

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

PRISCILA DA SILVA BRIZZI

**Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego  
na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

PRISCILA DA SILVA BRIZZI

**Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico.**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Alessandra Stevanato

Coorientador: Prof. Dr. Janksyn Bertozzi

LONDRINA

2017

Espaço destinado a elaboração da ficha catalográfica sob responsabilidade exclusiva do Departamento de Biblioteca da UTFPR.

## TERMO DE APROVAÇÃO

### EXTRAÇÃO DA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR E SEU EMPREGO NA MELHORIA DA RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO DO CIMENTO ODONTOLÓGICO.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 08 de dezembro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química. A discente foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Fabio César Ferreira  
Membro

---

Profa. Dra. Délia do Carmo Vieira  
Membro

---

Profa. Dra. Alessandra Stevanato  
Orientadora

---

Prof. Dr. Janksyn Bertozzi  
Coorientador

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso -

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus por tudo que tem realizado em minha vida, especialmente, por mais esta etapa vitoriosa.

Agradeço a minha mãe Angela e ao meu pai José Antonio, pela construção do meu caráter, a não deixar eu desistir inúmeras vezes e pelas batalhas durante esses anos. E aos meus irmãos Atilio e Vinicius, que sempre cuidaram de mim e que me chamaram a atenção quando foi preciso.

Ao meu noivo/amigo, que aguentou firme durante todos esses anos minhas reclamações, choros, estresses, e nunca desistiu de colocar um sorriso no meu rosto.

A minha orientadora Profa. Dra. Alessandra Stevanato, que pacientemente me orientou durante todo esse tempo, pelas tardes de sexta feira que me acompanhou e ajudou literalmente durante a fase prática e teórica deste trabalho, ela é sensacional.

Ao Prof. Dr. Janksyn Bertozzi, meu coorientador, que enriqueceu este trabalho com as propostas de extração, com o trabalho de nos ajudar a triturar os bagaços de cana-de-açúcar e pelas análises de espectroscopia de absorção da região do infravermelho.

A Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A que gentilmente cedeu o MTA Angelus e permitiu o uso de equipamentos para as análises. A minha coordenadora Gyselle Lima, e aos meus companheiros de trabalho Karima e Andre, por toda a paciência e ajuda que apresentaram a mim durante essa fase final da minha graduação, me acalmando e apoiando.

Aos meus amigos da UTFPR-LD, por todo apoio, idas ao espetinho e lanches, e por todos “não é justo”.

## RESUMO

BRIZZI, Priscila da Silva. **Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico**, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR - Londrina, Paraná.

No Brasil, a cana-de-açúcar está fortemente presente na atividade agrícola do país, utilizada principalmente para fabricação de açúcar e álcool. Com isso, a quantidade de biomassa gerado é elevada e uma boa parte não existe destinação, ficando depositado no pátio das usinas. O bagaço da cana-de-açúcar é rico em materiais lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina. A lignina é responsável por oferecer a planta resistência, por isso o uso da lignina tem sido empregada em várias áreas. Aproveitando as características que a lignina apresenta de resistência, usou-se a mesma para averiguar sua contribuição no aumento da resistência à compressão do cimento odontológico, o MTA Angelus, fabricado pela Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A. Foram propostas três metodologias para extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar e após as extrações, estas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, inferindo que a lignina extraída é do tipo G-S. Após sua caracterização, foram adicionadas porcentagens de lignina (1 a 7%) ao cimento odontológico com o intuito de verificar sua influência na resistência à compressão do cimento. O tempo de presa do material não sofreu alteração com a adição da lignina, apresentando em média 13 minutos de presa. O cimento com lignina apresentou resistência a compressão entre 23 e 26 MPa após 24 horas, valores iguais encontrados para o MTA Angelus e maiores que do MTA Repair HP.

Palavras-chaves: Cimento Endodôntico, Lignina, Cana-de-açúcar.

## ABSTRACT

In Brazil, the sugar cane is strongly present in agricultural activity in the country, mainly used for the manufacture of sugar and alcohol. With this, the quantity of bagasse generated is high and large part there destination, getting piled up in the courtyard of the plants. The bagasse from sugar cane is rich in lignocellulosic materials, cellulose, hemicellulose and lignin. The lignin is responsible for providing the plant resistance, therefore the use of lignin has been employed in several areas, polymers, carbon fibers, among others. Leveraging the characteristics that the lignin features of resistance, it used the same to ascertain their contribution in increasing resistance to compression of the dental Cement, cement used was the MTA Angeus, manufactured by Angelus Dental Products Industry S/A. It was proposed three different methodologies of extraction of the lignin from sugarcane bagasse, after the extraction was characterized by vibrational spectroscopy of absorption in the infrared region, which led to conclude that the lignin removed is of type G-S. The lignin was added to the cement of 1 to 7%, with the aim of verifying the increase of resistance to compression of the cement. The setting time of the material did not change with the addition of lignin, presenting on average 13 minutes of prey. The cement with lignin showed resistance to compression between 23 and 26 MPa after 24 hours, equal values found for the MTA Angelus and larger than the MTA Repair HP.

Keywords: Endodontic Cement, Lignin, Sugar Cane

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Balanço resumido das emissões de CO <sub>2</sub> na agroindústria do bioetanol (Kg/mil litros).....	20
Tabela 2: Composição química do bagaço de cana após a moagem.....	22
Tabela 3: Regiões do espectro de absorção na região do infravermelho para materiais lignocelulósicos .....	40
Tabela 4: Principais atribuições dos picos de absorção no IV de ligninas.....	44
Tabela 5: Tempo de presa do MTA Angelus, MTA Repair HP e da mistura (MTA Angelus + Lignina) .....	51
Tabela 6: Resistência a compressão do MTA Angelus, MTA Repair HP e da mistura (MTA + Lignina) após 24 horas .....	54

## Lista de Figuras

Figura 1 – A) Composição morfológica da cana-de-açúcar; e ocalização do parênquima no colmo .....	18
Figura 2: (A) Estrutura morfológica da parede celular vegetal e representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular...	19
Figura 3: Molécula do álcool coliferílico, sinapílico e coumarílico .....	22
Figura 4: Formação da Lignina a partir do álcool coniferílico e sinapílico .....	23
Figura 5: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina .....	24
Figura 6: Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina: (a) p-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) seringila .....	24
Figura 7: Diversas formas da lignina degradada.....	25
Figura 8: Esquema de extração com sistema aberto.....	35
Figura 9: Representação do sistema de refluxo adaptado a um condensador .....	35
Figura 10: Esquema Agulha de Vicat.....	37
Figura 11a: Molde 6x4 mm e disco de metal .....	38
Figura 11b: Prensa.....	38
Figura 12: Representação da estrutura da Lignina .....	39

Figura 13a: Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina, lavagem água temperatura ambiente, controle de temperatura e tempo, sistema aberto e secagem dessecador/estufa .....	42
Figura 13b: Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente ambiente, controle de temperatura, sistema aberto e secagem dessecador .....	42
Figura 13c: Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente ambiente, hidrólise ácida, controle de temperatura e tempo, sistema fechado e secagem dessecador .....	43
Figura 14: Espectro de absorção do MTA Angelus na região do infravermelho .....	45
Figura 15a: Espectro de absorção lignina + MTA Angelus na região do infravermelho, lavagem água temperatura ambiente, controle de temperatura e tempo, sistema aberto e secagem dessecador/estufa(extração 1) .....	46
Figura 15b: Espectro de absorção lignina + MTA Angelus na região do infravermelho, lavagem água quente ambiente, controle de temperatura, sistema aberto e secagem dessecador(extração 2) .....	46
Figura 15c: Espectro de absorção da lignina + MTA Angelus na região do infravermelho, lavagem água quente ambiente, hidrólise ácida, controle de temperatura e tempo, sistema fechado e secagem dessecador(extração 3) .....	47
Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho sobrepostos: Lignina e MTA Angelus .....	48
Figura 17: Agulha de Vicat + disco com amostra e análise de tempo de presa .....	59
Figura 18: Influência na coloração do MTA .....	50

Figura 19: Aplicação de força sob um corpo de prova .....	52
Figura 20: Deformação elástica no corpo de prova .....	52
Figura 21: Corpo de prova para análise de resistência a compressão .....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Proálcool	Programa Nacional do Ácool
P	Parede Primária
S1,S2, S3	Secundária
LM	Lamela média
G	Guaiacila
S	Siringila
H	p- hidroxifenila
MFL	Lignina gimnosperma
MFC	Lignina angiosperma dicotiledôneas
G-S	Guaiacil-Siringil
H-G	Hidroxifenil-Guaiacil
H-G-S	4-hidroxifenil-guaiacil-siringil
IV	Infravermelho
MTA	Agregado Trióxido Mineral
C <sub>3</sub> A	Aluminato Tricálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato Tricálcico
C <sub>2</sub> S	Silicato Bicálcico
ADA	American Dental Association
u.a	unidades arbitrárias
FDA	Food and Drug Administration
ISO	International Organization for Standardization
NBR	Norma Brasileira

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
3. JUSTIFICATIVA .....	16
<b>4. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
4.1 A cana-de-açúcar .....	17
4.1.2 O bagaço da cana-de-açúcar .....	21
4.2 A lignina .....	22
4.2.1 Métodos de isolamento da Lignina .....	26
4.2.2 Aplicações da Lignina .....	26
4.2.3 Classificação da lignina .....	27
4.2.4 Caracterização da lignina .....	28
4.3 Cimento endodôntico .....	29
4.3.1 Características do MTA Angelus .....	30
4.3.2 Resistência a compressão .....	30
5. PARTE EXPERIMENTAL .....	33
5.1 Material em Estudo .....	33
5.2 Procedimento Experimental .....	33
5.2.1 Preparação do bagaço da cana-de-açúcar .....	33
5.2.2 Extração da lignina .....	34
5.2.3 Sistema aberto com controle de temperatura e tempo (Extração 1) .....	34
5.2.4 Sistema fechado com controle de temperatura (Extração 2) .....	35
5.2.5 Sistema fechado com controle de temperatura e tempo (Extração 3) .....	36
5.2.6 Precipitação, centrifugação da Lignina e secagem. ....	36
5.2.8 Análise das propriedades físico-química do cimento com lignina .....	37
5.2.9 Tempo de presa .....	37
5.2.10 Resistência a compressão .....	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
6.1 Caracterização da lignina por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). ....	39
6.2 Espectroscopias Vibracionais na região do Infravermelho do MTA Angelus. .	45
6.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho da mistura MTA Angelus e Lignina. ....	45

6.4 Tempo de presa .....	49
6.5 Resistência a Compressão .....	52
7. CONCLUSÃO .....	56
8. PERSPECTIVAS FUTURAS .....	57
REFERÊNCIAS .....	58

## 1. INTRODUÇÃO

A Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A é uma das fabricantes dos cimentos utilizados pelos dentistas para tratamento de perfuração radicular (canal e furca), tratamento via canal de perfuração radicular, tratamento cirúrgico de perfuração radicular, cirurgia parodontológica, proteção pulpar, pulpotomia, apicigênese, apicificação. Fundada em 20 de setembro de 1994, lançando seu primeiro produto o Nucleojet, que são núcleos pré fabricados em policarbonato para obtenção de núcleo metálico, a Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A possui foco na busca por soluções em Odontologia com base científica e tecnológica (ANGELUS, 2017).

Sua meta é a inovação, na qual investiu grande parte de seus recursos na área de Pesquisa e Desenvolvimento, crescendo em um relacionamento com o setor acadêmico, técnico e científico (ANGELUS, 2017).

Em 2002 lançaram o primeiro cimento reparador, o MTA Angelus, sendo o único no mercado brasileiro e em 2010 foram lançados 6 novos produtos: Defense Chroma, Exacto Translúcido, Fusion Duralink, ZirconCad e MTA Fillapex em apresentação de seringa auto misturadora e após 7 anos de pesquisas realizadas por quatro doutores, foi desenvolvido o MTA Fillapex em bisnagas (ANGELUS, 2017).

O MTA Fillapex recebeu patente norte americana, sendo o primeiro produto brasileiro a conquistar a patente. Hoje a Angelus além de atuar em todo território nacional está presente em 80 país de 5 continentes, possui certificações como Norma Brasileira (NBR), International Organization for Standardization (ISO) 13.485:2003, Marcação CE (exigida pela Comunidade Europeia), Food and Drug Administration (FDA) (certificação exigida pelo mercado Norte Americano), além de conquistas como United Kingdom Accreditation Service (UKAS) (canadense) e mercado japonês (JPAL-QMS). Hoje aproximadamente 50% do faturamento da empresa são provenientes da exportação de seus produtos (ANGELUS, 2017).

A principal característica do cimento endodôntico é a resistência a compressão a partir da hidratação de seus componentes levando o material a se tornar rígido, rigidez na qual pode ser elevada com adição no cimento de materiais que favoreçam tal característica (BASTURK *et.al.*, 2013).

Muitas substâncias são responsáveis em oferecer resistência mecânica aos materiais e plantas, principalmente as que constituem a madeira e a cana-de-açúcar, que são as substâncias lignocelulósicas, constituídas de celulose, hemicelulose e lignina (BES, 2015).

Como matéria-prima natural e renovável, obtido a um custo acessível, e grande variedade de propriedades físicas e químicas, a lignina é a grande responsável pela resistência da cana-de-açúcar e da madeira, sendo empregada em diversos materiais para aumentar as propriedades mecânicas, como por exemplo, em polímeros, fibras de carbono, cimentos, etc (BES, 2015).

Assim, o intuito deste trabalho foi adicionar a lignina extraída a partir do bagaço da cana-de-açúcar verificando sua interação com o cimento odontológico e conseqüentemente, verificando se haverá alterações na resistência a compressão.

O cimento endodôntico estudado foi o MTA Angelus Branco, da indústria Angelus, localizada na cidade de Londrina – Paraná.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Extrair e caracterizar a lignina contida no bagaço da cana-de-açúcar e avaliar seu emprego no cimento endodôntico MTA Angelus.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Verificação de diferentes metodologias de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar.
- 2) Caracterização a lignina obtida por meio da técnica espectroscópica de infravermelho.
- 3) Verificação o efeito da adição de diferentes quantidades de lignina com o cimento odontológico sobre o tempo de presa do mesmo.
- 4) Aná
- 5)
- 6) lise se a mistura MTA Angelus e lignina apresentará aumento da resistência a compressão conforme variação da quantidade de lignina adicionada.

### 3. JUSTIFICATIVA

Os cimentos endodônticos são utilizados pelos profissionais da odontologia para o selamento das comunicações do meio externo e interno do dente, sendo estes a base de hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio reage em contato com a água, umidade e temperatura da mucosa bucal, tornando-se rígido após determinado tempo e o mesmo torna-se permanente no local onde foi adicionado (CAMILLERI J, 2007).

Pensando em aumentar a resistência a compressão do cimento de forma sustentável e renovável, admitiu-se utilizar o bagaço da cana-de-açúcar, pois sua destinação é incerta após a extração de seu componente principal.

