



FURG

Dissertação de Mestrado

**Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo
Método Organossolve.**

Marcelo Pereira da Rosa

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2015

Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo Método Organossolve.

por

MARCELO PEREIRA DA ROSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2015

Universidade Federal do Rio Grande

Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo
Método Organossolve.**

Elaborada por

MARCELO PEREIRA DA ROSA

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Henrique Beck (FURG – RS/ Orientador)

Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira (UFPEL- RS)

Prof. Dr. Rodolfo Carapelli (FURG - RS)

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junio (FURG - RS)

Rio Grande, 25 de Setembro de 2015.

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Juliana por estar comigo e me apoiar imensamente em todas as dificuldades nesses últimos dois anos.

A minha família, mãe e irmãos, que mesmo distantes sei que sempre posso contar com eles.

Ao meu orientador Paulo Beck, por acreditar no meu trabalho e no meu esforço.

A todas as pessoas do laboratório de orgânica que de alguma maneira contribuíram para essa jornada tivesse sido mais leve.

Aos muitos IC's que estiveram conosco nesse período, saibam que todos ajudaram de alguma forma.

Ao colega Rodrigo da UFRGS pelas análises de RMN e pelas informações importantes que pudemos trocar.

A todos os colegas do Laboratório Operações Unitárias do professor Pinto que sempre estiveram à disposição nas dificuldades que enfrentamos.

Agradeço pela paciência dos amigos que acabei me distanciando nos últimos tempos, mas que tenho certeza que compreenderam e mantiveram o apoio e a amizade.

*“Não sabendo que era impossível,
ele foi lá e fez.”*
(Jean Cocteau)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Importância e composição da casca de arroz	4
3.2 Lignina.....	5
3.2.1 Aplicações da lignina	8
3.2.2 Modificação química das Ligninas	10
3.2.3 Metodologias de obtenção de lignina.....	12
3.2.3.1 Métodos laboratoriais de extração	14
3.2.3.2 Métodos industriais	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 Determinação do teor de lignina Klason.....	22

4.2	Preparação da casca de arroz	23
4.4	Caracterização	26
4.4.1	Análises térmicas.....	26
4.4.2	Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	28
4.4.3	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	30
4.4.4	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta/visível (UV-vis)	31
4.4.6	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	Testes Preliminares.....	34
5.2	Rendimentos da Lignina extraída.....	35
5.3	Análises Térmicas	38
5.3.1	Análise por Calorimetria diferencial (DSC)	38
5.3.2	Termogravimetria (TGA)	39
5.4	Infravermelho (FTIR)	40
5.5	Espectroscopia UV-Visível	43
5.6	Microscopia eletrônica por varredura	45
5.7	Cromatografia Por Permeação em Gel	47
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: IMAGEM QUE TENTA REPRESENTAR A ESTRUTURA DA LIGNINA ²⁵	6
FIGURA 2: PRINCIPAIS UNIDADES FORMADORAS DA LIGNINA.	6
FIGURA 3: PRINCIPAIS LIGAÇÕES QUÍMICAS QUE PODEM SER ENCONTRADAS NA CADEIA DA LIGNINA ³¹	7
FIGURA 4: UTILIZAÇÃO DA LIGNINA PARA OBTENÇÃO DE DMSO ³⁴	10
FIGURA 5: EXEMPLO DE HIDROXIMETILAÇÃO DE UMA UNIDADE DE GUAIACILA. ⁴⁵	11
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DE UMA REAÇÃO DE MANNICH DE UMA LIGNINA FENOLIZADA REAGINDO COM FORMALDEÍDO E DIMETILAMINA.	11
FIGURA 7: REAÇÃO DE CLIVAGEM DA LIGNINA DURANTE O PROCESSO KRAFT. ⁵⁷	16
FIGURA 8: ESQUEMA QUE DEMONSTRA O PROCESSO SULFITO DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA ⁶⁰	17
FIGURA 9: PRINCIPAIS REAÇÕES NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR EXPLOÇÃO DE VAPOR.	18
FIGURA 10: CLIVAGEM DA LIGAÇÃO A-ÉTER VIA INTERMEDIÁRIO QUINONA. B=OH, OCH ₃ , ETC.....	19
FIGURA 11: FORMAÇÃO DO CARBOCÁTION BENZIL SOB CONDIÇÕES FORTEMENTE ÁCIDAS.	20

FIGURA 12: CLIVAGEM DA LIGAÇÃO A-ÉTER E GERAÇÃO DE UM INTERMEDIÁRIO CARBOCÁTION. AS SETAS INDICAM POSSÍVEIS REAÇÕES QUE PODEM OCORRER EM SEGUIDA.....	20
FIGURA 13: FLUXOGRAMA PARA EXTRAÇÃO DA LIGNINA NA CASCA DE ARROZ.	25
FIGURA 14: ILUSTRAÇÃO QUE DEMONSTRA A INTEPRETAÇÃO DOS DADOS NA CURVA DO DSC.....	27
FIGURA 15: REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS GRANDES E PEQUENAS COM AS COLUNAS DO SISTEMA DE GPC.	30
FIGURA 16: SISTEMA COM OS PRINCIPAIS COMPONENTES DO MEV EM COMPARAÇÃO COM O MICROSCÓPIO COMUM. ⁸⁵	32
FIGURA 17: INTERAÇÃO DA PRESENÇA DO ÍON HIDRÔNIO NA QUEBRA E SOLUBILIZAÇÃO DA LIGNINA.	37
FIGURA 18: MODELOS DE QUEBRAS, SENDO A: A-ÉTER E B: B-ÉTERES, NA LIGNINA.....	37
FIGURA 19: CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE LIGNINA ANALISADAS.	38
FIGURA 20: CURVAS DE TGA DAS AMOSTRAS DE LIGNINA ANALISADAS.....	40
FIGURA 21: ESPECTROS COMPLETOS DE FTIR DAS AMOSTRAS DAS LIGNINAS EXTRAÍDAS.....	41
FIGURA 22: ESPECTRO DE IV DAS LIGNINAS NA REGIÃO ENTRE 2000 E 500 CM ⁻¹	42
FIGURA 23: ESPECTRO DE UV-VIS PARA TODAS AS AMOSTRAS DE LIGNINA. ...	44
FIGURA 24: AMOSTRA DE LIGNINA EXTRAÍDA COM 100% DE ETANOL/ 1% DE ÁCIDO.....	45

FIGURA 25: AMOSTRA DE LIGNINA EXTRAÍDA COM 100% DE ETANOL/ 1% DE ÁCIDO.....	46
FIGURA 26: AMOSTRA DE LIGNINA EXTRAÍDA COM 75% DE ETANOL/ 1% ÁCIDO.	46
FIGURA 27: AMOSTRA DE LIGNINA EXTRAÍDA COM 75% DE ETANOL/ 3% ÁCIDO.	47
FIGURA 28: VOLUME DE RETENÇÃO PARA AMOSTRA EXTRAÍDA COM 75% DE ETANOL E 3% DE ÁCIDO.....	48
FIGURA 29: VOLUME DE RETENÇÃO PARA AMOSTRA EXTRAÍDA COM 100% DE ETANOL E 3% DE ÁCIDO.....	48
FIGURA 30: ETANOL ATUANDO NA DIMINUIÇÃO DAS REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO. ⁶⁵	50
FIGURA 31: ESTRUTURAS DE ÁCIDOS FERÚLICOS E P-COUMARÍLICOS PRESENTES NAS CADEIAS DAS LIGNINAS.	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO DA CASCA DE ARROZ ENCONTRADA NA LITERATURA. ^{19,20,21,22}	5
TABELA 2: LISTA COM AS PRINCIPAIS METODOLOGIAS DE ESTERIFICAÇÃO DA LIGNINA E SUAS APLICAÇÕES.....	12
TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE LIGNINA E MÉTODOS DE EXTRAÇÃO. ⁵²	13
TABELA 4: DADOS DE LIGNINAS EXTRAÍDAS ATRAVÉS DE PROCESSOS ORGANOSSOLVE NA LITERATURA.....	21
TABELA 5: EXPERIMENTOS PARA 5 G DE CASCA E 100 ML DE LICOR DE EXTRAÇÃO.	24
TABELA 6: RENDIMENTOS OBSERVADOS, CONSIDERANDO QUANTIDADE DE LIGNINA ANALISADA PELO MÉTODO KLASON.	35
TABELA 7: ATRIBUIÇÕES DO ESPECTRO DE COMPRIMENTO DE FTIR. COM BASE NAS REFERÊNCIAS 95, 96, 97.....	43
TABELA 8: RESULTADOS DE MASSA MOLAR MÉDIA ANALISADA PARA AS LIGNINAS OBTIDAS.....	49
TABELA 9: MASSAS MOLARES PARA LIGNINAS EXTRAÍDAS EM CASCA DE ARROZ UTILIZANDO OUTRAS METODOLOGIAS	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento .
2. G, estrutura da lignina tipo Guaiacila.
3. S, Estrutura da lignina tipo Siringuil.
4. H, estrutura da lignina tipo *p*-Hidroxifenila.
5. T_g , temperatura de transição vítrea, do inglês *Glass Transition Temperature*.
6. T_d , temperatura de degradação.
7. DMSO, Dimetilsulfóxido.
8. DMAc, Dimetilacetamida
9. TEA, Trietilamina
10. CER, Resina de troca catiônica, do inglês Cation Exchange resin.
11. TBD, 1,5,7-triazobiciclo-[4,4,0]dec-5-eno
12. PBD(COOH)₂, Carboxi-polibutadieno.
13. M_n , massa molar numérica média.
14. M_w , massa molar numérica ponderal.
15. M_n/M_w , polidispersividade.
16. DMF, Dimetilformamida.
17. ASTM, Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês *American Society for Testing and Materials*.
18. TAPPI, Organização profissional dedicado às indústrias de celulose e papel, do inglês *Professional organization dedicated to the pulp and paper industries*.
19. FTIR, Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*
20. TGA, Análise termogravimétrica.
21. GPC, Cromatografia por permeação em gel, do inglês *Gel permeation chromatography*.

22. UV-vis, Espectroscopia no Ultravioleta visível.
23. RMN ^1H , Ressonância Magnética Nuclear de Próton.
24. DSC, Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês *Differential scanning calorimeter*.
25. MEV, Microscópio eletrônico de Varredura.
26. SEC, Cromatografia por exclusão de tamanho, do inglês *size-exclusion chromatography*.

RESUMO

Título: Extração de Lignina do resíduo de casca de arroz pelo Método Organossolve.

Autor: Marcelo Pereira da Rosa

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Beck

O presente trabalho realizou a extração da lignina de resíduos da casca de arroz oriundos de processamento industrial regional. Para a extração foi aplicada uma metodologia chamada Organossolve, num processo modificado pelo uso de pressão atmosférica. Foi usada como solução extratora de etanol/água com as concentrações de etanol variando de 25 a 100% v/v. Foi utilizado como promotor para as extrações, ácido sulfúrico concentrado, em proporções que variaram de 0,5 a 3,0% v/v e com tempo de refluxo de 24 horas. Os rendimentos variaram de 3 a 48% em quantidade de lignina determinada pelo método Klason, sendo que os experimentos com menores quantidades de etanol e promotor (ácido) apresentaram os menores rendimentos. Enquanto, o maior rendimento, de 48% foram com 75% v/v de etanol e 3% v/v de ácido sulfúrico. As amostras foram caracterizadas através de análises térmicas, espectrofotométricas e cromatográficas. Essas técnicas revelaram que as extrações geraram ligninas com estruturas muito semelhantes. A Espectroscopia de Infravermelho apontou os principais grupos orgânicos, e também pode ser constatada predominância de estruturas Guaiacilas nas ligninas extraídas. O UV demonstrou que todas as ligninas apresentaram baixa presença de contaminantes com a banda de adsorbância mais intensa em 280 nm, conforme esperado para ligninas. Enquanto as análises térmicas apresentaram um range longo e linear de perda de massa, resultando em uma boa estabilidade térmica e um T_g 70 a 90°C. As massas molares ficaram dentro do esperado para este tipo de extração e pode-se observar uma baixa (<2) polidispersividade para todas as amostras analisadas. O método assim apresentou-se como uma boa possibilidade para reaproveitamento de um coproduto abundante, gerando ligninas com bom rendimento e grande homogeneidade estrutural.

Palavras-Chaves: Lignina, Casca de arroz, refluxo, caracterização, reaproveitamento.

ABSTRACT

Title: Lignin extraction of rice husk residue by Organosolv Method.

Author: Marcelo Pereira da Rosa

Advisor: Prof. Dr. Paulo Henrique Beck

In this work has made the extraction of lignin from waste rice husk coming from regional industrial processing. To the extraction was applied a methodology called Organosolv in a process modified by the use of atmospheric pressure. It was used as the extraction solution a mixture of ethanol / water with ethanol concentrations of the 25 to 100% v/v. Was used as promotor media for the extractions, concentrated sulfuric acid, in proportions of the 0.5 to 3.0% v/v in reflux by 24 hours. Yields were between 3 and 48% in the amount of Klason lignin analyzed. The tests with minor amounts ethanol and promoter (acid) had lower yields, while the highest yield has found in the extraction solutions with 75% v/v of ethanol and 3% of catalyst. The samples were characterized by thermal analysis, spectrophotometric and chromatographic, these techniques revealed that the extracted lignin has presented very similar structures in all tests. Infrared spectroscopy indicated the principal organic groups and showed predominance of Guaiacyl structures in the extracted lignins. The analysis of UV-vis showed that all samples had low quantity of contaminants with the more intense band of absorbance in 280 nm, as expected for lignin. The thermal analysis showed a long curve of mass loss, and this is due of good thermal stability. The calculated results for Tg stayed between 70 to 90 ° C. The molar masses presented values like was expected for Organosolv Method and can observe a low (<2) polydispersity for all samples. This method represented a good chance to reuse an abundant co-product like the rice husk and obtention of lignins too, with good yields and excellent structural homogeneity.

Keywords: Lignin, Rice husk, Organosolv, characterization, reflux, reuse.

1. INTRODUÇÃO

A busca por atender as demandas de uma sociedade em crescimento populacional e crescente aumento no consumo, tem levado a agroindústria a buscar maneiras de ampliar e melhorar os métodos de produção. Em decorrência disso, o crescimento da utilização de fontes não renováveis e geração de resíduos crescem junto inevitavelmente. Isso faz com que o desenvolvimento de novas técnicas que gerem um melhor aproveitamento desses resíduos cresça de forma a manter esse ciclo de crescimentos sustentável a longo prazo¹. Dentre as biomassas lignocelulósicas, podemos destacar a casca de arroz hoje como um resíduo da produção agroindustrial. Este resíduo apresenta-se em grande disponibilidade, sendo um substrato com elevado potencial energético, principalmente por ser rico em lignina, celulose e hemicelulose¹⁻⁴.

Os principais entraves para a extração dos componentes da casca do arroz são a baixa porosidade, elevada cristalinidade da celulose, além da barreira física oriunda da estrutura fibrosa e do elevado teor de sílica. Diversos tratamentos químicos são utilizados para romper a estrutura de fibras vegetal e extrair a celulose (Processo Kraft, Sulfito, Organossolve, etc.). Tais tratamentos são denominados processos de deslignificação e consistem basicamente na despolimerização e solubilização da fração amorfa da fibra (lignina e hemicelulose)⁵. O objetivo desses processos é a obtenção de celulose, no entanto nos últimos anos, a lignina vem recebendo uma atenção maior, seja pensando no seu processo de extração, como em processos de modificação de sua estrutura⁶.

A lignina, junto com a celulose e a hemicelulose, são os polímeros mais abundantes do planeta, estima-se que sua produção anual esteja por volta de 10 a 50 bilhões de toneladas⁷. Nas plantas é encontrada ligada quimicamente à celulose e hemicelulose, possuindo a função de fornecer rigidez e proteção à célula vegetal. Sua estrutura é formada por uma “rede de anéis” aromáticos, unidos por ligação éter e C-C de maneira aleatória e isso torna sua extração e caracterização extremamente complexa. A lignina é considerada um subproduto da indústria de celulose e é usada para gerar energia na planta industrial através de sua queima⁸.

Na literatura são escassas, as metodologias viáveis para extração da lignina sem alteração da sua estrutura original⁸. A estrutura química das ligninas extraídas é dependente do tipo de vegetal e do processo de extração. Apesar disso, muitos estudos já foram desenvolvidos e apontam muitas possibilidades de aplicação na produção de adesivos⁹, insumos químicos¹⁰, produção de filmes¹¹, como agente dispersante em cimentos¹², como agente quelante na remoção de metais pesados da água¹³, entre outras possibilidades. Diante disso, vem se tornando cada vez mais importante o desenvolvimento e estudo de novos processos de extração, além do aprimoramento dos já existentes de forma a aproveitar todos os componentes da biomassa vegetal: Celulose, hemicelulose e lignina.

Há uma literatura limitada no que diz respeito à extração da lignina da casca de arroz. A maior parte dos trabalhos foca no aproveitamento das cinzas (sílica), pois grande parte da casca é queimada tendo essa sílica como rejeito¹⁴. Além dos aspectos ambientais ligados ao descarte e queima desse resíduo, a busca por diferentes aplicações, traz novas opções para produção de compostos importantes que hoje apresentam os derivados de petróleo como principal fonte de obtenção.

Um dos processos mais recentes de deslignificação, chamado Organossolve ainda possui a aplicação limitada em termos de obtenção de celulose ou lignina. Ele se utiliza de solventes orgânicos, catalisadores, pressão e temperaturas altas no processo de deslignificação. Os problemas, principalmente de segurança e de custo acabam limitando o uso dessas técnica¹⁵. Neste trabalho, o método Organossolve é testado com um solvente de baixo custo (etanol), promotor ácido, pressão atmosférica e refluxo para extração da lignina de casca de arroz. Esta metodologia busca aproveitar melhor este resíduo e gerar uma fonte de lignina barata e mais homogênea quimicamente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

➤ Extrair ligninas de casca de arroz através do Processo Organossolve modificado

2.2 Objetivos específicos

- Extrair lignina da casca *in natura*, com o objetivo de redução de custos.
- Verificar a influência da concentração de solvente e do promotor (ácido) no rendimento e estrutura das ligninas extraídas da casca de arroz.
- Extrair lignina com elevado grau de pureza.
- Obter ligninas mais homogêneas em termos de massa molar e estrutura química.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Importância e composição da casca de arroz

O arroz é uma cultura de extrema importância para a alimentação mundial, o Brasil, por exemplo, é um dos maiores produtores dessa cultura no mundo. Dados da Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) de 2014 estimam que a safra brasileira tenha sido de 12,1 milhões de toneladas.¹⁶ Considerando que 20 % do peso do arroz correspondem à casca, temos um total gerado de 2,22 milhões de toneladas de casca de arroz.¹⁷

A casca de arroz constitui-se em um resíduo abundante e que atualmente possui dois destinos principais, a queima para produção de energia e o descarte nas plantações. Ela é dura, abrasiva e fibrosa, e isso contribui para sua grande resistência à degradação. Mesmo depois de degradada, sua natureza pobre em nutrientes, pouco contribui para o enriquecimento do solo e essa deficiência em nutrientes também evita que seja usada para alimentação animal.¹⁸ As pesquisas relacionadas à casca de arroz buscam dar aplicabilidade a este material, de forma a resolver os problemas relacionados ao seu descarte ou queima. Muitos estudos tentam explorar a casca como adsorvente, fermentação para produção de combustíveis, aditivo em concreto, aditivo em materiais poliméricos e desenvolvimento de materiais silicosos.¹⁹

O interesse crescente neste coproduto agroindustrial provém de sua constituição química, que apresenta compostos de grande interesse comercial como a lignina e a celulose. No entanto, a quantidade dos compostos existentes na casca é dependente de diversos fatores como solo, temperatura e umidade durante o crescimento da planta. Assim, muitos autores fazem estimativas das quantidades médias que existem de cada composto na casca de arroz. A Tabela 1 apresenta as quantidades médias dos principais compostos que podem ser encontrados na casca de arroz.

