



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

**ANA CAROLINA DE FRANÇA BENTES MATTA**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA ORIUNDA DO LICOR NEGRO  
CTMP DE *BRACHIARIA* SPP. E PRODUÇÃO DE NANOLIGNINA**

Prof. Dr. FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES  
Orientador

SEROPÉDICA, RJ  
AGOSTO – 2022



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

**ANA CAROLINA DE FRANÇA BENTES MATTA**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA ORIUNDA DO LICOR NEGRO  
CTMP DE *BRACHIARIA* SPP. E PRODUÇÃO DE NANOLIGNINA**

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  
AGOSTO – 2022

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA PROVINDA DO LICOR NEGRO  
SODA DE *BRACHIARIA* SPP. E PRODUÇÃO DE NANOLIGNINA**

**ANA CAROLINA DE FRANÇA BENTES MATTA**

APROVADA EM: 31 de agosto de 2022

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES – UFRRJ  
Orientador

---

Prof. ROBERTO CARLOS COSTA LELIS – UFRRJ  
Membro

---

Profa. NATANE AMARAL MIRANDA – UFRRJ  
Membro

Dedico este trabalho a minha mãe e meu pai,  
que sempre me motivaram a seguir meus  
sonhos e me apoiaram por todo o caminho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Quelen e André, por todo o apoio que me deram ao longo do caminho, e por terem feito de mim a pessoa que sou hoje.

À minha irmã Ana Beatriz por me tirar do computador para ouvir música quando já não conseguia mais avançar na leitura dos artigos, e dizer que eu estava estudando muito e já estava na hora de descansar.

À minha professora de redação Márcia que me ajudou durante o ensino médio, sem a qual não teria conseguido me preparar para o vestibular.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por proporcionar a mim e a tantos outros a oportunidade de um ensino público de qualidade, que abriu as portas para meu futuro como profissional.

Ao programa de Iniciação Científica do CNPq por me proporcionar a bolsa que tornou possível a minha pesquisa.

Ao Laboratório de Biorrefinaria Lignocelulósica por me dar a oportunidade de aprender e gerar conhecimento científico por meio do meu trabalho.

Aos professores Fernando e Lelis por me aceitarem como membro da equipe e orientada para esse trabalho.

À equipe do laboratório que me ensinou muito, não só sobre análises laboratoriais e pesquisa científica, mas também a ver o lado bom cada vez que um processo dava errado, me mostrando como aprender e melhorar, além de estarem do meu lado nos momentos em que as coisas davam certo.

Aos demais professores da universidade que me deram aula ao longo da graduação, principalmente aos professores do Instituto de Florestas, que me ajudaram a construir toda minha base acadêmica e profissional. Em especial as professoras Natane e Vanessa, que foram tutoras do programa de educação tutorial (PET), que me ajudaram a me desenvolver como pessoa e profissional, me ensinando a valorizar sempre o trabalho em equipe e a ser uma pessoa melhor.

Ao professor Henderson por ser meu orientador durante meu período como monitora de meteorologia, que me ajudou a ter confiança em transmitir meu conhecimento com segurança e sem medo de errar.

Aos meus colegas de equipe durante minha permanência no PET, principalmente Nilton, João e Leandra, juntos passamos pelo sufoco da organização de palestras online e a confecção da revista publicada pelo PET, eles foram meu apoio para não desistir do programa durante a etapa de ensino remoto durante a pandemia.

Ao Nilton gostaria ainda de agradecer por me ajudar no laboratório e me socorrer quando tinha dúvidas e não sabia a quem perguntar.

À Bruna, minha melhor amiga, que me deu a confiança de que eu poderia fazer o que eu me propusesse a fazer, fosse a monitoria, o PET ou a Iniciação Científica, que me fez ver o lado mais leve e descontraído da graduação, e principalmente por me dizer que tudo daria certo.

À Ana Carolina por tornar o laboratório um ambiente mais descontraído.

Ao Geraldo, Diana, Dalila e Júlia por sempre estarem dispostos a me ajudar, mesmo quando já tinha feito diversas perguntas e pedido que revisassem minha escrita de novo e de novo.

Ao José Henrique por me ajudar a encontrar uma solução quando a estufa ficou cheia de lignina grudada e por todas as caronas entre Seropédica e Campo Grande.

À Sabrina por tirar minhas dúvidas durante todo processo de escrita e por escutar minhas preocupações ao longo do caminho.

Ao Leo por ter sido o amigo de quem eu precisava mesmo que não soubesse, e por ter me escutado na hora em que precisava simplesmente sair da minha cabeça e me mostrar uma nova forma de enxergar a situação.

Às minhas colegas de Iniciação Científica, Eduarda, Júlia e Julie por me ajudarem durante o experimento, e por todos os cafezinhos entre uma atividade e outra.

À minha cachorrinha Luna por me fazer sentir melhor todos os dias quando chegava em casa depois da viagem cansativa de ônibus pra voltar pra casa.

## RESUMO

A indústria de celulose e papel é um setor que está em constante crescimento e tem como principal matéria prima a madeira. Contudo, biomassas não madeira vêm ganhando cada vez mais espaço, dentre elas a braquiária. A *Brachiaria* spp. é uma gramínea que se desenvolve bem em áreas tropicais e subtropicais, sua aplicação como biomassa para polpação ainda não é muito explorada. Durante o processo de polpação é gerado como resíduo o licor negro, que geralmente é queimado para a produção de energia. Contudo, desse material pode ser extraída a lignina, que apresenta diversas possíveis aplicações. Com isso, esse trabalho se propõe a estudar o processo de extração da lignina, e realizar sua caracterização, fazendo uso do processo LignoBoost como referência. Foram avaliadas condições de temperatura de 60 °C, 70 °C, 80 °C e 90°C e de pH 8, 9 e 10. Além disso, por processo de solução aquosa de etanol e adição rápida de água, foi realizada a produção de nanolignina. A mesma foi avaliada quanto tamanho dos aglomerados, e quanto a absorbância. Com a pesquisa descobriu-se que a melhor combinação de temperatura e pH foi de 60 °C e pH 8, sendo possível a produção de nanolignina com aglomerados de 30 µm, o que corrobora para a aplicação da lignina como produto de maior valor agregado.

**Palavras-chave:** LignoBoost, temperatura, pH e nanolignina.

## ABSTRACT

The pulp and paper industry is a constantly growing sector and its main raw material is wood. However, non-wood biomasses have been gaining more and more space, among them the brachiaria. *Brachiaria* spp. is a grass that grows well in tropical and subtropical areas, its application as biomass for pulping is still not much explored. During the pulping process, black liquor is generated as residue, which is usually burned for energy production. However, lignin can be extracted from this material, which has several possible applications. Therefore, this paper aims to study the process of lignin extraction, and to perform its characterization, using the LignoBoost process as a reference. Temperature conditions of 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C and pH 8, 9 and 10 were evaluated. Moreover, the production of nanolignin was carried out by a process of aqueous ethanol solution and rapid addition of water. The same was evaluated as to the size of the agglomerates, and as to absorbance. With the research it was found that the best combination of temperature and pH was 60 °C and pH 8, being possible the production of nanolignin with agglomerates of 30 µm, which corroborates for the application of lignin as a product of higher added value.

**Keywords:** LignoBoost, temperature, pH and nanolignin.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Processos de Polpação.....</b>	<b>2</b>
<b>2.2 Licor Negro.....</b>	<b>3</b>
<b>2.3 Lignina.....</b>	<b>4</b>
<b>2.4 Aplicações da Lignina.....</b>	<b>4</b>
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.1 Biomassa.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.2 Polpação.....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.3 Licor Negro.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2 Métodos.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.1 Caracterização da Biomassa.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.2 Caracterização da Polpa.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.3 Caracterização do Licor Negro.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.4 Avaliação do Processo de Extração da Lignina.....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.5 Caracterização da Lignina.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2.6 Estudo do Método de Extração da Lignina.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.7 Estudo da Purificação da Lignina.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.8 Análise de Carboidratos Presentes na Lignina.....</b>	<b>8</b>
<b>3.2.9 Produção e Avaliação da Nanolignina.....</b>	<b>8</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>16</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>17</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01.</b> Resultados da caracterização química da <i>Brachiaria</i> spp. Fonte: Autoral.....	9
<b>Tabela 02.</b> Resultados da caracterização química do licor negro soda. Fonte: Autoral.....	10
<b>Tabela 03.</b> Resultados da primeira leva de precipitações, com variação de temperatura. Fonte: Autoral.....	11
<b>Tabela 04.</b> Resultados da segunda leva de precipitações, com variação de temperatura. Fonte: Autoral.....	11
<b>Tabela 05.</b> Resultados da terceira leva de precipitações, com variação de pH. Fonte: Autoral.....	12

