

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ISIS FERNANDA DE CARVALHO ROSAS

Avaliação dos pré-tratamentos com ácido diluído e álcali na extração de lignina do bagaço de piaçava (*Attalea funifera* Martius)

Lorena
2019

ISIS FERNANDA DE CARVALHO ROSAS

Avaliação dos pré-tratamentos com ácido diluído e álcali na extração de lignina do bagaço de piaçava (*Attalea funifera* Martius)

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Rita de Cássia Lacerda Brambilla Rodrigues.

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rosas, Isis Fernanda de Carvalho

Avaliação dos pré-tratamentos com ácido diluído e álcali na extração de lignina do bagaço de piaçava (*Attalea funifera* Martius) / Isis Fernanda de Carvalho Rosas; orientadora Rita de Cassia Lacerda Brambilla Rodrigues. - Lorena, 2019.
50 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Piaçava. 2. Lignina. 3. Materiais lignocelulósicos. I. Título. II. Rodrigues, Rita de Cassia Lacerda Brambilla, orient.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pela vida e por todas as bênçãos a mim concedidas durante toda essa jornada.

À Universidade, pela oportunidade de realizar o curso, aos seus funcionários, que tanto se dedicam diariamente, e aos meus professores e amigos, por todos os ensinamentos.

À minha querida orientadora, Professora Rita C.L.B. Rodrigues, por transmitir o seu conhecimento com tanto carinho e dedicação.

Ao aluno de Pós-Graduação, Álvaro H.M. José, por todo o apoio, paciência, e pelo longo tempo dedicado a me ajudar nesse trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Biotecnologia da EEL-USP e todos que tornaram esse trabalho possível.

À minha família, pela confiança e pelo amor incondicional.

Ao meu namorado Vítor e aos meus queridos amigos Narumi e Guilherme, que sempre estiveram ao meu lado ao longo do curso, nos melhores momentos e também nos mais desafiadores.

A todos que de alguma forma me deram forças e contribuíram para a minha evolução.

Muito obrigada!

RESUMO

ROSAS, I.F.C. **Avaliação dos pré-tratamentos com ácido diluído e álcali na extração de lignina do bagaço de piaçava (*Attalea funifera* Martius)** 2019. 51 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Os materiais lignocelulósicos são matérias-primas sustentáveis, renováveis e com grande potencial de aplicação. A partir do seu fracionamento é possível obter celulose, hemicelulose e lignina, componentes amplamente úteis industrialmente. No entanto, observa-se que em muitos casos grande parte da capacidade dos materiais lignocelulósicos deixa de ser aproveitada, causando desperdício financeiro e gerando resíduos que comprometem a preservação do planeta. Um exemplo de recurso cujo resíduo poderia ser melhor aproveitado é a piaçava (*Attalea funifera* Martius), uma espécie endêmica do litoral baiano da qual se extrai uma fibra com excelentes propriedades mecânicas, há muito tempo utilizada para a produção de vassouras e escovões de limpeza. A piaçava possui grande valor social, ambiental e econômico para a população de sua região e dela muitas famílias tiram o seu sustento. Nos últimos anos, porém, o excessivo decaimento de sua produção evidencia o enfraquecimento dessa atividade e a importância de se estudar novas aplicações que promovam novamente a sua valorização. Diante dos fatos alguns autores estudaram as características e a composição da piaçava, e verificaram potencial para extração de lignina de sua fibra e de seus resíduos, já que ela apresenta elevados teores desse componente. A lignina, embora geralmente não seja o mais valorizado componente dos materiais lignocelulósicos, possui potencial para diversas aplicações nobres como produção de fármacos, cosméticos, biopolímeros, biocidas, fibra de carbono, e bioadsorventes. Considerando o contexto, este trabalho teve como finalidade estudar a extração de lignina do bagaço de piaçava por meio de pré-tratamentos com ácido sulfúrico diluído e álcali (NaOH), empregando um planejamento experimental 2² completo com face centrada e 3 repetições no ponto central. As variáveis independentes estudadas foram a concentração de ácido (0 a 150 mg/g) e a concentração de álcali (1 a 5% m/v). A variável resposta, por sua vez, foi a precipitação de lignina (% m/m). Os resultados mostraram que a extração de lignina do bagaço de piaçava foi favorecida ao se utilizar NaOH em sua máxima concentração (5% m/v) e sem pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído. Neste caso, foi possível extrair 61,99% da lignina da biomassa e recuperar 34,43% da lignina extraída do licor negro (líquido remanescente do pré-tratamento alcalino) por precipitação a pH 4. Espera-se, com esse estudo, ter contribuído com as pesquisas de conversão e aproveitamento de biomassa, além de ter colaborado com a valorização da piaçava.

Palavras-chaves: Piaçava. Lignina. Materiais lignocelulósicos.

ABSTRACT

ROSAS, I.F.C. **Evaluation of diluted acid and alkali pretreatments in lignin extraction from piassava bagasse (*Attalea funifera* Martius).** 2019. 51 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The lignocellulosic materials are sustainable, renewable and have great potential for applicability. From its fractioning, you can obtain cellulose, hemicellulose and lignin, which are extremely useful industrial compounds. However, it is observed that, in many cases, the capacities of lignocellulosic materials are not being used; thus causing a lot of financial waste and creating pollutional residue that further damages the planet. One example of a material which its residue could be better used is the piassava (*Attalea funifera* Martius), an endemic specie from Coastal region of Bahia, from which can be extracted a fiber with excellent mechanical properties, that has been long used in the production of brooms and mops. The piassava has a great social, environmental and economic value for the population from that area, and a lot of families make it their livelihood. In the last few years, however, the decrease in its production puts in evidence its weakening and the need of studying new applicabilities that can promote its value once again. With this in mind, some authors have studied the piassava composition and characteristics, and verified the potential from lignin extraction from its fiber and residues, since it shows up a high concentration of this component. Even though the lignin isn't usually the most valued component from the lignocellulosic materials, it has the potential for many noble applicabilities as the production of pharmaceuticals, cosmetics, biopolymers, biocides, carbon fiber, and bioadsorbents. Considering the context, this work has as purpose to study the extraction of lignin from piassava bagasse by pretreatment with diluted sulfuric acid and alkali (NaOH), employing a complete 2^2 experimental design with a centered face and 3 iterations on the central point. The independent variables studied were acid concentration (0 to 150 mg/g) and alkali concentration (1 a 5% w/v). The dependent variable, in turn, was the lignin precipitation (% w/w). The results showed that the extraction of lignin from piassava bagasse was favored in the use of NaOH in its maximum concentration (5% w/v) and without pretreatment with diluted sulfuric acid. In this case it was possible to extract 61,99% of lignin from the biomass and recover 34,43% of the lignin extracted from the black liquor (residual liquid of the alkali pretreatment) by precipitation at pH 4. This study is expected to contribute to the researches of conversion and harnessing of the biomass, and also to the valorization of the piassava.

Keywords: Piassava. Lignin. Lignocellulosic materials

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da celulose presente nas fibras vegetais.....	14
Figura 2 – Estrutura da lignina presente nas fibras vegetais	16
Figura 3 – <i>Attalea funifera</i> Martius.	22
Figura 4 – Produção brasileira de piaçava no período entre 2004 e 2017.....	23
Figura 5 – Fibra de piaçava processada pela indústria de vassouras.....	24
Figura 6 – Pente de piaçava para cobertura de telhados.....	26
Figura 7 – Fluxograma das etapas envolvidas na metodologia	29
Figura 8 – Etapas do preparo da matéria-prima.....	30
Figura 9 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a precipitação de lignina (% m/m) em função dos valores codificados para a concentração de ácido (x1) e concentração de base (x2).....	42
Figura 10 – Balanço mássico do processo	44

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Composição química aproximada de alguns materiais lignocelulósicos (%)	14
Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava.....	30
Tabela 3 – Matriz experimental contendo os níveis reais e codificados das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava.....	31
Tabela 4 – Matriz experimental contendo os valores reais e codificados das variáveis independentes x_1 e x_2 e os valores da variável resposta y_1 do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina	39
Tabela 5 – Análise de variância (ANOVA) para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava utilizando um planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central.....	41
Tabela 6 – Coeficientes de regressão codificados para o fator resposta precipitação de lignina	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Materiais lignocelulósicos.....	13
3.1.1 Celulose	14
3.1.2 Hemicelulose.....	15
3.1.3 Lignina.....	16
3.1.3.1 Aplicações da lignina.....	17
3.2 Pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos.....	18
3.2.1 Pré-tratamentos físicos	19
3.2.2 Pré-tratamentos físico-químicos.....	19
3.2.3 Pré-tratamentos químicos	20
3.2.3.1 Pré-tratamento ácido.....	20
3.2.3.2 Pré-tratamento alcalino	21
3.2.4 Pré-tratamentos biológicos.....	22
3.3 A piaçava	22
3.3.1 A fibra da piaçava	24
3.3.2 Os resíduos da piaçava.....	26
4 METODOLOGIA	28
4.1 Método de pesquisa.....	28
4.2 Método técnico	28
4.2.1 Preparo da matéria-prima	29
4.2.2 Planejamento de experimento.....	30
4.2.2.1 Pré-tratamento com ácido diluído	32
4.2.2.2 Pré-tratamento alcalino	32
4.2.2.3 Precipitação da lignina	33
4.2.3 Métodos analíticos	34
4.2.3.1 Determinação do teor de umidade	34
4.2.3.2 Determinação do teor de lignina do bagaço de piaçava	34

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Teor de lignina do bagaço de piaçava <i>in natura</i>	38
5.2 Extração de lignina	38
5.3 Análise de superfície de resposta	40
5.4 Teor de lignina do bagaço remanescente e balanço material.....	43
6 CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

Diante da preocupação com a poluição e com o acúmulo de resíduos sólidos em todo o planeta cresce atualmente a necessidade do aproveitamento de rejeitos e do uso de matérias-primas mais sustentáveis nos mais variados setores industriais. Nesse contexto, nota-se uma expansão do interesse em se estudar o valor das biomassas residuais, materiais de origem biológica normalmente desperdiçados por não apresentar aplicação conhecida, como é o caso de muitos materiais lignocelulósicos.

Os materiais lignocelulósicos são recursos sustentáveis e renováveis. Estudos indicam que são capazes de conferir boas propriedades mecânicas, podendo ser aplicados, por exemplo, como material de engenharia ou como reforços em compósitos poliméricos (MONTEIRO et al., 2012). Além disso, são matérias-primas ricas em celulose, hemicelulose e lignina e por isso podem servir como fonte desses componentes para uso em outras aplicações. Diante desse fato, nota-se um crescente empenho na implementação das biorrefinarias, que por meio de um conjunto de tecnologias visam promover o beneficiamento cada vez mais intenso dessas frações. No entanto, considera-se que ainda há muito a se desenvolver nessa área (FITZPATRICK et al., 2010).

