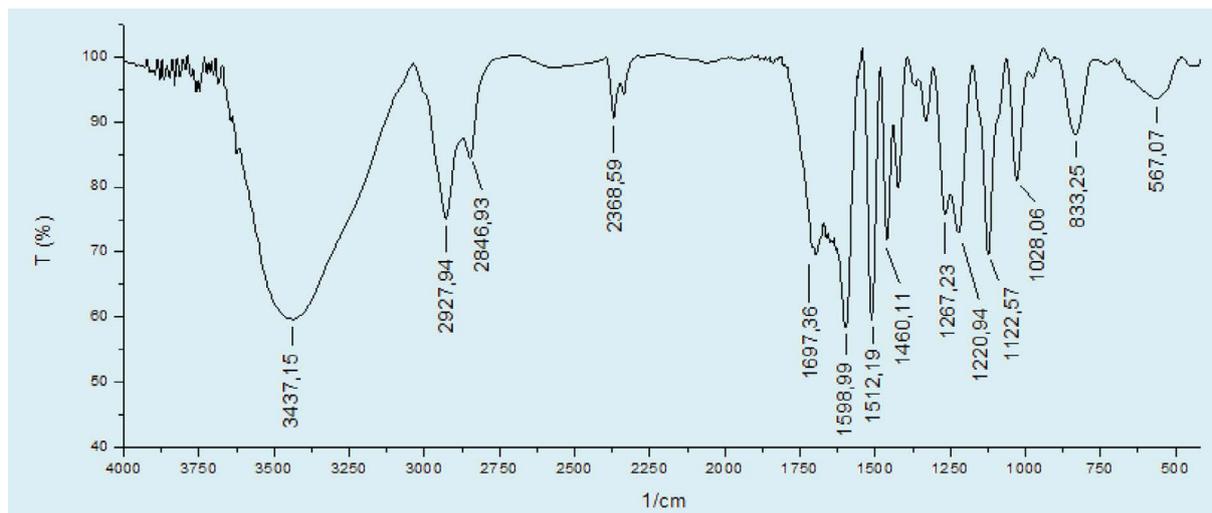


Figura 3. Espectro de FT-IR da amostra de lignina

Além disso, notou-se a presença de anel aromático, devido à banda de absorção na região de 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$ , e mais uma região de estiramento de -C-O e C-C entre 1200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>29</sup> Para efeito de comparação, a Tabela 1 apresenta os dados da análise no infravermelho para a amostra de lignina em comparação com a literatura. Vale ressaltar que, segundo *Rio et al.*<sup>30</sup>, as ligninas presentes em gramíneas são do tipo guaiacila-siringila-*p*-hidroxifenila (G-S-*p*-H), como no caso do milho. Além disso, este mesmo tipo é encontrado na cana-de-açúcar.<sup>31</sup>

A classificação do tipo de lignina pode ser feita comparando espectros de absorção no infravermelho, em relação ao padrão observado para as unidades guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila, sendo que as principais bandas avaliadas estão localizadas em 1600  $\text{cm}^{-1}$ , 1510  $\text{cm}^{-1}$  e 1460  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>13,23</sup> Desse modo, através da Figura 3, nota-se que a absorção próxima a 1510  $\text{cm}^{-1}$  é mais intensa do que aquela em 1460  $\text{cm}^{-1}$ , o que representa um padrão esperado para ligninas do tipo G-S-*p*-H.

Comparando os dados da Tabela 1, foi possível observar uma baixa variação entre as principais

bandas de absorção no espectro IV para ligninas do tipo G-S-*p*-H, independente da fonte e/ou tipos de extração.<sup>15,23</sup> Além disso, tal variação se deve justamente à complexidade da molécula, a qual varia de composição entre diferentes espécies de plantas, e às modificações estruturais que ocorrem durante o seu isolamento. Isto, pois, ao longo da extração, a estrutura da lignina além de sofrer degradação pode receber aditivos usados no processo, podendo aumentar a complexidade da molécula.<sup>32</sup>

A análise de RMN <sup>1</sup>H colaborou para o conhecimento dos grupos funcionais, como metoxilas, hidroxilas, carbonilas e as unidades guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (*p*-H) na amostra de lignina.<sup>33</sup> A partir do espectro obtido (Figuras 4 e 5) foi possível observar um envelope de sinais típicos à maioria das ligninas, inclusive àquela proveniente de polpação alcalina do bagaço da cana-de-açúcar.

