

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL/USP**

**MARÍLIA NERES BUENO DE OLIVEIRA**

**Aplicações da lignina residual da produção de papel e celulose na indústria**

Lorena – SP

2020

MARÍLIA NERES BUENO DE OLIVEIRA

**Aplicações da lignina residual da produção de papel e celulose na indústria**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão da Graduação do curso de Engenharia Química.

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

Lorena – SP

2020

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)

Oliveira, Marília Neres Bueno de  
Aplicações da lignina residual da produção de papel  
e celulose na indústria / Marília Neres Bueno de  
Oliveira; orientadora Rita de Cássia Lacerda  
Brambilla Rodrigues. - Lorena, 2020.  
49 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. 2020

1. Lignina. 2. Biomassa. 3. Indústria de papel e  
celulose. 4. Química verde. I. Título. II. Rodrigues,  
Rita de Cássia Lacerda Brambilla, orient.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha mãe, professores e aos meus amigos, todos que estiveram ao meu lado nesta trajetória.

## RESUMO

OLIVEIRA, M. N. B. **Aplicações da lignina residual da produção de papel e celulose na indústria**. 2020. 48 p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

Um dos desafios da engenharia química é fazer melhorias nos processos voltados ao uso de materiais mais resistentes, reduzindo desperdícios e toxicidade. Nesse caso, existe o uso da química verde baseada no *design* de novos produtos e processos químicos, com a substituição da matéria-prima de origem fóssil por renovável. A biomassa vegetal, um material lignocelulósico, é composta por três frações principais: celulose, polioses e lignina. A celulose é um polímero linear, cristalino, composto de moléculas de glicose de açúcar repetidas, ligadas por ligações  $\beta$ -1-4. Hemicelulose (polioses) são polímeros amorfos formados por açúcares: glicose, manose, galactose (hexoses), xilose e arabinose (pentoses). A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides com unidades de  $C_6C_3$  ou  $C_9$ , repetidas irregularmente, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coníferílico. Além de conter, juntamente com essas frações, uma pequena porção de cinza (substâncias inorgânicas) e extratos (substâncias orgânicas de baixo peso molecular). Em biomassa, geralmente é necessário romper o complexo lignina-celulose-hemicelulose ou remover cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação para aprimorar seu uso como matéria-prima em processos industriais para a produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos. Estudos têm sido direcionados em sua maioria à frações celulósicas e hemicelulósicas para obtenção de biocombustíveis e bioprodutos. Além de ser extraída dos resíduos agroindustriais por diferentes processos, a lignina é eliminada em grandes quantidades na fabricação de papel e celulose (Processo Kraft). No entanto, nem a lignina natural nem a lignina Kraft como é popularmente chamada, são usadas em sua potencialidade. Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo exploratório-descritivo, por meio de pesquisa bibliográfica qualitativa nacional e internacional, para mostrar as aplicações e a importância da lignina no setor industrial e apresentar melhores alternativas em potencial para um melhor aproveitamento da lignina, no uso em nanofibras de carbono, baterias, rações animais, bloqueadores de raio UV, adsorção de metais pesados e corantes artificiais. Espera-se ter contribuído para uma melhor compreensão do uso da lignina e de suas possíveis aplicações no conceito de biorrefinaria.

**Palavras-chave:** Lignina. Biomassa. Indústria de papel e celulose. Química verde.

## ABSTRACT

OLIVEIRA, M. N. B. **Applications of residual lignin from paper and cellulose production in the industry.** 2020. 49 p. Undergraduate thesis (TCC) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

One of the challenges of chemical engineering is to make improvements in processes aimed at using more resistant materials, reducing waste and toxicity. In this case, there is the use of green chemistry-based on designing new chemical products and processes with the substitution of the raw material of fossil origin for renewable. Vegetable biomass, a lignocellulosic material, is composed of three main fractions: cellulose, hemicellulose, and lignin. Cellulose is a linear, crystalline polymer made up of repeated sugar glucose molecules linked by  $\beta$ -1-4 bonds. Hemicellulose (hemicelluloses) are amorphous polymers formed by sugars: glucose, mannose, galactose (hexoses), xylose, and arabinose (pentoses). Lignin is a polymer derived from phenylpropanoid units called  $C_6C_3$  or  $C_9$  units, repeated irregularly, which have their origin in the dehydrogenative polymerization of coniferyl alcohol. In addition to containing, together with these fractions, a small portion of ash (inorganic substances) and extracts (organic substances of low molecular weight). In biomass, it is usually necessary to break the lignin-cellulose-hemicellulose complex or to remove each fraction by pre-treatment and delignification techniques to enhance its use as a raw material in industrial processes for the production of food, fuel, chemical inputs, enzymes, and miscellaneous consumer goods. Studies have been directed to cellulosic and hemicellulosic fractions for the obtainment of biofuels and bioproducts. In addition to being extracted from agro-industrial waste by different processes, lignin is eliminated in large quantities in the manufacture of paper and cellulose (Kraft Process). However, neither natural lignin nor Kraft lignin has been potentially used as it is popularly called. This work aims to carry out an exploratory-descriptive study through qualitative national and international bibliographic research to show the applications and the importance of lignin in the industrial sector and present potential better alternatives emerging for better use of lignin, as carbon nanofibers, batteries, animal feed, UV blockers, adsorption of heavy metals and artificial chemicals. It is expected to contribute to a better understanding of the use of lignin and its possible applications within the concept of a biorefinery.

**Keywords:** Lignin; Biomass; Pulp and paper industry; Green chemistry.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Composição média em termos de celulose, hemicelulose e lignina em materiais lignocelulósicos.....	20
Tabela 2 - Composição química das ligninas de acordo com o método de obtenção. ....	32

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Maiores produtores mundiais de celulose. ....	17
Figura 2 - Maiores produtores mundiais de papel.....	18
Figura 3 - Produção nacional de papel e celulose entre 1995 e 2017 em mil toneladas .....	19
Figura 4 – Formas $\alpha$ e $\beta$ da D – Glucose. ....	20
Figura 5 – Estrutura celular da lignina em tecidos vegetais. ....	21
Figura 6 – Fórmula estrutural de fragmento de lignina. ....	21
Figura 7 - Componentes extraídos das ligninas. ....	22
Figura 8 - Esquema dos principais componentes presentes na biomassa vegetal.....	23
Figura 9 - Fluxograma geral da obtenção de celulose e papel. ....	25
Figura 10 - Linha de produção de papel. ....	27
Figura 11 - Principais métodos de extração da lignina. ....	28
Figura 12 - Processo Kraft simplificado.....	29
Figura 13 – Tratamentos da lignina em biorrefinarias e seus produtos.....	35
Figura 14 - Principais nutrientes em rações para ruminantes em peso seco.....	37
Figura 15 - Cromóforos na estrutura da lignina e seus espectros de absorção de UV. ....	41



## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Aplicações dos materiais lignocelulósicos na indústria.....	23
Quadro 2 - Diferenças de refinarias e biorrefinarias. ....	34
Quadro 3 - Propriedades físicas de fibra de carbono e suas aplicações. ....	36

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
1.1. Justificativas .....	13
2. OBJETIVOS .....	14
3. METODOLOGIA .....	15
4. DESENVOLVIMENTO.....	16
4.1. Histórico e a importância econômica da indústria de papel e celulose .....	16
4.1.1. O surgimento do papel .....	16
4.1.2. Economia .....	16
4.2. Descrição do processo da produção de papel e celulose, com ênfase no processo Kraft. 19	
4.2.1. Principais componentes dos materiais lignocelulósicos.....	19
4.2.2. Pré-tratamentos para a separação dos componentes da biomassa.....	23
4.2.3. Produção de papel e celulose .....	24
4.2.4. Recuperação da lignina.....	27
4.2.4.1. Processo Kraft .....	28
4.2.4.2. Processo à Soda .....	30
4.2.4.3. Processo Sulfito .....	30
4.2.4.4. Processo <i>Organosolv</i> .....	31
4.2.4.5. Processo por explosão a vapor .....	31
4.2.4.6. Processo por líquido iônico .....	31
4.2.4.7. Comparativos entre os diferentes tratamentos de separação de lignina.....	32
4.3. Aplicações da lignina na indústria.....	32
4.3.1. Biorrefinarias .....	33
4.3.2. Fibras de carbono .....	35
4.3.3. Ração animal.....	37
4.3.4. Carvão vegetal .....	38
4.3.5. Adsorção de metais pesados e corantes.....	39
4.3.6. Baterias .....	40
4.3.7. Bloqueador de raios UV .....	40
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	43
6. REFERÊNCIAS.....	44

## 1. INTRODUÇÃO

No setor industrial há preocupação com a obtenção de materiais de qualidade com menor custo de produção. Em destaque, nos vários setores da economia mundial, tem-se a indústria de papel e celulose que está se empenhando no segmento de pesquisa e desenvolvimento para conseguir que seus produtos alcancem um novo patamar de excelência.

Em contrapartida à conquista de novos mercados e excelência em produtos, existem as agressões causadas ao meio ambiente devido ao aumento de produção e descartes de resíduos indevidamente. Além da utilização intensiva dos recursos naturais, os rejeitos dos processos produtivos lançados no meio ambiente resultaram no acúmulo de poluentes acima da sua capacidade de absorção, gerando a poluição (LUSTOSA, 2010).

As reservas petrolíferas podem se esgotar nos próximos cem anos e com o crescente preço do petróleo, pode-se notar a importância do uso de recursos renováveis, como o etanol no setor energético (ALARCON, 2020). Com base na *British Petroleum* (BP) acredita-se que por não haver novas fontes de petróleo, e com a estimativa de consumo de 1,687 trilhão de barris até 2067 suas reservas terão duração de 47 anos, estando as reservas finais de petróleo situadas na Rússia e na Venezuela (BRITISH PETROLEUM, 2015). Este fato reforça a substituição da matéria de origem fóssil pelo uso de biomassa vegetal, o que corresponde para o Brasil uma vantagem por ser um país tropical possuidor de grande biodiversidade.

A biomassa é composta por celulose, polioses e a lignina. Uma das pesquisas que tem sido interessante e desafiadora para indústria é referente à separação e ao uso da lignina em diversos setores, pois é um material de origem renovável com alto poder calorífico e grande produção devido à indústria de papel e celulose.

A lignina é um dos principais componentes da parede celular dos materiais lignocelulósicos presentes na biomassa vegetal. É o segundo mais abundante no reino vegetal, logo após a celulose, representando 15 a 30% da composição da madeira (FERREIRA, 2020). É originada da polimerização desidrogenativa dos monômeros de fenilpropanóides por ação enzimática (DIAS, 2019). Além de proteção contra microrganismos, ela é responsável por resistência mecânica, transporte de água e nutrientes e metabólitos.

As biorrefinarias visam à separação destes componentes (celulose, hemicelulose e lignina) da biomassa vegetal para suas transformações em materiais de alto valor agregado. Neste cenário, a separação da lignina e obtenção de produtos oriundos de sua complexa estrutura torna-se muito útil e interessante a vários setores industriais.

