



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

PAULO ROBERTO TAVARES MIRANDA

**ESTRATÉGIA PARA O FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT VISANDO A
DIMINUIÇÃO DA POLIDISPERSIVIDADE**

Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
dezembro – 2023



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

PAULO ROBERTO TAVARES MIRANDA

**ESTRATÉGIA PARA O FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT VISANDO A
DIMINUIÇÃO DA POLIDISPERSIVIDADE**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para a obtenção do Título de Engenheiro Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Prof. Dr. FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
dezembro – 2023

**ESTRATÉGIA PARA O FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT VISANDO A
DIMINUIÇÃO DA POLIDISPERSIVIDADE**

PAULO ROBERTO TAVARES MIRANDA

APROVADA EM: 07/12/2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes – UFRRJ
Orientador

Larisse Aparecida Ribas Batalha – UFRRJ
Membro

Diana Catalina Cubides – UFRRJ
Membro

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram para que eu pudesse chegar a esse momento.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família por todo suporte e apoio para que eu pudesse chegar a esse momento.

Agradeço a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro por todo o suporte para que pudesse me desenvolver academicamente.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes por todos os ensinamentos e atenção para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço a todos os integrantes do Laboratório de Biorrefinaria lignocelulósica por todos os aprendizados e por todo o suporte para que eu pudesse me desenvolver tanto academicamente quanto profissionalmente.

Agradeço a todos os meus amigos que me deram forças para continuar nesse caminho e conseguir chegar a esse momento da apresentação da minha monografia. Em especial, a Maria Vitória, grande amiga de turma, por ter me ajudado no momento que eu estava prestes a desistir do curso e ter sido fundamental para que eu estivesse aqui hoje e Também gostaria de agradecer a quem sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e ruins nessa caminhada de 6 anos de graduação que são eles: Letícia Castro, que tenho como uma irmã e me deu sustento em diversos momentos dessa caminhada , obrigado por cada momento e por cada tarde que passamos juntos, Ao Rickson Alves por sempre estar dando suporte quando mais precisava e pelas tardes de futsal , Ao meu Amigo Gustavo César por diversos momentos vividos desde o momento que fundamos a república do chá, ao meu amigo Bruno Martins por todas as risadas e momentos de descontração, Ao meu amigo Breno, que tenho como irmão, por cada conversa e conselhos durante esses anos de graduação, a minha amiga Lorryne com quem tive o prazer de ter diversas conversas que me deram forças para continuar nessa jornada, a minha amiga Beatriz Ferreira, por todos os momentos vividos desde 2018.1 e por sempre estar disposta a me ajudar, as minhas amigas Ana Helise, Eduarda Pires, Beatriz Ferreira e Ana Beatriz por cada momento no laboratório e fora dele e por todo o companheirismo no dia a dia.

RESUMO

A lignina é um dos principais constituintes da madeira, pode ser aplicada na produção de diversos produtos de valor agregado e em diversos segmentos industriais, porém a sua heterogeneidade é um fator que limita a sua utilização, pois são necessárias frações mais homogêneas com relação ao peso molecular e a quantidades de grupos funcionais. Uma técnica utilizada para fracionar a lignina em porções mais homogêneas é por meio do uso de solventes, a qual baseia-se no princípio de solubilidade. Entretanto, as frações da lignina possuem afinidade com certos tipos de solventes, sendo assim, é possível realizar uma separação mais seletiva. Diante disto, este estudo avaliou o fracionamento da lignina comercial Kraft de eucalipto utilizando diferentes tipos de solventes visando aumentar a homogeneidade da lignina, em diferentes frações, possibilitando uma maior aplicação deste material em diferentes segmentos industriais. A lignina foi fracionada por sete solventes: hexano; clorofórmio; diclorometano; acetato de etila; etanol; metanol e acetona. Foi usado uma proporção de massa de lignina de 5 g para 50 ml de solvente, ou seja, 1:10. A mistura foi mantida sob agitação por 2 h em temperatura ambiente, depois filtrada através de filtro com porosidade $< 2 \mu\text{m}$. A parte insolúvel foi retida no filtro de papel. O rendimento de solubilização foi determinado por gravimetria. Dois métodos para recuperação das frações de lignina solúvel e insolúvel foram avaliados: a) filtração e b) centrifugação, não havendo diferença nos rendimentos quando se compararam os métodos, porém, pensando na aplicação em nível industrial, optou-se pelo método de filtração. As frações de lignina foram caracterizadas quanto ao peso molecular por técnicas cromatográficas. Os resultados alcançados mostram que a lignina tem diferente solubilidade em relação ao tipo de solvente, variando sua estrutura molecular após o fracionamento evidenciado pela redução da polidispersividade das diferentes frações de lignina. Cada solvente obteve rendimentos distintos de lignina solúvel: acetona (90%); metanol (85%); etanol (68%); acetato de etila (38%); diclorometano (22%); clorofórmio (20%) e hexano (2%). Outro ponto observado, foi a mudança de coloração entre as amostras, corroborado com os resultados da composição das frações. Conclui-se, que este trabalho encontrou um método eficaz de sequência de fracionamento por solventes, e uma possível rota de fracionamento sequencial da lignina, obtendo frações homogêneas e apresentando uma viabilidade técnica para implantação industrial.

Palavras-chave: Fracionamento de lignina, frações homogêneas, Métodos de separação de lignina, polidispersividade.

ABSTRACT

Lignin is one of the main constituents of wood, can be applied in the production of various value-added products and in various industrial segments. However, its heterogeneity is a factor that limits its use, as more homogeneous fractions are required in terms of molecular weight and quantities of functional groups. A technique used to fractionate lignin into more homogeneous portions is through the use of solvents, which is based on the principle of solubility. However, lignin fractions have affinity with certain types of solvents; thus, it is possible to achieve a more selective separation. This study evaluated the fractionation of commercial Kraft lignin using different types of solvents to increase lignin homogeneity in different fractions, enabling a broader application of this material in different industrial segments. The lignin was fractionated by seven solvents: hexane, chloroform, dichloromethane, ethyl acetate, ethanol, methanol, and acetone. A lignin-to-solvent mass ratio of 5 g to 50 ml was used, i.e., 1:10. The mixture was stirred for 2 hours at room temperature, then filtered through a filter with a porosity of $< 2 \mu\text{m}$. The insoluble part was retained on the filter paper. The solubilization yield was determined by gravimetry. Two methods for recovering soluble and insoluble lignin fractions were evaluated: a) filtration and b) centrifugation. There was no difference in yields when comparing the methods; however, considering the application at an industrial level, the filtration method was chosen. The lignin fractions were characterized for molecular weight using chromatographic techniques. The results show that lignin has different solubilities depending on the type of solvent, with its molecular structure varying after fractionation, evidenced by the reduction in the polydispersity of the different lignin fractions. Each solvent obtained different yields of soluble lignin: acetone (90%), methanol (85%), ethanol (68%), ethyl acetate (38%), dichloromethane (22%), chloroform (20%), and hexane (2%). Another point observed was the color change among the samples, supporting the results of the fraction composition. In conclusion, this study found an effective sequence of solvent fractionation and a possible sequential lignin fractionation route, obtaining homogeneous fractions and presenting technical feasibility for industrial implementation."