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01.</b> Unidades aromáticas precursoras da molécula de lignina. Fonte: Guimarães (2013).....	4
<b>Figura 02.</b> Fluxograma do processo de precipitação da lignina. Fonte: Autoral.....	7
<b>Figura 03.</b> Gráfico com os resultados da progressão de lavagens da lignina extraída na quarta leva, em condições de 60°C e pH 8, onde 0 é a lavagem pertencente ao processo e de 1 a 4 as lavagens adicionais. Fonte: Autoral.....	13
<b>Figura 04.</b> Curva de Varredura Espectral da nanolignina diluída em água deionizada em proporção de 1;10. Fonte: Autoral.....	14
<b>Figura 05.</b> Lignina antes do tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100 µm. Fonte: Autoral.....	14
<b>Figura 06.</b> Lignina antes do tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100 µm. Fonte: Autoral.....	15
<b>Figura 07.</b> Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x120, unidade de 500 µm. Fonte: Autoral.....	15
<b>Figura 08.</b> Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100 µm. Fonte: Autoral.....	15
<b>Figura 09.</b> Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x3,0 K, unidade de 30 µm. Fonte: Autoral.....	16



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel é um setor que está em constante crescimento e tem como principal matéria-prima a madeira. Contudo, outras fontes de biomassa de fibras não madeira também têm sido utilizadas como matéria-prima, são exemplos, bambu, bagaço, além de uma variedade de gramíneas (PANDE, ROY, 1996). A maioria das plantas utilizadas como biomassa não madeira são de rotação curta, o que contrapõe o uso de biomassa madeireira e seus longos ciclos de colheita. Além do aumento da preocupação com questões ambientais, as fibras de não madeiras se tornaram uma importante alternativa na produção de fibras do século XXI (ASHORI, 2006). Das quais podemos citar trapos têxteis, algodão, palha de cereais, caniços, gramíneas e bagaço de cana-de-açúcar (AZEEZ, 2018). Uma fonte de matéria-prima que vem chamando a atenção é a braquiária.

A braquiária é uma gramínea que se desenvolve bem em áreas tropicais e subtropicais. Uma vez que é classificada como planta C4, apresenta grande eficiência fotossintética, de modo que sua capacidade de transformar energia solar em biomassa é elevada, podendo alcançar até 20 toneladas de material seco por hectare por ano (RODRIGUES et al., 2021).

A aplicação mais comum para a braquiária é a pastagem, atendendo a alimentação do gado, e sendo uma cultura de cultivo bem estabelecido, bem como suas especificações. Ademais de pastagem para bois, essa gramínea apresenta outras aplicações, como fonte de alimento para rebanhos de ovinos, caprinos e bubalinos, ensilagem complementar à milho e sorgo, agente preventivo de erosão do solo, além de se adaptar muito bem em sistemas silvipastoris e agrossilvipastoris. Já em um viés biotecnológico, a braquiária possui estudos que indicam a possibilidade de sua aplicação em diversas áreas como produção de etanol, biometano e celulose (SILVA, FERRARI, 2012; RODRIGUES et al., 2021).

Uma aplicação da braquiária ainda não explorada é no processo de polpação pela indústria do setor de celulose e papel. Sendo este, um setor em constante crescimento e sempre há procura por novas tecnologias. Para utilização da braquiária, em termo de processamento físico-químico, é necessário realizar a individualização das fibras pela dissolução da lignina presente e de outros constituintes. Essa operação é chamada de polpação. Existem diferentes formas de polpação, as de base química e as de base física. Elas variam de acordo com o uso de energia mecânica e necessidade de ação química na separação das fibras, podendo ser totalmente química, totalmente física ou mistas, variando a intensidade de utilização de cada um desses fatores. A polpa produzida por via química apresenta fibras individualizadas não cortadas, ao contrário da polpa mecânica, além disso, a via química apresenta elevada remoção de componentes da madeira, como lignina e hemiceluloses, produzindo assim papéis mais resistentes (BAJPAI, 2018).

Para realizar a polpação química e obter a pasta celulósica, é realizado o cozimento. No cozimento se adiciona o licor branco, compostos geralmente por hidróxido de sódio. Nessa etapa, ocorre a separação das hemiceluloses, lignina e outros componentes presentes na biomassa, promovendo a separação das fibras de celulose, que é o objetivo desta etapa da polpação. Além da obtenção das fibras de celulose, é gerado como resíduo, o licor negro (BAJPAI, 2018).

As plantas de celulose e papel que utilizam a polpação kraft, já possuem uma etapa de recuperação de químicos, na qual o licor negro é concentrado e posteriormente queimado, com ou sem a adição de óleo ou gás natural, gerando o *smelt*, que solubilizado se transforma no licor verde. O qual é convertido para licor branco por meio de correção com hidróxido de cálcio proporcionando a regeneração da soda. O carbonato de cálcio gerado nessa etapa, é recuperado e tratado até a forma de hidróxido de cálcio, podendo ser reutilizado. Já o licor branco é corrigido para atingir os padrões de uso da empresa, e retornado à etapa inicial da polpação. Desse processo pode haver ainda a produção de energia, de *tall oil* e da terebintina. Além disso

há economia de reagentes, como resultado, a empresa garante um retorno financeiro e ainda uma destinação melhor a um resíduo, de potencial contaminante, que seria descartado (BIERMANN, 1996; ELLIOTT, 2022).

Segundo Weizhen, Gunnar e Hans (2014) e Foelkel (2016) mesmo com os avanços na indústria e a melhoria na técnica de recuperação ainda é possível que o gargalo gerado nesse processo seja minimizado. A geração de resíduos nas caldeiras e nos fornos de cal é um dos motivos da ocorrência deste gargalo. Uma forma de minimizar o problema, seria a redução da quantidade de sólidos presentes no processo. Dessa forma, a remoção de lignina seria um meio não só de auxiliar uma questão já existente, como também gerar novas fontes de renda para o setor, gerando a lignina, um produto de valor agregado, podendo reduzir o tamanho das caldeiras de recuperação e os custos com sua implementação e manutenção.

Um dos processos mais comuns dentre as empresas na precipitação de lignina é conhecido como LignoBoost, o mesmo pode ser aplicado em escala industrial ou laboratorial. Esse processo consiste em etapas de precipitação, filtração, ressuspensão, uma segunda filtração e a lavagem da lignina, para sua obtenção com elevada pureza, de modo a apresentar baixo conteúdo de minerais (WEIZHEN, GUNNAR, HANS, 2014).

Ao buscar na bibliografia informações sobre a lignina proveniente da polpação soda, não são encontrados muitos trabalhos, uma vez que o processo de polpação mais utilizado na indústria atualmente é o kraft. Os trabalhos encontrados que tratam da polpação soda em sua maioria são antigos, do período em que esse processo era mais comum em escala industrial, e focam muito na adição de antraquinona, prática que já caiu em desuso. Além disso, pela falta de conhecimento sobre a precipitação e aplicação da lignina, devido sua natureza instável, na época não havia estudos sobre sua caracterização e aplicações para além da queima para produção de energia.

Não obstante, existem agora novos estudos que abordam aplicações de maior valor agregado para a lignina, dentre eles está a produção de nanolignina. Esta que pode ser aplicada em produtos diversos tais como bio-adesivos, estabilizadores, aditivos para culturas, reforço de espuma fenólica, estabilização de emulsificantes, transporte de íons de prata ou nanopartículas de prata, além de possíveis aplicações na indústria farmacêutica na transmissão de medicamentos (LIEVONEN et al., 2016).

Considerando o exposto anteriormente, esta pesquisa se propôs a estudar o processo de precipitação, extração e purificação da lignina, para otimizar as condições de extração e purificação da lignina do licor negro proveniente da polpação CTMP (químio-termo-mecânica) da braquiária, além de caracterizá-la e produzir, a partir desta, nanolignina.

Para tal, é pretendido caracterizar a matéria prima, a polpa celulósica quanto ao conteúdo de lignina, o licor negro quanto ao teor de sólidos, pH e álcali residual, avaliar o processo de extração da lignina obtida do licor negro, estudar o método de extração da lignina avaliando temperatura e pH, estudar a etapa de purificação da lignina, caracterizar a lignina extraída quanto aos teores de lignina solúvel e insolúvel em ácido, e silicatos, analisar os carboidratos presentes na lignina quantitativamente, e finalmente produzir e avaliar a nanolignina.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

Ao buscar na bibliografia é notória a falta de informações sobre lignina soda. Uma vez que a polpação kraft é predominante na indústria, os materiais sobre extração e caracterização de lignina, são, em sua maioria, voltados para a lignina kraft.

### **2.1. Processos de Polpação**

O mercado florestal no país apresenta considerável contribuição para a economia. Segundo o relatório de 2021, publicado pela Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), a cadeia produtiva de árvores plantadas se encontra em 22º lugar em contribuição ao PIB nacional, e quando referida às atividades industriais, a colocação sobe para 5º lugar. O Brasil ocupa a posição de segundo maior produtor de celulose do mundo, com a soma de 21 milhões de toneladas de celulose, e 10,2 milhões de toneladas de papel, produzidos no ano de 2020, com destaque no aumento de 2,2% na produção de papeis com fins sanitários.

De acordo com Assumpção et al. (1988), dentre os processos químicos alcalinos mais comuns para a produção de polpa celulósica, destaca-se o processo kraft, também chamado de sulfato, e o processo soda. Ambos são muito similares, no entanto, o processo soda tem como principal reagente o hidróxido de sódio, enquanto o processo kraft usa o sulfeto de sódio e soda. Assumpção et al. (1988), Fraga, Silva Jr. e Gonçalves (2002) observam que a polpa resultante do processo soda é menos resistente do que a polpa gerada no processo sulfato, o que explicaria a opção de substituir o processo soda pelo kraft na indústria, mesmo com a geração de gases de odor característico, desagradável, e seu potencial poluidor. Essas questões já foram contornadas pelas plantas de celulose mais recentes, no entanto eram uma problemática na época da troca dos processos.