O bagaço da cana-de-açúcar após a moagem nas destilarias, parte é destinada para alimentação da caldeira para geração de energia no processo de obtenção do açúcar e do etanol, e outra pequena parte é destinada na geração de bioenergia, mas mesmo assim toneladas do bagaço continuam sem destinação sendo depositadas nos pátios das usinas, ocupando espaço, atraindo animais peçonhentos, etc.

As fibras do bagaço são ricas em componentes lignocelulósicos, como a celulose, hemicelulose, pectinas, lignina, entre outras gomas. A lignina é a grande responsável em fornecer rigidez e resistência a planta. Hoje a lignina já é empregada em outros materiais com o intuito de aumentar a resistência, como em polímeros, fibras de carbono entre outros materiais.

Assim, a lignina pode ser empregada no cimento odontológico com o intuito de verificar o aumento de sua resistência a compressão, para que diminua as chances de fratura um dente quando exposto uma força excessiva durante uma mordida.

## 4. REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 A cana-de-açúcar

Na cultura agrícola do Brasil, está presente a cana-de-açúcar, que é composto de moléculas lignocelulósicas, que proporciona tal resistência ao mesmo. A evolução da cultura da cana-de-açúcar no Brasil passou por significativas transformações, assumindo notoriedade quanto à sua importância para o ciclo evolutivo da economia nacional, principalmente nos primórdios da economia brasileira, observada desde o período colonial (BAER, 1965).

A cana-de-açúcar surge com antecedência à chegada da coroa portuguesa em solo brasileiro, porém, é importante compreender o processo pelo qual Portugal obteve rentabilidade da exploração colonial por meio da agricultura, uma vez que as explorações dos recursos da colônia até então estavam fundamentadas na exploração de riquezas naturais, caracterizadas pela extração de metais e pedras preciosas, com o firme propósito de comercialização internacional (PRADO JUNIOR, 1970).

Em relação à notoriedade econômica atribuída à cana-de-açúcar no período do Brasil colônia, é fato comprobatório que o “produto de exportação, o lucro do açúcar decorreu de sua grande venda para os mercados redistribuidores da Holanda [...]” (CALMON, 2002 p. 53).

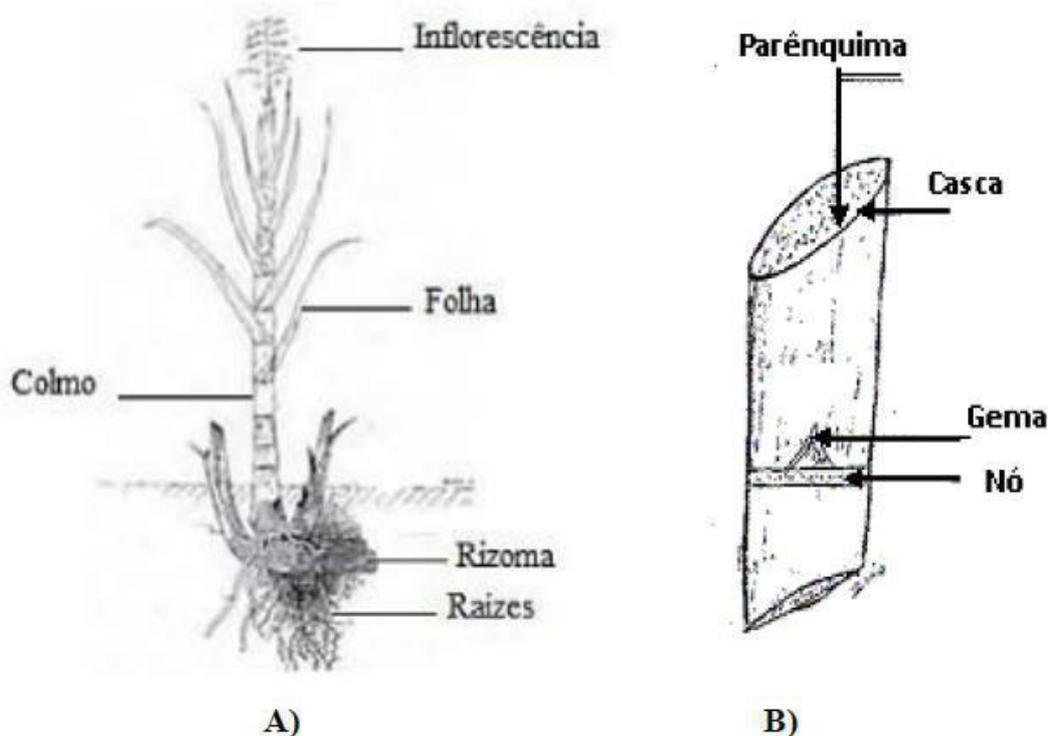
Na década de 1970, iniciou-se a crise do petróleo, avassalando com os países industrializados com o aumento substancial do preço dos combustíveis fósseis. Os efeitos da crise trouxeram à tona a necessidade de se obter fontes alternativas de energia, evidenciando o surgimento da primeira etapa do Programa Nacional do Álcool (Proálcool).

Na segunda metade da década de 1970, viabilizado pelo Decreto nº 76.593, tinha como principal vertente a substituição dos combustíveis derivados do petróleo, por combustíveis de origem vegetal (THEODORO, 2011).

Por ser uma fonte renovável, o etanol foi desenvolvido acreditando no melhoramento das perspectivas e análises na qualidade, tendo como avanço tecnológico paralelo ao biocombustível, proporcionando destaque para o sistema de moagem, a produção de energia, produção de energia elétrica na indústria como fatores de principal relevância (ORTIZ, 2006).

A cana-de-açúcar é constituída de duas partes: subterrânea, que contém rizomas e raízes e a outra parte pelo colmo, folhas e flores, conforme Figura 1.

Figura 1: A) Composição morfológica da cana-de-açúcar; B) localização do parênquima no colmo.



Fonte: QUINELATO, 2016

O colmo que é o principal componente industrial é constituído pelos nós, entre nós e pelas gemas. O caldo que é extraído da planta encontra-se nas células do parênquima (OLIVEIRA, 2006).

Assim, extraem o caldo da cana-de-açúcar na qual direcionam para a fabricação de açúcar e etanol hidratado ou anidro, dois produtos lucrativos. O bagaço é direcionado para as caldeiras para geração de vapor e energia elétrica.

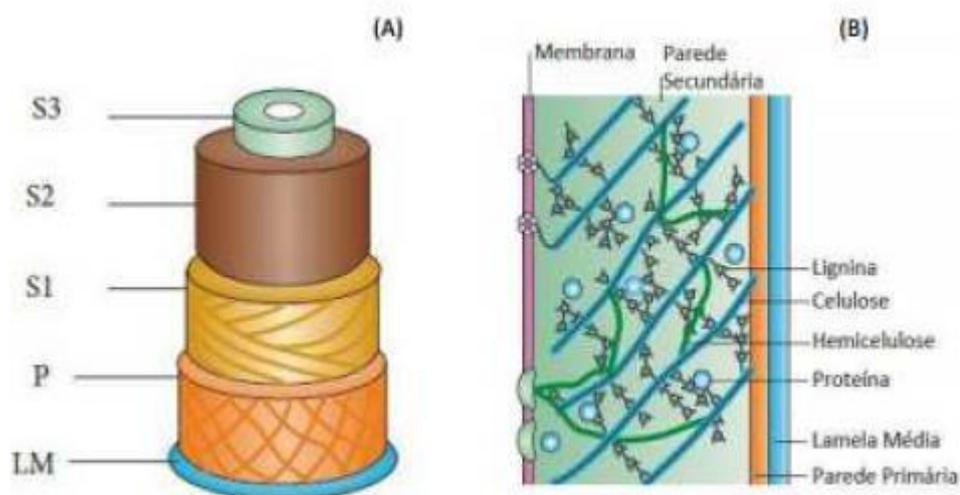
A queima do bagaço corresponde 10,0 e 40,0% do total produzido durante o processo industrial, o restante deste material (resíduo) é armazenado a céu aberto, o que gera desperdício de matéria-prima. Recentemente a usina sucroalcooleira está utilizando o bagaço de cana-de-açúcar para a cogeração de energia e etanol de segunda geração (DAMACENO, 2016).

Com o intuito de diminuir o desperdício do bagaço não utilizado nas caldeiras, surgiu à necessidade de estudos para utilizá-los. A biomassa gerada pode ser utilizada para geração de energia sendo para venda para concessionárias de energia e para as próprias usinas.

Uma alternativa é a extração dos compostos lignocelulósicos, que são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas constituídas de celulose, um rígido polímero de glicose, hemiceluloses, pectinas e outras gomas. Adicionalmente, essa matriz é impregnada com lignina, a qual pode ser considerada como uma cobertura de resina plástica, encontrados no bagaço da cana-de-açúcar (CASTRO, 2009).

As matrizes complexas formadas, conjuntamente, são responsáveis pela resistência mecânica vegetal e proteção contra intempéries e agentes biológicos, como fungos e bactérias (GARCIA et al., 2007). Na parede celular, estes três componentes organizam-se formando diferentes camadas: parede primária (P), secundária (S1, S2 e S3) e as diferentes células encontram-se separadas pela lamela média (LM), uma camada fina responsável pela integridade estrutural dos tecidos das plantas, conforme ilustrado na Figura 2 (FENGEL; WEGENER, 1984).

Figura 2: (A) Estrutura morfológica da parede celular vegetal; (B) Representação esquemática da disposição da celulose, hemicelulose e lignina na parede celular.



FONTE: Adaptado: STICKLEN, 2008

A cana-de-açúcar é uma gramínea originária do sudeste asiático e foi introduzida no Brasil pelos portugueses no início do século XVI, sendo hoje muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais do país (ROSILLO-CALLE, et.al., 2005).

Possui um elevado rendimento de fotossíntese e seu açúcar é tradicionalmente utilizado para conversão em bicomcombustível. A utilização do bioetanol obtido a partir da cana-de-açúcar contribui para a redução da emissão dos gases causadores do efeito estufa, quando em comparação com combustíveis fósseis (GURGEL, 2010). A Tabela 1 compara a liberação de CO<sub>2</sub> desde o processo de obtenção ao uso do etanol e de combustível fóssil.

Tabela 1: Balanço resumido das emissões de CO<sub>2</sub> na agroindústria do bioetanol (Kg/ mil litros)

Etapa	Absorção de CO <sub>2</sub> na fotossíntese	Liberação de CO <sub>2</sub>	
		Fóssil	Fotossintético
-	-	Fóssil	Fotossintético
Plantio	-	173	-
Crescimento	7.464	-	-
Colheita e transporte	-	80	2.852
Fabricação do etanol	-	48	3.092
Uso do etanol	-	-	1.520
Total	7.464	309	7.464

Fonte: Nogueira (2008), p. 182.

Como pode ser observado, o CO<sub>2</sub> liberado na utilização corresponde à soma do carbono de origem fotossintética que foi absorvido durante o crescimento da planta e depois liberado.

Em termos regionais, o Brasil apresenta dois períodos distintos de safra: de setembro a março no Norte-Nordeste e de abril a novembro no Centro-Sul. Assim, o país produz etanol durante praticamente o ano todo, apesar da produção de etanol na região Norte-Nordeste ser de apenas 10% do total nacional, cerca de 22,5 bilhões de litros em 2007. As melhores destilarias produzem aproximadamente 85 litros de etanol anidro por tonelada de cana. As usinas têm produção em torno de 71 kg de açúcar e 42 litros de etanol para cada tonelada de cana processada (NOVA CANA, 2017).

Merece destaque o estado de São Paulo, que produz próximo de 60% de toda a cana, açúcar e etanol do país, o segundo maior produtor é o estado do Paraná, com 8% da cana moída no Brasil (NOVA CANA, 2017), sendo assim, a utilização da cana-de-açúcar e de seu bagaço é considerada uma alternativa sustentável de geração de energia.

#### 4.1.2 O bagaço da cana-de-açúcar

Os subprodutos da produção de álcool, notadamente o bagaço e o vinhoto, têm uma utilidade muito limitada e muitas vezes podem ser considerados como resíduos (com valor econômico negativo) (HAANDEL, 2000).

Como resultado da moagem da cana-de-açúcar obtém-se o bagaço que é um material fibroso, podendo apresentar diversos usos: matéria prima para a produção de celulose e papel; forragem para animais; matéria prima para paredes internas e chapas de isolamento térmico e/ou acústico; matéria prima para geração de energia elétrica em geradores especiais (pirólise); combustível sólido após secagem e palatização, por exemplo, em padarias, substituindo a lenha; condicionador de solo, melhorando a qualidade do solo e evitando o surgimento de erva daninha, reduzindo-se assim a demanda de herbicidas (HAANDEL, 2000).

No entanto, o valor agregado deste material ainda é muito baixo, a venda do material pode representar uma soma de recursos importantes para as usinas já que a quantidade de material gerado é elevada (HAANDEL, 2000).

O bagaço da cana-de-açúcar é composto de matérias orgânicas, podendo ser uma fonte de energia e de produtos de química fina. No bagaço encontramos substâncias responsáveis por oferecer resistência mecânica: celulose, hemicelulose e lignina, as três substâncias compõem mais de 75% da biomassa, os outros 25% é composto por proteínas, óleos vegetais e minerais (SOARES, 2012).

Segundo Santos *et.al*, 2011, cada variedade de cana possui características distintas de acordo com a região de plantio, essa variabilidade pode ocorrer dentro da mesma espécie, pois a composição química está de acordo com o tipo de solo, com o clima, a forma em que é feita a colheita, o tempo de maturação da cana e o período em que esta foi colhida. A Tabela 2 ilustra a composição química do bagaço de cana. Dentre esses materiais, a lignina compõe parte das fibras lignocelulósicas.

Tabela 2: Composição química do bagaço de cana após a moagem.

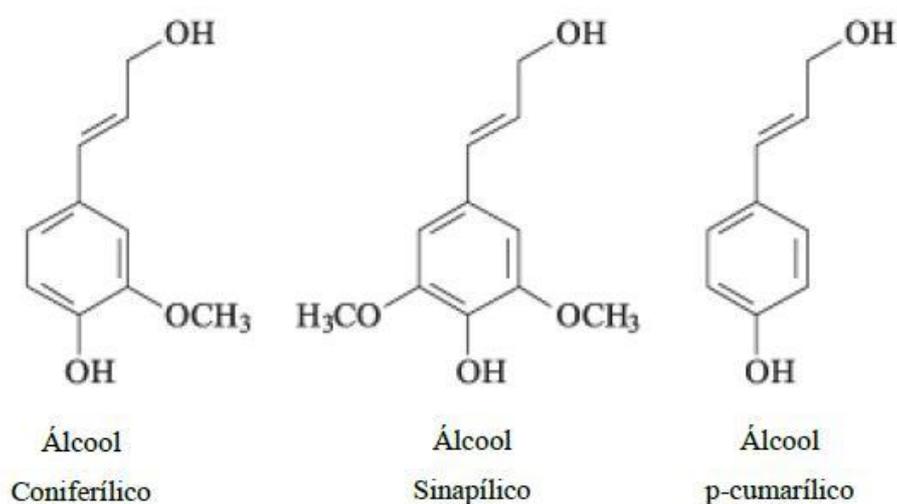
Componentes do Bagaço	Após moagem em % m/m
Água	50
Fibras Lignocelulósica	40
Sólidos Solúveis	2-3
Sólidos Insolúveis	2-3

FONTE: Adaptado de SANTOS, 2011.

