

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE
RECURSOS RENOVÁVEIS

VITOR HUGO DE LIMA

**FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT E APLICAÇÃO EM DIFERENTES
SEGMENTOS: DESENVOLVIMENTO DE ADITIVO COM PROPRIEDADES
DE BARREIRA E HIDROGÉIS PARA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Sorocaba

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PLANEJAMENTO E USO DE
RECURSOS RENOVÁVEIS

VITOR HUGO DE LIMA

**FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT E APLICAÇÃO EM DIFERENTES
SEGMENTOS: DESENVOLVIMENTO DE ADITIVO COM PROPRIEDADES
DE BARREIRA E HIDROGÉIS PARA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Sorocaba

2023

Lima, Vitor Hugo de

Fracionamento da lignina Kraft e aplicação em diferentes segmentos:: Desenvolvimento de aditivo com propriedades de barreira e hidrogéis para remoção de metais potencialmente tóxicos / Vitor Hugo de Lima -- 2023.
157f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Roberto Botaro

Banca Examinadora: Bruno Dufau Mattos, Joice

Jaqueline Kaschuk, Valdeir Arantes, Leonardo Fernandes Fraceto

Bibliografia

1. Fracionamento da lignina . 2. Aditivo de barreira. 3. Hidrogel para adsorção. I. Lima, Vitor Hugo de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Vitor Hugo de Lima, realizada em 24/11/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro (UFSCar)

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto (UNESP)

Prof. Dr. Valdeir Arantes (USP)

Prof. Dr. Bruno Dufau Mattos (AU)

Profa. Dra. Joice Jaqueline Kaschuk (WUR)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento e Uso de Recursos Renováveis.

Aos que construíram e compartilharam meu caminho até aqui, em dias alegres e dias tristes, em cada memória que nos conecta.
Dedico este momento à minha família e meus professores.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente aos que me conduziram até aqui, muitas vezes abdicando de momentos e sonhos para que os meus não se apagassem. Aos meus pais.

A minha esposa, Amanda, que esteve ao meu lado desde o início, me trouxe além de incentivo, segurança e confiança para sempre acreditar em mim e em nós como família. Juntos estamos construindo caminhos para os nossos “pequenos”. Obrigado por cada momento. E quando percebo o quão vocês estão crescendo, cada um na sua individualidade e personalidade, trazendo a certeza de que o bem mais valioso é o nosso tempo de partilha. Leonel e Daniel por cada momento ao lado de vocês, que me mostram que o sorriso é a única língua que todos entendem.

Aos meus amigos que compartilham entre bancadas e experimentos, momentos que são eternos. Karina e o pequeno José, Roberta e Alice que em breve estará conosco, Jéssica, Joelen, Thaís, Ariane, Diego Aleixo, Diego Racero, João, Maria Cecília, Marcus, Samir, Henrique, Luísa, Andrés e muitos outros tantos ao longo desses anos de UFSCar que fizeram de cada momento uma memória. Somos também família, quem define é o cuidado.

Aos amigos que tornaram Vancouver ainda mais especial, Joice, Elisa, Fernanda, Eupídio, Anderson, Camila, Mariana, Hugo, Alexandre, Flávia e Leonardo, vocês são as melhores lembranças que trouxe comigo. E aos que estavam do outro lado do Canadá, mas sempre por perto, Carol e Hugo Amorim. Agradeço aos meus professores ao longo desses 10 anos de UFSCar, em especial ao meu orientador Prof, Vagner Botaro, por toda amizade, confiança e compartilhamento do conhecimento nesse período. Aos professores Fábio Yamaji e Franciane de Pádua responsáveis pela coordenação do PPGPUR e fundamentais para meu ingresso ao programa. Ao Prof. Junior, pela amizade, incentivo e parceria de sempre. Ao meu supervisor na UBC, Dr. Orlando Rojas, por toda disponibilidade e atenção dedicada nesse período que estive sob sua orientação. Aos meus companheiros do BiCMat Group, do laboratório PPC-308 e do “*Lignin Valorization Group*” em especial Jingquian Chen e Oliver Musl.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e a Suzano S/A pela parceria no Programa DAI/CNPq concedendo todo suporte técnico e material para pesquisa.

A todos que fazem parte da conclusão dessa etapa, somos um de hoje e pra sempre. Meus sinceros agradecimentos a cada um de vocês.

*“Onde o milagre jaz, só prova a urgência de livros
perante o estrago que um sabre faz”*

Leandro Roque de Oliveira

PREÂMBULO

Esta tese de doutorado está inserida no Programa Doutorado Acadêmico para Inovação DAI/CNPq, sob a chamada de número 23/2018 e número de processo 142088/2019-6. A seguir estão descritas as publicações referentes ao período de doutorado em parceria com outras instituições e pesquisas vinculadas aos respectivos autores.

Artigos em periódicos:

1. Jéssica S. Rodrigues, Vitor Lima, Luísa C. P. Araújo, and Vagner R. Botaro, Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2021 60 (30), 10863-10881 DOI: 10.1021/acs.iecr.1c01704
2. Mendes, S.F., Rodrigues, J.S., de Lima, V.H. et al. Forward Black Liquor Acid Precipitation: Lignin Fractionation by Ultrafiltration. *Appl Biochem Biotechnol* 193, 3079–3097 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12010-021-03580-2>
3. Roberta Ranielle Matos de Freitas, Karina Palmizani do Carmo, Jéssica de Souza Rodrigues, Vitor Hugo de Lima, Joelen Osmari da Silva & Vagner Roberto Botaro (2021) Influence of alkaline treatment on sisal fiber applied as reinforcement agent in composites of corn starch and cellulose acetate matrices, *Plastics, Rubber and Composites*, 50:1, 9-17, DOI: 10.1080/14658011.2020.1816119
4. Luísa Carvalho Pereira Araújo, Fábio Minoru Yamaji, Vitor Hugo Lima, Vagner Roberto Botaro, Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value, *Bioresource Technology*, Volume 314, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>
5. Rodrigues, J. S.; Carmo, K. P.; Freitas, R. R. M.; Silva, J. O.; Lima, V.; Botaro, V. R., Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolúvel Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar, *Rev. Virtual Quim.*, 2020, 12 (4), 00-00. <https://rvq-sub.sbq.org.br/index.php/rvq/article/view/3213>
6. Talabi, S. I.; Luz, A. P.; Pandofelli, V. C.; Lima, V.; Botaro, V. R.; Lucas, A. A. Graphitization of lignina-phenol-formaldehyde resins. *Materials Research*. 2020, v. 23, n. 2. doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0686

Capítulos de livros:

1. FREITAS, R. R. M.; CARMO, K. P.; LIMA, V. H. HIDROGÉIS DERIVADOS DE AMIDO. In: Vagner Roberto Botaro; Jéssica de Souza Rodrigues. (Org.). Hidrogéis derivados de polímeros naturais: desenvolvimento e aplicações. 1ed.São Carlos: EdUFSCar-Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2021, v. 1, p. 70-86.

2. CARMO, K. P.; LIMA, V.; FREITAS, R. R. M. HIDROGÉIS PARA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E CORANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS. In: Vagner Roberto Botaro; Jéssica de Souza Rodrigues. (Org.). Hidrogéis derivados de polímeros naturais: desenvolvimento e aplicações. 1ed.São Carlos: EdUFSCar-Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2021, v. 1, p. 197-214.

3. Maia, Thiago H. S.; Calazans, Marília; LIMA, V.; Moreira, FrancysK. V.; de Almeida Lucas, Alessandra. Role of Cellulose Nanofibrils in Polymer Nanocomposites. In: Jin Huang; Alain Dufresne; Ning Lin. (Org.). Nanocellulose. 1ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019, v. 1, p. 251-276.

4. LIMA, V.; O. SILVA, JOELEN. Celulose e algumas de suas aplicações atuais. In: Vagner Roberto Botaro, Jéssica Rodrigues. (Org.). A Desconstrução dos Tecidos Vegetais e Possibilidades Atuais de Produção de Novos Materiais. 1ed.Goiânia: Espaço Acadêmico, 2019, v., p. 6-19.

RESUMO

Este trabalho elucidou a importância do processo de fracionamento da lignina Kraft (LK) para obtenção de frações menos polidispersas visando sua aplicação no desenvolvimento de novos materiais. Foram obtidas duas frações, em pH 7,5 (LK75) e pH 4,5 (LK45), a partir de LK utilizando o método de fracionamento por precipitação via variação do gradiente ácido do meio aquoso. O processo foi eficiente na separação das frações, que apresentaram propriedades e características distintas quando investigadas através das técnicas de cromatografia de permeação em gel (GEL), propriedades térmicas via análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopias na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ressonância magnética nuclear ^{31}P (RMN); morfologia via microscopia eletrônica de varredura (MEV). As frações foram aplicadas no desenvolvimento de um aditivo com propriedades de barreira, e hidrogéis para remoção de metais potencialmente tóxicos em meio aquoso. Para formulação de um aditivo de barreira, as frações de lignina foram combinadas com amido para preparo de uma solução filmogênica que posteriormente foi aplicada via técnica de tape casting para obtenção de filmes finos e caracterização estrutural, morfológica, mecânica, térmica e de permeação de vapor de água. Os hidrogéis foram produzidos a partir da reticulação de lignina com amido utilizando ácido etilendiamino tetra-acético (EDTA) como matéria-prima na produção do agente reticulante e trietilamina como catalisador. O desenvolvimento destes materiais utilizando frações de lignina se mostrou promissor de acordo com os resultados obtidos. A fração LK45 desempenhou melhor propriedade de barreira em relação à LK75 e LK, entretanto propriedades térmicas e mecânicas inferiores. LK75 apresentou melhores propriedades de entumescimento e capacidade de adsorção de metais como cobre (Cu) e mercúrio (Hg) quando dispersos em meio aquoso a partir de sais de enxofre (S) como sulfato de cobre (CuSO_4) e sulfato de mercúrio (HgSO_4). Os resultados obtidos para estes novos materiais fortalecem as expectativas positivas quanto ao uso da lignina como matéria-prima de materiais de maior valor agregado e com potencial de substituição de produtos oriundos do uso de materiais de fonte não renovável.

Palavras-chave: Lignina, fontes renováveis, propriedades de barreira, hidrogéis

ABSTRACT

This study elucidates the significance of the Kraft lignin (KL) fractionation process to obtain less polydisperse fractions for application in the development of novel materials or integration of lignin fractions into the processing of everyday materials. Two fractions, at pH 7.5 (KL75) and pH 4.5 (KL45), were obtained from KL using the fractionation method via acid gradient precipitation from the aqueous medium. The process efficiently separated the fractions, which exhibited distinct properties and characteristics when investigated through techniques such as gel permeation chromatography (GPC), thermal properties via thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR); morphology was analyzed through scanning electron microscopy (SEM). The fractions were employed in the development of an additive with barrier properties and hydrogels for the removal of potentially toxic metals in aqueous environments. For the formulation of a barrier additive, lignin fractions were combined with starch to prepare a film-forming solution, which was subsequently applied using the tape casting technique to produce thin films. The structural, morphological, mechanical, thermal, and water vapor permeation characteristics of the films were characterized. Hydrogels were produced through the crosslinking of lignin with starch using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as the crosslinking agent and triethylamine as a catalyst. The development of these materials using lignin fractions proved promising based on the obtained results. The KL45 fraction exhibited superior barrier properties compared to KL75 and KL, albeit with inferior thermal and mechanical properties. KL75 demonstrated enhanced swelling properties and adsorption capacity for metals such as copper (Cu) and mercury (Hg) when dispersed in an aqueous medium from sulfur salts (S) such as copper sulfate (CuSO_4) and mercury sulfate (HgSO_4). The results obtained for these novel materials reinforce positive expectations regarding the use of lignin as a raw material for higher value-added materials with the potential to replace products derived from non-renewable sources.

Keywords: Lignin, renewable sources, barrier properties, hydrogels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquematização da lignina (A) ligações características; (B) os álcoois propulsores.

Figura 2 - Ilustração do fracionamento sequencial com solventes orgânicos

Figura 3 - Cromatografia por permeação em gel (GPC) em escala preparativa

Figura 4 – Imagem representativa do fracionamento de lignina por ultrafiltração

Figura 5 - Imagem representativa da precipitação de frações de lignina via variação do gradiente ácido.

Figura 6. Processo de fracionamento da lignina Kraft via variação do pH.

Figura 7. Curvas de eluição GPC: distribuição da massa molar da LK e frações obtidas por variação do gradiente ácido.

Figura 8. Espectros de FTIR, (A) Ocorrência de picos para as 3 amostras de lignina; (B) Ocorrência de picos em amostras distintas.

Figura 9. Espectros de ^{31}P RMN das amostras de lignina.

Figura 10. Micrografias das amostras de lignina: LK em (A) 500x, (D)1000x e (G) 4000x; LK75 em (B) 500x, (E) 1000x e (H) 4000x; LK45 em (C) 500x, (F) 1000x e (I) 4000x.

Figura 11. Curvas DTG e TG para LK, LK75 e LK45 em atmosfera de N_2 .

Figura 12. Curvas DSC para LK, LK75 e LK45

Figura 13. Lâmina *Doctor Blade*, (A) Vista frontal; (B) Vista superior.

Figura 14. Filmes obtidos via *Tape Casting*, (A) AM, (B) LK, (C) LK75 e (D) LK45.

Figura 15. Ilustração do método respirométrico de Bartha.

Figura 16. Filmes para biodegradação pelo método respirométrico de Bartha; (A) Filmes de amido, (B) Amido + LK75 e (C) Amido + LK45.

Figura 17. Incubação do filme AM/LK75 no respirômetro de Bartha para biodegradação.

Figura 18. Espectros de FTIR para amostras dos filmes de amido e amido com lignina.

Figura 19. Micrografias da superfície dos filmes; (A) LK 200 μm , LK75 200 μm , (C) LK45 200 μm , (D) LK 50 μm , (E) LK75 50 μm e (F) LK45 50 μm .

Figura 20. Micrografias de EDS para os filmes de LK, LK75 e LK45. (A) LK 600 μm , (B) LK75 600 μm e (C) LK45 600 μm .

Figura 21. Curvas de DSC para os filmes de amido de com Kraft (LK), e os filmes de amido com as frações obtidas com pH 7,5 (LK75) e pH 4,5 (LK45).

Figura 22. Curvas tensão x deformação para os filmes de AM, LK, LK75 e LK45.