Keywords: Lignin fractionation, homogeneous fractions, Lignin separation methods, Polydispersivity.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1. Resíduos lignocelulósicos	2
2.2. A lignina	2
2.2.1. A lignina KRAFT	4
2.3. O fracionamento da Lignina	6
2.4. Utilizações da Lignina	7
2.5. Polidispersividade	8
3. MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1. Obtenção de Lignina Kraft	8
3.2. Obtenção de solventes orgânicos	8
3.3. Caracterização da Lignina Kraft	9
3.4. Solubilização de Lignina em Solventes Orgânicos	9
3.5. Cromatografia Polimérica Avançada	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
5. CONCLUSÃO	13
6. REPEFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de celulose do mundo. Em 2022, o país atingiu 25 milhões de toneladas de celulose manufaturada, mantendo-se como o segundo maior produtor global, superado apenas pelos Estados Unidos. Aproximadamente 70% dessa produção é direcionada ao mercado internacional, favorecendo a balança comercial brasileira (IBÁ, 2023). Nesse contexto, as empresas investem consistentemente em novas tecnologias e inovações para aumentar sua competitividade no mercado internacional. O segundo maior produto gerado na produção de celulose é o licor negro, que contém uma quantidade significativa de lignina em sua composição. Isso oferece uma solução tanto para valorizar a lignina quanto para resolver o problema de sua subutilização como energia, permitindo que ela atinja seu potencial em escala industrial.

A lignina é um dos principais subprodutos promissores para o futuro da indústria de celulose e papel, pois é o principal constituinte do licor negro (licor residual) no processo de polpação de celulose. Além disso, a lignina exibe alto potencial energético e características de estrutura fenólica (DEMUNER et al., 2019).

Atualmente, a Suzano e Klabin, empresas do setor de papel e celulose, possuem fabricas com grande capacidade de produção de lignina por ano. No entanto, a maior parte da lignina recuperada do licor negro é utilizada para geração de energia térmica e elétrica, beneficiando o balanço energético da fábrica. Entretanto, a crescente demanda mundial por recursos renováveis, aliada ao constante interesse da indústria em aumentar a produtividade financeira, torna a lignina uma opção atraente para servir como matéria-prima para a produção de dispersantes ou emulsificantes, biopolímeros, fibras de carbono, termoplásticos, resinas, adesivos de madeira e outros substitutos de derivados fósseis (DUVAL, 2014). Dessa forma, otimizar a utilização desse material com o mínimo de geração de resíduos está alinhado ao conceito de biorrefinaria e sustentabilidade.

As biorrefinarias representam uma excelente alternativa para o desenvolvimento sustentável. Suas operações envolvem a utilização de biomassas não comestíveis para transformação em produtos de maior valor, como biocombustíveis, bioquímicos e bioprodutos, capazes de substituir derivados fósseis (RINALDI, 2017). Os materiais lignocelulósicos, constituídos por celulose, hemicelulose e lignina, servem como matéria-prima para as operações de biorrefinaria. Atualmente, os processos de biorrefinaria concentram-se na utilização de frações de carboidratos (celulose e hemicelulose), enquanto a lignina, devido à sua natureza desafiadora, alta complexidade e heterogeneidade molecular, permanece subutilizada (WANG et al., 2018).

A heterogeneidade da lignina é dada por variações na composição química (grupos funcionais, tipos de ligações), na via biológica que levou à sua formação, nos diferentes tamanhos de cadeias e no material vegetal de sua origem. Considerando que as aplicações industriais da lignina comercial exigem um alto grau de homogeneidade, a lignina carece de uniformidade e necessita de pré-tratamento para alcançar maior consistência, o que pode ser realizado por meio do fracionamento por solvente (DUVAL, 2016). Assim, o fracionamento da lignina resulta em moléculas com cadeias mais homogêneas em termos de tamanho, e essa polidispersividade da lignina, ou seja, a distribuição de tamanhos de suas macromoléculas, pode desempenhar um papel significativo na melhoria de suas propriedades físicas e químicas, especialmente quando aplicada em diferentes indústrias e tecnologias.

A polidispersividade é uma característica importante em vários campos da ciência e da tecnologia, pois analisa o tamanho das moléculas presentes em uma amostra, identificando a

faixa de diferentes tamanhos de partículas em uma substância. Além disso, está associada a diversos aspectos, como propriedades físicas e químicas, onde a presença de partículas ou moléculas de diferentes tamanhos pode influenciar a densidade, viscosidade, reatividade química e solubilidade. Em processos industriais, a polidispersividade pode afetar a capacidade de fluxo, aglomeração de partículas e segregação durante o processamento (Viéville et al., 2011) e (Rosa, M.P et al., 2015). Neste contexto, o objetivo deste estudo é testar diferentes solventes orgânicos para fazer o fracionamento da lignina Kraft de Eucalipto e avaliar os ganhos de uniformidade quanto à distribuição de massa molar e tamanho de cadeia da lignina solubilizada.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, conhecidos como biomassa lignocelulósica, representam uma das fontes renováveis mais abundantes e prontamente disponíveis na natureza. Esse termo refere-se à porção vegetal responsável pela estrutura da parede celular, constituída por conjuntos de macromoléculas de natureza heterogênea e uma composição química altamente variada. Essa biomassa é principalmente derivada de plantas lenhosas e herbáceas, compreendendo principalmente celulose (30 a 50%), hemiceluloses (20 a 40%), lignina (15 a 30%), e uma pequena porcentagem de cinzas e extrativos. (DE BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018).

Na maioria das vezes, a biomassa é categorizada como um resíduo, porém o termo "resíduo" ligado à biomassa lignocelulósica tem sido considerado inadequado devido à sua significativa utilidade potencial (LOHRI et al., 2015). Os resíduos provenientes de atividades agrícolas e florestais são considerados subprodutos de processos como colheita, produção de safras, atividades de serraria, operações agroindustriais, entre outras. Por outro lado, os resíduos orgânicos são compostos por restos de animais ou vegetais descartados de atividades humanas. A gestão desses resíduos tem como objetivo principal maximizar os ganhos financeiros ao mesmo tempo em que se busca preservar o meio ambiente (LOHRI et al., 2015).

2.2. A lignina

A lignina é uma das moléculas mais abundantes na Terra, ficando atrás apenas da celulose e hemicelulose (PAULA, 2010). Na vida das plantas, a lignina desempenha um papel vital. Presente nas células vegetais, sua principal função é promover a adesão das fibras umas às outras. É por conta dessa característica que a lignina confere à madeira sua rigidez e resistência mecânica.

Além dessa função, a lignina desempenha um papel importante no transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. Por último, ela contribui para tornar a madeira mais resistente a ataques biológicos, bloqueando a entrada de micro-organismos.

O avanço das técnicas e metodologias analíticas na área da química da lignina tem ampliado significativamente a compreensão das suas diversas estruturas, tanto em sua forma original encontrada nos tecidos vegetais quanto quando isolada. Nesse sentido, o aprimoramento de técnicas analíticas mais sofisticadas tem contribuído progressivamente para uma melhor compreensão da estrutura e morfologia da lignina. Atualmente, a maioria desses conceitos podem ser considerados bem estabelecidos. De acordo com a teoria mais adotada, a lignina é considerada uma estrutura amorfa de natureza fenilpropanóide formada pela

polimerização desidrogenativa de três álcoois precursores (Figura 1), conhecidos como: álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016). As proporções relativas desses precursores presentes na planta não são apenas determinadas pelas espécies consideradas, mas também pela região morfológica específica onde estão localizados. Essas disparidades nas quantidades dos precursores primários são reconhecidas como um dos fatores que contribuem significativamente para a grande diversidade estrutural da lignina (CAO et al., 2019; LIAO et al., 2020; NGUYEN et al., 2021; RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