## 4.2 A lignina

O termo lignina foi atribuído por Anselme Payen em 1838, com o intuito de diferenciar o resíduo solúvel gerado pelo tratamento de madeira com ácido nítrico concentrado. O químico sueco Peter Klason em 1917 propôs que a lignina seria uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico (Figura 3) encontrado em plantas gimnospermas e angiospermas, ligadas por ligações de éter. Fengel, et.al, 1984, diz que a lignina do bagaço de cana-de-açúcar é constituída por três álcoois, álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool coumarílico.

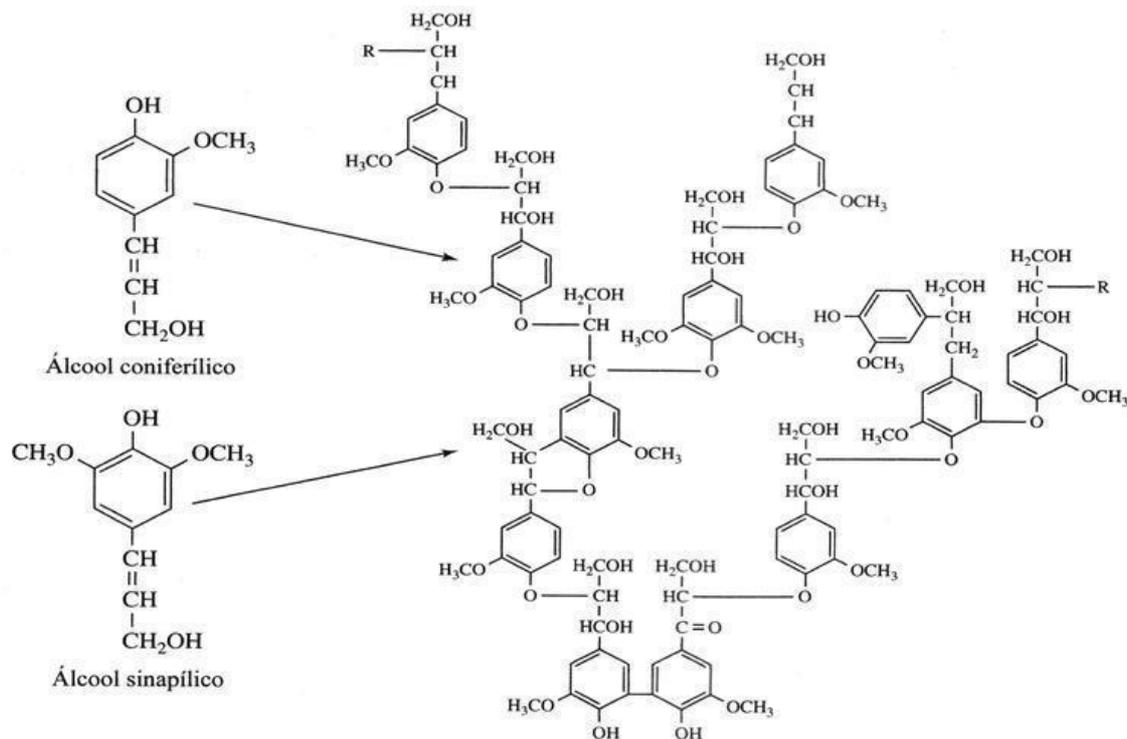
Figura 3: Molécula do álcool coniferílico, sinapílico e coumarílico.



Fonte: Damaceno, 2016.

Copolimerizado com compostos aromáticos relacionados, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico formam lignina e lignano, conforme representado na Figura 4.

Figura 4: Formação da Lignina a partir do álcool coniferílico e sinapílico.

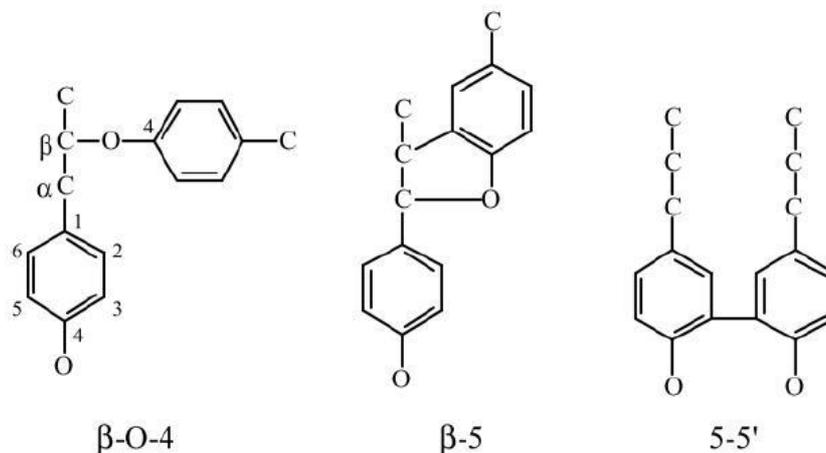


Fonte: UFMG-COLTEC, 2013.

No ano de 1940, estudos envolvendo reações clássicas de química orgânica definiram que a lignina é constituída de unidades de 34 fenilpropanóides, unidas por ligações éter e carbono, como apresentado na Figura 5. Lange, 1954, sugeriu que a lignina é composta principalmente por unidades aromáticas, a p-hidroxifenila, guaiacila e seringila (Figura 6).

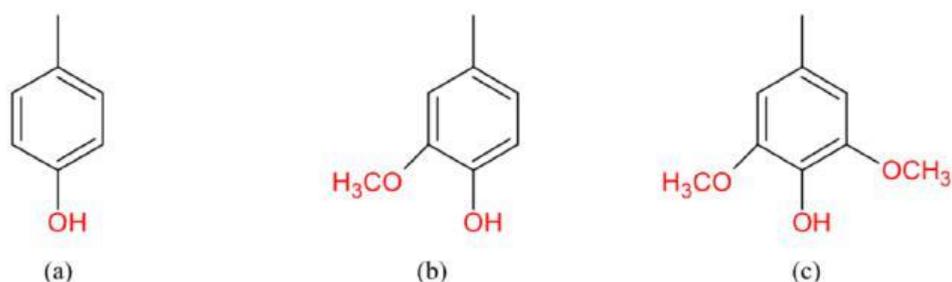
A lignina é um biopolímero amorfo, formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais, conferindo às plantas maior resistência mecânica e possui natureza hidrofóbica (BRODEUR et. al., 2011; SARKAR et. al., 2012; OGEDA et.al. 2010; HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Tem como função realizar o transporte de água, metabólitos e nutrientes, além de ser a substância cimentante entre as células, proporcionando rigidez, resistência mecânica e ajuda no combate a ação de micro-organismo (SALIBA et al., 2001).

Figura 5: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.



Fonte: SANTOS, 2001.

Figura 6: Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina: (a) p-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) siringila.



Fonte: SANTOS, 2001; ALVES, 2011.

A classificação da lignina é feita de acordo com a quantidade de monômeros de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), os quais são derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente.

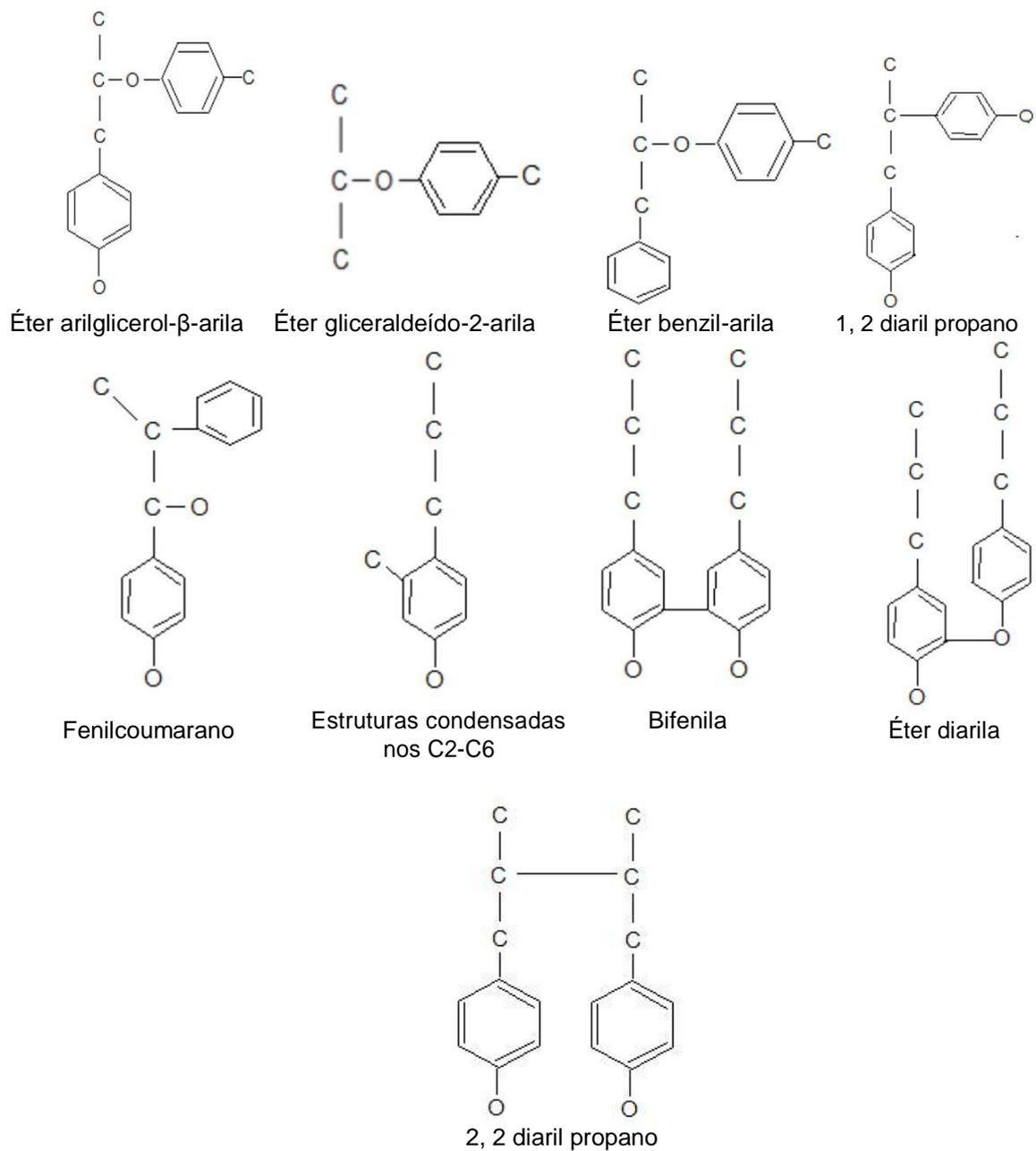
A lignina se apresenta como 1/3 da biomassa vegetal contida no Planeta Terra, é um polímero amorfo, complexo e de difícil caracterização (DONALDSON, 2001).

Embora existam diferentes maneiras de obtenção da lignina, o seu isolamento pode ser dificultado principalmente devido a algumas reações de condensação e oxidação que normalmente ocorrem durante o processo (PILÓ-VELOSO et al., 1993).

O tipo mais utilizado de obtenção da lignina com poucas modificações é o isolamento, que consiste em três métodos básicos: lignina como resíduo, como derivado ou como extrativo (SALIBA et al., 2001).

Independentemente do método utilizado para extrair a lignina dos materiais celulósicos, sempre acontece uma degradação progressiva da estrutura polimérica à fragmentos de menor massa molar. Na indústria de papel, por exemplo, os processos químicos mais utilizados são Kraft e sulfito. Ao passo que o processo com soda vem sendo bastante utilizado em resíduos da agroindústria, como o bagaço (Figura 7) (DOHERTY et.al., 2011). Vale ressaltar que mais de dois terços das unidades de fenilpropano da lignina são unidas por ligações éter e o restante por ligações C-C (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

Figura 7: Diversas formas da lignina degradada.



Fonte: Damasceno, 2016.

#### 4.2.1 Métodos de isolamento da Lignina

Os métodos desenvolvidos para extração da lignina foram validados para madeira e quando aplicados em bagaço da cana-de-açúcar, não apresentam os melhores resultados. O tratamento para isolamento da lignina é realizado por quatro formas: lignina como resíduo, por dissolução, organossolv devido utilizar um solvente orgânico e derivados de reagentes inorgânicos (QUINELATO, 2016).

A lignina como resíduo é obtida de três formas: por hidrólise ácida utilizando  $H_2SO_4$ , HCl, HBr, HF e  $CF_3CCOOH$ , por oxidação dos polissacarídeos utilizando  $Na_3H_2IO_6$  e por hidrólise e dissolução dos polissacarídeos utilizando NaOH,  $H_2SO_4$ ,  $Cu(NH_3)_4(OH)_2$  (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

Por dissolução, o princípio é não ocorrer nenhuma reação entre a lignina e o solvente, podendo ser realizada de cinco formas, extração por álcool, moagem em moinho vibratório utilizando dioxano e água, moagem em moinhos de bolas realizando dissolução em  $H_2O$ ,  $NaSCNC_6H_5CH_2OH$ , tratamentos por fungos de podridão marrom e moagem com tratamento enzimático (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

O isolamento por organossolv existe a reação da lignina e o solvente, pode ser utilizado álcool, HCl, dioxano,  $CH_3COOH$ ,  $MgCl_2$ ,  $HSCH_2COOH$ , fenol, hidrogenação suave e hidroprótico (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

O método através de derivados de reagentes inorgânicos, ocorre por processos de polpação, utilizando sulfito, bisulfito, NaOH,  $Na_2S$  e NaSH (QUÍMICA DA MADEIRA, 2016).

A lignina extraída a partir dos métodos citados acima, pode ser aplicada em várias áreas, como em polímeros e cimentos.

#### 4.2.2 Aplicações da Lignina

A lignina possui um elevado teor energético (KLEPPE, 1970) e vem sendo utilizada também nas próprias caldeiras das usinas. Lima (2011) estudou o poder calorífico das ligninas de algumas variedades de cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo e verificou que dependendo da variedade, o poder calorífico pode variar, bem como a quantidade de lignina.

Além da produção de vanilina, fenol e outros componentes, existem muitos estudos com a utilização da lignina em misturas com polímeros, visando a melhora

das propriedades desses polímeros, tornando-os biodegradáveis, melhorando as propriedades mecânicas e reduzindo custo (LORA; GLASSER, 2002).