De acordo com Batista (2020), a sulfidez presente no licor branco influencia no processo de polpação de forma geral, no entanto, quando se trata do licor negro e da lignina não há alterações significativas, para além da presença de enxofre na lignina. Levando em consideração o fato de que a polpação kraft com 0% de adição de enxofre, equivale a polpação soda, é possível testar informações já consolidadas para a lignina kraft em estudo com a lignina soda. Sabe-se ainda que a polpação soda é mais aplicada para biomassas de tipo não madeira, logo o uso da mesma no presente trabalho não vai de encontro à tendência, tendo em vista o mercado de menor escala (WANG et al., 2020; JIAN et al., 2021).

O processo de polpação químio-termo-mecânico (CTMP) consiste em tratar previamente a madeira com licor branco de pH alcalino com elevada temperatura antes do processamento físico da biomassa para a produção de polpa. Esse tratamento visa facilitar a quebra da lignina na lamela média, já que torna mais fácil a extração de lignina por meio de sua suavização. Isso leva a formação de menos fibras rompidas, o que é uma característica do processo mecânico. Essa presença de fibras mais longas faz com que essa polpa seja mais indicada para aplicações que necessitam de mais resistência, a exemplo as embalagens. A desvantagem desse processo é a produção de polpa com baixa opacidade, no entanto a BCTMP (polpa CTMP com etapa de branqueamento), pode corrigir essa questão (STANKOVSKÁ et al., 2020).

## **2.2. Licor Negro**

O licor negro é um resíduo do processo de polpação química, constituído de compostos orgânicos e inorgânicos da biomassa lignocelulósica da qual foi originado, principalmente lignina, hemiceluloses, carboidratos e ácidos orgânicos, apresentando pH igual ou superior a 11, quando proveniente de processos alcalinos (NÚÑEZ et al., 2022). De acordo com Nali, Ribeiro e Hora (2016) a energia produzida pode ser utilizada pela própria planta de celulose como pode ter seu excedente comercializado pela companhia de energia da região. Essa prática é realizada em larga escala devido a seu viés econômico e sustentável, bandeira defendida pelas empresas do setor. Geralmente, as plantas já são adaptadas para essa prática, de modo que a proposição de novas aplicações deve ser mais atraente às empresas em termos de rentabilidade, pois mudanças no processo exigiriam investimentos em adaptações.

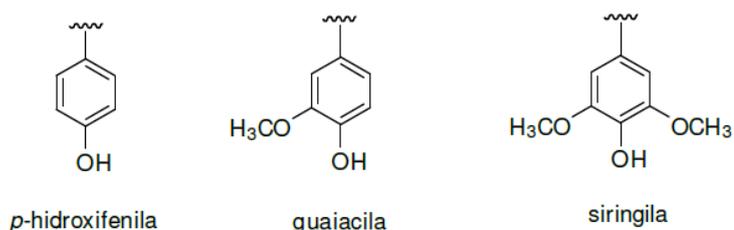
No entanto, com o avanço no campo da pesquisa científica, sabe-se que existem outras possíveis aplicações para a lignina, aplicações essas que apresentam o potencial de ser tão ou

até mais rentáveis do que a produção de energia. De modo que o investimento nessas atividades poderia colocar o setor de celulose e papel em outros mercados, gerando lucro não apenas de forma interna ao setor, como também o fazendo no mercado de peças automobilísticas, aditivos em concreto, corantes têxteis, pesticidas, baterias e produtos de cerâmica, além de aditivos para alimentos de animais e briquetes. Outras aplicações de maior rentabilidade como fibras de carbono, vanilina, aromáticos, carvão ativado e resinas fenólicas (NALI; RIBEIRO; HORA; 2016).

### 2.3. Lignina

A lignina é um material abundantemente encontrado na natureza, sendo o polímero aromático mais comum do planeta e o segundo biopolímero aromático terrestre mais encontrado na natureza. Ela é uma macromolécula polifenólica tridimensional, morfa, reticulada, que se encontra presente dentre 10 a 30% em peso de biomassa, sofrendo alguma variação entre gramíneas, coníferas e folhosas. Sua presença na estrutura celular da planta fornece rigidez e força para a parede celular, além de agir como material ligante entre as paredes de células vizinhas, mantendo a integridade estrutural da planta. É um dos constituintes principais da biomassa lignocelulósica, juntamente com a celulose e hemicelulose (ZAKZESKI et. al., 2010; WANG et. al., 2020).

A macromolécula de lignina pode ser dividida em três unidades formadoras distintas, estas se diferenciam por suas unidades aromáticas, que podem ser *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila, tal como apresenta a Figura 01. Em gramíneas, como é o caso da biomassa utilizada neste trabalho, estão presentes os três tipos de unidades citadas (GUIMARÃES, 2013).



**Figura 01.** Unidades aromáticas precursoras da molécula de lignina. Fonte: Guimarães (2013)

### 2.4. Aplicações da Lignina

Quanto às aplicações da lignina, na literatura podem ser encontrados estudos que trazem um avanço nesse aspecto, apresentando aplicações de alto valor agregado. Alguns exemplos destas são produção de carbono com destaque na produção de fibras de carbono, lignosulfonatos, material de reforço em compostos poliméricos ou copolímeros, poliuretanos, resina fenol-formaldeído a base de lignina epóxis, poliésteres, resinas fenólicas, poliamidas, formando matrizes poliméricas, antioxidantes, agente absorvente de raios UV, agente antimicrobiano, retardante de fogo em polímeros, impressão 3D, poliuretanos, uso de derivados da lignina na absorção de metais pesados, aplicações na forma de nanopartículas, biocombustíveis, ligantes, espessantes, carvão ativo, e ainda na substituição de alguns derivados de petróleo, mesmo que isso possa se tornar uma possibilidade viável apenas em momento de crise na indústria petrolífera (FOELKEL, 2016; SOUZA et. al., 2020; LIAO et. al., 2020; WANG et. al., 2020).

A lignina apresenta características particulares provenientes de sua origem, de modo que a lignina kraft e a lignina soda, por exemplo, serão mais apropriadas para aplicações

específicas, assim como as demais variedades de lignina. Dessa forma, segue destaque para aplicações que melhor se adequam a lignina soda, alvo desse trabalho.

Algumas das aplicações mais comuns para a lignina soda estão presentes na nutrição animal, resinas do tipo fenol, dispersantes e para a síntese de polímeros. Isso se deve principalmente à ausência de enxofre nesse tipo de lignina, e sua maior pureza em comparação com os lignosulfonatos (KOMURA, 2015; WANG et. al., 2020).

De acordo com Souza et. al. (2020), as possibilidades para os produtos de alto valor agregado à base de lignina técnica são muitas, principalmente devido à grandeza da indústria de celulose e papel, da qual a lignina pode ser obtida. No entanto, ainda existem diversas barreiras para a serem superadas para que a lignina venha a ser uma matéria prima estabelecida no mercado, o que leva as empresas a seguirem optando pela queima da lignina em prol da produção de energia, tanto para uso próprio, como para venda de excedentes.

Um dos principais obstáculos que impedem a lignina de ser mais aplicada é a grande variabilidade de tamanho e estrutura de suas moléculas, de modo que Hussin et al. (2022) propõem que a produção de nanolignina e sua posterior aplicação é o caminho para tornar a mesma mais aplicável.

Além disso, ao estar na escala de nano molécula (menor que 100 nm), a nanolignina adquire propriedades físico-químicas que não possui em escala macro. Dessa forma, a mesma pode ser aplicada de diversas formas, a exemplo absorção de raios ultravioletas em diversos produtos, embalagens, retardante de fogo, hibridação de nanocomponentes, dispositivos de armazenamento de energia, agente antimicrobiano e antioxidante, sistema de distribuição de medicamentos, aplicações agrícolas, proteção contra a corrosão de metais, aplicações ambientais na absorção de metais pesados e barreira de proteção para madeira (HUSSIN et al., 2022).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Biomassa**

A *Brachiaria* sp. utilizada no presente trabalho, é proveniente de um plantio comercial localizado no Estado de Minas Gerais.

##### **3.1.2. Polpação**

A polpa foi produzida pelo processo de polpação químio-termo-mecânico, seguindo o processo otimizado de polpação soda já realizado no laboratório.

Este, que se deu da seguinte maneira, inicialmente foi feita a vaporização da biomassa, nesse caso a braquiária, em autoclave à 1 atm por 15 min. Essa etapa permite que o oxigênio presente na biomassa seja substituído por água, de modo a facilitar a entrada de licor branco na fase de cozimento. Seguida da adição do licor branco, composto de soda e água, de modo que a soda estivesse em concentração de 24%. O licor branco foi aquecido à 95°C, e após ter sido adicionado na biomassa foi levado ao banho maria, a temperatura foi mantida por 1 hora.

Ao ter sido removido do banho, foi feita a separação da biomassa e do, agora, licor negro, isso foi feito com auxílio de uma peneira. O licor foi então reservado em um recipiente. Enquanto a biomassa foi levada ao desagregador, seguida do refinador. Ao fim dessas etapas a polpa foi lavada, para que a soda restante fosse removida, e levada ao depurador para que fosse feita a seleção de tamanho das fibras. O material foi então centrifugado em sacos de tecido para

a remoção de água, e por fim levado ao despastilhador para que se desfizessem os grumos de polpa.