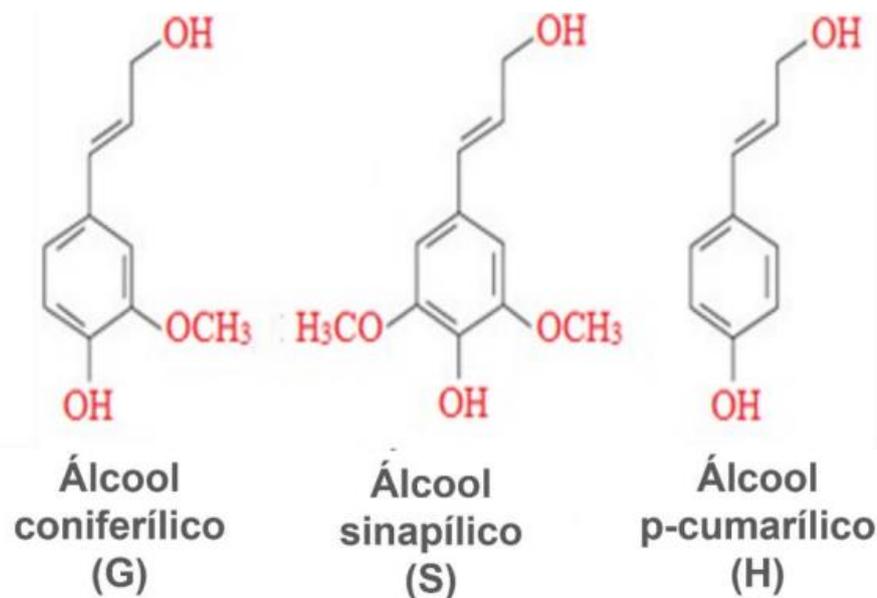


Figura 1: representação das cadeias dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico.
Fonte: Rodrigues (2023)

A fonte vegetal exerce um papel fundamental nas características estruturais da lignina. Nesse contexto, as proporções variáveis de unidades fenólicas livres, metoxilas e grupos hidroxila na cadeia lateral da lignina podem ter implicações significativas no processo de separação das frações de lignina. De acordo com a literatura, a lignina pode ser extraída de uma ampla variedade de recursos de biomassa vegetal, incluindo madeiras de diferentes tipos, como nobres, macias e gramíneas (BOTARO; RODRIGUES, 2019).

A discrepância nos teores de lignina é resultado das vias específicas de síntese da lignina durante o desenvolvimento da planta. A lignina é produzida por meio do acoplamento oxidativo de 4-hidroxicinamatos. Esse processo de polimerização radical pode ser influenciado pelo desenvolvimento da planta ou desencadeado por fatores ambientais, como condições de estresse. Consequentemente, as estruturas e propriedades físico-químicas da lignina estão associadas à taxonomia das plantas. Por exemplo, a lignina proveniente de madeira macia (*softwood*) é principalmente composta pelo monolignol álcool coniferílico, enquanto a lignina de madeira dura (*hardwood*) apresenta uma mistura de álcool coniferílico e álcool sinapílico. Já a lignina de gramíneas é caracterizada por uma mistura das três unidades aromáticas (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico) (MU et al., 2018; RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

Consequentemente, a lignina pode apresentar distintas propriedades físico-químicas, dependendo da sua fonte vegetal. Por exemplo, a lignina proveniente de madeira macia contém predominantemente unidades de guaiacila, o que resulta em uma lignina mais estável devido à ligação química no carbono C5 nos monômeros de guaiacila. Isso implica que o número de metoxilas é menor do que o encontrado na lignina derivada de madeira dura, que tem uma

quantidade significativa de unidades de siringila em sua composição. Consequentemente, a presença de metoxilas na lignina extraída de madeira de lei é mais pronunciada. As unidades de siringila na lignina são menos densamente ligadas e apresentam um grupo metoxila no carbono C5, o que amplia sua reatividade química. Esse aspecto torna a lignina proveniente de madeira dura mais suscetível ao ataque alcalino, facilitando sua remoção e acelerando sua degradação durante o processo de polpação. De fato, a influência do solvente pode ser diferenciada, já que os grupos metoxilas podem conferir maior polaridade às unidades de lignina (LANGE; RULLI; CRESTINI, 2016).

Até alguns anos atrás, a lignina era considerada um resíduo industrial sem aplicações de alto valor agregado (CAO et al., 2019; MATHEW et al., 2018). Sendo tratada como resíduo, não havia um foco significativo no desenvolvimento de processos que preservassem sua estrutura como presente na biomassa original. Consequentemente, os processos tradicionais frequentemente resultavam na destruição progressiva da lignina, originando fragmentos com menor massa molar e propriedades físico-químicas diversas. Portanto, além da fonte da biomassa, o método de produção exerce um impacto substancial na composição e nas propriedades da lignina resultante (MATHEW et al., 2018).

Os três processos industriais mais comuns para a remoção da lignina da biomassa, visando a obtenção de celulose pura, são os processos Sulfito, Kraft e Soda. Em linhas gerais, esses processos são conduzidos em meios altamente ácidos ou alcalinos, com o objetivo de hidrolisar as ligações éter existentes entre a lignina, a celulose e outros carboidratos residuais. Eles são amplamente utilizados na preparação de polpa celulósica. É importante mencionar que os processos Kraft e Sulfito são responsáveis por mais de 90% da produção industrial de lignina (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018), a qual é principalmente empregada como fonte de energia em fornos industriais. No entanto, é relevante notar que esses processos industriais geram lignina com maiores teores de impurezas, especialmente de cinzas e enxofre, o que resulta em lignina menos reativa (ESPINOZA-ACOSTA et al., 2018).

2.2.1. A lignina KRAFT

O processamento da biomassa lignocelulósica abrange diversas etapas que incluem o uso de produtos químicos e tratamento térmico. Entre esses processos, a polpação Kraft se destaca como a forma mais predominante, representando aproximadamente 80% do total da indústria de polpação química (CHEREMISINOFF; ROSENFELD, 2010). Esse método de polpação envolve o tratamento de materiais lignocelulósicos, como cavacos de madeira, em uma solução conhecida como licor branco, composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), sob condições de alta pressão e temperatura (~180°C) por aproximadamente 2 horas. Esse processo é realizado em um ambiente com pH elevado (~13), onde a alcalinidade leva à ionização dos grupos hidroxila fenólicos presentes na lignina. Esse fenômeno químico faz com que a lignina, que é a substância que mantém as fibras de celulose unidas na madeira, seja dissolvida pelo licor branco.

Após a etapa de deslignificação, as fibras são submetidas a processos de lavagem e branqueamento químico. Esses procedimentos envolvem o uso de uma variedade de agentes, como oxigênio, peróxido de hidrogênio, soda cáustica e dióxido de cloro, entre outros, para obter o branqueamento desejado. Em seguida, as fibras são drenadas, prensadas e secas termicamente. Após o isolamento da celulose, a lignina, junto com resquícios de polioses, é coletada na forma de licor negro fraco (AHMAD; PANT, 2018; BONHIVERS; STUART, 2013). No processo, o licor negro fraco é concentrado em evaporadores, transformando-se em licor negro forte. Em seguida, esse licor é queimado na caldeira de recuperação para gerar vapor e recuperar os produtos químicos inorgânicos utilizados. Esses produtos formam um resíduo

chamado fundido, composto por carbonato de sódio e sulfeto de sódio, coletado no fundo da caldeira de recuperação (Figura 2 A).

O fundido é dissolvido para formar o "licor verde" (Figura 2 B). Com a adição de cal nesse licor, ocorre a reação de caustificação (Figura 2 C), na qual o carbonato de sódio presente no licor verde é convertido em hidróxido de sódio (Figura 2 D), regenerando assim o licor de polpação, denominado "licor branco" (Figura 2 E). Essa regeneração do licor branco é fundamental para o processo de polpação Kraft, permitindo a continuidade do ciclo de produção.

