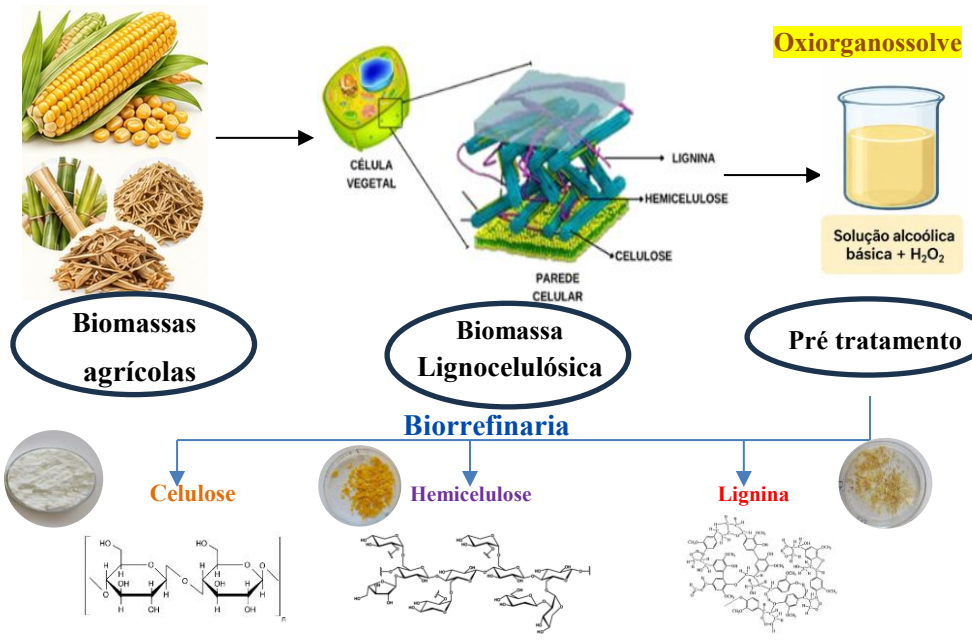
cbecimat26
26° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

Avaliação estrutural e propriedades físico-químicas da lignina extraída do sabugo de milho pelo método Oxiorganossolve

Melissa M. Costa(1); Ana G. Tomé(2); Lícia T. C. Oliveira(1); Miriam M. Resende(1); Sheila C. Canobre(1); Daniel Pasquini(1); Fábio A. Amaral(1)
(1) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia
(2) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia

INTRODUÇÃO

O **sabugo de milho**, promissor resíduo agroindustrial, destaca-se no conceito de biorrefinaria, no qual a etapa de pré-tratamento por **OxiOrganosolve** (empregando etanol, NaOH e H_2O_2) atua de forma eficiente na **deslignificação** e no fracionamento dos componentes da biomassa.



OBJETIVOS

Caracterizar a lignina extraída do sabugo de milho obtida via processo otimizado **OxiOrganossolve**, com foco na avaliação de sua **estrutura química, grau de polimerização e propriedades físico-químicas**, visando sua aplicação em materiais de alto valor agregado.

METODOLOGIA

Pré-tratamento Físico-Químico

Secagem sabugo, estufa T=45°C e redução da granulometria <1mm

10 g de sabugo (<1 mm) + 5 g NaOH + 50 mL EtOH 70% + 50 mL H_2O_2 (200 vol)

Agitador magnético t = 30min

Filtragem para separação das frações sólida e líquida

Fração Líquida Lignina solubilizada + H_3PO_4 → precipitação e isolamento da lignina

Fração Sólida Polpa celulósica + NaOH 17,5% →fracionamento de celulose e hemiceluloses

Acetilação lignina: Piridina/Anidrido acético (1:1), 24 h, 60°C

Co-destilação/ rotaevaporação → Secagem

Acetilação: redução das interações intermoleculares para facilitar a **solubilização** e **caracterização** da lignina.