A gama de trabalhos com a utilização da matéria-prima lignina é bastante ampla e a tendência é aumentar, devido à disponibilidade da biomassa gerada nas usinas e a necessidade do aproveitamento desse material (QUINELATO, 2016).

#### 4.2.3 Classificação da lignina

Sabe-se há muito tempo que a lignina dos gimnospermos e angiospermos mono- e dicotiledôneas diferem com respeito ao conteúdo de unidades guaiacil, siringil e p-hidroxifenilpropano. Originalmente, as ligninas foram classificadas em três principais grupos: ligninas das gimnospermas (MFL), das angiospermas dicotiledôneas (MFC) gramíneas (angiospermas monocotiledôneas) (Química da Madeira, 2016).

Uma classificação mais moderna divide as ligninas em dois grupos principais: a lignina guaiacil (tipo G), a lignina guaiacil-siringil (tipo G-S) com as ligninas 4-hidroxifenil-guaiacil (tipo H-G) e 4-hidroxifenil-guaiacil-siringil (tipo HG-S), sendo subgrupos dos dois primeiros (Química da Madeira, 2016).

Esses tipos de lignina são encontrados em vários materiais fibrosos como, madeira, bagaço da cana-de-açúcar, casca de coco, entre outros.

##### 4.2.3.1 Lignina tipo G

As ligninas tipo G incluem: 1) ligninas das coníferas (MFL) exceto as coníferas chamadas excepcionais (os gêneros *Tetraclinus*, *Podocarpus*, *Welwitschia*, *Ephedra* e *Gentum*), assim designadas porque possuem ligninas compostas de unidades de ambos o guaiacil e siringilpropano, 2) as ligninas da ordem Cycadales (*Gymnospermae*) e da divisão Pteridophyta, exceto alguns gêneros excepcionais (Química da Madeira, 2016).

#### 4.2.3.2 Lignina tipo G-S

As ligninas tipo G-S incluem: 1) as ligninas das madeiras de MFC normais e anormais (angiospermas dicotiledôneas), 2) as ligninas das angiospermas monocotiledôneas, gramíneas, 3) as ligninas das coníferas excepcionais e 4) as ligninas nos tecidos lenhosos dos gêneros excepcionais de *Pteridophyta* (Química da Madeira, 2016).

#### 4.2.3.3 Lignina tipo H-G-S

As ligninas tipo H-G-S ocorrem nos tecidos lenhosos das gramíneas (angiospermas monocotiledôneas), são compostas de núcleos delignina tipo G-S, com grupos periféricos de unidades dos ácidos 4-hidroxicinâmico e ferúlico, sendo o ácido 4-hidroxicinâmico mais comum. Os grupos periféricos são ligados aos grupos de hidroxila do núcleo nas posições C- $\alpha$  e C- $\gamma$  das cadeias laterais e com menor frequência através ligações  $\alpha$ -aril-éter. A razão molar entre as unidades dos ácidos 4-hidroxicinâmico e ferúlico e dos guaiacil esiringilpropanos depende da espécie (Química da Madeira, 2016).

Com este vasto tipos de lignina, existe a necessidade de caracteriza-la após a extração, pois seus grupos funcionais apresentam comportamento diferentes e é preciso entende-las para aplicar corretamente em outros materiais.

#### 4.2.4 Caracterização da lignina

É muito comum utilizar a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) para caracterizar a constituição de uma cadeia polimérica, uma vez que essa análise permite determinar grupos funcionais e ligações (SALIBA et al., 2001; NADA et al., 1998).

Os números de onda da radiação infravermelho (IV) estão situados entre a região do visível e micro-ondas e entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , encontram-se a porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas (SALIBA et al., 2001).

Determinadas ligações de grupos de átomos dão origem a bandas, que sempre ocorrem em frequências similares, mesmo que em moléculas diferentes. Com isso, é

possível prever informações estruturais das moléculas por comparação do espectro com tabelas (SILVERSTEIN; BASSLER, 1994).

Pelo fato da lignina ser um material amorfo e com estrutura química bastante complexa e variável, as atribuições dos picos de absorção no IV não devem ser feitas a partir de um simples espectro, mas também comparar os espectros de alguns de seus derivados e de compostos-modelo (TAI et al., 1990).

Após a caracterização correta da lignina, o material pode ser aplicado em diversos materiais, como em polímeros, cimentos, entre outros

#### 4.3 Cimento endodôntico

Um cimento é definido como um material constituído por um pó e um líquido, que ao serem misturados formam uma pasta que endurece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal e une duas superfícies (BARROS, 2008).

O cimento odontológico é um produto de reação química entre um ácido e uma substância básica, sendo mais comum um óxido ou hidróxido. Na odontologia o cimento presta-se não somente como um agente de cimentação, mas também, como isolante térmico, elétrico e químico na proteção pulpar (BARROS, 2008).

Geralmente, cimentos odontológicos devem ser atóxicos apresentando uma forte ligação aos tecidos dentários assim como possuir propriedades mecânicas e químicas (RIBEIRO *et.al.*, 2007).

Cimentos de silicato de cálcio tais como Agregado Trióxido Mineral (MTA) e derivados de materiais portland, são cimentos hidráulicos compostos principalmente de silicato tricálcio, aluminato tricálcio e gesso. Quando hidratados, estes componentes hidrofílicos passam por uma série de reações físico-químicas, resultando na formação de um gel nano-poroso de silicato de cálcio hidratado, com uma fração solúvel de portland ou hidróxido de cálcio e aluminato de cálcio de fases hidratadas (CAMILLERI, 2007).

Este material tem apresentado características de propriedades mecânicas, físicas e biológicas significativas quando aplicado em meio biológico; isto tem despertado grande interesse por parte das clínicas dentárias e ortopédicas. Estudos mostraram que MTA pode ser um material alternativo, viável em certas aplicações médicas, tal como, no capeamento (capping) de tecido de polpa dentária, raiz,

fechamento, reparo da perfuração da raiz, bem como um material de enchimento de raiz dentário. Além de apresentar boa capacidade de vedação quando colocado em contato direto com a polpa dentária e tecidos perirradiculares (ao redor da raiz dos dentes) (ABDULLAH, *et.al.*, 2002).

#### 4.3.1 Características do MTA Angelus

O MTA Angelus é um cimento endodôntico de óxidos minerais na forma de finas partículas hidrofílicas, composto de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico, óxido de cálcio e óxido de bismuto, sendo responsáveis pela presa e resistência inicial, resistência a idade mais elevada, início da presa, liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e radiopacidade (CORREIA, 2010).

Por possuir um tempo de presa total por volta de 15 minutos, o MTA Angelus é indicado em diversos tratamentos:

- Tratamento de perfuração radicular (canal e furca) causada por erro do profissional da odontologia ou por lesão de cárie;
- Tratamento via canal de perfuração radicular por reabsorção interna;
- Tratamento cirúrgico de perfuração radicular por reabsorção interna;
- Cirurgia parendodôntica com retrobturação;
- Proteção pulpar direta;
- Pulpotomia (remoção da porção coronária afetada da polpa para preservar a vitalidade e a função da polpa radicular remanescente);
- Apicigênese (indução do término da formação radicular em dentes permanentes vitais com polpa coronária inflamada);
- Apicificação (indução da formação de barreira apical de tecido duro em dentes permanentes jovens, com raízes incompletamente formadas e polpa necrótica).

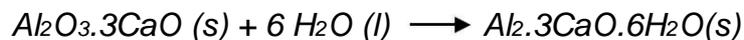
#### 4.3.2 Resistência a compressão

A resistência a compressão dos cimentos é considerada como um indicador do progresso de hidratação. A proporção da mistura é essencial para garantir que

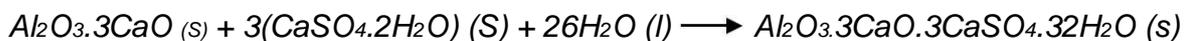
alcance suas propriedades físicas, tais como, consistência, resistência a compressão e espessura do filme (BASTURK *et.al.*, 2013).

Sendo que os compostos do cimento reagem com a água, dando origem a compostos hidratados, como o hidróxido de cálcio, oferecendo rigidez ao material. Abaixo são apresentadas de forma resumida as principais reações de hidratação (COUTINHO, 2002).

O aluminato tricálcico no estado puro (C<sub>3</sub>A), reage com a água muito rapidamente, conduzindo a uma presa rápida ou instantânea, acompanhada por desenvolvimento de calor (COUTINHO, 2002).



Para moderar ou retardar esta reação é necessário juntar ao cimento um sulfato, o mais econômico dos quais é o gesso natural. Este reage lentamente com C<sub>3</sub>A formando etringite (sulfoaluminato de cálcio hidratado), isto é o gesso protege o C<sub>3</sub>A da água, conforme reação abaixo (COUTINHO, 2002).



O silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) ao reagir com a água libera hidróxido de cálcio, uma parte fica em solução e outra cristaliza. O silicato ao perder cálcio origina o bissilicato tricálcico hidratado (C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), este referido muitas vezes como silicato de cálcio hidratado é responsável pela resistência atingida do cimento (COUTINHO, 2002).



O silicato bicálcico (C<sub>2</sub>S), ao reagir com a água também libera hidróxido de cálcio, embora em menor quantidade e transforma-se em outro silicato de cálcio hidratado (COUTINHO, 2002).



A força compressiva do MTA é significativamente menor que a do amálgama de prata, do cimento restaurador IRM Dentsply a base de óxido de zinco e eugenol ou do cimento endodôntico Super EBA, 24 horas após a sua mistura. No entanto, após 3 semanas, apenas o amálgama de prata mantém força compressiva superior ao MTA, não existindo diferença entre o MTA e o restante dos materiais mencionados. A força compressiva deste material 24 horas após a sua mistura se aproxima dos 40,0 MPa, aumentando para 67,3 MPa após 21 dias (HAM *et.al.*, 2005).

Vários fatores podem influenciar a força compressiva do MTA, como o tipo de MTA, o líquido e a proporção em que é misturado, a pressão de condensação do líquido, o valor de pH assim como as condições de armazenamento do material (ISLAM *et.al.*, 2006).

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

Foram estudadas quatro extrações da lignina do bagaço da cana-de-açúcar, utilizando três formas diferentes de preparação do bagaço. O cimento odontológico utilizado foi o MTA Angelus.

### 5.1 Material em Estudo

O cimento odontológico utilizado foi o MTA Angelus, gentilmente cedido pela Angelus Indústria de Produtos Odontológicos S/A, situada em Londrina – Paraná, Brasil. O bagaço da cana-de-açúcar utilizado nas extrações foi obtido em estabelecimentos de venda de caldo de cana.

### 5.2 Procedimento Experimental

A metodologia empregada foi dividida nas seguintes etapas:

- a. Preparação do bagaço com água a temperatura ambiente; água quente e hidrólise com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30 % (v/v);
- b. Processo de extração da lignina com sistema aberto e controle tempo e temperatura, lavagem com água a temperatura ambiente;
- c. Processo de extração da lignina com sistema fechado e controle da temperatura, lavagem com água quente;
- d. Processo de extração da lignina com sistema fechado e controle da temperatura e tempo, hidrólise ácida;
- e. Caracterização da lignina extraída nos três métodos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- f. Análise de tempo de presa e resistência a compressão da mistura MTA Angelus e lignina em 7 concentrações diferentes.

#### 5.2.1 Preparação do bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar foi triturado em um mixer de cozinha doméstica antes de cada lavagem e após a lavagem o mesmo foi seco em estufa por 24 horas a 60 °C. Após a trituração, foi pesado 10 g de bagaço para cada lavagem descrita abaixo:

- Lavagem com água em temperatura ambiente (5 a 10 vezes) (Tratamento 1);
- Lavagem com água quente: lavado com água destilada sob aquecimento a 100 °C por 15 minutos (Tratamento 2).
- Hidrólise ácida: foram adicionados ao bagaço da cana-de-açúcar, 300 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 30 % (v/v) e este foi mantido sob aquecimento a 50 °C por aproximadamente 30 minutos. O bagaço hidrolisado foi lavado com água destilada diversas vezes até que a última água de lavagem apresentasse pH neutro (Tratamento 3).

### 5.2.2 Extração da lignina

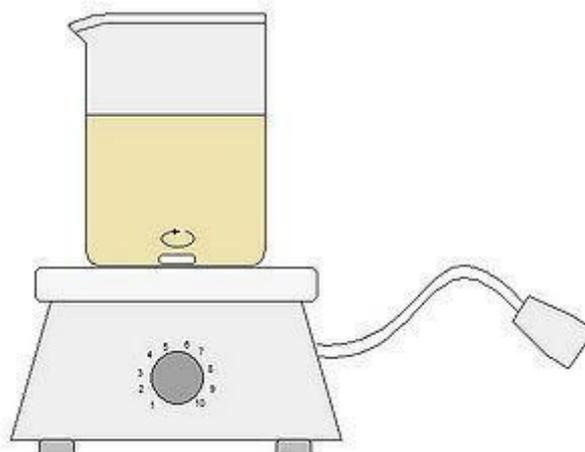
A extração foi realizada de três maneiras diferentes, com o sistema aberto controlando tempo e temperatura, sistema fechado controlando tempo e temperatura e sistema fechado controlando apenas temperatura, com o objetivo verificar se há alteração na estrutura da lignina, além de verificar o rendimento obtido em cada extração.

### 5.2.3 Sistema aberto com controle de temperatura e tempo (Extração 1)

Ao bagaço do Tratamento 1, adicionou-se ao mesmo 300 mL de NaOH 0,1 mol/L. A mistura tornou-se levemente amarelada e a mesma foi levada sob aquecimento em béquer aberto (Figura 8) por 30 minutos após atingir a temperatura limite de 50 °C.

Após 30 minutos o mesmo foi filtrado e adicionado mais 300 mL de NaOH 0,1 mol/L ao bagaço e repetiu-se o processo de aquecimento, conforme relatado anteriormente.

Figura 8: Esquema de extração com sistema aberto

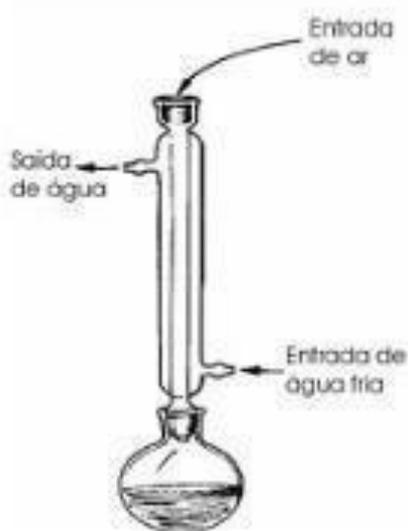


Fonte: Wikiciências, 2012.