### **3.1.3. Licor Negro**

O licor negro recuperado do processo de polpação, como descrito anteriormente, foi concentrado em estufa com circulação de ar a 105 °C até obter o teor de sólido de 45% (m/m).

## **3.2. Métodos**

### **3.2.1. Caracterização da Biomassa**

A biomassa foi caracterizada quanto aos teores de extrativos totais conforme a norma Tappi T 264 cm-07. Esse processo consistiu em duas etapas: 1) remoção de extrativos solúveis em acetona e 2) extrativos solúveis em água quente.

Para os teores de lignina solúvel e insolúvel, utilizaram-se as normas Tappi T 222 om-02 e Tappi UM 250.

Para a caracterização quanto ao teor de minerais, foi utilizada a norma Tappi T211 om-02.

Para a caracterização quanto aos teores de carboidratos totais por determinação de pentosanas, foi usada a norma Tappi T223 cm-84.

### **3.2.2. Caracterização da Polpa**

A polpa foi caracterizada quanto ao número kappa utilizando a norma Tappi T 236 om-99, para a mensuração de lignina residual presente na mesma.

### **3.2.3. Caracterização do Licor Negro**

O licor negro foi caracterizado quanto aos teores de álcali residual utilizando a norma Tappi T625 cm-85 e teor de sólidos por método gravimétrico.

Quanto ao teor de sólidos, 10 g do licor foram colocadas, em duplicata, em cadinhos de porcelana de massa conhecida e levadas a estufa a 105 °C por 12 horas. Posteriormente os cadinhos foram levados por 30 min ao dessecador e pesados. Com essas informações foi obtido o teor de sólidos presente no licor, em porcentagem.

### **3.2.4. Avaliação do Processo de Extração da Lignina**

Para o processo de precipitação da lignina foi utilizado licor negro com concentração a um teor de sólidos de 45%. A precipitação da lignina do licor foi realizada em um reator Parr, no qual foi possível controlar temperatura, agitação em rotações por minuto (rpm), e a injeção de gás CO<sub>2</sub>, além da coleta de amostras para a mensuração do pH. O pH inicial foi 14.

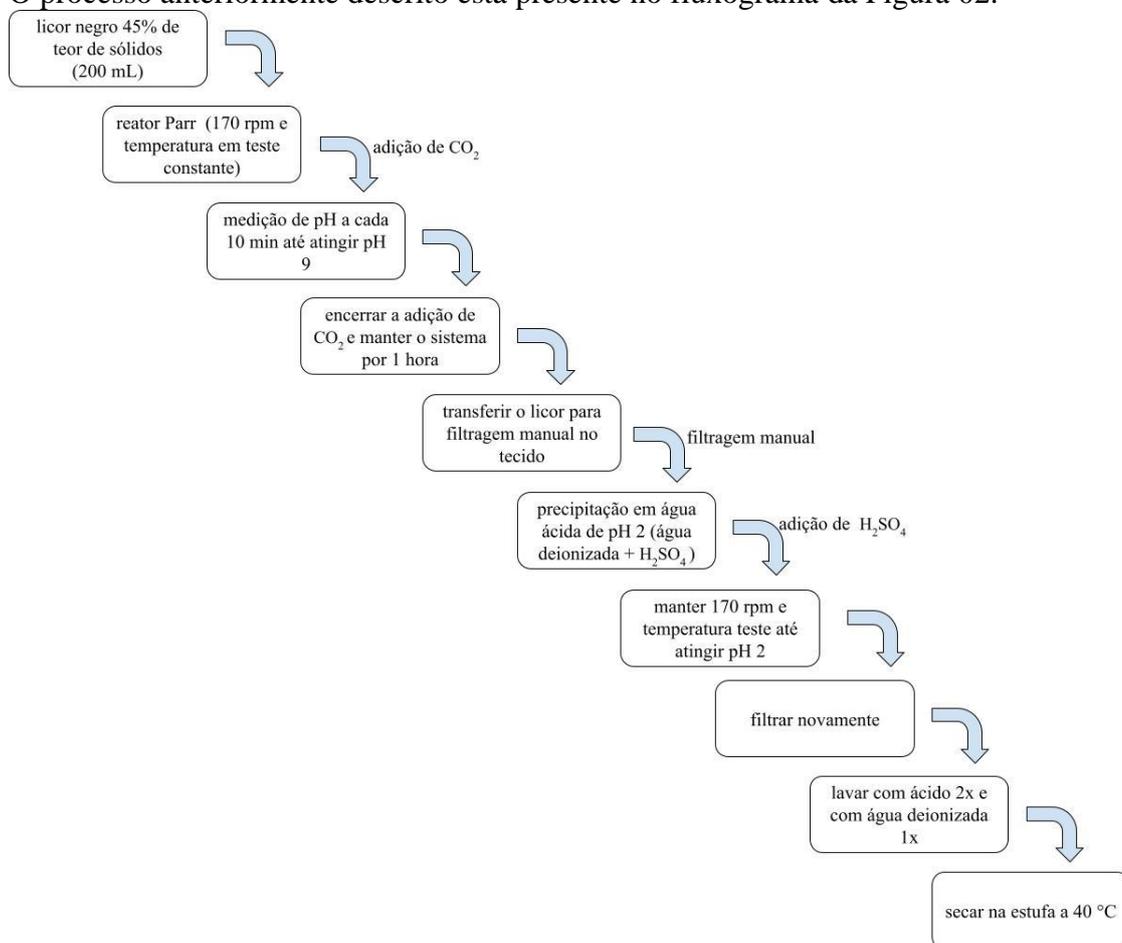
Mantendo as rotações em 170 rpm, esperou-se que fosse atingida a temperatura em teste, e que a mesma se mantivesse constante. Nesse momento era dado início a adição de CO<sub>2</sub>. A coleta de amostras e medição de pH foi realizada a cada 10 min, até que o pH foi reduzido para pH 9, onde ocorre a precipitação da lignina. Nesse momento era encerrada a adição de CO<sub>2</sub>, mantendo o sistema por 1 hora. Foram testadas, inicialmente, as temperaturas de 70 °C, 80 °C e 90°C, ao longo do estudo foi feita a adição da temperatura de 60 °C.

O licor em pH 9 foi removido do reator, filtrado manualmente em um tecido. O material retido foi reprecipitado em uma solução de água acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 2 e na mesma, temperatura utilizada na reação no reator. Com a agitação de 170 rpm foi feita a adição de ácido

sulfúrico concentrado, gota a gota, até atingir o pH 2, onde ocorre a solubilização dos minerais presentes no licor.

Realizou-se então nova filtração, seguida de mais duas lavagens do material com a solução de água ácida na temperatura em avaliada no reator Parr. Nesta etapa, o material recuperado na filtração foi recolhido, posto em um almofariz de porcelana e levado para estufa à 40 °C, para remover a umidade. Após seca, a lignina foi macerada com pistilo, peneirada e armazenada em temperatura ambiente.

O processo anteriormente descrito está presente no fluxograma da Figura 02.



**Figura 02.** Fluxograma do processo de precipitação da lignina. Fonte: Autoral.

### 3.2.5. Caracterização da Lignina

Para verificar a pureza da lignina precipitada, realizou-se a análise de lignina solúvel, insolúvel e silicatos, seguindo o mesmo procedimento para todas as variações de temperatura na etapa anterior.

A determinação da pureza tem início com a hidrólise ácida da lignina. Para tal, em banho maria a 30 °C, usou uma solução de ácido sulfúrico 72% a 30 °C. Pesou-se exatamente  $0,3 \pm 0,0005$  g de lignina a.s. em tubos de ensaio de vidro. Foi feita a adição de 3 ml da solução ácida em cada amostra. Esses tubos foram levados ao banho maria durante 1 hora, com homogeneização em intervalo de 3 min com bastão de vidro. O material então foi lavado com 84 mL de água deionizada, de modo a ser transferido todo o conteúdo dos tubos para frascos de penicilina, para as respectivas amostras. Estes foram fechados e lacrados com tampa de borracha e lacre metálico.

Os frascos de penicilina lacrados foram autoclavados por 1 hora à 118°C e 27 psi. Em seguida, a mistura foi lavada com água quente (cerca de 200 mL) e filtrada com o auxílio de uma bomba de vácuo. A fração líquida desse processo foi recuperada para a análise de lignina solúvel, enquanto a fração sólida retida no filtro (previamente secos a 105 °C e pesados) foi utilizada para a determinação de silicatos e lignina insolúvel.

Os filtros, juntamente com a fração sólida foram colocados em cadinhos de porcelana cauterizados, de peso conhecido, e levados para a estufa a 105°C por 12h, registrando-se posteriormente a massa seca.

Para determinar o teor de silicatos, e assim saber a quantidade de lignina insolúvel, por diferença de massa, os cadinhos foram levados para a mufla a 575°C ± 25°C. Depois, esses cadinhos retornaram à estufa e ao dessecador, como descrito anteriormente, e foram novamente pesados, obtendo-se assim a massa de silicatos, que subtraída da massa encontrada anteriormente, gera o valor de lignina insolúvel.