Caracterizações



$$C_{OH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{HCl}}{m}$$

Onde:
V_1 e V_2 = Volumes de titulante (HCl) correspondentes aos pontos de inflexão ou equivalência da titulação (em mL);
C_{HCl}= Concentração real do titulante (HCl) em mol L^{-1}(ou mmol mL^{-1});
m= Massa da amostra de lignina seca (em g).

Determinação da massa molar viscosimétrica

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

A **viscosidade intrínseca** ($[\eta]$):

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_{esp}}{C}$$

A massa molar viscosimétrica (M_v) foi calculada aplicando-se a equação de **Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada**:

$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

Onde:
t= tempo de escoamento da solução polimérica;
t_0= tempo de escoamento do solvente puro;
C = concentração da solução;
$[\eta]$= viscosidade intrínseca;
K = 0,4165 e α = 0,23 (parâmetros empíricos referentes ao sistema com NaOH 0,5 Na 30 °C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

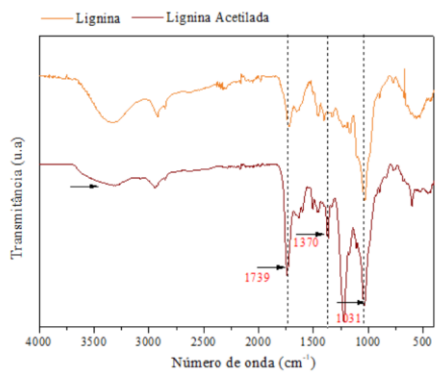
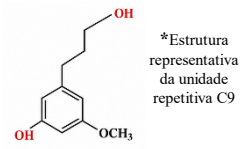


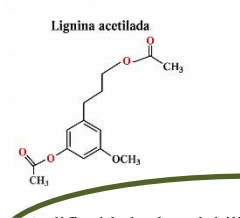
Figura 1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourrier (FT-IR) da lignina antes e após acetilação.

Lignina não modificada



*Estrutura representativa da unidade repetitiva C9

Lignina acetilada



Banda (cm^{-1})	Atribuição
1739	C=O (éster)
1367	δ(C–H_3)
1220	ν(C–O)
1029	ν(C–O)

A dificuldade de solubilização mesmo após acetilação reforça a hipótese de **estrutura preservada**.

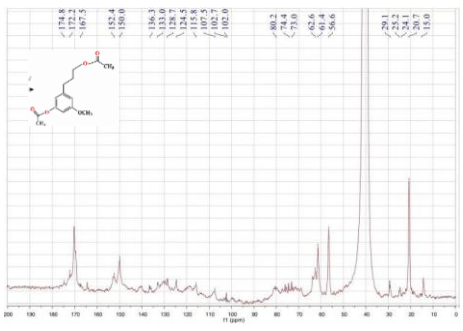


Figura 2. RMN ^{13}C da lignina: sinais compatíveis com unidades estruturais típicas de gramíneas

Espectro (ppm)	Lignina	Lignina acetilada
173 – 165 (Carbonilas)	0,71	0,23
162 – 102 (Anel aromático – C6)	6,00	6,00
Hidroxilas alifáticas (172 – 169,4)	0,27	–
Hidroxilas fenólicas (169,4 – 166)	0,23	–
86 – 57,86 (Cα, β, γ)	4,76	2,83
57,86 – 54,61 (Metoxilas)	0,75	0,18
21,90 – 19,50 (CH_3 acetila)	–	0,46

162–102 ppm Região aromática

Unidades G, S e H

Sinais de **metoxilas e cadeias laterais**

V_1: Neutralização do NaOH residual (excesso de base).

V_2: Neutralização das **hidroxilas fenólicas**

V_3: Neutralização de outros grupos ácidos residuais.