Em relação às frações extraídas dos materiais lignocelulósicos, observa-se que a celulose e a hemicelulose são vastamente estudadas e aproveitadas para a produção de energia, bem como para a obtenção de produtos de elevado valor agregado (PARISI, 1989; FITZPATRICK et al., 2010). Já a lignina é menos amplamente utilizada até o momento, mas pesquisas mostram o seu potencial na medicina, na produção de bioplásticos, biocidas, adsorventes para tratamento de águas residuais e até mesmo para fabricação de fibras de carbono, aumentando gradualmente sua importância industrial, social e econômica (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016).

No Brasil, há uma diversidade de resíduos lignocelulósicos, provenientes da extração e processamento de vegetais como juta, cana-de-açúcar, coco, sisal, banana, entre outros. No caso em que o componente de maior interesse é a lignina uma fonte que merece destaque é a piaçava (*Attalea funifera* Martius), espécie de palmeira endêmica do Sul da Bahia. A fibra desse vegetal e os

bagaços remanescentes do seu processamento possuem alto teor de lignina para ser extraída (MIRANDA et al., 2015b). No entanto, ainda existem poucos estudos envolvendo a exploração da lignina desse vegetal, o que pode ser verificado por meio de uma pesquisa na base de dados *Scopus*, que mostra apenas 3 trabalhos para as palavras “*piassava and lignin*”. A mesma pesquisa para lignina com outras biomassas apresenta 124 resultados para títulos com *corn*, 41 trabalhos para *jute*, 38 trabalhos para *sugar cane*, 14 trabalhos para *coir*, 12 trabalhos para *sisal* e 12 trabalhos para *banana*.

A fibra da piaçava é utilizada tradicionalmente para a fabricação de vassouras, escovas e produtos artesanais. Já o seu bagaço é muito usado como cobertura de cabanas e outras construções (GUIMARÃES; SILVA, 2012). Apesar de essas serem atividades muito importantes social e economicamente para a população envolvida, dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que a extração da fibra, que em 2004 era de mais de 96 mil toneladas, vem decaindo ao longo dos anos (IBGE, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018).

De acordo com Guimarães (2014), a causa desse decaimento, além da disputa de terra com indígenas foi o envelhecimento dos piaçavais, a falta de mão de obra especializada para a colheita e a má remuneração do produtor. Entre os anos de 2013 e 2016 a produção se manteve relativamente constante em torno de 45 mil toneladas, mas em 2017 voltou a cair, chegando a 9 mil toneladas e demonstrando intensa falta de investimento na atividade.

Considerando o contexto, este trabalho teve como finalidade estudar a extração da lignina do bagaço da piaçava (*Attalea funifera* Martius), por meio do uso de pré-tratamentos com ácido diluído e alcalino, visando contribuir com pesquisas de aproveitamento de biomassa e com a possibilidade de ampliar o uso da lignina em diversas aplicações industriais. Com isso, espera-se também colaborar com o aumento do valor econômico da piaçava para que sua produção receba novamente a devida atenção e investimento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Contribuir para o estudo da obtenção de lignina do bagaço de piaçava por meio de pré-tratamentos químicos, visando colaborar com pesquisas de conversão e aproveitamento de biomassa e com a valorização desse vegetal.

2.2 Objetivos específicos

- Remover a fração hemicelulósica do bagaço de piaçava e obter celulignina por meio de pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído em diferentes concentrações;
- Solubilizar a lignina e separá-la da fração celulósica por meio do pré-tratamento alcalino da celulignina com diferentes concentrações de NaOH;
- Extrair a lignina presente no licor negro resultante do pré-tratamento alcalino por precipitação;
- Realizar um planejamento de experimentos para avaliar a extração de lignina do bagaço de piaçava por meio de pré-tratamentos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, tais como as fibras naturais de origem vegetal e seus bagaços, são recursos naturais e renováveis utilizados desde os primórdios da humanidade como, por exemplo, na fabricação de utensílios de uso pessoal e ferramentas, na construção civil e na produção têxtil e de papel. Porém, durante o século 20, a ascensão das fibras sintéticas, derivados petroquímicos, aço carbono e inoxidável, e outros materiais de engenharia reduziu significativamente a participação dessas matérias-primas no mercado (MONTEIRO et al., 2012; HON, 1996).

Nas últimas décadas, contudo, a visibilidade da finitude dos recursos materiais e energéticos e as preocupações ambientais, atrelados ao crescimento demográfico mundial, trouxeram à tona novamente o uso desses recursos naturais. Com isso, cresce cada vez mais o seu uso para produção de biocombustíveis e materiais de engenharia, destacando-se nessa segunda aplicação as áreas automobilística e de construção civil (HON, 1996; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MARINELLI et al., 2008).

A estrutura dos materiais lignocelulósicos corresponde basicamente a uma fibra flexível constituída de celulose e hemicelulose sustentada por uma matriz amorfa e rígida de lignina, sendo que a proporção desses elementos na estrutura depende da espécie e da idade do vegetal. O material possui ainda uma pequena quantidade de extrativos, que também varia para cada vegetal (HON, 1996; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

A Tabela 1 apresenta a composição de alguns materiais lignocelulósicos. Nota-se, pela composição de cada material, que a maioria deles apresenta elevado teor de celulose e um teor menor dos outros componentes, exceto para a palha de trigo, que possui maior teor de hemicelulose e para a fibra de coco e de piaçava, que apresentam maior teor de lignina (PARISI, 1989; HON, 1996; MIRANDA et al., 2015b)

Tabela 1 – Composição química aproximada de alguns materiais lignocelulósicos (%)

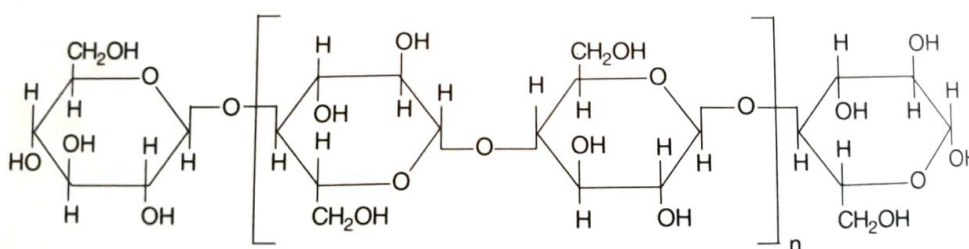
Material lignocelulósico	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Algodão	95	2	0.9	0.4
Cânhamo	70,2	22,4	5,7	1,7
Sisal	73,1	14,2	11,0	1,7
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Espiga de milho	45	35	15	5
Palha de trigo	30	50	15	5
Bagaço de cana	40	30	20	-
Piaçava	52,2	3,4	43,1	-
Fibra de coco	32 – 43	10 – 20	43 – 49	4.5

Fonte: Adaptado de Parisi (1989), Hon (1996) e Miranda et al. (2015b).

3.1.1 Celulose

A celulose pode ser considerada o principal componente estrutural dos vegetais. A Figura 1 apresenta a sua estrutura. Trata-se de um polissacarídeo linear e hidrofílico formado por monômeros de 1,4- β anidroglicose (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). O isolamento dessa molécula permite o seu uso na indústria de fibras têxteis, alimentos, fármacos, papel, explosivos, tintas e plásticos. Já a sua hidrólise possibilita a obtenção de glicose, um dos açúcares fermentescíveis úteis para produzir biocombustíveis pela fermentação (HON, 1996).

Figura 1 – Estrutura da celulose presente nas fibras vegetais



Fonte: Mohanty, Misra e Drzal (2005).

Essa estrutura é comum para todas as fibras naturais, porém, o grau de polimerização da macromolécula, isto é, o número de monômeros envolvidos, é variável e interfere nas propriedades mecânicas da fibra. Os monômeros formadores da celulose apresentam grupos hidroxila alcoólicos que possuem uma forte tendência a formar ligações de hidrogênio com outras partes da mesma macromolécula, com outras macromoléculas de celulose e com moléculas polares (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Quando essa ligação ocorre com outras macromoléculas de celulose há formação de estruturas cristalinas empacotadas chamadas de microfibrilas. A união de microfibrilas originam as fibrilas, que por sua vez formam as fibras. As ligações de hidrogênio citadas são fortes, fazendo com que a fibra seja insolúvel na maioria dos solventes e tenha boas propriedades mecânicas (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Por outro lado, essas mesmas ligações é que permitem que a celulose apresente elevada cristalinidade, o que dificulta a hidrólise da celulose para a obtenção de glicose (PARISI, 1989).

3.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo menor, com baixo grau de polimerização, constituído por monossacarídeos como pentoses (arabinoses e xiloses), hexoses (glicose, galactose e manose), ramnose, fucose e ácidos urônicos. Sua cadeia e massa molecular são pequenas e ela pode ser ramificada ou não, sendo as ramificadas solúveis e as lineares resistentes a álcalis. Ela serve para auxiliar na conexão entre as microfibrilas, ajudando a reforçar a parede celular do vegetal (HON, 1996; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

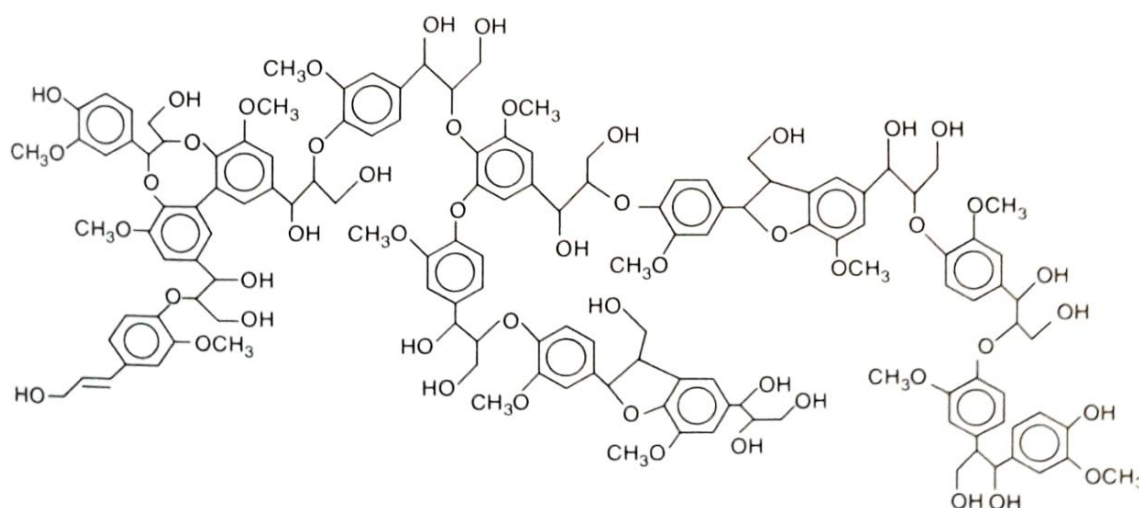
Sua aplicação pode ser destinada à conversão em açúcares, produtos químicos, combustíveis e à geração de energia térmica. Ela também apresenta grande potencial na área biomédica, pode ser usada para a obtenção de géis, filmes, revestimentos, adesivos, aditivos para melhorar a viscosidade de alimentos e fármacos e como componente biodegradável em materiais compósitos (EBRINGEROVÁ, 2006).