As aplicações da lignina vêm sido destacadas em diversos novos estudos, como a possibilidade da fabricação de tintas com matéria-prima vegetal, utilizando-a como aditivo termoplástico, material básico da produção de tintas e colas (PAOLI, 2019). Na área de rações para animais, estudos realizados na parte de degradação bioquímica da celulose e lignina por meio de fungos vêm melhorando a qualidade nutricional dos alimentos, resultando em maior atividade da celulase, podendo ser usada como aditivo e maior atividade lignolítica (FAUZI, 2018). Na bioenergia, nota-se que o potencial calorífico do carvão vegetal aumenta de acordo com o teor de lignina presente na madeira (DIAS, 2019). Ainda em fase de testes, a lignina pode ser aplicada em cimento odontológico (BRIZZI, 2017) e argamassas de revestimento (NADIF, 2002) com resultados promissores com uma substituição parcial dos reagentes utilizados. As nanopartículas de lignina possuem grande atividade antioxidante, tendo potencial na indústria farmacêutica e no hidrogel (RODRIGUES, 2019) e ação de blindagem de raios UV, podendo ser utilizada em dermocosméticos, como protetores solares e cremes (TREVISAN, 2019).

A obtenção desta lignina pode ser ligada à produção de papel e celulose que desde a revolução industrial, esta indústria vem sendo considerada um grande segmento para o desenvolvimento econômico. Em 2018, só a produção de celulose cresceu 18,4% comparado com o ano anterior, evidenciando o crescimento do segmento. A produção brasileira de papel e celulose corresponde a 19.691 milhões de toneladas com faturamento de US\$ 9,7 bilhões em exportações. Dos 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas de eucalipto, pinus e demais espécies, 36% são para o setor de papel e celulose (IBA, 2019).

Considerando que cada tonelada de biomassa é equivalente a 2,9 barris de petróleo e que o Brasil utiliza 90 milhões de toneladas de petróleo por ano, equivalente a 1,8 milhões de barris por dia, poderia ser suprido por 225 milhões de toneladas de biomassa por ano. O Brasil usaria apenas 1% da sua produção de biomassa para suprir essa demanda, o que não afetaria as indústrias envolvidas e nem aumentaria o desmatamento e outros impactos às florestas (SCHUCHARDT, 2000).

Empresas como a *UPM Biochemicals* desenvolvem produtos para alimentação animal, fibras de carbono, adesivos, materiais para construção civil a partir da lignina do

processo Kraft e também disponibiliza o pó da lignina em teores de sólidos secos. Esta linha de pó de lignina, conhecida como UPM BioPiva™ podem substituir parcialmente as resinas de fenol-formaldeído tornando-as com melhor desempenho, custos, potencial e segurança de suprimento. Também este pó tem sido usado na área de polímeros. (*UPM Biochemicals*, 2020).

### 1.1. Justificativas

O uso de novas técnicas e principalmente o reaproveitamento de resíduos de outros setores evidenciam a evolução da engenharia e tecnologia. Além da importante e crescente utilização da biomassa vegetal na indústria, devido a uma grande preocupação ambiental envolvida e escassez de materiais de origem não renovável, existe a busca do mercado por novos produtos com melhor desempenho e maior rentabilidade.

A lignina já está presente em diversos bens e materiais de consumo, além de poder ser usada na produção de intermediários químicos e adsorventes, entretanto uma pequena quantidade da sua produção é utilizada nestas áreas. A lignina apresenta potenciais para a geração de energia devido ao seu alto poder calorífico e para substituir componentes fósseis e reagentes químicos. Apesar de todo este potencial do uso da lignina há baixo aproveitamento, provavelmente pela dificuldade e baixa produtividade de sua separação da biomassa. No entanto, a lignina e seus componentes possuem propriedades que poderão melhorar a produção de muitos produtos e o conhecimento de diversas aplicações e estudos referentes ao uso da lignina e seus componentes é de relevância.

## 2. OBJETIVOS

**Geral:** Contribuir para o entendimento dos estudos relevantes ao uso da lignina em diferentes setores industriais particularmente com as possibilidades de comércio para a lignina Kraft oriunda da indústria de papel e celulose.

**Específicos:**

- Descrever o histórico e a importância econômica das indústrias de papel e celulose.
- Descrever o processo de produção de papel e celulose, com ênfase no processo Kraft, visando à obtenção do licor negro e a recuperação da lignina.
- Mostrar aplicações da lignina em diversos setores industriais.

### 3. METODOLOGIA

Foi utilizado o método de pesquisa com abordagem qualitativa e estudo exploratório-descritivo por meio de pesquisa bibliográfica nacional e internacional para descrever o histórico e a importância econômica das indústrias de papel e celulose, para descrever o processo de produção de papel e celulose, com ênfase no processo Kraft e também para mostrar aplicações da lignina em diversos setores industriais. As áreas a serem estudadas englobam engenharias juntamente com a área de química e biotecnologia com o intuito de encontrar produtos contendo lignina em sua composição, tornando-os inovadores e com propriedades otimizadas. Para isto, foram utilizadas as bases de dados para pesquisa como Google Acadêmico, *Web of science* e *Scopus* para consultar artigos científicos, teses, dissertações, dados estatísticos e processos referentes ao uso da lignina Kraft proveniente da indústria de papel e celulose.

## **4. DESENVOLVIMENTO**

### **4.1. Histórico e a importância econômica da indústria de papel e celulose**

#### **4.1.1. O surgimento do papel**

Desde o início da civilização, os homens se expressam por meio de simbologias e desenhos gravados em materiais como pedras, rochas, madeiras. Com a evolução humana, começaram a surgir outras telas para essa expressão, como peles, barro, metal. A partir de tentativas e descobertas, os egípcios chegaram ao papiro que era produzido a partir do caule de uma planta por volta de 3700 a.C. Outros exemplos de materiais antecedentes ao papel foram os pergaminhos descobertos pelos persas e mais os maias e astecas criaram o huun e amate. Estes materiais se assemelhavam mais as fibras têxteis, pois não havia a separação da celulose ainda, porém foram com os chineses que surgiu o papel como é conhecido hoje, através de cozimento das fibras, peneiramento e secagem (TEIXEIRA, 2017).

Durante boa parte da sua história, o papel foi fabricado a mão. Até que no século XVII, os holandeses criaram os moinhos, responsáveis por aplicar força hidráulica para mover pedras que com a sua fricção umas às outras, melhor preparavam as fibras (TEIXEIRA, 2017). A primeira máquina para fazer papel foi inventada na França por Nicholas-Louis Robert em 1799 e os irmãos Fourdrinier criaram o método de produção contínua de papel. No Brasil, o papel começou a ser fabricado no Rio de Janeiro em 1809 (TEIXEIRA, 2017).

#### **4.1.2. Economia**

A indústria de papel e celulose possui uma grande representatividade, não só nacional, quanto internacional, devido à alta movimentação financeira gerada, com grandes investimentos, fusões, novas tecnologia e impactos em outros setores. Entre 2000 e 2008, a indústria de produtos florestais teve um alto crescimento, aumentando quase 50% das exportações mundiais (BNDES, 2017).

A celulose em 2015 com dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) teve a produção mundial, considerando os processos



químicos, pasta de alto rendimento e pastas de outras fibras, que totalizou 180,9 milhões de toneladas. O Brasil se localiza em 4º lugar no ranking de produção, retratado na Figura 1, essa posição é resultado da década de sessenta que o país passou um crescimento no setor muito maior que o resto do mundo. O Brasil possui um clima favorável para o cultivo de base florestal, além dos altos investimentos com biotecnologia para modificações genéticas (FAO, 2016).

Figura 1 - Maiores produtores mundiais de celulose.



Fonte: (FAOSTAT, 2016)

Segundo a FAO, em 2018 o Brasil apresentou aumento de 7% na produção de fibra de celulose. Este crescimento resultou na mudança de posição no *ranking* de produtores de celulose, apresentado na Figura 1, o Brasil indo para o terceiro lugar, perdendo apenas para os Estados Unidos da América e China.

A celulose, que é a principal matéria prima do papel, é produzida por meio de fibras vegetais. A produção realizada no Brasil conta com o uso de eucaliptos que possuem fibras curtas, que é o maior produtor deste tipo de celulose, já nos demais países presentes no *ranking*, são produzidas através das fibras longas, usando coníferas, como o pinus. Após 2003, as fibras curtas começaram a dominar o mercado devido seu custo (GUTIERREZ, 2018). Em 2019, o mercado continua aquecido, devido altas demandas provenientes da China e Europa principalmente (IBA, 2019).

Já na indústria de papel devido os diferentes tipos de produtos finais, como *tissue*, para fins sanitários, embalagens, revestidos, não revestidos, papel cartão, possui um perfil diferente de produção da celulose. O setor não apresentou crescimento significativo nos

últimos anos, devido à fraca demanda doméstica, resultado a mudança de consumo para veículos digitais, sem grandes alterações de crescimento, porém este perfil mudou em 2019 (SUZANO, 2019).

A China está em primeiro lugar no *ranking* na elaboração de papel, seguido dos Estados Unidos, que somados possuíam aproximadamente 43% do mercado em 2009. Já o Brasil ocupava a nona posição do *ranking*, a causa pode ser atribuída pelas plantas em pequena escala, promovendo vulnerabilidade as grandes corporações internacionais (TEIXEIRA, 2017).

Já em dados mais recentes (FIGURA 2), pode-se observar o Brasil subindo ao *ranking* em 2015. Devido às novas fusões, por exemplo, a Suzano Papel e Celulose com Fibria, estima-se um crescimento no mercado nacional, com novos produtos, ainda utilizando o caso da Suzano, com a *Ecolig*, que é voltado para o uso da lignina em biorrefinarias e novas tecnologias (SUZANO, 2019).

Figura 2 - Maiores produtores mundiais de papel.

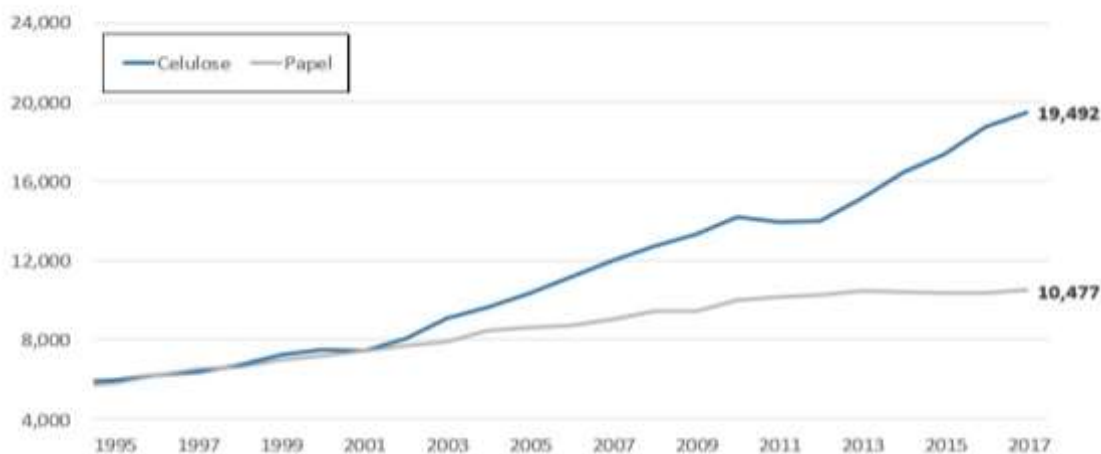


Fonte: (FAOSTAT, 2016).

A Figura 3 apresenta informações sobre papel e a celulose na indústria nacional, onde tem-se a comparação da taxa de crescimento de produção entre elas entre 1995 e 2017. Neste caso, a indústria de celulose vem com alto crescimento ao longo dos anos,

devido a maior exploração dos seus recursos e estabilidade da indústria de papel (IBA, 2018).

Figura 3 - Produção nacional de papel e celulose entre 1995 e 2017 em mil toneladas



Fonte: (IBA, Bradesco, 2018).