Figura 23. Gráfico da produção de CO₂ pelo tempo de biodegradação dos filmes AM, LK45 e LK75.

Figura 24. Telas de polietileno após o ensaio indicando a degradação total dos filmes, (A) AM, (B) LK75 e (C) LK45 após um período de 252 dias de biodegradação.

Figura 25. Espectros de FTIR para as amostras antes (0 h) e depois (480 h) da exposição à luz UV-C, para o experimento de envelhecimento acelerado das amostras - Controle, (A), LK (B), LK75 (C) e LK45 (D).

Figura 26. Imagens da análise de molhabilidade para LK, LK75 e LK45 coletadas ao longo de 60 segundos.

Figura 27. Resultados do ensaio de propriedades de barreira: (A) WVTR e (B) Variação da massa na célula úmida.

Figura 28. Transição de aspecto devido ao processo de reticulação, (A) anterior à adição de trietilamina e (B) após a adição.

Figura 29. Soluções aquosas de HgSO₄; (A) 0,30 g/L; (B) 0,15 g/L e (C) 0,13 g/L.

Figura 30. (A) Espectros para as diferentes concentrações de HgSO₄ e (B) Curva de calibração e linha de tendência.

Figura 31. Regiões de absorção para UV-Vis dos espectros de HgSO₄ [0,30 g/L] e HGLK/75/45.

Figura 32. Entumescimento das diferentes granulometrias de HGLK, (A) > 20 mesh; (B) mesh 40 e (C) mesh 60.

Figura 33. Aglomerado de partículas entumescido por 1 hora.

Figura 34. Espectros de FTIR dos hidrogéis sintetizados com lignina Kraft (HG LK), e as frações precipitadas em pH 7,5 (HG 75) e 4,5 (HG 45).

Figura 35. Micrografias da superfície dos hidrogéis em diferentes magnificações: HGLK (A) 60x e (D) 500x; HG75 (B) 60x e (E) 500x; HG45 (C) 60x e (F) 500x.

Figura 36. Micrografias dos hidrogéis após processo de adsorção de Hg²⁺.

Figura 37. Espectros UV-Vis para os intervalos de coleta de amostras e água residual pós-período de adsorção.

Figura 38. Micrografias analisadas via EDS e gráfico de intensidade atribuída ao elemento detectado para Cu²⁺ em (A) e (A1), e para Hg²⁺ em (B) e (B1).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa molar e polidispersividade relacionada com a solubilidade de ligninas, de naturezas e técnicas diferentes, fracionadas em determinados solventes orgânicos.....45

Tabela 2. DES aplicados na remoção de lignina de diferentes fontes vegetais.

Tabela 3 – Massa molar média entre diferentes fontes de lignina de acordo com a variação do pH e ácido utilizado.

Tabela 4. Rendimento das frações de lignina Kraft após precipitação.

Tabela 5. Dados resultantes da análise de GPC para as frações de lignina.

Tabela 6. Atribuição aos números de onda para FTIR para as amostras de LK, LK75 e LK45.

Tabela 7. Valores em mmol/g para ^{31}P RMN das amostras de lignina.

Tabela 8. Massa (g) das amostras dos filmes para biodegradação.

Tabela 9. Valores de WVTR médio, WVP e espessura dos filmes LK, LK75 e KJ45.

Tabela 10. Valores de massa inicial (m_0), massa final (m_f) e percentual de entumescimento ($E\%$) para amostras de hidrogel.

Tabela 11. Novo ciclo de entumescimento para o período de 24 horas.

Tabela 12. Percentual de detecção dos elementos carbono (C), oxigênio (O), mercúrio (Hg) e intensidade de pico (cps/eV) para as amostras de hidrogéis.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: REFERENCIAL TEÓRICO	18
1. INTRODUÇÃO GERAL	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 LIGNINA E MÉTODOS DE FRACIONAMENTO.....	22
2.1.1 Fracionamento Sequencial em Solventes Orgânicos	24
2.1.1.1 Solventes Orgânicos.....	26
2.1.1.2 Solventes Eutéticos Profundos – DES (Deep Eutetic Solvent).....	30
2.1.2 Fracionamento por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	33
2.1.3 Fracionamento por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	36
2.1.4 Fracionamento por Ultrafiltração	38
2.1.5 Fracionamento por Precipitação via Variação do Gradiente Ácido	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

CAPÍTULO 2: FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT	61
1. INTRODUÇÃO	63
2. MATERIAL E MÉTODOS	64
2.1 FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT.....	64
2.1.1 Secagem Via Spray Dryer	65
2.2 CARACTERIZAÇÃO.....	65
2.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	65
2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	66
2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 31P	66
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	68
2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.1 RENDIMENTO DA LIGNINA FRACIONADA.....	69
3.2 CROMATOLOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (GPC).....	71
3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	72

3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 31P (RMN).....	77
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	79
3.6 ANÁLISE TÉRMICA.....	80
3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	82
4. CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

CAPÍTULO 3: ADITIVO DE BARREIRA A BASE DE AMIDO E LIGNINA PARA FILMES PLÁSTICOS FLEXÍVEIS.....93

1. INTRODUÇÃO.....	95
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	97
2.1 FILMES AMIDO-LIGNINA.....	97
2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	99
2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).....	99
2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	100
2.5 ENSAIO MECÂNICO	100
2.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.....	101
2.7 FOTODEGRADAÇÃO.....	106
2.8 ÂNGULO DE CONTATO.....	106
2.9 PROPRIEDADES DE BARREIRA.....	107
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
3.1 FILMES AMIDO E LIGNINA.....	108
3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	108
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS).....	110
3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	112
3.5 ENSAIO MECÂNICO.....	114
3.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.....	115
3.7 FOTODEGRADAÇÃO.....	118
3.8 ÂNGULO DE CONTATO.....	119
3.9 PROPRIEDADES DE BARREIRA	121

4.CONCLUSÃO	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

CAPÍTULO 4: HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO E LIGNINA PARA A REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM MEIO AQUOSO.....131

1.INTRODUÇÃO.....133

2. MATERIAL E MÉTODO.....134

2.1 SÍNTESE E ENTUMECIMENTO DO HIDROGEL.....134

2.1.1 Síntese do ácido etilenodiamino tetra-acético dianidrido (EDTAD)..134

2.1.2 Síntese hidrogel amido-lignina (HGLK).....135

2.1.3 Entumecimento de HGLK/75/45.....137

2.1.4 Adsorção de íons de mercúrio (Hg^{2+}).....137

2.2 ESPETROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....139

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....139

2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS).....139

2.5 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)....142

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....142

3.1 ENTUMECIMENTO E ADSORÇÃO DE ÍONS DE MAERCÚRIO (Hg^{2+})....142

3.2 ESPETROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....145

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....147

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS).....149

3.5 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)....150

4. CONCLUSÃO.....152

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....154

CONCLUSÕES FINAIS.....157

CAPÍTULO 1
REFERENCIAL TEÓRICO

1. INTRODUÇÃO GERAL

A transição para a economia circular requer além da conscientização, também o desenvolvimento de toda a sociedade para o consumo sustentável de acordo com princípios fundamentais da bioeconomia, como, valorização de resíduos e subprodutos, redução no descarte de materiais, reciclagem e reutilização de materiais, além da redução da dependência energética de origem fóssil. Este último sendo um dos principais para consolidação da economia circular como principal alternativa para substituir os recursos fósseis por recursos lignocelulósicos de várias fontes primárias (origem botânica) e secundárias (pós processamento) ^{1,2}. Os processos atuais empregados em biomassa normalmente são pré-tratamentos para separação da biomassa lignocelulósica em seus componentes principais, como celulose, hemicelulose e lignina. O isolamento e fracionamento da lignina têm sido objetivo de intensas atividades de pesquisa, porém, ainda não se pode afirmar que exista um método industrialmente consolidado. Espera-se deste processo a capacidade de não apenas extrair com eficiência a lignina da biomassa lignocelulósica, mas também de gerar uma fração de lignina de alta pureza e qualidade para aplicações distintas, além de garantir e reprodutibilidade deste processo ²⁻⁴.

O conceito de biorrefinarias aplicadas às indústrias de base tem se mostrado cada vez mais importante e atual, devido a possibilidade de extrair valor de resíduos orgânicos. A utilização apenas da celulose para fins comerciais, como o mais importante componente presente nos tecidos vegetais, tem se mostrado cada vez mais ultrapassado nas indústrias de celulose e papel ⁵. Botaro & Rodrigues ⁶, Ma *et al.*⁷, Moreno *et al.* ⁸ e Vandebossche *et al.* ⁹ apresentaram um copilado de investigações recentes que descrevem a desconstrução dos tecidos vegetais. O foco principal está voltado ao aproveitamento e obtenção de novos com maior valor agregado.

A separação dos principais constituintes derivados do processo de desconstrução da biomassa lignocelulósica tem sido um problema a ser superado. Existem inúmeras possibilidades, no contexto das biorrefinarias, entre elas: a produção de etanol de segunda geração, de compostos aromáticos derivados de lignina, de novos polímeros de base biológica, entre outros ^{10,11}. A despolimerização de lignina em monômeros fenólicos para a geração de produtos de maior valor agregado foi recentemente descrita por Chen *et al.*¹²,

Schutyser *et al.* ¹³ e Wang *et al.* ¹⁴. Neste contexto, a percepção do aproveitamento da lignina por outras vias de conversão proporciona não só a geração de energia e calor, como também a geração de insumos químicos com potencial de substituição aos derivados do petróleo ¹⁵⁻¹⁸.

A lignina é a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica, encontrados no meio ambiente ^{17,19}. Frequentemente utilizada como combustível, mediante queima, na indústria de produção de papel e celulose. O amplo uso de lignina como combustível ocorre em razão de sua estrutura heterogênea e extremamente complexa ^{17,20}. Porém, sua aplicação no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado é limitada, devido às propriedades indesejáveis como: estrutura amorfa, baixa solubilidade em solventes orgânicos e ampla distribuição de frações com diferentes massas molares ^{17,21}.

WANG *et al.* relataram que a síntese de polímeros aromáticos a partir de derivados de lignina é de grande interesse, devido aos compostos aromáticos serem intermediários essenciais na fabricação de polímeros. Conhecidamente, a lignina é a mais importante macromolécula tipicamente constituída de unidades fenilpropânicas. As técnicas de fracionamento da lignina têm mostrado que é possível obter uma variedade de frações de diferentes massas molares. Essas frações normalmente apresentam diferentes solubilidades em solventes orgânicos típicos, além de apresentarem diferentes teores de fenóis livres ou mesmo metoxilas, dependendo da fonte vegetal. ^{17,23-26}. As superações necessárias para o desenvolvimento de tecnologias capazes de disponibilizar o aromático natural mais abundante do mundo são citadas por WANG *et al.* ²². Dentre os desafios encontrados, o principal é o fracionamento da macromolécula de lignina, estudos vigentes propõem uma forma de fracionar essa macromolécula para se obter frações mais homogêneas e menos complexas. Os métodos mais promissores de fracionamento são: sucessivo em solventes orgânicos ^{11,27}, cromatografia de permeação em gel (GPC) ^{6,28,29}, ultrafiltração ^{30,31} e por precipitação via variação de gradiente ácido ^{3,32-34}.

A escolha de um método particular de fracionamento depende basicamente do objetivo que deseja ser alcançado. O número de frações, a polidispersividade delas, as condições e possibilidades econômicas são fatores consideráveis para determinação do método a ser empregado. Alguns métodos

de fracionamento, como a cromatografia de permeação em gel, são capazes de produzir frações extremamente monodispersas em detrimento dos baixos rendimentos, os custos altos (requerer colunas específicas de empacotamento) e o longo tempo geralmente envolvido no processo de fracionamento ^{6,28,29}.

Outro método, como o fracionamento sucessivo por solventes, pode fornecer grandes quantidades de amostra, sendo rápido e barato. Porém um fator limitante dessa técnica é a alta polidispersividade apresentada pelas frações de lignina, quando comparado com o fracionamento por GPC em escala preparativa ^{11,27}. Ainda, o método por precipitação via variação do gradiente ácido é um dos métodos mais simples de fracionamento, consistindo em precipitar diferentes frações de lignina por meio da diminuição gradativa do pH de uma solução alcalina onde a lignina esteja solubilizada. No entanto, este método pode ocasionar a formação de coloides durante a precipitação, complicando o processo de filtração e separação, resultando em pureza relativamente baixa da fração de lignina obtida. Pelo método de fracionamento por ultrafiltração é possível um maior controle da massa molar das frações de lignina pelo “*cut-off*” da membrana, combinado com o baixo custo e baixo consumo de energia, porém apresenta um tempo limitado de vida útil associado a incrustações na membrana ^{30,31,35,36}. Esses métodos são também muitas vezes limitados pelo baixo rendimento em massa das frações obtidas. Nesse sentido, muitas vezes se faz necessário combinar algumas técnicas de fracionamento (que devem ser extraordinariamente reprodutivas) a fim de se obter frações em quantidades significativas e de acordo com o objetivo desejado.

O desenvolvimento e a implementação de biorrefinarias pode abrir uma ampla gama de possibilidades para mudar o gerenciamento de resíduos visando a sustentabilidade. É um dos principais desafios encontrados para impulsionar esse potencial é a fracionamento de lignina.