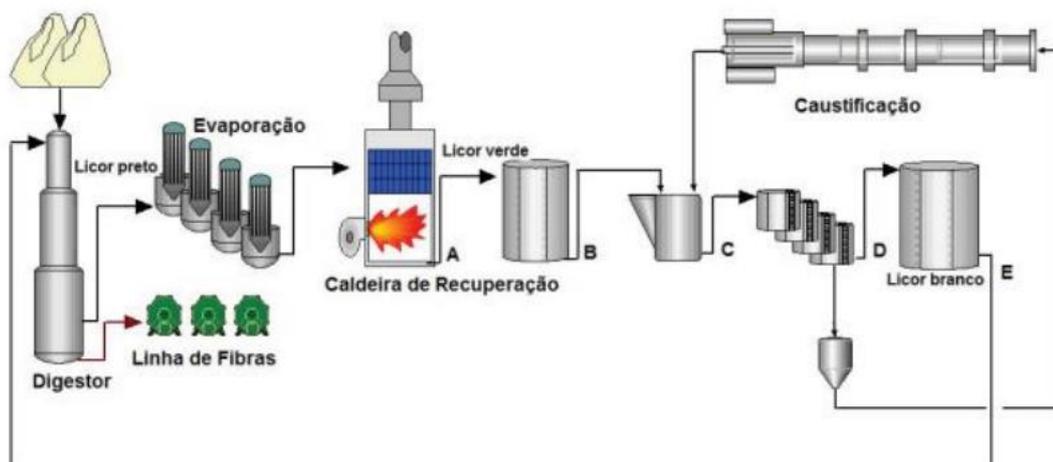


Figura 2: Processo de recuperação de licor no processo Kraft.

Fonte: Rodrigues (2023)

Com relação à lignina encontrada na madeira, a lignina Kraft sofre alterações significativas em sua estrutura química durante o processo de polpação. Durante esse processo, ocorre uma despolimerização que leva à degradação das ligações éter- α , β -0-4 e das redes de ligações entre a lignina e os polissacarídeos. Isso resulta na preservação de apenas pequenas quantidades de ligações lignina-carboidrato na lignina dissolvida (MATSUSHITA, 2015). Assim, o processo Kraft gera uma lignina com alta polidispersividade, ou seja, com fragmentos de diferentes massas molares médias (ARAÚJO et al., 2020). Na madeira de eucalipto, que é a principal matéria-prima utilizada no processo Kraft, a lignina é geralmente composta por unidades de siringila e guaiacila (S-G). A Figura 3 fornece representações de algumas estruturas típicas da lignina Kraft.

Para obter a lignina Kraft, normalmente é realizado um processo de precipitação ácida ou tratamento enzimático. No entanto, a remoção completa dos derivados de carboidratos é extremamente complexa, o que resulta em contaminação da lignina. Geralmente, é comum encontrar a presença de enxofre elementar e alguns extrativos na lignina Kraft. O enxofre tende a estar quimicamente ligado à lignina, tornando-o difícil de ser removido.

Essa característica limita a utilização dessa lignina em algumas aplicações, como na síntese de polímeros e substâncias de baixa massa molar. O enxofre é considerado tóxico para a maioria dos catalisadores usados na indústria, e nenhum método pode garantir a remoção total do enxofre (GELLERSTEDT, 2015; KOMURA, 2015).

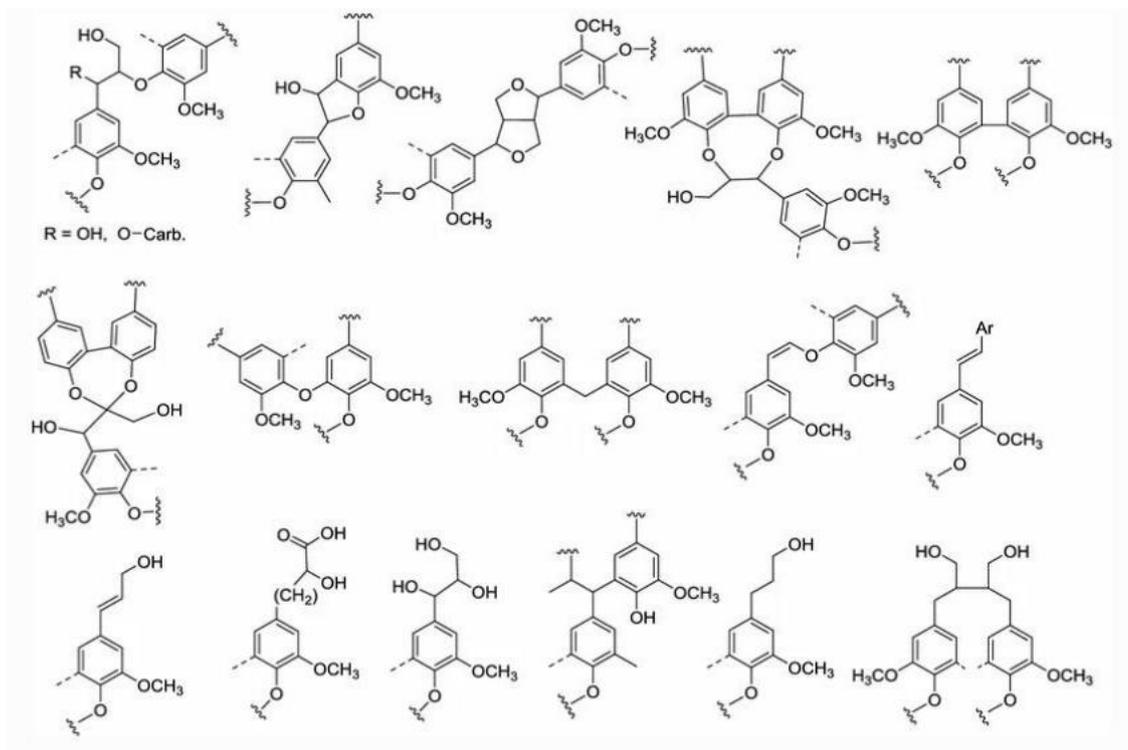


Figura 3: Representação das estruturas presente na lignina Kraft.

Fonte: Rodrigues (2023)

2.3. O fracionamento da Lignina

O isolamento da lignina dos tecidos vegetais geralmente requer a ruptura das ligações químicas presentes, resultando na diminuição da massa molar média da lignina. As massas molares dos fragmentos de lignina solubilizados são influenciadas pelo processo de isolamento, pela matéria-prima utilizada e pelo método de determinação empregado.

Em geral, os fragmentos de lignina liberados em solução durante os processos de isolamento são bastante heterogêneos em termos de massa molar média, o que significa que eles apresentam uma alta polidispersividade. Essa heterogeneidade nas massas molares dos fragmentos de lignina solubilizados é uma característica comum durante o processo de isolamento da lignina. (LIAO et al., 2020).

O entendimento das ligações existentes entre os monômeros na estrutura da lignina, que incluem ligações do tipo β -O-4, α -O-4, 5-5, β - β , 4-O-5, β -5 ou β -1, é crucial devido ao potencial de fracionamento seletivo da macromolécula de lignina para gerar monômeros capazes de produzir produtos de maior valor agregado.

A ligação mais presente entre os monômeros é a ligação éter β -O-4, que compreende aproximadamente 50% (em lignina de madeira macia) a 65% (em lignina de madeira dura) de todas as ligações entre subunidades. Em estágios menos degradados, a macromolécula de lignina não possui uma quantidade expressiva de grupos hidroxila fenólicos em comparação com seus precursores. Consequentemente, quanto mais os monômeros de lignina estiverem ligados entre si, menor será a quantidade de grupos hidroxila fenólicos presente em sua estrutura. A quebra da ligação β -O-4 resulta na formação de grupos hidroxila fenólicos, um evento ilustrado na Figura 4. Portanto, quanto mais degradada estiver a cadeia da lignina, maior será a presença de grupos hidroxila fenólicos (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016).