Tabela 1: Composição da casca de arroz encontrada na literatura.^{19,20,21,22}

Composto	Percentual (%)
Celulose	28 -45
Hemicelulose	20-35
Lignina	9-30
Sílica	10-20

3.2 Lignina

Depois da celulose, as ligninas são as macromoléculas mais abundantes do mundo e junto com a hemicelulose estão ligadas para formação das paredes celulares dos vegetais. Nas plantas, a lignina exerce funções que envolvem a proteção a ataques químico/biológicos devido a sua composição aromática que lhes conferem grande estabilidade. As ligninas também cumprem uma função estrutural dentro das plantas sendo responsáveis pela rigidez da parede celular, funcionando como um agente de endurecimento para os vegetais. A lignina ainda atua como agente facilitador no transporte de água, nutrientes e metabólitos na planta. É possível dizer que ela só não está presente em vegetais mais primitivos como fungos e algas.²³

As ligninas são polímeros que não possuem uma estrutura definida como a celulose, por exemplo. Elas são consideradas um polímero amorfo, randômico, tridimensional e ramificado, cuja estrutura é difícil de determinar, pois sua composição depende de diversos fatores como o tipo do vegetal, tipo de solo de cultivo da planta, clima, etc. Outras dificuldades para sua caracterização envolvem a baixa solubilidade desses compostos em solventes orgânicos e a dificuldade de extraí-los sem alteração estrutural. A presença das ligninas foi identificada nas plantas há mais de 150 anos por *Anselme Payen* utilizando tratamentos ácidos em amostras de madeira, no entanto o nome lignina só foi introduzido em 1865 por *F. Schulze*¹⁰⁸. A partir de sua descoberta outras pesquisas definiram as ligninas como uma rede polimérica randômica formada por várias unidades de “fenilpropanóides” interligados²⁴.

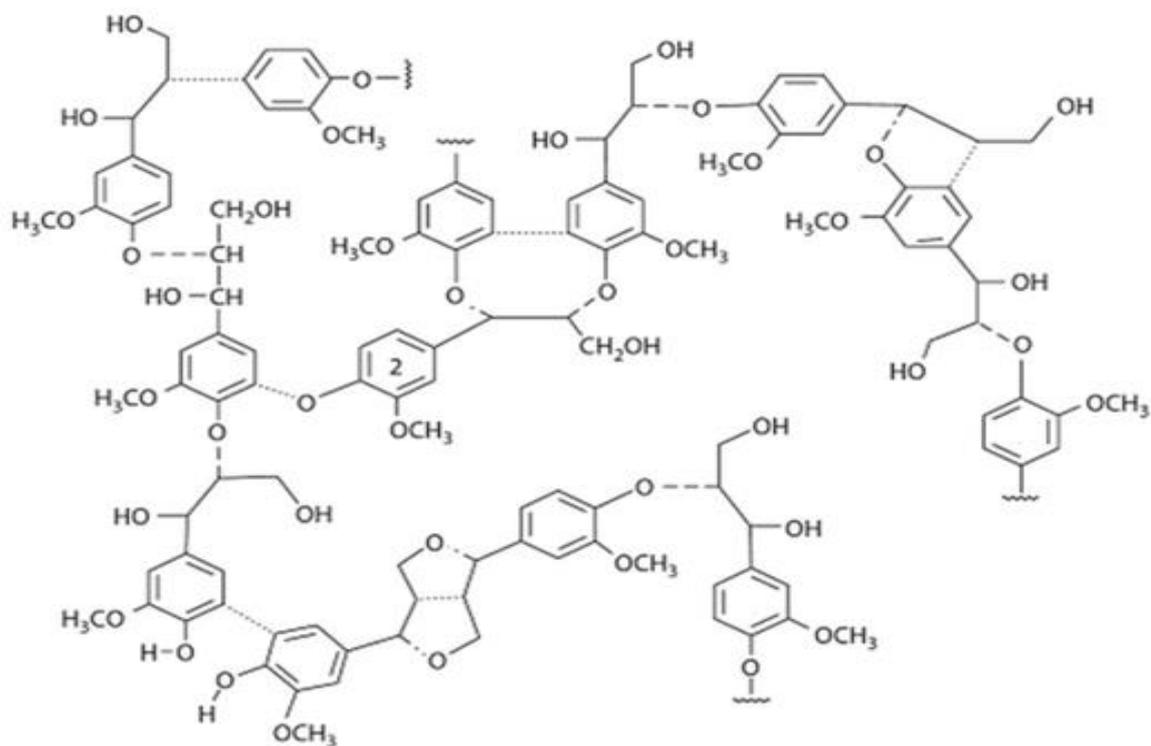


Figura 1: Imagem que tenta representar a estrutura da lignina²⁵.

Foram sugeridas três estruturas básicas como unidades primárias que formam as estruturas da maior parte das ligninas encontradas nas plantas, são três álcoois, Álcool *p*-coumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, que se combinam por biogênese para formar as cadeias de lignina. Estes compostos depois de ligados dentro da estrutura principal são mais comumente chamados de unidades de Guaiacil (G), Siringuil (S) e *p*-Hidroxifenila (H).²⁶

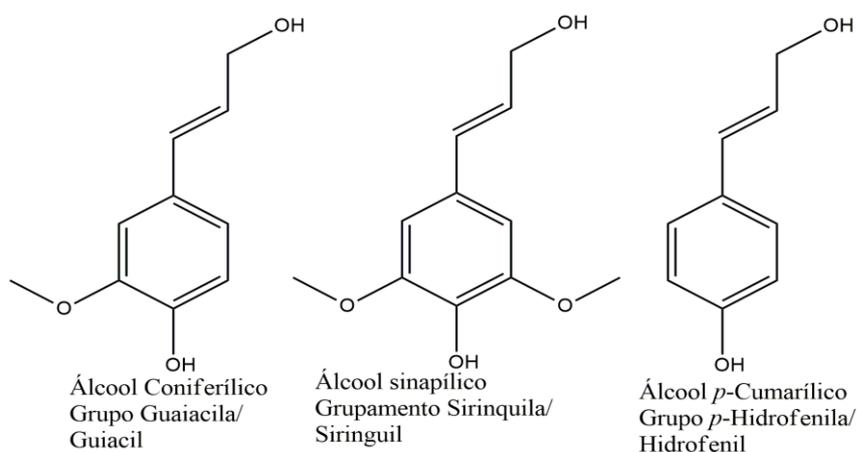


Figura 2: Principais unidades formadoras da lignina.

Diversas classificações são dadas aos vegetais em virtude da proporção desses componentes presentes em cada um. Por exemplo, plantas Angiospermas (Hardwoods) são compostas principalmente por G e S, plantas Gimnospermas (Softwoods) são formadas prioritariamente por G, enquanto gramíneas possuem os três componentes G, S e H.²³

Apesar da identificação desses três álcoois como os componentes principais das ligninas, elas ainda podem conter uma série de estruturas ligadas à rede polimérica, cadeias com grupamentos funcionais como aldeídos, ésteres, ferulatos etc.²⁷ Ao contrário da maioria dos polímeros, a lignina não possui uma estrutura molecular que se repete regularmente e muito autores tentam descrever esquemas que expliquem melhor a sua composição.^{28,29,30} Além da dificuldade em se definir uma estrutura básica, as moléculas principais que compõem sua cadeia também apresentam muitas maneiras diferentes de se ligar entre si. A figura 3 exemplifica as principais ligações entre G, S e H que são encontradas nas ligninas.

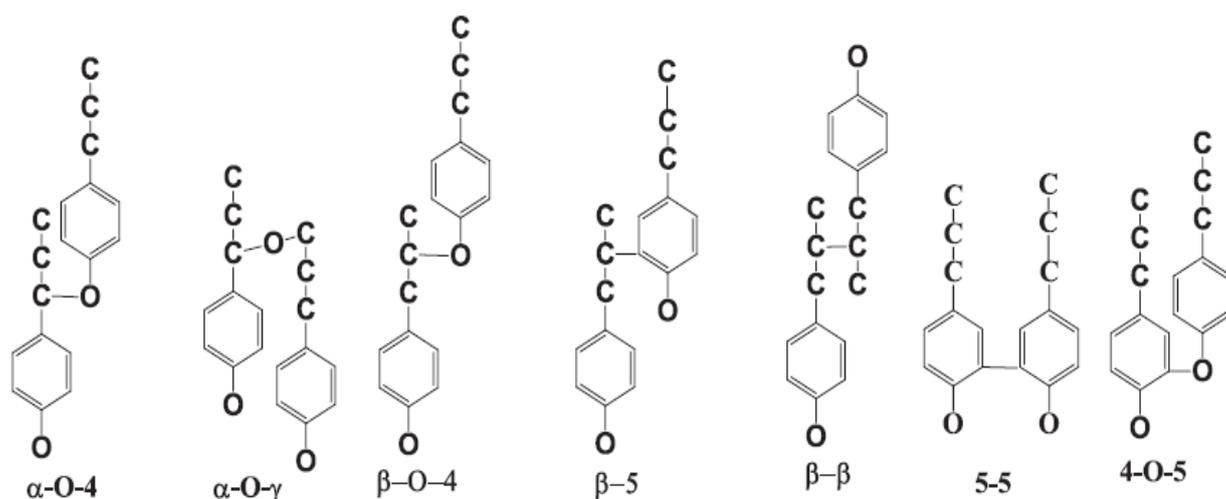


Figura 3: Principais ligações químicas que podem ser encontradas na cadeia da lignina³¹.

A lignina é um polímero com comportamento de termoplástico e devido a sua baixa solubilidade em água e em muitos solventes orgânicos, torna muito difícil sua obtenção in natura. Sua extração acaba quase sempre por comprometer a estrutura original, gerando uma ampla gama de compostos de baixo a médio peso molecular.³² Estudos sugerem que a lignina se encontra unida à hemicelulose por ligações covalentes e à celulose por numerosas ligações de hidrogênio³³. As ligninas isoladas possuem uma coloração marrom e além de sua estrutura, a metodologia de obtenção

pode influenciar propriedades; Como Temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de degradação (Td) e peso molecular.³⁴ O alto teor de aromáticos existentes tornam a lignina extremamente suscetível à oxidação e o alto teor de fenóis as tornam solúveis em soluções alcalinas. Todas essas propriedades são muito importantes para definir as possíveis aplicações das ligninas extraídas³⁵.

3.2.1 Aplicações da lignina

Recentemente a lignina era considerada um resíduo industrial e utilizada para produção de energia em fábricas de celulose. Os processos denominados como deslignificadores visam a remoção das ligninas para a obtenção de celulose. As ligninas que são geradas na extração de celulose, permanecem solubilizadas no que é chamado de “licor de extração”, então aquecido, concentrado e queimado para gerar eletricidade³⁶ nas Plantas Industriais. Estima-se que em 2010, apenas 2% da lignina gerada por todos os processos de deslignificação tiveram outra finalidade que não a queima.

O aumento da demanda de celulose tem gerado um excesso de lignina, e isso vem fazendo com que surjam estudos desenvolvendo um número de aplicações cada vez maior à lignina. A lignina já possui aplicações estudadas e desenvolvidas como dispersante, adesivos, surfactantes e antioxidante em plásticos e borrachas.³⁴ O maior desafio é buscar maneiras de extrair e aproveitar da melhor maneira possível todos os compostos que podem ser extraídos de vegetais. O conceito das biorrefinarias tem justamente este intuito, ou seja, utilizar e converter a biomassa em matéria prima para produção de alimentos, rações, materiais, produtos químicos e bioenergia.³⁷

Para a definitiva fixação da lignina nas cadeias produtivas ainda é necessário ultrapassar uma série de desafios. Santos³⁸ (2011) listou inúmeras vantagens e desvantagens das aplicações industriais das ligninas.

Vantagens: produzida em grandes quantidades, não tóxica, muitos pontos reativos devido à alta funcionalização, pode agregar valor a cadeia produtiva e redução do impacto ambiental na agroindústria com a utilização de resíduos como a casca de arroz.

Desvantagens: estrutura química complexa e de difícil extração, ligninas diferentes nos diversos tipos de plantas, custos elevados de purificação, necessidade de maior número de pesquisas para viabilizar algumas aplicações.

Abaixo são resumidas as principais aplicações da lignina na cadeia industrial:

➤ Concretos e cimentos: podem atuar como dispersante em concretos, reduzindo o uso de água e resultando em um cimento mais resistente e com menor tempo de cura, o mesmo efeito dispersante é observado em tintas.³⁹

➤ Fertilizantes: a oxidação das ligninas pode gerar material húmico que após nitrogenação gera adubo rico em nitrogênio e de lenta liberação no solo. Além disso, sua combinação pode melhorar o desempenho de outros fertilizantes.³⁵

➤ Agente emulsificante: alterações químicas nas cadeias das ligninas como hidrometilação, carboxilação e sulfonilação podem fazer com que a lignina se torne um agente estabilizador de interações entre água e compostos apolares.³⁹

➤ Em blendas com outros polímeros: a incorporação das ligninas na forma de blendas com outros polímeros pode resultar na melhora de diversas propriedades físico-químicas iniciais desses compostos, como alongamento, resistência à ruptura e propriedades térmicas.⁴⁰

➤ Adesivos: essa é uma das aplicações mais pesquisadas da lignina, sua incorporação ou substituição de resinas fenólicas em adesivos apresentam um grande potencial. As ligninas podem ser incorporadas em grande variedades de resinas adesivas como epóxidos, fórmicas, poli-isocianatos e poliuretanos.⁴¹

Além dessas possibilidades, ainda existem uma infinidade de estudos e processos em que as ligninas podem ser aplicadas, como a transformação em óleo a partir de hidrogenólise. Processos pirolíticos podem gerar compostos para utilização na indústria química, elas ainda podem ser oxidadas gerando produtos como fenol e vanilina.⁴² Também existem trabalhos que sugerem a lignina como um composto precursor na obtenção de substância de alto valor agregado como tolueno, benzeno e fenóis.^{43,44,109}

As aplicações exemplificadas acima representam estudos voltados principalmente para ligninas do tipo Kraft e Lignosulfonatos. As ligninas do tipo Organossolve estão em estudo e não estão disponíveis para aplicação industrial. Acredita-se que este tipo tenha grande potencial para uso em adesivos, retardadores

de chama, fontes para produção de compostos químicos e agentes para liberação lenta de produtos agrícolas e farmacêuticos, em virtude de sua baixa massa molar, baixa solubilidade em água e alta em solventes orgânicos e alto índice de aromáticos.³⁸

3.2.2 Modificação química das Ligninas

Pesquisas mais recentes buscam realizar alterações químicas nas cadeias da lignina, de forma a torna-la um composto mais atraente para diversos usos. Laurichesse³⁴ (2014) apresenta uma revisão bastante interessante dos principais tipos de modificações que vem sendo pesquisadas para as cadeias de ligninas. Essas modificações podem ser caracterizadas como fragmentações ou despolimerizações, modificações para criar novos sítios ativos e alteração dos grupamentos hidroxila existentes nas moléculas.

➤ Pirólise: a pirólise é um processo realizado aquecendo-se as ligninas em ausência de oxigênio até 500°C. Os produtos de degradação gerados nesse processo podem ser líquidos, sólidos e gasosos. Dependendo das condições aplicadas os líquidos e gases gerados podem conter substâncias como metanol, ácido acético, acetona, metano, etano e CO.⁴⁴

➤ Alquilação e Desalquilação: a mais importante contribuição desse tipo de modificação envolve a produção de DMSO, um solvente aprótico e muito importante para a síntese orgânica.

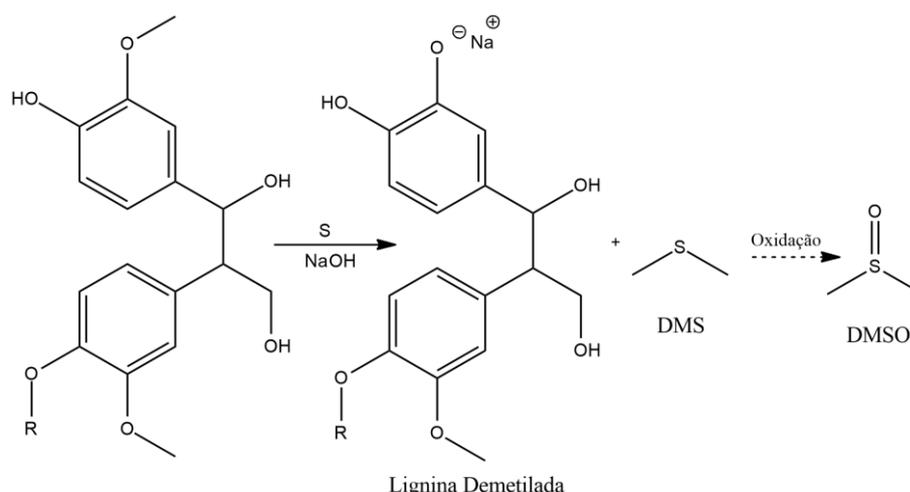


Figura 4: Utilização da lignina para obtenção de DMSO³⁴.

➤ Hidroxialquilação: esse procedimento possui um grande número de publicações e patentes, pois possibilita a substituição de compostos fenólicos para produção de adesivos para madeira.

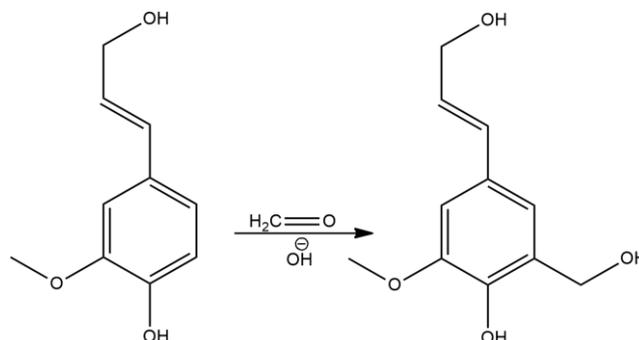


Figura 5: Exemplo de hidroximetilação de uma unidade de Guaiacila.⁴⁵

➤ Aaminação: a aaminação de ligninas é baseada principalmente nas reações de Mannich com aaminas e formaldeído. Nesse processo, os produtos da reação de Mannich são utilizados para preparação de surfactantes catiônicos e preparação de compostos que melhoram a desempenho mecânico de blendas e compósitos PVC/pó de madeira.

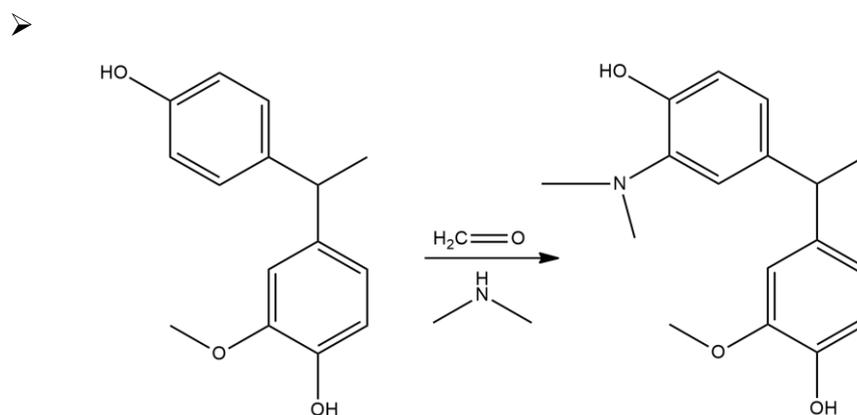


Figura 6: Representação de uma reação de Mannich de uma lignina fenolizada reagindo com formaldeído e dimetilamina.

➤ Nitração: a nitração é conduzida de maneira clássica, utilizando solventes não aquosos, ácido nítrico com anidrido acético, ácido nítrico em ácido acético concentrado ou ácido sulfúrico fumegante. Essas “nitroligninas” tem sido alvo de estudos para utilização como “enxerto” em cadeias poliméricas de poliuretano.⁴⁶

➤ Esterificação: grande parte das reações de esterificação envolvendo os grupos hidroxila podem ser realizadas facilmente considerando as condições de reação e reagentes utilizados. Três reagentes principais são usados: compostos ácidos,

anidridos e ácidos clorados. A tabela 2 mostra uma lista dessas reações, com os reagentes utilizados, além da lignina, condições e aplicações.

Tabela 2: Lista com as principais metodologias de esterificação da lignina e suas aplicações.

Reagentes	Condições	Aplicações	Referência
Cloreto de Sebacoila	Solvente: DMAc Cat.: TEA 0°C/ 1h	Síntese de poliésteres	47
Ácidos Dicarboxílicos de ác. graxos	Solvente: 1,4-dioxano Cat.: CER Refluxo/ 5 h	Precursor para síntese de resinas epóxi	48
Acidos graxos e cloretos de ácidos graxos	Reação de transesterificação Cat.: TBD 80°C/ 8 h	Reações de poli-condensação	49
PBD(COOH) ₂	Solvente: 1,4-dioxano Cat.: KOH 100°C/ 24 h	Termoplásticos a base de lignina	50

3.2.3 Metodologias de obtenção de lignina

Em virtude de sua complexidade e ligação com hemiceluloses nas plantas, não há metodologia capaz de extrair as ligninas da forma que elas são encontradas na célula vegetal. Mesmo as metodologias de isolamento com uso de solventes específicos, necessitam de temperatura ou pressão e por consequência da quebra de algumas ligações para solubilização das ligninas. Além disso, os processos mais desenvolvidos para a obtenção das ligninas são aqueles que provocam sua quebra, pois se baseiam nas metodologias industriais de extração de celulose, sendo as ligninas um subproduto ou resíduo.⁵¹ Algumas técnicas aplicadas somente em laboratório conseguem obter uma lignina que apresentam um menor grau de clivagem nas ligações.