Inúmeros artigos de revisão focam na valorização da lignina como matéria-prima para produção de insumos de maior valor agregado, porém um foco limitado foi dado aos métodos de fracionamento da macromolécula de lignina. Este capítulo pretende dar uma visão geral das tecnologias existentes para o fracionamento da macromolécula de lignina, descrevendo as estratégias, os avanços e limitações de cada abordagem.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 LIGNINA E MÉTODOS DE FRACIONAMENTO

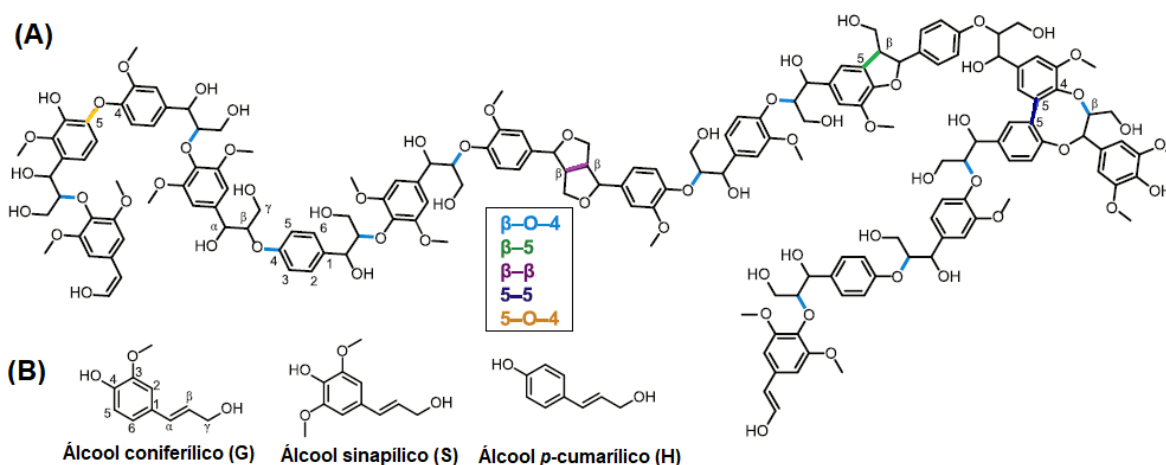
A lignina é o segundo polímero mais abundante no meio ambiente; também é um componente essencial nos tecidos vegetais, integrado à parede vegetal ao lado da celulose e da hemicelulose, proporcionando alta resistência mecânica e resistência aos caules das plantas. Nas fibras lignocelulósicas, a proporção de lignina pode variar de 10% a 25%, de celulose de 40% a 50% e de hemicelulose de 20% a 30%, onde a fonte vegetal tem um papel fundamental sobre as características estruturais da lignina. Neste sentido, a presença de maiores ou menores proporções de unidades fenólicas livres, metoxilas e grupos hidroxilas na cadeia lateral podem ter consequências importantes sobre o processo de separação das frações de lignina.^{37,38}

Sua síntese ocorre através do acoplamento oxidativo de 4-hidrofenilpropanóides. Esse processo de polimerização radical pode ocorrer ao longo do desenvolvimento ou iniciado por fatores ambientais, como condições de estresse. Dessa forma, as estruturas e propriedades físico-químicas da lignina estão relacionadas à taxonomia das plantas. A lignina de madeira macia, por exemplo, contém mais álcool coniferílico monolignol, a lignina de madeira dura apresenta uma mistura de álcool coniferílico e monolignol de álcool sinapílico, enquanto a lignina de gramíneas apresenta uma mistura de todas as três unidades aromáticas (álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico)³⁹.

A produção global anual de lignina nas indústrias de papel e celulose é de aproximadamente 50 milhões de toneladas, das quais apenas 2% são utilizadas para produtos derivados da lignina⁴⁰. Frequentemente utilizada como combustível, por queima, na indústria de papel e celulose. A ampla utilização da lignina como combustível ocorre devido à sua estrutura heterogênea e extremamente complexa^{41,42}. Entretanto, a lignina é a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica encontrados no meio ambiente⁴⁰.

A figura 1 apresenta em (A) uma ilustração da molécula de lignina e suas ligações características e em (B) os álcoois propulsores para formação de sua estrutura.

Figura 1. Esquematisação da lignina (A) ligações características; (B) os álcoois propulsores.



Adaptado de Bertella, 2020

O tamanho do mercado de lignina e produtos relacionados tem aumentado, com uma taxa média de crescimento anual de 2,28%, com valores correspondentes a US\$ 599 milhões em 2014 e deverá atingir US\$ 704 milhões nos próximos anos ⁴³. Essa expectativa de crescimento coloca a lignina como uma fonte promissora de matéria-prima de alto valor agregado para o setor industrial na produção de produtos químicos e possível escalabilidade comercial, tornando-se assim uma alternativa para avanços na economia circular ^{38,40,43}. Sua aplicação no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado é limitada devido a propriedades indesejáveis, como baixa solubilidade em água, ampla distribuição de frações com diferentes massas molares e estrutura heterogênea. Tais propriedades ocorrem devido aos diferentes processos de extração e subsequentes condições operacionais (pH, temperatura e diferentes solventes) utilizados nas fábricas de celulose e papel. Por exemplo, uma lignina Kraft é altamente condensada (ligações C-C), enquanto uma lignina termomecânica ainda contém ligações lábeis (éter beta-O-4-arílico).

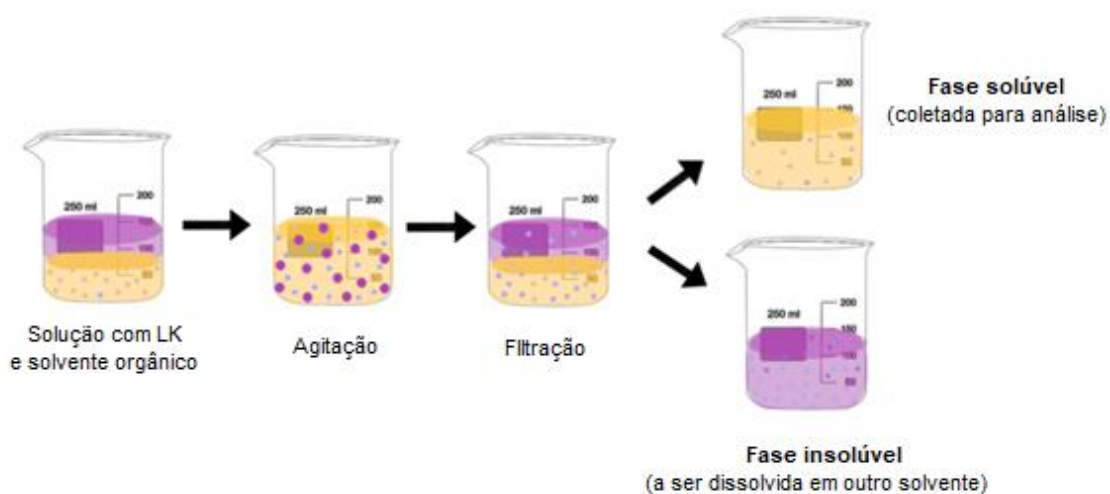
De acordo com a literatura, a lignina pode ser extraída de uma ampla gama de recursos de biomassa vegetal, denominados: madeira dura, madeira macia e gramíneas. A diferença no teor de lignina é resultado das vias exclusivas de sua síntese durante o desenvolvimento da planta.

2.1.1 Fracionamento Sequencial em Solventes Orgânicos

O uso de solventes orgânicos é um dos métodos mais relatados na literatura para o fracionamento de lignina derivada de diferentes fontes, e tem sido demonstrado que a extração sequencial utilizando esses tipos de solventes leva a frações menos dispersas ^{11,27}. O princípio básico empregado pela técnica de fracionamento por solventes é baseado na solubilidade parcial de polímeros em solventes. Devido ao fato de a lignina ser um polímero muito grande, com diferentes grupos funcionais e diferentes tamanhos, esses fatores afetam a solubilidade dela em diferentes solventes. Como há diferenças de solubilidade na cadeia da lignina, devido a sua heterogeneidade, tem sido utilizada a dissolução em variados solventes para a obtenção de lignina com baixa polidispersividade ⁴⁴, conforme apresentado na figura 2, por meio do uso de diferentes solventes orgânicos como etanol, metanol, diclorometano, acetona, dentre outros ⁴⁵. Considerado um método rápido e simples que possibilita selecionar faixas específicas de massas molares de lignina, por meio da utilização de solventes com diferentes polaridades.

Outro ponto que agrega nesse processo, é que os solventes podem ser recuperados para serem utilizados em novos fracionamentos, tornando-o um método mais sustentável e economicamente viável ^{45,46}. Esses dois fatores são imprescindíveis e cruciais, para que o fracionamento por solventes orgânicos tenha possibilidade de futuramente ser implementado em escala industrial.

Figura 2 - Ilustração do fracionamento sequencial com solventes orgânicos



Adaptado de Rodrigues *et al*, 2021

Ajao *et al.*¹⁰ desenvolveram um processo à base de solventes orgânicos, no caso, acetato de etila, metanol e acetona, para homogeneização da lignina Kraft da madeira macia, obtida como um pó seco da planta piloto de *LignoBoost*, separando-a em frações de baixa massa molar e frações de alta massa molar. Este estudo mostrou que, misturas de solventes envolvendo água, podem reduzir significativamente os impactos de custo, ambientais, saúde e segurança do fracionamento da lignina. De acordo com os autores, a avaliação técnico-econômica confirmou a viabilidade do processamento em larga escala de 50 toneladas/dia de lignina.

Outro trabalho com proposta similar é de Jääskeläinen *et al.*, 2017⁴⁷, o qual, forneceu uma seleção de solventes orgânicos, glicerol-etanol, para o processo de fracionamento da lignina obtida a partir do resíduo da hidrólise enzimática da palha de milho. As frações obtidas apresentaram um aumento gradual da massa molar e redução da heterogeneidade, com o aumento da massa molar foi observado a diminuição do teor de ácido fenólicos e unidade Siringil, enquanto o teor de unidades de Guaiacil aumentou. Esse fato está relacionado a solubilidade de cada grupo funcional da lignina derivada da hidrólise enzimática da palha do milho, onde quanto maior a cadeia molecular menor será a quantidade de grupos fenólicos. Tal processo foi denominado facilmente escalável e ajustável para produzir lignina de hidrólise enzimática com qualidade constante e alta pureza⁴⁸.

O fracionamento sucessivo é eficaz na obtenção de fragmentos de lignina, proveniente de distintas fontes e métodos de extração, com diversidade nas principais ligações e grupos funcionais. Algumas vantagens relatadas na literatura incluem o aumento, devido ao fracionamento, de alguns grupos funcionais ativos, como grupos hidroxifenólicos e grupos metoxila⁴⁹⁻⁵¹. No caso, a maior parte dos trabalhos destacam a diminuição de grupos metoxila e grupos hidroxifenólicos com o aumento da massa molar⁵². Essa abordagem proporcionou às frações de lignina versatilidade na preparação e aplicação em termoplásticos, materiais de carbono derivados de lignina, antioxidantes e combustíveis aromáticos e produtos químicos⁵³.

Em praticamente todos os trabalhos que apresentaram resultados de polidispersividade foi relatada a redução após o fracionamento, como é o caso do trabalho de Song *et al.*⁵³, que apresentou dados de redução de

polidispersividade das frações quando comparadas a lignina inicial extraída do *hybrid poplar*. Os autores destacaram que a pureza e estabilidade térmica também foram aprimoradas. O fracionamento sucessivo também foi eficaz na obtenção de frações de lignina com diversidade nas principais ligações e grupos funcionais. Por meio desse estudo foi possível observar, também, a eficiência do solvente acetato de etila para isolamento de fração de lignina derivada do *hybrid poplar* de maior teor de hidroxilas fenólicas. Essa abordagem proporcionou às frações de lignina versatilidade na preparação e aplicação em termoplásticos⁵⁴, materiais de carbono derivados de lignina, antioxidantes e combustíveis aromáticos e produtos químicos⁵³.

Os fracionamentos também compõem vários métodos distintos, incluindo diferentes tipos de solventes. Para isso, é essencial uma abordagem dos tipos de solventes orgânicos mais utilizados, e quem apresentado resultados inovadores.

2.1.1.1 Solventes Orgânicos

Desde os primórdios dos estudos da lignina, envolvendo solventes orgânicos, Schuerch⁵⁵ tem sido um dos pioneiros e de grande importância para trabalhos que se sucederam referentes à solubilidade da lignina em solventes. É necessária uma imersão sobre a solubilidade da lignina para que se estude métodos de fracionamentos. Para isso o autor⁵⁵ relata, a capacidade dos solventes de dissolver uma variedade de ligninas de forma isolada (Tabela 1). Um dos principais resultados investigados, está correlacionado à medida que a capacidade de ligação de hidrogênio dos solventes aumenta, e à medida que seus parâmetros de solubilidade (δ -value) se aproximam de um valor em torno de onze. As frações de lignina de menor massa molar, são solúveis em solventes com uma faixa mais ampla de parâmetro de solubilidade, e capacidade de ligação de hidrogênio, do que as frações com maior massa molar.

Hildebrand & Scott⁵⁶, identificaram uma constante que eles chamaram de parâmetro de solubilidade ou δ -value. A partir de então, métodos de cálculos foram delineados, baseando-se na contribuição da energia de coesão, e os valores de muitos solventes importantes foram determinados, inclusive de solventes apropriados para a lignina. A energia de coesão também pode ser

estudada em mais detalhes usando a abordagem de solubilidade estendida de Hansen, em que a energia de coesão é dividida em suas partes constituintes através da consideração de interações moleculares individuais - ou seja, dispersão, dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio - entre o solvente e o soluto ⁵⁷.

Outro fator interessante é o comprimento de onda ($\Delta\mu$), de acordo com Gordy ⁵⁸, a mudança no comprimento de onda ($\Delta\mu$) é proporcional à capacidade de ligação de hidrogênio. A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros de solubilidade (δ -value) para os principais solventes utilizados em processos de fracionamento de lignina e correlacionou com o seu comprimento de onda ($\Delta\mu$). Dos solventes testados por Gordy ⁵⁸, aqueles com valores de $\Delta\mu$ menores que 0,14 microns são solventes de lignina de fracos à ruins, como compostos nitros, nitrilas e ésteres. Aqueles que têm valores de $\Delta\mu$ de 0,14 ou superior e parâmetro de solubilidade em torno de onze são bons solventes de lignina.

