



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

**MATEUS DOS SANTOS DE ARAÚJO**

**PRECIPITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO LICOR  
PRETO DA PALHA DA CANA DE AÇÚCAR.**

Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes  
Orientador

SEROPÉDICA, RJ  
DEZEMBRO – 2020



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

**MATEUS DOS SANTOS DE ARAÚJO**

**PRECIPITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO LICOR  
PRETO DA PALHA DA CANA DE AÇÚCAR.**

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

Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes  
Orientador

SEROPÉDICA, RJ  
DEZEMBRO – 2020

**PRECIPITAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO LICOR  
PRETO DA PALHA DA CANA DE AÇÚCAR.**

**MATEUS DOS SANTOS DE ARAÚJO**

APROVADA EM: 3 de dezembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes – UFRRJ  
Orientador

---

Prof. Dra. Natane Amaral Miranda – UFRRJ  
Membro

---

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis – UFRRJ  
Membro

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, pelo amor e dedicação  
incondicional*

*Aos meus amigos, pelo apoio e companheirismo, os  
quais levarei por toda a vida*

*À vida, por apresentar os desafios, permitindo-me  
crescer como profissional e ser-humano*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida, família, amigos e por mesmo em tempos adversos ter me permitido percorrer todo o trajeto da graduação.

Aos meus pais, Deize e Adonias, por todo o amor, confiança e cuidado, e por representarem o motivo pelo qual sou capaz de superar os desafios apresentados a mim durante toda minha vida.

Aos meus amigos, por todo o apoio, companheirismo e ajuda mútua em diversos momentos durante a graduação.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em especial ao Instituto de Florestas, seu corpo docente, direção e administração que, juntos, permitem que o curso aconteça.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes pela condução inigualável, pelo incentivo, pelo tempo disponibilizado e dedicação na elaboração deste trabalho, tornando-se uma importante referência profissional para mim.

À equipe do Laboratório de Biorrefinaria Lignocelulósica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em especial, Larisse pela ajuda com as análises de lignina e por me ensinar, com olhar crítico e exigente, as rotinas de laboratório. À Carlos Eduardo Silveira da Silva e José Henrique Camargo Pace, por se disponibilizarem sempre que precisei de ajuda com as análises laboratoriais.

A todos que fizeram parte da minha formação e tornaram possível a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

## RESUMO

O uso de subprodutos da indústria de celulose e papel tem despertado o interesse dos setores acadêmicos e industriais. Uma dessas possibilidades é o isolamento da lignina, que pode ser utilizado para obtenção de produtos de alto valor agregado, como fibras de carbono, por exemplo. Muitos estudos têm sido desenvolvidos para obtenção de lignina a partir de madeiras, e até plantas industriais já estão em operação. Contudo, outras fontes não madeireiras também são utilizadas como matéria prima na indústria de celulose e papel, e ainda é pouco explorado mundialmente o potencial de utilização comercial dos subprodutos oriundos da polpação resultante destes materiais. A extração de lignina do licor preto, principal subproduto da polpação, representa uma oportunidade de aumentar a renda dessas indústrias devido a possibilidade de criação de produtos com maior valor agregado a partir deste material. Desta forma, o presente trabalho destinou-se a avaliar o processo de isolamento da lignina a partir do licor preto proveniente do processo de polpação da palha da cana-de-açúcar pela tecnologia FibraResist<sup>®</sup>, o qual é um processo recente e ainda pouco explorado na literatura. Os principais resultados encontrados por este estudo demonstram que o licor preto industrial oriundo da polpação de palha da cana-de-açúcar pelo processo FibraResist, possui teores de razão orgânico e inorgânico próximo aos observados para processos de polpação alcalinos de madeiras. Contudo, a lignina isolada da palha de cana-de-açúcar possui maiores teores de minerais, com destaque para o elevado teor de sílica, e de carboidratos, em comparação com ligninas oriundas de polpação alcalina de madeiras, afetando assim a pureza da mesma. Por fim, levando-se em conta dados de mercado, mesmo com baixa pureza, a lignina isolada obtida nesse estudo tem o potencial de gerar receita econômica, porém, mais estudos devem ser direcionados para que uma avaliação financeira indique se este potencial seria atrativo industrialmente.

**Palavras-chave:** FibraResist<sup>®</sup>, gramíneas, bioprodutos, polpação.

## ABSTRACT

The use of by-products from the pulp and paper industry has grown the interest of the academic and industrial sectors. One of this possibility is the isolation of lignin, which can be used to obtain bioproducts with higher added value, such as carbon fibers, for instance. Many studies have been developed to obtain lignin from wood, and even industrial plants are already in operation. However, other non-wood raw materials are also used in the pulp and paper industry, and the potential for commercial use of by-products from pulping resulting from these materials is still little explored worldwide. The extraction of lignin from black liquor, the main by-product from pulping, represents an opportunity to increase the income of this industries due to the possibility of creating products with higher added value from this material. Thus, the present work aimed to evaluate the process of isolating lignin from black liquor obtained by the pulping process of sugarcane straw by the FibrResist<sup>®</sup> technology, which is a recent process and still little described in literature. The main findings of this study demonstrates that the industrial black liquor from the sugarcane straw pulping by the FibrResist process, has organic and inorganic ratio content of close to those observed for alkaline wood pulping processes. However, lignin isolated from sugarcane straw presented higher minerals content, with emphasis on the high content of silica and carbohydrates, compared to lignin from alkaline wood pulping, thus affecting its purity. Finally, taking into account market data, even with low purity, the isolated lignin obtained in this study has potential to generate economic revenue, however, further studies should be done aiming a financial evaluation for indicating if this potential would be attractive industrially.

**Keywords:** FibrResist<sup>®</sup>, grass, bioproducts, pulping.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	3
<b>2.1 Fontes e Composição da Lignina em Biomassas Vegetais</b> .....	3
<b>2.2 Métodos de Polpação</b> .....	5
2.2.1 Polpação Kraft .....	6
2.2.2 Polpação Soda.....	7
2.2.3 Polpação Sulfito .....	8
2.2.4 Processos Organosolv .....	9
<b>2.3 Isolamento de Lignina a partir de processos de polpação</b> .....	10
2.3.1 O Processo Lignoboost .....	11
2.3.2 O Processo LignoForce.....	12
<b>2.4 Aplicações da lignina em plataformas de biorrefinaria</b> .....	13
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	18
3.1 MATERIAL.....	18
3.2 MÉTODOS .....	18
3.2.1 Pré-tratamento e Caracterização do licor preto.....	18
3.2.2 Precipitação da lignina.....	18
3.2.3 Caracterização das ligninas isoladas .....	19
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	20
4.1 Caracterização dos Licores .....	20
4.2 Lignina isolada.....	21
4.3 Potencial de produção fabril .....	23
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	24
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	24

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta-se como o segundo maior produtor de polpa celulósica no mundo e o principal exportador, ainda no país, as espécies dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* são as principais fontes utilizadas para a produção de celulose (IBÁ, 2020). Contudo, outras fontes vegetais não madeireiras mostram-se promissoras para a produção polpa celulósica, incluindo algumas vantagens como: menor ciclo de colheita, disponibilidade na forma de resíduos e concentração em um mesmo local, quando possui origem em uma atividade agroindustrial.

Segundo dados da FAO, a China é o principal produtor de polpa celulósica advinda de fibras não-madeireiras, em 2017 o país produziu cerca de 5,9 milhões de toneladas de polpa celulósica utilizando como matérias primas fontes de não-madeira, entre as matérias primas lignocelulósicas alternativas destacam-se o bambu, resíduos agropecuários como a palha e o bagaço, por exemplo. Em seu estudo, Egbewole et al (2015) demonstram a adequação das características das fibras de bambu (*Bambusa vulgaris*) para serem utilizadas na produção de papeis para embalagens, *tissue* e papel para impressão e escrita. Além do bambu, a cana-de-açúcar também é uma matéria prima possível de ser utilizada na indústria de papel e celulose devido a sua composição química, sendo assim o material torna-se promissor, tendo em vista que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (PEGO, 2019).

Apesar do conhecimento da existência de diversas fontes não madeireiras adequadas para utilização na indústria de celulose e papel ainda é pouco explorado mundialmente o potencial da utilização comercial dos subprodutos oriundos da polpação resultante destes materiais.

Para a produção de polpa celulósica kraft, o qual é uma tecnologia consolidada, ocorre o reaproveitamento do licor preto, principal subproduto da polpação, para geração de energia térmica e elétrica, ampliando assim a eficiência energética do processo (HEININGEN, 2006; LOURENÇON et al., 2015; IBÁ, 2020;). Entretanto, atualmente, observa-se uma tendência de aumento de produção das unidades fabris, e com isso, há dificuldade nas indústrias em reaproveitar todo o licor preto gerado, devido a limitações de equipamentos em absorver demandas além daquela para as quais as fabricas foram planejadas (JÖNSSON et al., 2008; VÄLIMAÄKI et al., 2010). Sendo assim, a extração de lignina do licor preto, além de representar uma solução para o atual desperdício nas fábricas, também possibilita que as indústrias de papel e celulose tornem a sua produção mais versátil e ainda mais rentável, tendo

em vista a possibilidade de criação de produtos com maior valor agregado que a lignina pode proporcionar.

A estrutura aromática da lignina, única na natureza, torna-a adequada, através de transformações catalíticas em compostos fenólicos de baixo peso molecular, para substituir alguns compostos derivados do petróleo (SENA-MARTINS et al., 2008; MATSUSHITA et al., 2009), além de servir como matéria-prima para produção de resinas e adesivos (ASADA et al., 2015; LEE et al., 2015).

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante no licor preto e pode ser extraída por meio de diferentes métodos, bem como: ultrafiltração e precipitação (GILARRANZ et al., 1998), utilização de ácidos orgânicos (SILVA, 2019) e ainda através do processo Lignoboost, onde utiliza-se dois estágios de acidificação obtendo-se uma lignina com alto grau de pureza e baixo teor de cinzas (ZHU et al., 2014; ZHU, 2015).

Cabe destacar, que a extração da lignina é essencial para a produção de um composto com maior valor agregado, e ainda, o conhecimento das condições ideais inerentes ao processo de extração como temperatura e concentração de reagentes é de fundamental importância para a obtenção de uma lignina de boa qualidade com a utilização ótima de recursos técnicos e financeiros.