3.1.3 Lignina

A Lignina, por sua vez, é um polímero natural amorfo, complexo, fenólico, resistente a degradação microbiológica e com elevada massa molecular. Foi descoberta em 1838 por Payen, um cientista francês, e mesmo tendo sido estudada por quase dois séculos até hoje não se conhece exatamente a sua estrutura química, já que ainda não foi estabelecido um método para isolar a lignina em sua forma nativa do restante dos componentes da fibra (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; EBRINGEROVÁ, 2006).

Porém, já se sabe um pouco sobre a sua molécula e sobre os grupos funcionais envolvidos. O elevado conteúdo de carbono e o baixo conteúdo de hidrogênio, por exemplo, sugerem que a sua estrutura é intensamente insaturada ou então formada por anéis aromáticos. Além disso, sabe-se que uma característica da lignina é a presença de grupos hidroxil e metoxi. A Figura 2 apresenta a provável estrutura química da lignina (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; EBRINGEROVÁ, 2006).

Figura 2 – Estrutura da lignina presente nas fibras vegetais



Fonte: Mohanty, Misra e Drzal (2005).

A função de toda essa estrutura é preencher os espaços entre os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) atuando como um cimento para unir e dar suporte estrutural a esses componentes. Ela faz com que a parede celular do vegetal fique mais rígida, protegendo contra ataques físicos, químicos e

biológicos. Por ser uma molécula polifuncional a lignina se combina com mais de uma molécula de celulose ou hemicelulose, formando uma estrutura reticulada (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Não se conhece muito sobre a forma como a lignina se liga à celulose e a hemicelulose, mas sabe-se que existem dois tipos de ligação: ligações sensíveis e ligações resistentes aos álcalis. As ligações sensíveis aos álcalis são do tipo éster e ligam as hidroxilas da lignina às carboxilas da hemicelulose. Já as ligações resistentes são do tipo éter, e ocorrem entre a hidroxila da lignina e a hidroxila da celulose (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

3.1.3.1 Aplicações da lignina

Embora a lignina não seja o mais valorizado dentre os componentes dos materiais lignocelulósicos, os estudos visando o seu aproveitamento e aplicação avançam cada vez mais. Atualmente é estudado o seu potencial para a síntese de produtos como fenol, substratos para a obtenção de lisina, formaldeídos, furfural, e também para a produção de biocombustíveis, proteína alimentar, materiais compósitos, biocidas, bioadsorventes, fármacos e cosméticos (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016). Algumas aplicações de destaque serão abordadas.

Medicina: a lignina apresenta efeito antioxidante e hepatoprotetor, ajudando a prevenir o desenvolvimento de diversas doenças. Estudos realizados entre os anos de 2010 e 2016 constataam potencial aplicação na preparação de nanopartículas para produção de diferentes fármacos e no tratamento de doenças como diabetes, trombose, infecções virais e câncer (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016; VINARDELL; MITJANS, 2017).

Biocidas: devido a sua resistência à ação de insetos, à degradação microbiológica e à radiação ultravioleta, o uso da lignina para a produção de biocidas tem sido motivo de pesquisas (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016).

Bioadsorção: recentemente foi verificado o potencial de derivados da lignina no tratamento parcial de águas residuais contendo metais pesados por meio de quelação, troca iônica e / ou interações eletrostáticas (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016; GE; LI, 2018).

Cosméticos: como componente estrutural da parede celular dos vegetais, a função biológica da lignina na natureza é preservar e conferir durabilidade. Essa característica despertou o interesse dos cosmetologistas, que estudam atualmente o uso da lignina em formulações de cosméticos para preservação da pele humana (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016).

Compósitos: a lignina extraída de fibras naturais possui elevada durabilidade, estabilidade à ação ambiental e excelente condutividade elétrica, sendo muito utilizada como componente de materiais compósitos (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016). Pode ser incorporada a compósitos biodegradáveis melhorando as características termoplásticas e as propriedades térmicas (MIRANDA et al., 2015c). Além disso, a lignina *kraft*, proveniente da polpa da madeira, contém alto teor de carbono e tem sido utilizada para a produção de fibra de carbono (FEOFILOVA; MYSYAKINA, 2016).

3.2 Pré-tratamentos dos materiais lignocelulósicos

O pré-tratamento de um material lignocelulósico pode ter como função a quebra da rigidez de sua estrutura, a redução da cristalinidade da celulose ou ainda a separação dos principais componentes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Tudo isso com a finalidade de possibilitar ou facilitar os tratamentos e processamentos posteriores, necessários para a obtenção de um determinado produto. Para isso, podem ser empregados diferentes métodos físicos, químicos ou biológicos, ou ainda uma combinação deles, considerando que cada um apresenta suas vantagens e desvantagens (PARISI, 1989; FITZPATRICK et al., 2010; MENON; RAO, 2012).

Diante da diversidade de métodos é necessário sempre considerar as tendências que vêm surgindo a partir da expansão do conceito de biorrefinaria, que consiste em um conjunto de instalações e técnicas utilizadas para transformar a biomassa em uma variedade de produtos, possibilitando inclusive a exploração das frações que antes eram considerados resíduos (FITZPATRICK et al., 2010). Dessa forma, é fundamental empenhar-se em extrair cada fração de forma que esta possa ser aproveitada. Logo, a escolha de um bom pré-tratamento torna-se

um grande desafio: deve incluir, por exemplo, a possibilidade de extrair a celulose do material, com o maior rendimento e qualidade possível, mas sem causar sérios danos à estrutura da hemicelulose e da lignina, para que estas também possam ser extraídas e destinadas a diversas aplicações.

Além disso, para escolher o pré-tratamento adequado também é extremamente importante fazer uma avaliação dos impactos ambientais e econômicos que serão gerados no processo, verificando, por exemplo, a possibilidade de tratar os resíduos e reciclar os catalisadores (MENON; RAO, 2012). O desenvolvimento de métodos de baixo custo é um fator essencial para a implementação das biorrefinarias (FITZPATRICK et al., 2010).

3.2.1 Pré-tratamentos físicos

Os pré-tratamentos físicos são processos mecânicos que geralmente visam a redução do tamanho do material lignocelulósico para reduzir sua cristalinidade e facilitar posteriores tratamentos químicos ou biológicos. Alguns exemplos são a moagem, a extrusão e a irradiação com raios gama, feixe de elétrons ou microondas (MENON; RAO, 2012). No geral, esses métodos apresentam menor desempenho, custos mais elevados em comparação aos demais e dificilmente são utilizados em processos de larga escala (FITZPATRICK et al., 2010; BRODEUR et al., 2011).

3.2.2 Pré-tratamentos físico-químicos

Nos pré-tratamentos físico-químicos geralmente são utilizadas condições químicas mais brandas do que nos pré-tratamentos apenas químicos, e condições de pressão e temperatura elevadas. Alguns destes são: explosão a vapor, explosão a vapor catalisada, explosão de fibra por amônia e pré-tratamento com água quente (FITZPATRICK et al., 2010; MENON; RAO, 2012).

3.2.3 Pré-tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos foram inicialmente desenvolvidos pela indústria de papel. São capazes de remover a lignina e a hemicelulose do material e facilitar a biodegradabilidade da celulose, permitindo a produção de um papel de qualidade (MENON; RAO, 2012). Além disso, são amplamente estudados e possuem função importante no fracionamento dos componentes da biomassa, atuando para que cada um possa ser mais facilmente processado ou funcionalizado (FITZPATRICK et al., 2010)

Um pré-tratamento ácido, por exemplo, pode ser utilizado para solubilizar a hemicelulose do material. Dando sequência, um pré-tratamento alcalino da biomassa resultante é capaz de remover a lignina, resultando em celulose pura (BRODEUR et al., 2011). No entanto, é preciso atentar-se a um fato: no geral, os pré-tratamentos químicos apresentam boa seletividade para extração de um determinado componente, porém, às vezes envolvem reações muito severas, que podem ser prejudiciais às próximas etapas do seu processamento. Por isso, é sempre importante avaliar o processo como um todo, e não apenas o pré-tratamento isoladamente (FITZPATRICK et al., 2010).

Além dos pré-tratamentos ácidos e alcalinos existem também pré-tratamentos químicos com ácidos orgânicos, com *organosolv* (solvente orgânico ou aquoso misturado a um catalisador de ácido inorgânico), com líquidos iônicos, com água quente e pH controlado, entre outros (FITZPATRICK et al., 2010; MENON; RAO, 2012).

3.2.3.1 Pré-tratamento ácido

O pré-tratamento ácido é eficiente para solubilizar a hemicelulose da biomassa (BRODEUR et al., 2011). Além disso, é capaz de romper as ligações de hidrogênio que mantêm a celulose cristalina, facilitando tratamentos posteriores (FITZPATRICK et al., 2010). Para isso o material lignocelulósico é submetido à ação de ácidos concentrados ou diluídos (BRODEUR et al., 2011). O mais

utilizado é o ácido sulfúrico diluído, que apresenta vantagens como boa acessibilidade e baixo custo (AKANKSHA et al., 2014). No entanto, também existem estudos em que foram utilizados ácido clorídrico, fosfórico ou nítrico. A temperatura de pré-tratamento normalmente é de 130 °C a 210 °C para concentrações de ácido entre 0,2 e 2,5% (m/m) (BRODEUR et al., 2011).

Uma desvantagem do pré-tratamento ácido é que a maioria dos ácidos são tóxicos e corrosivos, exigindo reatores específicos. Além disso, o processo pode levar à formação de furfural e hidroximetil furfural, substâncias que atuam como inibidores, prejudicando uma posterior fermentação dos açúcares obtidos (BRODEUR et al., 2011).