Tabela 1 – Massa molar e polidispersividade relacionada com a solubilidade de ligninas, de naturezas e técnicas diferentes, fracionadas em determinados solventes orgânicos

Solvente	δ -value (cal./cc.) ^{1/t}	$\Delta\mu$ (micron)	Mw (g/mol)	PDI*	Fonte	Processo	Ref.
Acetato de Etila	9,1	0,12	1081	1,40	<i>Eucalyptus urograndis</i>	Kraft	18
			2410	1,30	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Extração solvente / tratamento enzimático	11
			1470	1,30		Organossolve	
			3870	1,32	<i>Phyllostachys sulphurea</i>	Organossolve	59
2-Butanona	9,3	0,11	2235	1,90	<i>Eucalyptus urograndis</i>	Kraft	18
			2980	1,30	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Extração solvente / tratamento enzimático	11
			2960	1,50		Organossolve	
			3973	2,20	<i>Eucalyptus urograndis</i>	Kraft	18
Acetona	10	0,14	4540	1,40	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Extração solvente / tratamento enzimático	11
			7010	1,70		Organossolve	
			13160	1,66	<i>Phyllostachys sulphurea</i>	Organossolve	59
			4233	2,30	<i>Eucalyptus urograndis</i>	Kraft	18
Dioxano/H ₂ O	10	0,14	10640	2,10	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Extração solvente / tratamento enzimático	11
			10490	1,90		Organossolve	

			11820	1,74	<i>Phyllostachys sulphurea</i>	Organossolve	59
			3624	2,20	<i>Eucalyptus urograndis</i>	Kraft	18
Metanol	14,3	0,28	4320	1,50	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Extração solvente / tratamento enzimático	11
			5470	1,80		Organossolve	
			5760	1.40	<i>Phyllostachys sulphurea</i>	Organossolve	59

A Tabela 1 apresenta ligninas derivadas de três fontes botânicas distintas, sendo: *Eucalyptus urograndis*, *Liriodendron tulipifera* e *Phyllostachys sulphurea*, e três diferentes processos de isolamento (Kraft, extração solvente / tratamento enzimático e organossolve). Conforme observado, quando utilizado o mesmo processo de fracionamento sequencial em solventes orgânicos, podem ocorrer diferenças significativas de massa molar e polidispersividade relacionada com a solubilidade de ligninas de naturezas e técnicas diferentes, como observado para Mw= 1081 g/mol para fração de lignina Kraft e 3870 g/mol para fração de lignina organossolve, ambas fracionadas em acetato de etila. Porém, os conteúdos de grupos, considerados de baixa massa molar, como: metoxila, fenólicos e hidroxila alifáticos nas frações de lignina derivado de *Eucalyptus urograndis* e *Liriodendron tulipifera* diminuíram consecutivamente da fração F1 (acetato de etila), F2 (2-butanona), F3 (metanol), F4 (acetona) à F5 (dioxano/água), mesmo quando se tratando de lignina derivada de fonte e técnica diferentes, conforme trabalho de Park *et al.*¹¹ e Araujo *et al.*¹⁸. Os $\Delta\mu$ menores que 0,14 microns apresentados pelos solventes acetato de etila e 2-butanona está diretamente ligado ao fato da maior solubilidade dos grupos fenólicos (grupos de baixa massa molar), devido aos $\Delta\mu$ menores que 0,14 microns serem considerados solventes fracos ou ruins de lignina e dessa forma só conseguirem solubilizar frações de lignina de baixa massa molar.

Ao comparar os trabalhos de Li *et al.*⁵⁹ e Park *et al.*¹¹ pode-se notar que mesmo quando fracionadas sequencialmente ligninas derivadas do mesmo processo de extração, organossolve, é observado diferenças significativas da massa molar média apresentadas pelas frações de lignina, devido a diferença das fontes botânicas de cada trabalho (*Phyllostachys sulphurea* e *Liriodendron tulipifera*). A disparidade entre os valores de massas molares média de cada

fração de lignina está ligada a estrutura, ramificação e grau de polimerização apresentado por cada fonte botânica de lignina.

Um dos estudos envolvendo solventes, refere-se a reciclagem de glicerol, mostrando que o glicerol pode ser reciclado com alta taxa de recuperação e reutilizado para fracionar a lignina obtida a partir do resíduo da hidrólise enzimática da palha de milho de maneira eficiente. Conseqüentemente, o estudo indicou que, comparada à dissolução tradicional por vários solventes orgânicos, a dissolução sequencial em solvente glicerol-etanol foi uma alternativa nova e eficiente de fracionar a lignina, reduzindo sua massa molar e heterogeneidade estrutural ⁴⁴.

Outros estudos, como o de Dastpak *et al.* ⁶⁰, utilizaram solventes orgânicos comumente usados na indústria de tintas (1-butanol, 1-metoxi-2-propanol, 2-propanol, acetato de butila, acetato de éter monometílico de propilenoglicol e éter monobutil de dietilenoglicol). Esses solventes, foram testados por sua capacidade de dissolver duas ligninas distintas: uma lignina Kraft industrial (KL) e uma lignina organossolve (OL) em escala piloto. Entre os solventes investigados, 1-metoxi-2 propanol e dietilenoglicol monobutil éter, demonstraram altos graus de solubilidade (> 98% em peso à 25°C) ao serem comparados com um dos solventes de lignina mais usado, o dimetilsulfóxido (DMSO).

A pesquisa de Lauberts *et al.* ⁶¹, sobrepõe aspectos interessantes na utilização de solventes iônicos para melhoramento da atividade antioxidante da lignina. Para isso, a lignina de soda de amieiro, um subproduto do processamento químico da madeira de amieiro negro, foi fracionada usando líquidos iônicos com base no cátion 1-butil-3-metilimidazólio e os seguintes ânions: cloreto, dimetilfosfato, acetato e tosilato. O objetivo era obter frações de lignina de pureza melhorada para posterior aplicação como antioxidantes. A pureza e as propriedades das frações de lignina, obtidas de líquidos iônicos, foram comparadas com as de outras frações de lignina obtidas por meio de extração sequencial com solventes orgânicos, no caso propanol e metanol. Segundo Lauberts *et al.* ⁶¹ ambas frações, tanto obtidas por solventes orgânicos quanto por líquidos iônicos, foram enriquecidas com certas características estruturais que tiveram um impacto positivo na atividade antioxidante da lignina.

A técnica de fracionamento por solventes é tipicamente usual para o fracionamento de polímeros e de ligninas pelo fato de ter custo muito baixo e ser extremamente simples. Uma outra vantagem apresentada reside no fato de que grandes quantidades de frações podem ser obtidas em tempos relativamente curtos. Em oposição a essas vantagens, muitas vezes poucas frações diferentes podem ser obtidas e algumas dessas frações de lignina ainda apresentam alta polidispersividade.

2.1.1.2 Solventes Eutéticos Profundos – DES (Deep Eutetic Solvent)

Solventes Eutéticos Profundos ou DES emergem como uma alternativa ambientalmente amigável para o tratamento da biomassa e separação dos componentes do tecido vegetal em relação ao uso de líquidos iônicos (IL) e atualmente estão ganhando destaque especialmente para extração de lignina das fibras lignocelulósicas conforme relado por Chen, 2020 e Melro, 2018^{62,63}. O uso de solventes DES apresenta diversos pontos favoráveis quando comparados aos IL, como, baixa pressão de vapor, biodegradabilidade, processo de síntese relativamente simples e propriedades físico-químicas diversas⁶². DES são formulados basicamente por sais orgânicos com a função de doar hidrogênios, chamados HBD e por um aceitador destes hidrogênios conhecido por HBA, onde o deslocamento de carga que ocorre através da ligação de hidrogênio entre um íon do HBA e a fração doadora de hidrogênio no HBD é responsável pela diminuição do ponto de fusão da mistura em relação aos pontos de fusão dos componentes individuais^{62,64}. As propriedades físico-químicas dos DES, assim como sua eficiência pode ser influenciada de acordo com a formulação proposta em relação aos componentes HBD e HBA e a concentração de cada um dos componentes na mistura proposta para a formulação de determinado DES^{64,65}.

As interações entre HBA e HBD que compõe um DES podem ser quantificadas através da polaridade, onde também é possível definir as interações ocorridas entre o DES e o soluto em questão. A polaridade de um DES pode influenciar diretamente em outros parâmetros como taxa de reação, mecanismo e rendimento entre solvente e produto, além da capacidade de solvatação de um DES^{64,65}. Para solventes DES é possível medir a polaridade

dos componentes HBA e HBD através do parâmetro quantitativo de Kamlet-Taft que utiliza sondas solvatocrômicas para medição de múltiplos parâmetros simultaneamente avaliando a acidez de HBD (parâmetro) e a basicidade de HBA (parâmetro β) e a polaridade resultante para o DES (parâmetro π)^{65,66}. A equação de Kamlet-Taft na forma de relação de energia de solvatação linear é dada por:

$$XYZ = (XYZ)_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta \quad \text{Equação 1}$$

Onde, XYZ estão relacionado aos parâmetros energéticos do solvente, enquanto a,b,d e s abordam os coeficientes independentes do solvente, e então, $(XYZ)_0$ representa a correlação da energia dos parâmetros do sistema. A capacidade de doação de hidrogênios, ou acidez é representada por α , enquanto β representa a capacidade de recepção destes hidrogênios, ou basicidade. A polarizabilidade ou dipolaridade do solvente é representada por π^* e δ é um termo de correção^{64,65,67}.

São encontrados na literatura processos que utilizam os seguintes HBA e HBD para remoção da lignina dos tecidos vegetais: HBA's (cloreto de colina, betaína, cloridrato de guanidina, prolina) e HBD's de diferentes fontes, como, ácidos carboxílicos (ácido fórmico, ácido acético, ácido propionico, ácido málico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido cítrico), aminas (ureia, imidazol, etanolamina, dietanolamina) e polióis (glicerol, propileno glicol, etileno glicol)⁶². DES também podem ser produzidos através de alguns compostos naturais, por exemplo, no uso de mentol ou timol atuando como HBA doadores de hidrogênios combinados com ácidos carboxílicos que atuam como HBD na recepção destes hidrogênios⁶⁵.

O primeiro relato sobre o uso de DES foi elaborado por Abbott, 2004 utilizando sais de amônio quaternário e ácidos carboxílicos. O HBA utilizado foi o cloreto de colina (ChCl) recristalizado com etanol absoluto. Os ácidos carboxílicos utilizados como HBD foram, oxálico, malônico, adípico, fenilacético, fenilpropionico, tricarbálico e cítrico^{64,68}. Posteriormente outros estudos abordaram o uso de DES no processo de deslignificação de fibras vegetais, utilizando principalmente o ChCl como HBA e diferentes compostos como HBD,

como por exemplo, ácidos carboxílicos, polióis e aminas, conforme apresentados na tabela 2.

Tabela 2. DES aplicados na remoção de lignina de diferentes fontes vegetais.

ChCl + HBD	Fonte	Condições	Referências
ChCl:LA (1:2)	<i>Populus</i>	145°C 6h	Alvarez-Vasco et al., 2016 ⁶⁹
ChCl:LA (1:10)	Salgueiro	120°C 12h	Zhao et al., 2017 ⁷⁰
ChCl:LA (1:10)	Salgueiro	120°C 12h	Lyu et al., 2018 ⁷¹
ChCl:LA (1:10)	<i>Eucalyptus</i>	110°C 12h	Shen et al., 2019 ⁷²
ChCl:LA (1:9)	<i>Populus</i>	120°C 6h	Chen et al., 2019 ⁷³
ChCl:OA (1:1)	<i>Populus</i>	Microwave 3min	Liu et al., 2017 ⁷⁴
ChCl:LA (1:2)	Endocarpo de noz	145°C 6h	Li et al., 2018 ⁷⁵
ChCl:LA (1:5)	Bagaço de cana	80°C 12h	Satlewal et al., 2019 ⁷⁶
ChCl:Gly (1:2)	<i>Panicum virgatum</i>	120°C 1h	Chen et al., 2018 ⁷⁷
ChCl:EG (1:2)	<i>Panicum virgatum</i>	130°C 30min	Chen et al., 2018 ⁷³
ChCl:Urea (1:2)	Espiga de milho	80°C 15h	Procentese et al., 2015 ⁷⁸
ChCl:Urea (1:2)	Palha de arroz	130°C 8h	Pan et al., 2017 ⁷⁹

Ligninas obtidas através do uso de DES na deslignificação das fibras vegetais apresentaram propriedades físico-químicas distintas, como por exemplo, baixa massa molar e alta pureza ^{69,74}, alta pureza e alta concentração de grupos fenólicos ^{70,80}, estrutura condensada e não condensada com despolimerização da lignina ^{75,76}, preservação parcial das ligações β -O-4 ^{72,73,77}. Também foram utilizados DES com combinações de diferentes HBA'a e HBD's com a finalidade de solubilizar diferentes tipos de lignina como, alcalina ^{81,82}, lignina kraft ^{83,84} e

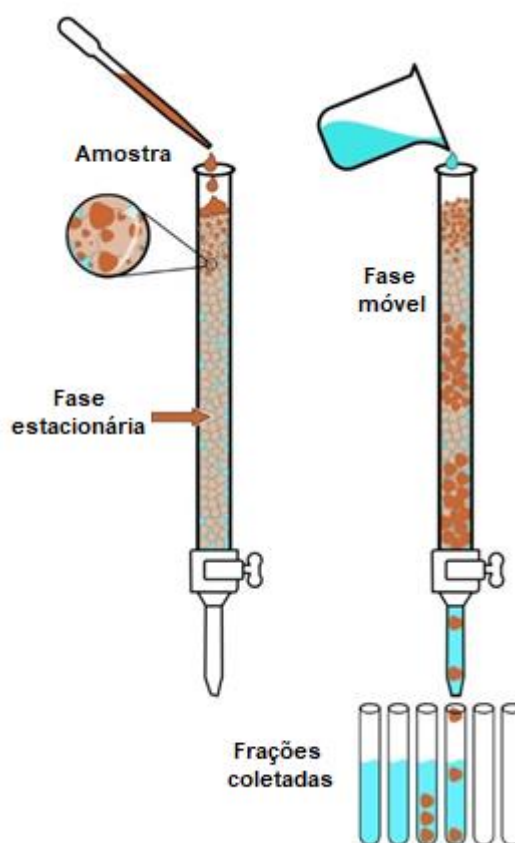
organossolve ^{70,83} sendo os resultados referentes ao percentual de massa de lignina solubilizada uma variação entre 1,7% a 22,7% da massa inicial de lignina. Com base nos resultados apresentados é possível sugerir que DES podem ser uma alternativa para obtenção de diferentes frações de lignina com variação de massa molar utilizando diferentes combinações de HBA's e HBD's.

2.1.2 Fracionamento por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O método mais comum para a determinação de distribuição de massa molar de lignina é a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) com fases móveis orgânicas (cromatografia de permeação em gel, GPC) ou aquosas (cromatografia de filtração em gel, GFC) ⁸⁵⁻⁸⁷. As principais propriedades da SEC são: técnica simples, insensibilidade a solventes e variações de temperatura, e versatilidade. Um fato importante é que a técnica torna possível separar compostos com baixíssimas massas molares ⁸⁶.