Há uma parcela da produção de polpa celulósica que advém de processos de polpação alternativos ao kraft, como o processo soda, que difere do kraft por utilizar o hidróxido de sódio, sendo assim livre de enxofre (DOHERTY et al., 2011). A lignina obtida a partir destes processos alternativos ao kraft é ainda pouco estudada e pode ser uma fonte atrativa de bioprodutos livres de enxofre, condição necessária para determinadas aplicações como na indústria de cosméticos, por exemplo (SAKAGAMI et al., 2016). Mais notoriamente ainda, há uma lacuna na literatura em potenciais fontes de lignina não madeireiras, tais como gramíneas. Por ser um segmento de grande competitividade, há ainda a busca constante de novos processos industriais, tais como o que vem sendo empregado pela Empresa FibraResist, situada em Lençóis Paulista, no Estado de São Paulo, Brasil, e que iniciou a produção em sua planta industrial em 2017. Esta empresa possui um processo próprio que utiliza um biodispersante em meio alcalino em baixas temperaturas para a produção de polpa celulósica (MERENDA, 2015). Mais detalhes do processo não são divulgados por razões de confidencialidade industrial. Contudo pelo grande potencial de disponibilidade de matéria prima no Brasil, no caso a palha da cana-de-açúcar, onde estima-se uma disponibilidade somente no Estado de São Paulo de

62,4 milhões de toneladas por ano do resíduo agrícola (UNICA, 2013), indicando que estar atento às oportunidades dessa biomassa é estratégico para o país e para as indústrias de base florestal, que incluem as indústrias de celulose e papel, e muitas das indústrias que aplicam os derivados da mesma como a lignina para a utilização na produção de painéis compensados, por exemplo.

Sendo assim, o presente trabalho destinou-se a avaliar o processo de isolamento da lignina a partir do licor preto proveniente do processo de polpação da palha da cana-de-açúcar pela tecnologia FibraResist<sup>®</sup>, bem como realizar a caracterização química da mesma.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Fontes e Composição da Lignina em Biomassas Vegetais**

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante no planeta (FENGEL; WEGENER, 1989), seu teor varia entre 15 e 40% em massa seca dependendo do tipo de biomassa vegetal (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016). O papel da lignina na biomassa é fornecer integridade estrutural à planta, além de impermeabilidade e resistência contra deterioração microbiana (SAAKE, 2012). Ainda, a deposição de lignina é um dos últimos estágios na diferenciação celular do xilema, desempenhando papel fundamental no espessamento secundário da parede celular (DONALDSON, 2001). A capacidade de sintetizar lignina é apontada como um fator primordial para a evolução adaptativa das plantas aquáticas para o ambiente terrestre (BOERJAN et al., 2003).

De uma forma simples, a síntese da lignina é dada pela polimerização aleatória de três monômeros de fenilpropano: álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, contendo zero, um e dois grupos metoxílicos, respectivamente conforme Figura 1, cabendo destacar que a proporção da lignina contendo esses diferentes monômeros varia entre as espécies de plantas (AZADI et al, 2013). As subestruturas fenólicas, demonstradas na Figura 2, que se originam a partir desses monolignóis são chamadas p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016).

Estrutura	Lignina (%)		Unidades de Fenilpropano (%)	
	Cumarílico	Coniferílico	Sinapílico	
Coníferas	27–33	—	90–95	5–10
Folhosas	18–25	—	50	50
Gramíneas	17–24	5	75	25

Figura 1: Conteúdo de lignina e estrutura química dos três monômeros primários da biomassa lignocelulósica. Fonte: AZADI et al., 2013.

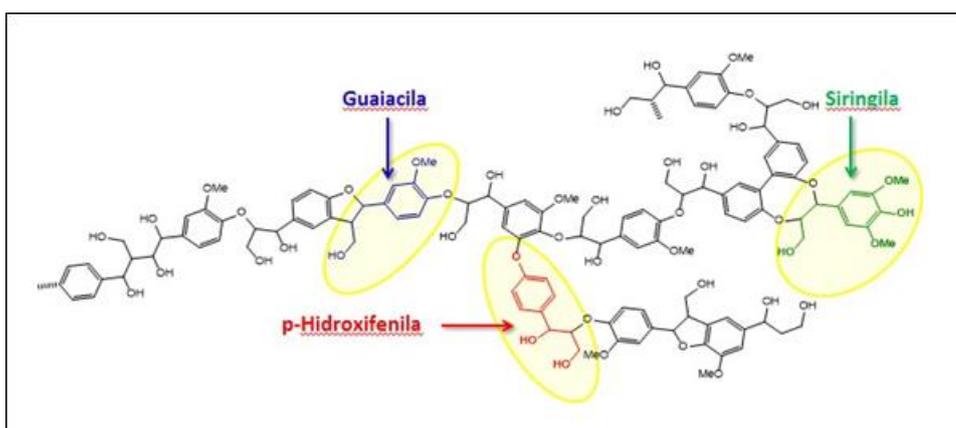


Figura 2: Representação da estrutura da lignina, com destaque para as principais unidades fenilpropânicas. Fonte: OLIVEIRA, 2016.

Geralmente mais de dois terços das ligações na lignina são ligações éter. A lignina de folhosas contém cerca de 1,5 vezes mais ligações  $\beta$ -O-4 (éter b-arílico) em comparação com a madeira de coníferas (AZADI et al., 2013), sendo estas as ligações mais facilmente rompidas quimicamente (BOERJAN et al., 2003). Além disso, existem vários grupos funcionais na estrutura da lignina, incluindo os grupos metoxila, hidroxila fenólica, hidroxila alifática, álcool benzílico, éter benzílico não cíclico e carbonila, que resultam na reatividade da lignina em várias reações químicas (AZADI et al., 2013). Na Figura 3 é apresentado o modelo estrutural de lignina proposto por Nimz (1981), com destaque para alguns dos grupos funcionais anteriormente citados.

Para que o aproveitamento comercial efetivo da lignina se torne possível, e considerando que nos processos de produção de celulose, naturalmente se extrai a lignina, é necessária a utilização de métodos de extração e isolamento que consistem na separação da lignina dos licores de processo.

Cabe destacar, que além da fonte de material lignocelulósico utilizada como por exemplo madeira dura, madeira mole e resíduos agrícolas, o tipo de polpação e ainda, os métodos de isolamento da lignina podem conferir diferentes propriedades e composição dos produtos de maior valor agregado obtidos. Sendo assim, é importante atentar-se para os métodos empregados a fim de compatibilizá-los às características desejadas do produto.

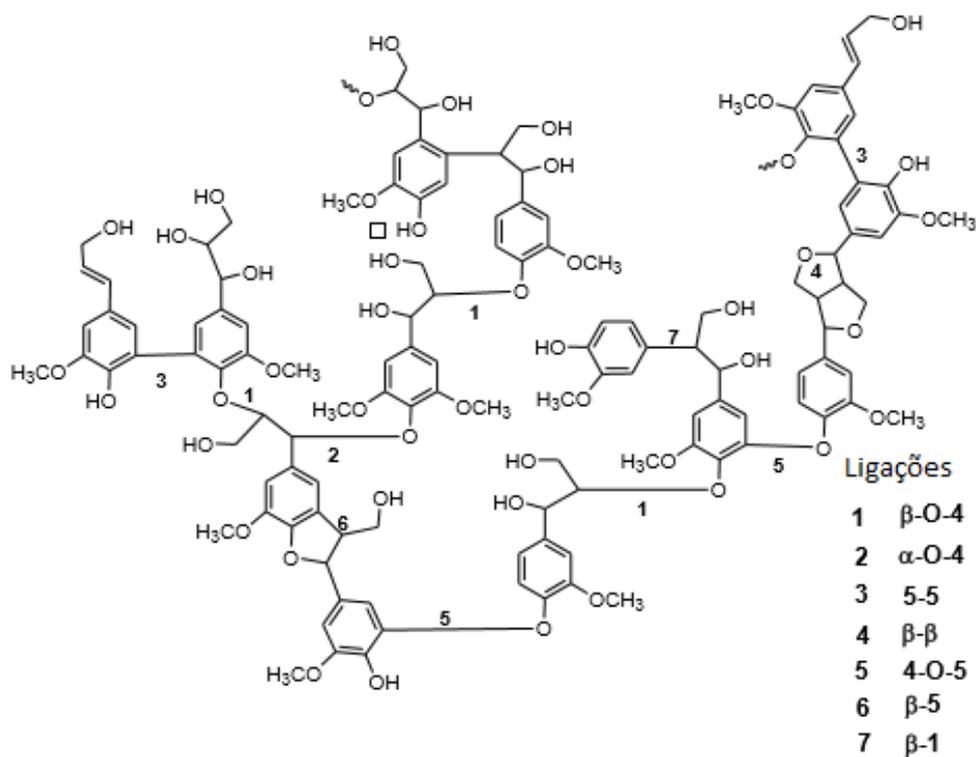


Figura 3: Principais ligações em lignina de folhosas. Fonte: DEMUNER et al, 2019.

## 2.2 Métodos de Polpação

Para a comercialização da celulose são empregados diferentes métodos de polpação cujo objetivo, de maneira resumida, é extrair a celulose do restante dos compostos orgânicos e minerais presentes na biomassa. O licor preto é o principal resíduo da polpação sendo essa uma solução alcalina contendo diversos componentes orgânicos e inorgânicos (HAMAGUCHI et al., 2013). A lignina é o componente orgânico predominante no licor preto e as características químicas variam de acordo com o método de polpação empregado (DOHERTY et al., 2011).

Estes métodos de polpação podem ser classificados em dois grupos principais: processos onde a lignina é transformada em fragmentos solúveis e posteriormente separada dos sólidos presentes no licor residual, como por exemplo: polpação kraft, sulfito, soda e organosolv, ou ainda processos que hidrolisam seletivamente polissacarídeos e deixam a lignina juntamente com alguns produtos da desconstrução de carboidratos condensados como resíduo sólido, por exemplo: hidrólise ácida diluída de materiais lignocelulósicos produzindo monômeros de açúcar, furfural e ácido levulínico (AZADI et al., 2013).