Observou-se sinais na região de aromáticos, que estão presentes nas unidades precursoras da lignina, devido a deslocamentos químicos de alta intensidade nas regiões entre 7,6 e 6,4 ppm.

Tabela 1. Principais atribuições e resultados dos sinais de absorção no infravermelho para ligninas

Amostra	Lignina <sup>15</sup>	Lignina <sup>23</sup>	Gramínea (GSH) <sup>28</sup>	Atribuição
3437	3404	3438	3400	O-H estiramento
2927	2913	2972	3000	C-H estiramento (aromáticos)
1697	1692	1718	1656	C=O estiramento da carbonila
1598	1595	1511	-	Vibrações nos anéis aromáticos
1330	1340	-	-	Vibrações do anel siringil
1220	1226	-	1265	C-C, C-O estirado

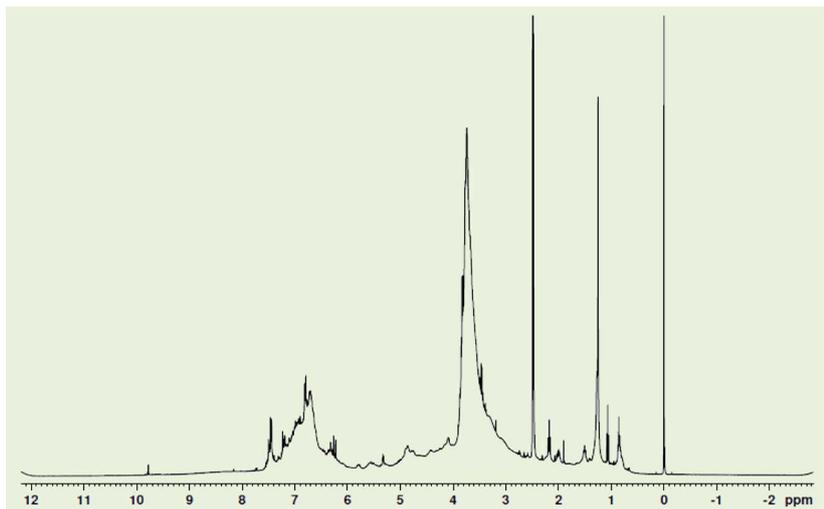


Figura 4. Espectro de RMN 1H da amostra de lignina

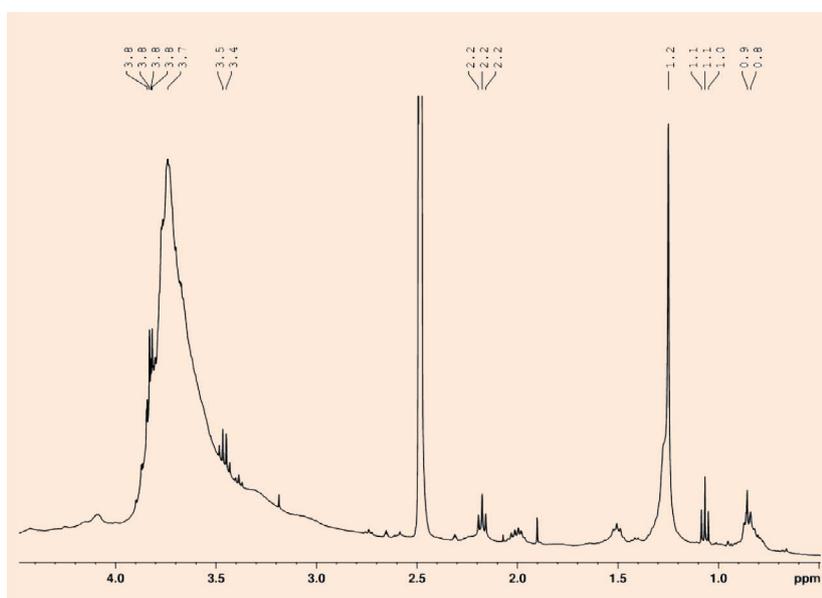


Figura 5. Ampliação do espectro de RMN 1H da amostra de lignina

Os sinais entre 6,4 e 5,9 referem-se aos prótons de ligações  $\beta$ -vinílico e alguns benzílicos. Já o deslocamento identificado na região de 5,9 a 5,3 é atribuído especificamente ao hidrogênio benzílico. Além disso, sinais elevados foram observados na região de 5,2 a 2,8 ppm, que correspondem aos hidrogênios metoxílicos e outros hidrogênios ligados ao carbono, e são encontrados nas unidades G e S. Os deslocamentos químicos que correspondem aos prótons dos grupos acetis aromáticos também foram identificados na região de 2,7 a 2,0 ppm, e os referentes aos alifáticos apresentaram-se intensos na região de 1,8 a 1,5 ppm. Sinais atribuídos a hidrogênios alifáticos altamente blindados, ou seja, saturados, foram

observados de forma menos intensa na região de 0,9 a 1,5 ppm.

A alta intensidade atribuída a alguns picos pode estar relacionada à elevada concentração e quantidade de amostra, o que possibilitou tal comportamento do espectro nas determinadas regiões. Apesar da complexidade dos espectros e da molécula de lignina possuir reduzida mobilidade, resultando em bandas largas e de difícil identificação, é possível verificar uma baixa variação dos principais sinais nas regiões atribuídas quando comparados com os de ligninas de diferentes fontes e tipos de extração, como no estudo de Tejado *et al.*<sup>14</sup> que utiliza o *Pinus radiata* como fonte, e mesmo método de