A Figura 3 representa o processo de separação de frações poliméricas por GPC em escala preparativa, sendo esse um método de separação e caracterização de materiais, onde as moléculas são separadas, segundo seu volume hidrodinâmico, ao passarem por um leito poroso constituído por partículas com diferentes tamanhos de poros. Durante o processo de fracionamento, as moléculas de menor massa molar apresentam uma velocidade de deslocamento menor dentro da coluna, do que as moléculas de maior massa molar, devido as moléculas de menor massa molar ficarem presas nos poros dos géis, enquanto as maiores passam direto. Um cromatograma qualitativo é obtido a partir do fracionamento da amostra de acordo com a massa molar dos compostos que eluem pela coluna ^{29,88}.

Figura 3 - Cromatografia por permeação em gel (GPC) em escala preparativa



Adaptado de Rodrigues *et al*, 2021

A fase estacionária empregada nesse tipo de fracionamento é dividida entre dois tipos: base de sílica e recheios poliméricos. As fases estacionárias a base de sílica são mais específicas e menos utilizadas, devido ao seu baixo volume de poros. Para os recheios poliméricos, como géis e hidrogéis, serem aplicados como fase estacionária é importante destacar que a interação entre o soluto e o gel seja a menor possível. Quando a fase estacionária apresenta poros controlados e partículas de distribuição estreita de diâmetros podem ser observados resultados com melhor eficiência e resolução ⁸⁶.

Uma das fases estacionárias mais utilizadas na separação em escala preparativa de macromoléculas e em especial a lignina é a Sephadex (Pharmacia), esta fase estacionária consiste em géis de polidextranos entrecruzados, sendo os tipos de géis comerciais diferenciados de acordo com o grau de entrecruzamento. Por meio desses géis podem ser obtidos vários tamanhos de partículas com diferentes tamanhos de poros. O trabalho de Zhao *et al.*⁸⁹ estudou a interação dos monômeros aromáticos da lignina e a coluna

cromatográfica de Sephadex G-10, o pH alcalino e a polaridade da fase móvel foram fatores determinantes para o aumento do rendimento da separação em monômeros aromáticos, bem como o aumento da sua pureza. A neutralização entre os aromáticos e o gel foi causada pela repulsão eletrostática entre os compostos aromáticos e o gel da coluna, aumentando assim a separação devido a ionização dos grupos hidroxila (OH⁻) e carboxila (-COOH)⁸⁹. A Sephadex LH-20 apresentou um perfil de separação descontínuo e não homogêneo, devido a limitação dessa coluna variar de 4 e 6 kDa, dependendo diretamente do solvente utilizado, podendo ser amplamente empregada em lignina acetosolve devido a presença de fragmento de baixa massa molar nessa macromolécula (~5000 g/mol)²⁹. O Sephadex LH-60 por sua vez pode ser eficientemente empregado para fracionamento de lignina de maior massa molar, devido a sua limitação estar acima de 6 kDa.

Mais recentemente géis de polidextranos modificados e também materiais novos têm sido empregados como fases estacionárias na GPC preparativa. A derivação de géis de Sephadex originais, por exemplo, pela alquilação de grupos hidroxílicos tem levado a formação de estruturas resistentes à utilização de uma série de solventes orgânicos. Desse modo uma grande variedade de solventes orgânicos e diferentes fases estacionárias podem ser empregadas no fracionamento de lignina isoladas por vários processos^{29,85,89-91}.

Um dos principais problemas enfrentados pela GPC é que diferentes solventes podem inchar as partículas do gel em graus diferentes resultando na dependência do tamanho médio dos poros com o solvente utilizado. Além do mais a análise de ligninas e, em particular, de polieletrólitos que contêm vários grupos ionizáveis (como grupos hidroxílicos fenólicos, carboxílicos e grupos ácidos sulfônicos em lignossulfonatos) consistem em um problema adicional. Nestes casos a separação pode ser grandemente afetada por fenômenos de adsorção (entre o gel e a amostra) ocasionadas por ligações de hidrogênio e por interações hidrofóbicas. Estas últimas ocorrem particularmente em grande extensão quando solventes hidrofílicos como dimetilformamida (DMF) são utilizados em conjunto com géis de poliestireno-divinilbenzeno^{86,91,92}.

Outro fenômeno típico que pode também influenciar no processo de separação é a chamada exclusão iônica. Nestes casos, pequenas moléculas ionizadas e presentes na amostra se concentram nos poros do gel e assim são

eluidas em um tempo superior ao inicialmente esperado. Estes efeitos são normalmente eliminados com a adição de um eletrólito ao solvente. Finalmente, o processo de separação pode ser influenciado pela presença de grupos carregados no gel. Se estes grupos possuem cargas de mesmo sinal que as presentes na amostra pode ocorrer um fenômeno de exclusão onde a amostra fica impossibilitada de permear pelos poros do gel e é eluída da coluna em um tempo menor ^{88,91,93}.

2.1.3 Fracionamento por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

Até o momento existem poucas referências disponíveis sobre a separação dos monômeros aromáticos da lignina por SEC preparativa. Um dos trabalhos pioneiros, desenvolvido por Botaro ⁹², comparou diferentes métodos de fracionamento de lignina organossolve derivada do bagaço de cana-de-açúcar. Em seu estudo foram comparadas as técnicas: Fracionamento em SEC em escala preparativa, fracionamento sucessivo em solvente e fracionamento contínuo. Em sua pesquisa, a técnica de SEC preparativa usando Sephadex LH-20 não foi capaz de produzir em sua totalidade frações de ligninas monodispersas a partir de uma amostra de lignina acetosolve original, porém ao passar essa amostra por um tratamento prévio com metanol, as frações de maior massa molar foram removidas. Assim a fração solúvel em metanol pode ser fracionada com sucesso pelo sistema cromatográfico, resultando em amostra monodispersas. Em comparação com as outras técnicas de fracionamento, a SEC preparativa levou a obtenção de um maior número de frações e de menor polidispersividade, porém com menor rendimento e custo relativamente alto devido à baixa produtividade⁹².

Zhao *et al.* ⁸⁹ estudaram o efeito do pH e da polaridade em GPC preparativa quando empregado Sephadex G-10 e sílica gel como fase estacionária para a obtenção de monômeros aromáticos derivados da lignina alcalina de palha de trigo. Nesse estudo, verificou-se que o pH e a polaridade da fase móvel foram os fatores que mais afetaram na separação das frações de lignina em monômeros aromáticos. Embora o mecanismo da cromatografia em coluna dependa principalmente do tamanho da cadeia molecular da amostra, a adsorção de ligações de hidrogênio formada por anel aromático e hidroxil

fenólico, dos monômeros aromáticos, com glicidil, do gel, diminuíram o efeito de separação. A fase móvel alcalina contribuiu para as cargas negativas do Sephadex G-10, resultando em repulsão eletrostática entre a amostra, carregada negativamente, e a fase estacionária, fazendo com que a repulsão eletrostática neutralizasse a adsorção causada pela ligação de hidrogênio prejudicando a separação por tamanho das moléculas da amostra. A fase móvel polar foi favorável para eluir monômeros aromáticos, enquanto a fase móvel não polar foi benéfica para remover oligômeros.

Ouyang *et al.*⁹⁴ eficientemente fracionaram uma amostra de lignina sulfonada, derivada de um subproduto da polpação de sulfito, por um processo cromatográfico em duas etapas por GPC em escala preparativa. Frações quase monodispersas foram obtidas após separação cromatográfica em duas etapas. A primeira separação foi realizada com o Sephacryl S-100 e, em seguida, com o Sephadex LH-20. O Sephadex LH-20 foi selecionado para fracionamento adicional da lignina sulfonada com massa molar menor que 6000 Da, e o Sephacryl S-100 para as ligninas com massa molar maior que 6000 Da. A pesquisa concluiu que como as frações de lignina sulfonadas com maior massa molar possuem menor teor de grupos sulfônicos carregados negativamente, ocorre um efeito polieletrólítico, então, uma alta vazão e um alto valor de pH da fase móvel foram necessários para a separação das frações lignina sulfonada com alta massa molar⁹⁴.

O estudo desenvolvido por Rodrigues²⁸ foi pioneiro na utilização de um hidrogel (HEDTA) de fonte renovável, derivado de acetato de celulose e dianidrido do etilenodiaminotetracético ácido (EDTAD), como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel (GPC) em escala preparativa para fracionamento de lignina acetosolve derivada do bagaço de cana-de-açúcar. A eficiência na aplicação do HEDTA como fase estacionária em cromatografia de permeação em gel foi comprovada através da caracterização das frações coletadas por GPC e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As frações de lignina foram fracionadas de acordo com seu volume hidrodinâmico, onde as frações de maior massa molar apresentaram maior velocidade de deslocamento dentro da coluna de separação do que as de menor massa molar média.

Os trabalhos que empregaram a técnica de fracionamento por GPC preparativa levaram à obtenção de um maior número de frações de lignina e de baixa polidispersividade quando comparados a outros métodos de fracionamento, por outro lado a técnica é considerada cara e de baixo rendimento de cada fração da lignina estudada ^{28,89,92,94}. No trabalho de Botaro ⁹², por exemplo, a técnica de GPC em escala preparativa utilizando o Sephadex LH-20 só foi capaz de fracionar a lignina acetosolve derivada da cana-de-açúcar após tratamento prévio com metanol, deixando a técnica ainda mais cara devido a adição de uma etapa extra de pré-tratamento, além disso, quando utilizado o Sephadex LH-20 apenas as frações de baixa massa molar conseguiram ser fracionadas, se tornando um método ineficiente devido ao não fracionamento da lignina acetosolve em sua totalidade. O estudo mais promissor de fracionamento em GPC preparativa foi desenvolvido por Rodrigues, 2019, porém mais detalhamentos e estudos em larga escala devem ser realizados para avaliar a eficiência e rendimento do processo proposto ²⁸.

A GPC em escala preparativa para fracionamento de lignina, derivada de diversas fontes botânicas, apresentou uma combinação muito grande de solventes, fases estacionárias e condições experimentais que podem ser empregadas. A principal característica e vantagem apresentada pelos trabalhos discutidos consiste na obtenção de um número superior de frações quando comparada às demais técnicas. Ainda em condições ideais todas as amostras obtidas podem ser monodispersas. Algumas desvantagens típicas são as quantidades baixas obtidas de cada fração e os custos e necessidade de treinamento requerido por esses sistemas cromatográficos.

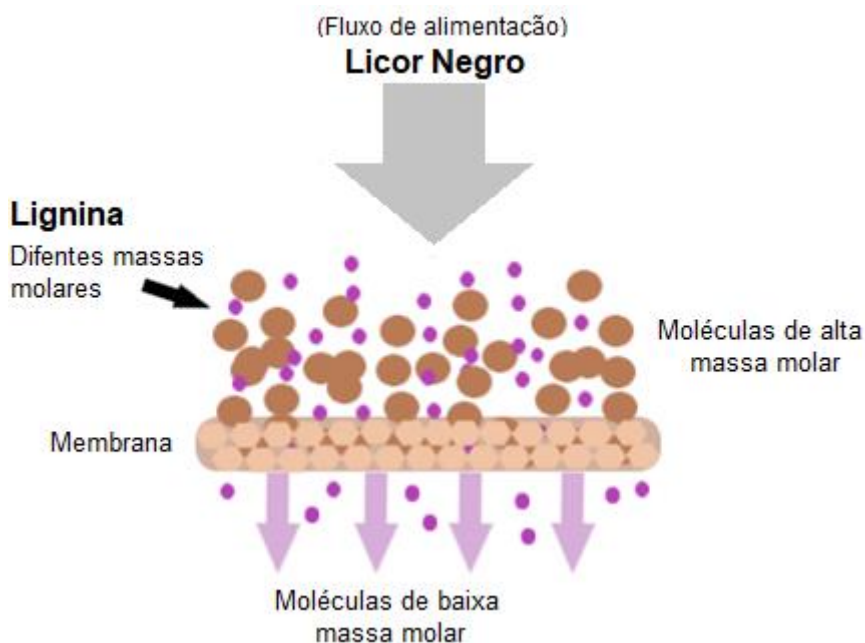
2.1.4 Fracionamento por Ultrafiltração

As indústrias de celulose e papel empregam processos utilizando membrana desde o início dos anos 1970, visando o tratamento de águas residuais derivadas do processo Kraft e conseqüentemente a diminuição do impacto ambiental causado pelas fábricas de papel ⁹⁵. Villain-Gambier *et al.* estudaram a recuperação de lignina e frações enriquecidas com lignanas da água de processo da fábrica de celulose termomecânica por meio da tecnologia de ultrafiltração, além da recuperação desses compostos foi observado que essa

tecnologia resultou em um permeado que possuía as características necessárias para ser reaproveitado e conseqüentemente economizar água doce ⁹⁶. No entanto, nos últimos anos um foco maior foi direcionado para o fracionamento de lignina via ultrafiltração devido a aplicação de frações fenólicas derivados de lignina em produtos de maior valor agregado ²¹.

Os processos de fracionamento por membrana é um dos métodos de fracionamento mais estudados e aprofundados, podendo ser implementado em setores químicos, alimentícios, farmacêuticos e biológicos ^{35,97}. Os processos de membrana apresentam condições primordiais de separação em biorrefinarias devido à sua excelente capacidade de fracionamento, baixo consumo de produtos químicos e baixa necessidade de energia ³⁶. A tecnologia de membrana consiste na separação, concentração e purificação de grandes quantidades de produtos, que emprega uma membrana semipermeável que atua como uma barreira seletiva para separação de dois ou mais componentes, conforme Figura 4 ³¹.

Figura 4 – Imagem representativa do fracionamento de lignina por ultrafiltração



Adaptado de Rodrigues *et al*, 2021

A eficácia da tecnologia de membrana depende do tipo de membrana usada e do corte ou tamanho de partícula que pode reter. Assim, quatro

processos podem ser distinguidos: microfiltração (Ex: bactérias e sólidos em suspensão), ultrafiltração (Ex: vírus, colóides e macromoléculas), nanofiltração (Ex: íons polivalentes) e osmose reversa (Ex: íons monovalentes e sólidos dissolvidos). Todos esses métodos diferem no tipo de membrana, condições de operação exigidas e seu campo de aplicação. Membranas cerâmicas, por exemplo, permitem condições mais extremas de temperatura e pH do que as membranas poliméricas, porém apresentam menor seletividade quando comparado com as membranas poliméricas ³⁰. A ultrafiltração usando membranas apresentam várias vantagens, como, por exemplo, a extração direta de lignina dos licores de cozimento de celulose Kraft sem ajuste de pH e temperatura, controle da massa molar das frações de lignina Kraft pelo cut-off da membrana, possibilidade de combinação com outras técnicas, baixo consumo de energia e entre muitas outras. Porém apresenta um potencial de desempenho reduzido da membrana ao longo do tempo, associado à incrustação e baixa seletividade de massa molar ^{30,31,35,36}.