### **2.2.1 Polpação Kraft**

O processo Kraft apresenta alta eficiência na remoção de lignina e produção de fibras com propriedades de alta resistência, sendo este o processo de polpação predominantemente utilizado globalmente (SIXTA et al., 2009).

Neste processo, as fibras de celulose são isoladas através da dissolução de lignina e hemicelulose dos cavacos de madeira em uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (licor branco). O pH inicial é ajustado entre 13 e 14, mas diminui gradualmente ao longo da digestão como resultado dos ácidos orgânicos liberados da hemicelulose e lignina.

No meio alcalino, ocorre a ionização dos grupos fenólicos da lignina e a formação de uma espécie reativa intermediária chamada meteto de quinona (Figura 4), os íons bissulfito ( $\text{HS}^-$ ) presentes no licor são fortemente nucleofílicos e reagem com o meteto de quinona ocasionando a hidrólise das ligações de éter  $\beta$ -arílico. Estas ligações compreendem cerca de 40 – 70% das ligações internas da lignina. No processo kraft, as reações nucleofílicas de espécies reativas de  $\text{HO}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  resultam na ruptura de ligações internas da lignina e aumentam a hidrofilia dos fragmentos de lignina resultantes, o que conseqüentemente melhora a dissolução no licor de cozimento. Ainda, a quebra das ligações de éter  $\beta$ -arílico ocorre nas estruturas não-fenólicas da lignina sob condições específicas, como por exemplo a presença de um grupo  $\text{OH}^-$  no carbono- $\alpha$  (Figura 5) (DEMUNER et al., 2019).

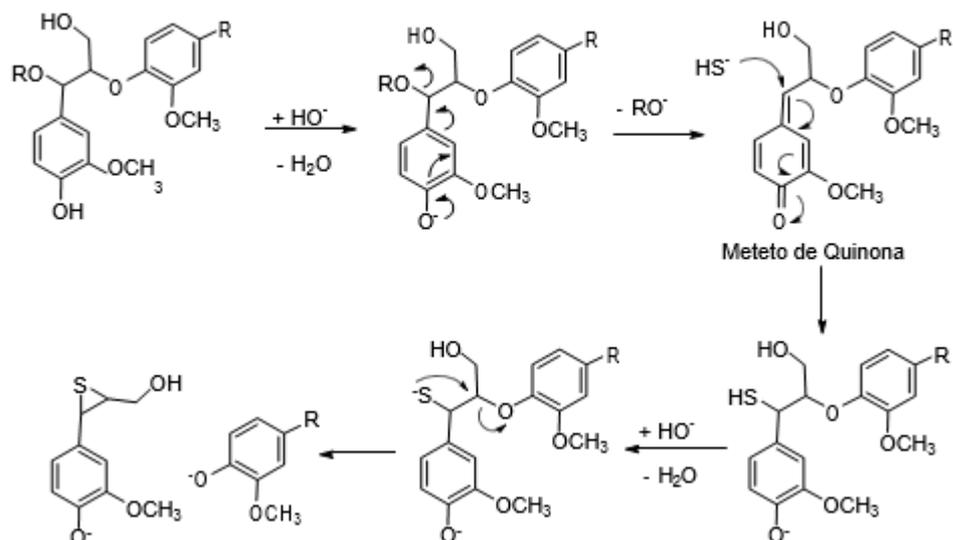


Figura 4: Quebra de ligações fenólicas  $\beta$ -O-4 durante o processo kraft. Fonte: DEMUNER et al., 2019.

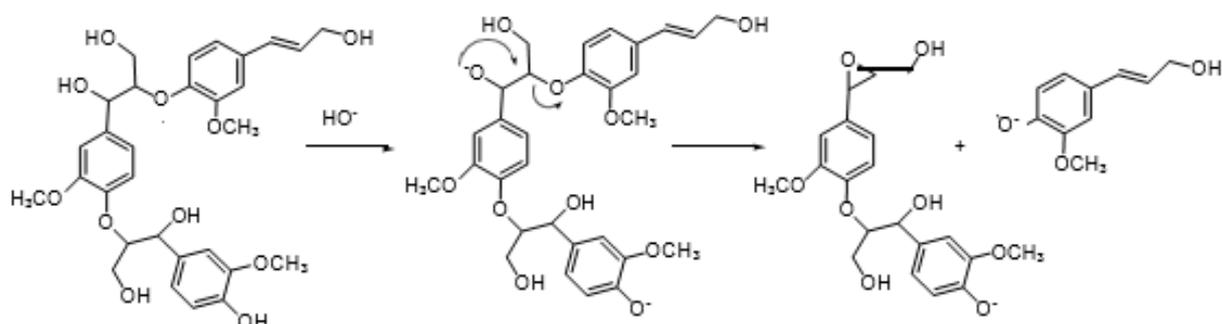


Figura 5: Quebra de ligações não-fenólicas  $\beta$ -O-4 durante o processo kraft. Fonte: DEMUNER et al., 2019.

Após uma exposição predeterminada ao licor de cozimento a temperaturas em torno de 170°C, os orgânicos dissolvidos e os produtos químicos inorgânicos usados na polpa deixam o digestor como uma corrente aquosa com cerca de 15% de conteúdo sólido (AZADI et al., 2013). Posteriormente, as fibras celulósicas transformadas em polpa, são branqueadas com  $\text{ClO}_2$ , prensadas e secas e então comercializadas para diversos setores, principalmente para indústria de papel (GOSELINK, 2011).

### 2.2.2 Polpação Soda

A criação do método de polpação Soda antecede ao processo Kraft e podemos estabelecer um breve comparativo entre os dois métodos como um exercício didático. O processo Kraft originou-se a partir da introdução de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) na polpação Soda, o que

possibilitou atingir-se maiores rendimentos de processo, bem como maior qualidade da celulose obtida, menor número Kappa (teor de lignina residual) e melhores propriedades físico-mecânicas (GOMES et al., 2020). Entretanto, o processo kraft apresenta aspectos ambientais negativos como a produção de gases odoríferos prejudiciais à atmosfera originados a partir de compostos de enxofre reduzidos devido as reações que ocorrem na presença de sulfeto, além disso a lignina obtida pelo processo kraft é considerada impura devido à forte presença de enxofre, sendo este fator um empecilho para a obtenção de produtos com maiores valores agregados nas biorrefinarias (AZADI et al., 2013).

O processo soda não apresenta os problemas anteriormente citados por este ser um método de polpação livre de enxofre, o que pode ser traduzido em menores impactos ambientais e maiores vantagens para as biorrefinarias interessadas no aproveitamento da lignina obtida neste processo. Entretanto, o processo soda apresenta menor taxa de remoção de lignina da matéria prima no processo de polpação e menor qualidade de celulose obtida, o que representa uma polpa celulósica de menor valor comercial quando comparado com a polpação kraft (GOMES et al., 2020). Tendo em vista a menor efetividade de remoção da lignina do material celulósico, a polpação soda é mais utilizada para a remoção de ligninas de não-madeiras, sendo estas as ligninas de mais fácil remoção. O processo de polpação soda envolve o aquecimento da biomassa em um reator pressurizado a uma faixa de temperatura de 140° - 170°C na presença de 13 – 16% em peso de álcalis, geralmente utiliza-se hidróxido de sódio (DOHERTY et al., 2011).

Cabe destacar a existência de estudos demonstrando os efeitos da introdução da antraquinona, aditivo que auxilia na deslignificação, como meio de aumentar a eficiência do processo soda e torná-lo mais atrativo às indústrias tendo em vista as suas potencialidades e benefícios principalmente ambientais (CARASCHI et al., 2007; ALMEIDA, 2012; AZADI, 2013).

### **2.2.3 Polpação Sulfito**

O processo sulfito é normalmente utilizado na produção de polpa solúvel em razão de algumas características desejáveis das polpas dele derivadas, como alta alvura e excelente branqueabilidade (SHAHZAD, 2012). Em detrimento da preferência majoritária pela utilização do processo Kraft, é notória a diminuição da relevância da polpação sulfito, entretanto o lignosulfonato, subproduto rico em lignina gerado por este processo, apresenta possibilidades de substituição de compostos derivados de petróleo em adesivos de madeira e

entre outros materiais, sendo assim cabe destacar a importância do estudo das características físico-químicas desse componente.

A deslignificação pelo processo sulfito é realizada na presença de  $\text{SO}_2\text{HSO}_3^-$  (ácido sulfito),  $\text{HSO}_3^-$  (bissulfito) ou  $\text{HSO}_3^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$  (sulfito neutro) geralmente acompanhados por um cátion (sódio, cálcio, magnésio ou amônio). A solubilidade de cada sal de sulfito, bem como a sua proporção no processo, depende da faixa de pH média da reação, sendo: 1-2 (ácido sulfito), 3-5 (bissulfito) e 6-7 (sulfito neutro). A sulfonação e a hidrólise ácida são as principais reações responsáveis pela solubilização da lignina no processo (Figura 6) (DEMUNER et al., 2019). O digestor é operado em uma faixa de temperatura de 120-180°C por cerca de 1-5h (PATT et al., 2012).

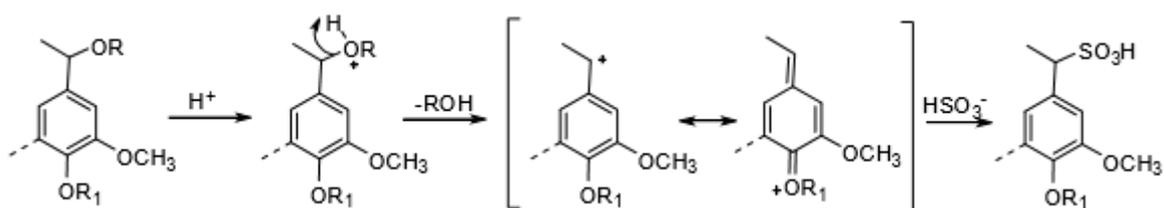


Figura 6: Processo de sulfonação ocorrendo durante a polpação sulfito ácida. Fonte: DEMUNER et al., 2019.

Vale ressaltar que a polpação sulfito não remove a lignina seletivamente, por este motivo, o licor resultante do processo contém alta quantidade de açúcares, além dos químicos utilizados. Este fator é uma implicação negativa para a aplicação dos lignosulfonatos e por isso uma série de etapas de purificação são necessárias para a obtenção de um produto com maior pureza e valor agregado (DEMUNER et al., 2019).