Existem duas formas de se obter a lignina a partir de madeira ou outro tipo de material lignocelulósico. A primeira é o ataque e solubilização dos outros componentes que compõem a madeira, ou seja, a quebra da celulose e hemicelulose em polissacarídeos, assim o resíduo final será formado por lignina. A segunda forma é a remoção da lignina da estrutura celular dos compostos, sendo esse o meio mais aplicado atualmente, resultando em um resíduo sólido rico em celulose e um “licor”, escuro rico em lignina solúvel.

Assim como o tipo de planta e o meio de cultivo, a metodologia de extração também conduz a diferentes tipos de ligninas e diferentes propriedades. A Tabela 3 apresenta uma listagem de diferentes plantas e diferentes metodologias de extração, comparando as características das ligninas obtidas em cada caso. A questão mais importante a ser observado é a grande variação de massas molares, polidispersividades e temperaturas de transição vítrea. Mesmo quando comparamos os mesmos tipos plantas com diferentes métodos ou mesmos métodos com diferentes tipos de plantas. Essa é uma informação importante que demonstra as dificuldades de se obter ligninas homogêneas química e estruturalmente.

Tabela 3: Comparação entre lignina e métodos de extração.⁵²

Mét. de separação	Espécie	M_w (kDa)	M_w/M_n*	T_g (°C)
Moagem de madeira	Pinho	11,4	8,8	160
Moagem de madeira	Amieiro	7,0	6,4	110-130
Kraft	Pinho	4,3	3,3	169
Kraft	Angiospermas	3,0	2,9	--
Sulfito	Mix	1,0 a 10	6-8	--
Organossolve	Pinho	1,4	2,8	91
Organossolve	Faia	2,1	3,5	97
Hidrólise Ácida	Pinho	40	50	96
Hidrólise Ácida	Faia	10,1	15,3	95
Explosão de vapor	Faia	2,3	2,9	139

* M_w/M_n, também pode ser chamado de polidispersividade.

3.2.3.1 Métodos laboratoriais de extração

I. Extração enzimática

A extração enzimática consiste na degradação biológica dos compostos celulósicos, seguida da extração das ligninas com solvente e purificação. São procedimentos bastante demorados, mas que resultam em bons rendimentos, ligninas com pouca modificação ao final e altas massas molares médias. Os tempos de incubação para o ataque dos carboidratos, em alguns casos pode chegar a meses⁵³.

II. Extração com Dioxano

O dioxano é o principal solvente utilizado em diversos processos de extração de lignina, sendo usado somente o tratamento de dioxano com ácidos ou então como complemento em outras técnicas. Os sistemas de extração são relativamente simples usando apenas refluxo do solvente em contato com os substratos lignocelulósicos. As ligninas são obtidas por evaporação do solvente ou precipitação. O produto resultante apresenta modificações em suas estruturas e os rendimentos podem chegar até 70%.⁵⁴ Apesar dos bons rendimentos a metodologia possui um custo mais elevado, é mais demorada e é de difícil separação da lignina extraída. Os trabalhos mais atuais aplicam o esse processo com uma complementação em outros métodos.¹¹⁰

III. Lignina Björkman

Esse método consiste na extração de lignina principalmente de madeira, envolvendo um processo inicial exaustivo de moagem dos cavacos em moinhos de bolas. Após a moagem, são utilizados diversos solventes para a extração da lignina. Para a purificação das amostras é necessário uma extensiva metodologia que envolve precipitações e dissoluções da amostra até se chegar à pureza desejada. Os rendimentos desse processo podem ficar em torno de 25%.⁵⁵

IV. Método Klason

O método Klason é uma metodologia mais aplicada para determinar a quantidade total de ligninas insolúveis em ácido em diversos tipos de substratos, podendo ser aplicado também na extração de lignina. No entanto em virtude da

agressividade do método, gera ligninas com muitas alterações estruturais. O processo consiste na decomposição e solubilização dos carboidratos em uma solução de ácido 72%, restando apenas a lignina insolúvel no ácido, que pode ser pesada e quantificada. Uma pequena parcela das ligninas permanece em solução e pode ser determinada espectroscopicamente.⁵⁶

3.2.3.2 Métodos industriais

Em todas as metodologias citadas abaixo, como métodos industriais, as ligninas são obtidas como subproduto do processo de obtenção de celulose. Para isso, elas são solubilizadas nos meios reacionais (ácidos, básicos ou em solventes), ao final essa solução rica em ligninas e sais recebe o nome de licor negro ou licor de extração. Atualmente, a maior parte da lignina gerada dessa maneira é queimada para geração de energia e recuperação dos reagentes nas indústrias. A indústria do papel estima que em 2010 apenas 2% da lignina gerada foi aplicada para produção de produtos com maior valor agregado.³⁴

I. Lignina Kraft

O processo Kraft é a metodologia de deslignificação mais aplicada no mundo. Isso se justifica pela sua robustez e versatilidade, possibilitando ser aplicado em diversos substratos lignocelulósicos.²³ Além disso, o processo gera uma fibra celulósica de excelente qualidade, pois as reações que acontecem se restringem praticamente em sua totalidade à porção lignina da célula vegetal. O processo é baseado na quebra das ligações e solubilização das ligninas no licor extrativo³⁵.

Os materiais lignocelulósicos são expostos a uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio e Sulfeto de sódio (pH entre 12-14) durante o que é chamado de cozimento. As reações ocorrem sob uma pressão que varia de 7 a 10 Bar, temperatura de 170°C e tempo de 0,5 a 2 horas de reação. O licor resultante desse procedimento é uma solução de ligninas, alguns carboidratos e sais inorgânicos. A solubilização da lignina ocorre a partir da quebra de ligações α e β -éter, durante este processo a lignina é fortemente hidrolisada, gerando resíduos que apresentam uma vasta faixa de massas molares.⁵⁷ Durante a extração, a lignina também está sujeita a diversas reações de

condensação que acabam justamente por alterar de maneira significativa sua estrutura original.

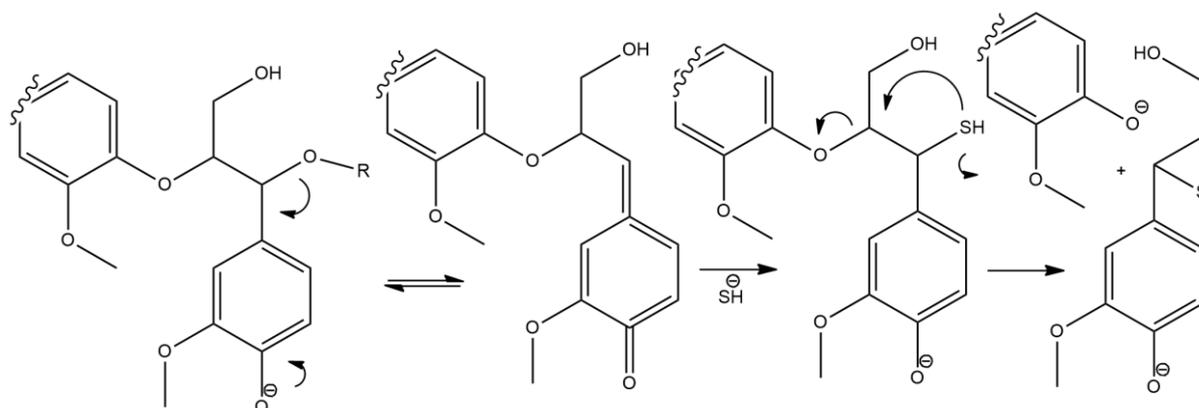


Figura 7: Reação de clivagem da lignina durante o processo Kraft.⁵⁷

A remoção da lignina do licor de extração durante o processo Kraft, é realizada por acidificação dessa solução. O procedimento mais importante para isso envolve a redução lenta do pH do licor usando borbulhamento com CO₂.⁵⁸ Após esse processo, a lignina é filtrada e purificada para remoção dos resíduos de carboidratos que por interações químicas precipitam durante a acidificação. As Ligninas Kraft obtidas apresentam menor taxa de polidispersividade (M_r/M_w) do que as ligninas do Processo Sulfito, apresentam elevada solubilidade em soluções aquosas alcalinas, sendo solúveis em alguns solventes orgânicos como dioxano, acetona e DMF.

II. Obtenção de lignosulfonatos

Esse processo pode ser chamado de Processo Sulfito, e também foi desenvolvido com o propósito de obtenção da celulose. Já foi a metodologia mais aplicada com esse objetivo, no entanto, perdeu espaço para o processo Kraft, pois ao contrário desse segundo, não oferece a possibilidade de recuperação dos reagentes iniciais.⁵⁹ É baseado na utilização de bissulfito de cálcio como matéria prima principal, mas ao longo dos anos foram desenvolvidas novas metodologias com sulfitos de magnésio, amônio e de sódio. Ainda hoje esse é o processo que fornece a maior parte das ligninas ofertada comercialmente no mundo.

A extração ocorre colocando-se os materiais lignocelulósicos em uma solução aquosa de sulfito ou bissulfito de sódio, magnésio, amônio ou cálcio a uma temperatura de 140 a 170°C. O pH da solução é ajustado de acordo com o tipo de sal que está

sendo utilizado.⁶⁰ As reações que ocorrem durante o processo envolvem a quebra das ligações entre lignina e carboidratos e a clivagem das ligações α -éter entre as cadeias da lignina, seguida da sulfonação dessas cadeias. Durante esse processo uma quantidade significativa de enxofre é incorporada às ligninas.

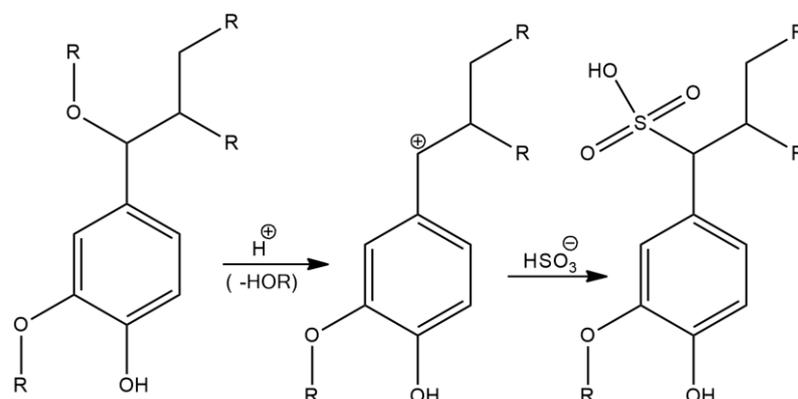


Figura 8: Esquema que demonstra o processo Sulfito de extração de lignina⁶⁰.

A remoção da lignina ocorre por precipitação através da adição de excesso de Cal.⁵¹ As ligninas obtidas contêm muitos contaminantes e necessita de diversas etapas de purificação, principalmente para decomposição dos açúcares.

III. Processo por explosão de vapor

Esse método de extração envolve a degradação dos materiais lignocelulósicos por meio de seguidas compressões e descompressões de vapor a alta temperatura e pressão (220 – 240°C).⁶¹ O procedimento pode ser aplicado para produção de pastas celulósicas ou obtenção de resíduos de carboidratos solúveis suscetíveis à fermentação. No entanto, também se destaca por ser uma técnica de boa utilização para extração das ligninas, que podem ser separadas após o tratamento de explosão de vapor com soluções alcalinas e solventes orgânicos.⁶²

As ligninas obtidas possuem uma estrutura relativamente parecida com a original, no entanto o tempo de reação e a metodologia de separação podem causar alterações, decorrentes de reações de condensação e repolimerização. O produto final obtido é semelhante à lignina Organossolve, com boa solubilidade em solventes orgânicos polares e baixo pesos moleculares, resultantes da formação de muitos oligômeros fenólicos.³⁹

A remoção da lignina por este processo se inicia a partir da clivagem homolítica de ligação β -éter, produzindo uma série de derivados de ácido cinâmico e produtos de

condensação. O decréscimo no peso molecular é acompanhado pelo aumento na severidade do tratamento. A Figura 9, resume algumas reações que podem acontecer no processo de extração por explosão de vapor.⁶¹

A principal vantagem que envolve este processo é a ausência de preocupação com compostos sulfurados, como ocorre nos processos Kraft e Sulfito. É um processo atraente para utilização em biorrefinarias na geração de biocombustíveis e obtenção de produtos químicos.

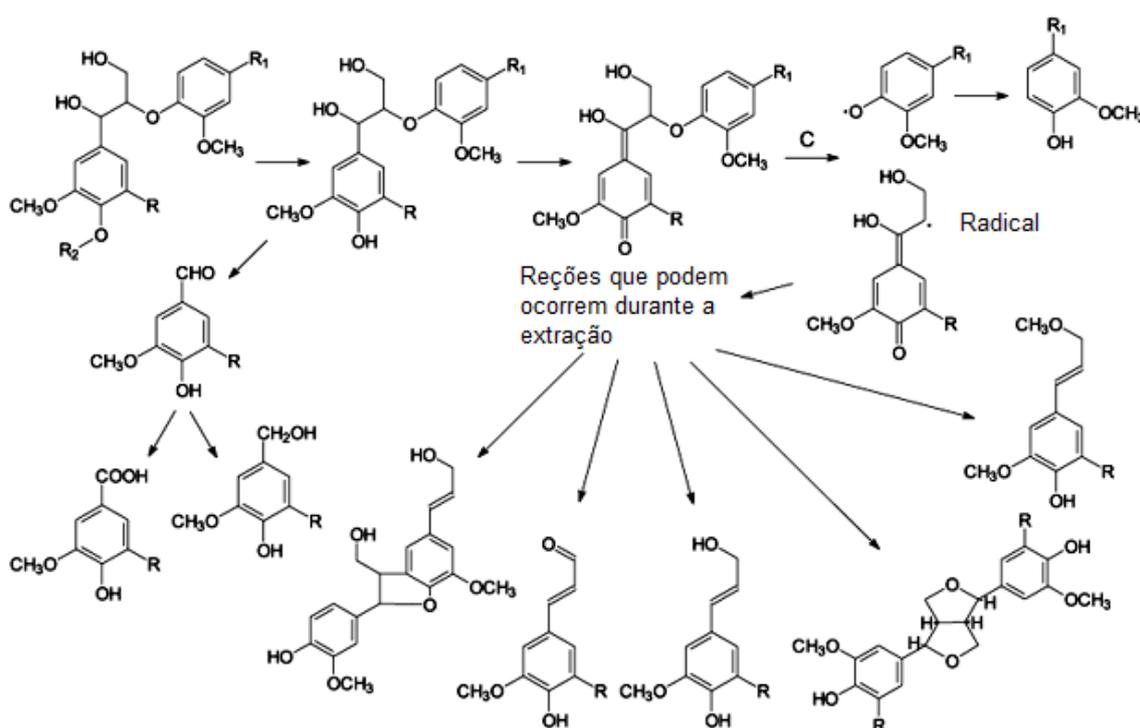


Figura 9: Principais reações no processo de extração por explosão de vapor.

IV. Processo Organossolve

O presente trabalho apresenta um estudo desse procedimento em casca de arroz, denominado Organossolve (*Organosolv* em inglês), pois utiliza como meio de designificação solventes orgânicos associados à água e catalisadores, normalmente ácidos e bases. É um processo que oferece como vantagens um sistema simples e de menor preocupação ambiental, além de fácil recuperação dos solventes por destilação. Como o procedimento foi desenvolvido primeiramente para obtenção de celulose, outra de suas vantagens são a qualidade, alto rendimento e facilidade de branqueamento das polpas celulósicas resultantes.⁶³ A aplicação desse processo em determinadas

situações (menor tempo e menor quantidade de catalisador), provoca uma menor alteração na estrutura das ligninas, pois reduz as reações de condensação.

Muitos solventes têm sido aplicados nesta técnica e ainda hoje novas possibilidades vêm sendo testadas. Os dois solventes aplicados mais promissores são etanol e o metanol, em virtude do seu baixo custo e fácil recuperação (baixo P.E.). Os maiores problemas envolvidos são os riscos de explosão e a inflamabilidade desses compostos, em situação de alta pressão e temperatura. As ligninas Organossolve apresentam baixa solubilidade em água e isso pode limitar suas aplicações, sendo que atualmente não existe uma fonte comercial de produção desse tipo de lignina.³⁹

Existem três processos organossolve comercialmente registrados para produção de celulose: Alcell, Organocell e ASAM. No processo Alcell é usado como meio reacional uma solução 50;50 etanol/água acidificado, com temperaturas entre 190 e 200°C. Já no processo Organocell são aplicadas soluções alcoólicas com hidróxido de sódio e antroquinona a temperaturas de 180°C. Por fim, o processo ASAM é um procedimento semelhante ao Sulfito que aplica 30% de metanol e temperaturas entre 160 e 180°C, sendo o único dos processos que não possibilita a recuperação dos agentes químicos utilizados³⁵.

O processo Organossolve que utiliza solventes e ácidos inorgânicos é o mais aplicado para obtenção de ligninas. Estudos apontam que as ligações α -éter das ligninas quebram com maior facilidade, nessa condição, quando são compostas por estruturas que apresentam um grupamento hidroxila fenólico livre na posição "para", a reação ocorre através da formação de um intermediário quinona, conforme Figura 10.⁶⁴

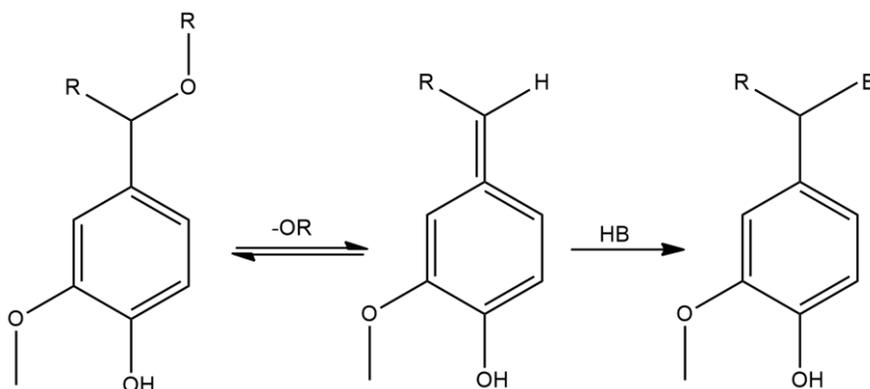


Figura 10: Clivagem da ligação α -éter via intermediário quinona. B=OH, OCH₃, etc.

Em meio ácido as quebras das ligações éter também podem ser facilitadas através da formação de carbocátions estabilizados por ressonância, conforme Figura 11.⁶⁴

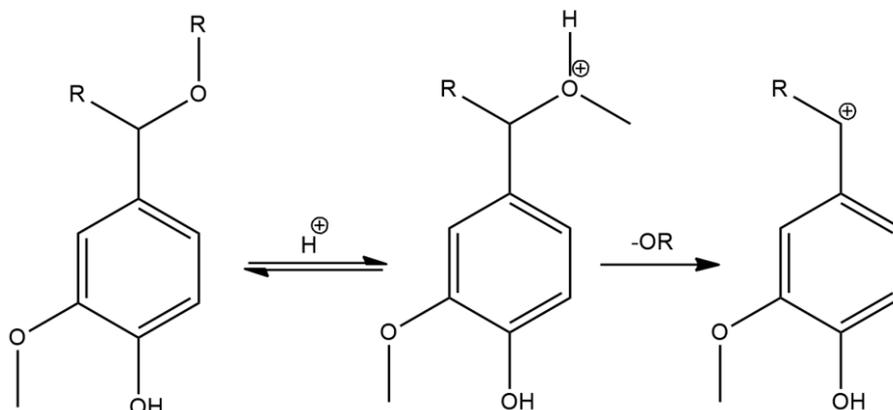


Figura 11: Formação do carbocátion benzil sob condições fortemente ácidas.

Esses carbocátions costumam ser estruturas indesejadas em processos de designificação, pois são responsáveis pelas reações de condensação e modificação da estrutura da lignina.