A literatura apresenta que frações de lignina derivadas de diversas fontes obtidas por ultrafiltração são menos contaminadas, devido ao método permitir a remoção de carboidratos e materiais inorgânicos, ainda, essas frações possuem diferentes teores de grupos hidroxila fenólicos, aromáticos α -oxidados e grupos carboxílicos ^{30,98,99}. Costa e colaboradores ¹⁰⁰ obtiveram frações de lignina Kraft, derivadas do licor industrial de *Eucalyptus globulus*, com maior seletividade por meio de uma sequência de membranas de três estágios, de corte de 50, 15 e 5 kDa, a diminuição do cut-off da membrana levou a frações com menor percentual de densidade total de sólidos dissolvidos e maior teor de inorgânicos ¹⁰⁰.

Aminzadeh *et al.* ³⁵ investigaram a eficiência de uma membrana de cerâmica de canal único, com um corte de 1000 Da, diâmetro interno de 0,006 m e área de superfície total de 0,0047 m², para o fracionamento de lignina LignoBoost Kraft por meio de um monitoramento com duração de 4 dias. Mudanças na massa molar das frações de lignina Kraft em função do tempo de operação foram observadas. As frações de baixo Mw (na faixa de 500 Da) tiveram um menor conteúdo total de grupos fenólicos em relação à amostra inicial, mas a proporção de grupos fenólicos não condensados foi maior e, ainda, demonstrou alta atividade antioxidante.

O comportamento da pirólise de diferentes amostras de lignina Kraft fracionadas por ultrafiltração foi investigada por Shao *et al.*¹⁰¹, essas informações são úteis para a produção seletiva de compostos aromáticos derivados de lignina. O estudo constatou que a ultrafiltração afetou as características estruturais e comportamentais de pirólise das frações de lignina Kraft. A uma temperatura de pirólise relativamente baixa, a fração de lignina Kraft de alta massa molar foi melhor para a formação de compostos do tipo guaiacol, enquanto a lignina de baixa massa molar produziu mais compostos do tipo siringol. Com o aumento da temperatura, a fração de lignina Kraft com alta massa molar produziu mais compostos do tipo OH e hidrocarbonetos aromáticos, enquanto a lignina de baixa massa molar favoreceu a geração de compostos do tipo guaiacol e siringol¹⁰¹. O trabalho desenvolvido por Guo *et al.*¹⁰² investigou os efeitos de diferentes frações de lignina obtidas por ultrafiltração nas propriedades dos produtos de pirólise da lignina alcalina. A baixa massa molar levou ao aumento dos rendimentos de CH₄, CO₂, fenol e alquil fenol. Enquanto, a alta massa molar favoreceu a geração de guaiacol e alquil guaiacol. A temperatura da pirólise, também, afetou o rendimento de grupos aromáticos¹⁰².

Chen *et al.*¹² estudaram o efeito das características estruturais de quatro frações de lignina alcalina de trigo, com diferentes massas molares, no rendimento monofenólico da despolimerização. As frações de lignina foram obtidas utilizando a tecnologia de ultrafiltração. A fração de lignina de baixa massa molar apresentou maior conteúdo de hidroxila fenólica, grupos de função metoxila e ligações β -O-4, sendo assim, propensas a despolimerizar em monômeros fenólicos com um rendimento mais alto. Com o aumento do massa molar da lignina, a despolimerização foi mais difícil, e o rendimento de produtos monofenólicos diminuiu¹². No estudo de Hussin *et al.*¹⁰³ o processo de fracionamento por ultrafiltração da lignina alcalina da folha de dendê resultou em frações de ligninas com características estruturais similares com a do trabalho de Chen *et al.*¹² porém uma maior solubilidade também foi observada tornando as frações de lignina alcalina da folha de dendê mais adequadas para aplicações comerciais.

A eficácia do processo de fracionamento por ultrafiltração está na seleção do cut-off adequado. Esse fracionamento permite a separação de soluções macromoleculares e pode ser adequado para o fracionamento da lignina, pois a

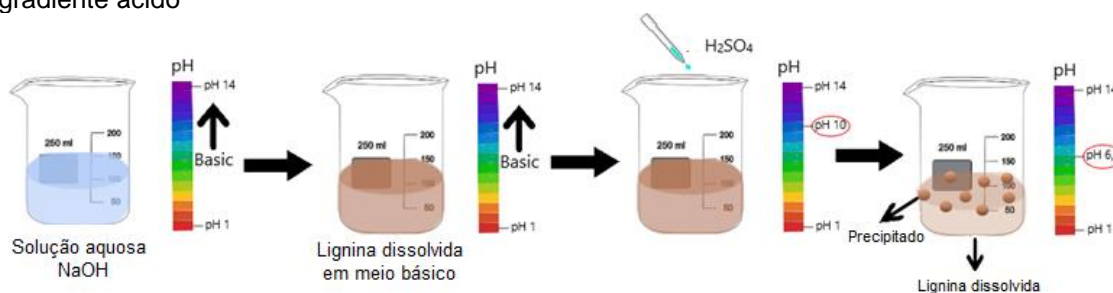
lignina é uma macromolécula. Frações de ligninas, derivadas de diversas fontes, apresentaram maior porcentagem de pureza quando fracionada pelo método de ultrafiltração do que pelo método de precipitação seletiva, devido a menor contaminação pelas polioses ³. Na precipitação seletiva, as polioses são precipitadas juntamente com as frações de lignina. Em contrapartida a técnica de precipitação seletiva é considerada mais fácil e simples de ser reproduzida, além do menor consumo de energia do que a ultrafiltração; no entanto, a lignina obtida por esse processo, normalmente, apresentaram maior porcentagem de complexos lignina-carboidratos ³.

2.1.5 Fracionamento por Precipitação via Variação do Gradiente Ácido

Dissolver a lignina em um solvente para separá-la da fração de celulose é uma estratégia comumente utilizada em escala de laboratório, são chamadas de técnicas de solvatação, onde geralmente são combinadas etapas para recuperação de solvente e posteriormente a lignina é precipitada em água ¹⁰⁴. Porém, por se tratar de uma macromolécula extremamente heterogênea, não é esperado que um processo de separação da lignina dos demais componentes do tecido vegetal possa fornecer um material com propriedades satisfatórias para aplicações tecnológicas de alto valor agregado.

A proposta de fracionamento da lignina em frações com massas molares semelhantes e índices de polidispersividade menores em relação à lignina de solvatação pode ser uma proposta atrativa para obtenção de frações de lignina ^{2,4,17,34,104}. A Figura 5 apresenta um esquema representativo do processo de fracionamento via precipitação de lignina devido a variação do gradiente ácido, onde inicialmente a lignina está dissolvida em meio altamente alcalino e posteriormente a adição do ácido sulfúrico, ocorre a precipitação das frações devido a redução do pH do meio enquanto as frações que serão precipitadas em pH inferiores estão solubilizadas.

Figura 5 - Imagem representativa da precipitação de frações de lignina via variação do gradiente ácido



Adaptado de Rodrigues *et al*, 2021

A tabela 3 apresenta um compilado de investigações onde o processo de precipitação de frações de lignina a partir da variação do gradiente ácido foi aplicado para obtenção de frações de lignina com diferentes valores de massa molar.

Para variação do meio alcalino são comumente utilizados os ácidos, sulfúrico (H_2SO_4) e clorídrico (HCl), onde esses são adicionados ao meio alcalino na forma de solução aquosa ou na concentração original.

Os valores de massa molar média das frações podem estar diretamente ligados à variação do gradiente ácido do meio, sendo a maioria das frações de maior massa molar obtidas em pH mais elevado e próximo ao pH neutro. Alguns casos que divergem quanto à relação dos valores de massa molar e do pH de obtenção do precipitado foram observados na literatura e estão dispostos na Tabela 3. A investigação de Santos *et al.*³², abordou o fracionamento da lignina Kraft proveniente do processo de polpação da celulose de eucalipto, onde as amostras foram utilizadas como recebidos a 98,0% (H_2SO_4) e 37,0% (HCl). Quando comparados os valores de polidispersividade das frações, ambos apresentaram valores semelhantes, porém, em relação à massa molar, pode-se afirmar que os resultados obtidos para precipitação com H_2SO_4 apresentaram frações com valores inferiores quando comparadas às obtidas com HCl, sendo os valores de g/mol em pH 6,0 e 2,0 os mais divergentes (Tabela 3), isso ocorre devido a maior degradação sofrida pela lignina quando utilizado o H_2SO_4 como gradiente ácido.

Na investigação com o licor negro de *Miscanthus sinensis* de Toledano *et al.*³, observou-se, também, que precipitações podem ocorrer ainda em pH alcalino, onde a primeira precipitação ocorreu no pH 9,16, por exemplo.

Entretanto, as etapas de fracionamento via variação do gradiente ácido do meio são majoritariamente favoráveis abaixo da condição de pH neutro.

Tabela 3 – Massa molar média entre diferentes fontes de lignina de acordo com a variação do pH e ácido utilizado.

Fonte	Processo	Solvente	pH	Mw (g/mol)	PD	Método	Ref.
Licor Negro Resíduo de Palma	Organossolve	HCl	2,0	3200	1,800	Três colunas Waters Styragel (HR 1, HR 2 and HR 3) Detector de índice de refração Eluente – Tetrahydrofurano (THF) Fluxo 1 mL/min.	Alriols <i>et al.</i> , 2009 ¹⁰⁵
Licor Negro Miscanthus sinensis	Alcalino	H ₂ SO ₄	9,16 6,50 5,40 2,57 0,72	1550 1430 1142 1311 2908	1,410 1,400 1,620 1,860 1,200	Três colunas Waters Styragel (HR 1, HR 2 and HR 3) Detector de índice de refração Eluente – Tetrahydrofurano (THF) Fluxo 1 mL/min.	Toledano <i>et al.</i> , 2010 ³
Steam-exploded Talo de milho	Alcalino	HCl	5,3 4,0 2,0 <2,0	15099 13745 7963 3053	3,540 4,070 2,190 3,450	Não especificado	Wang <i>et al.</i> , 2013 ¹⁰⁶
Licor Negro Eucalyptus	Kraft	H ₂ SO ₄	2,0 4,0 6,0	3522 5741 4575	5,060 6,730 6,100	Duas colunas PolarGel-M (300 × 7.5 mm ²) e PolarGel-M guard (50 × 7.5 mm ²) Detector de índice de refração Eluente - Dimetilformaldeído (DMF) + 0.1% brometo de lítio Fluxo 0.7 mL/min	Santos <i>et al.</i> , 2014 ³²
Licor Negro Eucalyptus	Kraft	HCl	2,0 4,0 6,0	4993 5798 6760	5,760 6,470 6,410		
Licor Negro Miscanthus x giganteus	Alcalino	HCl	5,2	6250	4,080	Série de 3 colunas PLGel Mixed-E Detecção externa Knauer UV detector de 280 nm. Eluente – tetrahydrofurano (THF)	Lauwaert <i>et al.</i> , 2019 ³⁴
Licor negro Miscanthus saccharifloru	Alcalino	H ₂ SO ₄	1,0 2,0 4,0 6,0	4023 2573 1912 1691	2,220 1,721 1,147 1,015	Três colunas Agilent (Mixed C, Mixed C, Mixed E) Agilent RI detector e Agilent UV detector (270 nm) Eluente – Tetrahydrofurano (THF)	Kim and Um, 2020 ³³

Conforme apresentado na Tabela 3 a variação do índice de polidispersividade não está diretamente ligado a variação do gradiente ácido, assim como, a redução do pH não é diretamente proporcional à redução dos valores de polidispersividade. Foram encontradas na literatura investigações utilizando diferentes fontes de lignina e diferentes valores de polidispersividade puderam ser observados, por exemplo, Santos *et al.* apresentou valores de polidispersividade de 6,73 ³² para frações de lignina Kraft de eucalipto obtidas

em pH 4,0 e Kim *et al.* 1,41 para frações de lignina organossolve de *Miscanthus sacchariflorus* obtidas em pH ainda alcalino ³³, indicando que tais fatores podem ser atribuídos ao processo de extração e a fonte botânica da lignina empregada. Ainda, no estudo de Wang *et al.*¹⁰⁶ o fracionamento a partir da lignina extraída via *steam-exploded* do talo de milho, apresentou polidispersividade da fração de pH 5,3 igual a 3,54, enquanto, as frações obtidas a partir do licor negro de *Miscanthus sinensis* em pH 5,4 apresentaram índice de polidispersividade de 1,62 na investigação de Toledano *et al.* ³, o que reforça a possibilidade de que a origem da lignina ou o processo de extração são fatores determinantes. ^{1-4,16,17,26,32-34,43,104-126}