3.2.3.2 Pré-tratamento alcalino

O pré-tratamento alcalino consiste em submeter o material à ação de álcalis como o hidróxido de sódio, de potássio, de cálcio ou de amônio (MENON; RAO, 2012). O álcali provoca a remoção de lignina assim como de grupamentos presentes na hemicelulose, como grupos acetil e ácidos urônicos. Além disso, o processo promove a descristalização parcial da celulose tornando-a mais acessível para tratamentos posteriores (MENG; RAGAUSKAS, 2014). Em condições mais severas de concentração podem também ocorrer reações conhecidas como *peeling*, que levam à perda de grupos redutores presentes nas extremidades da celulose (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; TESTOVA et al., 2014).

Por realizar a remoção de lignina esse pré-tratamento torna-se ainda mais útil nos casos em que esse é o componente de principal interesse, já tendo inclusive sido utilizado em outros estudos envolvendo a piaçava. Miranda et al. (2015c) estudaram o efeito da adição de lignina como reforço em filmes de amido de milho e de mandioca e para a realização desse estudo a lignina foi extraída da fibra de piaçava por um pré-tratamento alcalino. Para isso, foi utilizada uma solução alcalina de NaOH 5%(m/v), tempo de pré-tratamento de 2 horas e temperatura de 80 °C. Finalizado o pré-tratamento alcalino, adicionou-se ácido sulfúrico concentrado ao licor resultante para precipitar a lignina.

3.2.4 Pré-tratamentos biológicos

Os pré-tratamentos biológicos se baseiam no uso de micro-organismos degradantes de madeira para modificar a estrutura da biomassa e torná-la mais propícia à digestão enzimática necessária para obtenção de bioprodutos. Trata-se de processos ambientalmente adequados e que consomem pouca energia e poucos produtos químicos. Porém, existem algumas desvantagens e limitações: são métodos lentos, exigem controle rigoroso e grandes espaços físicos para instalações. Além disso, a maioria dos micro-organismos não é seletiva e acaba consumindo não só a lignina, mas também a celulose e hemicelulose, que geralmente são os produtos de maior interesse (MENON; RAO, 2012).

3.3 A piaçava

A palavra piaçava (ou piaçaba), originária do idioma tupi-guarani, pode ser traduzida como teia, tecido, tela, trançado (CARVALHO, 1987). No Brasil existem seis tipos de palmeiras que produzem piaçava, mas a mais importante economicamente é a *Attalea funifera* Martius, apresentada na Figura 3 (GUIMARÃES; SILVA, 2012).

Figura 3 – *Attalea funifera* Martius.



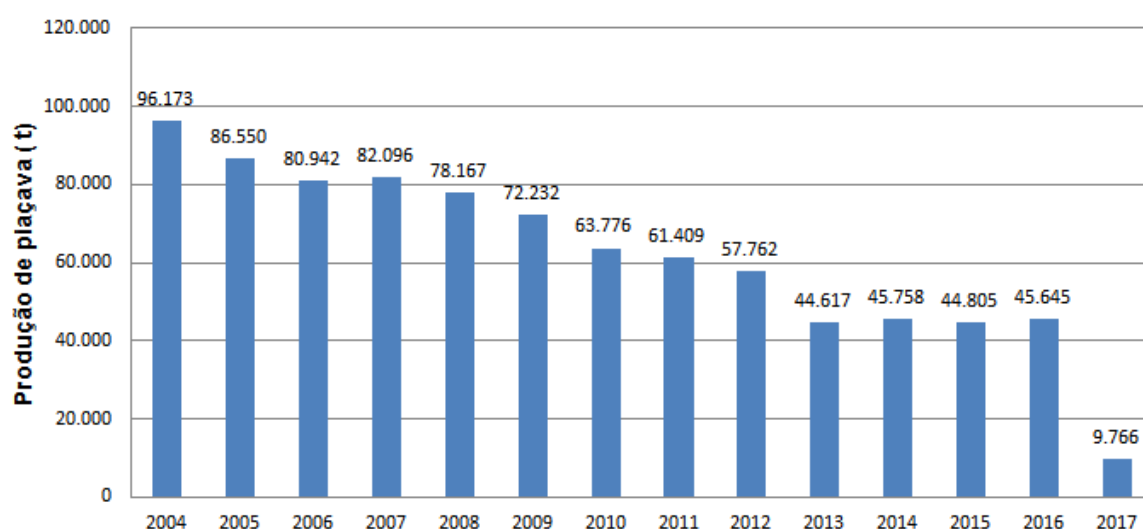
Fonte: Guimarães e Silva (2012).

Trata-se de uma espécie endêmica da Mata Atlântica do litoral da Bahia e a sua cultura pode ser de grande importância ambiental ao ser implantada na forma de reflorestamento de áreas degradadas desse bioma, atuando como corredor ecológico e auxiliando na preservação e restauração local do solo, da qualidade do ar, da fauna, da flora e das nascentes de água (GUIMARÃES; SILVA, 2012).

Além da sua importância ambiental a piaçava também apresenta considerável valor social e econômico. Possui diversas aplicações, sua cadeia produtiva envolve um grande número de trabalhadores e seu baixo custo de produção pode gerar bom retorno financeiro, ainda mais considerando que muitas vezes sua cultura pode ser implantada em áreas que antes não possuíam função econômica, em solos pobres e sem utilidade para o cultivo de outras vegetações (GUIMARÃES; SILVA, 2012).

Apesar de toda sua importância, dados dos relatórios de Produção da Extração vegetal e da Silvicultura (PEVS) do IBGE indicam que a produção da piaçava no Brasil caiu mais de 90% entre os anos de 2004 e 2017. Como pode ser observado na Figura 4, em 2004 foram produzidas 96.173 toneladas de piaçava em todo país, ressaltando-se que 9% dessa produção ocorreu no Norte e todo restante no Nordeste. No entanto, a produção foi reduzindo a cada ano, chegando a menos da metade no ano de 2013.

Figura 4 – Produção brasileira de piaçava no período entre 2004 e 2017.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir dos dados de IBGE (2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018).

De acordo com Guimarães (2014), a causa desse decaimento, além da disputa de terra com indígenas, foi o envelhecimento dos piaçavaais, a falta de mão de obra especializada para a colheita e a má remuneração do produtor. Entre os anos de 2013 e 2016 a produção se manteve relativamente constante, em torno de 45 mil toneladas, mas em 2017 voltou a cair, chegando a 9.766 toneladas e demonstrando intensa falta de investimento na atividade.

Guimarães (2014) cita ainda alguns fatores necessários para que se possa reestabelecer a atividade no país. Alguns deles são: o aumento do grau de tecnologia do produtor, o estabelecimento de parcerias ambientais e agroenergéticas e a busca de novos mercados e aplicações que ajudem a promover a valorização e *marketing* da piaçava.

3.3.1 A fibra da piaçava

O produto principal da piaçaveira é a fibra, apresentada na Figura 5. Há séculos esta já era muito utilizada como corda para amarração de navios, em razão da sua resistência à salinidade do mar e da sua flexibilidade. Industrialmente a piaçava também é utilizada há muito tempo para fabricação de vassouras e escovões, pois a sua fibra é resistente à ruptura, dura, lisa e apresenta boa elasticidade (GUIMARÃES, SILVA, 2012).

Figura 5 – Fibra de piaçava processada pela indústria de vassouras



Fonte: Amaral (2015).

A fibra possui uma estrutura impermeável, por isso não absorve umidade facilmente e sua elasticidade é mantida quando molhada, o que é muito importante em aplicações de limpeza. Além disso, seu uso artesanal para confecção de cestas, chapéus e bolsas também é muito comum (GUIMARÃES, SILVA, 2012).

Com o retorno da importância das fibras naturais e outros materiais lignocelulósicos no mercado, essas mesmas características que conferem boa aplicabilidade à indústria de vassouras despertaram o interesse de um estudo mais aprofundado sobre a fibra da piaçava, a fim de conhecer melhor as características desse material e as suas possíveis utilidades. Com tudo, d'Almeida, Aquino e Monteiro (2006) realizaram uma investigação a respeito das propriedades mecânicas, características morfológicas e composição química da piaçava, utilizando a fibra residual desprezada por uma indústria de vassouras.

Os ensaios mecânicos de tração realizados nesse estudo mostraram que a fibra de piaçava apresenta tensão de ruptura e módulo de elasticidade inferiores aos de outras fibras como Juta e Sisal. Já sobre a sua morfologia, verificou-se uma estrutura regular contendo silício, rica em saliências em formato estelar, o que pode auxiliar na sua ligação com resinas. Tal característica indicou potencial para aplicá-la como reforço em materiais compósitos à base de resinas (D'ALMEIDA; AQUINO; MONTEIRO, 2006).

A análise da composição química da fibra apontou alto teor de lignina (48,4% em peso), enquanto a análise cristalográfica mostrou que celulose tipo I (celulose nativa) é o seu principal constituinte cristalino, conferindo-lhe boas propriedades térmicas e mecânicas. O comportamento de degradação térmica, por sua vez, mostrou-se semelhante ao da lignina pura. Além disso, verificou-se que a fibra da piaçava é comparável à fibra de coco, em todos os aspectos analisados, o que também indica potencial para uso em materiais compósitos, uma vez que já se sabe que a fibra de coco pode ser utilizada para essa aplicação (D'ALMEIDA; AQUINO; MONTEIRO, 2006).

Considerando esse potencial, Reis e Carneiro (2013) estudaram o uso da piaçava como reforço em argamassas poliméricas, incorporando ao material diferentes porcentagens da borra residual da fibra. Com isso, verificaram uma redução considerável do peso específico da argamassa e melhoria de propriedades mecânicas como flexão e fragilidade.

Outras aplicações que a piaçava tem recebido, de acordo com Guimarães e Silva (2012) são: componente de isolantes térmicos para a indústria automotiva, em conjunto com látex de seringueira ou espumas; matéria-prima para extração de substâncias para uso biomédico; substituição do xaxim no setor de floricultura; membrana de permeabilidade seletiva na extração de polímeros.

3.3.2 Os resíduos da piaçava

Um dos subprodutos da extração da fibra é o fruto da piaçaveira. Do mesocarpo do fruto é possível extrair farinhas para uso alimentício. O endocarpo ou coquilho, conhecido como marfim vegetal, pode ser usado para obtenção de diversos objetos industriais ou artesanais como adereços pessoais, peças de xadrez, maçanetas e botões ou ainda para fabricação de carvão ativado para filtros ou carvão vegetal para geração de energia. Da semente do fruto é possível extrair um óleo para uso alimentício ou cosmético. Outro subproduto da extração da fibra é a borra ou bagaço, usada como cobertura para casas, cabanas, quiosques, restaurantes e instalações turísticas (GUIMARÃES; SILVA, 2012). O bagaço é amarrado em ripas de madeira e comercializado na forma de pentes para cobertura de telhados, como apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Pente de piaçava para cobertura de telhados



Fonte: Próprio autor

Em alguns casos, porém, o resíduo gerado não recebe destino apropriado. De acordo com d'Almeida, Aquino e Monteiro (2000), estima-se que 20% do material é desprezado pelas indústrias de beneficiamento da fibra por não apresentar especificações necessárias para uma determinada aplicação. Fibras com comprimento, flexibilidade ou resistência inadequados muitas vezes são simplesmente queimadas ou jogadas no lixo.