extração, porém diferentes fontes vegetais, como descrito por Costa<sup>34</sup> (Tabela 2). As multiplicidades e as constantes de acoplamento não foram apresentadas por se tratar de uma macromolécula.

As amostras de ligninas foram também submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a sua morfologia, dado que esta pode apresentar modificações estruturais, devido principalmente, ao processo de extração.

A partir das imagens obtidas com a MEV, detectou-se que o material é composto, principalmente, de agregados com formatos indefinidos, indicando a morfologia irregular da amostra de lignina estudada (Figura 6a,b). As características disforme e heterogênea observadas, condizentes com a literatura para ligninas extraídas pelo mesmo processo,<sup>15,35</sup> indicam a predominância de regiões retilíneas e pouco arredondadas, o que caracteriza um desgaste possivelmente ocasionado pelo ataque químico da base NaOH na sua estrutura (Figura 6c,d).

A Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi realizada com o intuito de verificar a composição mineralógica da amostra, por meio da geração de espectros de energia e mapas elementares. Sendo assim, notou-se a predominância dos elementos carbono (C) e oxigênio (O), que se trata de uma característica da composição da lignina, uma vez que é uma molécula orgânica (Figura 7a). Verificou-se, também, a presença residual de sódio (Na) na amostra, oriundo provavelmente do processo de extração (Figura 7b), o que indica a necessidade de uma lavagem mais eficiente para sua total remoção. Tal verificação deve ser pontuada, pois pode implicar em significativas interferências

futuras quanto à associação da lignina com outros compostos.