#### 5.2.4 Sistema fechado com controle de temperatura (Extração 2)

Transferiu-se o bagaço do Tratamento 2 para um balão de três bocas de fundo redondo, adicionou-se ao mesmo 300 mL de NaOH 0,1 mol/L. A mistura tornou-se levemente amarelada, a mesma foi levada sob aquecimento por 30 minutos após atingir a temperatura limite de 50 °C, em sistema de refluxo (Figura 9).

Figura 9: Representação do sistema de refluxo adaptado a um condensador.



Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2010.

### 5.2.5 Sistema fechado com controle de temperatura e tempo (Extração 3)

Colocou-se o bagaço do Tratamento 3 em um balão de três bocas de fundo redondo, adicionou-se ao mesmo 300 mL de NaOH 0,1 mol/L. A mistura tornou-se levemente amarelada, a mesma foi levada sob aquecimento em temperatura limite de 50 °C, em sistema de refluxo, o final do processo foi identificado quando a mistura apresentou coloração escura.

Após o mesmo foi filtrado e adicionado 300 mL de NaOH 0,1 mol/L ao bagaço e repetiu-se o aquecimento anterior.

### 5.2.6 Precipitação, centrifugação da Lignina e secagem.

Aos dois filtrados de cada extração adicionou-se aproximadamente 2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mol/L até atingir aproximadamente pH 3,0 formando uma solução turva devido a precipitação da lignina. Segundo Fernandes, em pH menores 4,5 tem se aproximadamente 80% de remoção de lignina presente no filtrado.

As soluções com os precipitados foram centrifugados a 3000 rpm por 1 minuto, sendo a lignina separada da fase líquida. A lignina da Extração 1 parte foi seca em estufa e parte seca em dessecador, já a lignina das Extrações 2 e 3 foram secas no dessecador.

### 5.2.7 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho

Os precipitados obtidos foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, com o intuito de verificar se houve a obtenção da lignina. As medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina, utilizando um espectrofotômetro FT-IR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer, acoplado ao acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR/FTIR) sendo as medidas feitas no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. Os espectros obtidos foram comparados com outros espectros disponíveis na literatura para definitiva caracterização.

### 5.2.8 Análise das propriedades físico-química do cimento com lignina

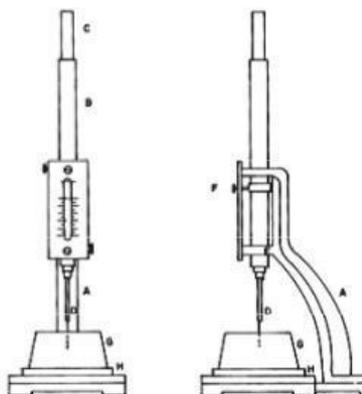
Para as análises das propriedades mecânicas e tempo de presa da mistura MTA Angelus e lignina, foram preparadas 3 amostras para cada porcentagem de lignina adicionadas ao cimento, totalizando 20 amostras. As proporções de lignina adicionadas foram de 1 a 7%.

Para a manipulação do MTA + lignina, foi utilizada a seguinte proporção para análise de tempo de presa e resistência a compressão: 0,20 g de MTA + lignina e duas gotas de água.

### 5.2.9 Tempo de presa

Para análise de tempo de presa, a proporção citada anteriormente foi misturada e colocada em um disco de 3 mm de espessura e 10 de diâmetro. Logo quando se iniciou a mistura do MTA + lignina com a água o cronômetro foi disparado e com o auxílio de uma agulha de Vicat (Figura 10) determinou-se o tempo de presa da mistura. Para isso, após transcorrer 10 minutos do início da mistura, foi posicionada a agulha de Vicat sutilmente sobre a amostra em vários pontos a cada 30 segundos até que a superfície não fosse marcada. A metodologia seguida é a mesma utilizada pelo fabricante Angelus e adaptada da American Dental Association (ADA) 57.

Figura 10: Esquema Agulha de Vicat



Fonte: Adaptado de Aragão, 2013.

### 5.2.10 Resistência a compressão

A proporção definida foi misturada a água e disposta em um molde de 6 mm de altura e 4 mm de diâmetro (Figura 11a), a mesma foi levada a estufa por 1 h à 37 °C e prensada entre dois discos de metal (Figura 11 b). Transcorrido 1 h, o corpo de prova foi retirado do molde e submergido em água, o mesmo foi levado à estufa à 37 °C por 24 horas. Após esse tempo, o corpo de prova foi submetido ao teste de resistência a compressão conforme ADA 96:2012, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio, de marca Kratos, como carga de 500 Kgf e velocidade 1 mm/min, a resistência é determinada através da equação:

$$c = \frac{p}{d^2}$$

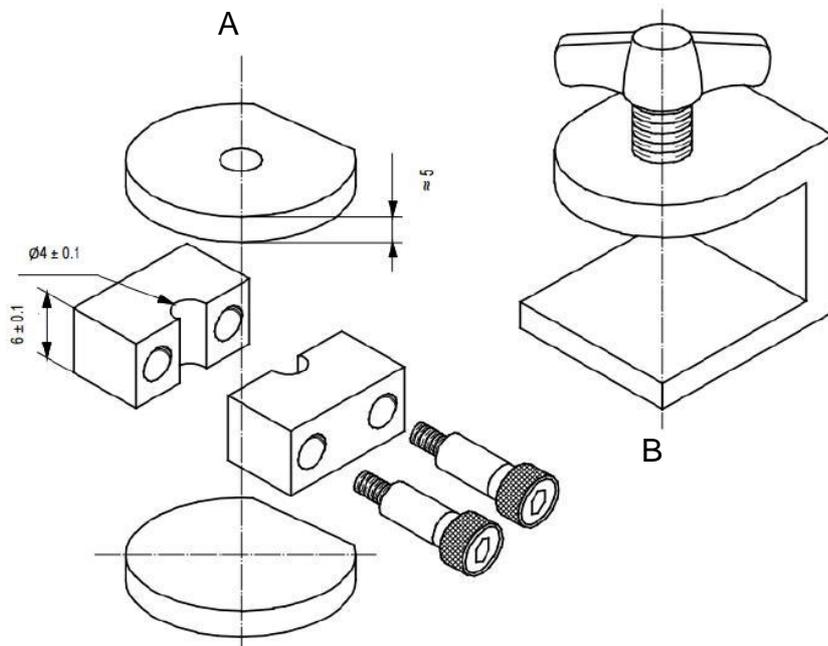
Onde:

p = força máxima aplicada

d = diâmetro do corpo de prova

c = resistência a compressão em MPa

Figura 11: a) Molde 6x4 mm e disco de metal; b) Prensa



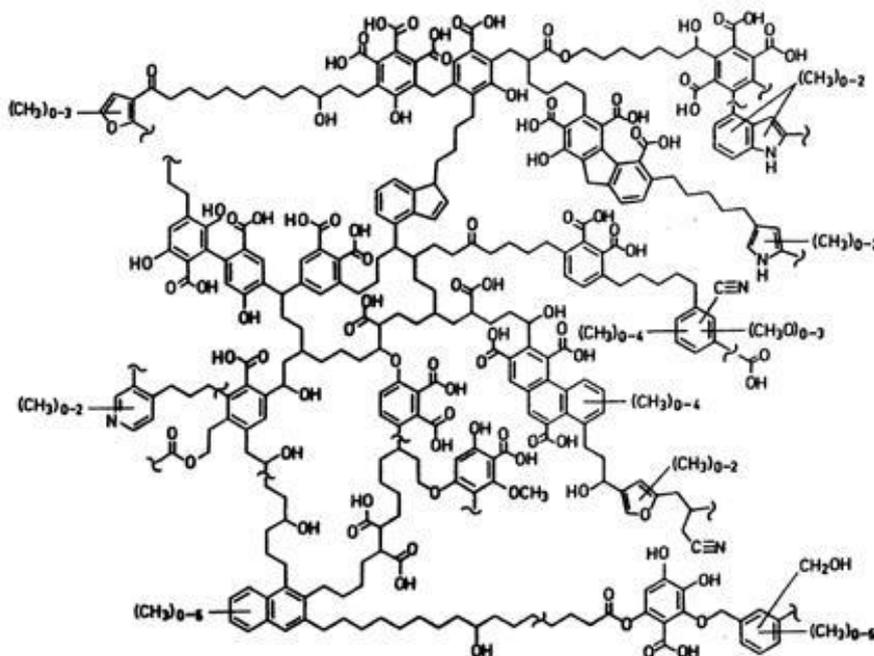
Fonte: ADA 96:2012

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Caracterização da lignina por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).

A lignina é um material amorfo e constituído de monômeros de estrutura química de grande complexidade, de distribuição variável no polímero ou mesmo formada de diferentes frações de macromoléculas (Figura 12).

Figura 12: Representação da estrutura da Lignina.



Fonte: Morganti, P., 2017.

Segundo Yuan et al. (2011), bandas de estiramento O-H aparecem aproximadamente na região  $3453\text{ cm}^{-1}$  em moléculas de lignina. Banda de absorção em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de grupos cetonas e ésteres (carbonilas) (Chang et.al., 2011). Quinelato (2016) descreve importantes regiões de absorção do material lignocelulósico no IV, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Regiões do espectro de absorção na região do infravermelho para materiais lignocelulósicos.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Polímero
3412-3460	Estiramento O-H	Celulose, lignina
2842-3000	Estiramento C-H em grupos metílicos e metilênicos	lignina
2840, 2923	Estiramento C-H	Celulose, lignina
1730	Estiramento C=O	Hemicelulose, lignina
1709-1738	Estiramento C=O em cetonas não conjugadas, carbonilas e grupos éster	Hemicelulose, lignina
1682	Estiramento C=O (não conjugado)	Lignina
1595	Vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	Lignina
1593-1605	Vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	Lignina
1500-1515	Vibrações do esqueleto aromático	Lignina
1457-1470	Deformações assimétricas C-H em C-H <sub>3</sub> e C-H <sub>2</sub>	Lignina
1427	Deformação angular de O-H no plano	Lignina
1422 - 1430	Vibrações do esqueleto aromático combinados com deformação C-H no plano	Lignina
1365 - 1380	Deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	Celulose, hemicelulose, lignina
1335	Vibração C-H e deformação angular O-H no plano	Celulose, hemicelulose, lignina
1325 - 1330	Anéis Siringila e Guaiacila condensados	Lignina
1327	C-O de anel siringila	Lignina
1280, 1320	Deformação angular de C-H	Celulose
1266 - 1270	Vibrações do anel Guaiacila, influenciada por estiramento C=O	Lignina
1221 - 1230	Estiramento C-C, C-O, C=O	Lignina
1166	Estiramento C=O em grupos éster conjugados	Lignina
1215	Estiramento C-C e C-O	Lignina
1160	Estiramento assimétrico C-O-C	celulose, hemicelulose
1043	Estiramento C-O, C-C, C-OH	celulose, hemicelulose, lignina
1030 - 1035	Deformação no plano de C-H aromático, deformação C-O em alcoóis primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado	lignina
966 - 990	Deformação -HC=CH- fora do plano	Lignina
915 - 925	Deformação C-H aromático fora do plano	Lignina
853 - 858	Deformação C-H fora do plano nas posições 2, 5, e 6 de unidades Guaiacila	Lignina
834 - 835	Deformação de C-H fora do plano nas posições 2 e 6 de unidade Siringila em todas as posições de unidades H	Lignina
817 - 832	Deformação de C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 de unidade Guaiacila	Lignina

Fonte: Adaptado de Quinelato, 2016.

De acordo com os espectros de IV, obtidos pelas diferentes extrações da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, observaram-se bandas características da lignina (Figuras 13a a 13c).

Uma ampla banda de absorção em  $3353\text{ cm}^{-1}$  é devido a vibrações do estiramento O-H em grupos aromáticos e alifáticos.

As bandas a  $2927$  e  $2844\text{ cm}^{-1}$  são características de estiramentos assimétricos e simétricos C-H nos grupos metil e metileno. O grupo metila origina uma vibração de estiramento simétrico em aproximadamente  $2872\text{ cm}^{-1}$  e uma de estiramento assimétrico em aproximadamente  $2962\text{ cm}^{-1}$  (Pavia, 4.ed, pág. 18).

A banda de absorção a  $1693\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença de grupos cetonas e ésteres (grupos carbonílicos). Na absorção em  $1593\text{ cm}^{-1}$  há a presença de vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O.

Há a presença de vibrações do esqueleto aromático em  $1505\text{ cm}^{-1}$ , em seguida na absorção  $1458\text{ cm}^{-1}$  existem deformações assimétricas C-H em  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . Vibrações do esqueleto aromático combinados com a deformação do C-H no plano aparece na absorção  $1422\text{ cm}^{-1}$  e em  $1223\text{ cm}^{-1}$  há o estiramento C-C, C-O e C=O.

Foi possível confirmar a presença de um grupo fenol, observando a larga banda de O-H e a presença do pico de alta intensidade absorvido que está em  $1120\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Pavia, a confirmação do grupo presente quando: grupo O-H (banda larga próxima a  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ ) e encontrando C-O com valores aproximados de  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Ainda, segundo Faix em 1991, uma absorção máxima em aproximadamente a  $1124\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de lignina guaiacila-seringila (G-S). A banda absorvida em  $830\text{ cm}^{-1}$  indicou a presença de grupo C-H aromáticos.

Devido ao seu caráter aromático, a lignina pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos, tais como, fenóis, vanilina, agentes dispersantes, emulsificantes e quelantes, pesticidas, adesivos, aditivos para concreto, componentes de resinas, carvão vegetal, entre outros (GARGULAK; LEBO, 2000)

Figura 13a: Espectro de absorção lignina na região do infravermelho da lignina, lavagem água temperatura ambiente, controle de temperatura e tempo, sistema aberto e secagem dessecador/estufa.

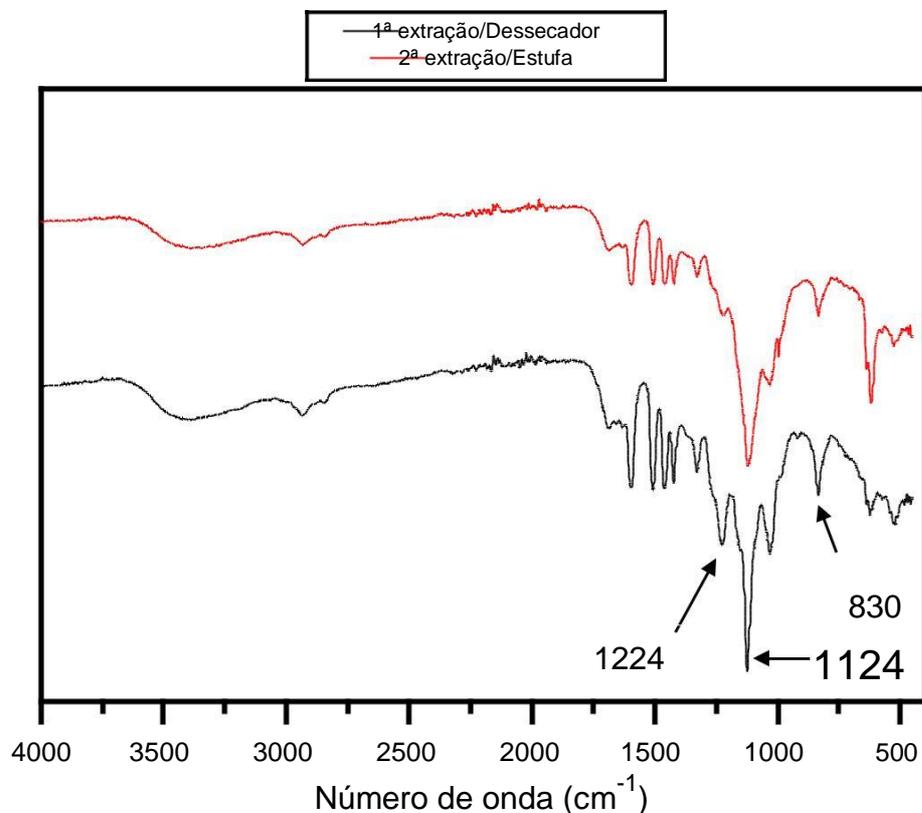


Figura 13b: Espectro de absorção lignina na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente, controle de temperatura, sistema aberto e secagem dessecador.