Logo, buscando o aproveitamento de rejeitos provenientes da extração e beneficiamento da fibra de piaçava, Miranda et al. (2015b) estudaram alguns tratamentos superficiais para o bagaço da fibra, com o intuito de conferir-lhe maior potencial de aplicação e maior valor agregado. De acordo com os autores um tratamento físico desse tipo de matéria-prima atua somente sobre a sua superfície, enquanto um tratamento químico é capaz de alcançar camadas mais internas. O uso de soluções alcalinas inclusive remove parcialmente a lignina superficial, proporcionando maior flexibilidade ao material.

Quanto maior a concentração do álcali maior a remoção de lignina. Além disso, o aumento da concentração potencializa a remoção da fase amorfa da celulose, facilitando o empacotamento das cadeias e aumentando o caráter cristalino do material, fator que pode favorecer suas propriedades mecânicas (MIRANDA et al., 2015b).

Paralelamente, Miranda et al. (2015c) também estudaram o efeito da adição de lignina extraída do bagaço da fibra de piaçava como reforço em filmes biodegradáveis de amido de milho e de mandioca. A adição de lignina proporcionou o aumento da estabilidade térmica, resistência à tração e módulo de elasticidade e diminuiu a deformação específica do filme. Isso ocorre porque os grupos fenólicos da lignina e a parte amorfa do amido interagem muito bem, formando uma rede rígida que impede o alongamento da cadeia (MIRANDA et al., 2015c). Adicionalmente, a presença de nanocristais de celulose extraídos de eucalipto, pode atuar como uma barreira microbiológica, permitindo que o filme seja utilizado na embalagem de alimentos e aumente o tempo de prateleira desses produtos (MIRANDA et al., 2015a).

4 METODOLOGIA

4.1 Método de pesquisa

O método de pesquisa utilizado neste trabalho foi o método experimental, que consiste em determinar um objeto de estudo e submetê-lo à influência de determinadas variáveis, sob condições conhecidas, a fim de verificar o efeito dessas variáveis sobre ele (GIL, 2008).

Para a determinação dos procedimentos a serem realizados, primeiramente foi realizada uma revisão bibliográfica para fornecer embasamento teórico sobre o tema e auxiliar na definição do objeto de estudo e das variáveis envolvidas. Dessa forma, foi definido como objeto de estudo principal a extração de lignina do bagaço da piaçava e como variáveis as concentrações de ácido e base empregadas nos pré-tratamentos.

4.2 Método técnico

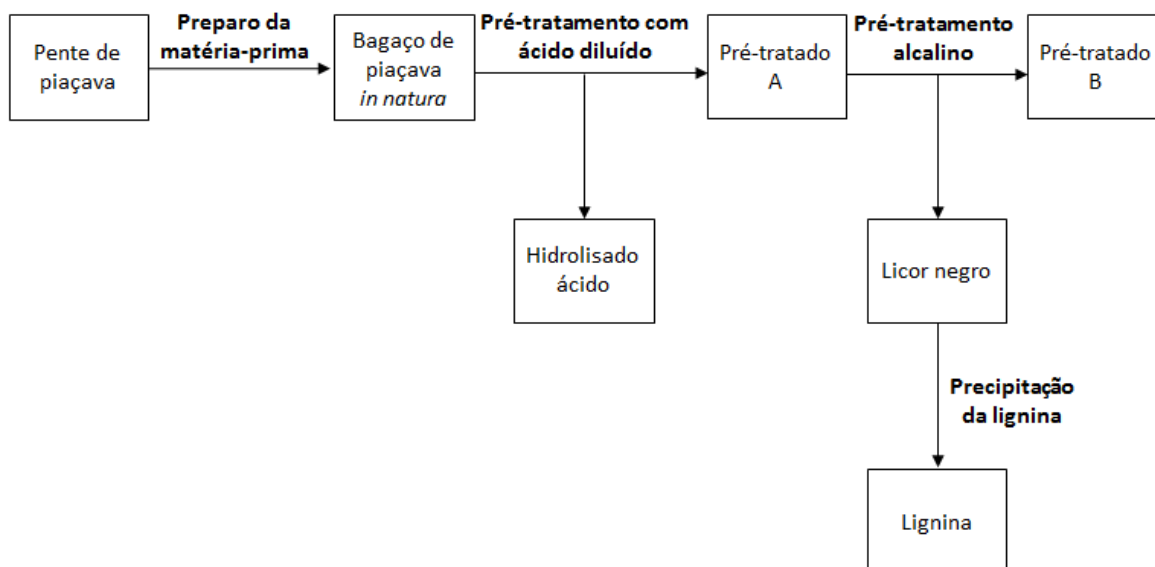
Foi realizado um planejamento de experimentos com objetivo de avaliar a extração de lignina do bagaço de piaçava por meio de pré-tratamentos. Para a realização da metodologia envolvida a matéria-prima foi submetida a uma sequência de etapas, apresentadas no fluxograma da Figura 7.

Inicialmente foi realizado um preparo da matéria-prima, envolvendo corte, moagem e seleção de tamanho. O material resultante (Bagaço de piaçava *in natura*) foi utilizado para a execução dos ensaios do planejamento, que envolveu pré-tratamento com ácido diluído, pré-tratamento alcalino e precipitação da lignina.

O pré-tratamento com ácido diluído, resultou em uma fase líquida (hidrolisado ácido) e em um bagaço pré-tratado (Pré-tratado A). O sólido resultante foi então submetido ao pré-tratamento alcalino, resultando em uma fase

sólida (Pré-tratado B) e uma fase líquida (licor negro), que foi precipitada por meio da redução de pH para a obtenção de lignina sólida.

Figura 7 – Fluxograma das etapas envolvidas na metodologia



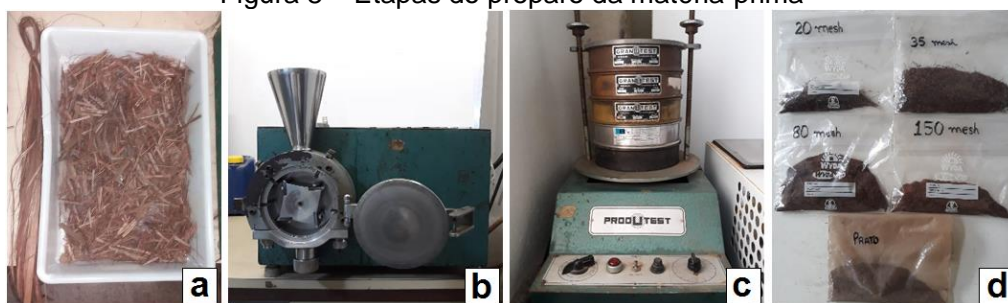
Fonte: Próprio autor.

4.2.1 Preparo da matéria-prima

O bagaço de piaçava, proveniente do sul da Bahia, foi adquirido na loja Art Rústica Madeiras (Campos do Jordão – SP) na forma de pente para cobertura de telhados. Antes de conduzir os pré-tratamentos as tranças de piaçava foram retiradas da ripa de madeira, cortadas em tiras de 5 a 10 cm de comprimento (Figura 8a) e trituradas em um moinho de facas (Figura 8b).

Em seguida, este material triturado foi peneirado em peneira vibratória de análise granulométrica em telas de 20, 35, 80 e 150 *mesh* e um prato de fundo (Figura 8c). O material retido em cada tela foi separadamente armazenado em sacos herméticos (Figura 8d) até a realização dos experimentos. Nos ensaios utilizou-se material retido nas peneiras de 35 e 150 *mesh*.

Figura 8 – Etapas do preparo da matéria-prima



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Planejamento de experimento

Com o propósito de maximizar a extração de lignina do bagaço de piaçava foi realizado um planejamento de experimento 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central. As variáveis independentes estudadas foram a concentração de ácido sulfúrico (CA, x_1) e a concentração de hidróxido de sódio (CB, x_2) e a variável resposta foi a precipitação de lignina (% , y_1). A Tabela 2 apresenta os fatores estudados e seus níveis, codificados conforme a Equação 1. A matriz experimental, contendo os níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento, é apresentada na Tabela 3.

Aos resultados do planejamento de experimento aplicou-se a metodologia de análise de superfície de resposta para ajustar um modelo ao experimento e maximizar a variável resposta. Para isso foi utilizado o *software* Minitab, versão 17.

Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração de H_2SO_4 (CA, x_1) (mg/g biomassa seca)	0	75	150
Concentração de NaOH (CB, x_2) (% m/v)	1	3	5

Fonte: Próprio autor.

$$X = \frac{V_R - \sum V_R / 2}{(V_{R2} - V_{R1}) / 2} \quad (1)$$

Em que: X é o valor codificado da variável;
 V_R é o valor real da variável;
 $\sum V_R / 2$ é a média dos valores reais da variável.

Tabela 3 – Matriz experimental contendo os níveis reais e codificados das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava.

	Ensaio	*CA (mg/g) x ₁	*CB (% m/v) x ₂	x ₁	x ₂
Planejamento Fatorial 2 ²	1	0	1	-1	-1
	2	150	1	+1	-1
	3	0	5	-1	+1
	4	150	5	+1	+1
Composição do Modelo Face Centrada	5	0	3	-1	0
	6	150	3	+1	0
	7	75	1	0	-1
	8	75	5	0	+1
Erro puro Ponto central	*PC1	75	3	0	0
	*PC2	75	3	0	0
	*PC3	75	3	0	0

Fonte: Próprio autor

Nota: *CA = Concentração em mg de H_2SO_4 por grama de biomassa seca (mg/g).

*CB = Concentração da solução de NaOH em (% m/v)

*PC1, PC2, PC3 = Ponto central (repetições)

Para geração do gráfico da superfície de resposta e curvas de contorno utilizou-se o programa Statistica, versão 10.

4.2.2.1 Pré-tratamento com ácido diluído

Para cada ensaio pesaram-se 20 g de matéria seca de bagaço de piaçava em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Com base na disponibilidade de material de cada granulometria definiu-se a utilização de aproximadamente 8g de massa seca do material retido na peneira de 35 *mesh* (9,82% umidade) e 12g de massa seca do material retido na peneira de 150 *mesh* (4,45% umidade).