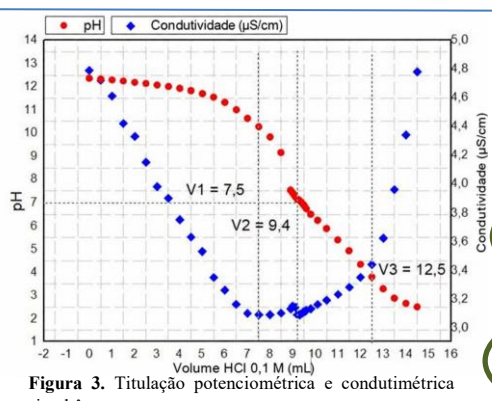


Figura 3. Titulação potenciométrica e condutimétrica simultânea

Concentração média de hidroxilas fenólicas de **1,435 mmol/g**

Preservação de sítios ativos essenciais para reações de funcionalização.

Alta eficiência e precisão com excelente custo-benefício frente à RMN.

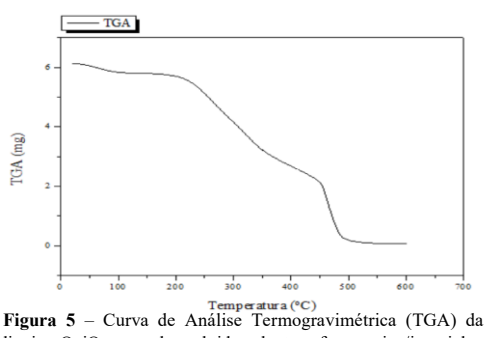


Figura 5 – Curva de Análise Termogravimétrica (TGA) da lignina OxiOrganosolve, obtida sob atmosfera reativa/inercial.

Estabilidade térmica até ≈ 220°C, com perda inicial de massa de ≈ 100 °C atribuída à dessorção de **umidade residual.**

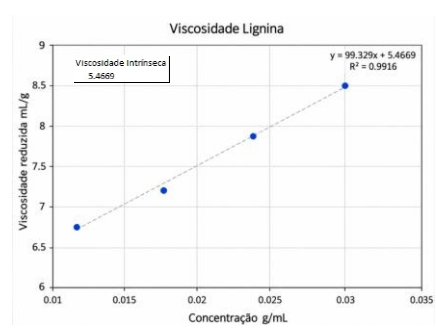


Figura 4. Viscosidade reduzida em função da concentração.

72,68 kDa (Massa molar viscosimétrica) Alto grau de **polimerização**

CONCLUSÕES

Fracionamento Eficiente: OxiOrganosolve do sabugo de milho garantiu **91,49 ± 0,53%** de deslignificação em 30 min, recuperando **63,97% de lignina**.

Caracterização Físico-Química: Titulações simultâneas quantificaram **1,435 mmol g^{-1}** de hidroxilas fenólicas.

Massa Molar Viscosimétrica: Ajuste linear (R^2 = 0,9916) confirmou a massa molar viscosimétrica de **72,68 kDa**.

Análise Termogravimétrica: Estabilidade térmica observada até **220 °C**, com degradação total em **500 °C**.

Método Oxiorganossolve: Processo **eficiente, rápido e prático** para recuperação das frações poliméricas, preservando a **integridade da lignina.**

Referências e Agradecimentos

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **MethoGS in Lignin Chemistry**. Springer-Verlag, 1992.
TOMÉ, A. G. et al. OxiOrganosolv delignification of corncob within an integrated biorefinery route for the production of a bio-based polymeric flocculant. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 2026. DOI: 10.1007/s00449-026-03178-y.
TOMÉ, A. G. et al. Effect of two delignification strategies of biomass on the acquirement and performance of hemicelluloses applied as cationic natural coagulant in the treatment of dairy effluent. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2025. DOI: 10.1007/s13399-024-06432-1.
PASQUINI, D. Estudo de filmes de Langmuir de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado) – IQSC/USP, São Carlos, 2000.
SERRANO, L. et al. Fast, easy, and economical quantification of lignin phenolic hydroxyl groups: comparison with classical techniques. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 5, p. 5969–5977, 2018. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00383.

Patente BR102024006492-5 (2024)