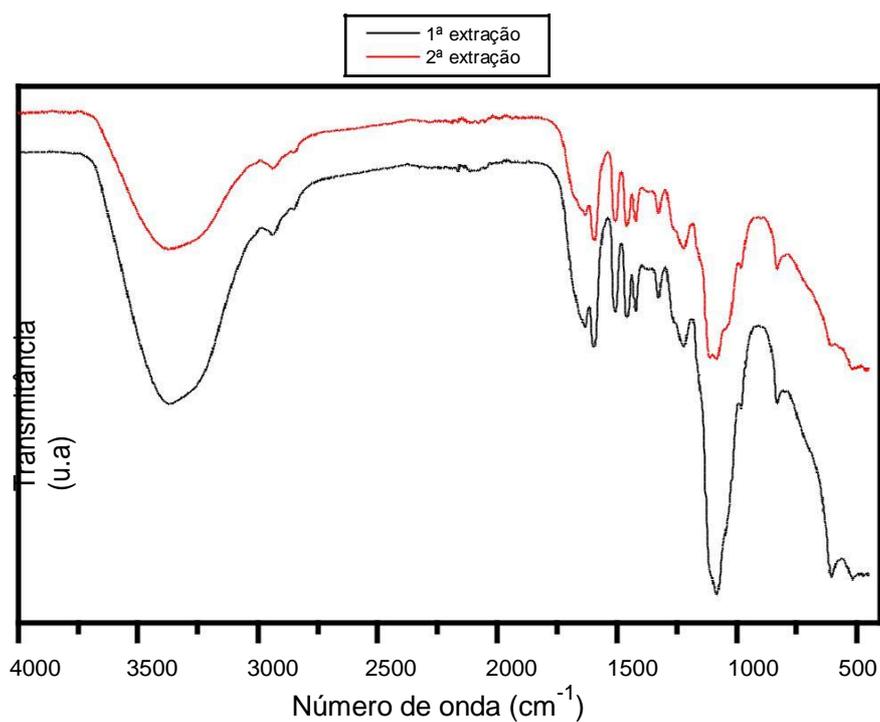
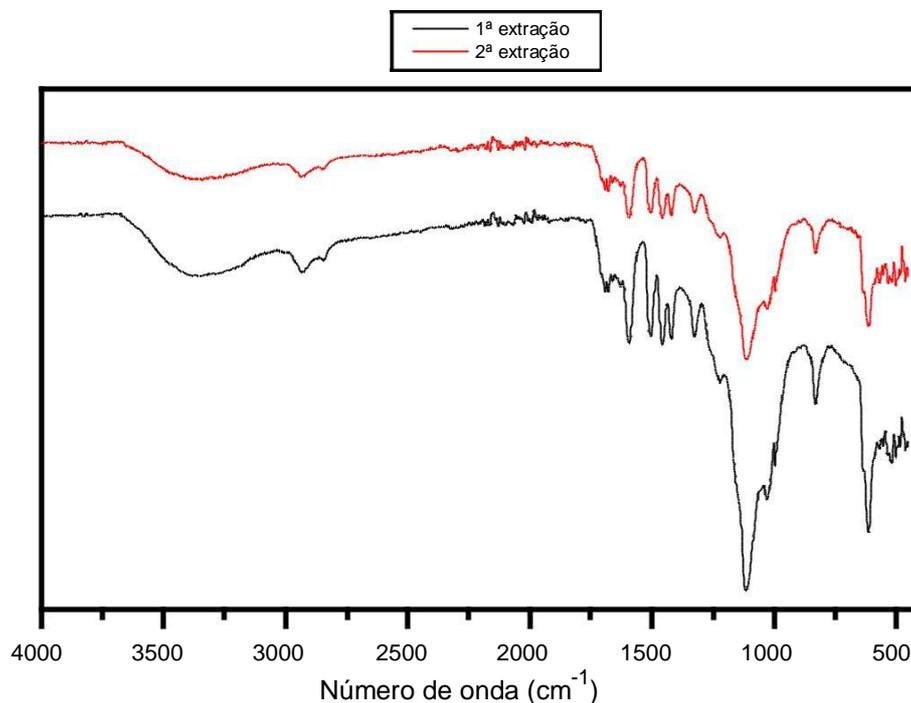


Figura 13c: Espectro de absorção lignina na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente, hidrólise ácida, controle de temperatura e tempo, sistema fechado e secagem dessecador



Ligninas de material duro geralmente são do tipo guaiacila-siringila (G-S) e material mole, Guaiacila (G), e gramíneas que são do tipo guaiacila-siringila-p-hidroxifenila (G-S-H). Na Tabela 4, encontram-se as principais bandas de absorção no IV características para as ligninas extraídas de madeiras, as madeiras e o bagaço da cana-de-açúcar possuem as mesmas características e são constituídos dos mesmos materiais lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina (DAMACENO, 2016).

Tabela 4: Principais atribuições dos picos de absorção no IV de ligninas.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
Madeira mole (G)	Madeira dura (G-S)	Gramínea (G-S-H)	Atribuição
3400	3400	3400	Grupos hidroxílico
3000	3000	3000	C-H aromático
2936	2936	2936	C-H alifático
2850	2850	2850	C-H alifático
1720-1700	1720-1690		C=O não conjugada
1675-1660	1660-1650		C=O conjugada
		1656	C=O cetonas conjugadas <i>p</i> -substituídas
		1673	Acido <i>p</i> -cumárico
1470-1460	1470-1460	1470-1460	C-H de grupos metílicos
			C-C de anéis aromáticos
1430-1415	1430-1415		C-H de grupos metílicos
1270	1275	1265	C-O de anéis guaiacílicos
	1240-1230		C-O de anéis siringílicos
			C-O de anéis guaiacílicos
			C-O de fenóis
		1235	Unidades sinapila e <i>p</i> -cumarila
1140	1085		C-O de alcoóis secundários
865-815	915-815	870	C-H aromáticos

Fonte: Adaptado de Ciência Rural, 2001.

Comparando as absorções descritas na Tabela 4 com os espectros de absorção na região do infravermelho das extrações (Figura 13a a 13c), pôde-se inferir que as ligninas obtidas da cana-de-açúcar é a do tipo G-S encontrada em gramíneas (QUINELATO, 2016).

As ligninas tipo G-S são polímeros constituídos principalmente de unidades de guaiacil e siringilpropano, produzidos pela polimerização desidrogenativa enzimática dos álcoois coniferílico e sinapílico. A razão molar entre unidades deguaiacil e

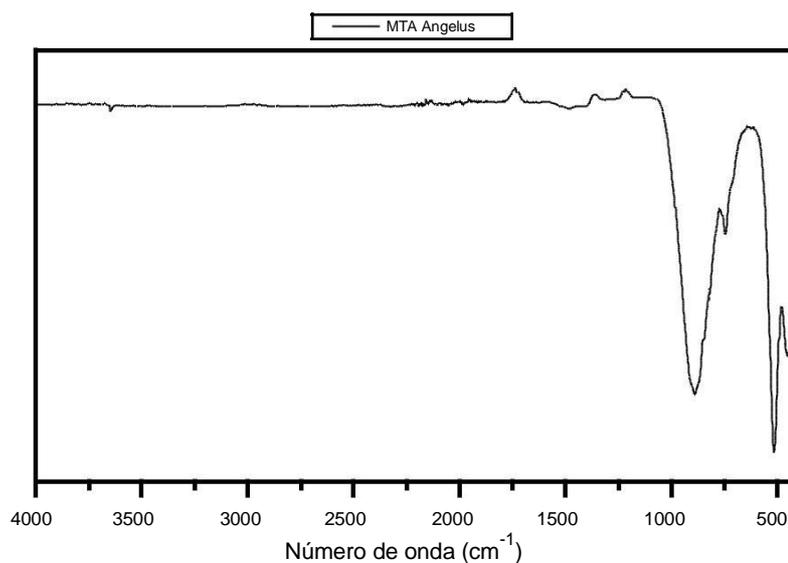
siringilpropano depende da espécie, podendo variar de 4:1 a 1:2 (Química da Madeira, 2016).

## 6.2 Espectroscopias Vibracionais na região do Infravermelho do MTA Angelus.

Na Figura 14, é apresentado o espectro de infravermelho do MTA Angelus. Foi possível verificar bandas de maior intensidade de absorção nas regiões 893 e 516  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Diouri 1997, nessas regiões fica evidenciada a presença do  $\text{SiO}_4$  em  $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$ , sendo estes compostos presentes na composição do MTA Angelus.

Estes, quando em contato com a água forma um gel amorfo nanoporoso de silicato de cálcio hidratado (CSH) nas partículas do cimento, polimerizando e causando um enrijecimento com o tempo.

Figura 14: Espectro de absorção do MTA Angelus na região do infravermelho



## 6.3 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho da mistura MTA Angelus e Lignina.

As Figuras 15a a 15c mostram os espectros de absorção na região do infravermelho da mistura das quatro extrações de lignina e MTA Angelus, nas porcentagens de 1 a 7% de lignina.

Figura 15a: Espectro de absorção lignina + MTA Angelus na região do infravermelho da lignina, lavagem água temperatura ambiente, controle de temperatura e tempo, sistema aberto e secagem dessecador/estufa(extração 1)

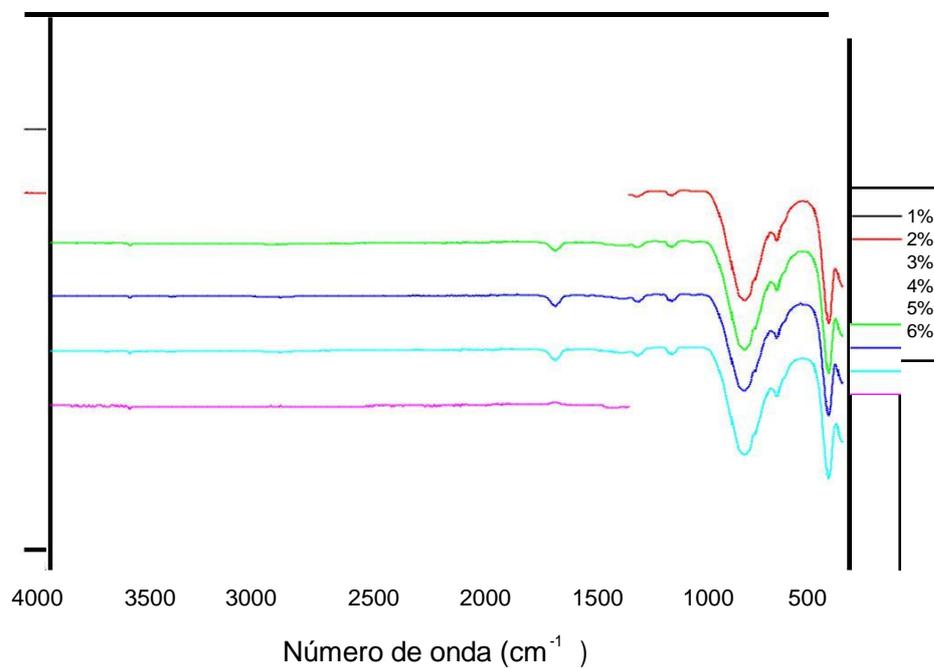


Figura 15b: Espectro de absorção lignina + MTA Angelus na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente ambiente, controle de temperatura, sistema aberto e secagem dessecador (extração 2)