A essa massa adicionou-se quantidade de água suficiente para uma relação sólido-líquido 1:10 (1 g de matéria seca para 10 mL de solução) e as quantidades de ácido sulfúrico definidas de acordo com planejamento de experimentos (Tabela 3).

A seguir, estes frascos Erlenmeyer foram cobertos com papel alumínio e autoclavados à 121 °C por 20 minutos em Autoclave Vertical (Spencer CS). Após o término do tempo de pré-tratamento os frascos Erlenmeyer foram resfriados lentamente, em temperatura ambiente, e o seu conteúdo foi filtrado em papel de filtro qualitativo.

O sólido remanescente foi exaustivamente lavado com água destilada para remoção do ácido, até atingir pH próximo da água de lavagem. Na sequência, os sólidos previamente lavados foram transferidos para bandejas plásticas e mantidos a temperatura ambiente até sua secagem. Estes sólidos secos foram armazenados em sacos herméticos até realização de seu pré-tratamento alcalino.

4.2.2.2 Pré-tratamento alcalino

As amostras provenientes do pré-tratamento com ácido diluído foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 250 mL. As massas das amostras foram corrigidas a partir dos valores de umidade previamente determinados.

A seguir adicionou-se em cada frasco Erlenmeyer uma quantidade de solução de hidróxido de sódio suficiente para uma relação sólido-líquido 1:10 (1 g de matéria seca para 10 mL de solução). A concentração de solução de NaOH empregada em cada ensaio foi definida de acordo com planejamento experimental (Tabela 3).

Em seguida, os frascos Erlenmeyer foram cobertos com papel alumínio e autoclavados à 121 °C por 1 hora em Autoclave Vertical (Spencer CS). Na sequência, estes frascos foram resfriados lentamente, em temperatura ambiente, e o seu conteúdo foi filtrado em papel de filtro qualitativo. A fase líquida remanescente (licor negro) foi direcionada para a etapa de extração de lignina pelo método de precipitação.

4.2.2.3 Precipitação da lignina

O licor negro, resultante da etapa de pré-tratamento alcalino, foi acidificado para precipitação da lignina. Para isso, pesaram-se 10 g de cada amostra (licor negro) em tubos Falcon secos (à 50 °C) e tarados. Adicionou-se gota a gota uma solução de ácido sulfúrico 50% (m/m) às amostras, até que atingissem pH 4 (GUIRADO, 2017). Foi utilizado pHmetro da marca Sanxin modelo PHS-3D pH Meter para o ajuste de pH.

Em seguida, os tubos foram centrifugados por 10 minutos sob rotação de 6000 rpm em uma centrífuga da marca Hermle Labortechnik modelo Z326. O sobrenadante foi descartado e a lignina precipitada foi lavada com água acidificada com ácido sulfúrico até pH 3. Para isso, adicionou-se a água aos tubos, agitou-se vigorosamente até que todo o sólido se desprendesse das paredes e depois realizou-se a centrifugação novamente, sob as mesmas condições. A água de lavagem foi descartada e o sólido resultante foi submetido ao processo de lavagem por mais duas vezes.

Após as lavagens os tubos foram levados à estufa para secagem à 50 °C até apresentarem peso constante. As massas obtidas após esse procedimento foram utilizadas para calcular a quantidade (%) de precipitação de lignina, que foi utilizada como fator resposta na análise estatística.

4.2.3 Métodos analíticos

4.2.3.1 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade do bagaço de piaçava *in natura*, assim como o das biomassas resultantes dos pré-tratamentos, foi determinado em balança de infravermelho da marca Bel Engineering modelo Top Ray, à 105 °C, até peso constante. Foi utilizado aproximadamente 1,0 g de biomassa úmida para essas determinações.

4.2.3.2 Determinação do teor de lignina do bagaço de piaçava

O bagaço de piaçava *in natura*, assim como a biomassa resultante da melhor condição para extração de lignina, foi analisado de acordo com a metodologia utilizada pelo laboratório norte-americano de energia renovável (*National Renewable Energy Laboratory - NREL*) para determinação do teor de lignina solúvel e insolúvel (SLUITER et al., 2012). O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra analisada.

Primeiramente foi necessário realizar a remoção dos extrativos da biomassa, já que sua presença pode interferir na determinação de lignina (SLUITER et al., 2012). Para isso foi utilizado o processo de extração Soxhlet, com refluxo de etanol 95% (SLUITER et al., 2005).

Toda a vidraria empregada na montagem do sistema de extração, assim como os envelopes confeccionados com papel filtro, foi seca em estufa a 105 °C por 24 horas. Pesaram-se, em balança analítica, 3,0 a 4,0 g das amostras, colocando-as envelopes secos e pesados, que posteriormente foram devidamente fechados e adicionados ao extrator Soxhlet.

Depois da montagem do sistema a manta de aquecimento foi ligada e, após a primeira sifonação, manteve-se a extração por 6 horas. Em seguida, o sistema foi desligado, resfriado em temperatura ambiente e desmontado. Os

envelopes contendo as amostras submetidas à extração foram secos, primeiramente em temperatura ambiente e depois em estufa (105 °C) por 1 hora. A determinação do teor dos extrativos foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$\%Extrativos = \left(1 - \left[\frac{massa_2 - massa_1}{massa_{amostra}}\right]\right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

massa₂ = massa do conjunto (envelope + amostra sem extrativos) após a extração e secagem

massa₁ = massa do envelope

massa_{amostra} = massa de amostra colocada dentro do envelope

Dando continuidade, foi realizada a hidrólise ácida concentrada das amostras. Para isso, pesaram-se 300 mg das amostras sem extrativos em tubos de ensaio tarados. Adicionaram-se 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) a cada tubo e agitou-se com bastão de vidro por um minuto. Em seguida, os tubos foram colocados em banho-maria (30 °C) por 1 hora. Agitaram-se as amostras a cada 5 minutos, sem removê-la do banho, a fim de garantir o contato uniforme das partículas e uma hidrólise uniforme.

Na sequência, para a realização da hidrólise ácida diluída, transferiu-se quantitativamente o conteúdo dos tubos para frascos Erlenmeyer de 250 mL e realizou-se a diluição do ácido a uma concentração de 4%, adicionando 84 mL de água deionizada. Em seguida os frascos foram cobertos com papel alumínio e autoclavados a 121 °C por 1 hora em Autoclave Vertical (Sppencer CS).

Após a hidrólise os frascos foram resfriados lentamente, em temperatura ambiente, e o seu conteúdo foi filtrado à vácuo em funil de Buchner de vidro (50 mL) com placa porosa de vidro sinterizada N°2 previamente seco em estufa (105 °C) e pesado. A fase líquida remanescente foi direcionada para a análise de lignina solúvel em ácido. Já para a determinação de lignina insolúvel os filtros de vidro contendo os resíduos sólidos foram secos em estufa a 105 °C até peso constante.

A seguir, as amostras sólidas secas foram transferidas para cadinhos de incineração previamente secos e levadas à mufla (575 °C) por 24 horas.

Decorrido o tempo, colocaram-se os cadinhos em um dessecador, onde permaneceram por 1 hora. Posteriormente, pesaram-se os cadinhos contendo as cinzas, e a lignina insolúvel foi determinada pela Equação 3.

$$\%Lignina\ insolúvel = \left(\frac{(massa_{C2} - massa_{C1}) - (massa_{R2} - massa_{R1})}{massa_{amostra}} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde:

$massa_{R2}$ = massa do filtro de vidro com resíduo insolúvel

$massa_{R1}$ = massa do filtro de vidro

$massa_{C2}$ = massa do cadinho com cinzas

$massa_{C1}$ = massa do cadinho

$massa_{amostra}$ = massa seca de amostra livre de extrativos pesada no tubo de ensaio

A determinação de lignina solúvel, por sua vez, foi realizada por meio da análise dos filtrados em espectrofotômetro UV-Visível marca Beckman modelo DU 640B. Para isso, primeiramente foram realizados testes com algumas amostras a fim avaliar a diluição necessária para obter absorbâncias entre 0,7 e 1,0. Definiu-se a utilização de uma diluição na proporção de 3g de amostra para 8g de água deionizada. O ácido sulfúrico a 4% (m/m) também foi diluído na mesma proporção para ser utilizado como branco. Em seguida, mediu-se a absorbância das amostras em um comprimento de onda de 240 nm. A lignina solúvel foi determinada de acordo com a Equação 4:

$$\%Lignina\ solúvel = \frac{A}{a \times b} \times FD \times \frac{V}{m_a} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

A = absorbância a 240 nm.

a = absortividade, 20 L/g.cm

b = caminho ótico (1cm)

FD = Fator de diluição

V = volume da solução inicial de H₂SO₄ a 72% (m/m) (L)

m_a = massa seca de amostra livre de extrativos pesada no tubo de ensaio

A porcentagem de lignina total pode ser dada pela soma da lignina solúvel e da lignina insolúvel, conforme a Equação 5

$$\%Lignina = \%Lignina\ insolúvel + \%Lignina\ solúvel \quad (5)$$

Vale ressaltar que os resultados obtidos pelas Equações 3 e 4 representam porcentagens da massa_{amostra} livre de extrativos. No entanto, o valor que se deseja obter é a porcentagem de lignina em relação à amostra *in natura*. Portanto, deve-se considerar a porcentagem de extrativos para corrigir o resultado de lignina total, conforme a Equação 6.

$$\%Lignina_{corrigida} = \%Lignina \times \left(\frac{100 - \%Extrativos}{100} \right) \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teor de lignina do bagaço de piaçava *in natura*

A análise do bagaço de piaçava *in natura* confirmou o elevado teor de lignina no material. A porcentagem média obtida nos ensaios realizados em triplicata foi de 47,62% (m/m), com desvio padrão de 1,42%.

O resultado é semelhante ao valor obtido por d'Almeida, Aquino e Monteiro (2006) ao analisar o teor de lignina do bagaço de piaçava (48,4% m/m) e também ao valor encontrado por Miranda et al. (2015b), que analisaram o teor de lignina da fibra do vegetal (43,1% m/m).

5.2 Extração de lignina

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos no planejamento fatorial 2² completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava dentro das condições experimentais empregadas. São apresentados os valores reais e codificados das variáveis independentes: concentração de ácido (CA, x_1) e concentração de base (CB, x_2), assim como os valores reais da variável resposta, precipitação de lignina (y_1).

A precipitação de lignina, utilizada como variável resposta representa, em porcentagem, a razão entre a massa de lignina precipitada e a massa de lignina presente na biomassa seca (47,62%). No entanto, esta não corresponde ao total de lignina que foi extraída do bagaço de piaçava, e sim uma parcela da lignina extraída que precipitou ao se ajustar o pH para 4. Isso significa que uma parte da lignina extraída da biomassa foi recuperada e outra se manteve solúvel no licor negro.