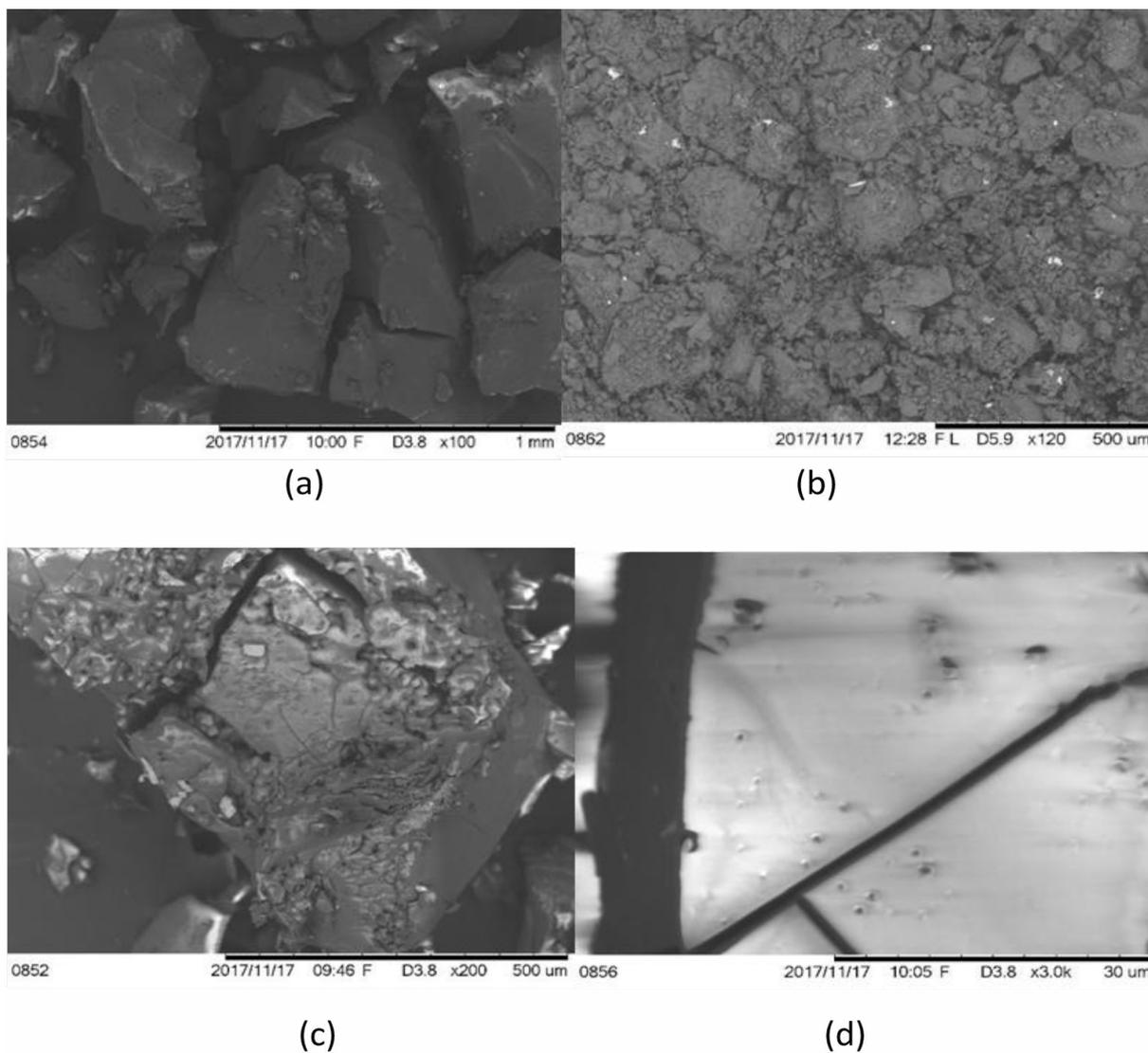
Dessa forma, na composição mineralógica da lignina identificou-se, principalmente, carbono, oxigênio e sódio, sendo este último identificado no espectro de EDS da lignina ilustrado na Figura 8. A presença residual do sódio é referente ao reagente alcalino usado na extração da lignina.