## 4.2. Descrição do processo da produção de papel e celulose, com ênfase no processo Kraft.

### 4.2.1. Principais componentes dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são encontrados em biomassa vegetal, como florestas, produtos agrícolas e resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar. Lignocelulósicos são materiais fibrosos, que formam matrizes complexas. São compostos majoritariamente pelos polissacarídeos celulose e hemicelulose, que estão entremeados por uma macromolécula de lignina através de ligações de hidrogênio, além de ligações covalentes (PEREIRA, 2019), com sua composição média ilustrada na Tabela 1.

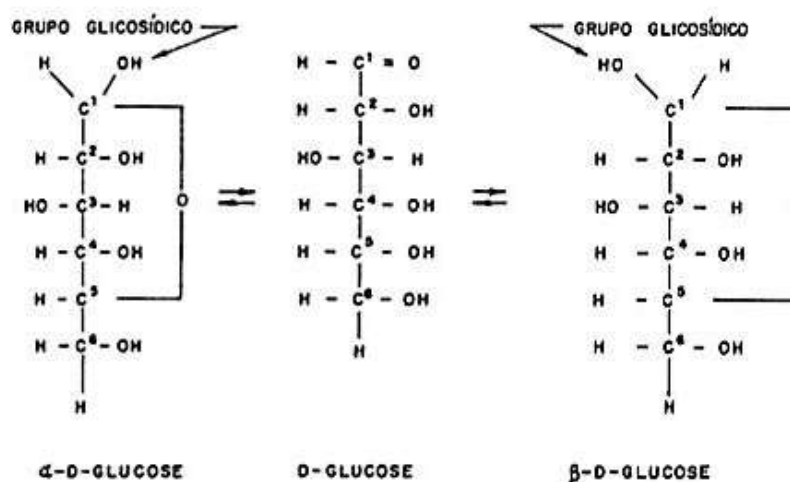
Tabela 1 - Composição média em termos de celulose, hemicelulose e lignina em materiais lignocelulósicos.

Componentes	Composição (%)
Celulose	30-50
Hemicelulose	20-30
Lignina	20-20

Fonte: Adaptado de PEREIRA (2019)

A celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da parede celular, porém ainda existe a pectina que faz parte do grupo de compostos inorgânicos solúveis em água e os materiais extrativos, como terpenos e seus derivados, graxas, ceras e seus componentes e fenóis (FARINAS, 2011).

O principal componente da parede celular é a celulose, um polímero linear de glicose de alta massa molecular, chegando até 15.000 unidades de glicose, formado por ligações  $\beta$  1,4 glicosídicas, insolúvel em água. Sua unidade polimérica é mostrada na Figura 4 com as diferenças de ligação  $\alpha$  e  $\beta$  (FARINAS, 2011).

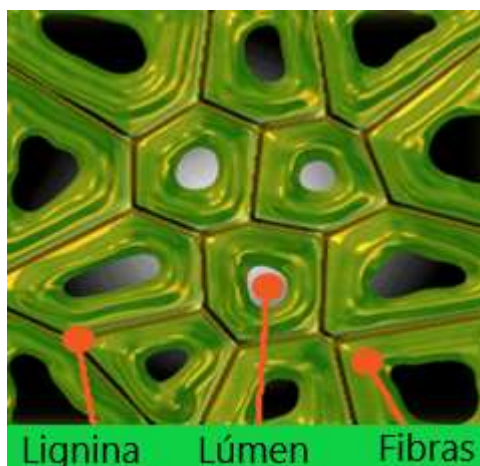
Figura 4 – Formas  $\alpha$  e  $\beta$  da D – Glucose.

Fonte: (BROWING, 1963)

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante na Terra, uma matriz altamente ramificada constituída por pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e ácidos urônicos. Diferente da celulose, a hemicelulose tem baixo grau de polimerização, não forma arranjos fibrosos e absorvem água rapidamente (SILVA, 1998).

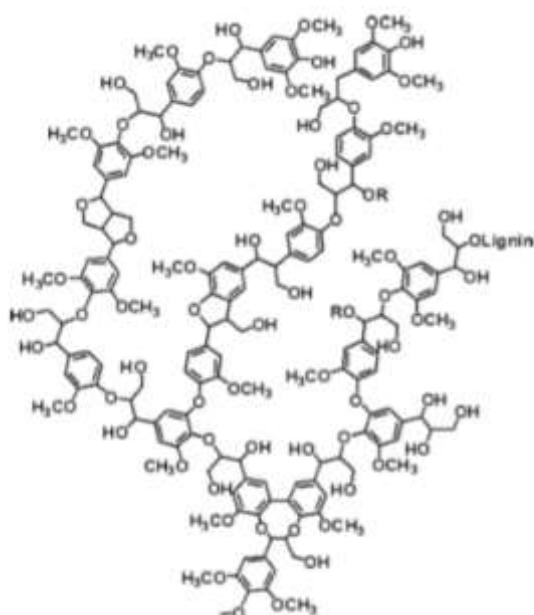
A lignina é um polifenol formado por unidades de fenil-propano, é um polímero amorfo com estrutura principal proveniente da polimerização de hidrogenativa de ação enzimática (RAGAUSKAS, 2004). É considerada um dos materiais mais resistentes da natureza e é associada aos outros componentes da parede celular, como uma “cola”, mostrada na Figura 5, impedindo à degradação e agregando firmeza e rigidez. Sua estrutura é tridimensional e é constituída de três grupos fenol que incluem: p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (FENGEL, 1983). A Figura 6 apresenta um fragmento de lignina mostrando sua variação de composição e na Figura 7, mostra-se seus métodos de separações e seus respectivos produtos.

Figura 5 – Estrutura celular da lignina em tecidos vegetais.



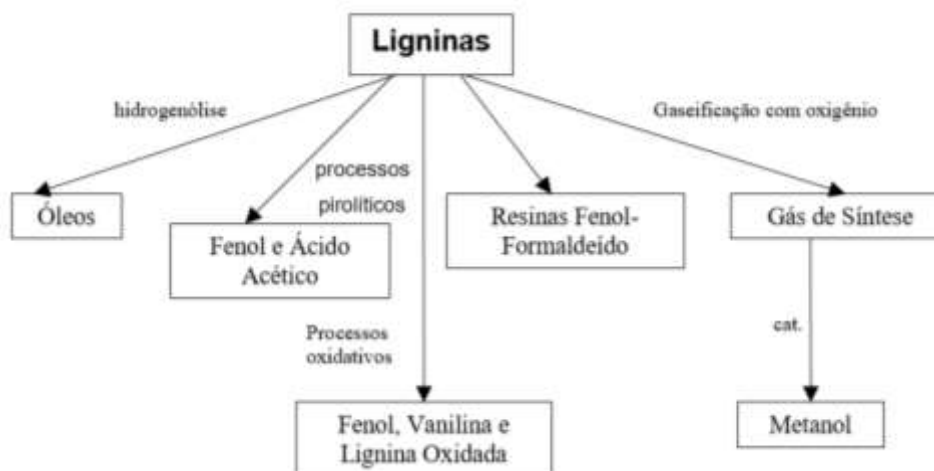
Disponível em: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>. Acesso em: 18 out. 2019.

Figura 6 – Fórmula estrutural de fragmento de lignina.



Disponível em: <http://www.lignoworks.ca>. Acesso em : 20 out 2019.

Figura 7 - Componentes extraídos das ligninas.



Fonte: (PILÓ-VELOSO, 1993)

A lignina é separada em dois tipos: a Core e Não Core. A Core é o principal polímero da lignina, mais condensado e mais resistente à degradação. Poderia ser considerada mais próxima à lignina encontrada no seu estado natural. A Não Core são os compostos fenólicos de baixo peso molecular extraíveis associados à lignina core. Ácido ferrúlico e ácido p-cumárico são os principais compostos fenólicos desta fração (PILÓ-VELOSO, 1993).

Cada um dos componentes apresenta tipos diferentes de aplicação industrial. A celulose é o principal produto para indústria de papel e celulose, já a hemicelulose, pode ser usada na indústria alimentícia, para a obtenção do xilitol, um açúcar álcool com poder adoçante e de consumo independente da produção de insulina (SILVA, 1998). A lignina possui diversas aplicações que agrega propriedades físicas e mecânicas para outros materiais (SILVA, 1998). As aplicações de cada um dos principais componentes estão exemplificadas na Quadro 1.

Quadro 1 - Aplicações dos materiais lignocelulósicos na indústria.

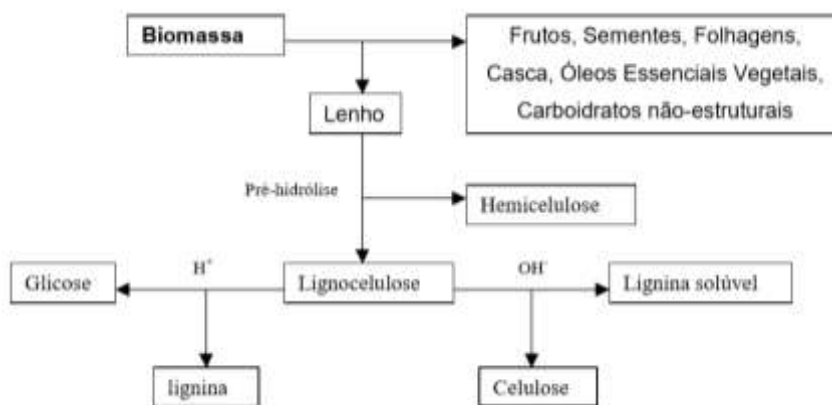
<b>Celulose especializada</b>	<b>Lignina</b>
Materiais de construção	Aditivo de concreto
Cosméticos	Baterias
Alimentos	Rações
Têxteis	Corante
Filtros	Mineração
Tinta/Verniz	Briquetagem

Fonte : Adaptado de EMBRAPA (2010)

#### 4.2.2. Pré-tratamentos para a separação dos componentes da biomassa

Os processos de separação dos componentes da biomassa têm basicamente a função de separar a lignina dos demais materiais e esta função possui um alto grau de dificuldade. Os diferentes pré-tratamentos da biomassa podem ser mecânicos, físicos, químicos e bioquímicos ou uma associação entre eles. A Figura 8 mostra um esquema simplificado da separação dos principais componentes da biomassa (PILÓ-VELOSO, 1993).

Figura 8 - Esquema dos principais componentes presentes na biomassa vegetal.



Fonte: (PILÓ-VELOSO, 1993)

O processo mecânico pode ser feito por meio de rolos, moinhos e extrusoras. Apresenta alta eficiência, porém necessita de alto consumo energético, tornando-o um processo caro. Este utiliza apenas forças mecânicas, sem ação química e resulta em

materiais com baixo grau de cristalinidade e elevada superfície específica (PILO-VELOSO, 1993).

O processo físico pode ser por meio de irradiações por raios gama, gerando uma degradação oxidativa da celulose, mas não é considerado um processo muito eficiente. Existe também por meio do tratamento a vapor, aquecendo o material e produzindo uma hidrólise parcial da hemicelulose e aumentando a porosidade, podendo causar redução do teor de celulose e reações entre produtos secundários (FIGUEIREIRO, 2018).

A outra opção é o *steam explosion*, envolvendo o aquecimento do material com manutenção da temperatura por um intervalo de tempo, seguido de uma descompressão do reator, resultando uma quebra mais significativa do que a do vapor, devido à rápida evaporação da água intracelular. É o mais efetivo dos processos físicos promovendo separação total dos três compostos (KOMURA, 2015).