A recuperação de lignina por precipitação pode variar de acordo com o pH e com a biomassa utilizada. Do licor obtido por polpação soda do bagaço de

malte, por exemplo, é possível precipitar 68,49% da lignina em um pH de 4,30 (FERNANDES; MUSSATO; ROBERTO, 2006). Existe uma proporcionalidade entre a lignina extraída e a lignina precipitada em um determinado pH, permitindo que a variável precipitação de lignina seja útil na comparação entre os experimentos do planejamento e na maximização da extração da lignina do bagaço de piaçava.

Tabela 4 – Matriz experimental contendo os valores reais e codificados das variáveis independentes x_1 e x_2 e os valores da variável resposta y_1 do planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central para maximização da extração de lignina

		*CA (mg/g)	*CB (% m/v)	Precipitação de lignina (% m/m)		
		x_1	x_2	x_1	x_2	y_1
Planejamento Fatorial 2^2	Ensaio					
	1	0	1	-1	-1	0,81
	2	150	1	+1	-1	0,36
	3	0	5	-1	+1	21,61
Composição do Modelo Face Centrada	4	150	5	+1	+1	10,09
	5	0	3	-1	0	15,46
	6	150	3	+1	0	7,92
	7	75	1	0	-1	1,09
Erro puro Ponto central	8	75	5	0	+1	15,64
	*PC1	75	3	0	0	10,49
	*PC2	75	3	0	0	10,57
	*PC3	75	3	0	0	10,62

Fonte: Próprio autor

Nota: * CA = Concentração em mg de H_2SO_4 por grama de biomassa seca (mg/g).

*CB = Concentração da solução de NaOH em (% m/v)

*PC1, PC2, PC3 = Ponto central (repetições)

Em relação aos resultados obtidos foi possível verificar um valor máximo da precipitação de lignina (21,61% m/m) para o ensaio 3, em que foi utilizado o nível mínimo do planejamento para a variável concentração de ácido e o nível máximo para a variável concentração de base (NaOH 5% m/m).

Deve-se salientar que o uso de ácido sulfúrico antes do pré-tratamento alcalino desfavorece a recuperação de lignina. Esse fato provavelmente está relacionado à remoção parcial de lignina do bagaço de piaçava durante o pré-tratamento com ácido diluído, assim como ocorre para o vegetal *Panicum Virgatum* (SAMUEL et al., 2010).

No entanto, o aumento na concentração de NaOH no pré-tratamento alcalino favoreceu a remoção de lignina, independente da concentração de ácido empregado no pré-tratamento com ácido diluído.

5.3 Análise de superfície de resposta

Aos resultados do planejamento de experimento (Tabela 4) aplicou-se a metodologia de análise de superfície de resposta para ajustar um modelo ao processo de extração de lignina.

Para testar se o modelo é estatisticamente significativo realizou-se a análise de variância (ANOVA), que utiliza o método de ajuste do mínimo quadrado. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 5. Utilizou-se um nível de confiança de 90% e o termo x_1^2 , que não foi estatisticamente significativo no nível de significância de 10% ($p\text{-valor} < 0,1$), foi retirado da composição do modelo.

É possível verificar que o nível de significância para os fatores e interações encontra-se em 99% de confiança, indicando que o F estimado foi maior que o F Tabelado. Portanto, é evidente a existência de uma relação quadrática dos fatores e interações (variáveis independentes) com a variável resposta, indicando que todos os fatores foram estatisticamente significativos, com bom intervalo de confiança.

Tabela 5 – Análise de variância (ANOVA) para maximização da extração de lignina do bagaço de piaçava utilizando um planejamento fatorial 2^2 completo com 4 pontos na face centrada e 3 repetições no ponto central.

Fonte de variação	Fatores e interações	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
Modelo		453,332	4	113,333	267,05	0,000
	x_1	63,440	1	63,440	149,49	0,000
	x_2	338,701	1	338,701	798,10	0,000
	x_2^2	20,555	1	20,555	48,44	0,000
	x_1, x_2	30,636	1	30,636	72,19	0,000
Total		455,879	10			

Fonte: Próprio autor

Nota: $R^2 = 0,9940$; R^2 (ajustado) = 0,9907

Analizando a Tabela 5 para o fator resposta precipitação de lignina (y_1) (Tabela 4) verifica-se que, após a retirada dos termos estatisticamente não significativos ao nível de 90% de confiança, o modelo foi altamente significativo, com $p < 0,0001$ e a porcentagem de variação explicada foi de 99,40%. Além disso, os valores de p da análise de variância do modelo foram menores que 0,01, indicando que estatisticamente existe uma relação entre as variáveis ao nível de 99% de confiança.

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de regressão codificados obtidos na análise do fator resposta precipitação de lignina.

Tabela 6 – Coeficientes de regressão codificados para o fator resposta precipitação de lignina

Termo	Coeficiente de regressão	Erro Padrão	p-valor
Constante	11,012	0,291	0,000
x_1	-3,252	0,266	0,000
x_2	7,513	0,266	0,000
x_2^2	-2,745	0,394	0,000
$x_1 x_2$	-2,767	0,326	0,000

Fonte: Próprio autor

Sendo assim, pode-se obter a Equação 7 que, contendo apenas os termos estatisticamente significativos, descreve a precipitação de lignina em função das variáveis reais.

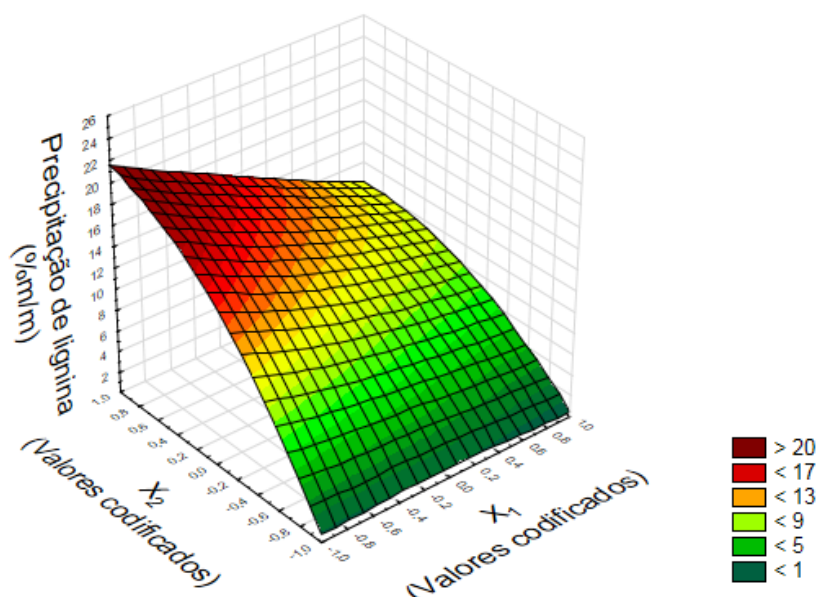
$$y_1 = -7,335 + 0,01199x_1 + 9,258x_2 - 0,6863x_2^2 - 0,01845x_1x_2 \quad (7)$$

Em que: y_1 corresponde à precipitação de lignina (% m/m); x_1 aos valores reais da variável concentração de ácido, que variam de 0 a 150 (mg/g); e x_2 aos valores reais da variável concentração de base, que variam de 1 a 5% (m/v).

Pode ser observado que o coeficiente da variável linear x_1 (0,01199) e o da variável quadrática x_2^2 (-0,6863), bem como o que precede a interação entre os fatores x_1 e x_2 (-0,01845), apresentam valores em módulos muito pequenos em relação àquele que acompanha a variável linear x_2 (9,258). Assim, pode-se afirmar que o termo linear x_2 é o que mais influencia no resultado da variável resposta. Logo, variações na concentração de base alteram mais significativamente a precipitação de lignina do que as variações na concentração de ácido.

Além da equação obtida foi possível ainda gerar um gráfico de superfície de resposta e curva de contorno do planejamento. O resultado foi apresentado na Figura 9, em que é possível verificar a existência de uma região ótima para precipitação de lignina, situada em uma faixa que combina a concentração de ácido em seu nível mais baixo e a concentração de base em seu nível mais alto.

Figura 9 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a precipitação de lignina (% m/m) em função dos valores codificados para a concentração de ácido (x_1) e concentração de base (x_2).



Portanto, dentro dos níveis estudados, a região ótima para extração de lignina do bagaço de piaçava corresponde à combinação do nível mínimo para a variável concentração de ácido e do nível máximo para a variável concentração de base (5% m/v), que coincide com as condições utilizadas no ensaio 3 do planejamento experimental.

Considerando esse resultado decidiu-se realizar um novo ensaio, excluindo a etapa de pré-tratamento ácido. Este novo ensaio (ensaio 12) foi utilizado para validar o modelo estatístico (Equação 7) obtido para a extração de lignina.

O ensaio 12 foi conduzido com o uso de NaOH em nível superior (5% m/v) e ausência do pré-tratamento ácido. Posteriormente realizou-se a precipitação de lignina do licor negro obtendo-se um valor de 21,34% (m/m). Este resultado foi muito próximo ao obtido no ensaio 3 do planejamento (Tabela 4), que foi de 21,61% (m/m), comprovando o modelo estatístico (Equação 7) obtido para a extração de lignina.