Com base nos trabalhos consultados, conclui-se que diferentemente de outros processos como, por exemplo, a ultrafiltração, o processo de precipitação seletiva via variação do gradiente ácido é dependente da fonte botânica e do método de extração da lignina para obtenção de frações com menor índice de polidispersividade e massa molar média, o que torna o processo viável apenas para obtenções de frações de lignina oriundas de uma única fonte botânica, por exemplo, quando aplicado a empresas do seguimento de polpação de celulose, podendo incorporar este método dentro de uma das etapas de processo de polpação. Desvantagem como a formação de coloides durante a precipitação pode influenciar na qualidade das frações de lignina, devido a precipitação de grupos clorados e sulfatos oriundos do ácido utilizado, resultando em pureza relativamente baixa da lignina obtida. Uma forma de viabilizar este tipo de fracionamento seria agregar tratamentos pós-fracionamento às frações de lignina, como, por exemplo, tratamentos enzimáticos ³⁴, visando melhorias no processo de precipitação e evitando formação de coloides com resíduos inorgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Nazimudheen, G.; Sekhar, N. C.; Sunny, A.; Kallingal, A.; B, H. Physiochemical Characterization and Thermal Kinetics of Lignin Recovered from Sustainable Agrowaste for Bioenergy Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.172>.
- (2) Liao, J. J.; Latif, N. H. A.; Trache, D.; Brosse, N.; Hussin, M. H. Current Advancement on the Isolation, Characterization and Application of Lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 162, 985–1024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.
- (3) Toledano, A.; Serrano, L.; Garcia, A.; Mondragon, I.; Labidi, J. Comparative Study of Lignin Fractionation by Ultrafiltration and Selective Precipitation. *Chem. Eng. J.* **2010**, 157 (1), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.056>.
- (4) Mohtar, S. S.; Tengku Malim Busu, T. N. Z.; Md Noor, A. M.; Shaari, N.; Yusoff, N. A.; Bustam Khalil, M. A.; Abdul Mutalib, M. I.; Mat, H. B. Extraction and Characterization of Lignin from Oil Palm Biomass via Ionic Liquid Dissolution and Non-Toxic Aluminium Potassium Sulfate Dodecahydrate Precipitation Processes. *Bioresour. Technol.* **2015**, 192, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.029>.
- (5) Dragone, G.; Kerssemakers, A. A. J.; Driessen, J. L. S. P.; Yamakawa, C. K.; Brumano, L. P.; Mussatto, S. I. Innovation and Strategic Orientations for the Development of Advanced Biorefineries. *Bioresour. Technol.* **2020**, 302, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122847>.
- (6) Botaro, V. R.; Rodrigues, J. S. *A Desconstrução Dos Tecidos Vegetais E Possibilidades Atuais de Produção de Novos Materiais*, 1 ed.; Editora Espaço Acadêmico: Goiânia, 2019.
- (7) Ma, Y.; Wang, J.; Tan, W.; Jiang, J.; Xu, J.; Wang, K. Directional Liquefaction of Lignocellulosic Biomass for Value Added Monosaccharides and Aromatic Compounds. *Ind. Crop. Prod.* **2019**, 135 (May), 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.038>.
- (8) Moreno, A. D.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M. J. Pretreatment Technologies for Lignocellulosic Biomass Deconstruction Within a

- Biorefinery Perspective. In *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*; 2019; pp 379–399. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00016-6>.
- (9) Vandenbossche, V.; Brault, J.; Vilarem, G.; Hernández-meléndez, O.; Vivaldo-lima, E.; Hernández-luna, M.; Barzana, E.; Duque, A.; Manzanares, P.; Ballesteros, M.; Mata, J.; Castellón, E.; Rigal, L. A New Lignocellulosic Biomass Deconstruction Process Combining Thermo-Mechano Chemical Action and Bio-Catalytic Enzymatic Hydrolysis in a Twin-Screw Extruder. *Ind. Crop. Prod.* **2014**, *55*, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.02.022>.
- (10) Ajao, O.; Jaaidi, J.; Benali, M.; Abdelaziz, O. Y.; Hulteberg, C. P. Green Solvents-Based Fractionation Process for Kraft Lignin with Controlled Dispersity and Molecular Weight. *Bioresour. Technol.* **2019**, *291* (May), 121799. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121799>.
- (11) Park, S. Y.; Kim, J. Y.; Youn, H. J.; Choi, J. W. Fractionation of Lignin Macromolecules by Sequential Organic Solvents Systems and Their Characterization for Further Valuable Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *106*, 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.069>.
- (12) Chen, C.; Jin, D.; Ouyang, X.; Zhao, L.; Qiu, X.; Wang, F. Effect of Structural Characteristics on the Depolymerization of Lignin into Phenolic Monomers. *Fuel* **2018**, *223* (November 2017), 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.041>.
- (13) Schutyser, W.; Render, T.; van den bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G. T.; Sels, B. F. Chemical from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Despolymerisation, and Upgrading. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>.
- (14) Wang, G.; Liu, X.; Zhang, J.; Sui, W.; Jang, J.; Si, C. One-Pot Lignin Depolymerization and Activation by Solid Acid Catalytic Phenolation for Lightweight Phenolic Foam Preparation. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *124* (29), 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.080>.
- (15) Paone, E.; Tabanelli, T.; Mauriello, F. The Rise of Lignin Biorefinery. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *24*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.11.004>.
- (16) Dessbesell, L.; Paleologou, M.; Leitch, M.; Pulkki, R.; Xu, C. (Charles).

- Global Lignin Supply Overview and Kraft Lignin Potential as an Alternative for Petroleum-Based Polymers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *123* (February 2019), 109768. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>.
- (17) Bertella, S.; Luterbacher, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. *Trends Chem.* **2020**, *2* (5), 440–453. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.03.001>.
- (18) Araújo, L. C. P.; Yamaji, F. M.; Lima, V. H.; Botaro, V. R. Kraft Lignin Fractionation by Organic Solvents: Correlation between Molar Mass and Higher Heating Value. *Bioresour. Technol.* **2020**, *314* (July), 123757. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.
- (19) Fernández-Rodríguez, J.; Erdocia, X.; Sánchez, C.; González Alriols, M.; Labidi, J. Lignin Depolymerization for Phenolic Monomers Production by Sustainable Processes. *J. Energy Chem.* **2017**, *26* (4), 622–631. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.02.007>.
- (20) Rodrigues, J. S.; Carmo, K. P.; Freitas, R. R. M.; Joelen, O.; Lima, V.; Botaro, V. R. Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída Do Bagaço de Cana-de-Açúcar Isolation and Characterization of Acetosolv Lignin Present in Sugarcane Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída Do Bagaço De. *Rev. Virtual Química* **2020**, *12* (4), 2–12. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200069>.
- (21) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*. 2014, pp 709–721. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- (22) Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B. From Lignin to Valuable Products – Strategies , Challenges , and Prospects. *Bioresour. Technol.* **2018**, *271*, 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.
- (23) Banu, J. R.; Kavitha, S.; Kannah, R. Y.; Devi, T. Y.; Gunasekaran, M.; Kim, S. H.; Kumar, G. A Review on Biopolymer Production via Lignin Valorization. *Bioresour. Technol.* **2019**, *290* (May), 121790. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121790>.
- (24) Gong, X.; Liu, T.; Yu, S.; Meng, Y.; Lu, J.; Cheng, Y.; Wang, H. The Preparation and Performance of a Novel Lignin-Based Adhesive without

- Formaldehyde. *Ind. Crop. Prod.* **2020**, 153 (May), 112593. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112593>.
- (25) Llevot, A.; Grau, E.; Carlotti, S.; Grelier, S.; Cramail, H. From Lignin-Derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37 (1), 9–28. <https://doi.org/10.1002/marc.201500474>.
- (26) Zevallos Torres, L. A.; Lorenci Woiciechowski, A.; de Andrade Tanobe, V. O.; Karp, S. G.; Guimarães Lorenci, L. C.; Faulds, C.; Soccol, C. R. Lignin as a Potential Source of High-Added Value Compounds: A Review. *J. Clean. Prod.* **2020**, 263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>.
- (27) Jiang, P.; Li, Q.; Gao, C.; Lu, J.; Cheng, Y.; Zhai, S.; An, Q.; Wang, H. Fractionation of Alkali Lignin by Organic Solvents for Biodegradable Microsphere through Self-Assembly. *Bioresour. Technol.* **2019**, 289 (June), 121640. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121640>.
- (28) Rodrigues, J. S. Synthesis and Characterization of Hydrogel for Process of Fractionation of Lignin Extracted from Sugarcane Bagasse, Federal University of São Carlos, 2019.
- (29) Botaro, V. R.; Curvelo, A. A. da S. Monodisperse Lignin Fractions as Standards in Size-Exclusion Analysis Comparison with Polystyrene Standards. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 3802–3806. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.02.039>.
- (30) Humpert, D.; Ebrahimi, M.; Czermak, P. Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A Review. *Membranes (Basel)*. **2016**, 6 (3), 1–13. <https://doi.org/10.3390/membranes6030042>.
- (31) Fernández-Rodríguez, J.; Erdocia, X.; Hernández-Ramos, F.; Alriols, M. G.; Labid, J. Lignin Separation and Fractionation by Ultrafiltration. In *Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology*; 2018; pp 229–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815056-6.00007-3>.
- (32) Santos, P. S. B. dos; Erdocia, X.; Gatto, D. A.; Labidi, J. Characterisation of Kraft Lignin Separated by Gradient Acid Precipitation. *Ind. Crops Prod.* **2014**, 55, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>.
- (33) Kim, G. H.; Um, B. H. Fractionation and Characterization of Lignins from Miscanthus via Organosolv and Soda Pulping for Biorefinery Applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 158, 443–451.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.229>.
- (34) Lauwaert, J.; Stals, I.; Lancefield, C. S.; Deschaumes, W.; Depuydt, D.; Vanlerberghe, B.; Devlamynck, T.; Bruijninx, P. C. A.; Verberckmoes, A. Pilot Scale Recovery of Lignin from Black Liquor and Advanced Characterization of the Final Product. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *221* (October 2018), 226–235. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.081>.
- (35) Aminzadeh, S.; Lauberts, M.; Dobeles, G.; Ponomarenko, J.; Mattsson, T.; Lindström, M. E.; Sevastyanova, O. Membrane Filtration of Kraft Lignin: Structural Characteristics and Antioxidant Activity of the Low-Molecular-Weight Fraction. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *112* (June 2017), 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.042>.
- (36) Jönsson, A. S.; Nordin, A. K.; Wallberg, O. Concentration and Purification of Lignin in Hardwood Kraft Pulping Liquor by Ultrafiltration and Nanofiltration. *Chem. Eng. Res. Des.* **2008**, *86* (11), 1271–1280. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.06.003>.
- (37) Hu, F.; Ragauskas, A. Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry. *Bioenergy Res.* **2012**, *5* (4), 1043–1066. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9208-0>.
- (38) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* (80-.). **2014**, *344* (6185). <https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- (39) Mu, L.; Wu, J.; Matsakas, L.; Chen, M.; Vahidi, A.; Grahn, M.; Rova, U.; Christakopoulos, P.; Zhu, J.; Shi, Y. Lignin from Hardwood and Softwood Biomass as a Lubricating Additive to Ethylene Glycol. *Molecules* **2018**, *23* (3), 1–10. <https://doi.org/10.3390/molecules23030537>.
- (40) Rodrigues, J. S.; Lima, V.; Araujo, C. P., L.; Botaro, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 10863–10881. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01704>.
- (41) Sadeghifar, H.; Ragauskas, A. Perspective on Technical Lignin Fractionation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**.

- <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01348>.
- (42) Wang, H.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yang, B. From Lignin to Valuable Products—Strategies, Challenges, and Prospects. *Bioresour. Technol.* **2019**, *271* (September), 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.
- (43) Garlapati, V. K.; Chandel, A. K.; Kumar, S. P. J.; Sharma, S.; Sevda, S.; Ingle, A. P.; Pant, D. Circular Economy Aspects of Lignin: Towards a Lignocellulose Biorefinery. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *130* (January), 109977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>.
- (44) Liu, C.; Si, C.; Wang, G.; Jia, H.; Ma, L. A Novel and Efficient Process for Lignin Fractionation in Biomass-Derived Glycerol-Ethanol Solvent System. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111* (October 2017), 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.005>.
- (45) Domínguez-robles, J.; Tamminen, T.; Liitiä, T.; Peresin, M. S.; Rodríguez, A.; Jääskeläinen, A. Aqueous Acetone Fractionation of Kraft, Organosolv and Soda Lignins. *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102>.
- (46) Liu, C.; Si, C.; Wang, G.; Jia, H.; Ma, L. A Novel and Efficient Process for Lignin Fractionation in Biomass-Derived Glycerol-Ethanol Solvent System. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111* (August 2017), 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.005>.
- (47) Jääskeläinen, A. S.; Liitiä, T.; Mikkelsen, A.; Tamminen, T. Aqueous Organic Solvent Fractionation as Means to Improve Lignin Homogeneity and Purity. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *103*, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.039>.
- (48) Ramakoti, B.; Dhanagopal, H.; Deepa, K.; Rajesh, M.; Ramaswamy, S.; Tamilarasan, K. Solvent Fractionation of Organosolv Lignin to Improve Lignin Homogeneity: Structural Characterization. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *7* (July), 100293. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100293>.
- (49) Chen, S.; Cheng, H.; Wu, S. Pyrolysis Characteristics and Volatiles Formation Rule of Organic Solvent Fractionized Kraft Lignin. *Fuel*. 2020, p 117520. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117520>.
- (50) de Menezes Nogueira, I.; Avelino, F.; de Oliveira, D. R.; Souza, N. F.; Rosa,

- M. F.; Mazzetto, S. E.; Lomonaco, D. Organic Solvent Fractionation of Acetosolv Palm Oil Lignin: The Role of Its Structure on the Antioxidant Activity. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *122*, 1163–1172. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.066>.
- (51) Hashmi, S. F.; Meriö-Talvio, H.; Ruuttunen, K.; Sixta, H. Influence of Reaction Conditions on Solvolysis of Organosolv Lignin Using Water and Green Organic Co-Solvents as Reaction Medium. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *197* (August 2019), 106200. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106200>.
- (52) Ho Seo, J.; Jeong, H.; Lee, H. W.; Choi, C. S.; Bae, J. H.; Lee, S. M.; Kim, Y. S. Characterization of Solvent-Fractionated Lignins from Woody Biomass Treated via Supercritical Water Oxidation. *Bioresour. Technol.* **2019**, *275* (December 2018), 368–374. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.076>.
- (53) Song, Y.; Ji, H.; Shi, X.; Yang, X.; Zhang, X. Successive Organic Solvent Fractionation and Structural Characterization of Lignin Extracted from Hybrid Poplar by Deep Eutectic Solvent for Improving the Homogeneity and Isolating Narrow Fractions. *Renew. Energy* **2020**, *157*, 1025–1034. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.159>.
- (54) Park, S. Y.; Kim, J. Y.; Youn, H. J.; Choi, J. W. Utilization of Lignin Fractions in UV Resistant Lignin-PLA Biocomposites via Lignin-Lactide Grafting. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *138*, 1029–1034. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.157>.
- (55) Schuerch, C. The Solvent Properties of Liquids and Their Relation to the Solubility, Swelling, Isolation and Fractionation of Lignin. **1952**, *74* (20), 5061–5067.
- (56) Hildebrand, J. H.; Scott, R. S. The Solubility of Nonelectrolytes. *J. Phys. Chem.* **1951**, *55* (4), 619–620. <https://doi.org/10.1021/j150487a027>.
- (57) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; Chinese Chemical Society: New York, 2000.
- (58) Gordy, W. Spectroscopic Comparison of the Proton-Attracting Properties of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7* (2), 93–99. <https://doi.org/10.1063/1.1750399>.
- (59) Li, M.; Sun, S.; Xu, F.; Sun, R. Sequential Solvent Fractionation of

- Heterogeneous Bamboo Organosolv Lignin for Value-Added Application. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *101*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.09.013>.
- (60) Dastpak, A.; Lourençon, T. V.; Balakshin, M.; Farhan Hashmi, S.; Lundström, M.; Wilson, B. P. Solubility Study of Lignin in Industrial Organic Solvents and Investigation of Electrochemical Properties of Spray-Coated Solutions. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *148* (March), 112310. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112310>.
- (61) Lauberts, M.; Sevastyanova, O.; Ponomarenko, J.; Dizhbite, T.; Dobele, G.; Volperts, A.; Lauberte, L.; Telysheva, G. Fractionation of Technical Lignin with Ionic Liquids as a Method for Improving Purity and Antioxidant Activity. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *95*, 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.004>.
- (62) Chen, Z.; Ragauskas, A.; Wan, C. Lignin Extraction and Upgrading Using Deep Eutectic Solvents. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *147* (February), 112241. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112241>.
- (63) Melro, E.; Alves, L.; Antunes, F. E.; Medronho, B. A Brief Overview on Lignin Dissolution. *J. Mol. Liq.* **2018**, *265*, 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.021>.
- (64) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>.
- (65) Kundu, D.; Rao, P. S.; Banerjee, T. First-Principles Prediction of Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters of Deep Eutectic Solvent Using the COSMO-RS Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (24), 11329–11339. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00574>.
- (66) Liang, X.; Zhu, Y.; Qi, B.; Li, S.; Luo, J.; Wan, Y. Structure-Property-Performance Relationships of Lactic Acid-Based Deep Eutectic Solvents with Different Hydrogen Bond Acceptors for Corn Stover Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2021**, *336* (May), 125312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125312>.
- (67) Kamlet, M. J. ; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. 6. The .Pi.* Scale of Solvents Polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (18), 6027–6038.