#### 2.2.4 Processos Organosolv

A polpação organosolv foi desenvolvida com o objetivo inicial de produzir um biodiesel limpo para abastecer a turbina de geradores, atualmente o processo tem sido desenvolvido a fim de otimizar ganhos nas biorrefinarias de materiais lignocelulósicos tendo em vista que a lignina obtida por este método de polpação é relativamente mais pura, podendo servir como precursora de vários produtos comerciais como fertilizantes, aditivos de concreto, entre outros. Além disso, quando comparado ao processo kraft, os processos organosolv apresentam vantagens como: maior economia quando operado em processos de menor escala, menor impacto ambiental, podem ser utilizados com qualquer tipo de matéria-prima lignocelulósica

madeira ou não madeira e utilizam menor quantidade de água, energia e reagentes que os demais métodos alternativos ao processo kraft (RUIZ et al., 2011).

Em suma, a polpação organosolv consiste no tratamento do material lignocelulósico na presença de solventes orgânicos e água em temperaturas de 180-200°C, durante o processo a lignina é degradada em moléculas de menor tamanho, dissolvida da matéria prima e separada na forma de licor residual (RUIZ et al., 2011). Os processos organosolv são em sua maioria livres de enxofre e utilizam solventes orgânicos de baixo cozimento para o processo de deslignificação, como por exemplo: metanol, etanol e uma mistura de ácido acético e ácido fórmico. Quando a mistura é utilizada, o refino da biomassa pode ser operado em pressão atmosférica e temperatura abaixo de 110°C, o que evita a degradação de açúcares presentes na hemicelulose (SNELDERS et al., 2014).

Apesar dos benefícios observados pela utilização da polpação organosolv, o processo ainda não é empregado em escalas de produção industrial, contudo, pode-se assumir a possibilidade de aumento da relevância comercial do método conforme aumentam-se as preocupações quanto aos impactos ambientais dos processos fabris ao redor do mundo futuramente.

### **2.3 Isolamento de Lignina a partir de processos de polpação**

Após o processo de polpação, a lignina encontra-se como parte constituinte do licor residual. A etapa de isolamento é primordial para a produção de materiais e substâncias derivadas da lignina com maior valor agregado. Alto rendimento e simplicidade no procedimento são características desejáveis para a escolha de um método de isolamento, cujo objetivo é produzir uma lignina isolada e livre de substâncias contaminantes (DEMUNER et al., 2019).

O processo de isolamento deve ser compatível com o método de polpação utilizado, tendo em vista que o licor residual obtido apresenta diferentes características em sua composição de acordo com as substâncias químicas e condições inseridas durante a polpação.

Atualmente, o processo Lignoboost é o mais empregado comercialmente devido a sua capacidade de isolar a lignina com alta pureza e pequeno conteúdo de carboidratos e extrativos (PONOMARENKO et al., 2014). Contudo, existem outros métodos como o Lignoforce de eficiência comprovada que aumentam a gama de opções das empresas interessadas em diversificar a sua produção como maneira de aumentar as suas receitas tornando-se capazes de fornecer a matéria-prima necessária para as biorrefinarias.

### 2.3.1 O Processo Lignoboost

Neste processo, o licor preto resultante da polpação kraft é retirado da planta de evaporação com 30-45% de teor de sólidos e pH na faixa entre 13-14, em seguida o licor é acidificado com  $\text{CO}_2$  para um pH entre 9-10 a uma temperatura de 60° a 80°C. Neste pH a lignina é precipitada e filtrada em um tanque de precipitação. A lignina precipitada é dispersa em um tanque de suspensão com pH controlado entre 2-4. Por fim, a lignina resultante é filtrada e lavada com licor de lavagem ácida (pH entre 2-3) (Figura 7). A maior parte da mudança de pH e solubilidade da lignina ocorre durante o tanque de dispersão, característica que melhora as propriedades da lignina precipitada (DEMUNER et al., 2019).

A protonização da lignina (retirada dos íons  $\text{H}^+$  dos grupos fenólicos) ocorre quando o pH é reduzido, a força de atração entre as moléculas aumenta ocasionando a formação de partículas sólidas e consequentemente a precipitação (Figura 8) (ÖHMAN, 2006).

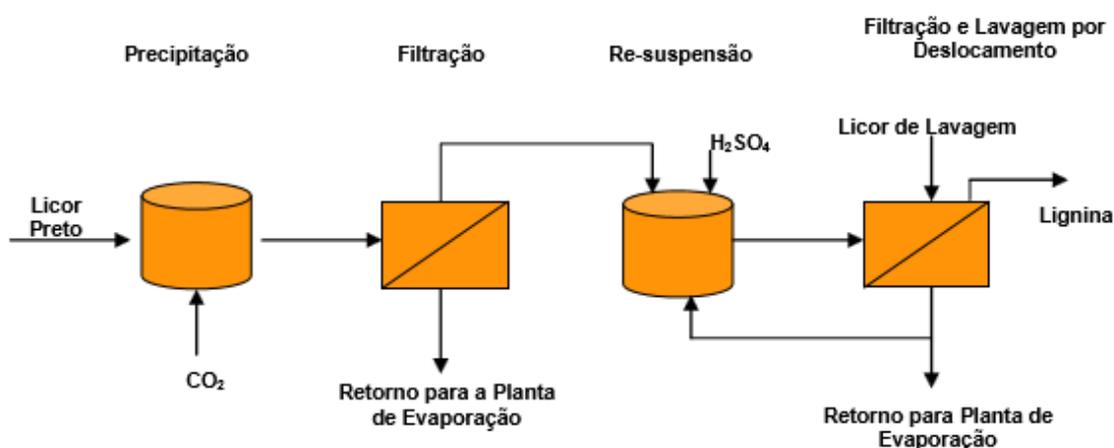


Figura 7: O processo LignoBoost (ÖHMAN, 2006).

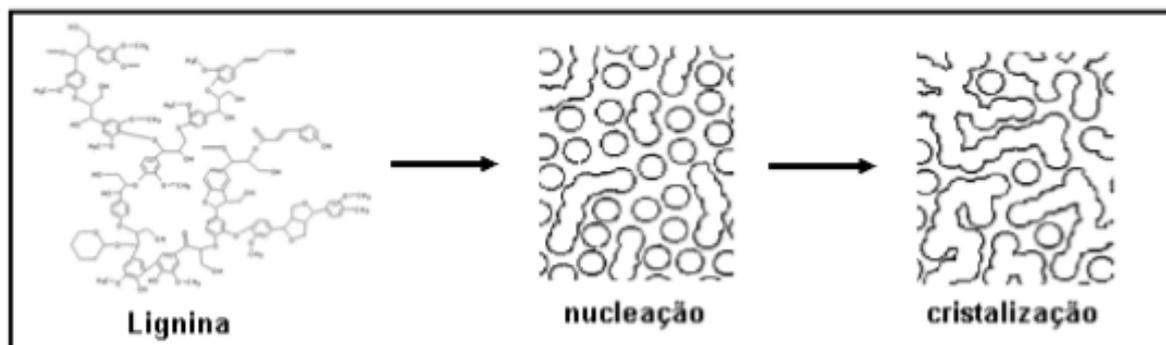


Figura 8: Etapas do processo de precipitação da lignina (ÖHMAN, 2006).

Apesar da eficiência do Lignoboost como método de isolamento, em muitos casos, nota-se uma dificuldade em separar a lignina precipitada do licor preto acidificado devido ao tamanho das partículas sólidas formadas, o que interfere negativamente na taxa de filtração

(KOUISNI, 2012). Vale ressaltar que a primeira etapa de filtração demanda grande parte do capital envolvido na realização do processo Lignoboost (LAKE, 2014). Além disso, a utilização do ácido sulfúrico no segundo estágio de acidificação do processo reflete em danos ambientais devido a emissão de gases poluentes na atmosfera.

Em seu estudo, Silva (2019) constatou que a substituição do ácido sulfúrico como agente acidificante por ácidos orgânicos como ácido cítrico, ácido láctico e ácido acético, aumentou a pureza da lignina obtida. Ainda, a lignina kraft precipitada pelos ácidos acético e cítrico apresentou melhores taxas de filtração quando comparada à lignina precipitada pelo ácido sulfúrico.

A lignina precipitada apresenta algumas limitações para sua utilização em grande escala nas biorrefinarias, entre elas: grande variação química e molecular, baixa reatividade e baixa solubilidade (PARK et al., 2018). Contudo, existem algumas alterações no processo Lignoboost capazes de melhorar estas características, por exemplo: uma diminuição no pH, redução na temperatura do licor preto e maior força iônica resultam em uma lignina precipitada com menor peso molecular e maior número de grupos fenólicos (ZHU; THELIANDER, 2015).

### **2.3.2 O Processo LignoForce**

O processo LignoForce foi desenvolvido visando solucionar alguns problemas encontrados no método Lignoboost. Ambos os processos esfriam o licor preto recebido e reduzem o pH de 14 para cerca de 10 com a adição de dióxido de carbono, ocasionando a precipitação da lignina. Entretanto, a principal diferença entre os métodos é a oxidação do licor preto que ocorre no processo LignoForce (Figura 9), sendo este fator responsável pela otimização da etapa de filtração (LAKE, 2014).

As reações de oxidação geram calor, com o aumento da temperatura a taxa de dissociação de grupos carregados (por exemplo: grupos fenólicos) diminui, levando ao aumento da aglomeração e coagulação dos coloides de lignina, formando partículas sólidas maiores. A formação das partículas de maior tamanho torna a taxa de filtração do processo LignoForce até 2,5 vezes maior que a taxa de filtração dos processos que não incluem a etapa de oxidação. Além disso, durante a oxidação os açúcares são convertidos em ácidos orgânicos e os compostos reduzidos de enxofre são transformados em compostos não voláteis como: ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico e dimetilsulfona, sendo assim, a maior parte das emissões de gases odoríferos é eliminada do processo (KOUISNI, 2012).