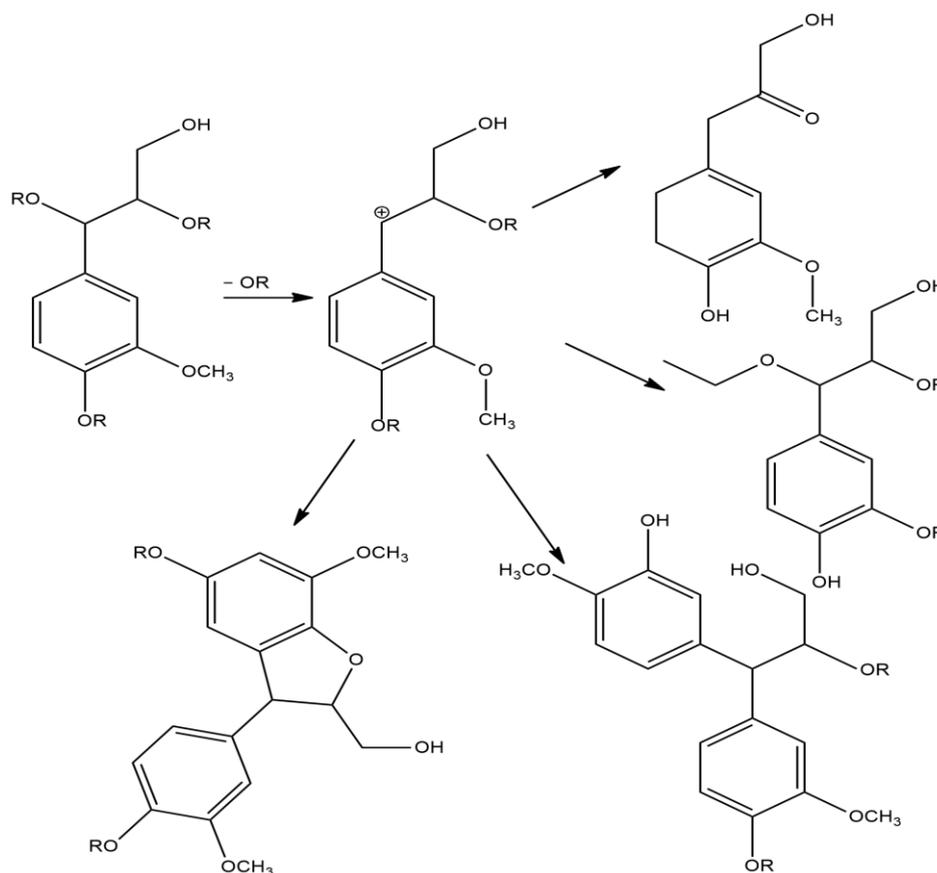


Figura 12: Clivagem da ligação α -éter e geração de um intermediário carbocátion. As setas indicam possíveis reações que podem ocorrer em seguida.

Nos processos Organossolve básicos, a recuperação da lignina não costuma ser considerada, pois o processo de precipitação da mesma é mais difícil. A separação da lignina no processo Organossolve ácido ocorre de maneira mais fácil, através da evaporação do solvente de extração, esse procedimento reduz significativamente a solubilidade das ligninas e resulta na precipitação das frações de maior peso molecular. A purificação da mesma é realizada de maneira simples através de subsequentes lavagens com água destilada.⁶⁶

A Tabela 4 apresenta uma revisão de ligninas obtidas a partir do processo Organossolve com diferentes condições e substratos, incluindo a casca de arroz.

Tabela 4: Dados de ligninas extraídas através de processos Organossolve na literatura.

Ref.	Temp. (°C)	% Etanol	Substrato	T (h)	M _w /M _n	Rend. (%)
35*	160	50	Eucalipto	2	>2	22,7
65	100	65-95	Gramíneas	2-8	<2	14-44
92	190-230	35-95	Casca de arroz	2-8	<2	25-56
106	190-200	30-70	Eucalipto	1-1,5	>2	3-63

* O procedimento básico não possibilita a precipitação da lignina em concentrações de solvente superiores a 50%, além disso a lignina é extraída na forma de um sal de sódio.

Os dados acima nos permitem visualizar com maior facilidade as variabilidades do método, sendo que entre eles temos sistemas ácidos (HCl)⁶⁵, básicos (NaOH)³⁵ e neutros^{106,92} de extração. Cabe ressaltar que o procedimento em se utilizou da casca de arroz como fonte de lignina, utiliza-se de alta pressão e temperatura, além da ausência de qualquer promotor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Determinação do teor de lignina Klason

A casca de arroz utilizada é originária do sul do Brasil, da espécie *Oryza sativa* L., sendo um coproduto de beneficiamento industrial. Todos os reagentes utilizados são comerciais de pureza P.A. sem prévio tratamento e os resultados obtidos em triplicata.

O teor de sílica e inorgânicos (cinzas) da casca é obtido a partir Norma⁶⁷ ASTM D1102, em que uma amostra limpa e seca do material lignocelulósico, é adicionada a um cadinho calcinado, seco e pesado. Então os dois são submetidos em uma mufla a um aquecimento gradual até 600°C por 3 horas. Com esse aquecimento todos os compostos orgânicos são carbonizados. Posteriormente, o cadinho passa por subsequentes aquecimentos (30 minutos), resfriamentos e pesagens até massa constante. Dessa forma com a diferença de peso inicial e final se obtém o total de sílica e inorgânicos existentes na casca de arroz que foi utilizada.

A quantidade de lignina na casca de arroz foi determinada através da Norma⁶⁸ TAPPI, T 222 om-02 que aplica o método Klason. Esse método baseia-se na hidrólise de todos os carboidratos em uma solução de ácido sulfúrico a 72 % por 48 horas, seguido de refluxo com o mesmo ácido dessa vez a 4% por mais 24 horas. Dessa forma, todos os compostos celulósicos são degradados e separados do substrato principal por solubilização. O resíduo é filtrado, seco e pesado. Descontando-se o percentual de sílica, é possível determinar o teor de lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason) resultante. O teor de lignina solúvel em meio ácido é medido na solução filtrada através da absorvância no ultravioleta e somado ao primeiro valor, assim chega-se a lignina Klason existente na amostra.

4.2 Preparação da casca de arroz

Primeiramente, toda casca de arroz utilizada foi lavada com água corrente, até que o escoado se tornasse límpido. Esse procedimento visa à remoção de sujidades como poeiras e outros compostos que estejam aderidos à casca. Em seguida, a casca passou por secagem em estufa comum a 60°C por 48 horas, segundo a literatura a casca de arroz apresenta em torno de 3% de umidade.⁶⁹

Antes da extração da lignina, a casca de arroz deve ser limpa e tratada com solventes polares e apolares de forma a reduzir a interferência de possíveis contaminantes que não fazem parte da estrutura da casca de arroz, esse procedimento é chamado de remoção de extrativos.

O procedimento de extrativos de compostos lignocelulósicos consiste em lavagens exaustiva do material com n-hexano e etanol por 48 horas. Por fim a casca é filtrada e seca, estando pronta para o uso no processo de extração da lignina. Este procedimento é descrito por Browing⁷⁰ (1967) e visa a remoção de ceras, proteínas e lipídios presentes nas camadas mais superficiais da parede celular, proporcionando um melhor acesso do meio reacional à lignina durante a extração, além da redução no número de contaminantes.

4.3 Extração da lignina

Para a extração das ligninas da casca de arroz, foram usadas soluções de etanol/água em diferentes concentrações. Como promotor, haja vista que o processo não foi realizado sob alta pressão e temperatura, utilizou-se ácido sulfúrico como. A Tabela 4 demonstra o plano de experimentos que foi executado e a referência de cada entrada. Usou-se um volume total de 100 mL de solução etanol/água em cada experimento e 5 g de casca de arroz.

Tabela 5: Experimentos para 5 g de casca e 100 mL de licor de extração.

Experimento	Solução	Promotor (H ₂ SO ₄)
	Etanol* (% v/v)	Acido (% v/v)
1	25	0,5
2	25	1
3	25	1,5
4	25	3
5	50	0,5
6	50	1
7	50	1,5
8	50	3
9	75	0,5
10	75	1
11	75	1,5
12	75	3
13	100	0,5
14	100	1
15	100	1,5
16	100	3

*Etanol comercial P.A 99%.

A extração foi mantida em refluxo por 24 horas. Ao final da extração, o meio reacional foi filtrado para separação da casca residual, solução extratora organossolve numa coloração castanha característica da lignina. A casca extraída é lavada com 3 aliquotas de 50 mL das soluções igual a da extração. Esse procedimento visa à maximização do rendimento em lignina. As soluções de lavagem são misturadas aos meios extrativo iniciais totalizando um volume de 250 mL.

As soluções contendo as ligninas extraídas em cada experimento, após filtração e lavagem da casca, foram submetidas a um processo de evaporação da solução extratora (etanol/água) e concentração da lignina até que se atinja um volume inferior a 75 mL. Essa solução concentrada é resfriada e para a precipitação do composto desejado é adicionada água destilada numa proporção de 3x o volume inicial, ou seja, se o meio reacional foi evaporado até 50 mL de concentrado com lignina, são adicionados lentamente 150 mL de água. Após a precipitação mantem-se a solução em repouso por 2 horas para que toda lignina insolúvel precipite. O rendimento obtido refere-se apenas as ligninas que precipitaram nessa fase do processo, pois pela coloração dos filtrados uma pequena parte da lignina permanece solúvel. A parte solúvel foi medida usando radiação ultravioleta e ficou abaixo de 0,02%.

Após a precipitação, cada amostra foi filtrada e lavada até pH neutro. Para garantir a remoção total de contaminantes adsorvidos como sais e carboidratos, todas as ligninas foram submetidas a uma lavagem com água, sob agitação, por 2 horas a 70°C.⁷¹ A mistura água e lignina foi filtrada e o sólido marrom obtido foi seco em estufa a 60 °C por 48 horas até massa constante. O resíduo seco foi resfriado a temperatura ambiente em dessecador e pesado para cálculo de rendimento e encaminhado para caracterização. A figura 13 representa o fluxograma do procedimento aplicado no processo.

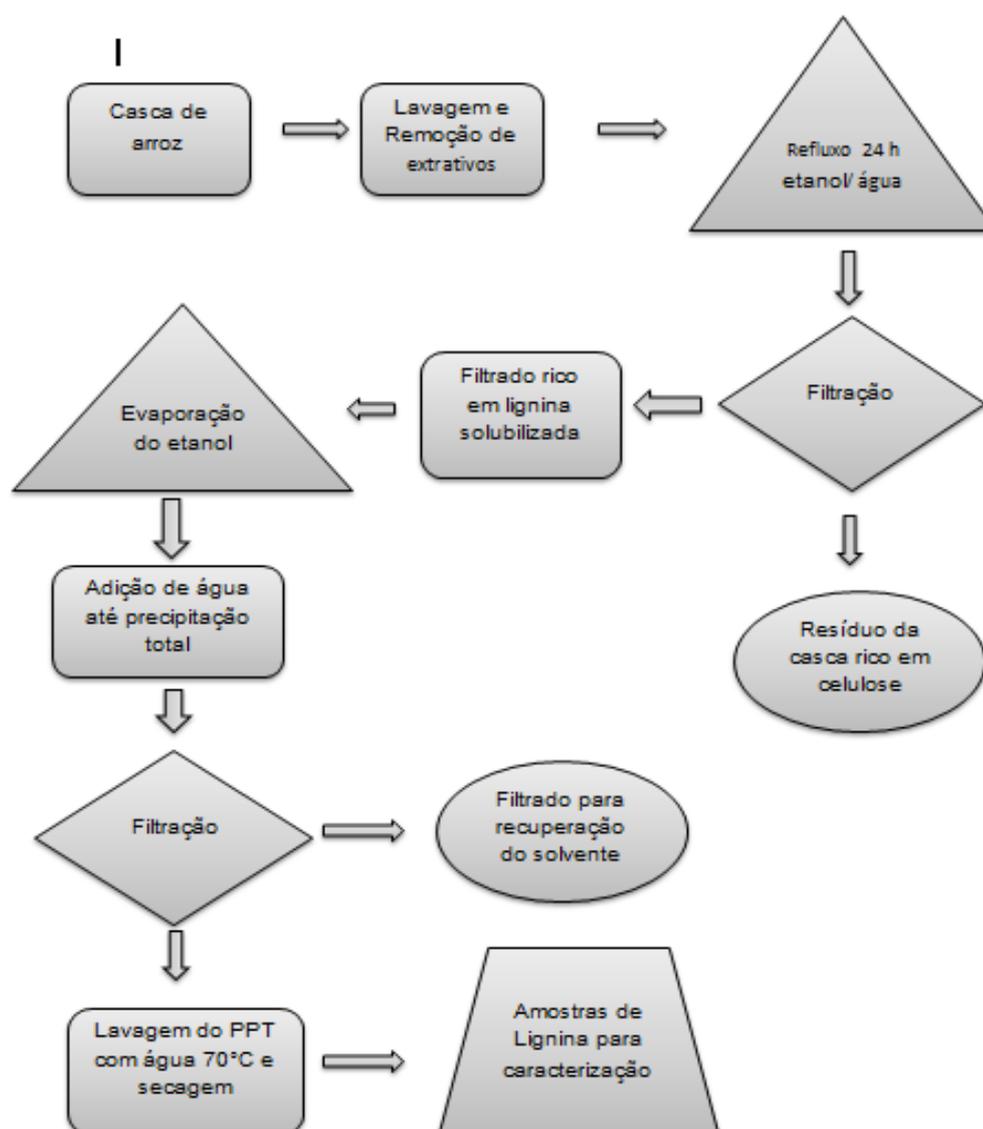


Figura 13: Fluxograma para extração da lignina na casca de arroz.

4.4 Caracterização

O maior interesse industrial pela obtenção de celulose faz com que existam poucas metodologias definidas para caracterização da lignina. Além disso, sua estrutura extremamente dependente da forma de extração e da planta da qual foi obtida dificultam a determinação de parâmetros para sua caracterização. A maior parte dos trabalhos existentes aplicam algumas metodologias (FTIR, TGA, GPC, etc.) que buscam pelo menos encontrar as principais estruturas químicas presentes, peso molecular e estabilidade térmica. Essas técnicas analíticas nos permitem conhecer melhor o produto obtido, além de possibilitar a comparação do tipo de lignina extraída com uma possível aplicação posterior como adsorvente ou aditivo em polímeros .

4.4.1 Análises térmicas

As análises térmicas fazem a leitura do comportamento das amostras durante processos de aquecimento. Dependendo do tipo de análise uma propriedade é medida em função do tempo e temperatura.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) faz leitura de variação da entalpia de uma amostra em função do aumento da temperatura que essa amostra é submetida num determinado período de tempo. É uma técnica bastante sensível que permite verificar a pureza de diversos polímeros. As análises de DSC são capazes de fornecer diversas informações importantes a respeito das propriedades das substâncias como ponto de fusão, temperatura de cristalização vítrea (T_g), capacidades caloríficas e reações que ocorrem durante o aquecimento.⁷²

A Figura 14 abaixo é um exemplo de como as transformações podem ser visualizadas em uma curva de DSC.⁷³

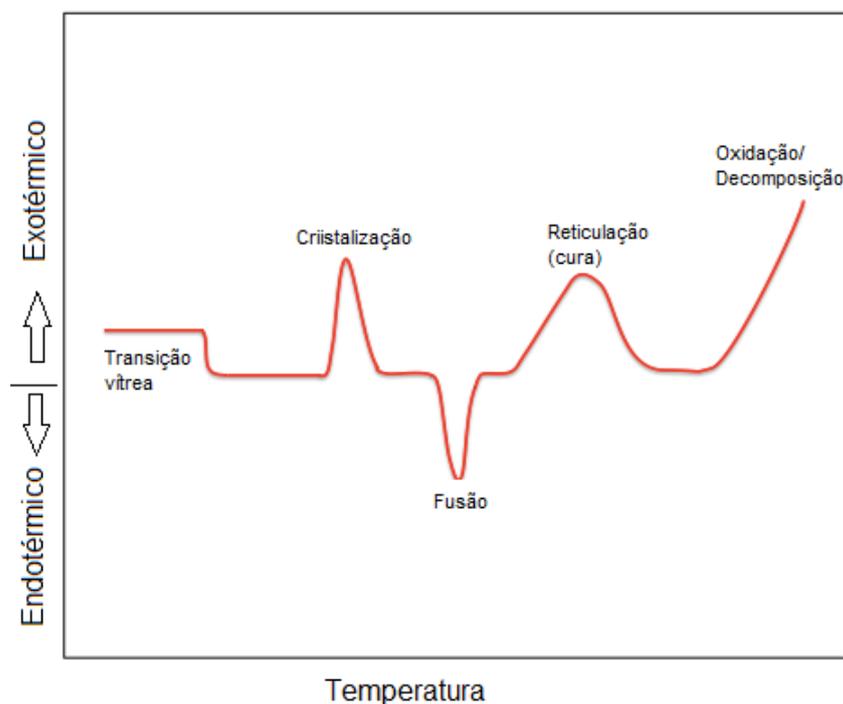


Figura 14: Ilustração que demonstra a interpretação dos dados na curva do DSC.

O principal parâmetro a ser avaliado em polímeros amorfos ou em misturas de polímeros é a temperatura de transição vítrea (T_g). Ela define a temperatura em que esses polímeros passam de um estado mais rígido para uma forma mais relaxada e parecida com a borracha. Esse parâmetro é afetado por fatores como ligações de hidrogênio e massa molar, sendo que acima dessa temperatura, algumas propriedades físicas do polímero podem ser afetadas.⁷⁴ Além disso, a T_g é totalmente dependente da metodologia que é aplicada em para a extração da lignina.

As curvas de Calorimetria Diferencial (DSC), foram realizadas em um Shimadzu (DSC-60, japonês) usando atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL/min, 4 mg de amostra foram aquecidos de 20 até 600 °C em com uma taxa de 10 °C/min.

A Análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica mais simples que o DSC, pois mede a perda de massa de uma substância quando aquecida ao longo de determinado período de tempo. A amostra é aquecida em atmosfera inerte ou oxidante e uma balança de alta precisão mede a perda de massa durante o aquecimento. Os gráficos fornecidos são curvas do percentual da perda de massa em função do tempo e ou temperatura. O TGA pode fornecer diversas informações a respeito da cinética das

reações de decomposição e também permite compreender a respeito da estabilidade, formação de voláteis ou reações em que ocorre incorporação de massa.⁷²

A TGA é uma metodologia que pode ser influenciada por uma grande quantidade de variáveis que vão desde a precisão correta da balança até a solubilidade dos gases produzidos na própria amostra.⁷⁵ A análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu (modelo TGA-50, produzido no Japão), cujo objetivo era verificar sua estabilidade térmica. Todas as amostras foram analisadas sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C.

4.4.2 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

A massa molecular de polímeros não pode ser determinada quantitativamente como no caso de uma molécula isolada. Isso ocorre em virtude de variações no método de polimerização ou da metodologia de extração dos mesmos. Dessa forma, a maneira mais correta de expressar essa grandeza é a distribuição da massa molar dos polímeros, onde teremos uma “média” do tamanho das cadeias que compõe sua estrutura. Tenta-se dessa forma determinar a distribuição do tamanho das estruturas em função da população dessas cadeias.⁷⁶

A massa molar média de um polímero vai influenciar em uma infinidade de características dos polímeros e, portanto, é uma informação importante para determinar sua aplicação. Na distribuição de pesos moleculares existem diversos fatores que podem ser determinados para sua caracterização. Os dois fatores mais importantes são a massa molecular numérica média e massa molecular ponderal média, denominadas M_n e M_w , respectivamente. Esses parâmetros podem ser calculados usando as equações (1) e (2) indicadas⁷⁶ abaixo, onde N_i é o número de moléculas em cada intervalo de valores com massa molar M_i :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

Quando um polímero possui uma única distribuição de massa molar, M_n e M_w são iguais e quociente entre os dois (M_w/M_n) é igual 1. Este parâmetro define o que é chamado de Polidispersividade e assim podemos saber se a diferença entre as moléculas maiores e menores é demasiadamente grande.⁷⁷ A maioria dos polímeros comerciais apresentam valores de polidispersividade ao redor de 2, sendo 1 o valor que definiria que todas as cadeias tem o mesmo tamanho e massa. O M_n é um valor que leva em conta todas as cadeias da mesma maneira, ou seja, todas as massas têm a mesma contribuição para a média. Já o M_w trás uma média ponderal, onde as moléculas com massa molecular maior têm peso maior no valor final. Portanto, em distribuições de alto M_w/M_n o ideal é se avaliar o M_w , enquanto nas polidispersividade baixas podemos trabalhar com o M_n .

Para a determinação da distribuição da massa molar de polímeros uma técnica utilizada com frequência é chamada de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC). É um método por fracionamento em coluna que utiliza como princípio de separação justamente o tamanho ou volume das moléculas poliméricas. Por essa razão também é chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). As colunas possuem géis poliméricos em seu recheio e por essa razão, é denominada permeação em gel.