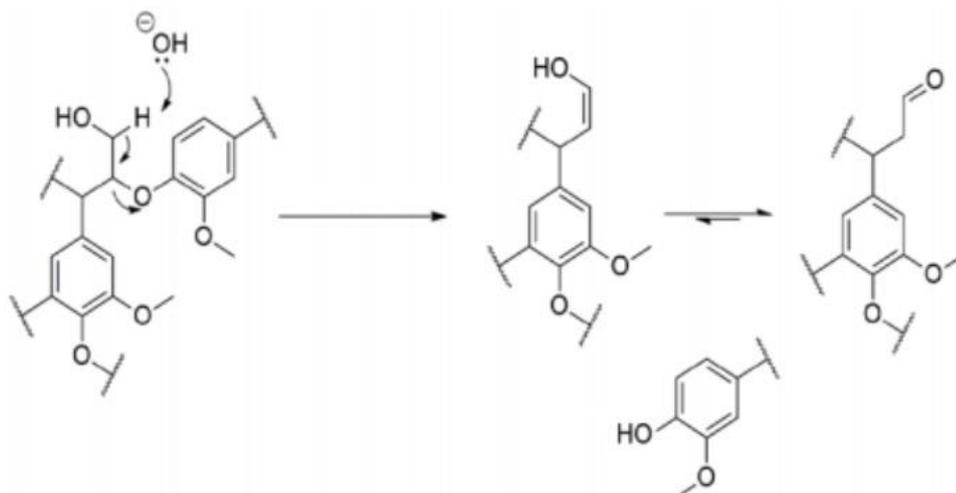


Figura 4: Esquema da quebra da ligação β -O-4.
 Fonte: Rodrigues (2023)

Assim como acontece com os polímeros sintéticos em geral, diversos parâmetros e características da lignina têm uma estreita conexão com a sua massa molar média. Compreender a massa molar média da lignina, combinada a outras informações de caracterização, pode resultar na determinação abrangente dos seus parâmetros estruturais (RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

Existem várias relações entre a presença de estruturas condensadas e os níveis de hidroxilas fenólicas na lignina, em função da massa molar média. Em diversos campos de estudo e em certas aplicações, é crucial utilizar frações de lignina com baixa polidispersividade. Um exemplo comum é empregar essas frações como representações em técnicas usadas para caracterizar a lignina. Por exemplo, na determinação das massas molares médias através da Cromatografia de Exclusão de Tamanho de Alta Pressão (HPSEC), essas frações de baixa variação na distribuição molecular, em relação a tamanho, tem sido utilizadas para calibrar colunas em estudos comparativos com padrões de poliestireno (BOTARO; CURVELO, 2009). Normalmente, seja para polímeros sintéticos ou para lignina, é altamente recomendável possuir um conhecimento analítico prévio da massa molar. Isso deve ser considerado como uma prática padrão antes de realizar qualquer experimento em uma escala preparativa.

O processo de fracionamento da lignina pode ser aprimorado quando se tem um conhecimento aprofundado de suas características principais. Antes de realizar o fracionamento, é crucial realizar operações preliminares que incluem entender os solventes, não solventes (ou precipitantes) e definir claramente os objetivos a serem alcançados com o método de fracionamento. De maneira geral, os métodos de fracionamento da lignina podem ser categorizados com base nos princípios das técnicas empregadas. As principais categorias incluem fracionamento por precipitação (ARNI, 2018; LOURENÇON et al., 2015; WANG; CHEN, 2013), extração (ARAÚJO et al., 2020; DUVAL et al., 2016; KUMAR; VIJAYSHANKAR; PASUPATHI, 2018) e gradiente de eluição (ANDRIANOVA et al., 2018).

2.4. Utilizações da Lignina

Normalmente utilizada na indústria de produção de papel e celulose para a geração de energia através da sua queima, aproveitando seu alto calor específico. O uso amplo da lignina para a geração de energia se dá pelo fato desse produto apresentar uma alta heterogeneidade em sua estrutura e ser muito complexa (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RODRIGUES et al., 2020).

A utilização da lignina no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado é bastante difícil, devido a características indesejáveis, tais como estrutura amorfa, baixa solubilidade em solventes orgânicos e a ampla variação na distribuição de frações com diferentes massas molares. Esses fatores limitam a aplicação da lignina em processos de valorização para produtos mais avançados (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RAGAUSKAS et al., 2014). WANG et al., (2018), destacaram que a síntese de polímeros (semi) aromáticos a partir de derivados de lignina desperta grande interesse, uma vez que compostos aromáticos são intermediários essenciais na fabricação de polímeros, e a lignina representa a principal fonte de substratos de base biológica aromática. A partir da desconstrução da lignina, é possível obter fenóis com uma variedade de estruturas químicas (BANU et al., 2019; BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; GONG et al., 2020; LLEVOT et al., 2016; ZEVALLOS TORRES et al., 2020).

A compreensão do potencial de aproveitamento da lignina por meio de diferentes rotas de conversão não apenas viabiliza a produção de energia e calor, mas também gera insumos químicos com potencial para substituir derivados do petróleo (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; DESSBESELL et al., 2020; PAONE; TABANELLI; MAURIELLO, 2020). WANG et al., (2018) apontam os desafios a serem superados para o desenvolvimento de tecnologias capazes de explorar o potencial aromático da lignina, que é uma das mais abundantes fontes no mundo. O principal desafio identificado é o fracionamento da macromolécula de lignina.

2.5. Polidispersividade

A polidispersividade é uma propriedade importante em várias áreas, incluindo a formulação de polímeros, coloides, emulsões, suspensões e nanopartículas, pois pode afetar diretamente as propriedades e o desempenho desses materiais em diversas aplicações. A compreensão e o controle da polidispersividade são essenciais para projetar materiais com propriedades desejadas em uma ampla gama de aplicações industriais e científicas.

Ligninas com massas molares reduzidas e baixa polidispersividade têm um papel crucial em direcionar a aplicação da lignina extraída para usos mais específicos. Estes incluem sua utilização na composição de filmes poliméricos, emprego como aditivos ou plastificantes e, sobretudo, na produção de compostos químicos de maior valor agregado, como fenóis, benzeno e tolueno. A caracterização dessas ligninas, com suas massas molares menores e distribuição de tamanhos mais estreita, abre portas para aplicações mais precisas e distintas. Isso possibilita sua incorporação em processos de produção que demandam propriedades químicas mais refinadas e específicas, contribuindo para uma gama diversificada de produtos finais de maior valor e aplicabilidade industrial. (Rosa, M.P.,2015)

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção de Lignina Kraft.

A lignina Kraft foi obtida de uma empresa brasileira do setor de Papel e Celulose.

3.2. Obtenção de solventes orgânicos

Os solventes foram adquiridos de empresas especializadas na comercialização de produtos químicos, considerando critérios técnicos como viabilidade em escala industrial, ambientalmente seguro e baixo ponto de ebulição. Os solventes analisados, com grau de pureza

P.A, incluem: Etanol, Acetona, Clorofórmio, Hexano, Metanol, Diclorometano e Acetato de Etila.

3.3. Caracterização da Lignina Kraft

A lignina Kraft de Eucalipto foi avaliada quanto ao teor de carboidratos (SCAN 71:09), lignina insolúvel (TAPPI 222 om 88), lignina solúvel (TAPPI UM 250), teor de cinzas (TAPPI T-211 om 02), metais (SCAN-N38:01), análise elementar (TAPPI 211 om-93). Onde apresentaram os seguintes valores na tabela abaixo.

Tabela 1. Caracterização da lignina Kraft de Eucalipto.