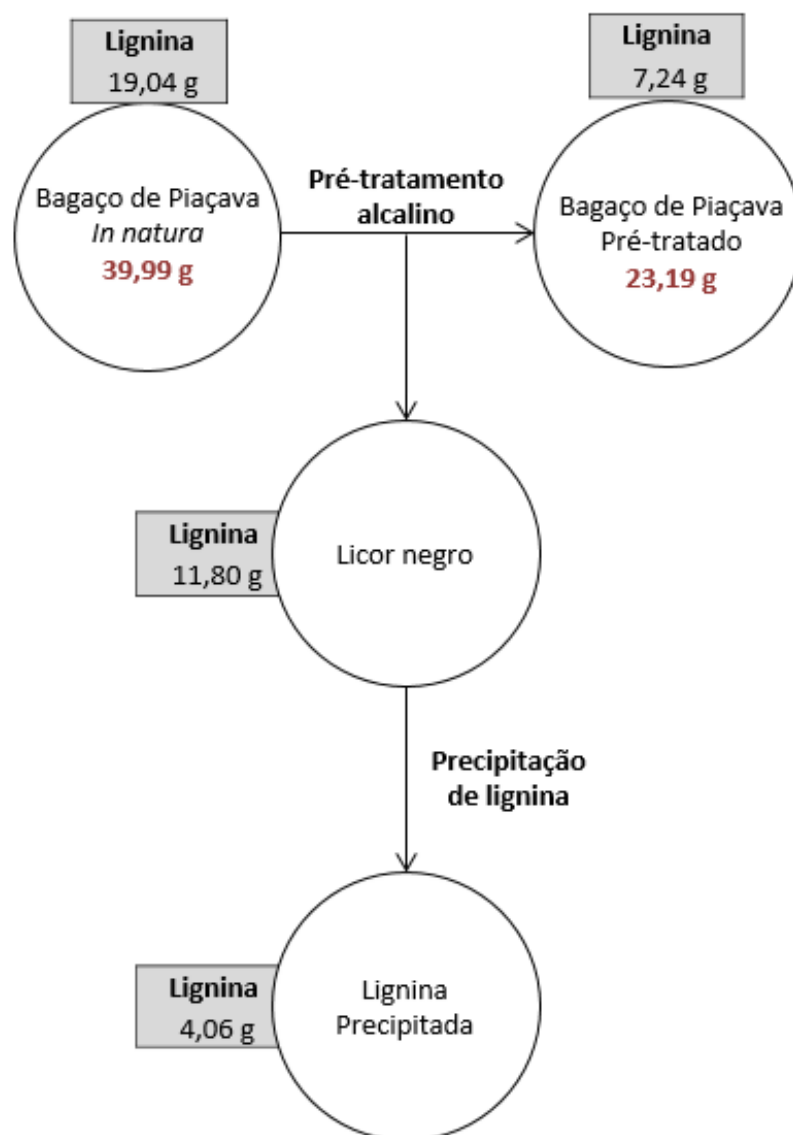
5.4 Teor de lignina do bagaço remanescente e balanço material

Foi realizada a análise do teor de lignina do bagaço remanescente do ensaio 12, definido como a melhor condição para extração de lignina dentre as condições estudadas. O valor médio obtido na determinação de lignina, realizada em triplicata, foi de 31,21% (m/m), com desvio padrão de 0,81%.

A partir da determinação de lignina do bagaço *in natura* e do bagaço remanescente foi possível realizar um balanço mássico do processo de pré-tratamento e precipitação de lignina para o ensaio 12, conforme apresentado na Figura 10.

É possível constatar que 38,02% da massa inicial de lignina manteve-se associada à biomassa e 61,98% foi removida, solubilizando-se no licor negro. Além disso, sabe-se que 21,34% da lignina presente na biomassa foi recuperada na forma de precipitado. Assim, pode-se afirmar que 34,41% da lignina removida foi recuperada.

Figura 10 – Balanço mássico do processo



Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÕES

- Por meio da análise do bagaço de piaçava *in natura* confirmou-se seu elevado teor de lignina.
- O pré-tratamento com ácido diluído, nas condições empregadas neste trabalho, provoca a remoção parcial da lignina do bagaço de piaçava, desfavorecendo a solubilização de lignina no licor negro durante o pré-tratamento alcalino.
- O pré-tratamento alcalino foi mais eficiente para a remoção de lignina quando se utilizou o nível máximo de hidróxido de sódio.
- O planejamento de experimento indicou que, dentro dos níveis estudados, a região ótima para extração de lignina do bagaço de piaçava corresponde à combinação do nível mínimo para a variável concentração de ácido e do nível máximo para a variável concentração de base.

REFERÊNCIAS

AKANKSHA, K.; PRASAD, A.; SUKUMARAN, R. K.; NAMPOOTHIRI, M.; PANDEY, A.; RAO, S. S.; PARAMESWARAN, B. Dilute acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of sorghum biomass for sugar recovery - A statistical approach. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 52, n. 11, p. 1082–1089, 2014.

AMARAL, M. M. **Construção de indicadores de sustentabilidade da piaçava (*Atalea Funifera Martius*) na Mata Atlântica**. São Paulo, SP: Conselho Nacional da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica, 2015. 48 p. v. 44 (Série Mercado Mata Atlântica). Disponível em:

<https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&url=http://www.rbma.org.br/rbma/pdf/caderno_44.pdf&ved=2ahUKEwjz_e7JrunmAhU1AtQKHTA7DrkQFjAAegQIBhAC&usg=AOvVaw3uLR5uJ0gDknnC9hdTStKV>. Acesso em: 18 dez. 2019

BRODEUR, G.; YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K. B.; RAMAKRISHNAN S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. **Enzyme Research**, v. 2011, 17 p.

CARVALHO, M. R. **Dicionário tupi (antigo)-português**. Salvador, BA: [s.n.], 1987. Disponível em: <http://etnolinguistica.wdfiles.com/local--files/biblio%3Acarvalho-1987-dicionario/Carvalho_1987_DicTupiAntigo-Port_OCR.pdf>. Acesso em: 2 out. 2018

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. n. Desenvolvimento de compósitos de matriz polimérica e piaçava. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14., 2000, São Pedro - SP. **Anais...** CBECIMat, n. 1, p. 19601-19611, 2000. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2000/Docs/TC201-008.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2018.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera* Martius) fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1473-1479, 2006.

EBRINGEROVÁ, A. Structural diversity and application potential of hemicelluloses. **Macromolecular Symposia**, v. 232, n. 333, p. 1-12, 2006.

FERNANDES, M.; MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Influência do pH na precipitação da lignina obtida por polpação soda do bagaço de malte. In:

ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 10., 2006, São José dos Campos - SP E ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS GRADUAÇÃO, 6., 2006, São José dos Campos - SP. **Anais...** UNIVAP – UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, São José dos Campos – SP, 2006. v.13, n.24, p. 372-376, 2006. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0000570ok.pdf. Acesso em: 10 ago. 2019.

FEOFILOVA, E. P.; MYSYAKINA, I. S. Lignin: Chemical structure, biodegradation, and practical application (a review). **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 52, n. 6, p. 573-581, 2016.

FITZPATRICK, M.; CHAMPAGNE, P.; CUNNINGHAM, M. F.; WHITNEY, R. A. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 8915-8922, 2010.

GE, Y.; LI, Z. Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, p.7181 -7192, 2018.

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2008. 200 p.

GUIMARÃES, C. A. L. **Situação atual da cadeia produtiva da piaçava**. Brasília, DF, 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/anos-anteriores/situacao-atual-da-cadeia-produtiva-da-piacava.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2018.

GUIMARÃES, C. A. L.; SILVA, L. A. M. **Piaçava da Bahia (*Attalea funifera* Martius): do extrativismo à cultura agrícola**. 1. ed. Ilhéus, BA: Editus, 2012. 262 p.

GUIRADO, J. P. F.; **Extração e caracterização da lignina de sabugo de milho proveniente da produção de etanol de 2ª geração**. Relatório (Iniciação Científica) – Faculdade de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena – SP, 2017, 18 p.

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

HON, D. N.-S. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. 1st ed. New York, NW: Marcel Dekker, 1996. 384 p.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2004**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2005. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2004_v19.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2005**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2006. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2005_v20.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2006**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2007. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2006_v21.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2007**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2008. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2007_v22.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2008**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2009. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2008_v23.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2009**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2010. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2009_v24.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2010**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2011. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2010_v25.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2011**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2012. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2011_v26.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2012**. Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2013. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2012_v27.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2013.** Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2014. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2013_v28.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2014.** Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2015. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2014_v29.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2015.** Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2016. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2015_v30.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Produção da extração vegetal e da silvicultura 2016.** Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2017. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/74/pevs_2016_v31.pdf>. Acesso em: 12 out. 2018.

_____. **Pevs 2017: produção da silvicultura e da extração vegetal chega a R\$ 19,1 bilhões e cresce 3,4% em relação a 2016.** 2018. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/22620-pevs-2017-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-chega-a-r-19-1-bilhoes-e-cresce-3-4-em-relacao-a-2016>>. Acesso em: 12 out. 2018.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.** 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 336 p.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MENG, X.; RAGAUSKAS, A. J. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 27, p 150-158, 2014.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

MIRANDA, C. S.; FERREIRA, M. S.; MAGALHÃES, M. T.; BISPO, A. P. G.; OLIVEIRA, J. C.; SILVA, J. B. A.; JOSÉ, N. M. Starch-based films plasticized with glycerol and lignin from piassava fiber reinforced with nanocrystals from

eucalyptus. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 134-140, 2015a.

MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera Martius*. **Quimica Nova**, v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015b.

MIRANDA, C. S. de; FERREIRA, M. S.; MAGALHÃES, M. T.; GONÇALVES, A. P. B.; CARNEIRO DE OLIVEIRA, J.; GUIMARÃES, D. H.; JOSÉ, N. M. Effect of the Glycerol and Lignin Extracted from Piassava Fiber in Cassava and Corn Starch Films. **Materials Research**, v. 18, suppl. 2, p. 260-264, 2015c.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers and biocomposites**. 1st ed. New York: Taylor & Francis Group, 2005. 896 p.

MONTEIRO, S. N.; CALADO, V.; MARGEM, F. M.; RODRIGUEZ, R. J. S. Thermogravimetric stability behavior of less common lignocellulosic fibers - A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 3, p. 189-199, 2012.

PARISI, F. Advances in lignocellulosics hydrolysis and in the utilization of the hydrolyzates. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 38, p. 53-87, 1989.

REIS, J. M. L.; CARNEIRO, E. P. Effect of piassava lees in the fracture behavior of polymer mortars. **Composite Structures**, v. 95, p. 564-568, 2013.

SAMUEL, R.; PU, Y.; RAMAN B.; RAGAUSKA, A. J. Structural Characterization and Comparison of Switchgrass Ball-milled Lignin Before and After Dilute Acid Pretreatment. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 162, p. 62-74, 2010.

SLUITER, A.; HAMES B.; RUIZ R.; SCARLATA C.; SLUITER J.; TEMPLETON D.; CROCKER D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, **National Renewable Energy Laboratory**, p.1-15, 2012. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>>. Acesso em: 03 fev. 2019.

SLUITER, A.; RUIZ R.; SCARLATA C.; SLUITER J.; TEMPLETON D.; Determination of Extractives in Biomass, **National Renewable Energy Laboratory**, p.1-12, 2005. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>>. Acesso em: 03 fev. 2019.

TESTOVA, L.; NIEMINEN, K.; PENTILLÄ, P. A.; SERIMAA, R.; POTTHAST, A.; SIXTA, H. Cellulose degradation in alkaline media upon acidic pretreatment and stabilisation. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 179–184, 2014.

VINARDELL, M. P.; MITJANS, M. Lignins and their derivatives with beneficial effects on human health. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 6, p. 1219-1234, 2017.