O pré-tratamento mais utilizado na indústria é o processo químico, que é o cozimento sob pressão do material lignocelulósico em presença de agentes químicos. Destes processos, que empregam a soda, hidrólise, sulfito e extração por solventes (*Organosolv*), vale a pena destacar o processo Kraft ou sulfato, pois é o mais utilizado no Brasil, totalizando mais de 80% da produção. Este conta com ciclos de cozimentos mais curtos, pastas com altos rendimentos e recuperação de reagentes economicamente viáveis. Suas desvantagens são alto índice poluente, baixo rendimento da polpação, custo alto de branqueamento e investimento inicial para fábrica (FIGUEIREIRO, 2018).

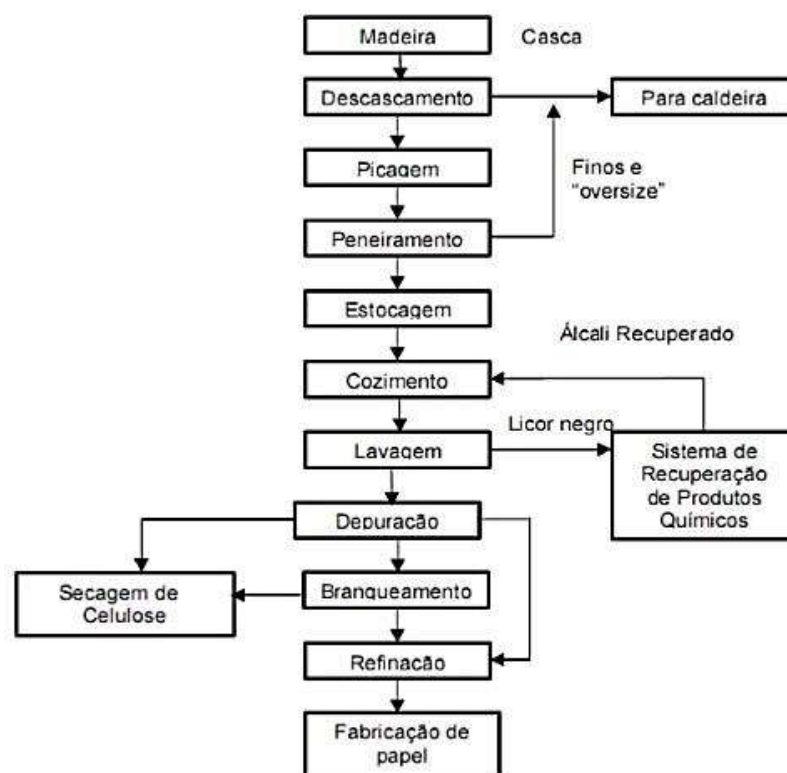
Os processos mais utilizados serão abordados detalhadamente no item de recuperação de lignina, pois cada lignina obtida possui características específicas devido ao tratamento.

#### **4.2.3. Produção de papel e celulose**

Independente do processo escolhido, o processamento do papel e celulose segue um modelo geral. Ele é baseado em transformar a madeira em matéria fibrosa (polpa ou pasta celulósica e celulose industrial), nas seguintes etapas: Descascamento, picagem, peneiramento, cozimento, depuração, branqueamento e recuperação do licor, exemplificados na Figura 9 (ANDRADE, 2006).



Figura 9 - Fluxograma geral da obtenção de celulose e papel.



Fonte: Adaptado de ANDRADE (2006)

A matéria-prima para a produção de papel e celulose são os troncos de madeira. Após serem picados, eles passam por um descascador e picador, saindo em formato de cavacos. As cascas possuem baixo teor de fibras e afetam as propriedades físicas do produto, então essa etapa tem como objetivo facilitar a lavagem e peneiramento do produto e reduzir os reagentes. No descascamento, retira-se entre 10 e 20% de resíduo do total processado. Este resíduo é utilizado como bioenergia mais a frente do processo (ANDRADE, 2006).

O cozimento realizado no digestor, que são vasos de pressão, com água e agente químicos resultando na polpa. As variáveis do processo são tempo e temperatura de cozimento, concentração do reagente no licor, sulfidez do licor e interação dos produtos químicos com a madeira (SHREVE, 1980). O controle do digestor é realizado normalmente pelas indústrias pelo número de permanganato. O permanganato de potássio oxida a lignina, enquanto a celulose quase não sofre alteração, logo ele serve como um parâmetro de deslignificação da pasta, ou seja, a quantidade de lignina que a massa ainda possui.

Antes da lavagem, na descarga do digestor, os cavacos são lançados num tanque e sofrem uma queda de pressão, fazendo com que os cavacos explodam. A depuração recebe a massa cozida e promove a separação de materiais indesejáveis, como palitos, por meio de peneiras de vários tamanhos e formatos. Em sequência, a massa passa por uma lavagem separando os produtos solúveis das fibras. O filtrado recebe o nome de licor negro, com a composição de 16% de sólidos; 37,4 g/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ; 7,4 g/L de  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 1,6 g/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 63,5 de NaOH (total) (D ALMEIDA, 1989).

Após a depuração, a massa passa para o branqueamento, que é a etapa de purificar a celulose, que pode conter lignina ainda dependendo do processo de cozimento realizado. A lignina que é responsável pela cor da polpa, dependendo do seu teor, a polpa pode apresentar diferentes colorações, como marrom ou cinza, por isso deve-se retirar toda a lignina, pois resultará em uma celulose 100% pura e um papel branco, aspecto desejado no produto final (D ALMEIDA, 1989).

As etapas básicas do branqueamento são a cloração, cloro gasoso que tem a ação de deslignificação, pois sua interação com a lignina forma um composto parcialmente solúvel em água. Em seguida a extração alcalina, removendo a lignina residual promovida pela etapa anterior com soda cáustica, resultando na estabilização do processo de alvura e diminuição de consumo de reagentes, e a hipocloração, hipoclorito de sódio ou cálcio e é onde é iniciado o processo de alvura da pasta (FARIAS, 2017). Dependendo do teor de alvura, pureza e limpeza desejado, a massa passa por outros estágios, como oxigênio, ozônio, extração oxidativa e outros. O branqueamento depende do controle de várias interdependentes, como absorção do reagente pela fibra, difusão em solução, dessorção de excedentes (FARIAS, 2017).

A polpa sofrerá mais uma depuração para garantir a eliminação de impurezas. Se a polpa for para o processo de papel, a celulose será enviada para o estágio de refinamento, se for para o uso da celulose, ela passará pela secagem, para drenagem e posterior secagem convencional, com secadores a vapor ou ar quente ou pelo sistema *flash drying*, que visa à secagem da celulose com ar quente, contracorrente e posteriormente prensá-la em blocos (TECNICELPA, 2000).

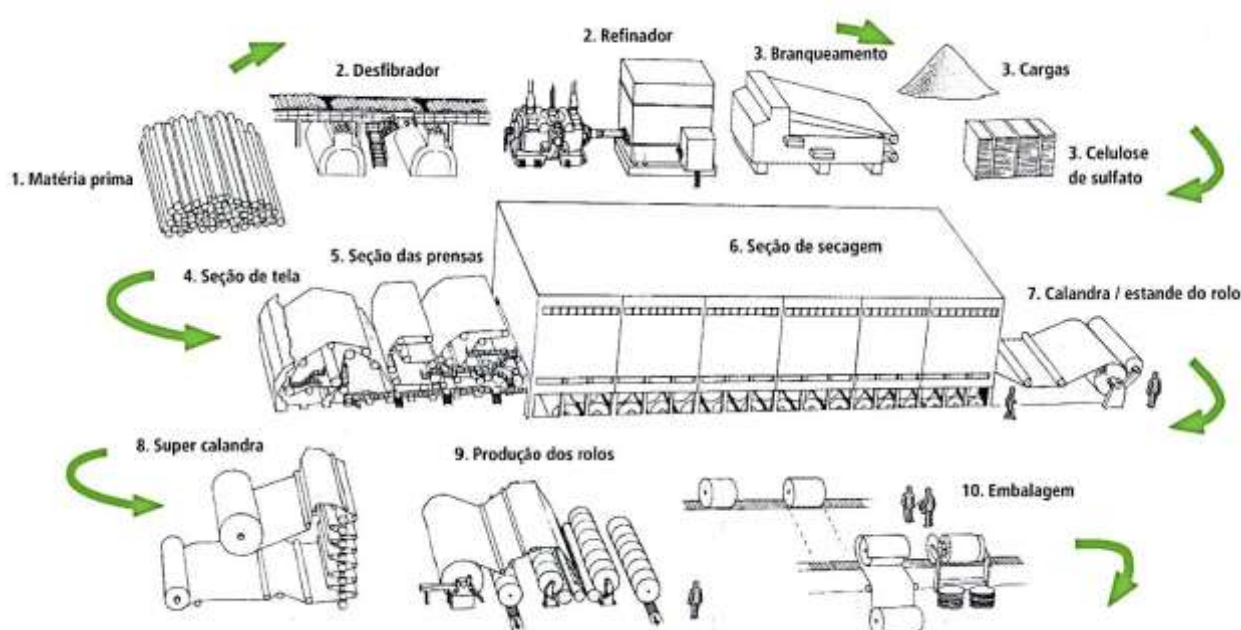
Na refinação as fibras passam por uma fibrilação, que aumenta a superfície da fibra com a água, quanto mais refinada, mais reterá água, devido sua propriedade higroscópica. A refinação é realizada em refinadores crônicos ou discos, com um rotor e um extrator, a

celulose passa entre dois sofrendo pressão, onde ocorre o corte, fibrilação e hidratação (FARIAS, 2017).

Após o refinamento, é feito o preparado no tanque de mistura com as cargas minerais (caulim, talco, dióxido de titânio), aditivos, reagentes químicos, estes dão propriedades de cor, colagem, brilho, resistência à umidade, opacidade, entre outras. É passado mais uma vez pelo depurador, dando final limpeza do produto antes de entrar na máquina de papel (MARCELINO, 2019).

Os estágios que o produto final passa na máquina de papel são: formação, prensagem, secagem, enrolamento ou corte, acionamento, poços e tratamentos de superfície, com uma simplificação na Figura 10.

Figura 10 - Linha de produção de papel.



Disponível em: <http://projetointerdisciplinar1b.blogspot.com/2012/10/historia-do-papel.html>. Acesso em: 16 de jul. 2020.

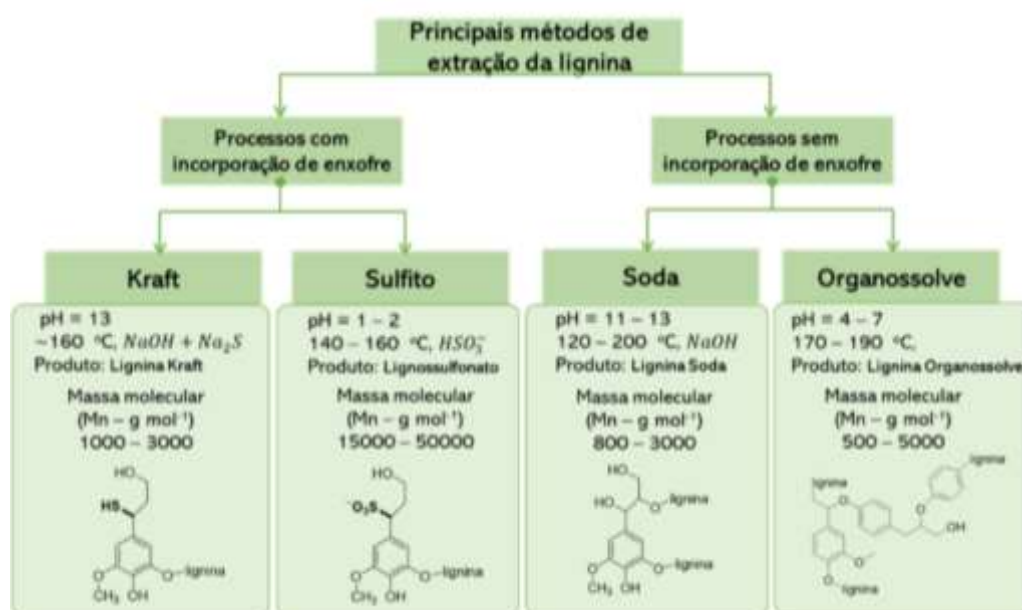
#### 4.2.4. Recuperação da lignina

Existem diversos processos que podem ser usados para o cozimento da pasta celulósica para a separação da lignina. O processo Kraft é o mais utilizado na indústria

brasileira, porém com os demais cozimentos, obtêm-se diferentes tipos de lignina e cada uma possui uma aplicação específica (KRASLAWSKI, 2011).