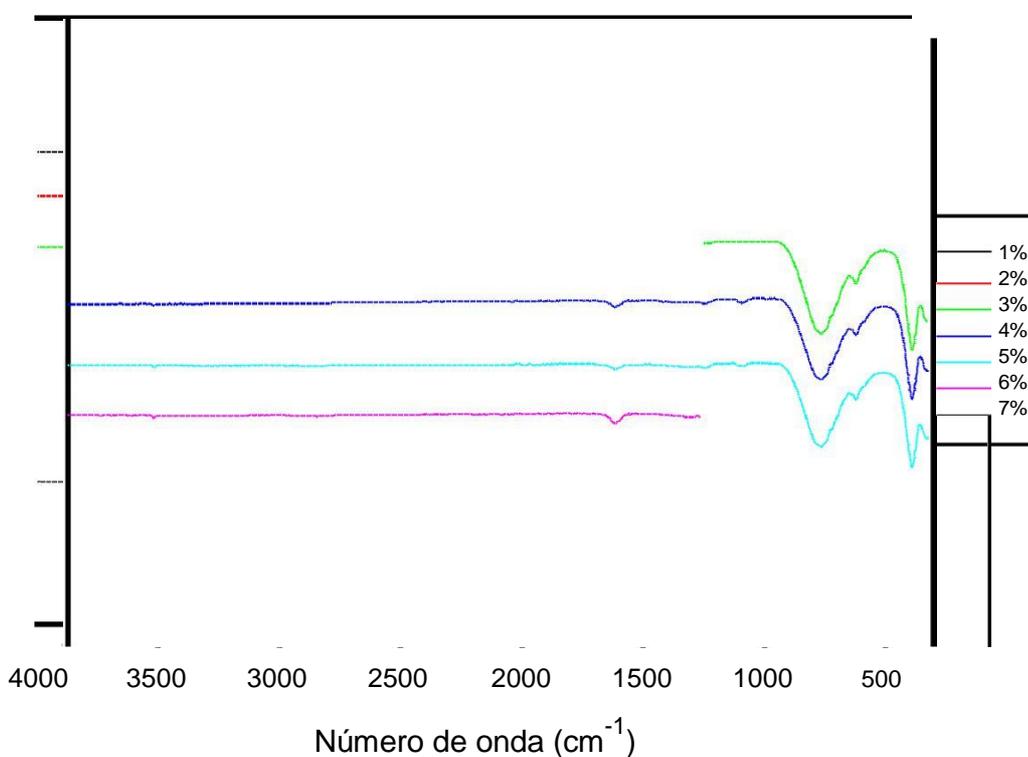
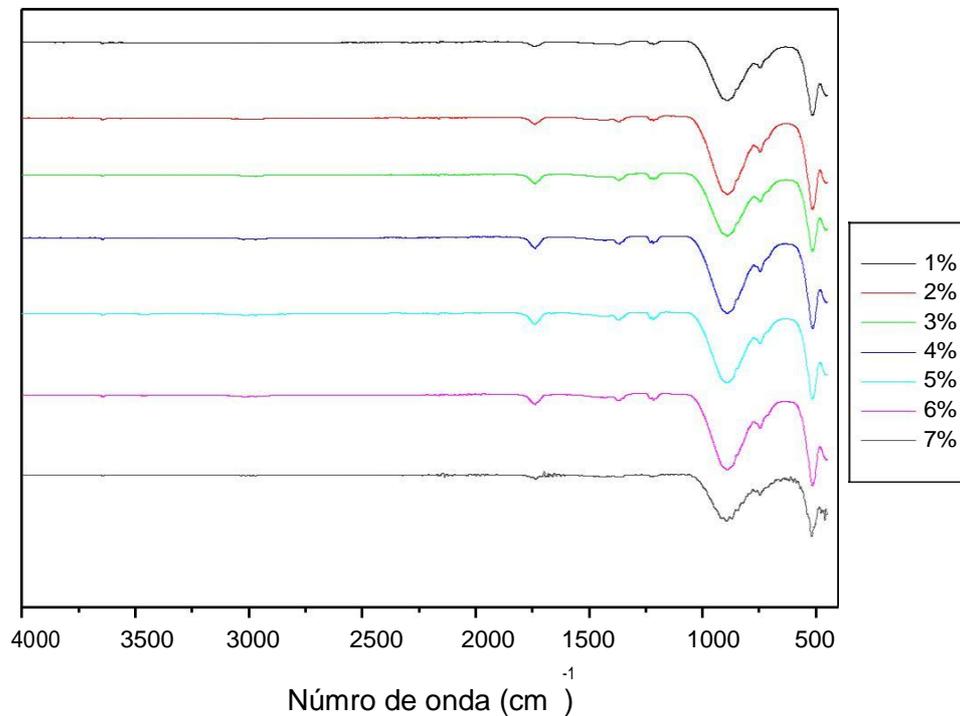
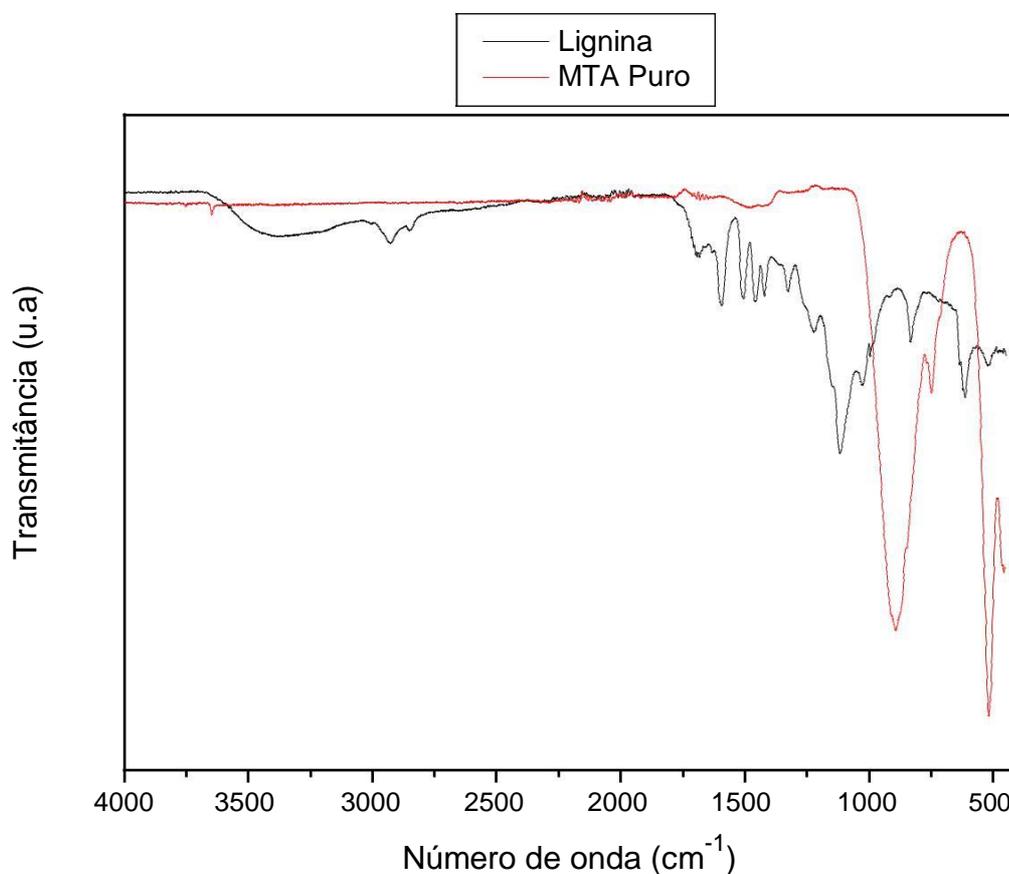


Figura 15c: Espectro de absorção da lignina + MTA Angelus na região do infravermelho da lignina, lavagem água quente ambiente, hidrólise ácida, controle de temperatura e tempo, sistema fechado e secagem dessecador (extração 3)



Pode-se observar que os espectros da mistura (MTA + Lignina) são semelhantes ao espectro do MTA Angelus, diferindo em uma banda de baixa intensidade na região aproximadamente de  $1750 \text{ cm}^{-1}$ . Essa atribuição se deve provavelmente a predominância do C<sub>2</sub>S e do C<sub>3</sub>S na mistura, encobrindo as bandas da lignina. Na Figura 16, que representa a sobreposição dos espectros da lignina e do MTA puro, observou-se na região de  $1774 \text{ a } 1000 \text{ cm}^{-1}$  do IV da lignina pode ter sido encoberto pelas bandas de absorção do MTA Angelus.

Figura 16: Espectros de absorção na região do infravermelho sobrepostos: Lignina e MTA Angelus



Foi possível verificar através dos espectros vibracionais na região do infravermelho que a lignina extraída nos três tipos de extração é do tipo G-S conforme as bandas de absorção características descritas na Tabela 4, esse tipo de lignina conforme Quinetalato, 2016, é encontrada em gramíneas como a cana-de-açúcar. Os espectros de absorção das misturas (Lignina+MTA) não apresentaram bandas características da lignina devido a predominância do C<sub>2</sub>S e do C<sub>3</sub>S, tal fato pode ser confirmado quando sobrepõem os espectros do MTA Angelus e da Lignina.

Com isso, analisou-se se a interação lignina e MTA Angelus alteraria o tempo de presa do cimento, através da análise descrita no item 5.2.9.

#### 6.4 Tempo de presa

O tempo de endurecimento ou presa do cimento odontológico necessita ser adequadamente ajustado para as aplicações clínicas pela incorporação de aditivos aceleradores os quais atuam tornando o processo de precipitação de hidratos e consequente endurecimento mais rápido (OLIVEIRA, et.al., 2011).

Sendo assim, as misturas (MTA + Lignina) foram submetidas ao teste de tempo de presa (Figura 17). Esta técnica teve como objetivo verificar se houve modificação no tempo de presa do cimento odontológico.

Figura 17: Agulha de Vicat + disco com amostra e análise de tempo de presa

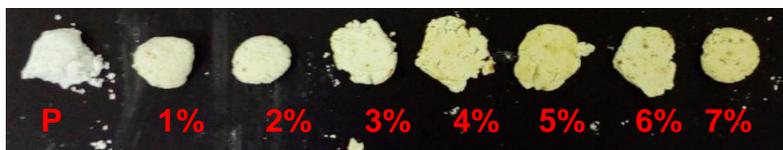


Fonte: Arquivo próprio.

O teste supracitado mostrou que a lignina não interferiu no tempo de presa do composto, no entanto, houve alteração na coloração do material, conforme a porcentagem de lignina foi aumentada (Figura 18). Esta diferença de cor, pode ser atribuída as características da lignina, por se tratar de uma degradação natural quando

em contato com a luz e oxigênio. Mori, 2004, conclui que a lignina sofre oxidação com a luz, causando escurecimento da madeira.

Figura 18: Influência na coloração do MTA



Fonte: Arquivo próprio.

Na Tabela 5, são apresentados os valores do tempo de presa, em minutos, obtidos para cada amostra analisada do cimento puro e da mistura (MTA + Lignina).

Segundo Massi, et.al (2011), o MTA Angelus tem presa inicial em 13,67 minutos, tempo estabelecido pelo fabricante Angelus. Já Islam et.al (2006) e Zanjani et.al (2017) o MTA apresentou tempo de presa inicial aproximadamente de 40 minutos, tempo acima do recomendado pelo fabricante.

O fabricante do MTA Angelus diz em sua bula que o tempo de presa do cimento é de aproximadamente de 15 minutos, as amostras de Lignina + MTA Angelus apresentaram tempo de presa médio de 13 minutos. Ainda segundo Costa et.al., 2014, o MTA apresentou tempo de presa aproximadamente de 10 minutos, apresentando o menor tempo entre os cimentos estudados.

Analisando os dados obtidos para o tempo de presa, verificou-se que a adição da lignina não alterou o tempo de presa do cimento odontológico quando comparado com o tempo de presa do MTA Angelus puro e MTA Repair HP, utilizando a metodologia de análise do fabricante do cimento, a Angelus. Esses dados mostraram que a utilização da lignina nas porcentagens de 1 a 7% inseridas ao cimento não interferiram na funcionalidade do cimento em termos de presa.

Tabela 5: Tempo de presa do MTA Angelus, MTA Repair HP e da mistura (MTA Angelus + Lignina).

Letras iguais não apresentam diferença significativa, nível de confiança 95%.

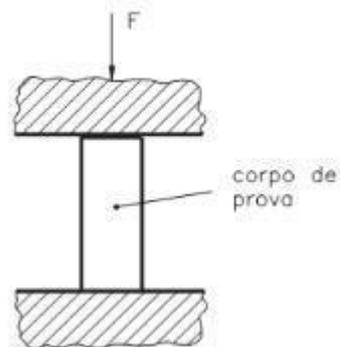
<b>Tempo de presa (min)</b>				
<b>MTA Angelus</b>				<b>Desvio padrão</b>
	13,54 <sup>a</sup>	13,43 <sup>a</sup>	14,12 <sup>a</sup>	0,37
<b>MTA Repair HP</b>				<b>Desvio padrão</b>
	14,34 <sup>a</sup>	14,45 <sup>a</sup>	14,31 <sup>a</sup>	0,07
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 1</b>			<b>Desvio padrão</b>
1	13,39 <sup>a</sup>	13,46 <sup>a</sup>	13,52 <sup>a</sup>	0,07
2	13,41 <sup>a</sup>	14,09 <sup>a</sup>	13,56 <sup>a</sup>	0,36
3	13,47 <sup>a</sup>	14,01 <sup>a</sup>	13,51 <sup>a</sup>	0,30
4	13,36 <sup>a</sup>	13,55 <sup>a</sup>	14,11 <sup>a</sup>	0,39
5	13,48 <sup>a</sup>	14,15 <sup>a</sup>	13,57 <sup>a</sup>	0,36
6	13,56 <sup>a</sup>	13,45 <sup>a</sup>	13,59 <sup>a</sup>	0,07
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 2</b>			<b>Desvio padrão</b>
1	13,37 <sup>a</sup>	13,43 <sup>a</sup>	13,52 <sup>a</sup>	0,08
2	13,36 <sup>a</sup>	14,14 <sup>a</sup>	14,04 <sup>a</sup>	0,42
3	14,21 <sup>a</sup>	13,46 <sup>a</sup>	13,57 <sup>a</sup>	0,41
4	13,54 <sup>a</sup>	14,09 <sup>a</sup>	13,45 <sup>a</sup>	0,35
5	13,47 <sup>a</sup>	13,55 <sup>a</sup>	13,59 <sup>a</sup>	0,06
6	13,43 <sup>a</sup>	13,59 <sup>a</sup>	13,51 <sup>a</sup>	0,08
7	13,41 <sup>a</sup>	13,58 <sup>a</sup>	13,52 <sup>a</sup>	0,09
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 3</b>			<b>Desvio padrão</b>
1	13,41 <sup>a</sup>	13,36 <sup>a</sup>	14,08 <sup>a</sup>	0,40
2	13,58 <sup>a</sup>	14,14 <sup>a</sup>	13,46 <sup>a</sup>	0,36
3	13,52 <sup>a</sup>	14,04 <sup>a</sup>	13,47 <sup>a</sup>	0,32
4	13,37 <sup>a</sup>	13,46 <sup>a</sup>	13,55 <sup>a</sup>	0,09
5	13,43 <sup>a</sup>	14,21 <sup>a</sup>	13,59 <sup>a</sup>	0,41
6	13,52 <sup>a</sup>	13,46 <sup>a</sup>	13,58 <sup>a</sup>	0,06
7	13,47 <sup>a</sup>	13,57 <sup>a</sup>	13,41 <sup>a</sup>	0,08

O teste de Tukey nível de 5% de significância foi utilizado para comparar as médias de cada análise, podendo verificar que os dados foram iguais para todas as amostras.

## 6.5 Resistência a Compressão

Os ensaios de resistência a compressão são usados principalmente quando se deseja conhecer o comportamento de um material submetido a deformações grandes e permanentes, como ocorre em aplicações de fabricação, ou quando o material é frágil sob tração. Os corpos de prova são submetidos a uma força axial para dentro (Figura 19), distribuída de modo uniforme em toda seção transversal do corpo de prova (DALCIN, 2007).

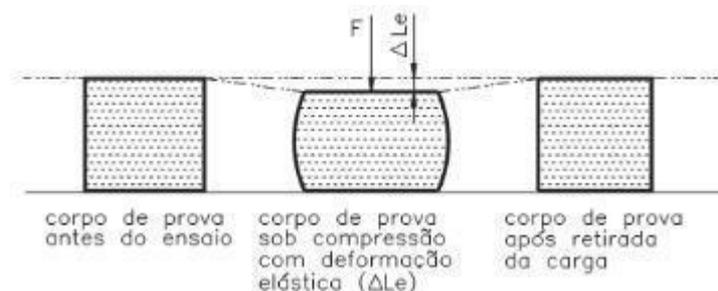
Figura 19: Aplicação de força sob um corpo de prova



Fonte: Adaptado de Dalcin, 2007.

Este ensaio pode ser executado em uma máquina Universal, com adaptação de duas placas lisas, uma fixa e outra móvel, e entre elas o corpo de prova é apoiado. Um corpo submetido à compressão sofre uma deformação elástica (Figura 20) e a seguir uma deformação plástica (DALCIN, 2007).