Para a lignina solúvel, o filtrado foi transferido para balões volumétricos de 250 mL e avolumado. Em seguida o mesmo foi diluído em balões volumétricos de 100 mL, na proporção de 1 para 10, de filtrado e água deionizada, respectivamente. A diluição então foi posta em uma cubeta de quartzo e levada ao espectrofotômetro.

### **3.2.6. Estudo do Método de Extração da Lignina**

O processo de extração da lignina se deu pela variação da temperatura de precipitação em reator Parr. As temperaturas avaliadas foram 60 °C, 70°C, 80°C e 90°C.

Além da temperatura, avaliou o processo de acidificação com CO<sub>2</sub>, variando o pH de 8, 9 e 10 na temperatura de reação de 60 °C.

### **3.2.7. Estudo da Purificação da Lignina**

Para o estudo da purificação da lignina foram avaliadas variações no número de lavagens após a precipitação. As lavagens adicionais seguiram os mesmos parâmetros da lavagem pertencente ao processo de precipitação. Isto é, a lignina foi reprecipitada e lavada com água acidificada (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à temperatura de 60 °C, duas vezes, seguida de uma lavagem com água. Foram realizadas quatro lavagens extras, somando um total de cinco lavagens.

### **3.2.8. Análise de Carboidratos Presentes na Lignina**

Para os carboidratos presentes na lignina, considerou-se que havia presença apenas de hemicelulose e celulose, dessa forma com a análise de pentosanas foi possível verificar os teores de hemiceluloses. A análise foi realizada assim como a análise de pentosanas realizada na caracterização da biomassa.

Logo, por meio da titulação indireta de pentosanas realizada na análise, foram quantificadas as hemiceluloses, de modo a quantificar os carboidratos totais.

### **3.2.9. Produção e Avaliação da Nanolignina**

Para o preparo de nanolignina foi utilizado o método de obtenção de nanolignina em solução aquosa de etanol proposto por Sipponen et al (2018). Essa metodologia consistiu em diluir 3 g/L de lignina a.s. em álcool etílico com concentração de 70%, com o uso de agitador magnético para homogeneizar a solução, devendo ser feita a adição de água deionizada suficiente para que a concentração da mistura seja de 13% de álcool.

Em seu trabalho, Sipponen et al. (2018) perceberam que a adição rápida de água gerava melhores resultados que a adição de água gota a gota, desse modo, a adição rápida foi empregada no experimento.

Para a caracterização do material obtido, o mesmo foi diluído em água até a concentração de 0,5 g/L de lignina, e a solução foi levada ao espectrofotômetro para a obtenção da curva de varredura espectral. Além disso, uma amostra da lignina antes e depois do tratamento foram levadas ao MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para a verificação do tamanho das partículas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A braquiária foi caracterizada quimicamente quanto ao teor de cinzas, extrativos, lignina e carboidratos (Tabela 01). Essa biomassa apresenta cerca de 18,5% de lignina, concentração de acordo com os dados encontrados na literatura. Rodrigues et al. (2021) encontraram 18,8% de lignina total ao analisar a composição química da *Brachiaria brizantha* em seu trabalho. Após a caracterização química da braquiária, foi percebido que a mesma é representativa, uma vez que suas características estão em consonância com o esperado para essa biomassa.

**Tabela 01.** Resultados da caracterização química da *Brachiaria* spp. Fonte: Autoral.

Parâmetro	Porcentagem (%)
Cinzas	3,5
Extrativos Totais	20,4
Lignina Insolúvel	16,3
Lignina Solúvel	2,2
Lignina Total	18,5
Glicanas (carboidratos)	41,1
Xilanas (carboidratos)	18,2
Arabinanas (carboidratos)	2,2
Galactanas (carboidratos)	0,8
Mananas (carboidratos)	0,2

A celulose e hemiceluloses são polímeros que interagem com a lignina, reduzindo interações entre diferentes moléculas de celulose, de modo que há uma queda de rendimento durante processos, tais como a produção de etanol e de polpa celulósica. Dessa forma, para essas finalidades é interessante que o conteúdo desses componentes seja mais baixo nesses campos (RODRIGUES et al. 2021).

Com a biomassa caracterizada, foi produzido polpa pelo processo de polpação químio-termo-mecânico. Essa polpa foi caracterizada apenas quanto ao número kappa, onde cerca de 6,54% de lignina estava presente. Devido não ser a finalidade da pesquisa outras caracterizações não foram realizadas para a polpa, além da quantificação do rendimento, alcançando valor de 53,5% de rendimento de polpa.

De acordo com o balanço dessa polpa, ficaram 1,21% de lignina proveniente da biomassa retida na polpa celulósica, sendo que o restante da composição da lignina está no licor negro, que é a matéria-prima para este trabalho. O licor negro foi caracterizado quimicamente, os resultados são apresentados na Tabela 02.

**Tabela 02.** Resultados da caracterização química do licor negro. Fonte: Autoral.

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultados</b>
pH	12,73
Álcali Residual (AER) (g/L)	5,48
Sólidos (%)	2,75
Sólidos Orgânicos (%)	44,86
Sólidos Inorgânicos (%)	55,13
Razão Orgânicos/Inorgânicos	0,81

As características do licor negro dependem de diversos fatores, dentre eles a biomassa utilizada no processo de polpação, o método de polpação, o uso ou não de aditivos no processo e as condições em que se realiza a polpação. No entanto, existem características comuns a todos os licores negros, todos são soluções aquosas alcalinas, com elevada quantidade de material orgânico, apresentando viscosidade e coloração escura (POLA et al., 2022).

De acordo com Pola et al. (2022), a composição do licor apresenta como principais orgânicos a saponina, lignina, polissacarídeos, fenólicos e ácidos carboxílicos. Para os compostos inorgânicos, estão presentes os químicos da polpação, nesse caso, a soda. O conteúdo de sólidos do licor negro após a polpação contém cerca de 15%. A composição típica elemental do licor negro é de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O), sódio (Na), potássio (K) e cloro (Cl), no caso da polpação kraft há também a presença de enxofre (S). Essas informações corroboram para os resultados encontrados na Tabela 02.

Um dos valores de destaque encontrados na caracterização do licor foi o AER, ou seja, a quantidade de álcali residual encontrado no licor. Esse valor é muito importante na indústria de celulose, uma vez que quanto maior este teor, maior a quantidade de precipitados presentes, o que pode provocar o encrostamento e conseqüente entupimento das tubulações onde há o bombeamento de licor negro nas fábricas de celulose, causando prejuízos a mesma. Esse valor deve girar em torno de 5 a 8 g/L, de modo que o valor de 5,48g/L encontrado está dentro da faixa ótima.

Após a caracterização do licor, este foi concentrado em estufa a 105 °C até obter um teor de sólidos de 45%. No processo de padronizar o teor de sólidos, foram observadas algumas dificuldades para concentrar o licor. Seu teor de sólidos inicial era de 2,75% (Tabela 02), de modo que era necessária a remoção de água do mesmo, até que atingisse o teor adequado de sólidos. Uma das dificuldades observadas, foi a formação de espuma e um acréscimo inicial no volume conforme a elevação da temperatura, por observação, acredita-se que essa espuma se deva à característica de formação da saponina.

Durante a análise da lignina obtida, observou-se que não houve continuidade entre os parâmetros analisados nas três condições de temperatura, como observado na Tabela 03. Em temperatura de 70°C durante o processo de precipitação, a quantidade de silicatos foi menor que nas temperaturas de 80°C e 90°C, no entanto, a quantidade de silicatos na temperatura de 80°C foi maior que na temperatura de 90°C. Ao analisar os resultados para lignina solúvel, em 70°C a quantidade é maior que em 80°C, que por sua vez é menor do que em 70°C e 80°C. Já para a lignina insolúvel e para a lignina total, havia mais lignina na temperatura de 70°C, e menos nas temperaturas de 80°C e 90°C, que entre si, não apresentavam muita diferença quantitativa.

**Tabela 03.** Resultados da primeira leva de precipitações, com variação de temperatura. Fonte: Autoral.

<b>Amostra</b>	<b>Silicatos (%)</b>	<b>Lignina Solúvel (%)</b>	<b>Lignina Insolúvel (%)</b>	<b>Lignina Total (%)</b>	<b>Carboidratos (%)</b>
70°C	15,86	1,10	61,20	62,30	21,83
80°C	40,85	1,01	48,85	49,86	9,29
90°C	27,08	1,72	47,10	48,82	24,29

Foi observado durante o processo que o material precipitado em temperatura de 80°C apresentava uma textura mais arenosa do que os demais. Essa característica foi atribuída à elevada quantidade de silicatos observada nessa precipitação.

Lamérand et al. (2020) afirmam que minerais secundários, assim como silicatos precipitam em elevado pH, logo foi proposto que devido ao pH muito básico do licor negro no início do processo, pH 14 após a concentração, haveria então a presença dos silicatos precipitados. No entanto, durante o experimento e a realização de novas precipitações, percebeu-se que a quantidade de silicatos excedia a quantidade presente na biomassa. Então, a presença muito elevada de silicatos foi atribuída à contaminação durante processo, principalmente pela entrada de contaminante, como por exemplo, areia junto da biomassa no processo de polpação, essa que se manteve presente no licor negro.