Propriedades	Valores
Lignina solúvel (%)	6,10
Lignina insolúvel (%)	87,9
Lignina Total (%)	94
Carboidratos (%)	
Glucanas	0,43
Xilanas	0,29
Mananas	0,66
Arabinanas	0,23
Galactanas	0,25
Cinzas (%)	2,6
Metal (mg/kg): Fe/Ca/Cu/Mn/Mg/Na/K	143,5/1339,5/10,6/44,7/320,5/3632,7/421,6
Análise Elementar (%) (C/H/N/S/O)	65,2/5,4/0,2/2,1/25,5

3.4. Solubilização de Lignina em Solventes Orgânicos.

A solubilização da lignina ocorreu conforme ilustrado na Figura 5, seguindo metodologia adaptada de Duval et al (2016). Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente, aproximadamente 26°C. Foram utilizados 5 gramas de lignina seca, como mostra a Figura 5, seguidos de 50 ml de solvente e realizadas em duplicatas. Papel alumínio foi usado para minimizar os efeitos da evaporação do solvente. O recipiente de amostra foi colocado em um agitador magnético operando a 30% de sua capacidade máxima por 2 horas. Após agitação, a mistura foi filtrada utilizando-se funil de Büchner conectado a um frasco Kitasato com papel filtro < 2 µm pré-condicionado com o solvente utilizado no ensaio. O precipitado retido no filtro foi seco em estufa a 105°C até a evaporação completa do solvente. E da parte solubilizada, que passou pelo papel filtro ficando armazenada no Kitasato, foi feita a recuperação do solvente e o precipitado foi seco em estufa a 105°C até ficar completamente seca. As amostras foram retiradas da estufa, armazenadas em dessecador a vácuo, pesadas e transferidas para recipientes adequados para armazenamento até análises posteriores.



Figura 5. Fluxograma para o fracionamento por solventes (OLIVEIRA, 2020).

Após cada etapa de fracionamento, os respectivos solventes foram recuperados utilizando-se um evaporador rotativo, assim poderiam ser utilizados em outra rodada de fracionamento. Portanto, torna-se um processo viável para aplicação industrial.

3.5. Cromatografia Polimérica Avançada.

A cromatografia polimérica avançada foi utilizada para fornecer dados da polidispersividade e as amostras foram preparadas em triplicata, com três alíquotas retiradas de cada amostra para preparar três soluções e injeções individuais. As amostras foram preparadas para obter uma concentração de 3 mg/ml em uma solução de DMSO (0,5% p/v LiBr). Todas as amostras foram agitadas (agitador, 200 rpm) por 24 horas para garantir a solubilização completa. O volume de injeção foi de 3 ml, e as colunas foram condicionadas a uma temperatura de 90°C. O padrão utilizado na coluna foi o poliestireno sulfonado ($M_w = 246, 1100, 3610, 6520, 14900, 29100, 63900, 145000$ Da). Todas as outras condições seguiram a metodologia descrita por Sulaeva et al (2017)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fracionamentos da lignina com os respectivos solventes apresentaram rendimentos diferentes dependendo do solvente utilizado, resultando em frações solúveis e insolúveis distintas, como pode ser observado no Figura 6. Podemos inferir que o uso de acetona no processo de fracionamento obteve maior fração solúvel de lignina, enquanto o uso de hexano resultou em quase nenhuma fração solúvel, obtendo-se cerca de 100% de lignina insolúvel após o processo de fracionamento.

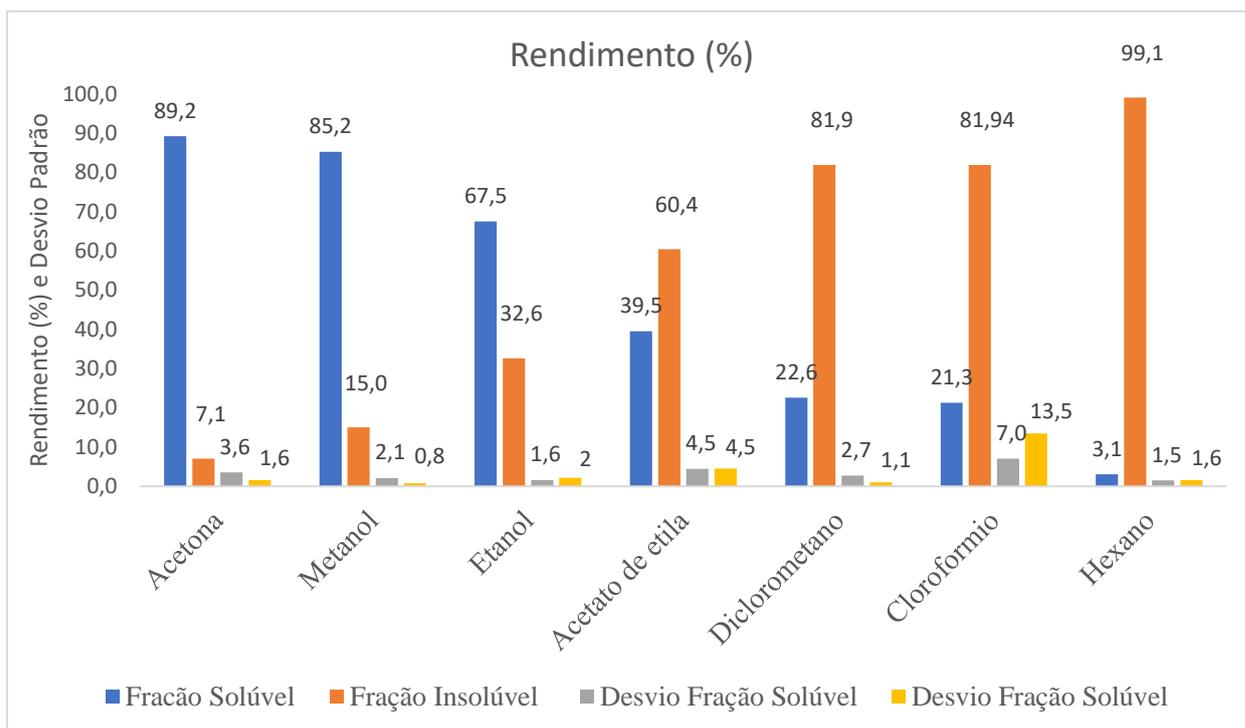


Figura 6. Rendimentos das frações de lignina com diferentes solventes.

Os solventes que apresentaram os melhores graus de solubilização em termos de rendimento para frações solúveis e, conseqüentemente, uma tendência para a separação da fase solúvel, foram acetona, metanol e etanol, com rendimentos de aproximadamente 90%, 85% e 67%, respectivamente. Esses valores foram superiores aos encontrados na literatura, por meio da análise os trabalhos de: Ponnuchamy et al., (2020), Pang et al., (2021) e Duval et al., (2016). Os solventes que apresentaram uma menor solubilização da lignina foram o diclorometano e o cloroformio, com rendimentos de 22,58% e 21,32,1%, respectivamente. Esses valores foram inferiores aos rendimentos relatados por Oliveira et al (2020). O hexano apresentou rendimento de aproximadamente 99% na fração insolúvel e baixo valor na fração solúvel, indicando que o fracionamento com este solvente não foi eficaz, conforme discutido por Oliveira et al (2020) em seu trabalho. Em busca de melhor homogeneização, Ponnuchamy et al., (2020) obteve rendimento de 82% para a fração solúvel de lignina e 18% para a fração insolúvel utilizando acetona como solvente. Porém, Pang et al (2021), trabalhando com etanol, obteve rendimento de 61,2% para a fração solúvel e 38,8% para a fração insolúvel, valor inferior ao encontrado neste estudo. Duval et al., (2016) utilizando metanol, obteve rendimento para a fração solúvel de 61,2%, e para a fração insolúvel, foi de 38,8%, ou seja, valores inferiores ao presente nesse estudo.