A seguir serão abordados os principais métodos para a extração da lignina: Kraft, à soda, lignosulfonatos, *Organosolv*, explosão a vapor e líquido iônico. A Figura 11 mostra os métodos de separação mais utilizados, separados em ligninas finais com e sem a presença de enxofre.

Figura 11 - Principais métodos de extração da lignina.



Fonte: (TREVISAN, 2010)

#### 4.2.4.1. Processo Kraft

No processo Kraft procura-se separar a lignina das cadeias de carboidratos sem danificar as fibras de modo excessivo para a produção da pasta celulósica de alta qualidade. Sua principal vantagem é a produção de uma polpa resistente e pode ser usado em uma variedade de espécies de madeira (MARCELINO, 2019).

A lignina proveniente do processo Kraft é produzida por cozimento de sulfato (KRASLAWSKI, 2011). A recuperação do licor negro é uma das etapas mais importantes do processo da celulose, relacionada com a viabilidade econômica do processo. É

importante destacar as nomenclaturas utilizadas no processo Kraft para facilitar o entendimento (KRASLAWSKI, 2011).

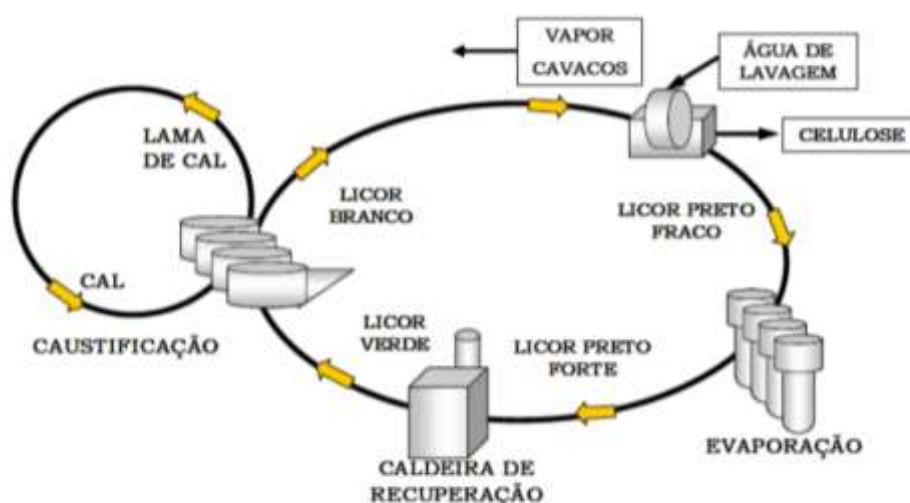
O licor branco contém os produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) como agentes ativos e compostos inertes, como carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), é usado para cozimento dos cavacos em um digestor com temperaturas entre 140 e 180°C (MARCELINO, 2019).

O licor negro residual contém os produtos da reação da solubilização da lignina e é concentrado, após passar por evaporadores de múltiplos efeitos e queimado na caldeira de recuperação, a matéria química gera calor e os reagentes se fundem em uma pasta inorgânica de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, chamada em inglês de *smelt* (CARREIRO, 2009).

O *smelt* é dissolvido para formar o licor verde, que ao reagir com óxido de cálcio, cal virgem converte o carbonato de sódio em hidróxido de sódio e regenerar o licor branco original. Esta reciclagem do licor branco, que o processo possui rentabilidade econômica (CARREIRO, 2009).

Na polpação do processo Kraft, cerca de 85% da lignina é quimicamente quebrada pelos íons de hidroxilas e hidrossulfitos. Assim, os fragmentos da lignina se apresentam como íons de fenolato ou carboxilato. A Figura 12 apresenta o processo Kraft simplificado, já com a recuperação do licor (KRASLAWSK, 2011).

Figura 12 - Processo Kraft simplificado.



Fonte: (MARCELINO, 2019)

#### **4.2.4.2. Processo à Soda**

Neste processo, o hidróxido de sódio é o único reagente para o cozimento, que é livre de enxofre, diferentemente do processo Kraft em que se tem a presença do sulfato. Desta forma, a lignina proveniente deste processo possui composição química próxima da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo Kraft (WORMEYER et al. 2011). A biomassa é digerida entre 140 e 170°C com hidróxido entre 13 a 16% em peso. Porém a dificuldade ainda é a alta concentração de ácido carboxílico na hora da separação. A lignina proveniente deste processo se direciona para segmentos industriais onde se deseja maior pureza do composto, como para rações de animal, resinas de fenol, dispersantes e síntese de polímeros. Normalmente é utilizada para tratamento de palhas, grama e bagaços (FIGUEIREIRO, 2018).

#### **4.2.4.3. Processo Sulfito**

A lignina é sulfonada, degradada e solubilizada. A lignina proveniente deste processo são os lignossulfonatos ou lignina sulfonada que são polímeros polieletrólíticos aniônicos solúveis em água, ou seja, são subprodutos da produção de polpa de madeira usando polpa de sulfito. A maioria das deslignificações na polpa de sulfito envolve a clivagem ácida das ligações éter, que conectam muitos dos constituintes da lignina (FIGUEIREIRO, 2018).

As características estruturais e propriedades químicas dos lignosulfonatos são: peso molecular relativamente alto, distribuição do peso molecular equilibrada, solubilidade em água e alta quantidade de cinzas. Devido seus grupos carboxilas, hidroxílico fenólico e grupos com enxofre, os lignosulfonatos possui uma estrutura coloidal única podendo ser empregada nas seguintes áreas industriais: detergente, colas, alimentos e etc (SHULGA, 2001).

#### 4.2.4.4. Processo *Organosolv*

No processo *Organosolv* faz-se uso de solventes para a extração da lignina. A biomassa passa por um cozimento com compostos orgânicos e água como agentes deslignificantes. Os compostos mais usados são o ácido acético, etanol, ácido fórmico, ácidos peroxidorgânicos. O resultado do processo é uma lignina menos modificada, pois ela é solubilizada e é mais homogênea, sendo uma das alternativas mais promissoras (OGATA, 2013). Sua separação pode ser feita por precipitação da lignina ou evaporação do solvente com ajustes de pH, temperatura e concentração de solvente (FIGUEIREIDO, 2018).

Suas propriedades são baixa massa molecular e maior índice de pureza, sendo usada em tintas e vernizes, mas podem ser usadas com as mesmas finalidades da lignina resultante do processo Kraft e à soda (ICHWAN, 2011).

#### 4.2.4.5. Processo por explosão a vapor

A explosão a vapor é um pré-tratamento que facilita a separação dos três compostos principais da parede celular (celulose, hemicelulose e lignina). Baseia-se do uso de biomassa em altas temperaturas e pressão, causando uma ruptura mecânica podendo causar explosões ou até mesmo sem, por despressurização lenta (ALBUQUERQUE, 2016).

A hemocelulose fica parcialmente hidrolisada podendo ser separada por uma extração aquosa, pois esse processo modifica completamente a estrutura da parede celular. A lignina pode ser extraída com álcali, dioxano ou etanol (ALBUQUERQUE, 2016).

#### 4.2.4.6. Processo por líquido iônico

Muitos líquidos iônicos, compostos por sais orgânicos que em baixas temperaturas se apresentam em estado líquido, foram capazes de separar as frações principais (celulose, hemicelulose e lignina) que compõem os materiais lignocelulósicos, porém ainda não é possível realizar em grandes escalas. São ligninas conhecidas como solventes verdes, suas propriedades se assemelham a lignina de *Organosolv* e podem ser utilizadas com o mesmo propósito das *Organosolv* e soda (MOHTAR, 2017).

#### 4.2.4.7. Comparativos entre os diferentes tratamentos de separação de lignina

A Tabela 2 mostra a composição química de diversos tipos de lignina: lignina Kraft (LK), Lignina de hidrólise (LH), Lignina *Organosolv* (LOS), Lignosulfonato (LS), Lignina de líquido iônico (LLI) que foram obtidas por meio de diversos processos anteriormente discutidos.

Tabela 2 - Composição química das ligninas de acordo com o método de obtenção.

Parâmetro	LS*	LK*	LH*	LOS*	LS*	LLI*
Cinzas (%)	0,7-2,3	0,5-3,0	1,0-3,0	1,7	4,0-8,0	0,6-2,0
Umidade(%)	2,5-5,0	3,0-6,0	4,0-9,0	7,5	5,8	-
Carboidratos(%)	1,5-3,0	1,0-2,3	10,0-22,4	1-3	-	0,1
Lignina solúvel em ácido (%)	1,0-1,1	1-4,9	2,9	1,9	-	-
Nitrogênio (%)	0,2-1,0	0,05	0,5-1,4	0-0,3	0,02	-
Enxofre (%)	0	1,0-3,0	0-1,0	0	3,5-8,0	1,5
Peso Molecular (M)	1000-3000 (Até 15000)	1500-5000 (Até 25000)	5000- 10000	500-5000	1000- 50000	2000
Dispersabilidade	2,5-3,5	2,5-3,5	4,0-11,0	1,5	4,2-7,0	-
(*)LS= Lignina Soda, LK = Lignina Kraft, LH = Lignina de Hidrólise, LOS = Lignina Organosolv, LS = Lignosulfonato, LLI = Lignina de Líquido Iônico						

Fonte: (VISHTAL AND KRASLAWSKI, 2011)

As ligninas com processamento mais fácil são a *Organosolv* e de líquido iônico, possuindo menores pesos moleculares e possibilitando dissolvê-las com determinados solventes. As maiores quantidades de cinzas e enxofre são encontradas nas ligninas provenientes do processo Kraft e dos lignosulfonatos, dificultando a síntese polimérica, pois a retirada do enxofre ligado à lignina possui alta dificuldade (KRASLAWSKI, 2011).

### 4.3. Aplicações da lignina na indústria

A lignina proveniente da indústria de papel e celulose tem baixo aproveitamento da produção, pois a mesma é usada para geração de energia dentro da própria fábrica. A seguir tem-se algumas das aplicações para melhor aproveitamento da lignina dentro do conceito de uma biorrefinaria (OLIVEIRA, 2016), bem como para obtenção da fibra de carbono (SOUTO, 2015), carvão vegetal (DIAS, 2019), rações de animais (EMBRAPA),



adsorção de metais pesados e corantes artificiais, baterias (Jin *et al.*, 2019) e bloqueadores de raios UV (SADEGHIFAR, 2020).