Por sua vez, a análise termogravimétrica (TG) permitiu observar a variação na perda da massa da amostra em função da temperatura. A lignina é considerada um composto termicamente estável, com degradação entre 200 e 550°C. Por se tratar de uma molécula bastante complexa sua decomposição térmica está relacionada a uma série de reações.<sup>36</sup> A curva de degradação da lignina ilustrada na Figura 9 apresenta três estágios de degradação. O primeiro é observado entre 100 e 150°C e foi relacionado à perda de umidade residual da amostra.<sup>37</sup> Um segundo estágio inicia-se em torno de 150°C e se estendeu até 400°C, correspondendo à fase de pirólise da lignina. O terceiro e último iniciou-se em 400°C sendo atribuído à degradação dos anéis aromáticos.<sup>23</sup>

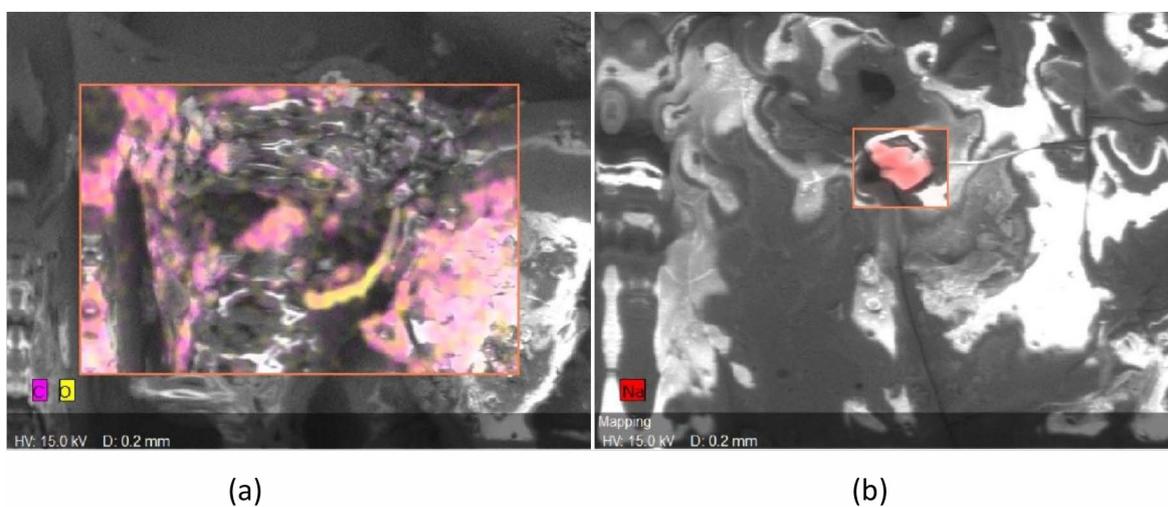
Além disso, observou-se que próximo a 800°C a amostra de lignina apresentou uma redução da massa superior a 60% (aproximadamente 35% teor de cinzas), confirmando sua estabilidade térmica, uma vez que se trata de uma temperatura elevada. Resultados parecidos foram apresentados por Costa *et al.*<sup>15</sup> e Singh *et al.*<sup>37</sup> para ligninas extraídas do bagaço da cana-de-açúcar. Para o melhor do nosso conhecimento, este trabalho é o primeiro estudo reportado na literatura para a caracterização de ligninas da palha do milho (*Zea mays L.*), com análises de alta tecnologia e relevância.

**Tabela 2.** Atribuições e resultados dos principais sinais de hidrogênio do espectro de RMN 1H para ligninas

Amostra $\delta$ (ppm)	Lignina34 $\delta$ (ppm)	Lignina14 $\delta$ (ppm)	Ligninas33 $\delta$ (ppm)	Atribuição
-	-	-	-	Carboxílico e aldeídico
7,6 – 6,4	8,0 – 6,0	8,0 – 6,6	7,9 – 6,2	Aromáticos e vinílicos
6,4 – 5,9	-	-	6,2 – 5,7	$\beta$ -vinílico e benzílicos
5,9 – 5,3	-	-	5,7 – 5,2	Benzílico
5,2 – 2,8	4,0 – 3,4	4,2 – 3,1	3,9 – 3,5	Metoxílicos e outros hidrogênios ligados à cadeia C3, como $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$
2,7 – 2,0	2,2 – 1,9	2,5 – 2,2	2,5 – 2,2	Acetoxílicos aromáticos
1,8 – 1,5	1,6 – 1,4	2,2 – 1,9	2,2 – 1,6	Acetoxílicos alifáticos e acetoxílicos aromáticos orto à ligação bifenílica
1,5 – 0,9	1,3 – 0,8	1,5 – 0,8	<1,60	Alifáticos altamente blindados