A falta de padrão nos dados foi atribuída ao uso de licores concentrados, produzidos em diferentes lotes. Essa falta de padrão pode ser vista na grande variação de silicatos e carboidratos nas três temperaturas testadas. Uma vez que foi observado que a braquiária utilizada nas polpações apresentava diferentes proporções de folhas e colmo, não tendo uma homogeneidade, como consequência, as características do licor apresentaram variações em cada polpação. Desse modo decidiu-se concentrar uma quantidade maior de licor e obter uma amostra única para este estudo, de modo que a composição seja a mesma para cada batelada de lignina precipitada, uma vez que poderiam ser feitas todas as variações e repetições, caso necessário, para cada etapa do experimento.

Levando em conta as observações realizadas até essa etapa do processo, foram realizadas novas precipitações para as temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C, isto é, repetindo as precipitações anteriores, evitando assim, a variação na composição do licor usados nos experimentos. A Tabela 04 apresenta a composição química da lignina precipitada nesse novo estudo de precipitação, oriundo desse lote de licor concentrado. Nessa etapa já é possível observar a presença de um comportamento mais claro em relação à variação de temperatura. Nela, foi possível verificar que a temperatura mais favorável para a precipitação da lignina foi a de 60°C.

**Tabela 04.** Resultados da segunda leva de precipitações, com variação de temperatura. Fonte: Autoral.

<b>Amostra</b>	<b>Silicatos (%)</b>	<b>Lignina Solúvel (%)</b>	<b>Lignina Insolúvel (%)</b>	<b>Lignina Total (%)</b>	<b>Carboidratos (%)</b>
60°C	71,18	0,47	19,05	19,52	9,30
70°C	77,63	0,21	16,55	16,76	5,61
80°C	74,01	0,27	17,93	18,20	7,78

90°C	69,60	0,40	18,33	18,73	11,66
------	-------	------	-------	-------	-------

A quantidade de lignina solúvel se apresenta muito baixa, no entanto, de acordo com Batista (2020) a lignina soda apresenta baixos níveis de lignina solúvel, o que corrobora com os valores encontrados ao longo do experimento. Além disso, Gomes et al. (2015) encontraram em seu estudo, para as duas amostras de gramíneas presentes, valores de 0,8 e 0,7 na relação S/G, indicando maior quantidade de lignina do tipo guaiacil, que é insolúvel em ácido. O que seria outra justificativa para a presença de baixo teor de lignina solúvel encontrada nesse estudo. Ou seja, tanto o método de polpação quanto a biomassa corroboram para os valores de lignina solúvel encontrados.

Considerando a redução dos silicatos, a condição mais favorável foi a de 90°C, no entanto a condição de 60°C não apresenta uma quantidade muito superior. O pH inicial do licor favorece a precipitação dos silicatos, o que reafirma a necessidade de limpeza da biomassa antes da polpação. Uma possível manobra para evitar esse problema seria a adição de etapa de limpeza da biomassa previamente à sua pesagem e vaporização. Considerando que o contaminante é areia, adicionar uma fase de peneiragem seria suficiente.

Ao contrário dos resultados obtidos na etapa anterior, esse experimento apresentou resultados próximos, e com um comportamento perceptível. Desse modo que, para a testagem de variação de pH, foi adotada a temperatura de 60°C.

A Tabela 05 apresenta os resultados da análise da lignina precipitada nas condições de 60°C de temperatura e as variações de pH 8, 9 e 10.

**Tabela 05.** Resultados da terceira leva de precipitações, com variação de pH. Fonte: Autoral.

Amostra	Silicatos (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina Total (%)	Carboidratos (%)
pH 8	21,57	1,32	51,20	52,52	25,92
pH 9	27,53	1,23	43,50	44,73	27,74
pH 10	25,40	1,21	38,33	39,55	35,05

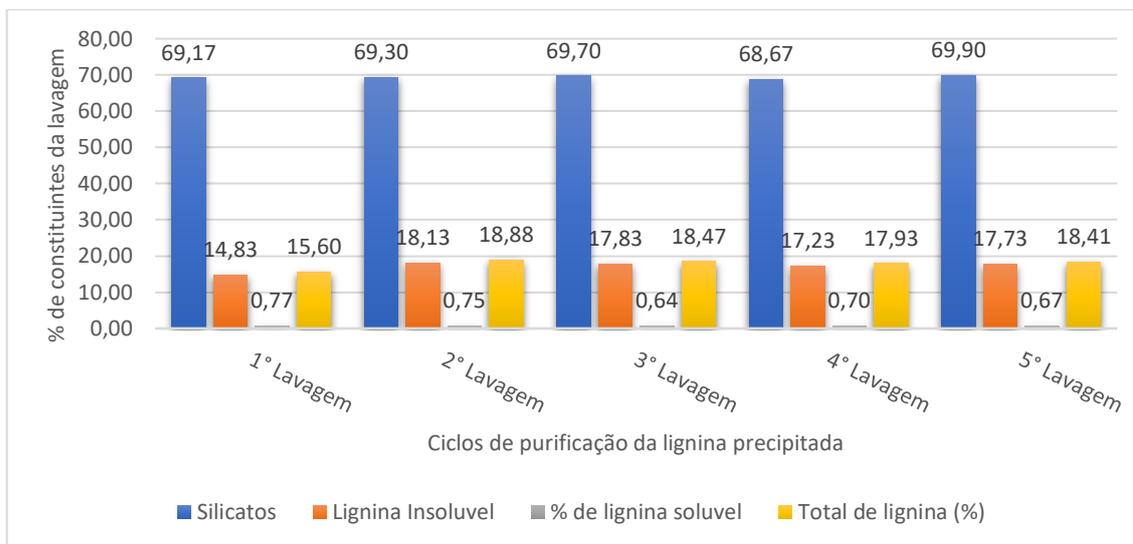
Os valores observados na Tabela 05 indicam que em pH 8, tanto a lignina solúvel quanto a lignina insolúvel apresentaram quantidades maiores, com decréscimo conforme o aumento do pH. Em pH 8 também se obteve a menor quantidade de silicatos, mesmo que seu comportamento não tenha apresentado continuidade nos pHs 9 e 10, tendo maior presença de silicatos em pH 9.

É possível afirmar que o balanço de massa não fecha devido a presença de contaminantes no licor, principalmente areia, tais contaminantes não foram quantificados nessa pesquisa, logo a concentração inicial do licor não é realmente conhecida, o que gera essa disparidade nas porcentagens finais.

Verificando os resultados encontrados para as variações do pH, observou-se que apesar de a literatura apontar uso de pH em torno de 9 e 10 no processo LignoBoost, com valores respectivos de lignina total de 44,73% e 39,55%. Foi percebido que em pH 8 a precipitação foi mais eficiente, com valor de lignina total de 52,52% (TOMANI, 2010). O que indica que a combinação de temperatura de 60°C e pH 8 seriam as melhores condições de precipitação.

Dessa forma, essas foram as condições em que se testou o número de lavagens da lignina. Era esperado que o aumento no número de lavagens reduzisse a quantidade de minerais solúveis em ácido presente na lignina, o que seria percebido no aumento percentual da lignina

solúvel. Os resultados, apresentados na Figura 03, não comprovaram o comportamento esperado.



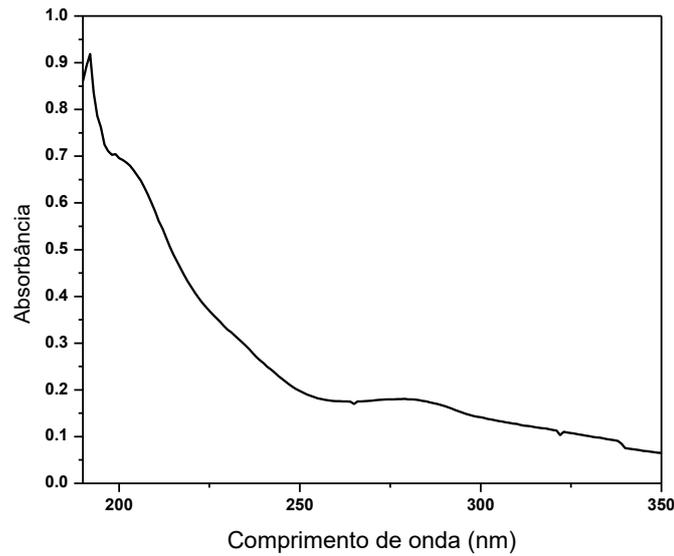
**Figura 03.** Resultados da porcentagem de silicatos, lignina insolúvel, lignina solúvel e total de lignina da progressão de lavagens da lignina extraída na quarta leva, em condições de 60°C e pH 8, onde 0 é a lavagem pertencente ao processo e de 1 a 4 as lavagens adicionais. Fonte: Autoral.

Observando os valores obtidos para lignina solúvel, não é perceptível um comportamento crescente ou decrescente de acordo com a progressão das lavagens, esperava-se que com mais lavagens aumentaria percentualmente a quantidade de lignina solúvel, uma vez que a lavagem remove os minerais solúveis em ácido. No entanto, o teor de lignina insolúvel foi maior com mais lavagens do que apenas a inerente ao processo, tendo melhor resultado nas amostras 1 e 2, respectivamente.