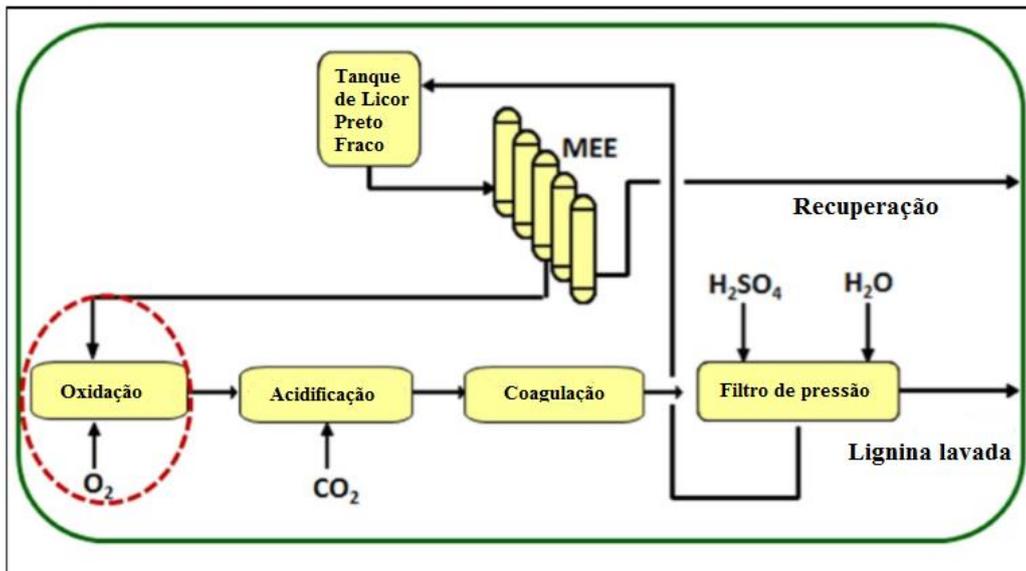


Figura 9: Sistema LignoForce para recuperação da lignina do Licor preto. Fonte: KOUISNI, 2012.

À medida em que as aplicações da lignina passam a ser implementadas em maior escala, a demanda por lignina também aumenta, o que pode fazer com que as indústrias de papel e celulose se tornem mais interessadas em implementar o sistema LignoForce em suas instalações (WELLS et al., 2015).

Atualmente, algumas empresas do setor implementam seu próprio sistema de isolamento de lignina, mesclando procedimentos utilizados no processo LignoBoost e no processo LignoForce e agrupando-os em um único método. Este fator evidencia a importância dos estudos que visam a otimização e desenvolvimento dos métodos de isolamento para suprir as necessidades técnicas das indústrias de papel e celulose.

#### 2.4 Aplicações da lignina em plataformas de biorrefinaria

As biorrefinarias representam uma excelente alternativa para o desenvolvimento sustentável, suas operações empregam a utilização de biomassas não-comestíveis para a transformação em produtos de maior valor como biocombustíveis, bioquímicos e bioprodutos, sendo estes capazes de substituir derivados fósseis (RINALDI, 2017). Os materiais lignocelulósicos, constituídos por celulose, hemicelulose e lignina são utilizados como matéria-prima para as operações da biorrefinaria. Atualmente, os processos da biorrefinaria focam na utilização das frações de carboidratos (celulose e hemicelulose), enquanto a lignina permanece subutilizada (WANG et al., 2018).

Apesar da existência de diversos estudos que evidenciam a possibilidade de conversão da lignina em produtos de maior valor agregado, a baixa produtividade e qualidade dos produtos obtidos ainda limita a ampla comercialização da maioria das alternativas possíveis. A complexa estrutura da lignina e a alta reatividade de seus fragmentos degradados, o que propicia reações de condensação, são as principais características que dificultam a conversão lucrativa da lignina nas biorrefinarias (WANG et al., 2018).

A produção de fibra de carbono a partir da lignina kraft representa um dos produtos de maior valor agregado que pode ser aproveitado nas biorrefinarias. A fibra de carbono é um material que contém ao menos 92% de carbono e apresenta excelentes propriedades mecânicas, baixo peso, alta resistência térmica, estabilidade química na ausência de agentes oxidantes além de ser um bom condutor de calor e eletricidade (PUZIY et al., 2018; DEMUNER et al., 2019). A fibra é bastante utilizada na confecção de artigos esportivos, na indústria automotiva e aeroespacial (MAINKA et al., 2015; TITIRICI et al., 2015; LI et al., 2017).

O alto conteúdo de carbono e seu alto rendimento durante a carbonização, o baixo custo e alta disponibilidade são as principais características que tornam a lignina atrativa para servir como precursora da fibra de carbono.

As principais etapas de processamento para confeccionar a fibra de carbono incluem: fiação, estabilização, carbonização e grafitação, como demonstrado na Figura 10. O poliacrilonitrilo (PAN) é um polímero sintético à base de petróleo, atualmente é o precursor utilizado em aproximadamente 90% da produção das fibras de carbono comerciais, entretanto, essa matéria prima eleva o custo de produção limitando dessa maneira uma maior gama de utilização das fibras de carbono para diferentes ocasiões (BAKER; RIALS, 2013; FRANK et al. 2014; MAINKA et al. 2015). A substituição do polímero derivado do petróleo pela lignina pode aumentar a abrangência de utilização das fibras de carbono devido ao seu menor custo, contudo pelo fato da lignina ser um polímero heterogêneo, varia em peso molecular, ligações químicas e grupos funcionais. Essa variação é responsável pelo menor desempenho mecânico das fibras originadas da lignina quando comparadas às fibras advindas dos derivados do petróleo (LI et al., 2017; DEMUNER et al., 2019).

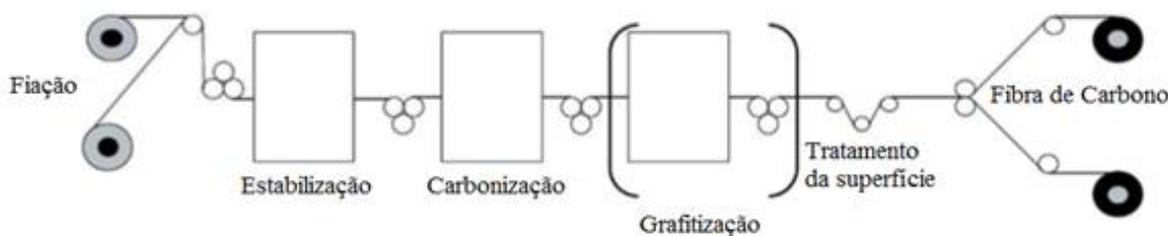


Figura 10: As principais etapas para a produção de fibra de carbono. Fonte: DEMUNER *et al.* 2019.

Técnicas de fracionamento por série eluotrópica de solventes orgânicos, precipitação pelo efeito do pH e o uso de membranas são potenciais opções a serem exploradas no intuito de promover maior homogeneidade e reduzir a complexidade da lignina, melhorando assim o desempenho da etapa de fiação no processo (LI; MCDONALD, 2014; DUVAL *et al.*, 2015). Além disso, para ser utilizada como precursora da fibra de carbono, a lignina deve passar por um processo de purificação atingindo um teor de cinzas inferior a 250 ppm, em seguida transformada em pellets previamente ao processo de fiação (MAINKA *et al.*, 2015).

Para facilitar o processo de extração da lignina, é necessária a quebra das ligações do complexo lignina-carboidrato, esse complexo liga covalentemente componentes da lignina com a hemicelulose (RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Sendo assim, de maneira resumida, a lignina é fracionada em partes menores para facilitar sua solubilização da biomassa. Devido à alta reatividade das frações de lignina, ocorrem reações de condensação (repolimerização) formando novas ligações C-C e com isso o aparecimento de diferentes espécies intermediárias de lignina com propriedades variadas (SCHUTYSER *et al.*, 2018).

Após passar por um processo de fragmentação devido a sua alta massa molecular, estrutura complexa e heterogeneidade, a lignina isolada pode ser convertida em biocombustível (AYSU; KÜSÜK, 2014; RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Os métodos de fragmentação mais utilizados são os processos termoquímicos e biológicos. As tecnologias termoquímicas dividem-se entre o método de gaseificação e despolimerização.

Na gaseificação, os produtos da decomposição da lignina seriam, em última análise, uma mistura de pequenas moléculas de gás permanente, como H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, além da presença de cinzas e H<sub>2</sub>S provenientes da polpação, variando suas proporções de acordo com a temperatura, pressão e demais condições do processo, essa mistura é comumente chamada de

syngas e possui utilidade comprovada na geração de eletricidade, hidrogênio puro e produtos químicos (AZADI, 2013).

Através do método Fischer-Tropsch (FT), componentes do syngas (CO e H<sub>2</sub>) são convertidos em diesel, querosene e gasolina a partir de um catalisador químico (Fe) dentro do reator (Figura 11) (VERMA et al., 2016).

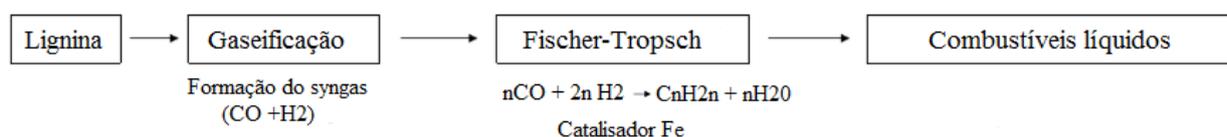


Figura 11: Processo para produção de combustíveis líquidos a partir da lignina. Fonte: DEMUNER et al., 2019.

A despolimerização da lignina isolada pode ocorrer na fase aquosa, orgânica ou seca resultando em uma mistura de compostos aromáticos e hidrocarbonetos com menor peso molecular, como vanilina e siringaldeído, sendo essas substâncias utilizadas como aditivos em alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos (AZADI, 2013). Por fim, esses hidrocarbonetos aromáticos podem ser convertidos em biocombustíveis de transporte pois constituem uma parte significativa da gasolina e diesel (MERKER et al., 2011).

Além da influência das diferentes matérias-primas, o potencial de utilização da lignina nas biorrefinarias está diretamente relacionado com o método de extração empregado, portanto o processo de separação utilizado deve apresentar alta pureza e menor teor de estruturas condensadas, sendo este um fator fundamental para a valorização da lignina (PARK et al., 2018; WANG et al., 2018).