Após a análise da Cromatografia Polimérica Avançada (APC) das frações solúvel e insolúvel da lignina, foi possível observar que o fracionamento apresentou comportamentos diferentes entre os solventes, com o diclorometano apresentando um menor valor de massa molecular média ponderada, menor massa molecular e menor massa molecular média de alto peso em relação aos demais solventes testados neste estudo (Tabela 1).

Tabela 2. Resultados da caracterização da lignina de acordo com seu número médio de massa molecular (Mn), massa molecular média ponderada (Mw) e massa molecular média de alto peso (Mz).

Amostras	lignina	Mw (Média) (g/mol)	Mn (Média) (g/mol)	Mz (Média) (g/mol)
Diclorometano	Solúvel	524	429	675
	Insolúvel	1843	788	7605
Clorofórmio	Solúvel	544	434	733
	Insolúvel	1827	816	7053
Acetato de etila	Solúvel	648	481	958
	Insolúvel	2345	913	11238
Etanol	Solúvel	932	566	1793
	Insolúvel	3488	1073	15840
Metanol	Solúvel	1272	630,67	3232
	Insolúvel	8812	1277	37288
Hexano	Insolúvel	1372	637	5214
Acetona	Insolúvel	1407	643	4060
	Solúvel	12873	1472	49942

A partir da análise dos dados da Tabela 1, pode-se observar que as cadeias de lignina solubilizadas com diclorometano apresentaram uma menor massa molecular média, menor massa molecular média ponderal e menor massa molecular em relação aos outros solvente, porém apresentou uma maior massa molecular média e uma menor massa molecular média ponderal em comparação ao trabalho de Oliveira (2020). A lignina solubilizada apresentou menor valor de polidispersividade molecular, onde um valor mais próximo de 1 indica maior homogeneidade no tamanho entre as moléculas de lignina. Por outro lado, a acetona apresentou solubilização de cadeias maiores, resultando em maiores valores de Mn, Mw, Mz e do índice de polidispersividade (PDI). Isso implica no tamanho das cadeias que são maiores e mais heterogêneas em termos de tamanho molecular para a lignina (Figura 7).

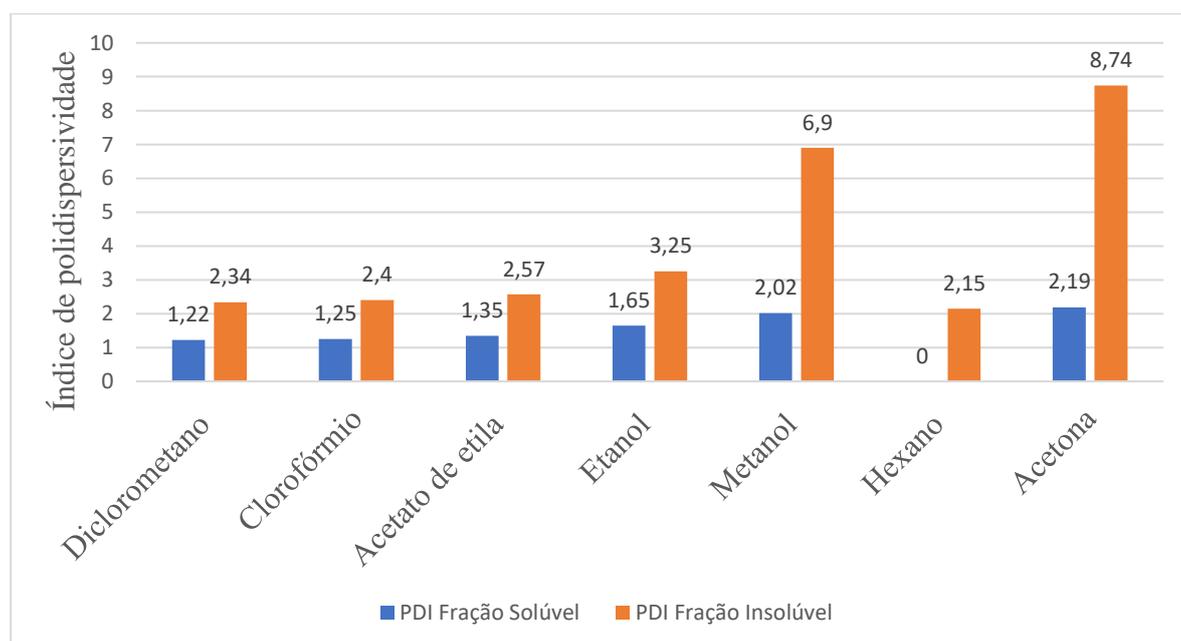


Figura 7. Polidispersividade da lignina em diferentes solventes.

Polidispersividade é a razão entre o peso-molecular médio-número (M_n) e o peso-peso molecular médio (M_w), que indica quão variados são os tamanhos das moléculas medidas (Viéville et al., 2011). Portanto, quanto mais próximo de 1 o valor dessa razão, mais homogêneo é o tamanho da amostra. Nesse contexto, o diclorometano apresentou um valor de índice de Polidispersividade (IPM) mais próximo de 1, com um valor de IMP de 1,22, valor menor do que o encontrado no trabalho de Oliveira (2020). Consequentemente, sua fração solúvel apresentou maior homogeneidade no tamanho das moléculas de lignina. Isso sugere que o uso de diclorometano como solvente levou a uma distribuição molecular mais uniforme na fração solúvel de lignina.

Com o baixo valor do índice de Polidispersividade (PDI) obtido a partir do fracionamento com diclorometano, esta lignina pode ser utilizada em diversos setores industriais que necessitam de frações com baixa polidispersividade. Por exemplo, pode ser usado em misturas de filmes poliméricos como aditivo ou plastificante. Além disso, tem potencial na produção de compostos químicos de maior valor agregado, como fenóis, benzeno e tolueno ROSA, M.P., et al (2015). O baixo valor de PDI indica que a distribuição de tamanho das moléculas de lignina é relativamente uniforme, o que aumenta sua adequação para várias aplicações em indústrias onde propriedades moleculares consistentes e bem definidas são desejáveis.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, o uso de solventes pode alcançar um fracionamento mais homogêneo das moléculas de lignina, agregando valor a este produto e tornando-o mais viável para aplicações de maior valor. Vários solventes foram utilizados, levando a proporções distintas de lignina solúvel: acetona (90%); metanol (85%); etanol (68%); acetato de etila (38%); diclorometano (22%); clorofórmio (20%); e hexano (2%). Sendo observado que o diclorometano exibiu o índice de polidispersividade mais próximo de 1, com um valor de 1,22 dentro de sua fração solúvel, indicando maior uniformidade no tamanho das moléculas de lignina, sugerindo uma composição mais homogênea. Consequentemente, os resultados obtidos reforçam a importância da seleção de solventes na análise de lignina e fornecem informações valiosas para a compreensão da estrutura e propriedades desta substância fundamental. Esse avanço promove uma utilização mais eficiente do material, alinhando-se ao futuro da indústria e aos conceitos de biorrefinaria e sustentabilidade.

6. REPEFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Ejaz; PANT, K. K. Lignin conversion: a key to the concept of lignocellulosic biomass-based integrated biorefinery. In: **Waste biorefinery**. Elsevier, 2018. p. 409-444.

AL ARNI, Saleh. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: a review. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 330-339, 2018.

ANDRIANOVA, A. A., YEUDAKIMENKA, N. A., LILAK, S. L., KOZLIAK, E. I., UGRINOV, A., SIBI, M. P., KUBÁTOVÁ, A. Size exclusion chromatography of lignin: The mechanistic aspects and elimination of undesired secondary interactions. **Journal of Chromatography A**, v. 1534, p. 101-110, 2018.

ARAÚJO, L. C. P., YAMAJI, F. M., LIMA, V. H., BOTARO, V. R. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123757, 2020.