**Figura 6.** MEV da amostra de lignina com ampliações de: a) x100; b) x120; c) x200; d) x3000



**Figura 7.** Mapa elementar da amostra de lignina: a) presença de C (rosa) e O (amarelo); b) presença de Na<sup>+</sup> (vermelho). Equipamento operando com voltagem de 15,0 kV

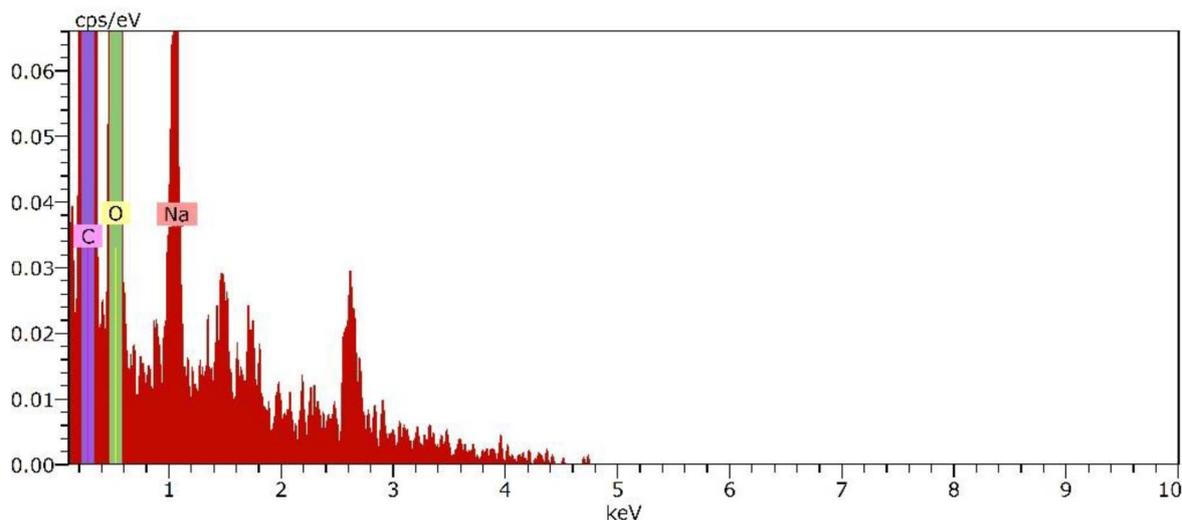


Figura 8. Espectro de EDS da amostra de lignina

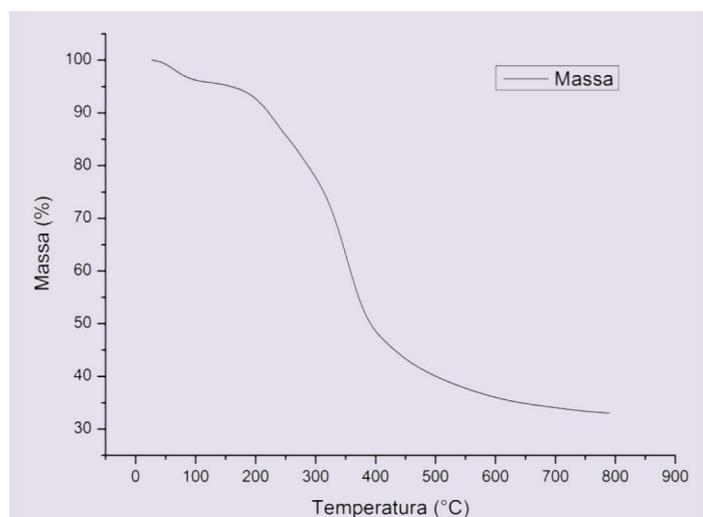


Figura 9. Análise termogravimétrica (TG) da amostra de lignina

#### 4. Considerações Finais

Por meio dos resultados das análises FT-IR, RMN <sup>1</sup>H, MEV, EDS e TGA, observou-se uma concordância entre os dados obtidos da lignina do milho *Zea mays L.* com aqueles disponíveis na literatura, com destaque para ligninas presentes no bagaço da cana-de-açúcar (gramíneas). Nas análises da composição química, identificou-se a presença das unidades guaiacil (G), siringil (S) e *p*-hidroxifenil (*p*-H) com destaque de sinais para os constituintes aromáticos e hidroxilas, grupos alifáticos, metoxílicos e hidrogênios saturados. A análise morfológica foi eficiente para determinar importantes aspectos estruturais da lignina evidenciando a interferência do processo de