Outro relevante esforço para a melhoria do aproveitamento da lignina nas biorrefinarias são os estudos desenvolvidos com o objetivo de aumentar o número de sítios quimicamente ativos. Sem nenhuma modificação, o sítio mais reativo da lignina kraft é a posição- $\alpha$  das subunidades de fenilpropano (HEDEN; HOLMBERG, 1936). Entretanto, essa posição pode ser ocupada por ligações éter ou ser encoberta devido as ligações  $\beta$ -O-4 e outras interligações, diminuindo ainda mais a reatividade da lignina kraft (INWOOD, 2014). Sendo assim, quando o intuito for aumentar a reatividade e a homogeneidade da lignina kraft de forma a competir com produtos derivados do petróleo, técnicas de despolimerização e modificação química devem ser adotadas (DEMUNER et al., 2019).

A sulfonação é um método confiável para a modificação de materiais lignocelulósicos, incluindo lignina de *Eucalyptus* no intuito de criar produtos polieletrólitos solúveis em água (SYAHBIRIN et al., 2012). Em escala industrial a sulfonação ocorre normalmente em condições ácidas a partir do sulfato de sódio (polpação sulfito).

Existem alguns pré-tratamentos como a fenolação e a hidroximetilação que podem ser utilizados na lignina kraft para aumentar o número de sítios reativos e otimizar o processo de sulfonação, tornando a lignina solúvel em água. A lignina kraft sulfonada apresenta grande potencial para substituir os dispersantes derivados do petróleo e conseqüentemente tornar os processos de produção menos poluentes ao meio ambiente. Ainda, a lignina apresenta-se como um interessante composto para ser convertido em flocculantes pelo fato de se degradar naturalmente em monômeros não-tóxicos (YOU et al., 2009). Os dispersantes apresentam uma vasta gama de utilização, podendo ser utilizados para reduzir a fluidez de misturas de cimento, reduzir a viscosidade das suspensões de minério ou da mistura óleo-areia auxiliando no processo de recuperação do óleo. Enquanto os flocculantes, são utilizados nas águas residuais das indústrias alimentícias, têxtil, na mineração e fábricas de papel e celulose (INWOOD, 2014).

Estimativas demonstram que população global irá alcançar a marca de 10 bilhões de habitantes até o final do século e a partir desse crescimento, aumenta-se também a dificuldade em providenciar amplamente alimento e energia para uma população tão densa (AZADI et al., 2013). Diante deste fato, é crescente o interesse em aumentar a utilização de recursos renováveis nos processos industriais bem como a produção de biocombustível, bioquímicos e bioprodutos como medida mitigadora dos problemas ambientais relacionados ao aumento da demanda energética global.

As estratégias de solução devem apresentar-se de maneira holística de acordo com a complexidade da questão, algumas alternativas demonstram-se promissoras, como cultivo de culturas como algas e algave para servir como reserva energética em regiões desérticas, cultivo de culturas energéticas como gramíneas perenes em áreas degradadas e ainda, aproveitamento dos resíduos da produção de alimentos, das indústrias de papel e celulose e atividade florestal. É possível notar a presença de biomassa lignocelulósica na maioria das alternativas possíveis, sendo assim, a conversão eficiente da lignina nas plataformas de biorrefinaria surge como uma solução altamente promissora e sustentável (AZADI et al., 2013).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 MATERIAL**

Neste estudo utilizou-se o licor preto resultante de um processo de polpação da palha da cana-de-açúcar para a obtenção de uma polpa de número kappa 50, pela tecnologia FibraResist<sup>®</sup>. A planta industrial se encontra instalada da cidade de Lençóis Paulista, São Paulo, Brasil. Por ser uma tecnologia protegida por patente, o processo industrial não será discutido nesse estudo.

#### **3.2 MÉTODOS**

##### **3.2.1 Pré-tratamento e Caracterização do licor preto**

Utilizou-se uma amostra de licor preto tal qual recebida da indústria, denominada nesse estudo de “Licor A”. A partir da amostra de Licor A, foi realizada uma etapa de depuração, sendo o licor obtido denominado de “Licor B”. Ambos os licores foram caracterizados quanto aos teores de sólidos, pH, frações orgânicas e inorgânicas e utilizados para a obtenção de lignina precipitada.

Os valores de pH dos licores foram determinados através de um pHmetro. Os teores de sólidos dos licores foram determinados por técnicas gravimétricas segundo o procedimento Tappi (T) 650.

Para a caracterização da fração de orgânicos e inorgânicos dos licores, duas amostras de 50g do licor A e B foram levadas à estufa em um cadinho de peso conhecido com circulação de ar a 105 °C até a obtenção de massa constante. Nessa etapa, ocorreu a evaporação de água das amostras. Por fim, a massa seca resultante dos licores foi mensurada e levada à mufla por 5 horas a uma temperatura de 575°C, segundo a norma NREL/TP-510-42622. Nesta etapa, ocorreu a combustão da matéria orgânica das amostras e por diferença gravimétrica foi possível obter o teor de materiais orgânicos e inorgânicos.

##### **3.2.2 Precipitação da lignina**

As amostras de Licor A e Licor B foram utilizadas para a precipitação de lignina. Essas amostras foram submetidas ao processo laboratorial de precipitação de lignina simulando o LignoBoost (TOMANI, 2010). Para precipitação da lignina, os licores foram acidificados com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a uma temperatura de 60 °C, sob agitação de 240 rpm até pH 9.

A seguir, o sistema foi posto sob agitação de 100 rpm por um período de 1 hora, simulando a fase de maturação. A lama de lignina formada em ambas as amostras foi bombeada

da etapa de precipitação para a unidade de filtração à vácuo (Figura 12), onde as tortas foram formadas. Após a filtragem, as tortas de lignina foram prensadas em uma membrana de borracha, com o objetivo de maximizar a retirada dos licores remanescentes.

Em seguida, efetuou-se a ressuspensão das tortas obtidas na etapa anterior. A ressuspensão das tortas de lignina foi realizada com licor de lavagem ácida (pH 2) a 50°C. As misturas foram mantidas sob agitação a 240 rpm durante a ressuspensão, e em seguida a 100 rpm, durante 1 hora, para maturação. As misturas de lignina foram bombeadas novamente para a unidade de filtração onde novas tortas de lignina foram formadas. Após a filtragem, as tortas foram prensadas, para aumentar o teor de secos e melhorar a estrutura, e por fim, lavadas por deslocamento utilizando licor de lavagem ácida. Procedeu-se a secagem em estufa com renovação e circulação de ar à temperatura de 40°C durante 48 horas. Após este procedimento, o peso seco das tortas de lignina foi determinado.

As ligninas obtidas das amostras de Licor A (Licor industrial) e Licor B (Licor depurado) foram denominadas LA e LB, respectivamente.



Figura 12: Aparato de filtração a vácuo utilizado para a etapa de obtenção da torta de lignina.

### 3.2.3 Caracterização das ligninas isoladas

As amostras de lignina (LA e LB) foram caracterizadas quanto ao conteúdo de lignina solúvel e insolúvel em ácido segundo a norma T UM 250 e TAPPI T222 cm-00, respectivamente. Ainda, por se tratar de um material oriundo de gramíneas, foi realizado análise do teor de sílica, composto típico dessa matéria prima, e que teve seu percentual considerado no valor de lignina insolúvel para evitar superestimação dos valores encontrados nessas análises. Para a análise de sílica as amostras contendo a lignina insolúvel em ácido foram levadas para a mufla à temperatura de 575°C por 5 horas para incineração da matéria orgânica

e cálculo da sílica por técnica gravimétrica segundo a norma NREL/TP-510-42622. Por fim, determinou-se o teor de cinzas das amostras, também segundo a metodologia NREL/TP-510-42622, e a fração de carboidratos foi mensurada pela diferença entre os teores de lignina total e cinzas.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização dos Licores**

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização das amostras Licor A e Licor B. Foi possível observar que o pH medido no presente estudo é ligeiramente inferior aos observados para processos de polpação alcalina pela tecnologia kraft, que possuem valores da ordem de 12-13 (VAINIO et al., 2004). Quanto aos teores de sólidos dos licores avaliados neste estudo, ambas as amostras apresentaram baixos teores de sólidos quando comparado ao licor preto proveniente do processo kraft, principal método de polpação alcalino utilizado comercialmente. Após o processo de lavagem da polpa pelo processo kraft o teor de sólidos é da ordem de 15-20% (TAVERNA, 2019), pois esta concentração afeta o processo de recuperação química do licor preto (VAKKILAINEN, 2016). Para este estudo os valores observados foram da ordem de 8,5% e 7,6% para as amostras de Licor A e Licor B, respectivamente. Os valores dos teores de sólidos do licor abaixo dos observados em comparação com o processo kraft, podem ser explicados em razão de outras variáveis do processo industrial utilizado, que no caso da tecnologia FibraResist possui premissas próprias, e não permite comparações com o processo kraft. Contudo, os valores de sólidos devem ser levados em consideração pois tendem a afetar demanda de reagentes na etapa de acidificação da lignina, pois menores teores de sólidos são indicativos de licores mais diluídos, demandando maiores dosagens de reagentes para se atingir concentrações ácidas de interesse.

Quanto aos teores de fração orgânica e inorgânica, os resultados observados neste estudo são similares aos observados para madeiras de eucalipto submetidas ao processo kraft de polpação, e superiores aos encontrados para coníferas, também pelo processo kraft (VAKKILAINEN, 2005). Esses dados indicam um maior valor de matéria orgânica no licor obtido a partir do processo industrial quando comparado as coníferas, indicando uma maior facilidade de deslignificação e ou degradação de carboidratos no processo.

**Tabela 1.** Dados da caracterização das amostras de licores pretos oriundos da polpação de palha de cana-de-açúcar pelo processo FibraResist, denominados de Licor A e Licor B.

Amostra	pH	Teor de sólidos, %	Fração Sólidos		
			Orgânicos, %	Inorgânicos, %	Razão orgânico/inorgânico
Licor A	11,4	8,5	62,0	38,0	1,63
Licor B	11,4	7,6	58,8	41,2	1,43

#### 4.2 Lignina isolada

Neste estudo, foi possível observar que o processo de isolamento ácido da lignina foi possível. A Figura 13 apresenta detalhes das amostras de lignina isoladas obtidas após a secagem. Pelas imagens, é possível observar que depuração realizada no licor proporcionou modificações aparentes na qualidade da lignina. Esse fato pode ser confirmado pelas análises de caracterização da lignina apresentadas na Tabela 2.