O recheio das colunas é composto por diversos poros de tamanhos diferentes, de forma que as moléculas menores através de interações moleculares acabam percorrendo um caminho mais longo. Entretanto, as maiores não passam pelos poros menores e percorrem caminhos mais lineares resultando em menor volume de eluição. A figura 15 exemplifica como acontece a separação das moléculas pelo seu tamanho dentro da coluna.⁷⁶

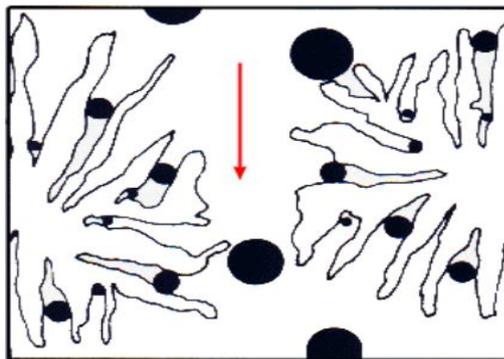


Figura 15: representação da interação entre moléculas grandes e pequenas com as colunas do sistema de GPC.

Como não é possível realizar a contagem de todas as moléculas existentes em um polímero, as equações de M_n e M_w tornam-se inviáveis para se calcular os pesos médios. Como solução, o GPC separa e quantifica essas estruturas, para isso são utilizados padrões de poliestireno e a distribuição da massa molar dos polímeros é calculada através de curvas de calibração e do volume de eluição das moléculas em comparação com esses padrões.⁷⁶

A massa molar da lignina foi estudado por cromatografia em permeação por gel (GPC), em um GPC Viscotek VE 2001 com detector triplo (Índice de Refração, Viscosimétrico e por Espalhamento de Luz) Viscotek TDA 302. Equipado com colunas gel de copolímero Estireno-Divinilbenzeno. As colunas foram calibradas usando colunas padrão de poliestireno. Foi usado THF como eluente em uma vazão de 1L/min e com uma concentração de 1mg/L de lignina.

4.4.3 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação de infravermelho mais útil para caracterização de substâncias orgânicas encontra-se entre 400 a 4000 cm^{-1} . A radiação de infravermelho fornece principalmente evidências a respeito de grupos funcionais existentes nas moléculas. Esse tipo de análise é baseado na interação entre a radiação e as ligações covalentes existentes nos compostos através da vibração dessas ligações⁷⁸.

Essa análise é extremamente importante na caracterização de todos os tipos de ligninas, em virtude da diversificadas estruturas químicas presentes. Por meio da mesma, podemos nos certificar do tipo de lignina que possuímos (teores de Siringuila e Guaiacila).⁷⁹ Além disso, muitas das alterações que ocorrem antes e depois da extração podem ser facilmente visualizadas através dessa técnica, como inserção, alteração ou retirada de grupos funcionais.

Para os espectros na região do Infravermelho (IV) foi empregado um espectrofotômetro de modelo Shimadzu - IR PRESTIGE-21, sendo a lignina misturada com KBr (concentração 0,5%) e realizadas leituras de 4000 a 400 cm^{-1} , 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.4 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta/visível (UV-vis)

A radiação Ultravioleta-visível (UV-Vis) é a radiação que envolve comprimentos de onda entre 180 e 800 nm, sendo que a mesma abrange a interação dessa radiação com as possíveis transições eletrônicas nas moléculas. Quando uma molécula entra em contato com a radiação UV ou visível, pode ocorrer uma transição eletrônica. Essa transição só ocorre se a frequência da radiação for correspondente à energia de separação entre dois orbitais eletrônicos.²⁸ A energia relacionada a essa absorção pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\Delta E = h \cdot c / \lambda$$

ΔE : variação de energia (Joules)

h: constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s)

c : velocidade da luz da luz (m/s)

λ : comprimento de onda (m)

Em virtude da grande quantidade de compostos aromáticos, a lignina interage fortemente com a radiação ultravioleta. Tradicionalmente é uma técnica aplicada para se medir a pureza dos diversos tipos de ligninas, pois apresenta alguns picos bastante característicos. Os picos principais estão entre 230 e 280 nm, sendo que a maior

intensidade deve ocorrer em 280 nm. Esses picos são atribuídos a sistemas fenólicos não condensados presentes na estrutura.²⁸

A análise espectroscópica na região do ultravioleta/visível (UV-Vis) foi realizada em um equipamento Shimadzu (UV-2550 UV-Vis). Uma amostra de 5 mg de RHL, foi dissolvida em 10 mL de solução aquosa de dioxano 95%(v/v), 1mL dessa solução foi diluída em 10 mL de uma solução aquosa de dioxano 50%(v/v). A absorbância foi lida em um intervalo entre 260 e 600 nm.

4.4.5 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem grande importância na análise visual de compósitos, haja vista que pode fazer ampliações que não são possíveis com microscópios comuns. A limitação dos microscópios comuns que incidem luz nos objetos para ampliação se encontra justamente no comprimento de onda dessa radiação incidente. O que acaba por limitar a ampliação e visualização de escalas na casa de μm^2 , dessa forma para se chegar a esses níveis, é necessário utilizar um comprimento de onda inferior ao da luz visível. O MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons e isso evita que ocorram problemas de difração relacionados com a luz branca.⁸⁵ A Figura 16, mostra resumidamente os principais componentes do equipamento e uma comparação com o microscópio óptico.

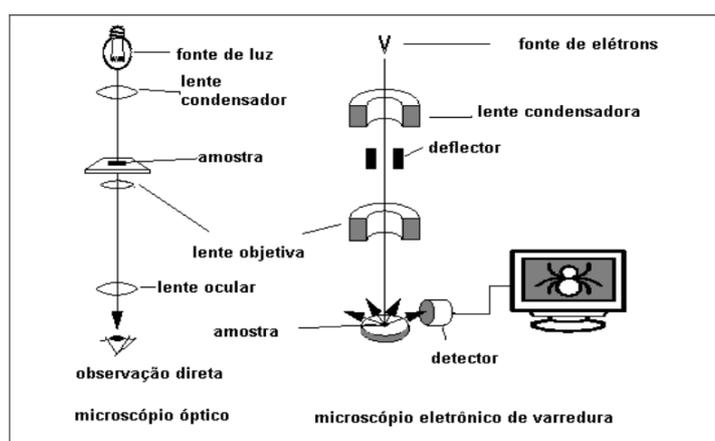


Figura 16: Sistema com os principais componentes do MEV em comparação com o microscópio comum.⁸⁵

O MEV é um equipamento muito utilizado em todas as áreas da ciência (de materiais a biologia) e possui um papel fundamental na visualização e caracterização de microestruturas. Esse equipamento permite a análise morfológica e composição de amostras orgânicas e inorgânicas, além de possibilitar imagens da aparência tridimensional dos objetos. Para a análise de microscopia eletrônica de varredura de forma a visualizar as microestruturas das ligninas extraídas da casca de arroz formadas após purificação, foi usado um microscópio eletrônico Jeol JSM 6060, aplicando-se ampliações de 500 a 5000 vezes com uma energia de aceleração de até 15 KeV.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios realizados na casca de arroz resultaram em um teor médio de cinzas de 16,06% de acordo com a Norma ASTM D1102. A análise da lignina insolúvel total segundo Norma TAPPI T 222 om-02, também chamada de lignina Klason, foi de 22,35 +/- 1%. Esse valor condiz com o que é reportado em outros trabalhos^{19, 20, 21,22}, pois sendo a casca de arroz um composto de origem natural, o percentual de compostos existentes pode variar de acordo com as condições de cultivo.

5.1 Testes Preliminares

Em virtude dos processos reativos que envolvem substratos lignocelulósicos terem sido desenvolvidos com o intuito de se obter a celulose, a esmagadora maioria das pesquisas aplicam, mesmo para a obtenção de ligninas, as mesmas condições, com altas pressões e temperaturas. Esse procedimento facilita a deslignificação e possibilita a aplicação de sistemas neutros, ácidos e básicos. O sistema em refluxo (menores pressões e temperaturas) apresentou-se mais complexo com baixíssimos rendimentos em menores tempos de extração (< 6% em lignina Klason existente na casca). Além disso, outros ácidos (ácido acético, clorídrico e nítrico) testados também não apresentaram êxito mesmo com 24 horas de extração. Em altas concentrações de ácido foram obtidos melhores rendimentos, no entanto aumentavam demasiadamente o custo do processo.

Existem dois fatores importantes nesses resultados negativos, o primeiro é a própria casca de arroz que inteira, forma uma estrutura rígida e bastante resistente à ataques químicos. Em diferentes estudos em que se utilizam outros ácidos, os substratos são moídos ou não possuem as mesmas características da casca de arroz, como alto teor de sílica presente na sua estrutura.^{6,20,92} O segundo aspecto importante a ser avaliado é a presença de enxofre nos processos deslignificadores, no Processo Kraft, por exemplo, os compostos sulfurados são essenciais. Considerando que esses processos que foram desenvolvidos para a indústria, e funcionam bem para obtenção de celulose, há uma escassa literatura que explique com precisão o comportamento de cada reagente nos sistemas extrativos.

5.2 Rendimentos da Lignina extraída

Os rendimentos em lignina obtidos variam entre 3 e 48%, esses resultados podem ser vistos na Tabela 6. As reações que ocorrem durante os chamados processos deslignificadores são difíceis de analisar, pois a remoção da lignina pode acontecer de diversas maneiras e com reações ocorrendo de maneira simultânea, mesmo após a extração do substrato^{65,64,61}. Portanto, só é possível discutir os rendimentos analisando as variáveis de maneira separada (concentração de ácido e etanol).

Tabela 6: Rendimentos observados, considerando quantidade de lignina analisada pelo Método Klason.

Entrada	Solução		Promotor	Rendimento (%)
	Etanol* (% v/v)	Acido (% v/v)		
1	25	0,5	< 3	
2	25	1	< 3	
3	25	1,5	< 3	
4	25	3	< 3	
5	50	0,5	< 3	
6	50	1	19 ± 1,2	
7	50	1,5	21 ± 1,7	
8	50	3	23 ± 1,1	
9	75	0,5	< 5	
10	75	1	25 ± 1,3	
11	75	1,5	36 ± 1	
12	75	3	48 ± 1,5	
13	100	0,5	< 5	
14	100	1	16 ± 1,5	
15	100	1,5	22 ± 2	
16	100	3	39 ± 2	

*etanol comercial P.A 99%.

Nas entradas de 1 a 4, 9 e 13 os rendimentos foram baixos e por essa razão não foram levados em conta para efeito de análise. Esses experimentos tiveram em comum a baixa concentração de etanol ou de ácido no processo de extração ou então as duas simultâneas. Algumas explicações podem ser atribuídas a este fato e envolvem a ausência de condições mais agressivas, sendo a casca de arroz um substrato bastante resiliente. Isso pode ser considerado, pois além das condições mais brandas não atingimos altas temperaturas. No processo Kraft, por exemplo, há alguns autores que

argumentam que temperaturas mais altas (acima de 130°C) tem um papel fundamental na quebra das ligações da lignina¹⁰⁷. Muurinen¹⁵ (2000) também sugere que as clivagens em meio neutro necessitam de alta pressão e temperatura para ocorrerem.

As extrações com 50% etanol (Entradas 5, 6, 7 e 8), mostram um padrão de crescimento de rendimento muito pequeno ($19 \pm 1,2\%$); ($21 \pm 1,7\%$); e ($23 \pm 1,1\%$), se comparadas com o aumento apresentado nas outras entradas. Em um estudo com concentrações de etanol entre 65 e 95% v/v, Bauer⁶⁵ et. al (2012), tem um padrão semelhante quando aumenta-se a quantidade de água na solução extratora. Nesses estudos, afirmou-se que há a formação de sistemas coloidais água/lignina que impedem a precipitação e reduzem os rendimentos. Como trabalhamos com temperaturas de refluxo, acreditamos que essas condições também foram fatores determinantes para essa redução de rendimento nessas entradas.

As entradas 14, 15 e 16 (100 % v/v de etanol) eram esperadas inicialmente como os experimentos que apresentariam os melhores rendimentos de extração, no entanto isso não foi observado experimentalmente. Assim podemos analisar que as concentrações de ácido testadas foram as mesmas de outras entradas, o parâmetro que afeta o rendimento nesse caso é a concentração maior de etanol. Este fenômeno que resulta em rendimento menor de lignina com aumento da concentração de etanol, segundo Yáñez-S¹⁰⁶ et al. (2014), pode estar relacionada com a diminuição da formação do íon hidrônio (H_3O^+), pela ausência de água. Esse espécime desempenha um papel fundamental na despolimerização e solubilização da lignina. Assim quando aumentamos o etanol, reduzimos a quantidade disponível desse íon, o que resulta num menor rendimento de lignina. A figura 17 representa algumas das interações e como a presença de água e ácido que facilitam as quebras e estabilização das ligninas na solução extratora.

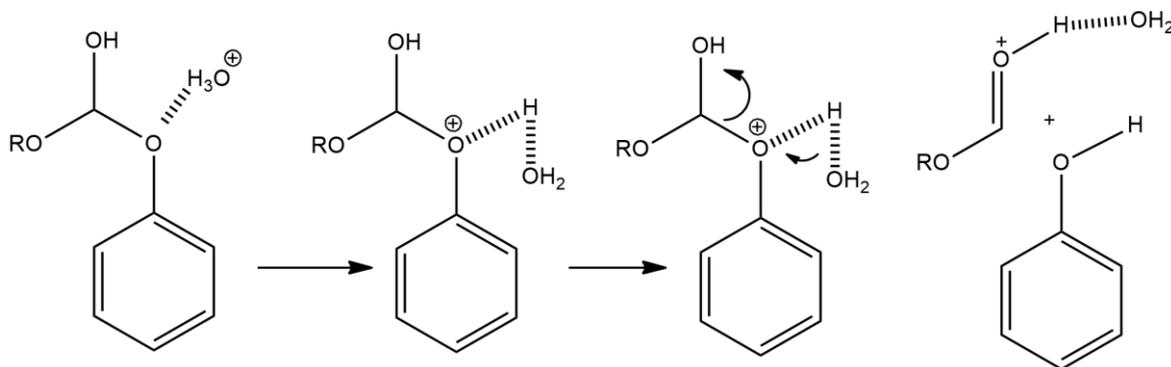


Figura 17: Interação da presença do íon hidrônio na quebra e solubilização da lignina.

As entradas com 75% v/v de etanol (10, 11 e 12) apresentaram os melhores rendimentos, a presença de uma certa quantidade de água mostrou-se benéfica para a extração. Ocorrendo aqui o contrário das entradas com 100 % de etanol, ou seja, assim há possibilidade de formação de íons hidrônios na quantidade certa, para melhorar a clivagem e estabilização das ligninas em solução.

Em todas as entradas com maior rendimento, o aumento do ácido representa um aumento na extração de lignina. McDonough⁶⁴ (1993), explica que as clivagens de ligações do tipo α -éter ocorrem de maneira mais fácil e respondem pela maior parte das ligninas obtidas. Ainda segundo o autor, para quebra de ligações β -éter é necessário um meio ácido mais agressivo, isso pode explicar o porquê de quando aumentamos a concentração do ácido, obtemos mais lignina. As Figuras 18 mostram onde ocorre a quebra dessas ligações na lignina.

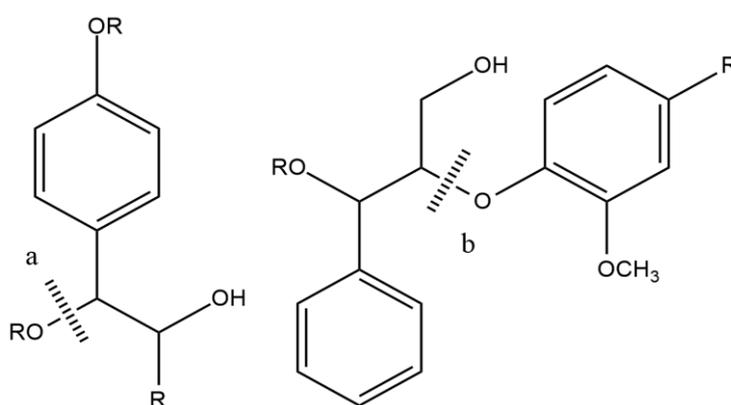


Figura 18: Modelos de quebras, sendo a: α -éter e b: β -éteres, na lignina.

Todos os resultados são baseados numa extração à pressão atmosférica e temperatura de ebulição das misturas etanol/água. A maioria das pesquisas¹⁵ se utiliza de pressão e temperatura de forma a aumentar o rendimento dos produtos extraídos. A

variação desses fatores pode implicar em outros resultados, mas também em aumento do custo de extração.³⁹ Além disso, o objetivo do refluxo prolongado é justamente a obtenção de uma massa de lignina mais homogênea estruturalmente.

Cabe ressaltar que as análises de caracterização (GPC, MEV, IV, UV-Vis, DSC, TGA e RMN) foram realizadas para as entradas 10 a 12 e 14 a 16 que apresentaram melhores rendimentos em lignina.

5.3 Análises Térmicas

5.3.1 Análise por Calorimetria diferencial (DSC)

As curvas de DSC revelaram comportamento térmico semelhante para todas as mostras, como pode ser visto na figura 19. As transformações endotérmicas só estão presentes no início do aquecimento e são atribuídas à perda de água até 100°C.⁸⁶ Sendo a lignina um polímero amorfo e com características de termoplásticos, não há leituras de P.F. e ou P.E., resultando em decomposição direta dos resíduos. Todas as amostras apresentaram a curva para a Temperatura de Transição Vítrea (T_g) bem definidas e próximas.

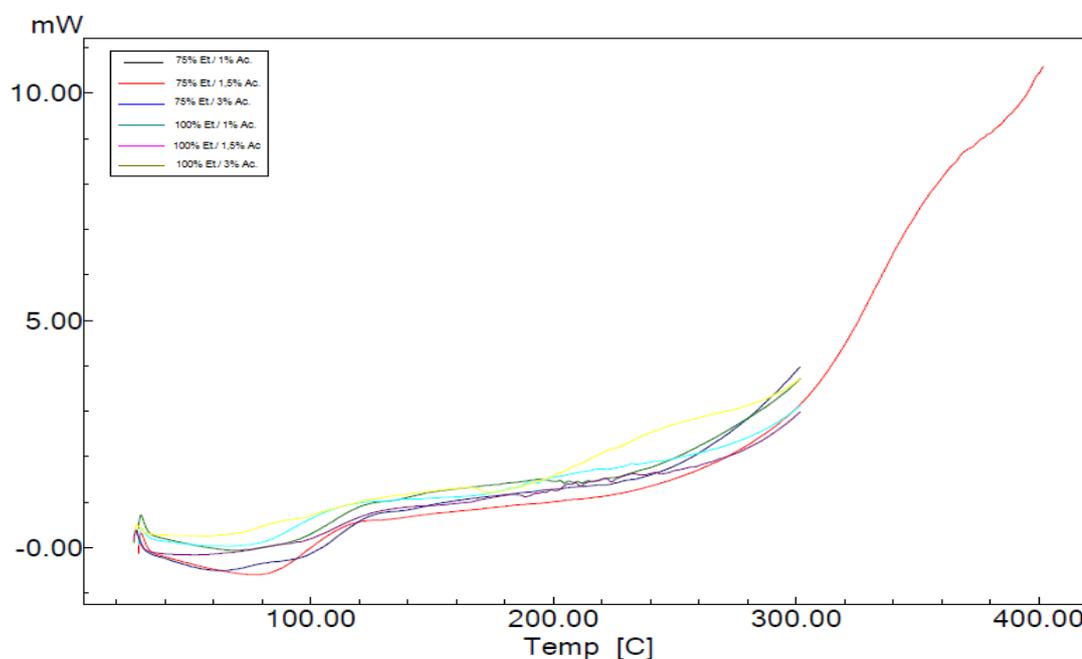


Figura 19: Curvas de DSC das amostras de lignina analisadas.

Os valores de T_g (temperatura de transição vítrea) foram calculados, usando a metodologia ASTM E1356-03,⁸⁷ do ponto intermediário. As amostras apresentaram T_g entre 70 e 90°C, o que se assemelha com os valores de ligninas que possuam baixa massa molar.³⁴ Também confere com os dados de outras ligninas organossolve da literatura^{34,88}. O T_g da lignina pode ser afetado por uma série de fatores, como a massa molar, contaminantes, grande presença de reticulações entre as cadeias, etc. Com relação aos contaminantes, pode ser visto nas curvas de DSC a ausência ou baixa concentração de contaminação com carboidratos ou poliose, pois se observamos na literatura⁸⁹, a presença desses compostos provocaria alguns picos endotérmicos e exotérmicos característicos dessas poliose entre 200 e 400 °C. As variações na parte exotérmica da curva sinalizam alterações nos mecanismos das reações decomposição e pirólise da lignina, todos como reações exotérmicas.