#### **4.3.1. Biorrefinarias**

As biorrefinarias são divididas em sete categorias de acordo com VAN REE E ANNEVELINK (2007): convencionais, que usam tecnologias convencionais para tratar a biomassa, como exemplos papel e celulose, açúcar e etanol e complexo da soja. Existem também a biorrefinaria verde com biomassa fresca com foco em gramíneas, a de cereais para produtos alimentícios como soja, milho e trigo, a aquática que processa biomassa como algas, mas as principais para o segmento da lignina são:

- Biorrefinarias de lignocelulose que separa os principais compostos da biomassa (lignina, hemicelulose e celulose);
- Biorrefinarias de duas plataformas que fracionam a biomassa em açúcares (celulose e hemicelulose) e lignina. Esta lignina e os outros resíduos do processo sofrem tratamento termoquímico para sua conversão em gás de síntese produzindo diversos produtos biobaseados, incluindo geração de calor interna;
- Biorrefinarias termoquímicas que utilizam pirólise e gaseificação com geração de diversos produtos como também o gás de conversão da biorrefinarias de duas plataformas.

Biorrefinarias são baseadas na transformação econômica e sustentável de materiais energia, produtos químicos e materiais com valor agregado, tendo paridade com a refinaria do petróleo com exceção do uso ser material renovável (TREVISAN, 2010) e de algumas outras diferenças apresentadas no Quadro 2. No Brasil, as biorrefinarias podem promover maior segurança energética, aumentar seu poder industrial e diversificar seus produtos, levando a benefícios, como diminuição de importações e conquistas de novos mercados (OLIVEIRA, 2016).

Quadro 2 - Diferenças de refinarias e biorrefinarias.

Refinaria	Biorrefinaria
Matéria-prima relativamente homogênea	Matéria-prima heterogênea
Maioria de processos físico-químicos	Combinação de diversos processos (bioquímicos, químicos, termoquímicos...)
Produção de muitos intermediários em escala comercial	Produção de poucos intermediários em escala comercial
Processamento primário gera produtos diferenciados	Processamento primário gera produtos intermediários que podem ser destinados para produção de um mesmo produto ou produtos distintos

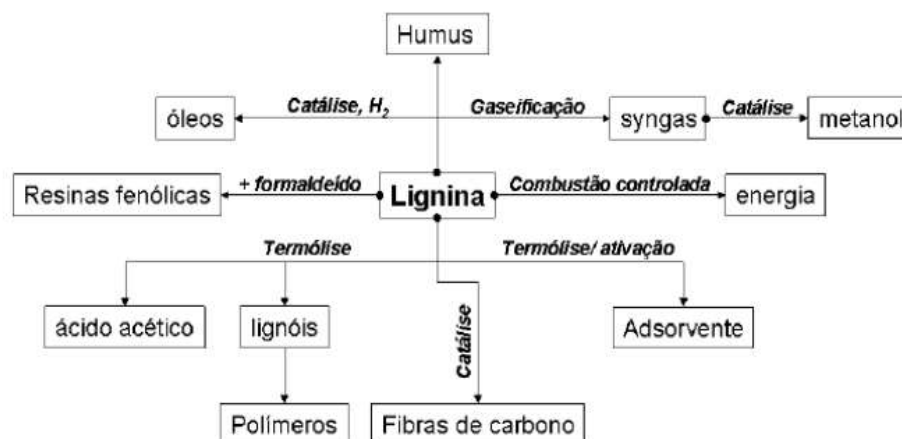
Fonte: (OLIVEIRA, 2016)

Com sistemas integrados mais completos nas indústrias e maior grau de complexidade, faz com que quanto mais robusta sua estrutura, maior aproveitamento da biomassa, isso pode prejudicar sua implementação, devido aos custos de infraestrutura e sendo ainda um conceito em construção e pesquisas (OLIVEIRA, 2016).

A biorrefinaria é onde a separação da lignina acontece. Em todas suas aplicações, a lignina deve passar por tratamentos químicos, bioquímicos, térmicos, entre outros para separação e aproveitamento a partir do refino de uma biomassa. A lignina é um resíduo sólido e com diversas utilizações, por isso as biorrefinarias utilizam os métodos de separação para aplicação em indústrias integradas, como a produção de bioenergia. Uma das razões da lignina ainda não estar sendo amplamente aplicada na indústria deve-se à sua estrutura amorfa e as reações que a lignina sofre no processo de separação serem complicadas (OGATA, 2013).

A existência e complexidade de processos das biorrefinarias faz com que seja possível a utilização de lignina em melhorias e inovações dentro de diversos setores (FIGURA 13). Apesar do uso da lignina (40%) poder ser direcionado para o fornecimento energético da indústria de etanol (BACOVSKY, 2013), o restante pode ser tratado por processos químicos, como hidroximetilação e craqueamento catalítico, resultando em produtos como polímeros fibra de carbono, adesivos e resinas, como especialmente fenol, tolueno e vanilol, fora na produção de gás de síntese, que pode ser transformado em metanol, dimetil éter e misturas de álcoois (SOUZA, 2015).

Figura 13 – Tratamentos da lignina em biorrefinarias e seus produtos.



Fonte: (MARCONDES, 2019)

Na Finlândia, a planta de *Sunila Mill da Stora Enso*, foi a pioneira em biorrefinarias e é a maior planta integrada de extração de lignina por processo Kraft do mundo com a capacidade de 50.000 toneladas por ano (STORA ENSO, 2019). Nesta biorrefinaria, a linha Lineo<sup>TM</sup> visa a substituição de materiais fósseis para obtenção de fenóis para uso em adesivos. O novo investimento em 2019 foi usado para a produção de nanomoléculas de lignina como intermediário na produção de bateria a base de lítio ( $\text{Li}^+$ ), muito utilizadas em celulares, veículos e ferramentas elétricas (STORA ENSO, 2019).

#### 4.3.2. Fibras de carbono

Uma utilização da lignina para aumentar seu reaproveitamento é a fibra de carbono. As fibras são materiais com alto módulo de força específica, que é resistência à tração e gravidade específica muito usados em baterias, próteses, indústrias aeroespaciais e automobilísticas. Possui alta resistência mecânica, baixa expansão térmica, resistente à temperatura e fadiga, leve e quase inerte (SOUTO, 2015).

No quadro 3 pode-se observar alguns exemplos de suas propriedades e em quais áreas das indústrias são aplicadas. As matérias-primas mais utilizadas para a produção de fibra de carbono atualmente são piche (mesofásico e isotrópico), rayon e poliácridonitrila (PAN) e a comercializada é a PAN. A PAN apresenta desvantagens como o custo, a toxicidade do solvente, rendimento e é produzida a partir do craqueamento do petróleo (SOUTO, 2015).

Quadro 3 - Propriedades físicas de fibra de carbono e suas aplicações.

Propriedades Físicas	Aplicação
Força, resistência, peso leve	Aeronáuticas: asas, superfícies de controle; Automotiva: molas, cabos dos pneus; Esportiva: raquetes, esquis;
Elevada estabilidade dimensional, baixo coeficiente de expansão térmica, e baixa abrasão	Freios, mísseis, antenas, telescópios grandes, bancos ópticos;
Força, tenacidade e amortecimento	Alto-falantes, bobinas, instrumentos musicais, equipamentos de áudio;
Condutividade elétrica	Cabos supercondutores, eletrodos, plásticos condutores, carcaças e bases para equipamentos eletrônicos;

Fonte: Adaptado de SOUTO (2015)

Apesar da lignina para estas finalidades possuir propriedades inferiores a PAN que é obtida por recursos não renováveis, há possibilidade de substituição da PAN por lignina. Pesquisas nestas áreas estão sendo conduzidas para otimizar essa substituição visando baratear custos de produção (CAMARGO, 2019).

De acordo com CAMARGO (2019), substituir em 90% a poliacrilonitrila (PAN) por lignina extraída da madeira proporcionou características de compostos grafíticos, como tamanho de cristal, diâmetro favorecendo o direcionamento do uso da lignina em aplicações específicas.

A obtenção de fibras de carbono com o uso de lignina teve patente registrada em 1969 por Otani et al, em nome da empresa *Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha*. Esta patente visava o uso da lignina alcalina, tiolignina e lignosulfonatos, extrudadas pelos métodos de fiação por fusão, fiação seca e fiação úmida. No entanto, esta patente foi cessada em decorrência da presença de impurezas na lignina que impedia a produção de um produto final com a qualidade dos que já estavam no mercado (SOUTO, 2015).

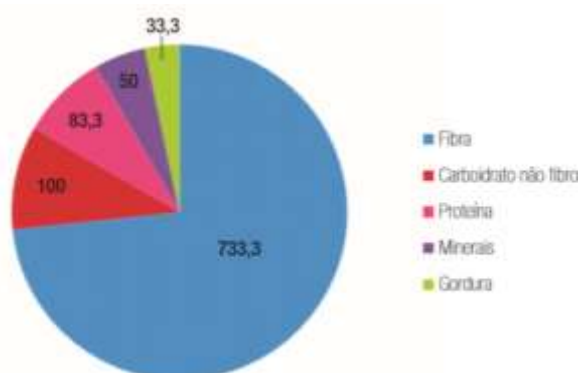
Este mesmo autor menciona que há necessidade da obtenção de uma lignina mais pura, para que as impurezas não comprometam as propriedades da fibra desfavorecendo processos como a extrusão, e separação da lignina da biomassa. Há interferência também com água adsorvida e polidispersividade, que dificultam a fiação por aumento de temperatura vítrea (CAMARGO, 2019).

Na química dos compósitos, tem-se diversos estudos empregando lignina de *Organosolv* obtidas por meio do uso do solvente ácido acético associado a ácidos minerais em que tem-se remoção das frações infusíveis e os voláteis. Também em compósitos tem-se o uso da lignina pirolítica, separada do bio-óleo, e é acetilada, proveniente do licor verde e que apresenta menor massa molar (FIGUEIREIDO, 2018).

#### 4.3.3. Ração animal

A lignina pode ser utilizada na produção de ração animal. A lignina é um importante aglutinante. Nos alimentos, a fibra tem como função a nutrição, pois potencializa os processos fermentativos e é uma fonte de energia (MACEDO, 2007). Em termos de peso seco tem-se grande a proporção da fibra na composição de ração para ruminantes (FIGURA 14).

Figura 14 - Principais nutrientes em rações para ruminantes em peso seco.



Fonte: (MEDEIROS, 2002)

A lignina faz parte dos compostos fenólicos mais representativos na dieta animal junto aos taninos e gossipol. A importância da lignina é seu efeito nutricional, atuando como barreira para microrganismos ruminais e as hidrolases expelidas por estes. Outros efeitos são a toxicidade proveniente dos fenóis, o efeito hidrofóbico da lignina que reduz os espaços entre os substratos (MEDEIROS, 2002) e que a lignina é um prebiótico, que atua no equilíbrio da microbiota do intestino, podendo também aumentar a imunidade do animal, mantendo ou até melhorando a qualidade do produto final (LEITE, 2019).

Bezerra (2019) avaliou a influência da lignina purificada do processo Kraft na dieta de ovinos e relatou que o uso desta lignina enriquecida com selênio e vitamina E aumentou a vida útil do produto por diminuir a peroxidação lipídica da carne em período de exposição.

#### 4.3.4. Carvão vegetal

O carvão vegetal é oriundo da queima da madeira sob controle de teores de oxigênio com objetivo de concentrar o teor de carbono submetendo a madeira a temperaturas superiores a 200°C e volatilizando componentes químicos (SANTOS, 2008). É muito utilizado no Brasil como combustível, mas também em tratamentos medicinais, filtros, sabonetes e esfoliantes dependendo dos tipos de madeira e tamanhos com a sua atuação. Possui como características alto desempenho energético e porosidade que interage quimicamente e retém outras substâncias (DIAS, 2019).