O teor de lignina total (soma da lignina insolúvel e solúvel em ácido) observado neste estudo foi da ordem de 24,1 e 46,7 para as amostras LA e LB, respectivamente. Esses valores indicam que a depuração contribuiu para o aumento de pureza da amostra de lignina isolada. Ainda quanto a pureza da amostra, foi possível observar que estes valores são inferiores aos reportados para a lignina kraft, sejam estes de coníferas ou folhosas, que apresentam valores próximos a 94% (DIESTE, 2016). Este fato pode ser explicado pelas diferenças de matérias primas utilizadas, peculiaridades de processo como a intensidade de deslignificação, além de outras potenciais especificidades da tecnologia de polpação utilizada pela FibraResist que podem modificar o sistema reacional, e por conseguinte as características da lignina. Por se tratar de um processo protegido por patente, essas peculiaridades das cinéticas de processo não podem ser discutidas neste trabalho.



(A)



(B)

Figura 13: Amostras de lignina isoladas pela simulação do processo Lignoboost em licores pretos oriundos da polpação de palha de cana-de-açúcar pelo processo de FibraResist, onde: (A) lignina isolada a partir da amostra de Licor A; (B) lignina isolada a partir da amostra de Licor B.

Tabela 2. Caracterização química das ligninas isoladas a partir dos Licores A e B.

Amostra	Lignina			SiO <sub>2</sub> , %	Cinzas, %	Carboidratos, %
	Insolúvel, %	Solúvel, %	Total, %			
LA	22,4	1,7	24,1	2,3	6,0	69,9
LB	42,0	4,7	46,7	7,0	23,2	30,1

Quanto aos teores de minerais observados nas amostras de lignina isolada, estes valores foram de ordem de 6,0 e 23,2% para as amostras de LA e LB, respectivamente. O maior valor observado na amostra LB é oriundo do aumento proporcional ocasionado pela depuração do licor utilizado na obtenção da lignina isolada. Ainda quanto a fração de minerais, foi possível observar que significativa fração destes é composta por sílica (38,3% e 30,2 para as amostras LA e LB, respectivamente). Os valores observados para amostras LA e LB são superiores aos valores reportados na literatura, onde os dados de cinzas são inferiores a 1% (ZHU, 2015). Ainda quanto aos teores de sílica, como esperado, os valores observados neste estudo tendem a ser superiores aos observados para as ligninas isoladas a partir de madeiras, já que na composição da matéria-prima há uma diferença deste composto, pois a sílica em madeiras ocorre em baixas concentrações, ao contrário das gramíneas (TUTUŞ, 2003). Ainda seria relevante considerar características de processo, segundo Bajpai (2018), o menor teor de residual álcali observado na polpação alcalina da palha faz com que a sílica precipite juntamente com a lignina na etapa de concentração do licor. Outro ponto de observação importante, seria quanto a potenciais contaminantes vindos dos solos ou de particulados do ar,

pois devido á exposição da palha da cana-de-açúcar durante as operações de condução da plantação e colheita (PAULA, 2009)

Por fim, o conteúdo de carboidratos mensurados neste estudo foi da ordem de 69,9 e 30,1% para as amostras LA e LB, respectivamente. Esses dados são superiores aos observados para amostras de lignina kraft isoladas a partir de madeiras, onde se observam valores da ordem de 1 a 9 % (ZHU, 2015). Esses dados indicam que há uma presença significativa de carboidratos no licor, que podem ser oriundos da depuração ou da degradação dos mesmos durante o processo de polpação.

### **4.3 Potencial de produção fabril**

Para mensurar o potencial de obtenção de lignina a partir do licor preto da polpação alcalina, pelo processo de polpação pela tecnologia FibraResist, foi considerado um cenário hipotético para configuração de uma planta industrial. Para este estudo, considerou-se que para polpação de espécies não madeireiras relações de licor/biomassa podem ser da ordem de 14/1 (CARVALHO, 2014), e que haverá o uso de todo o licor de processo para a precipitação de lignina, desconsiderando-se fatores de diluição para etapas de lavagem, assim, para cada tonelada de biomassa processada haverá um geração de 14 m<sup>3</sup> de licor.

Para uma fábrica hipotética, que processe 100 mil toneladas de palha de cana-de-açúcar por ano, haveria a geração de 1,4 milhões de m<sup>3</sup> de licor por ano. Para esse estudo, considerando o licor fabril recebido, foi possível inferir que 1 m<sup>3</sup> de licor possui o potencial de gerar 17,6 kg de lignina isolada com a qualidade LA, e 0,941kg de lignina isolada com a qualidade LB. Dessa forma, uma fábrica que processe 100 mil toneladas da matéria prima em análise, teria o potencial de produzir 10.560t de lignina LA e 564t de lignina LB ao ano.

Por serem ligninas de baixa pureza, seu valor necessitaria ainda ser validado pelo mercado, baseado em suas potenciais aplicações. Mas apenas para efeito de avaliação de potencialidade neste estudo, estimasse que a lignina kraft tenha o valor da ordem de US\$50 a 700 a tonelada dependo de sua pureza (LUDMILA, 2015). A lignina LA pode ser classificada como a de menor pureza considerada no mercado ( $\approx 25\%$ ), tendo o seu valor estimado de US\$50 a tonelada (LUDMILA, 2015). Já a lignina LB, de maior pureza obtida nesse estudo, possui em média metade da pureza da lignina kraft ( $\approx 96\%$ ), sendo assim, para este estudo vamos considerar o valor de US\$350 por tonelada da lignina LB. Assim sendo, uma fábrica que processe 100 mil toneladas de palha de cana-de-açúcar, em tese, poderia aferir uma receita

bruta da ordem de US\$528.000,00 pela venda da lignina LA, e de US\$197.400,00 por ano pela venda da lignina com a qualidade LB.

## 5. CONCLUSÕES

Pelos resultados observados neste estudo, foi possível inferir que:

- O licor preto industrial oriundo da polpação de palha da cana-de-açúcar pelo processo FibraResist, possui teores de razão orgânico e inorgânico próximo aos observados para processos de polpação alcalinos de madeiras;
- A lignina isolada da palha de cana-de-açúcar possui maiores teores de minerais, com destaque para o elevado teor de sílica, bem como teores de carboidratos, em comparação com licores oriundos de polpação alcalina de madeiras, afetando assim a pureza da mesma;
- A depuração do licor afeta a pureza da lignina, e para um processo industrial mais eficiente, esta etapa deve ser considerada ou aprimorada na unidade fabril;
- Baseado em dados de literatura, mesmo com baixa pureza, as ligninas obtidas nesse estudo têm o potencial de gerar receita econômica, contudo, estudos de viabilidade econômica mais embasados tem de ser feitos, para inferir sobre as suas reais potencialidades.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, D. P.; GOMIDE, J. J. Estudo do efeito de antraquinona e de surfactante na polpação soda. *In: Proceedings of the 45th ABTCP Annual Congress*. São Paulo, Brasil, 2012.

ASADA C *et al.*, Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials, **Int. J. Biol. Macromol**, v.74, p.413–419, (2015).

AYSU T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, **Energy** **64**, p.1002-1025, 2014.

AZADI *et al.*, Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506-523, 2013.

BAJPAI P. *In: Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition)*, 2018.

BAKER, D. A; RIALS, T. G, “Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin,” **Journal of Applied Polymer Science** v.130 p.713-728, (2013).

BAUCHER *et al.*, Biosynthesis and genetic engineering of lignin. **Crit. Rev. Plant Sci.**, v.17, p.125–97, 1998.

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

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Annual review of plant biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353, 2010.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos na indústria madeireira. **Embrapa Florestas**, 2004.

CARASCHI, J. C *et al.*, O efeito da antraquinona no processo de polpação soda e Kraft de *Eucalyptus grandis*. In:**COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE DE EUCALIPTO**, 2007.

CARVALHO, D. M. *et al.*, Ethanol-soda pulping of sugarcane bagasse and straw. **Cellul. Chem. Technol**, v. 48, n. 3-4, p. 355-364, 2014.

DEMUNER, I. F *et al.* Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.

DIESTE, A. *et al.*, Lignin from *Eucalyptus* spp. Kraft black liquor as biofuel. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 12, p. 10494-10498, 2016.

DOHERTY, W *et al.*, Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial crops and products**, v. 33, n. 2, p. 259-276, 2011.

DONALDSON, L. Lignification and lignin topochemistry—an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v.57, p. 859–73, 2001.

DUVAL, A *et al.*, “Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin,” **Holzforschung**, v.70, p.11-20, 2015.

EGBEWOLE, Z. T.; ROTOWA, O. J.; OMOAKE, P. O. Evaluation of fibre quality of *Bambusa Vulgaris* (bamboo) as a raw material for pulp and paper production. **PAT**, v. 11, n. 2, p. 188-202, 2015.

FAO, 2017. **Food and agriculture organization of the united states**. Disponível em: <http://www.fao.org/home/en/>. Acesso em: 19 abr. 2020.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (Ed.), Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. **Walter de Gruyter**, 1983.

FRANK, E *et al.*, “Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties,” *Angewandte Chemie International Edition* v.53, p.5262-5298, (2014).

GAMBARATO, Bruno Chaboli. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**, 2014. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GILARRANZ M.A *et al.*, Acid precipitation and purification of wheat straw lignin, **Sep. Sci. Technol.** 33 (1998) 1359–1377. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496399808544988>. Acesso em: 15 jun. 2020.

GOMES, R. M.; SILVA, J.; FRANCIDES G. Impact of Sulfidity on the Kraft Pulping of Eucalyptus. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 3945-3961, 2020.

GOSSELINK, R.J.A. **Lignin as a Renewable Aromatic Resource for the Chemical Industry**, 2011. Tese ( Pós-doutorado) - Wageningen University, Wageningen, NL (2011).

HAMAGUCHI M.; KAUTTO J.; VAKKILAINEN E. Effects of hemicellulose extraction on the kraft pulp mill operation and energy use: Review and case study with lignin removal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 7, p. 1284-1291, 2013.