Como não houve diferença nas concentrações de lignina durante as lavagens, provavelmente devido a contaminantes, espera-se que à medida que se adicionassem as lavagens, a lignina seja mais pura, a amostra 4 foi utilizada para a quantificação de carboidratos. Ao realizar a análise de pentosanas nessa amostra, que já havia passado por um total de 5 lavagens, não foi detectada a presença de hemiceluloses.

Após o estudo de processo, foi realizada a produção de nanolignina, seguida da produção da curva de varredura espectral, presente na Figura 04. Nela é possível observar que a nanolignina possui valor em torno de 0,93 de absorbância máxima, que é relativamente menor que o valor de 4,0 de absorbância máxima encontrado por Sipponen et al. (2018). Isso pode ocorrer devido à necessidade de diluição da amostra em água deionizada, proporção de 1:10, para a realização da análise, enquanto no trabalho original essa diluição não foi realizada. Além disso, é importante destacar que a lignina utilizada no presente estudo e no estudo de referência, era proveniente de diferentes matérias primas.

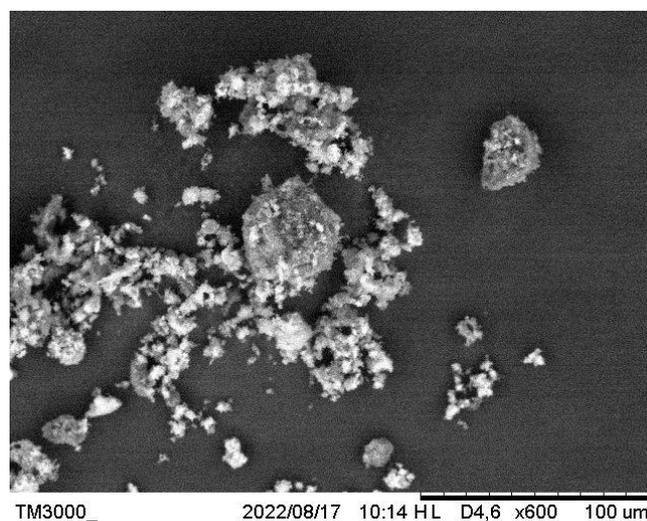
Outra questão observada em comparação com o estudo de Sipponen et al. (2018) foi a faixa de comprimento de onda em nm encontrada. No presente estudo, o pico de absorbância ocorre pouco antes dos 200 nm, enquanto no estudo em comparação tal pico ocorre pouco depois dos 200 nm. Novamente, essa diferença foi atribuída a diferença na lignina utilizada como matéria prima para a produção de nanolignina.



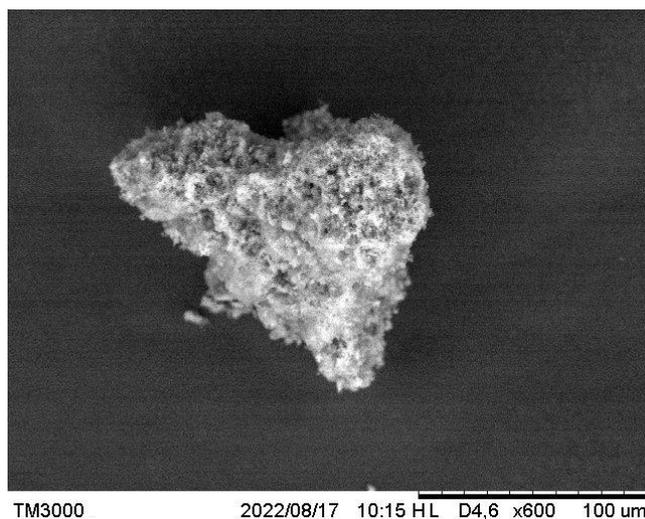
**Figura 04.** Curva de Varredura Espectral da nanolignina diluída em água deionizada em proporção de 1;10. Fonte: Autoral.

A faixa de comprimento de onda em que se encontram os valores de absorbância dessa nanolignina, são um indicativo de que esse material poderia ser aplicado como barreira UV em uma variedade de produtos. Inclusive, por se tratar de uma lignina livre de enxofre, sua aplicação seria benvidas em cosméticos e filtros solares.

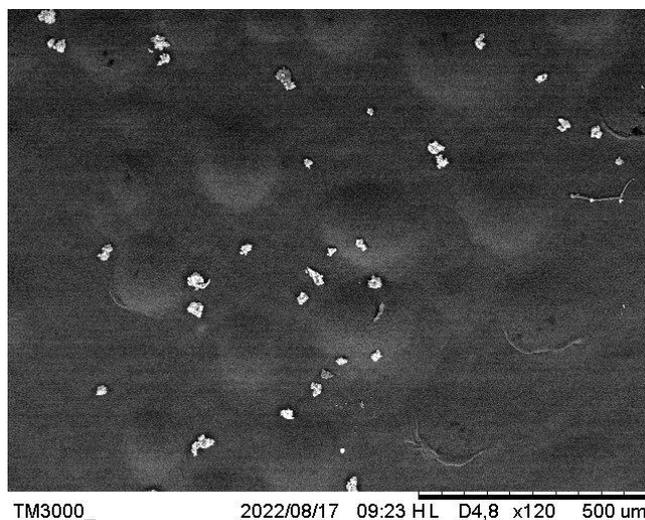
Na comparação entre o tamanho das partículas presentes na lignina antes e após o tratamento, é possível perceber que apesar de a lignina pré-tratamento já apresentar o formato de coloides na escala do micrometro ( $\mu\text{m}$ ), há uma agregação muito maior entre essas partículas, formando aglomerados de tamanho consideravelmente maior. Já para as partículas após o tratamento, há menor junção entre os coloides de lignina (comparação dos tamanhos fica mais bem ilustrada nas Figuras 05, 06, 07, 08 e 09). Esses resultados corroboram com o que foi percebido por Sipponen et al. (2018). Além disso, a nanolignina pós tratamento apresentava mais uniformidade em relação ao tamanho dos agregados.



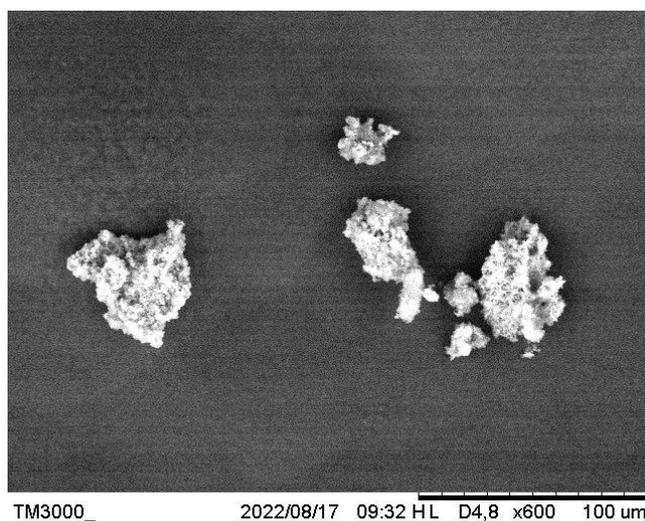
**Figura 05.** Lignina antes do tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100  $\mu\text{m}$ . Fonte: Autoral.



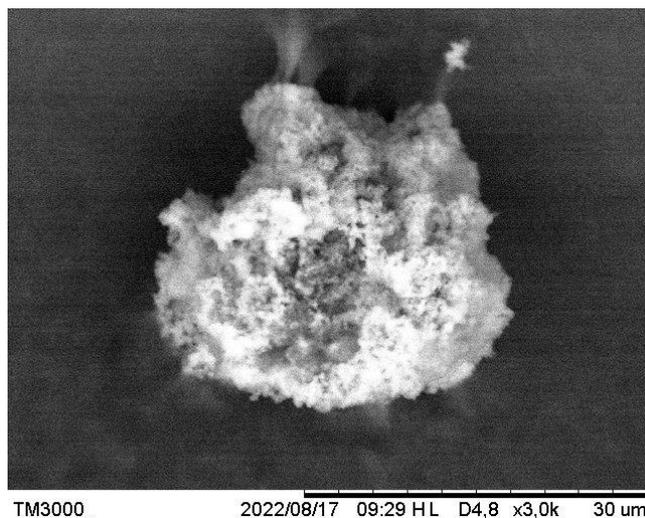
**Figura 06.** Lignina antes do tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100  $\mu\text{m}$ . Fonte: Autoral.



**Figura 07.** Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x120, unidade de 500  $\mu\text{m}$ . Fonte: Autoral.



**Figura 08.** Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x600, unidade de 100  $\mu\text{m}$ . Fonte: Autoral.



**Figura 09.** Nanolignina após o tratamento de solução aquosa de etanol, com aumento de x3,0 K, unidade de 30  $\mu\text{m}$ . Fonte: Autoral.

Em seu trabalho Lourencon et al. (2020) utilizaram acetona na produção de suas partículas de nanolignina, de modo que há a possibilidade de utilização da acetona na solução inicial para promover maior desagregação da lignina, de modo a melhorar as características da nanolignina produzida. No entanto, as proporções de álcool etílico, acetona e água deionizada deveriam ser pesquisadas.

## 5. CONCLUSÕES

A braquiária utilizada no estudo apresenta representatividade em relação ao padrão encontrado para a espécie, de modo que pode ser comparável ao encontrado nesse e em outros estudos, podendo ser aplicado para outras biomassas de braquiária.