Figura 20: Deformação elástica no corpo de prova



Fonte: Adaptado de Dalcin, 2007.

O processo de endurecimento do MTA e cimentos Portland é descrito como uma reação de hidratação de seus silicatos, sendo o  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  o responsável pelo

desenvolvimento da resistência mecânica. Neste processo, ocorre inicialmente a dissolução de íons a partir do material anidro que induz a formação do hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH), resultando na cristalização dos hidratos com uma estrutura emaranhada que confere resistência ao material (OLIVEIRA, et.al., 2011).

O fabricante do MTA Angelus prevê em sua bula uma resistência a compressão após 24 horas de 40 MPa. Seguindo a orientação da bula, os corpos de prova (Figura 21) que foram emergidos em água a 37 °C por 24 horas e foram submetidos à compressão na máquina universal de ensaios.

Figura 21: Corpo de prova para análise de resistência a compressão



Fonte: Arquivo próprio.

Na Tabela 6, é apresentado os valores obtidos para força máxima (N) e a resistência a compressão em MPa após 24 horas de hidratação.

O teste de Tukey nível de 5% de significância foi utilizado para comparar as médias de cada análise, podendo verificar que os dados foram iguais para todas as amostras.

Tabela 6: Resistência a compressão do MTA Angelus, MTA Repair HP e da mistura (MTA + Lignina) após 24 horas.

Letras iguais não apresentam diferença significativa, nível de confiança 95%.

<b>Resistência a Compressão (MPa)</b>				
<b>MTA Angelus</b>				<b>Desvio Padrão</b>
	23,92 <sup>a</sup>	23,87 <sup>a</sup>	23,68 <sup>a</sup>	0,12
<b>MTA Repair HP</b>				<b>Desvio Padrão</b>
	5,26 <sup>b</sup>	6,48 <sup>b</sup>	6,19 <sup>b</sup>	0,64
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 1</b>			<b>Desvio Padrão</b>
1	24,51 <sup>a</sup>	23,19 <sup>a</sup>	24,32 <sup>a</sup>	0,71
2	25,32 <sup>a</sup>	24,79 <sup>a</sup>	24,93 <sup>a</sup>	0,27
3	25,42 <sup>a</sup>	25,46 <sup>a</sup>	25,74 <sup>a</sup>	0,17
4	25,59 <sup>a</sup>	25,73 <sup>a</sup>	25,81 <sup>a</sup>	0,11
5	25,64 <sup>a</sup>	25,66 <sup>a</sup>	25,72 <sup>a</sup>	0,04
6	25,81 <sup>a</sup>	25,86 <sup>a</sup>	25,77 <sup>a</sup>	0,05
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 2</b>			<b>Desvio Padrão</b>
1	24,56 <sup>a</sup>	25,34 <sup>a</sup>	25,41 <sup>a</sup>	0,47
2	25,87 <sup>a</sup>	25,73 <sup>a</sup>	25,79 <sup>a</sup>	0,07
3	25,35 <sup>a</sup>	25,67 <sup>a</sup>	25,91 <sup>a</sup>	0,28
4	25,73 <sup>a</sup>	25,66 <sup>a</sup>	25,86 <sup>a</sup>	0,10
5	23,19 <sup>a</sup>	24,79 <sup>a</sup>	25,46 <sup>a</sup>	1,17
6	24,32 <sup>a</sup>	24,93 <sup>a</sup>	25,74 <sup>a</sup>	0,71
7	25,73 <sup>a</sup>	25,64 <sup>a</sup>	25,49 <sup>a</sup>	0,12
<b>% Lignina</b>	<b>Extração 3</b>			<b>Desvio Padrão</b>
1	25,79 <sup>a</sup>	25,91 <sup>a</sup>	25,86 <sup>a</sup>	0,06
2	25,34 <sup>a</sup>	25,73 <sup>a</sup>	25,67 <sup>a</sup>	0,21
3	25,66 <sup>a</sup>	24,79 <sup>a</sup>	24,93 <sup>a</sup>	0,47
4	25,35 <sup>a</sup>	25,73 <sup>a</sup>	23,19 <sup>a</sup>	1,37
5	24,56 <sup>a</sup>	25,41 <sup>a</sup>	25,49 <sup>a</sup>	0,52
6	25,64 <sup>a</sup>	25,74 <sup>a</sup>	25,87 <sup>a</sup>	0,12
7	25,66 <sup>a</sup>	24,32 <sup>a</sup>	25,34 <sup>a</sup>	0,70

Os resultados obtidos, em média, apresentou resistência a compressão de 25 MPa para as misturas (Lignina + MTA). Filho, et.al., 2012, em seus estudos obteve resistência a compressão para o MTA Angelus após 24 horas de 14,3 MPa. Oloomi, et.al., 2013, também apresenta um resultado de resistência a compressão menor do

que indicado pelo fabricante após 24 horas, em seu estudo o MTA 19,54 MPa de resistência a compressão. Comparando essas literaturas com os resultados pode-se afirmar que a lignina contribui para o aumento da resistência a compressão do cimento.

Comparando os resultados obtidos com a informação dada pelo fabricante na bula, pode-se afirmar que a lignina não contribuiu para o aumento da resistência a compressão do MTA após 24 horas.

Não houve um aumento significativo da resistência a compressão da mistura (MTA+Lignina) quando comparada com os resultados do MTA Angelus na mesma metodologia, isso se deve ao fato de que a porcentagem de lignina adicionada não seja suficiente para existir uma interação com o cimento e aumentar sua resistência a compressão, isso pode ser comprovado com os espectros de absorção na região do IV, que demonstram que as bandas características da lignina foram encobertas pelas bandas características do MTA Angelus.

Quando comparado com o MTA Repair HP, as misturas apresentaram um aumento de resistência significativamente considerável. O MTA Repair HP é um cimento composto de uma baixa concentração de plastificante, que apresenta baixa solubilidade em água o que provavelmente retarda a hidratação do cimento e conseqüentemente sua resistência a compressão seja menor em um mesmo período de tempo quando comparado com o MTA Angelus e as misturas (MTA+Lignina).

## 7. CONCLUSÃO

O presente estudo possibilitou propor uma alternativa de extração da lignina da cana-de-açúcar, de uma fonte renovável abundante no Brasil. Foi possível identificar que a lignina obtida é do tipo G-S através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho comparando as bandas características com estudos já existentes.

A lignina foi adicionada ao cimento no intuito de verificar alterações nas principais características do MTA Angelus, tempo de presa e resistência a compressão. O tempo de presa do cimento não foi alterado com o uso da lignina. Esperava-se que a resistência a compressão aumentasse, porém as concentrações de lignina adicionadas não foram suficientes para apresentar este aumento em 24 horas de cura, quando comparadas com amostra de MTA Angelus, sendo que o cimento puro apresentou em média 23 MPa de resistência a compressão enquanto a mistura (Lignina + MTA) apresentou em média 25 MPa. Quando comparado com a resistência a compressão do MTA Repair HP na qual apresentou em 5 MPa, a mistura (Lignina + MTA) houve um aumento considerável em sua resistência a compressão.

## **8. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Com tudo, em estudos a serem realizados futuramente, podem-se realizar os testes de duas formas para confirmar se haverá ou não o aumento da resistência a compressão, aumentando as concentrações adicionadas ao cimento ou aumentando o tempo de imersão dos corpos de prova na água por 72 horas ou mais.

Ainda não se pode concluir que o uso da lignina no MTA Angelus é viável, pois para isso deverá ser realizado análises de biocompatibilidade para verificar seus efeitos em contato intra-oral humano, análise na qual é exigido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para autorizar o uso em humanos

## REFERÊNCIAS

BAER, W. **A industrialização e o desenvolvimento econômico do Brasil**. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1965.

BALAT, M. **Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review**. Energy Conversion and Management, v. 52, p. 858-875, 2011.

BARROS, C. M. B. **Avaliação do selamento apical em retrobturação através do MTA incorporado com diferentes veículos e materiais**. 2008, 73f. Dissertação de mestrado apresentada a Universidade Potiguar, Natal-RN.

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; CALMON, P. **História social do Brasil: espírito da sociedade colonial**. v. 1, São Paulo: Martins Fontes, 2002.

CAMILLERI J.; **Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate**. J. Int. Endod., v.40, p.462, 2007.

COSTA, B.C., CAMPOS, C.N., DUARTE, M.A.H., CHAVES, M.G.A.M, GRIZZO, L.T, TANOMARU-FILHO, M. **Análise físico-química do MTA e do cimento Portland associado a quatro diferentes radiopacificadores**. Rev Odontol UNESP. 2014.

COUTINHO, J.S. **Presa, Endurecimento e Hidratação**. Ciências de Materiais, Universidade do Porto. 2002.

DALCIN, G.B. **Ensaio dos Materiais**. Universidade Regional Integrada do Alto do Uruguai e das Missões, 2007.

DAMACENO, A.J. **Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. **Value-add ing to cellulosic ethanol:lignin polymers**. Industrial CropsandProducts, v. 33, p. 259-276, 2011.

DONALDSON, L. A. **Lignification and lignin topochemistry – an ultra structural view**. *Phytochemistry*, v. 57, n.6, p. 859-873, 2001.

FENGEL D.; WEGENER G. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. **Walter de Gruyter, Berlim**, p. 132–181, 1984.

FERNANDES, M., MUSSATTTO, S.I., ROBERTO, I.C. **INFLUÊNCIA DO pH NA PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA POR POLPAÇÃO SODA DO BAGAÇO DE MALTE**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo/Departamento de Biotecnologia, 2006.

GARCIA, E. O.; CASAGRANDE, M. V.; RAGO, A. M.; JUNIOR, N. S. M. **Preservação de urediniósporos de Pucciniamelanocephala, agente causal de ferrugem em cana-de-açúcar**. SummaPhytopathology, v. 33, n. 2, p. 152-156, 2007.

GARCIA, J.R, OLIVEIRA, I.R, PANDOLFELLI, V.C. **Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio**. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, 2007.

HAANDEL, A. V. **Aproveitamento dos subprodutos de destilarias de álcool para proteger o meio ambiente e aumentar a rentabilidade**. XXVII Congresso MAFRA, A; ARAGÃO, A. M; PINHEIRO, J; BRYNS, M. Produção de álcool combustível. Disponível em: <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-etanol/etanol-3.php>. Acesso em: 15 set. 2017.

HAM K, WITHERSPOON D, GUTMANN J, RAVINDRANATH S, GAIT T, OPPERMAN L. **Preliminary evaluation of BMP-2 expression and histological characteristics during apexification with calcium hydroxide and mineral trioxideaggragate**. J Endod. 2005; 31:275-9.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. **Pre treatments to enhance the digestibility of Lignocellulosic biomass.** Bioresource Technology, v. 100, p.10-18, 2009.

ISLAM I, CHNG HK, YAO AU. **Comparison o the physical and mechanical properties of MTA and Portland cement.** J. Endod. 2006; 32: 193-7.

KLEPPE, P. J. **Kraft pulping.** TAPPIJ. v. 53, p. 35-47, 1970.

LIMA, T. M. **Estudo energético do bagaço de diferentes variedades de cana-de-açúcar.** 2011, 73 f. Dissertação (Mestrado em Química, na área de Análise Térmica), Universidade Estadual Paulista – UNESP – São José do Rio Preto, São Paulo, 2011.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. **Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to non renew able materials.** J. Polym. Environ. v. 10, p. 39-48, 2002.

MORI, C.L.S.O, MORI, F.A, LIMA, J.T., TRUGILHO, P.F, Oliveira, A. C. **Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos.** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 123-132, 2004.

NADA, A. A. M. A.; YOUSEF, M. A.; SHAFFEIB, K. A.; SALAHB, A. M. **Infrared spectroscopy of some treated lignins. Polymer Degardation and Stability,** v. 62, p. 157-163,1998.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. **Hidrólise Enzimática de Biomassa,** Química Nova, v. 33, n. 7, p.1549-1558, 2010.

OLIVEIRA, E. R. de. **Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar.** Piracicaba: ORPLANA, 2006.

OLIVEIRA, I.R., PANDOLFELLI, V.C. **Propriedades e bioatividade de um cimento endodôntico à base de aluminato de cálcio.** Universidade do Vale do Paraíba/ Universidade Federal de S. Carlos, 2011.

OLOOMI, K., SABERI, E., MOKHTARI, H., ZONOUZI, H.R.M., NOSRAT, A., NEKOO FAR, M.H., DUMMER, P.M.H. **Evaluation of the effect of blood**

**contamination on the compressive strength of MTA modified with hydration accelerators.** Restorative Dentistry e Endodontics, 2013.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIEM, E.A.; MORAIS, S. S. L. **Isolamento e análise estrutural de ligninas.** Química Nova, v. 16, p. 435-448, 1993.

PRADO, C.J. **História econômica do Brasil.** São Paulo: Brasiliense, 1970.

QUÍMICA DA MADEIRA: LIGNINA. Disponível em:

<file:///F:/Cristiane1/MESTRADO/QU%C3%8DMICA%20DA%20MADEIRA%20-%205%20-%20QU%C3%8DMICA%20DA%20MADEIRA%20-%20LIGNINA.htm>.

Acesso em: 09 out. 2017.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado de São Paulo.** 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

RAMAKRISHNAN, S. **Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review,** Enzyme Research, v. 2011, p.1-17, 2011.

RIBEIRO, C. M. B.; LOPES, M. W. F.; FARIAS, A. B. L.; CABRAL, B. L. A. L.; GUERRA, C. M. F. **Cimentação em prótese: procedimentos convencionais e adesivos.** Int. J. Dent., v.6, n.2, p.58-62, 2007.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. **Ligninas –Métodos de Obtenção e Caracterização.** Química. Ciência Rural, Santa Maria, v. 31, p. 917-928,2001.

SANTOS. H. F. **Análise conformacional de modelos de lignina.** Química Nova, v. 24, n.4, p. 480-490, 2001.

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERIEE, S.; AIKAT, K. **Bioethanol production from agricultural wastes: An overview.** Renewable Energy, v. 37, p.19-27, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5. Ed. Rio de Janeiro: Edit. Ganabara Koogan S. A., v.110, p. 146-151, 1994.

SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos.** 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

STICKLEN, M.B. **Plant genetic engineering for biofuel production: towards affordable cellulosic ethanol.** Nat. Rev. Genet, 2008, 433-43.

TANOMARU-FILHO, M. MORALES, V., SILVA, G.F., BOSSO, R., REIS, J.M.SN., DUARTE, M.A.H., GUERREIRO-TANOMARU, J.M. **Compressive Strength and Setting Time of MTA and Portland Cement Associated with Different Radiopacifying Agents.** International Scholarly Research Network. v. 2012, Article ID 898051.

THEODORO, A. D. **Expansão da cana-de-açúcar no Brasil:** ocupação da cobertura vegetal do cerrado. 2011, Araçatuba. FTA, 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em tecnologia em Biocombustível) – Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Araçatuba, 2011.