extração alcalina na composição da lignina, onde verificou-se um desgaste em sua morfologia, possivelmente ocasionado pelo ataque químico do NaOH. Por meio da análise mineralógica, constatou-se, além dos elementos carbono e oxigênio que são comumente encontrados em moléculas orgânicas, a presença residual do elemento sódio, decorrente do processo de polpação alcalina. Diante disso, se faz necessário a realização de novas pesquisas a fim de desenvolver métodos para extração da lignina com menores modificações na amostra. Na análise termogravimétrica, observou-se um comportamento característico de ligninas, onde notou-se três estágios de degradação referentes à perda de umidade, pirólise da lignina e degradação dos anéis aromáticos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem as bolsas de iniciação científica e fomentos concedidos pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - 2011/00970-4; 2011/11860-5), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - 133635/2015-5; 403302/2013-7; 429404/2018-2) e CAPES (Código de Financiamento 001).

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Udry, C. W.; Duarte, W.; *Uma história brasileira do milho: o valor dos recursos genéticos*, Paralelo 15: Brasília, 2000.
- <sup>2</sup> Hanashiro, R. K.; Mingotte, F. L. C.; Fornasieri Filho, D. Desempenho fenológico, morfológico e agrônômico de cultivares de milho em Jaboticabal-SP. *Científica* **2013**, *41*, 226. [CrossRef]
- <sup>3</sup> Ziglio, B. R.; Bezerra, J. R. M. V.; Branco, I. G.; Bastos, R.; Rigo, M. Elaboração de pães com adição de farinha de sabugo de milho. *Revista Ciências Exatas e Naturais* **2007**, *9*, 115. [Link]
- <sup>4</sup> Lange, A.; Cabezas, W. A. R. L.; Trivelin, P. C. O. Produtividade de palha e de milho no sistema semeadura direta, em função da época da aplicação do nitrogênio no milho. *Revista Brasileira de Milho e Sorgo* **2009**, *8*, 57. [CrossRef]
- <sup>5</sup> Sun, Y.; Yang, G.; Zhang, J.; Yao, M. Clean production of corn stover pulp using KOH+NH<sub>4</sub>OH solution and its kinetics during delignification. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* **2012**, *18*, 137. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Biermann, C. J.; *Handbook of pulping and papermaking*, 2a ed., Academic Press: London, 1996.
- <sup>7</sup> Aléssio, P.; Cavalheri, A. S.; Pasquini, D.; Curvelo, A. A. S.; Constantino, C. J. L. Fabricação de filmes ultrafinos de lignina de bagaço de cana-de-açúcar via evaporação térmica a vácuo. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* **2008**, *27*, 169. [Link]
- <sup>8</sup> Claasen, P. A. M.; Van Lier, J. B.; Contreras, A. M. L.; Van Niel, E. W. J.; Sijtsma, A. J. M.; De Vries, S. S.; Weusthuis, R. A. Utilization of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology and Biotechnology* **1999**, *52*, 741. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Laureano-Perez, L.; Teymour, F.; Alizadeh, H.; Dale, B. E. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass: characterization of pretreated corn stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2005**, *124*, 1081. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>10</sup> Moore, K. J.; Jung, H. G. Lignin and fiber digestion. *Journal of Range Management* **2001**, *54*, 420. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; Morais, S. A. L.; Piló-Veloso, D. Ligninas: Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência. Rural* **2001**, *31*, 917. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annual Review Plant Biology* **2003**, *54*, 519. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>13</sup> Lin, S. Y.; Dence, C. W. *Methods in Lignin Chemistry*, New York: Springer-Verlag, 1992.
- <sup>14</sup> Tejado, A.; Peña, C.; Labidi, J.; Echeverria, J. M.; Mondragon, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1655. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>15</sup> Costa, E. S.; Perlatti, B.; Da Silva, E. M.; Matos, A. P.; Da Silva, M. F. G. F.; Fernandes, J. B.; Zunin, V. G.; Da Silva, C. M. P.; Forim, M. R. Use of lignins from sugarcane bagasse for assembling microparticles loaded with *Azadirachta indica* extracts for use as neem-based organic insecticides. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2017**, *28*, 126. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Fernando, S.; Adhikari, S.; Chandrapal, C.; Murali, N. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1727. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Garrido-Herrera, F. J.; Daza-Fernández, I.; González-Pradas, E.; Fernández-Pérez, M. Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168*, 220. [CrossRef] [PubMed]
- <sup>18</sup> Álvarez-Chávez, C. R.; Edwards, S.; Moure-Eraso, R.; Geiser, K. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production* **2012**, *23*, 47. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. *Química Nova* **2010**, *33*, 1549. [Link]
- <sup>20</sup> Secretaria de Agricultura e Abastecimento: Coordenadoria de Desenvolvimento Rural Sustentável. Disponível em: <<http://www.cdrrs.sp.gov.br/portal>>. Acesso em: 14 abril 2020.
- <sup>21</sup> Maziero, P.; Oliveira Neto, M.; Machado, D.; Batista, T.; Cavalheiro, C. C. S.; Neumann, M. G.; Craievich, A. F.; Rocha, G. J. M.; Polikarpov, I.; Gonçalves, A. R. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products* **2012**, *35*, 61. [CrossRef]