Para o processo de extração da lignina, foram encontradas condições em que esta apresentou as melhores características, essas condições foram então aplicadas na otimização do método. Posteriormente, o método de extração foi otimizado e concluiu-se que as melhores condições para a precipitação foi a temperatura de 60 °C e pH 8. A purificação da lignina não teve resultados conclusivos após as 4 lavagens com água ácida adicionais, devido a presença de contaminante areia, que é insolúvel em ácido.

A pureza da lignina observada na melhor condição de teste, ou seja 60 °C e pH 8 foi de 52,52% de lignina total. O valor não foi tão elevado quanto o esperado devido a expressiva quantidade de silicatos presentes na amostra utilizada no estudo.

A pesquisa se propunha a estudar as condições de extração e purificação da lignina do licor negro proveniente da polpação soda da braquiária. Considerando o exposto nesse trabalho conclui-se que é possível a obtenção de uma lignina mais pura, no entanto, devido a contaminação por areia da biomassa, há espaço para a melhoria contínua desse processo.

Foi possível a produção de nanolignina de aglomerados de 30  $\mu\text{m}$ , esse trabalho corrobora para a ideia de que é possível obter produtos de maior valor agregado, tendo a lignina como matéria-prima. No entanto, ainda há espaço para melhorias na produção, trazendo mais atratividade de mercado à mesma.

## 6. REPEFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHORI, A. Nonwood Fibers. A Potential Source of Raw Material in Papermaking. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**. Irã. v. 45, n. 10, p. 1133 – 1136. 2006.

ASSUMPCÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: SENAI; IPT, 1988. v. 1, cap. 6, p. 169 – 319.

AZEEZ, M. A. Pulping of Non-Woody Biomass. In: KAZI, S. N. **Pulp and Paper Processing**. London. 2018. p. 55 – 86.

BAJPAI, P. Pulping Fundamentals. In: BAJPAI, P. Biermann's Handbook of **Pulp and Paper**: Raw Material and Pulp Making. Holanda: Elsevier; 3ª edição, 2018. v. 1, cap, 12, p. 295 – 351.

BATISTA, A. C. G. **Influência da Sulfidez Sobre a Qualidade da Lignina Kraft Recuperada**, 2020, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, 2020.

BIERMANN, C. J. Pulping Fundamentals. In: BIERMANN, C. J. Handbook of **Pulping and Papermaking**; 2ª edição, 1996. cap, 4, p. 101 – 122.

ELLIOTT, A. MAHMOOD, T. KAMAL, ABU. Boiler ash utilization in the Canadian pulp and paper industry. **Jornal of Environmental Management**. v. 319, p. 1 – 14. 2022.

IBÁ – INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório 2021**. São Paulo: IBA, 2022.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. In: FOELKEL, C. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. E-book. 2012. Revisado em 2016. cap, 29. p. 1 – 270. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>. Acesso em: 07 de julho de 2022.

FRAGA, D. G.; SILVA JR, F. G.; GONÇALEZ, J. C. Avaliação da polpa soda de *Pinus taeda* com adição de antraquinona. In: Congresso Iberoamericano de Investigacion em Celulose y Papel, 1., 2002, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: USP, Escola Politécnica, 2002.

GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. L.; BURNET, A.; BATALHA, L. A. R.; SANTOS, F. A.; DEMUNER, I. F. Thorough Characterization of Brazilian New Generation of Eucalypt Clones and Grass for Pulp Production. **International Jornal of Forestry Research**. v. 2015, p. 1 – 10. 2015.

GUIMARÃES, C. de C. J. **Determinação da Relação Siringila/Guaiacila de Lignina de *Eucalyptus spp.* por Pirólise Analítica**. 2013. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.

HUSSIN, M. H.; APPATURI, J. N.; POH, N. E.; LATIF, N. H. A.; BROSE, N.; DEVIN, I. Z.; VAHABI, H.; SYAMANI, F. A.; FATRIASARI, W.; SOLIHAT, N. N.; KARIMAH, A.; ISWANTO, A. H.; SEKERI, S. H.; IBRAHIM, M. N. M. A recente advancement on

preparation, characterization and application of nanolignin. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 200, p. 303 – 326. 2022.

JIAN, Z.; FANG, P. Y.; LI, W. W.; QIN, W.; NAN, X. G.; FEI, L. H.; TIAN, X.; FEI, W. S. Black liquor increases methane production from excess pulp and paper industry sludge. **Chemosphere**. v. 280, p. 1 – 8. 2021.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica**. 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Guaratinguetá, São Paulo, 2015.

LAMÉRAND, C.; SHIROKOVA, L. S.; BÉNÉZETH, P.; ROLS, J.; POKROVSKY, O. S. Olivine dissolution and hydrous Mg carbonate and silicate precipitation in the presence of microbial consortium of photo-autotrophic and heterotrophic bacteria. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 268, p. 123 – 141. 2020.

LIAO, J. J.; LATIF, N. H. A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Current advancements on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 162, p. 985 – 1024. 2020.

LIEVONEN, M.; DELGADO, J. J. V.; MATTIENEN, M. L.; HULT, E. L.; LINTINEN, K.; KOSTIAINEN, M. A.; PAANANEN, A.; SZILVAY, G. R.; SETÄLÄ, H.; ÖSTERBERG, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**. v. 18, p. 1416 – 1422. 2016

LOURENCON, T. V.; GRECA, L. G.; TARASOV, D.; BORREGA, M. TAMMINEN, T.; ROJAS, O. J.; BALAKSHIN, M. Y. Lignin-First Integrated Hydrothermal Treatment (HTT) and Synthesis of Low-Cost Biorefinery Particles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 8, p. 1230 – 1239. 2020.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. da. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade?. **BNDES Setorial**. Rio de Janeiro, n.43 , p. 257-294. 2016.

NÚÑEZ, D.; OULEGO, P.; COLLADO, S.; RIERA, F. A.; DÍAZ, M. Recovery of organic acids from pre-treated Kraft black liquor using ultrafiltration and liquid-liquid extraction. **Separation and Purification Technology**. v. 284, p. 1- 11. 2022.

PANDE, H.; ROY, D. N. Delignification Kinetics of Soda Pulping of Kenaf. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. Toronto. v. 16, n. 3, p. 311 – 325. 1996.

POLA, L.; COLLADO, S.; OULEGO, P.; DÍAZ, M. Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. **Chemical Engineering Journal**. v. 448, p. 1 – 16. 2022.

RODRIGUES, R. S.; ALMEIDA, M. N. de; ALFENAS, G. P. M.; VENTORIM, R. Z.; SARTORI, S. R.; VISSER, E. M.; GUIMARÃES, V. M. REZENDE, S. T. de. Brachiaria brizantha Grass as a Feedstock for Ethanol Production. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 64, p. 1 – 13. 2021

SILVA, S. F. da; FERRARI, J. L. Descrição Botânica, Distribuição Geográfica e Potencialidades de Uso da *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex. A. Rich) Stapf. **Enciclopédia Biosfera**. v. 8, n. 14, p. 302 – 314. Goiânia. 2012.

SIPPONEN, M. H.; LANGE, H.; AGO, M.; CRESTINI, C. Understanding Lignin Aggregation Processes. A Case Study: Budesonide Entrapment and Stimuli Controlled Release from Lignin Nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. v. 6, p. 9342 – 9351. 2018.

SOUZA, R. E. de; GOMES, F. J. B.; BRITO, E. O.; LELIS, R. C. C.; BATALHA, L. A. R.; SANTOS, F. A.; JUNIOR, D. L. A review on lignina sources and uses. **Jornal of Applied Biotechnology and Bioengineering**. v. 7, n. 3, p. 100 – 105. 2020.

STANKOVSKÁ, M.; FISEROVÁ, M.; GIGAC, J. OPÁLENA, E. Blending Impact of Hardwood Pulp With Softwood Pulp on Tissue Paper Properties. **Wood Research**. v. 63, p. 447 – 458. 2020.

Tappi T211 om-02. Ash in Wood, Pulp, paper and paperboard. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2007.

Tappi T222 om-02. Acid insoluble lignin in wood and pulp. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2006.

Tappi T223 cm-84. Pentosans in wood and pulp. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

Tappi T 236 om-99. Kappa number of pulp. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

Tappi T 264 cm-07. Preparation of wood for chemical analysis. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2007.

Tappi T625 cm-85. Analysis of soda and sulfate black liquor. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

Tappi UM 250. Acid soluble lignina in wood and pulp. **Technical association of the pulp and paper industry**. Tappi standard methods. Atlanta: TAPPI, 2000.

TOMANI, P. The LignoBoost Process. **Cellulose Chemistry and Technology**. v. 44, p. 53 – 58. 2010.

WANG, Y.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials. **Polymers**. v. 12, n. 10, p. 1 – 24. 2020.

WEIZHEN, Z.; GUNNAR, W.; HANS, T. Investigation and Characterization of Lignin Precipitation in the LignoBoost Process. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. Suécia. v. 34, n. 2, p. 77 – 97. 2014.

ZAKZEXKI, J.; BRUIJNINCX, P. C. A.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemical. **Chemical Reviews**. Estados Unidos. v. 110, n. 6, p. 3552 – 3599. 2010.