HEDEN.S.; HOLMBERG B. Bisulfitkok med aromatiska alkoholer (Bisulfite with aromatic alcohols). **Svensk Kemisk Tidskrift**, v.48, p.207-211, 1936.

HEININGEN A.V, Converting a kraft pulp mill into an integrated forestbiorefinery, **Pulp Pap.** Canada, v. 107, p. 38–43, 2006.

IBÁ, 2020. **Indústria Brasileira De Árvores**. Relatório IBÁ 2020. Disponível em: <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>. Acesso em: 15 de abr. 2020.

- INWOOD, J. P. W, **Sulfonation of kraft lignon to water soluble value added products**, 2014. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Lakehead University of Thunder Bay, 2014.
- JÖNSSON A.S.; NORDIN A.K.; WALBERG O. Concentration and purification of lignin hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. **Chem.Eng. Res. Des**, v 86, p.1271–1280, 2008.
- KOUISNI, L *et al.* The lignoforce system: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. **J. Sci. Technol. For. Prod. Processes**, v. 2, n. 4, p. 6-10, 2012.
- LAKE, M. A; BLACKBURN, J. C. SLRP-an innovative lignin-recovery technology. **Cellul Chem Technol**, v. 48, n. 9–10, p. 799-804, 2014.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.
- LEE S.J.; KIM H.J.; CHO E.J.; SONG Y.; BAE H.J. Isolation and characterization of lignin from the oak wood bioethanol production residue for adhesives, **Int. J.Biol. Macromol**, v.72, p. 1056–1062, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.10.020>. Acesso em: 20 jun. 2020.
- LI, H.; MCDONALD, A. G, Fractionation and characterization of industrial lignins, **Industrial Crops and Products** v. 62, p. 67-76, 2014.
- LI, J.; ZHANG, M.; XIU, H.; CAO, J, Preperation of cement-water reducer by sulfonation modifying of wheat straw hydroxymethyl Ethanol lignin. *Adv. Mat. Res.*, p. 250-253, p.1011-1016, 2011.
- LI, Q., XIE, S., SEREM, W. K., NAIK, M. T., LIU, L., AND YUAN, J. S. “Quality carbon fibers from fractionated lignin,” **Green Chemistry** v.19, p.1628-1634, 2017.
- LOURENÇON T.V *et al.*, Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Sep. Purif. Technol.** v.15, p.82–88, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.015>. Acesso em: 13 abr. 2020.
- EUDEMILA, H *et al.*, Lignin, potential products and their market value. **Wood Res**, v. 60, n. 6, p. 973-986, 2015.

MAINKA, H *et al.*, Lignin– An alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber. **Journal of Materials Research and Technology** v.4, p.283- 296, 2015.

MARABEZI, K., **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**, 2009. Tese (Mestrado em Ciências Físico- Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MATSUSHITA Y *et al.*, Solubilization and functionalization of sulfuric acid lignin generated during bioethanol production from woody biomass, **Bioresour.Technol**, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.026>. Acesso em: 3 ago. 2020.

MERENDA, C *et al.*, Fibraresist: Sugar cane straw as raw material for pulp production. *In: 7th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, 2015. Vitória, Espírito Santo, Brazil.

MERKER, G. P.; SCHWARZ, C.; TEICHMANN, R, (2011). *Combustion Engines Development: Mixture Formation, Combustion, Emissions and Simulation*, Springer Science & Business Media, New York, NY.

NIMZ, H. H.; ROBERT, D.; FAIX, O.; NEMR, M. Carbon-13 NMR Spectra of Lignins. 8. Structural Differences between Lignins of Hardwood, Softwood, Grasses and Compression Wood. **Holzforschung**, v. 35, p. 16-26, 1981.

ÖHMAN, F. **Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor**, 2006. Tese ( Pós- doutorado) - Chalmers Technical University, Gothenburg, Sweden, 2006.

OLIVEIRA, D. R. **Estudo da despolimerização da lignina obtida da fibra prensada do mesocarpo do dendê através da técnica de irradiação por micro-ondas**. 2016. Tese (Monografia para obtenção de título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

PARK, S. Y.; KIM, J. Y.; YOUN, H. J.; CHOI, J. W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules** v.106, p. 793-802, 2018.

PATT R.; KORDSACHIA O.; SUTTINGER R. Pulp, *In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA p. 476–539, 2012.

PAULA, M. O *et al.* Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2009.

PEGO, M. F.; BIANCHI, M. L.; VEIGA, T.R.L.A. Avaliação das propriedades do bagaço de cana e bambu para produção de celulose e papel. **Revista de Ciências Agrárias Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 62, 2019.

PONOMARENKO, J et al. Characterization of softwood and hardwood LignoBoost kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2051-2068, 2014.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; SEVASTYANOVA, O. Carbon materials from technical lignins: Recent advances. **Topics in Current Chemistry** 376(4), 33, 2018.

RAGAN, S.; MEGONELL, N. Activated carbon from renewable resources— Lignin, **Cellulose Chemistry and Technology** v.45, p.527-531, 2011.

RAGAUSKAS, A. J *et al.*, Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, 2014.

RINALDI, R. A tandem for lignin-first biorefinery. **Joule**, v. 1, n. 3, p. 427-428, 2017.

ROSAS, J. M *et al.*, Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin, **Frontiers in Materials**, 2014.

RUIZ, H. A *et al.*, Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 164, n. 5, p. 629-641, 2011.

SAAKE B.; LEHNEN R. Lignin, *In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; pp. 21–36, 2012.

SAKAGAMI, H *et al.*, Prominent anti-UV activity and possible cosmetic potential of lignin-carbohydrate complex. **In vivo**, v. 30, n. 4, p. 331-339, 2016.

SCHUTYSER, W., *et al.* "Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chemical Society Reviews**, v.47, p. 852-908, 2018.

SENA-MARTINS. G.; ALMEIDA-VARA. E.; DUARTE J.C., Eco-friendly new products from enzymatically modified industrial lignins, **Ind. Crop. Prod**, v.27 p.18–19, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.016>. Acesso em: 20 abr. 2020.

SHAHZAD, M. A. **Effect of temperature and time on acid sulfite cooking for dissolving pulp**. 2012. Dissertação (Mestrado de Ciência em Engenharia) - Faculty of Technology and Science, Karlstad University, Karlstad, 2012.

SILVA, G. C *et al.*, Propriedades de adesivo aplicado em painéis a partir da substituição por lignossulfonato do processo sulfito. **Ciência Florestal**, v. 29, n. 1, p. 322-335, 2019.

SILVA, H *et al.*, J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. **International journal of biological macromolecules**, 2019.

SIXTA, H *et al.* A new generation kraft process. **Lenzinger Berichte**, v. 87, n. 1, p. 26-37, 2009.

SNELDERS, J *et al.*, Biorefining of wheat straw using an acetic and formic acid based organosolv fractionation process. **Bioresource technology**, v. 156, p. 275-282, 2014.

SYAHBIRIN, G.; DARWIS, A. A.; SURYANI, A.; SYAFIL, W. Potential of Lignosulphonate of Eucalyptus Lignin from Pulp Plant as Dispersant in Gypsum Paste. **Procedia Chemistry**, v.4, p.343-351, 2012.

TAVERNA, M. E *et al.* Effect of Kraft lignin from hardwood on viscoelastic, thermal, mechanical and aging performance of high pressure laminates. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 3, p. 585-597, 2019.

THELIANDER W.H.; Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. **BioResources** v.10, p.1696–1714, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.15376/biores.10.1.1696-1715>. Acesso em:25 jul. 2020.

TITIRICI, M. M.; WHITE, R. J.; BRUN, N.; BUDARIN, V. L.; SU, D. S.; DEL MONTE, F.; CLARK, J. H.; MACLACHLAN, M. J. Sustainable carbon materials, **Chemical Society Reviews**, v.44, p.250-290, 2015.

TOMANI, P. E. R. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 1, p. 53, 2010

TUTUŞ, A.; EROĞLU, H. A practical solution to silica problem in straw pulping. **Appita Journal**, v. 56, n. 2, p. 111-115, 2003.

UNICA, 2013. União Da Indústria de cana de açúcar. **Relatório final da Safra 2012/2013**, 2013.

VAINIO, ULLA *et al.* Morphology of dry lignins and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X-ray scattering. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9736-9744, 2004.

VAKKILAINEN, E. K. Kraft recovery boilers—Principles and practice. **Suomen Soodakattilayhdistys ry**, Valopaino Oy, Helsinki, Finland, p.246, 2005.

VAKKILAINEN, E. K. Steam generation from biomass: construction and design of large boilers. **Butterworth-Heinemann**, 2016.

VÄLIMAÄKI E.; NIEMI P.; HAAGA K., A case study on the effects of lignin recovery on recovery boiler operation, **Int. Chem. Recover. Conf.**, p.148–159, 2010. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record>. Acesso em: 20 abr. 2020.

VERMA, D.; SINGLA, A.; LAL, B.; SARMA, P. M. Conversion of biomass- generated syngas into next-generation liquid transport fuels through microbial intervention: Potential and current status. **Current Science**, v. 110, p. 329-336, 2016.

WANG, Y.; SUN, S.; LI, F.; CAO, X.; SUN, R. Production of vanillin from lignin: The relationship between  $\beta$ -O-4 linkages and vanillin yield. **Industrial Crops and Products**, v. 116, p.116-121, 2018.

WELLS, K et al. CO<sub>2</sub> Impacts of Commercial Scale Lignin Extraction at Hinton Pulp using the LignoForce Process & Lignin Substitution into Petroleum-based Products. *In: PACWEST Conference, June*, p. 10-13, 2015.

YOU, L.; LU F.; LI D.; QIAO Z.; YIN Y. Preparation and flocculation of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. **J. Hazard. Mat**, v.172, p.38-45, 2009

ZHU, W.; THELIANDER, H. Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. **BioResources**, v. 10, p.1696-1714, 2015.

ZHU W.; WESTMAN G.; THELIANDER H.; Investigation and characterization of lignin precipitation in the lignoboost process, **J. Wood Chem. Technol.** v.34, p.77–97, 2014. Disponível: <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.838267>. Acesso em: 10 abr. 2020.