Na produção de carvão vegetal é recomendado o uso de materiais com alto teor de lignina, pois o rendimento gravimétrico do processo de carbonização e a sua qualidade estão diretamente relacionados aos teores de lignina presentes na madeira comparada aos demais componentes da parede celular devido sua estrutura química aromática e alta massa molar. Isso significa que quanto mais lignina a madeira possuir, melhor a qualidade do carvão vegetal (DIAS, 2019).

Em estudo realizado por Brito com 10 espécies de Eucaliptus, nota-se que a correlação mais significativa é o teor de lignina e teor de carbono fixo, pois madeiras mais lignificadas tem lignina que possui cerca de 65% de carbono elementar em sua composição, comparados com as que apresentam menor quantidade, produzindo carvões de melhor qualidade (BRITO, 1977). Em cinco espécies lenhosas do cerrado (*Pterodon pubescens*, *Dalbergia miscolobium*, *Sclerolobium paniculatum*, *Stryphnodendron adstringens* e *Vochysia thyrsoidea*) foram observados a correlação positiva da lignina com a densidade básica da madeira e também com a densidade aparente do carvão vegetal (SANTOS, 2008). Esses estudos evidenciam que o teor de lignina é benéfico para a produção de carvão vegetal.

#### 4.3.5. Adsorção de metais pesados e corantes

Metais pesados são considerados de alta toxicidade e a produção industrial contribui para o aumento de suas concentrações no meio ambiente, tanto nos aquáticos com alterações na água, contaminação de seres vivos e diminuição da biodiversidade, quanto nos solos. Apesar da presença dos metais pesados serem naturalmente presentes na natureza como a lixiviação, processos como rejeitos industriais, efluentes domésticos, queima de combustíveis fósseis, extração mineral e insumos agrícolas são a principal parcela de contaminação por estes metais. O que destaca a correlação entre o conhecimento científico e suas implicações sociais, ambientais e tecnológicas (MUNIZ, 2006).

Os corantes são outra preocupação para o ambiente, pois o descarte destes em meio aquático leva ao rápido esgotamento de oxigênio dissolvido, dificulta a fotossíntese, devido dificultar a penetração de luz solar no meio, sendo maioria das substâncias cancerígenas e tóxicas tanto para o ser humano quanto outros seres vivos (CEMIN, 2019).

Oliveira *et al.* (2017) realizaram um estudo no uso de lignina extraída do licor negro vindo do processo Kraft para adsorção de íons de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ). Para remoção de íons de  $\text{Zn}^{2+}$  a eficiência média foi de 76,4%, comparado com valores de referências que são superiores à 75%, mostram relevância na sua capacidade de adsorção. Já para os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  foi apresentada uma diminuição de 36% da concentração inicial em cinco minutos.

Fu *et al.* (2013) estudaram a adsorção do azul de metileno em solução aquosa, este experimento, também foi realizado com a lignina do licor negro retirado da indústria de papel e celulose, foi empregada como carvão ativado por ativação física a vapor e testada algumas condições de preparo da lignina como temperatura e tempo de ativação, temperatura e tempo de carbonização. Comparado aos outros produtos potenciais de baixo custo, o experimento encontrou uma capacidade de adsorção superior de azul de metileno.

Outro estudo baseado na adsorção de azul de metileno, corante muito usado em indústrias têxteis, foi realizado com lignina retirada da serragem de eucalipto por hidrólise e posterior solubilização da celulose e hemicelulose sob aquecimento com ácidos minerais. Observando outras variáveis importantes para otimização da lignina, como o pH e também mostrando resultados positivos para o uso desta para diminuir os corantes com descartes indevidos (CEMIN, 2019).

Berrima *et al.* (2016) fizeram um experimento sobre a remoção de íons de metais pesados também com a lignina carbonizada retirada do licor negro do Kraft, mas este é baseado na adsorção de íons de chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ), mercúrio ( $Hg^{2+}$ ) e níquel ( $Ni^{2+}$ ) em forma aquosa. O estudo analisou os modelos cinéticos e provou que a utilização de carvão ativado a partir da lignina é uma alternativa viável, devido a um processo de troca iônica e pela interação eletrostática entre a superfície do carvão negativa com os íons dos metais através de medições do potencial Zeta.

#### **4.3.6. Baterias**

As nanofibras de carbono são altamente usadas na indústria de bateria pelas suas propriedades de alta resistência e como foi citadas anteriormente, são obtidas a partir do petróleo, a poliacrilonitrila (PAN). Com a adição de lignina em dispositivos de armazenamento de energia, como baterias de íons de sódio, que são dispositivos de energia elétrica para aplicações sustentáveis em larga escala devido à abundância de sódio, pode-se tornar o processo mais barato e sustentável. No estudo de Jin *et al.* (2014), obteve-se que este tipo de bateria associado à lignina gerou uma eficiência inicial de mais de 70%, com boa capacidade de taxa, densidade de corrente e excelente estabilidade. O elevado desempenho encontrado sugere que baterias de íons de sódio com PAN e lignina são viáveis para o mercado reduzindo a quantidade de material não renovável do produto e preço de produção.

#### **4.3.7. Bloqueador de raios UV**

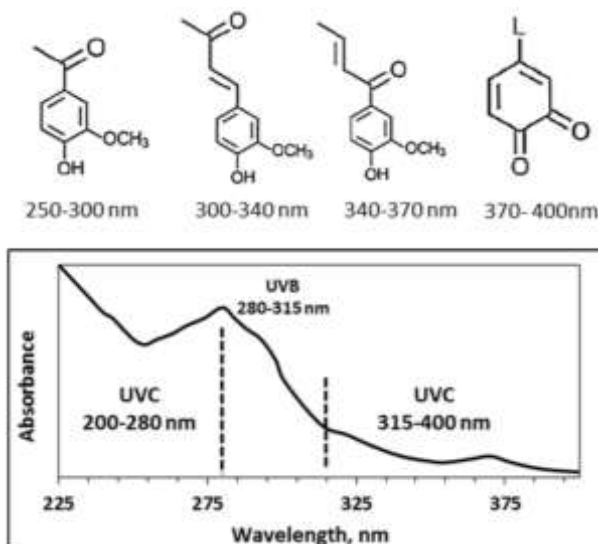
A estrutura da lignina rica em anéis aromáticos e com a presença de grupos fenólicos e cetonas caracteriza-se com boas propriedades contra os raios UV. Muitas indústrias investigam o uso da lignina com a função de bloqueadores de raios UV, desde produtos cosméticos até tintas e vernizes (SADEGHIFAR, 2020).

Durante o biorrefino, a lignina sofre degradação, formando moléculas menores com diversos grupos funcionais que passaram pela polpação apresentando diferentes características no ponto de vista do espectro de absorção de luz da lignina na faixa da linha



UV observado na Figura 15. Grupos com ligações duplas são os principais absorvedores e tornam a cor da lignina mais escura (SADEGHIFAR, 2020).

Figura 15 - Cromóforos na estrutura da lignina e seus espectros de absorção de UV.



Fonte: (SADEGHIFAR, 2020).

Danos ocasionados pelos raios UVA e UVB são muito comuns, como exemplo, para a pele humana, descoloração de corantes e pigmentos, degradação de compostos orgânicos, desgastes de plásticos e rachaduras. Para minimizar estes problemas, as indústrias utilizam produtos sintéticos orgânicos ou mineirais, por exemplo, óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Porém estes produtos causam reações adversas para a natureza, intensificando os estudos do uso da lignina nestas substituições (SADEGHIFAR, 2020).

O estudo de Qian *et al.* (2014) demonstra que com a adição de 2% de lignina em um protetor solar fator (SPF) 15 pode chegar ao SPF 30 e com outras observações de aumento da quantidade de lignina com o aumento do SPF. Outro fator importante é que a absorção dos raios UV aumenta com o tempo havendo efeito sinérgico da lignina com os outros princípios ativos da loção, além seu potencial antioxidante devido sua capacidade de eliminar radicais livres de fenóis (QIAN, 2014). Lee *et al.* também estudaram esta utilização da lignina extraída da casca do arroz pelo processo *Organosolv* e

notaram que a adição de 5% em peso de lignina pode duplicar o SPF do protetor solar (Lee *et al*, 2020).

Outro uso importante da lignina é na sua incorporação em polímeros termoplásticos, a qual a lignina agrega a propriedade de absorver os raios UV também em filmes transparentes e embalagens. Um exemplo é o poli(metacrilato de metila) (PMMA), com propriedades comparáveis com o vidro, podendo ser utilizado em embalagens, vidros acrílicos e lentes, porém não possui absorção à luz UV. Em estudo realizado por Avelino *et al*. nota-se que a lignina retirada da casca do coco através do método *Organosolv* foi agregada ao PMMA mostrando melhorias nas propriedades de estabilidade termo-oxidativa, antioxidativa e, especialmente, a absorção dos raios, que apresentou um absorção quase total da luz (AVELINO, 2019).

Zhang *et al*. pesquisaram o uso da lignina em poli(butileno succinato) (PBS). O PBS apresenta excelente propriedades mecânicas, podendo ser comparável com o polipropileno isotático (PP), porém possui baixa resistência à água e transmitância, quantidade de luz que incide e atravessa o material. O filme criado do PBS com a adição de lignina apresentou uma boa compatibilização de interface reativa, tornando sua distribuição uniforme, levando às ótimas propriedades de barreira à água, absorção de raios UV e melhora da sua transmitância (ZHANG, 2019).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com relação a importância econômica das indústrias de papel e celulose constatou-se que há demanda de mercado e crescimento ativo. No entanto, a lignina apesar de seu potencial como uma fonte renovável biodegradável de energia e produtos químicos ainda não está sendo aproveitada em sua totalidade. A lignina por ser fonte de compostos aromáticos tem grande potencial de se tornar uma substância essencial no futuro, porque, de certa forma, pode substituir os combustíveis fósseis como fonte desses produtos químicos e sua grande disponibilidade no setor de papel.

Com relação ao processo de produção de papel e celulose, com ênfase no processo Kraft, visando à obtenção do licor negro e a recuperação da lignina, constatou-se que nem todas as aplicações apresentadas são oriundas de lignina a partir do processo Kraft, mas este estudo sugere novas pesquisas para a utilização desta lignina, pois ela representa 36% de toda a lignina produzida na indústria, evidenciando seu potencial e necessidade de melhor reaproveitamento.