5.3.2 Termogravimetria (TGA)

Assim como no DSC podemos observar pelo TGA que além de apresentarem praticamente a mesma curva de decomposição (Figura 20), as amostras demonstraram boa estabilidade térmica. Perdendo menos de 6% de massa até os 180 °C. Segundo Brebu et. al (2011)⁹⁰ essa diminuição pode ser atribuída perda de água adsorvida, que devido a ligações de hidrogênio, não é removida com temperaturas inferiores a 100 °C. Somente acima de 180°C, começamos a observar uma perda significativa de massa, segundo Wen (2013)⁹¹ a partir desse ponto até 350°C ocorrem as quebras de ligações α e β - éteres, consideradas as mais frágeis. Depois de 300°C as cadeias alifáticas começam a se separar dos anéis aromáticos e entre 370 e 400°C as ligações C-C entre as unidades estruturais da lignina são quebradas. Somente acima de dos 400°C iniciam-se as reações de decomposição e condensação dos anéis,⁸⁹ acredita-se que essas reações possam formar estruturas ainda mais resistentes termicamente.

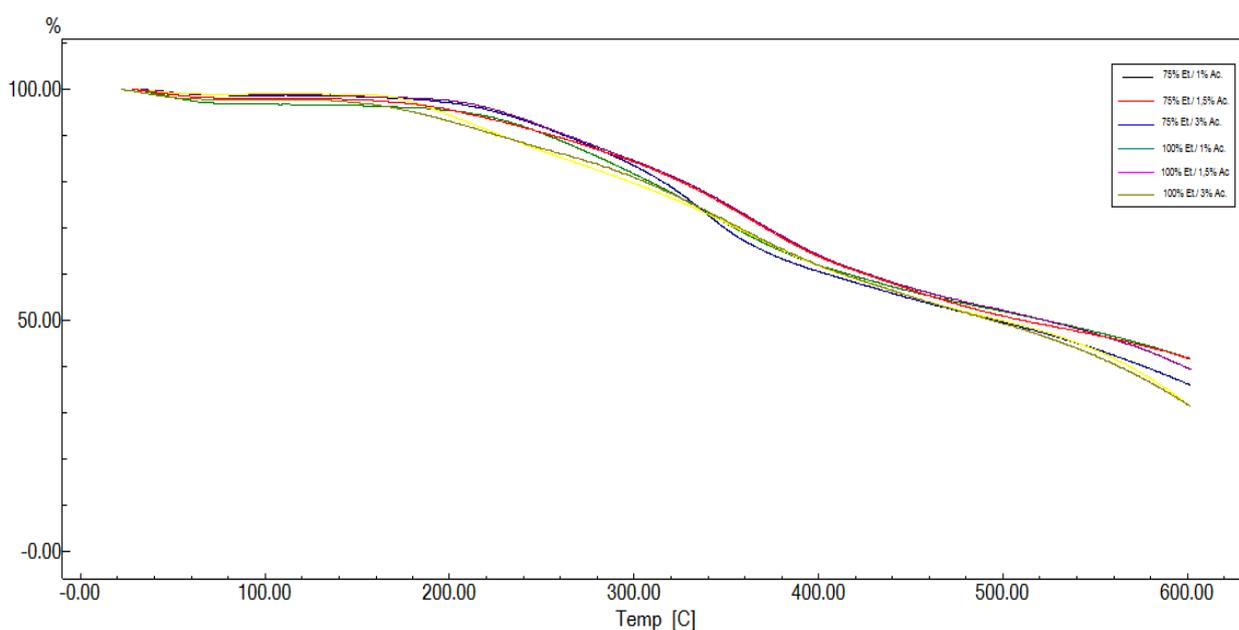


Figura 20: Curvas de TGA das amostras de lignina analisadas.

O grande range de temperatura de degradação obtida em todas as extrações são resultados da estabilidade fornecida pelos anéis aromáticos, além da ausência de contaminantes que resultariam em grandes alterações na inclinação das curvas. A maior perda de massa aconteceu entre 300 e 400°C com 20% de perda e cabe também destacar que todas as amostras resultaram em grande percentual de resíduo, em torno 40% para todas, conforme podemos ver no final das curvas. Esses altos valores de resíduos revelam uma grande quantidade de estruturas condensadas presentes nas composições das ligninas. A falta de mudanças relevantes na inclinação dos intervalos de temperatura citados, também indicam uma estrutura relativamente homogênea, pois caso existisse algum tipo de ligação em maior quantidade, isso ocorreria mais facilmente pela mudança na curva em determinadas temperaturas.⁸⁹

5.4 Infravermelho (FTIR)

Da mesma maneira que as análises térmicas, o Infravermelho demonstra que o tempo de refluxo consegue “homogeneizar” a estrutura da lignina obtida. As figuras 21 e 22 chamam a atenção para isso, pois podemos ver espectros com os mesmos picos e apenas pequenas diferenças na transmitância.

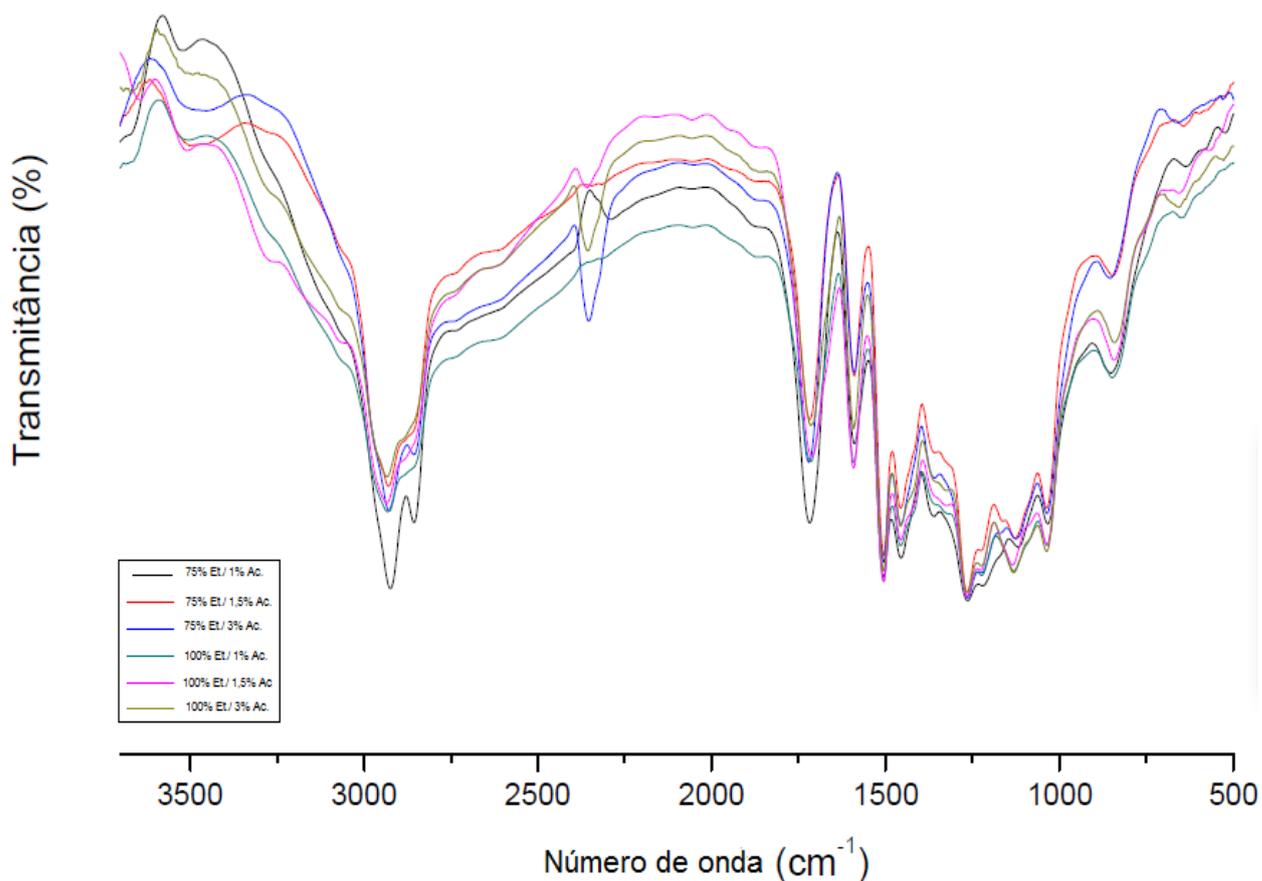


Figura 21: Espectros completos de FTIR das amostras das ligninas extraídas.

Há uma diferença na banda de OH presente em outros trabalhos^{92, 79, 93} em torno de 3400 cm^{-1} . Essa redução pode ocorrer principalmente devido a diferentes reações de condensação que são decorrentes do tempo maior de refluxo executado nas extrações. O maior tempo de reação pode gerar estruturas que oferecem diferentes possibilidades de reações intramoleculares e intermoleculares em extrações de longa duração.⁹⁴ As bandas que se apresentam entre 2800 e 3000 cm^{-1} são tradicionais em diferentes tipos de hidrocarbonetos e são relativas a vibrações de ligações CH em grupamentos CH_3 e CH_2 .⁹⁵

A região mais importante para se discutir as principais estruturas nas amostras de lignina obtidas encontra-se entre 2000 e 500 cm^{-1} . É a região em que se situam os grupamentos mais importantes, conforme mostrado na Figura 22, tornando-se mais evidente a semelhança entre as ligninas encontradas nas diferentes condições de extração.

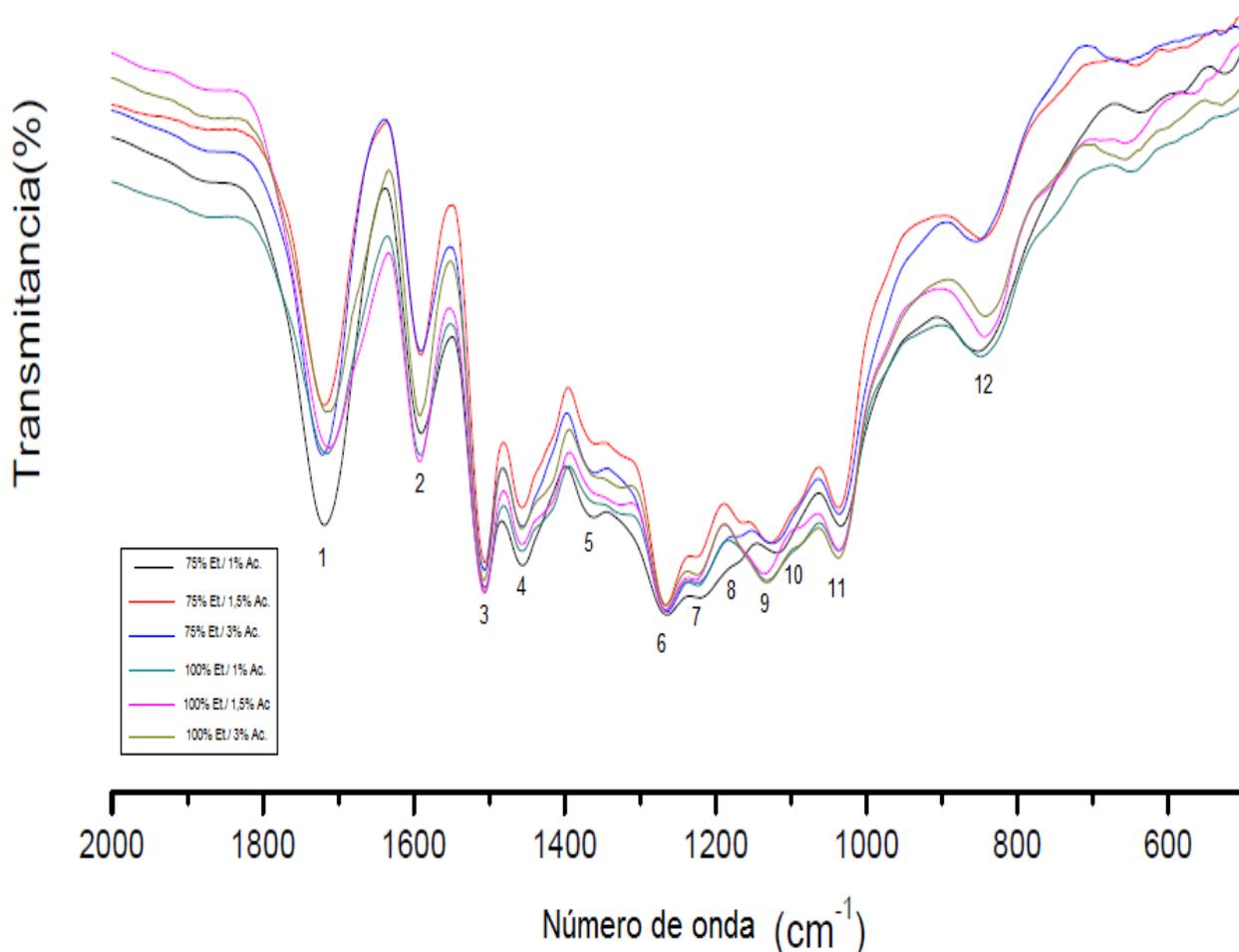


Figura 22: Espectro de IV das ligninas na região entre 2000 e 500 cm^{-1} .

A Tabela 7 é uma análise das principais bandas encontradas em todas as amostras analisadas, com base na literatura^{95, 96, 97}. Assim, são apontados os possíveis grupamentos para cada uma das bandas. Quando nos referimos a unidades de Guaiacila, Siringuila e p-Hidroxifenila, utilizamos a representação de G, S e H, respectivamente.

Tabela 7: Atribuições do espectro de comprimento de FTIR. Com base nas referências 95, 96, 97.

Ref.	Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas
1	1712	Carbonila não conjugada em unidades de G
2	1589-1591	Anel aromático em unidades G e S
3	1508-1512	Anel aromático em unidades G e S
4	1417-1421	Deformação C-H nos anéis de G e S no plano
5	1325-1327	Estiramento C-O em unidades S
6	1267	Estiramento C-O em unidades de G
7	1219-1226	Estiramento C-C, C-O e C=O em unidades de G
8	1159-1161	Estiramento C=O em grupamento éster
9	1126-1128	Deformação do anel aromático em unidades G
10	1091-1095	Estiramento C-O em álcoois secundários ou éteres alifáticos
11	1033-1039	Estiramento C-O em grupamento metoxil
12	835-839	Deformação fora do plano C-H em unidades de G e S

O espectro de infravermelho pode ser utilizado para verificação de Guaiacila e Siringuila. As bandas em ~ 1325 e ~ 1265 cm⁻¹ são de estiramentos C-O em S e G, respectivamente. Portanto, a diferença entre eles pode fornecer um indicio entre qual das duas unidades é predominante.⁹⁸ A intensidade da banda próximo a 1265 cm⁻¹ foi maior, o que sugere uma lignina analisada é formada predominantemente por unidades de guaiacila. O que condiz com outras pesquisas já realizadas na casca de arroz⁶.

5.5 Espectroscopia UV-Visível

Em virtude dos diversos grupos cromóforos existentes na estrutura da lignina, a análise UV-vis nos mostra a presença ou não de grupos funcionais, mas não conseguimos prever as estruturas. No entanto, é uma importante ferramenta para determinação da pureza e verificação da presença de seus principais ácidos cinamílicos²⁸.

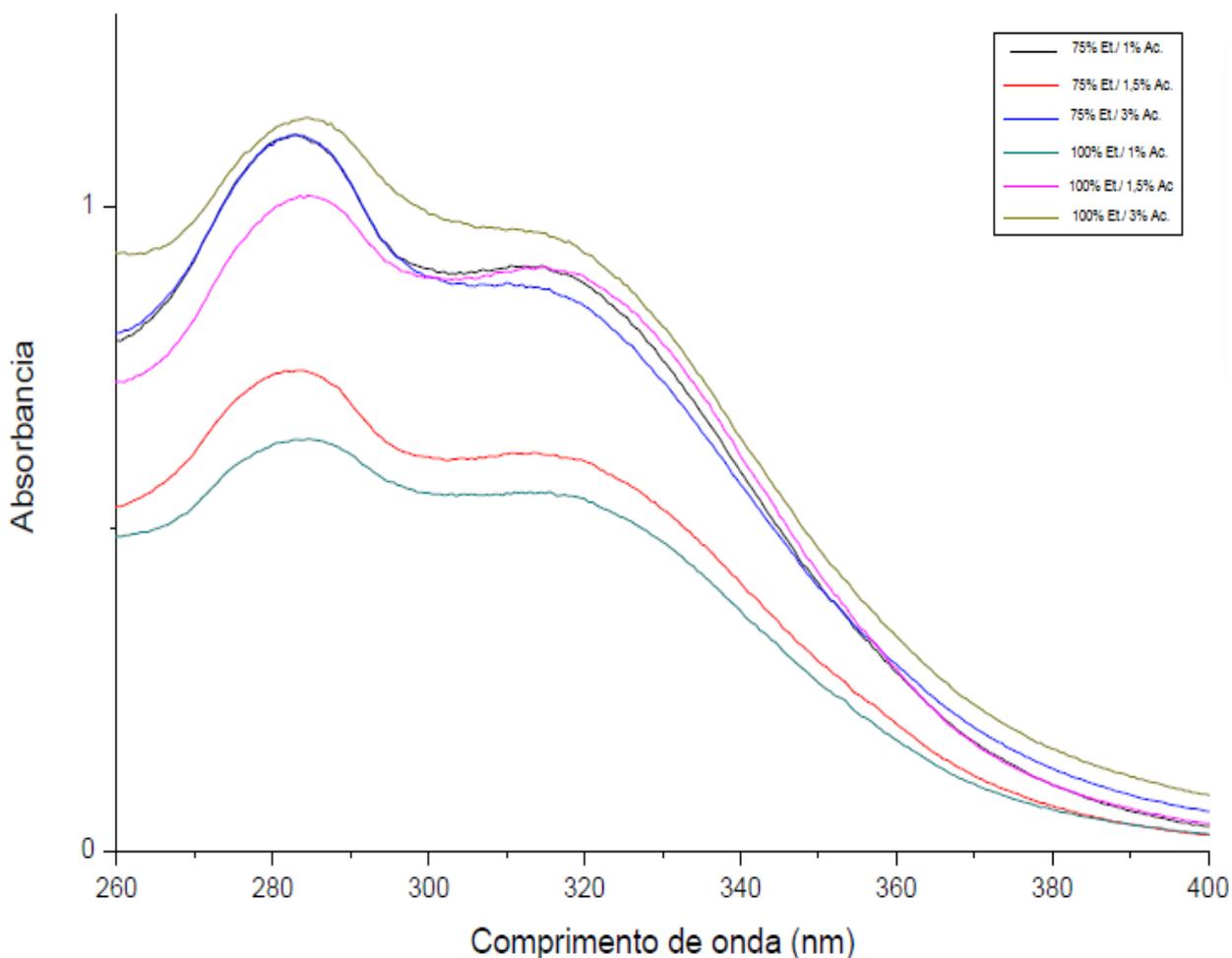


Figura 23: Espectro de UV-Vis para todas as amostras de lignina.

Conforme podemos observar na imagem acima, as curvas estão de acordo com o que se espera para esse tipo de lignina organossolve.⁹⁹ A banda maior entre 250 e 280 nm é relativo a grupos cromóforos de compostos fenólicos conjugados e não conjugados, além disso, o máximo de absorvância tendo ocorrido em 280 nm, confirma assim como no FTIR que há uma quantidade maior de unidades do tipo Guaiacil¹⁰⁰, grupamentos Siringuil teriam a banda mais próxima a 270 nm. Todas as ligninas na natureza são formadas por proporções diferentes entre G/S/C, a metodologia de extração pode resultar em ligninas com diferentes proporções desses compostos. A segunda banda importante em 313 nm presume-se que seja devido à associação entre grupos cromóforos de ácidos ferúlicos e p-cumarílicos¹⁰¹.

Todas as metodologias de extração resultaram em absorvidades torno de 20 mg.cm/L e, por conseguinte em grandes purezas dessas ligninas, sendo o método com

100% de álcool e 3% de ácido o que apresentou a maior absorvidade. A presença de contaminantes como polioses, silicas, etc, resultam em forte redução na intensidade das bandas tanto em 280 nm como em 313 nm.²⁸

5.6 Microscopia Eletrônica por Varredura

Poucos trabalhos aplicam a Microscopia Eletrônica de Varredura para caracterização da lignina. No entanto, a técnica pode nos fornecer informações importantes a respeito da estrutura de agregação da substância e também sobre a presença de contaminantes como traços de fibras de celulose e hemicelulose. As Figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam as diferenças que podem ser vistas nas ligninas extraídas com cada metodologia. Pode ser vista nas imagens do MEV é que as partículas de lignina se acumularam em grandes conglomerados sem forma, destacado nas Figuras 24 e 25.