BANU, J. R., KAVITHA, S., KANNAH, R. Y., DEVI, T. P., GUNASEKARAN, M., KIM, S. H., KUMAR, G. A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource technology**, v. 290, p. 121790, 2019.

BEHLING, Ronan; VALANGE, Sabine; CHATEL, Gregory. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends?. **Green chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1839-1854, 2016.

BERTELLA, S; LUTERBACHER, J.S. Lignin functionalization for the production of novel materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440-453, 2020.

BONHIVERS, Jean-Christophe; STUART, Paul R. Applications of process integration methodologies in the pulp and paper industry. In: **Handbook of process integration (PI)**. Woodhead Publishing, 2013. p. 765-798.

BOTARO, V. R., DA SILVA, C. A. A. Monodisperse lignin fractions os standards in size-exclusion analysis: Comparison with polystyrene standards. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 18, p. 3802-3806, 2009.

BOTARO, V. R.; RODRIGUES, J. S. A Desconstrução Dos Tecidos Vegetais E Possibilidades Atuais de Produção de Novos Materiais. **Editora Espaço Acadêmico, Goiânia**, 2019.

CAO, Y., CHEN, S. S., ZHANG, S., OK, Y. S., MATSAGAR, B. M., WU, K. C. W., TSANG, D. C. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: Lignin biorefinery. **Bioresource technology**, v. 291, p. 121878, 2019.

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. E. Sources of air emissions from pulp and paper mills. **Handbook of pollution prevention and cleaner production**, v. 2, p. 179-259, 2010.

DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, Ramkrishna. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.

- DE OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina Kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. 2020. Tese de Doutorado. Universidade estadual de campinas.
- DEMUNER, I. F., COLODETTE, J. L., DEMUNER, A. J., JARDIM, C. M. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.
- DENCE, Cl W. The determination of lignin. In: **Methods in lignin chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. p. 33-61.
- DESSBESELL, DESSBESELL, L., PALEOLOGOU, M., LEITCH, M., PULKKI, R., XU, C. C. Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109768, 2020.
- DUVAL A., VILAPLANA, F., CRESTINI, C., LAWOKO, M. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. **Holzforschung**, v. 70, n. 1, p. 11-20, 2016.
- DUVAL, A; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78-96, 2014.
- ESPINOZA-ACOSTA, J. L., TORRES-CHÁVEZ, P. I., OLMEDO-MARTÍNEZ, J. L., VEGA-RIOS, A., FLORES-GALLARDO, S., ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. **Journal of energy chemistry**, v. 27, n. 5, p. 1422-1438, 2018.
- GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 845-854, 2015.
- GONG, X., LIU, T., YU, S., MENG, Y., LU, J., CHENG, Y., WANG, H. The preparation and performance of a novel lignin-based adhesive without formaldehyde. **Industrial crops and products**, v. 153, p. 112593, 2020.
- IBÁ, 2023. Indústria Brasileira De Árvores. Relatório IBÁ 2023. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>.
- KOMURA, R. K. Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica. 2015.
- KUMAR, N., VIJAYSHANKAR, S., PASUPATHI, P., NIRMAL, K. S., ELANGO VAN, P., RAJESH, M., TAMILARASAN, K. Optimal extraction, sequential fractionation and structural characterization of soda lignin. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, p. 5403-5417, 2018.
- LANGE, H; RULLI, F; CRESTINI, C. Gel permeation chromatography in determining molecular weights of lignins: critical aspects revisited for improved utility in the development of novel materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5167-5180, 2016.
- LIAO, J. J., ABD LATIF, N. H., TRACHE, D., BROSSE, N., HUSSIN, M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International journal of biological macromolecules**, v. 162, p. 985-1024, 2020.
- LLEVOT, A., GRAU, E., CARLOTTI, S., GRELIER, S., CRAMAIL, H. From lignin-derived aromatic compounds to novel biobased polymers. **Macromolecular rapid communications**, v. 37, n. 1, p. 9-28, 2016.

- LOURENÇON, T. V., HANSEL, F. A., DA SILVA, T. A., RAMOS, L. P., DE MUNIZ, G. I., MAGALHÃES, W. L. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and purification technology**, v. 154, p. 82-88, 2015.
- MATHEW, A. K., ABRAHAM, A., MALLAPUREDDY, K. K., SUKUMARAN, R. K. Lignocellulosic biorefinery wastes, or resources?. In: **Waste biorefinery**. Elsevier, 2018. p. 267-297.
- MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 3, p. 230-250, 2015.
- MU, L., WU, J., MATSAKAS, L., CHEN, M., VAHIDI, A., GRAHN, M., SHI, Y. Lignin from hardwood and softwood biomass as a lubricating additive to ethylene glycol. **Molecules**, v. 23, n. 3, p. 537, 2018.
- NGUYEN, L. T., PHAN, D. P., SARWAR, A., TRAN, M. H., LEE, O. K., LEE, E. Y. Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion. **Industrial Crops and Products**, v. 161, p. 113219, 2021.
- PANG, T., WANG, G., SUN, H., SUI, W., SI, C. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization. **Industrial Crops and Products**, v. 165, p. 113442, 2021.
- PAONE, E; TABANELLI, T; MAURIELLO, F. The rise of lignin biorefinery. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 24, p. 1-6, 2020.
- PAULA, S. Precipitation of lignin from Kraft black liquor. 2010. Dissertação de mestrado. Universidade do Porto.
- PONNUCHAMY, V.; GORDOBIL, O.; DIAZ, R. H.; SANDAK, A.; SANDAK, J. Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study. **International journal of biological macromolecules**, v. 168, p. 792-805, 2021.
- RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., CHANDRA, R., CHEN, F., DAVIS, M. F., WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014.
- RALPH, J; LAPIERRE, C; BOERJAN, W. Lignin structure and its engineering. **Current opinion in biotechnology**, v. 56, p. 240-249, 2019.
- RINALDI, Roberto. A tandem for lignin-first biorefinery. **Joule**, v. 1, n. 3, p. 427-428, 2017.
- RODRIGUES, Jéssica de Souza. Fracionamento de lignina proveniente do processo kraft para obtenção de frações com diferentes massas molares e aplicação em materiais funcionais: espumas de carbono. 2023. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos.
- RODRIGUES, J. S., CARMO, K. P., FREITAS, R. R. M., SILVA, J. O., LIMA, V., BOTARO, V. R. Isolamento e caracterização de lignina acetossolve extraída do bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Virtual Química**, v. 12, n. 4, 2020.
- ROSA, Marcelo Pereira da. **Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo Método Organossolve**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande.
- SULAEVA, I., ZINOVYEV, G., PLANKEELE, J. M., SUMERSKII, I., ROSENAU, T., POTTHAST, A. Fast track to molar-mass distributions of technical lignins. **ChemSusChem**, v. 10, n. 3, p. 629-635, 2017.

TAPPI, T. 211 om-02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 525° C. **TAPPI test methods**, v. 5, 2002.

TAPPI, T. 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. **2002–2003 TAPPI Test Methods**, 2002.

TAPPI, U. M. 250. Acid-soluble Lignin in Wood and Pulp, TAPPI Useful Methods. **Tappi, Atlanta, GA, USA**, 1991.

TORRES, L. A. Z., WOICIECHOWSKI, A. L., DE ANDRADE, T. V. O., KARP, S. G., LORENCI, L. C. G., FAULDS, C., SOCCOL, C. R. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 121499, 2020.

VIÉVILLE, J; TANTY, M; DELSUC, M. Polydispersity index of polymers revealed by DOSY NMR. **Journal of magnetic resonance**, v. 212, n. 1, p. 169-173, 2011.

WANG, G; CHEN, H. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 98-105, 2013.

WANG, H., PU, Y., RAGAUSKAS, A., YANG, B. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource technology**, v. 271, p. 449-461, 2019.