Com relação a aplicações da lignina em diversos setores industriais constatou-se que seu uso em diversos setores, como alimentício até na nanotecnologia. O papel das biorrefinarias é montar um sistema integrado, incluindo fornecer bioenergia para indústrias que não possuem biomassa na sua produção, até novas tecnologias de separação para obtenção de novos produtos feitos a partir da química verde, com o grande foco de desvendar a lignina, devido sua molécula amorfa, dificuldade de separação e tratamentos que mudam suas estruturas. A lignina já possui diversas aplicações, no entanto, necessita-se descobrir mais sobre este componente que mesmo possuindo uma estrutura amorfa, ser de difícil separação e quase sempre contendo resíduos dos seus solventes, possa renovar a química dos produtos com suas amplas propriedades.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALARCON, D.; VILLAFUERTE, C.; SABRERA, V.; HUERTA, A. Estudio probabilístico de métodos avanzados de análisis de curva de declinación para la estimación de reservas de petróleo durante el régimen de flujo transitorio. 2020.
- ALBUQUERQUE, M. E. P. Avaliação da utilização do processo de explosão a vapor como pré-tratamento para extração de lignina acetosolv do bagaço de cana-de-açúcar. 2016.
- ANDRADE, A. A. Redução do consumo de água na etapa de branqueamento da celulose via reutilização de efluentes industriais, 2006.
- AVELINO, F.; OLIVEIRA, D. R.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Poly(methyl methacrylate) films reinforced with coconut shell lignin fractions to enhance their UV-blocking, antioxidant and thermo-mechanical properties. 2019.
- BERNI, M. D. Fracionamento, uso e aplicação da lignina proveniente de resíduos florestais. Revista O Papel. 07/2016.
- BERRIMA *et al.* Adsorption of heavy metals on charcoal from lignin. 2016.
- BEZERRA, H. V. A. Lignina purificada na dieta de ruminantes: impacto no desempenho e saúde de ovinos. 2019.
- BRITISH PETROLEUM – Statitital Review of World Energy. [acesso 05 de abril de 2020]. Disponível em:  
<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/oil.html>
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: i. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. 1977.
- BUORO, R. M. Derivados de lignina e DNA como agentes modificadores no desenvolvimento de sensores volumétricos. 2014.
- CAMARGO, L. A. Estudo da produção de nanofibras de carbono por fiação por sopro em solução a partir de poliacrilonitrila e lignina. 2019.
- CARREIRO, M. R. M. Análise exergética e ambiental do processamento do licor negro gerado na fábricas de celulose e papel. 2009.
- CEMIN, A. Extração, caracterização e utilização da lignina de eucalyptus grandis na remoção do corante azul de metileno. 2019.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. 2004.

D ALMEIDA, M. L. O. Celulose e Papel., Vol 1 e 2 (Tecnologia de fabricação da pasta celulósica e tecnologia de fabricação de papel), Editado pelo ITP/SP, 1989.

DIAS, I. A. Determinação do teor de lignina em clones de eucalyptus sp. 2019.

FAOSTAT - Estatísticas da FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura. [acesso 20 de out 2019]. Disponível em:

<http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>

FARIAS, F. V. Lignina proveniente da produção de papel e celulose aplicada como floculante no tratamento de efluentes. 2017.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. EMBRAPA. 2011. [acesso em 20 de out 2019]. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/919344/1/DOC542011.pdf>

FAUZI, M.; MUBARIK, N. R.; JAYANEGARA, A. Screening of cellulose- and lignin-degrading fungi for improving nutritive quality of ruminant feed. 2018.

FERREIRA, E. S. Materiais leves renováveis de fibras celulósicas e lignocelulósicas. 2020.

FIEP – Federação das Indústrias do Estado do Paraná. Panorama setorial: indústria de celulose, papel, embalagens e artefatos de papel: Paraná 2016/ Federação das Indústrias do Estado do Paraná e Sindicato das Indústrias de Papel, Celulose e Pasta de Madeira para Papel, Papelão e de Artefatos de Papel e Papelão do Estado do Paraná. Curitiba: FIEP, 2016. [acesso em 06 de out 2019]. Disponível em: [http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-economicos/uploadAddress/papel\\_digital\[75083\].pdf](http://www.fiepr.org.br/para-sindicatos/estudos-economicos/uploadAddress/papel_digital[75083].pdf)

FU, K. *et al.* Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. Chemical Engineering Journal, [s.l.], v. 228, p.1074-1082, jul. 2013.

GOUVÊA, A. F. G. Produção de briquete a partir da adição de lignina Kraft com resíduo da indústria moveleira. 2012.

GUTIERREZ, M. Valor Econômico. Produção de celulose cresce 18,4% em fevereiro na comparação anual. 29/03/2018. [acesso em 10 de out 2019] Disponível em: <https://valor.globo.com/empresas/noticia/2018/03/29/producao-de-celulose-cresce-184-em-fevereiro-na-comparacao-anual.ghtml>

HERMETO, M. R., Estudo de substituição do cimento pela lignina em argamassa para revestimento. 2016.

- HORA, A. Panoramas setoriais do papel e celulose em 2030. BNDES. [acesso em 09 de out 2019]. Disponível em:  
[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14241/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Papel%20e%20celulose\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/14241/2/Panoramas%20Setoriais%202030%20-%20Papel%20e%20celulose_P.pdf)
- IBA – Indústria Brasileira de Árvores. [acessado em 01 de out 2019]. Disponível em:  
<https://iba.org/dados-estatisticos>
- ICHWAN, M.; SON, T. W. Study on organosolv pulping methods of oil palm biomass. 2011.
- JEN *et al.* Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries. 2014.
- JUNIOR, H. S., Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo, 2000.
- KNUDSEN, K. E. B. Carbohydrate and lignin contents of plant materials used in animal feeding. 1996.
- KOMURA, R. K. Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica. 2015.
- LEE, S. C.; YOO, E.; LEE, S. H.; WON, K. Preparation and Application of Light-Colored Lignin Nanoparticles for Broad-Spectrum Sunscreens. 2020.
- LEITE, B. G. S.; ARAÚJO, L. F. Desempenho de frangos de cortes suplementados com lignina na dieta. 2019.
- LUSTOSA, M. C. J. Industrialização, meio ambiente, inovação e competitividade. In: MAY H, Peter (Org.). Economia do Meio Ambiente: Teoria e Prática. 2. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010. Cap. 9
- MACEDO, A. R. P., MATTOS, R. L. G. A trajetória de crescimento dos principais produtores de papel e celulose – 1970/94. 1994. [acesso em 10 de out 2019]. Disponível em:  
[https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/5061/1/BS%2003%20%20A%20trajetoria%20de%20crescimento%20dos%20principais%20produtores%20brasileiros%20de%20papel%20e%20celulose\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/5061/1/BS%2003%20%20A%20trajetoria%20de%20crescimento%20dos%20principais%20produtores%20brasileiros%20de%20papel%20e%20celulose_P.pdf)
- MARCELINO, T. O. A. C. Modelagem e simulação da etapa de caustificação do processo Kraft de extração de celulose. 2019.
- MARCONDES, C. J. Biorrefinaria para produção de furfural, lignina e etanol através da polpação soda com pré-hidrólise da madeira de eucalipto urograndis. 2019.
- MEDEIROS, S. R.; MARINO, C. T. Valor nutricional dos alimentos na nutrição de ruminantes e sua determinação. 2002. [acesso em 12 de out 2019]. Disponível em:

<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/120079/1/Nutricao-Animal-CAPITULO-01.pdf>

MME – Ministério de Minas e Energia. Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados. 2018. [acesso em 10 de out 2019] Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+4\\_Vpublicacao.pdf/f48424df-30ef-464e-ac90-e30d97f41936](http://www.mme.gov.br/documents/10584/105176754/PRODUTO+4_Vpublicacao.pdf/f48424df-30ef-464e-ac90-e30d97f41936)

MOHTAR, S. S.; BUSU, T. N. Z. T M.; NOOR, A. M. M.; SHAARI, N.; MAT, H. An ionic liquid treatment and fractionation of cellulose, hemicellulose and lignin from oil palm empty fruit bunch. 2017.

MUNIZ, D.H.F.; OLIVEIRA-FILHO, E.C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. 2006.

NADIF, A.; HUNKELER, D., KÄUPER, P. Sulfur-free lignins from alkaline pulping tested in mortar for use as mortar additives. 2001.

NAVARRO, R. M. S., Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes, 2004.

OGATA, B. H. Caracterização das frações celulose, hemocelulose, lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. 2013.

OLIVEIRA, C. P. M. et al. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. 2017.

OLIVEIRA, B. C. Complexidade em Biorrefinarias. 2016.

OLIVEIRA, C. P. M.; PIMENTA, G. H. A.; SILVA, R. S.; RAMOS, M. M. M.; FONSECA, Y. A. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. Revista Interdisciplinar da PUC Minas no Barreiro, 2017.

OLIVEIRA, R. A. Estudo de secagem em dois tipos de secadores: avaliação dos parâmetros operacionais e comportamento do material seco. 2009.

PAOLI, M. A.; WALDMAN, W. R. Bio-based additives for thermoplastics. 2019.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. 1993.

Projeto Interdisciplinar. História do papel. 2012. [acesso em 13 de out 2019]. Disponível em: <http://projetointerdisciplinar1b.blogspot.com/2012/10/historia-do-papel.html>

QIAN, J.; QIU, X.; Zhu, S. Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens. 2014.

RAJAMMA, R.; MODOLO, R. C.; BALL, R. J.; LABRINCHA, J.; FERREIRA, V. M.; ALLAN, G. Lignin in lime for water repellents mortars. 2010. In: APFAC, 3rd Congress Portugues de Argamassas de Construção, 2018.

RODRIGUES, J. S. Síntese e caracterização de hidrogel para processo de fracionamento da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar. 2019.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Lignin as a UV light blocker - A review. 2020.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. 2001.

SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, concentração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 2008.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L., GONÇALVES, R., A indústria petroquímica no próximo século: Como substituir o petróleo como matéria-prima? Química Nova, vol. 24, no. 2, 247-251, 2001.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A. Indústrias de processos químicos, 4a. ed Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1980. Cap. 10 e 33.

SHULGA, G.; REKNER, F; VARSLAVAN, J. SW—Soil and water: Lignin-based interpolymer complexes as a novel adhesive for protection against erosion of sandy soil. 2001.

SILVA D. ; CASANATTO A. ; OSSUNA M. ; FLEMING, R. Influência da lignina em argamassa típica de revestimento. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 2015, Bonito-MS. IBRACON, 2015.

SILVA S. S.; CARVALHO, R. R; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e caracterização de xilanas de sabugos de milho. 1998.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. J. Fibras de carbono a partir da lignina: uma revisão da literatura. 2015.

SOUZA, D. T.; SCHULTZ, E. L.; DAMASO, M. C. T. Potencial da Indústria de papel e celulose no contexto de biorrefinaria. Agroenergia em Revista. 2015. [acesso em 02 de maio de 2020]. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/145181/1/AgroenergiaEmRevista-ed09-60-65-2015.pdf>

STORA ENSO. [acesso em 27 de maio 2020]. Disponível em: <https://www.storaenso.com/en/newsroom/regulatory-and-investor-releases/2019/7/storaenso-invests-in-producing-bio-based-carbon-materials-for-energy-storage/>



SUZANO PAPEL E CELULOSE. [acesso em 05 de out 2019]. Disponível em: <http://www.suzano.com.br/suzano/>

TECNICELPA, RENOVA. Introdução aos processos de produção de celulose e papel. [acesso em 21 de out 2019]. Disponível em: <https://www.tecnicelpa.com/>

TEIXEIRA, M. B. D.; OLIVEIRA, R. A.; GATTI, T. H., SUAREZ, P. A. Z. O papel: uma breve revisão histórica, descrição da tecnologia industrial de produção e experimentos para obtenção de folhas artesanais, 2017.

TREVISAN, H. Extração de lignina do capim elefante para a produção de nanopartículas de lignina. 2019.

UPM Biochemicals [acesso em 18 de mai 2020]. Disponível em: <https://www.upm.com/>

VALENÇA, A. C. V., MATTOS, R. L. G. A reestruturação do setor de papel e celulose. 1999. [acesso em 10 de out 2019]. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3102/2/BS%2010%20A%20Reestruturação%20do%20Setor%20de%20Papel%20e%20Celulose\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3102/2/BS%2010%20A%20Reestruturação%20do%20Setor%20de%20Papel%20e%20Celulose_P.pdf)

REE, R. V.; ANNEVELINK, B. Status Report Biorefinery 2007. Agrotechnology and Food Sciences Group, 2007.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial application of technical lignins. 2011.

ZHANG *et al.* Renewable and flexible UV-blocking film from poly(butylene succinate) and lignina. 2019.