- <sup>22</sup> Santos, M. S. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alagoas, 2014. [[Link](#)]
- <sup>23</sup> Marabezi, K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2009. [[Link](#)]
- <sup>24</sup> Gambarato, B. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2014. [[Link](#)]
- <sup>25</sup> Moraes, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo, D. C. Análise da madeira *Pinus oocarpa* Parte 1- Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore* **2005**, *29*, 461. [[Link](#)]
- <sup>26</sup> Pires, A. J. V.; Reis, R. A.; Carvalho, G. G. P.; Siqueira, G. R.; Bernardes, T. F. Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio. *Revista Brasileira de Zootecnia* **2006**, *35*, 953. [[Link](#)]
- <sup>27</sup> Zhang, P.; Dong, S.; Ma, H.; Zhang, B.; Wang, Y.; Hu, X. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 688. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Moraes, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Piló-Veloso, D. Determinação do grau de condensação e do número de grupos metoxila por unidade monomérica de ligninas do *Eucalyptus grandis* por espectroscopia FTIR. *Química Nova* **1994**, *17*, 5. [[Link](#)]
- <sup>29</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7a ed., Wiley: New York, 2005.
- <sup>30</sup> Río, J. C.; Hernando, A. G. M.; Romero, P. L. J.; Martínez, A. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, *74*, 110. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Ramos, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova* **2003**, *26*, 863. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Graglia, M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Potsdam, 2016. [[Link](#)]
- <sup>33</sup> Gonçalves, A. R.; Schuchardt, U.; Bianchi, M. L.; Curvelo, A. A. S. Piassava fibers (*Attalea funifera*): NMR spectroscopy of their lignin. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11*, 491. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Costa, E. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, 2014. [[Link](#)]
- <sup>35</sup> Quinelato, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2016. [[Link](#)]
- <sup>36</sup> Liu, Q.; Wang, S. R.; Zhen, Y.; Luo, Z. Y.; Cen, K. F. Mechanism study of Wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2008**, *82*, 170. [[CrossRef](#)]
- <sup>37</sup> Singh, R.; Singh, S.; Trimukhe, K. D.; Pandare, K. V.; Bastawade, D. V.; Gokhale, A. J.; Varma, A. J. Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: preparation, purification, and characterization. *Carbohydrate Polymers* **2005**, *62*, 57. [[CrossRef](#)]