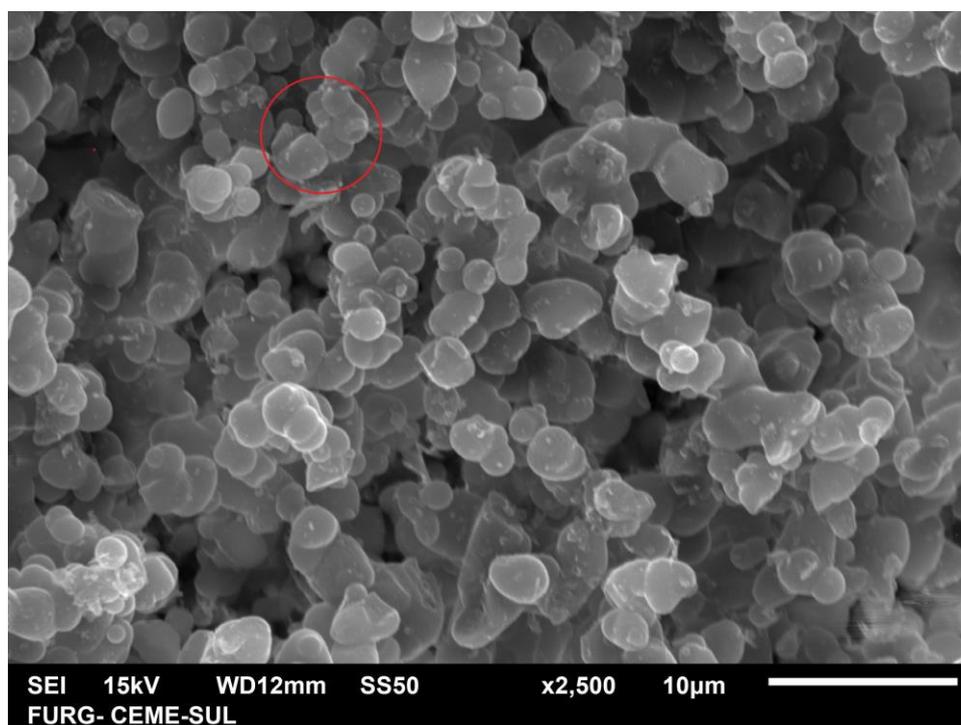


Figura 24: Amostra de lignina extraída com 100% de etanol/ 1% de ácido.

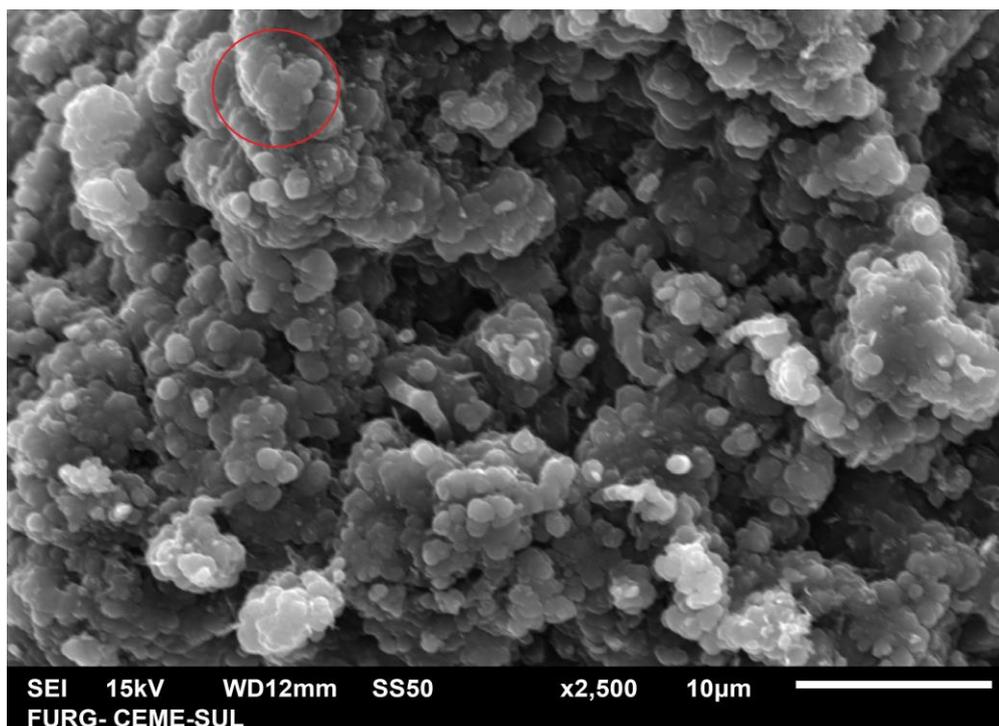


Figura 25: Amostra de lignina extraída com 100% de etanol/ 1% de ácido.

As Figuras 26 e 27 das amostras obtidas com 75% de etanol demonstraram estruturas esféricas mais bem definidas do que o restante das extrações e isso é destacado nas figuras.

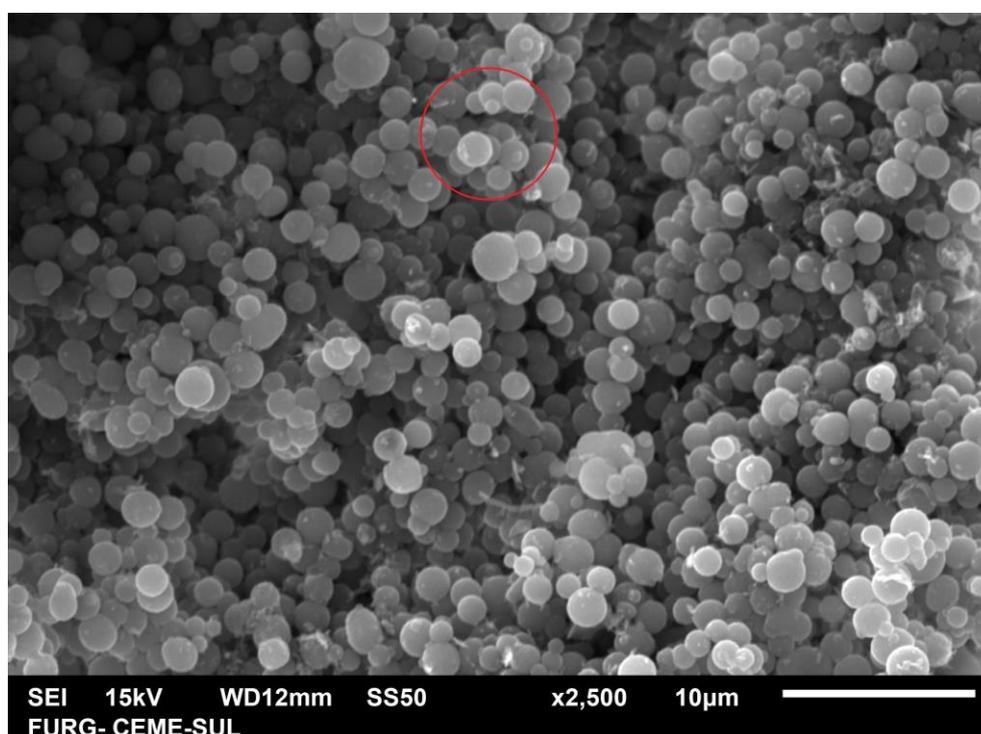


Figura 26: Amostra de lignina extraída com 75% de etanol/ 1% ácido.

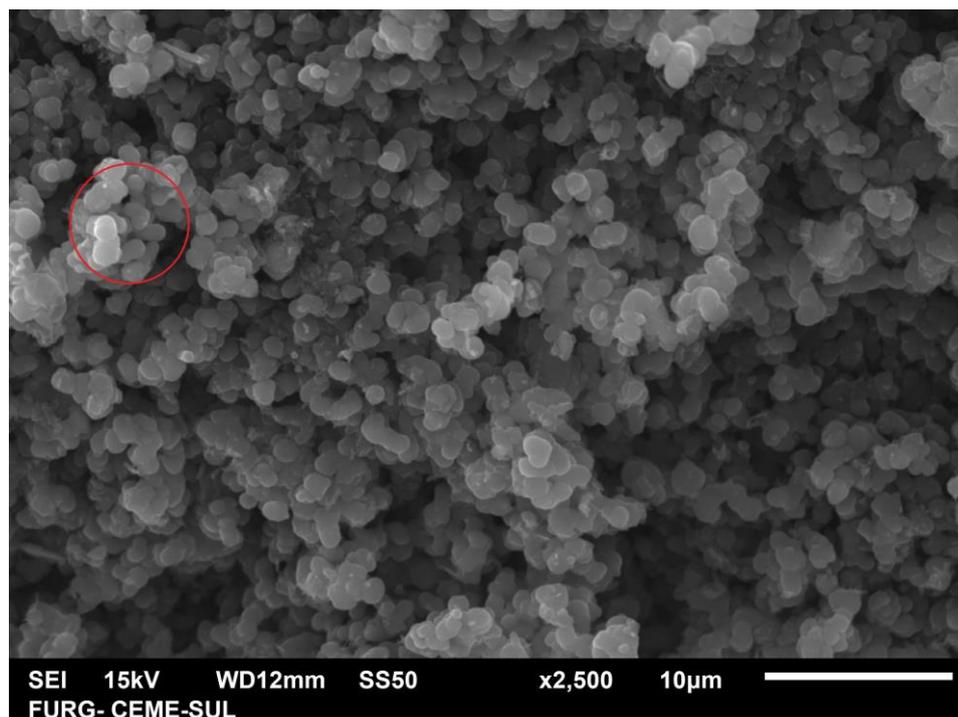


Figura 27: Amostra de lignina extraída com 75% de etanol/ 3% ácido.

Enquanto nas Figuras 24 e 25, os conglomerados são apresentados quase como estruturas únicas, é possível ver claramente as partículas esféricas que se aglomeram para formar as estruturas maiores nas figuras 26 e 27. Apesar disso, não é possível afirmar que o tratamento tenha resultado nessas diferenças observadas, nesse caso, o procedimento de precipitação após a purificação da lignina pode influir de maneira mais importante na formação das estruturas maiores. Apesar disso, um estudo de Zhang92 (2013), sugere que a quantidade de etanol presente na solução extratora possa exercer um papel fundamental na morfologia da lignina obtida. No entanto, este tipo de constatação necessitaria de estudos posteriores, pois as metodologias de extração e o substrato são diferentes.

5.7 Cromatografia por Permeação em Gel

Os cromatogramas para as amostras de lignina apresentaram um mesmo padrão para os volumes de retenção em cada amostra, com uma curva polidispersa bimodal. As duas imagens 28 e 29 são um exemplo desse comportamento. As massas molares médias e ponderais (M_n e M_w), foram calculadas com base nos volumes de

retenção.⁷⁶ A curva menor e com maior volume de retenção representa os compostos de baixo peso molecular. Já a curva maior e de menor volume de retenção representa as moléculas maiores que compõe grande parte do polímero analisado.

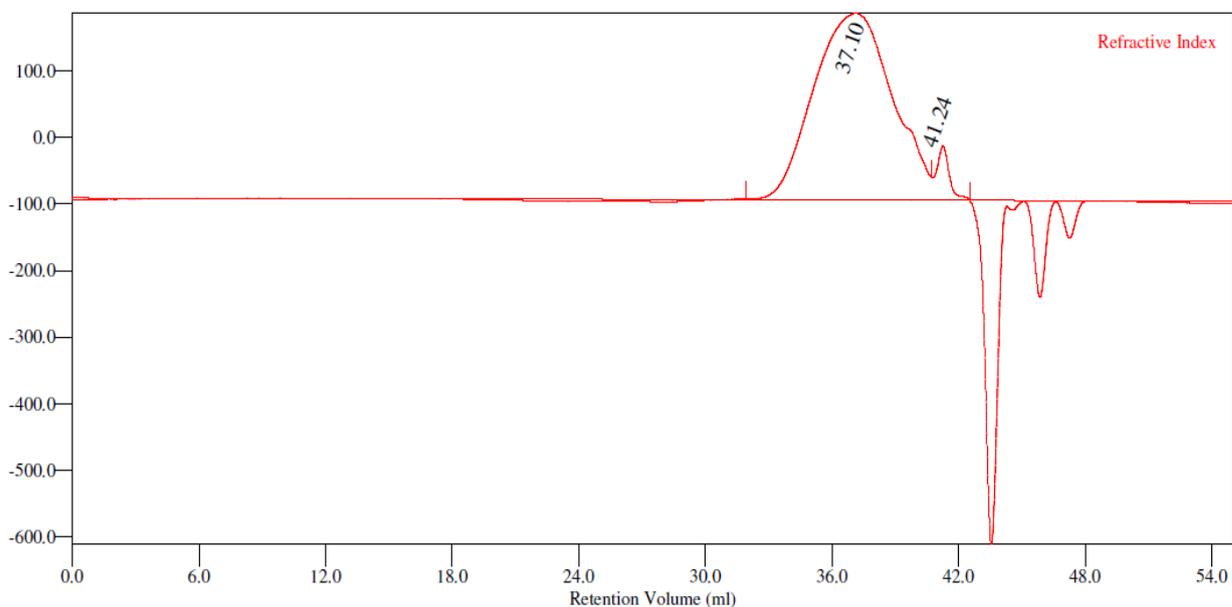


Figura 28: Volume de retenção para amostra extraída com 75% de etanol e 3% de ácido.

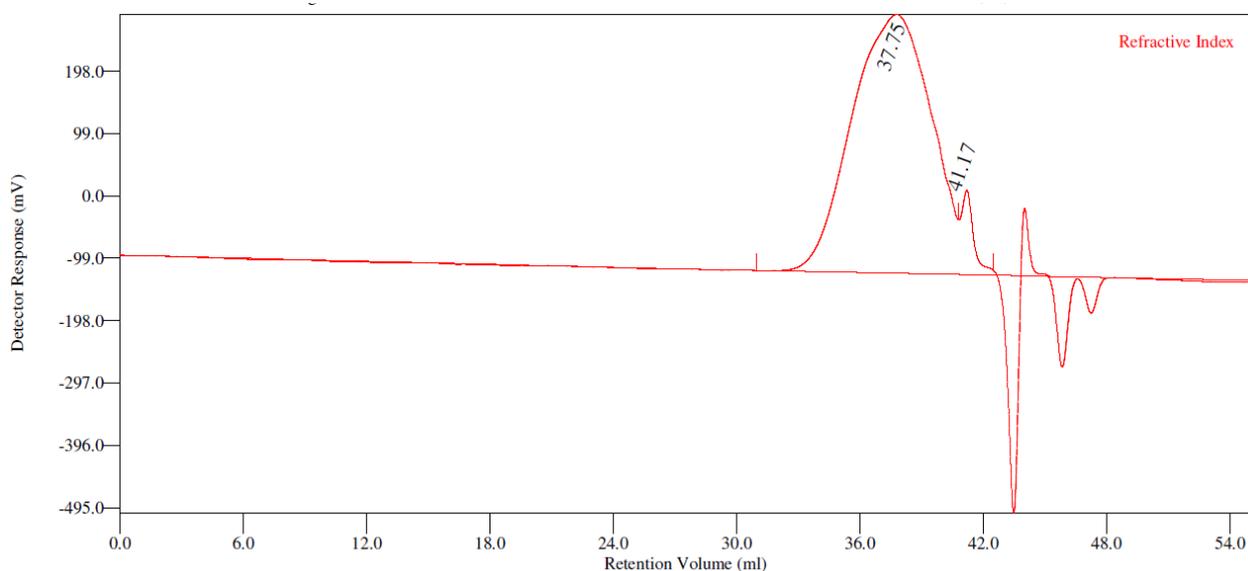


Figura 29: Volume de retenção para amostra extraída com 100% de etanol e 3% de ácido.

A tabela 8 apresenta os valores de M_n , M_w e M_w/M_n já calculados pelo equipamento de análise. Portanto, não é necessário discutir os resultados em termos

dos volumes de retenção e sim diretamente no valor das massas molares e polidispersividade.

Tabela 8: Resultados de massa molar média analisada para as ligninas obtidas.

Entrada	M_n (Da)	M_w (Da)	M_w/M_n
10	1.542	2.599	1,685
11	1.462	2.732	1,869
12	1.359	2.360	1,737
14	1.222	2.067	1,691
15	1.160	2.066	1,781
16	1.107	1.966	1,776

A literatura afirma que os valores de M_n para ligninas organossolve de madeira são entre 500 e 5000 Da, com uma polidispersividade de 1,5 a 2,35³⁴. Portanto, é possível perceber que todos os valores ficaram dentro do que é esperado para esta metodologia de extração. Ficando o valor da polidispersividade próxima ao mínimo e portanto indicando que as 24 horas de refluxo podem ser benéficas para homogeneização das massas molares.

Há poucos dados na literatura no que se refere à análise lignina oriunda de materiais não lenhosos, principalmente de casca de arroz, para efetuar alguma comparação. A Tabela 9 fornece os resultados para M_n , M_w e M_w/M_n de alguns trabalhos encontrados.

Tabela 9: Massas molares para ligninas extraídas em casca de arroz utilizando outras metodologias

M_n (Da)	M_w (Da)	M_w/M_n	Referência
791	1.208	1,53	92
1.280	1.527	1,26	104
1.582	1.935	1,23	105

Apesar de se utilizar de metodologias totalmente diferentes, as ligninas apresentaram valores semelhantes para as massas molares. Tivemos uma pequena

diferença para Polidispersividade, mas ainda assim os valores continuam aceitáveis, pois polímeros comerciais têm valores em torno de 2 e substâncias com massa molecular definida apresentando valor igual a 1.⁷⁶

Isso pode ser visto claramente, pois as entradas 10, 11 e 12 que são de 75% de etanol com quantidades crescentes de ácido (1,0; 1,5 e 3,0) como nas entradas 14, 15 e 16 têm 100 % v/v de etanol e também quantidades crescentes de ácido. Há duas tendências claras para o M_n , que é a diminuição da massa molar com o aumento do ácido e a diminuição da massa molar com o aumento da concentração de etanol. Quando analisamos M_n obtidos para as amostras, chegamos com base na literatura^{15, 55, 64, 65}, a respostas semelhantes ao que foi sugerido no capítulo de Rendimentos da lignina extraída. A única diferença nesse caso é que precisamos levar em conta que possuímos tempos de extração bem maiores do que nos trabalhos citados.

Portanto, a diminuição das massas molares que se apresentaram com o aumento da concentração do ácido é explicada por mais clivagens das ligações α -éter e β -éter^{15,64}, enquanto a lignina estava solubilizada. Assim, estas reações provavelmente seguem acontecendo com os materiais em solução após a remoção da casca, reduzindo a massa molar. O caso do aumento da concentração do etanol está relacionado com a diminuição do íon H_3O^+ presente na solução que prejudica a despolimerização¹⁰⁶, fazendo com que frações menores de lignina sejam extraídas. Além disso, Bauer⁶⁵ et al. (2012), acreditam que o aumento na concentração de etanol atua levando a reações de substituição do carbono- α , inibindo algumas reações de condensação entre estruturas da lignina que poderiam aumentar a massa molar média em longos períodos de refluxo. A figura 30 exemplifica esse processo de aumento da concentração do etanol.

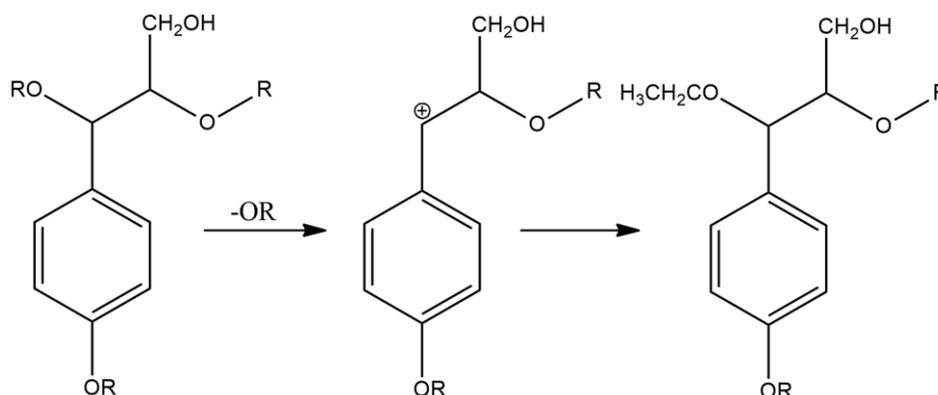


Figura 30: Etanol atuando na diminuição das reações de condensação.⁶⁵

Esse processo é mais facilmente visualizado quando temos um meio de maior acidez, que facilita a formação do carbocátion (carbono secundário). O processo de interrupção das reações de condensação ocorre por mecanismo SN1, com clivagem e saída da estrutura vizinha, formação do carbocátion mais estável e ataque pela molécula de etanol.

Os resultados das massas molares dos polímeros discutidos acima são representados pelos picos maiores que se apresentaram no GPC com menor volume de retenção e por consequência maior massa. No entanto, podemos observar em todos os cromatogramas, um segundo pico com maior volume de retenção e com massa molar em torno de 180 a 200 Da. Esses picos sugerem a presença de moléculas de baixo peso molecular, no trabalho de Bauer et. al⁶⁵ (2012), que também extrapolou os tempos de extração para ligninas, sugere que estes compostos podem ser caracterizados como etil ésteres de ácidos ferúlicos e p-cumarílico. Essas estruturas podem ser representadas pela Figura 31.

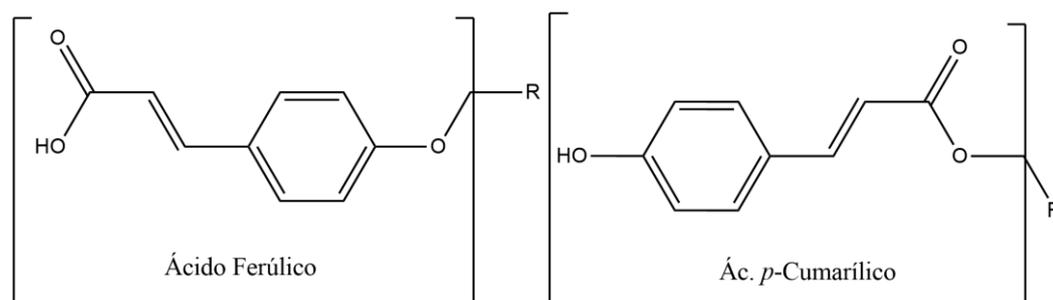


Figura 31: Estruturas de Ácidos ferúlicos e p-Coumarílicos presentes nas cadeias das ligninas.

Para determinação correta desses compostos de baixo peso molecular, o ideal seria, em trabalhos posteriores, a separação correta e identificação desses compostos. Pois o que é apresentado acima é uma possível explicação para estes compostos de menor tempo de retenção no GPC. A única evidência desses compostos que possuímos é a banda em 313 nm na análise de UV-Vis.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo Organossolve mostrou-se promissor no que tange a obtenção dos constituintes formadores da lignina e o fato de não ser necessário a moagem da casca, torna possível a redução do tempo e dos custos do processo. O método apresenta a possibilidade da recuperação do solvente por evaporação, o que permite a reincorporação do mesmo ao processo. Além disso, o coproduto resultante é um substrato rico em celulose e sílica, passível de outras aplicações. Cabe também ressaltar que esta metodologia de extração apresenta vantagens frente a outros métodos, como custo e segurança, pois se trabalha com temperaturas e pressões bem menores.

Quanto às metodologias usadas podemos destacar primeiramente que as variações nas concentrações da solução extratora (etanol/água) mostram melhores rendimentos com volumes maiores do solvente orgânico (75% v/v), que nos levaram a rendimentos próximos a 48% do total de lignina determinada pelo método Klason.

A concentração de ácido é um fator importante para a extração da lignina na casca de arroz. Como podemos observar as concentrações maiores do mesmo (3% v/v), forneceram melhores rendimentos. A casca de arroz apresenta boa resistência ao ataque químico e concentrações menores de ácido resultaram em um menor rendimento.

O resultado é muito importante se pensarmos em projetos para modificação química das estruturas obtidas da lignina, pois a grande variedade de cadeias e compostos obtidos em outras metodologias dificulta o direcionamento da lignina para uso em aplicações mais nobres como rotas sintéticas ou síntese de compostos orgânicos.

As análises de caracterização apontaram para dois fatores muito importantes nas estruturas das ligninas extraídas. Primeiramente a robustez do método, pois toda caracterização (UV, FTIR, DSC e TGA) apontou para uma grande semelhança nas estruturas e comportamento dos compostos obtidos. O segundo fator importante se refere à ausência de contaminantes, ou seja, foram obtidas ligninas com baixa presença de outros compostos que também se apresentam presentes na casca de arroz.

As ligninas obtidas com massas molares relativamente baixas atreladas à baixa polidispersividade direcionam a lignina extraída para aplicações mais específicas. Como a mistura em filmes poliméricos no uso como aditivo ou plastificante e principalmente, para obtenção de compostos químicos de maior valor agregado, como fenóis, benzeno e tolueno, o que justifica o trabalho proposto.⁵⁹

Por último, salientamos que o processo pode ser incorporado como um pré-tratamento na casca pelas indústrias. Isso possibilitaria a obtenção de derivados da lignina e ainda manteria alto poder calorífico da casca para queima, obtenção de energia, além de gerar um coproduto rico em sílica que hoje já possui diversas aplicações industriais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products::(A) the upgrading concept;(B) practical implementations. *Bioresource Technology*, 87 (2003) 167-198.
2. GOLDEMBERG, J.; LUCON, O.. Energia e meio ambiente no Brasil. *Estudos Avançados*, 21 (2007) 7-20.
3. HAMAGUCHI, M.; CARDOSO, M.; VAKKILAINEN, E. Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills-Potential and prospects. *Energies*, 5 (2012), 2288-2309.
4. HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T. C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. In: Congresso Brasileiro de Energia, 2002, Rio de Janeiro. IX Congresso Brasileiro de Energia, 2002. p. 1138-1143.
5. TAMANINI, C.; de OLIVEIRA HAULY, M. C. Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol. *Semina: Ciências Agrárias*, 25 (2004) 315-330
6. SALANTI, A.; ZOIA, L.; ORLANDI, M.; ZANINI, F.; ELEGIR, G. Structural characterization and antioxidant activity evaluation of lignins from rice husk. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58 (2010) 10049-10055.
7. SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology advances*, 27 (2009) 185-194.
8. GLASSER W.G.; SARKANEN S. Lignin: Properties and Materials. American Chemical Society. Washington, DC, 1989.
9. EL MANSOURI, N. E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to liginosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products*, 24 (2006) 8-16.

10. ZAKZESKI, J.; BRUIJNINCX, P. C.; JONGERIUS, A. L.; WECKHUYSEN, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews*, 110 (2010) 3552-3599.
11. WU, R. L.; WANG, X. L.; LI, F., LI, H. Z.; WANG, Y. Z. Green composite films prepared from cellulose, starch and lignin in room-temperature ionic liquid. *Bioresource Technology*, 100 (2009) 2569-2574.
12. OUYANG, X.; KE, L.; QIU, X.; GUO, Y.; PANG, Y. Sulfonation of alkali lignin and its potential use in dispersant for cement. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30 (2009) 1-6.
13. FLOGEAC, K.; GUILLON, E.; MARCEAU, E.; Aplincourt, M. Speciation of chromium on a straw lignin: adsorption isotherm, EPR, and XAS studies. *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 714-720.
14. FELFLI, F. F.; ROCHA, J. D.; FILIPPETTO, D.; LUENGO, C. A.; PIPPO, W. A. Biomass briquetting and its perspectives in Brazil. *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 236-242.
15. MUURINEN, E. Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping. Tese (Department of Process Engineering. University of Oulu). Oulu (2000).
16. CONAB, Companhia Nacional De Abastecimento, Ministério da Agricultura (2013). Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_12_10_16_06_56_boletim_portugues_dezembro_2013.pdf.
17. FOLETTO E.L.; HOFFMANN R.S.; PORTUGAL Jr. U.L.; JAHN S.L. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. *Química Nova*. 25 (2005) 1066-1060.
18. DINIZ J. Conversão termica de casca de arroz a baixa temperatura: produção de biooleo e residuo silico-carbonoso adsorvente. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (2005).

19. BEVILAQUA, D. B. Produção de ácido levulínico por meio de hidrólise ácida da casca de arroz. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.
20. CHANDRASEKHAR, S. A. T. H. Y.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P. N.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N. Review processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. *Journal of materials science*, 38 (2003) 3159-3168.
21. JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37 (2012) 93-99.
22. Kumar, P. S.; Ramakrishnan, K.; Kirupha, S. D.; Sivanesan, S. Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27 (2010) 347-355.
23. PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química nova*, 16.5 (1993) 435-448.
24. SJÖSTRÖM, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Application*. Academic Press. San Diego, 1993.
25. HEITNER, C.; DON D.; SCHMIDT, J. *Lignin and lignans: advances in chemistry*. Taylor & Francis Ltd. Boca Raton, 2010.
26. Dias, L.M.S. Síntese e caracterização de adesivos de lignina kraft de eucalipto. Dissertação (Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras (2014).
27. BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. *Annual review of Plant Biology*, 54.1 (2003) 519-546.
28. FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter. Berlin, 1983.
29. FREUDENBERG, K.; NEISH, A.C. *Constitution and biosynthesis of lignin*. Springer. New York, 1968.

30. NIMZ, H. Beech lignin—proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 13.5 (1974) 313-321
31. KANG, S.; LI, X.; FAN, J.; CHANG, J. Hydrothermal conversion of lignin: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27 (2013) 546-558.
32. MCCARTHY, J.; ISLAM, A. Lignin chemistry, technology, and utilization: a brief history. In *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. American Chemical Society, (1999) 2–99.
33. ERIKSSON, O.; LINDGREN, B.O. About the Linkage between Lignin and Hemicelluloses in Wood. *Svensk Papperstidning*, 80 (1977) 59-63.
34. LAURICHESSE, S.A. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39.7 (2014) 1266-1290.
35. HERNÁNDEZ, J.A.; Lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii* maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2007).
36. DAVÉ, V.; GLASSER, W.G. Cellulose-based fibers from liquid crystalline solutions 5. Processing and morphology of CAB blends with lignin. *Polymer*, 38 (1997) 2121-2126.
37. FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1727-1737.
38. SANTOS, M.F.R.F. Elaboração da Technology Roadmap para Biorrefinaria de Produtos da Lignina no Brasil. Tese (Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2011).
39. BOZELL, J.J.; HOLLADAY, J.E.; JOHNSON, D.; WHITE, J.F. Top Value Added Chemicals from Biomass. U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy, 2007.

40. SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C., RUBIRA, A. F. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. *Química Nova*, 32 (2009) 661-671.
41. NIMZ, H.H. Lignin-based wood adhesives. In: *Wood adhesion chemistry and technology*. Dekker, New York (1983) 247-288.
42. SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima. *Química Nova*, 24 (2001) 247-251.
43. 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*, 344 (2014) 1246843.
44. AMEN-CHEN, C.; HOOSHANG P.; CHRISTIAN R. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology*, 79.3 (2001) 277-299.
45. GONÇALVES, A. R.; PRISCILA B. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. *Bioresource Technology*, 79.2 (2001) 103-111.
46. ZHANG, L.; JIN H. Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane–nitrolignin films. *Journal of applied polymer science*, 80.8 (2001) 1213-1219.
47. GUO, Z.X.; GANDINI A.; PLA, F. Polyesters from lignin: 1. The reaction of kraft lignin with dicarboxylic acid chlorides. *Polymer international*, 27 (1992) 17–22.
48. FANG, R.; CHENG, X.; LIN, W.S. Preparation and application of dimer acid/lignin graft copolymer. *BioResources*, 6.3 (2011) 2874-2884.
49. THIEBAUD, S.; M. E. Borredon. Solvent-free wood esterification with fatty acid chlorides. *Bioresource technology*, 52 (1995) 169-173.
50. SAITO, T.; BROWN, R. H.; HUNT, M. A.; PICKEL, D. L.; PICKEL, J. M.; MESSMAN, J. M.; NASKAR, A. K. "Turning renewable resources into value-added

- polymer: development of lignin-based thermoplastic." *Green Chemistry* 14 (2012) 3295-3303.
51. LI, J.J. Isolation of Lignin from Wood. Tese (Saimaa University). University of Applied Science, Imatra (2011).
 52. FOX, S. C.; MCDONALD A. G. Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. *BioResources*, 52 (2010) 990-1009.
 53. JÄÄSKELÄINEN, A. S.; Sun, Y.; ARGYROPOULOS, D. S.; TAMMINEN, T.; HORTLING, B. The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin. *Wood science and technology*, 37 (2003) 91-102.
 54. PEPPER, J.M.; BAYLIS P.E.T.; ADLER E. The isolation and properties of lignins obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water medium. *Canadian Journal of Chemistry*, 37 (1959) 1241-1248.
 55. L HAGE, R.; BROSSE, N.; CHRUSCIEL, L.; SANCHEZ, C.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 1632-1638.
 56. FUZETO, A. P. Determinação do teor de lignina em amostras vegetais através de três métodos analíticos e correlação com digestibilidade in vitro. Dissertação (Mestrado em Nutrição Animal). Universidade de São Paulo, Pirassununga (2003).
 57. SÀNCHEZ O.; SIERRA R.; ALMECIGA-DIAZ C.J. Delignification process of Agro-industrial wastes an alternative to obtain fermentable carbohydrates for producing fuel. *Alternative fuel*. (2011) 111–121
 58. ALÉN R.; PATJA P.; SJÖSTRÖM E. Carbon dioxide precipitation of lignin from kraft black liquor, *Tappi Journal*, 62 (1979) 108–110.
 59. SIFONTES, M. C.; DOMINE, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4.4 (2013) 15-46.

60. BRIZIUS, G. L. Two-component lignosulfonate adhesives and methods for their preparation. U.S. Patent No. 8,859,707, 14 Out. 2014.
61. RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. *Química Nova*, 26 (2003) 863-871.
62. SHEVCHENKO, S.N.; BEATSON, R.P.; SADDLER, J.N. The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood Structural features and possible uses scientific note. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 79 (1999) 77-79.
63. GOYAL. G.C.; LORA, J.H.; PYE, E.K. Autocalized organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulps properties and characteristics of soluble and residual lignin. *Tappi Journal*, 75 (2002) 110-116.
64. MCDONOUGH, T.J. The chemistry of organosolv delignification. *Tappi journal*, 76.8 (1993) 186-193.
65. BAUER, S.; SOREK, H.; MITCHELL, V.D.; IBÁÑEZ, A. B.; WEMMER, D.E. Characterization of *Miscanthus giganteus* lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. *Journal of agricultural and food chemistry* 60(33) (2012) 8203-8212.
66. SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. *Tappi journal*, 73 (1990) 215-219.
67. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AD MATERIALS. ASTM D1102–84: Standard Test Method for Ash in Wood. USA, 2007.
68. PROFESSIONAL ORGANIZATION DEDICATED TO THE PULP AND PAPER INDUSTRIES. T 222 om-02: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2002.
69. REYES, J.; ZAMORA P. P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases. Efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. *Química Nova*, 21.2 (1998) 140-143.
70. BROWING, B. L. *Methods of Wood Chemistry*. Intercience Publishers. New York, 1967.

71. KÄLDSTRÖM, M.; MEINE, N.; FARÈS, C.; SCHÜTH, F.; RINALDI, R. Deciphering 'water-soluble lignocellulose' obtained by mechanocatalysis: new insights into the chemical processes leading to deep depolymerization. *Green Chemistry*, 16 (2014) 3528-3538.
72. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. *Thermal Analysis: fundamentals and applications to polymer science*. John Wiley & Sons. Chichester (1994).
73. BARRON, A.R., *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. Connexions. Houston (2012).
74. GLASSER, W. G. Classification of lignin according to chemical and molecular structure. In: *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*. American Chemical Society, 742 (2000) 216-238.
75. CARVALHEIRO, G.T.E.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G.; CHIERICE, G.O. A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*, 18 (1995) 305-308.
76. AKCELRUD, L. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. 1ª ed. Manole, Barueri (2007).
77. MANRICH, S. *Processamento de termoplásticos*. Artliber, São Paulo (2005).
78. SOLOMONS, T. W.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica 1*. LTC, Rio de Janeiro (2006).
79. ABD-ALLA, M.; MOHAMED, E.; SAMIR, M. K. Infra-red spectroscopic study of lignins. *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1998) 247-251.
80. GIL, V.; GERALDES, C. *Ressonância Magnética Nuclear Fundamentos, métodos e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2000).
81. RALPH J.; LANDUCCI L.L. NMR of lignins. In: *Lignins*. Marcel Dekker, New York (2010), pp 137–234.
82. LUNDQUIST, K. Proton (1H) NMR spectroscopy. In: *Methods in Lignin Chemistry* Springer Berlin Heidelberg, Berlin (1992), p. 242-249.

83. OLIVEIRA, L.; EUTUGUIN, D.; CORDEIRO, N.; SILVESTRE, A.J.D. Structural characterization of stalk lignin from banana plant *Ind. Industrial crops and products*, 29 (2009) 86–95.
84. XU, F.; SUN, R.C.; SUN, J.X.; LIU, C.F.; HE, B.H.; FAN, J.S. Determination of cell wall ferulic and p-coumaric acids in sugarcane bagasse. *Analytica Chimica Acta*, 552 (2005) 207-217.
85. DEDAVID, B.A.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. ediPUCRS, Porto Alegre (2007).
86. LIN, S.Y.; DENCE, C.W. *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, Berlin (1992).
87. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AD MATERIALS. *Astm e 1356-03: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry*. West Conshohocken, 2003.
88. VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J.; FREIRE, S. The influence of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. *Journal of wood chemistry and technology*, 17 (1997) 147-162.
89. YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 (2007) 1781-1788.
90. BREBU, M.; CAZACU, G.; CHIRILA, O. Pyrolysis of lignin—a potential method for obtaining chemicals and/or fuels. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (2011) 43.
91. WEN, J.L.; XUE, B.L.; SUN, S.L.; SUN, R.C. Quantitative structural characterization and thermal properties of birch lignins after auto-catalyzed organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (2013) 1663-1671.

92. ZHANG, H.; ZHAO, X.; DING, X.; LEI, H.; WANG, Z. Preparing spherical lignin from rice husk." *Bioprocess and biosystems engineering*, 36 (2013) 1149-1155.
93. BOERIU, C.G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R.J.; VAN DAM, J.E. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*, 20 (2004) 205-218.
94. SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A.J.; MILLER, S.J. Lignin structural modifications resulting from ethanol organosolv treatment of loblolly pine. *Energy & Fuels*, 24 (2009) 683-689.
95. TEJADO, A.; PENA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 1655-1663.
96. SAMMONS, R.J.; HARPER, D.P.; LABBÉ, N.; BOZELL, J.J.; ELDER, T.; RIALS, T.G. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. *BioResource*, 8 (2013) 2752-2767.
97. LISPERGUER, J.; PEREZ, P.; URIZAR, S. Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of the Chilean Chemical Society* 54 (2009) 460-463.
98. FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Physics and Technology of Wood*, 45 (1991) 21-28.
99. ROSS, K.; MAZZA, G. Characteristics of lignin from flax shives as affected by extraction conditions. *International journal of molecular sciences*, 11 (2010) 4035-4050.
100. XU, F.; JIANG, J.X.; SUN, R.C.; TANG, J.N.; SUN, J.X.; SU, Y.Q. Fractional isolation and structural characterization of mild ball-milled lignin in high yield and purity from *Eucommia ulmoides* Oliv. *Wood Science Technology*, 42 2008 211–26.

101. SHARMA, U.; BRILLOUET, J.M.; SCALBERT, A.; MONTIES, B. Studies on a brittle stem mutant of rice, *Oryza sativa* L.; characterization of lignin fractions, associated phenolic acids and polysaccharides from rice stem." *Agronomie*, 6 (1986) 265-271.
102. PU, Y.; Bassem H.; RAGAUSKAS, A.J. Plant Biomass Characterization: Application of Solution-and Solid-State NMR Spectroscopy. In: *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. John Wiley & Sons Ltd., (2013), p. 369-390.
103. SUN, S.N.; LI, M.F.; YUAN, T.Q.; XU, F.; SUN, R.C. Sequential extractions and structural characterization of lignin with ethanol and alkali from bamboo (*Neosinocalamus affinis*). *Industrial crops and products*, 37 (2012) 51-60.
104. ZHANG, H.; DING, X.; WANG, Z.; ZHAO, X. Consecutively Preparing D-Xylose, Organosolv Lignin, and Amorphous Ultrafine Silica from Rice Husk. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2014 (2014).
105. YUN-PING, C.; XIAN-SU, C. Preparation and characteristic analysis of rice husk high boiling solvent lignin. *Journal of Forestry Research*, 19.2 (2008) 159-163.
106. YÁÑEZ-S, M.; MATSUHIRO, B.; NUÑEZ, C.; PAN, S.; HUBBELL, C.A.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A.J. Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from *Eucalyptus globulus*: Effect of extraction conditions on the molecular structure. *Polymer Degradation and Stability*, 110 (2014) 184-194.
107. SVÄRD, A. Effect of raw material and Kraft Pulping Conditions on Characteristics of Dissolved Lignin. Tese (Pulp Technology). School Of Chemical Science And Engineering, Stockholm (2014).
108. ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. *Wood science and technology*, 11 (1977) 169-218.
109. PANDEY M.P.; KIM C.S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34 (2011) 29–41.

110. EVTUGUIN, D.V.; NETO, C.P.; SILVA, A.M.; DOMINGUES, P.M.; AMADO, F.M.; ROBERT, D.; FAIX, O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49 (2001) 4252-4261.