- (68) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>.
- (69) Alvarez-Vasco, C.; Ma, R.; Quintero, M.; Guo, M.; Geleynse, S.; Ramasamy, K. K.; Wolcott, M.; Zhang, X. Unique Low-Molecular-Weight Lignin with High Purity Extracted from Wood by Deep Eutectic Solvents (DES): A Source of Lignin for Valorization. *Green Chem.* **2016**, *18* (19), 5133–5141. <https://doi.org/10.1039/c6gc01007e>.
- (70) Zhao, X.; Li, S.; Wu, R.; Liu, D. Organosolv Fractionating Pre-Treatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Enzymatic Saccharification: Chemistry, Kinetics, and Substrate Structures. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2017**, *11*, 567–590. <https://doi.org/10.1002/bbb.1768>.
- (71) Lyu, G.; Li, T.; Ji, X.; Yang, G.; Liu, Y.; Lucia, L. A.; Chen, J. Characterization of Lignin Extracted from Willow by Deep Eutectic Solvent Treatments. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (8), 1–11. <https://doi.org/10.3390/polym10080869>.
- (72) Shen, X. J.; Wen, J. L.; Mei, Q. Q.; Chen, X.; Sun, D.; Yuan, T. Q.; Sun, R. C. Facile Fractionation of Lignocelluloses by Biomass-Derived Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment for Cellulose Enzymatic Hydrolysis and Lignin Valorization. *Green Chem.* **2019**, *21* (2), 275–283. <https://doi.org/10.1039/c8gc03064b>.
- (73) Chen, Y.; Zhang, L.; Yu, J.; Lu, Y.; Jiang, B.; Fan, Y.; Wang, Z. High-Purity Lignin Isolated from Poplar Wood Meal through Dissolving Treatment with Deep Eutectic Solvents. *R. Soc. Open Sci.* **2019**, *6* (1). <https://doi.org/10.1098/rsos.181757>.
- (74) Liu, Y.; Chen, W.; Xia, Q.; Guo, B.; Wang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Yu, H. Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem* **2017**, *10* (8), 1692–1700. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601795>.
- (75) Li, W.; Amos, K.; Li, M.; Pu, Y.; DeBolt, S.; Ragauskas, A. J.; Shi, J. Fractionation and Characterization of Lignin Streams from Unique High-Lignin Content Endocarp Feedstocks. *Biotechnol. Biofuels* **2018**, *11* (1), 1–

14. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1305-7>.
- (76) Satlewal, A.; Agrawal, R.; Das, P.; Bhagia, S.; Pu, Y.; Puri, S. K.; Ramakumar, S. S. V.; Ragauskas, A. J. Assessing the Facile Pretreatments of Bagasse for Efficient Enzymatic Conversion and Their Impacts on Structural and Chemical Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (1), 1095–1104. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04773>.
- (77) Chen, Z.; Reznicek, W. D.; Wan, C. Deep Eutectic Solvent Pretreatment Enabling Full Utilization of Switchgrass. *Bioresour. Technol.* **2018**, *263* (April), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.058>.
- (78) Procentese, A.; Johnson, E.; Orr, V.; Garruto Campanile, A.; Wood, J. A.; Marzocchella, A.; Rehmann, L. Deep Eutectic Solvent Pretreatment and Subsequent Saccharification of Corncob. *Bioresour. Technol.* **2015**, *192*, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.053>.
- (79) Pan, M.; Zhao, G.; Ding, C.; Wu, B.; Lian, Z.; Lian, H. Physicochemical Transformation of Rice Straw after Pretreatment with a Deep Eutectic Solvent of Choline Chloride/Urea. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *176*, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.088>.
- (80) Xia, Q.; Liu, Y.; Meng, J.; Cheng, W.; Chen, W.; Liu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Yu, H. Multiple Hydrogen Bond Coordination in Three-Constituent Deep Eutectic Solvents Enhances Lignin Fractionation from Biomass. *Green Chem.* **2018**, *20* (12), 2711–2721. <https://doi.org/10.1039/c8gc00900g>.
- (81) Francisco, M.; Van Den Bruinhorst, A.; Kroon, M. C. New Natural and Renewable Low Transition Temperature Mixtures (LTTMs): Screening as Solvents for Lignocellulosic Biomass Processing. *Green Chem.* **2012**, *14* (8), 2153–2157. <https://doi.org/10.1039/c2gc35660k>.
- (82) Lynam, J. G.; Kumar, N.; Wong, M. J. Deep Eutectic Solvents' Ability to Solubilize Lignin, Cellulose, and Hemicellulose; Thermal Stability; and Density. *Bioresour. Technol.* **2017**, *238*, 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.079>.
- (83) Soares, B.; Tavares, D. J. P.; Amaral, J. L.; Silvestre, A. J. D.; Freire, C. S. R.; Coutinho, J. A. P. Enhanced Solubility of Lignin Monomeric Model Compounds and Technical Lignins in Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (5), 4056–4065. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00053>.

- (84) Hou, X. D.; Feng, G. J.; Ye, M.; Huang, C. M.; Zhang, Y. Significantly Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw via a High-Performance Two-Stage Deep Eutectic Solvents Synergistic Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2017**, *238*, 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.027>.
- (85) Burgess, R. R. A Brief Practical Review of Size Exclusion Chromatography: Rules of Thumb, Limitations, and Troubleshooting. *Protein Expr. Purif.* **2018**, *150*, 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.pep.2018.05.007>.
- (86) Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 7. ed.; Editora da UNICAMP: Campinas, 1997.
- (87) Andrianova, A. A.; Yeudakimenka, N. A.; Lilak, S. L.; Kozliak, E. I.; Ugrinov, A.; Sibi, M. P.; Kubátová, A. Size Exclusion Chromatography of Lignin: The Mechanistic Aspects and Elimination of Undesired Secondary Interactions. *J. Chromatogr. A* **2018**, *1534*, 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.051>.
- (88) Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, 6. ed.; Editora da UNICAMP: Campinas, 2017.
- (89) Zhao, Y.; Ouyang, X.; Chen, J.; Zhao, L.; Qiu, X. Separation of Aromatic Monomers from Oxidatively Depolymerized Products of Lignin by Combining Sephadex and Silica Gel Column Chromatography. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *191* (July 2017), 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.039>.
- (90) Almeshdar, H. A.; El-Baky, N. A.; Alhaider, A. A.; Almuhaideb, S. A.; Alhaider, A. A.; Albiheyri, R. S.; Uversky, V. N.; Redwan, E. M. Bacteriostatic and Bactericidal Activities of Camel Lactoferrins Against *Salmonella Enterica* Serovar Typhi. *Probiotics Antimicrob. Proteins* **2020**, *12* (1), 18–31. <https://doi.org/10.1007/s12602-019-9520-5>.
- (91) Lin, S. Y.; Dence, C. W. *Methods in Lignin Chemistry*, 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 1992.
- (92) Botaro, V. R. Deslignificação Organossolve de Bagaço de Cana-de-Açúcar: Fracionamento e Benzilação Das Ligninas Obtidas., Universidade de São Paulo, 1996. <https://doi.org/10.1590/S1516-18462008000300012>.
- (93) Collins, C. H. Separações Em Colunas Abertas: Cromatografia Por Exclusão e Por Bioafinidade. **2011**, *3* (2), 107–114.

- <https://doi.org/10.4322/sc.2011.006>.
- (94) Ouyang, X.; Zhang, P.; Qiu, X.; Deng, Y.; Chen, P. Lignosulfonate Separation Using Preparative Column Chromatography. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (18), 10792–10799. <https://doi.org/10.1021/ie200975e>.
- (95) Wallberg, O.; Jönsson, A. S.; Wimmerstedt, R. Fractionation and Concentration of Kraft Black Liquor Lignin with Ultrafiltration. *Desalination* **2003**, *154* (2), 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)80019-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)80019-X).
- (96) Villain-Gambier, M.; Courbalay, M.; Klem, A.; Dumarcay, S.; Trebouet, D. Recovery of Lignin and Lignans Enriched Fractions from Thermomechanical Pulp Mill Process Water through Membrane Separation Technology: Pilot-Plant Study and Techno-Economic Assessment. *J. Clean. Prod.* **2020**, *249* (xxxx), 119345. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119345>.
- (97) Wallberg, O.; Holmqvist, A.; Jönsson, A. S. Ultrafiltration of Kraft Cooking Liquors from a Continuous Cooking Process. *Desalination* **2005**, *180* (1–3), 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.032>.
- (98) Arkell, A.; Olsson, J.; Wallberg, O. Process Performance in Lignin Separation from Softwood Black Liquor by Membrane Filtration. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92* (9), 1792–1800. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.12.018>.
- (99) Cui, C.; Sun, R.; Argyropoulos, D. S. Fractional Precipitation of Softwood Kraft Lignin: Isolation of Narrow Fractions Common to a Variety of Lignins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (4), 959–968. <https://doi.org/10.1021/sc400545d>.
- (100) Costa, C. A. E.; Pinto, P. C. R.; Rodrigues, A. E. Lignin Fractionation from E. Globulus Kraft Liquor by Ultrafiltration in a Three Stage Membrane Sequence. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *192*, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.066>.
- (101) Shao, L.; Zhang, X.; Chen, F.; Xu, F. Fast Pyrolysis of Kraft Lignins Fractionated by Ultrafiltration. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *128*, 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.003>.
- (102) Guo, D.; Wu, S.; Lyu, G.; Guo, H. Effect of Molecular Weight on the Pyrolysis Characteristics of Alkali Lignin. *Fuel* **2017**, *193*, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.042>.

- (103) Hussin, M. H.; Rahim, A. A.; Mohamad Ibrahim, M. N.; Perrin, D.; Brosse, N. Enhanced Properties of Oil Palm Fronds (OPF) Lignin Fractions Produced via Tangential Ultrafiltration Technique. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *66*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.027>.
- (104) Chrisandina, N. J.; Kwok, T. T.; Bommarius, A. S.; Realf, M. J. Techno-Economic Analysis of Water Precipitation for Lignin Value Prior to Pulping. *Chem. Eng. Res. Des.* **2019**, *143*, 4–10. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.10.042>.
- (105) Alriols, M. G.; Tejado, A.; Blanco, M.; Mondragon, I.; Labidi, J. Agricultural Palm Oil Tree Residues as Raw Material for Cellulose, Lignin and Hemicelluloses Production by Ethylene Glycol Pulping Process. *Chem. Eng. J.* **2009**, *148* (1), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.008>.
- (106) Wang, G.; Chen, H. Fractionation of Alkali-Extracted Lignin from Steam-Exploded Stalk by Gradient Acid Precipitation. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *105*, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.009>.
- (107) Zhang, H.; Fu, S.; Chen, Y. Basic Understanding of the Color Distinction of Lignin and the Proper Selection of Lignin in Color-Depended Utilizations. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *147*, 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.105>.
- (108) Mou, H.; Huang, J.; Li, W.; Wu, X.; Liu, Y.; Fan, H. Study on the Chemical Modification of Alkali Lignin towards for Cellulase Adsorbent Application. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *149*, 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.229>.
- (109) da Silva, S. H. F.; Gordobil, O.; Labidi, J. Organic Acids as a Greener Alternative for the Precipitation of Hardwood Kraft Lignins from the Industrial Black Liquor. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *142*, 583–591. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.133>.
- (110) Huang, D.; Li, R.; Xu, P.; Li, T.; Deng, R.; Chen, S.; Zhang, Q. The Cornerstone of Realizing Lignin Value-Addition: Exploiting the Native Structure and Properties of Lignin by Extraction Methods. *Chem. Eng. J.* **2020**, *402* (July), 126237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126237>.
- (111) Jiang, C.; An, D.; Wang, Z.; Zhang, S.; An, X.; Bo, J.; Yan, G.; Moon, K. S.; Wong, C. A Sustainable Reduction Route of Graphene Oxide by Industrial Waste Lignin for Versatile Applications in Energy and Environment. *J.*

- Clean. Prod.* **2020**, *268*, 122019.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122019>.
- (112) Haq, I.; Mazumder, P.; Kalamdhad, A. S. Recent Advances in Removal of Lignin from Paper Industry Wastewater and Its Industrial Applications – A Review. *Bioresour. Technol.* **2020**, *312* (April), 123636.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123636>.
- (113) Chauhan, P. S. Lignin Nanoparticles: Eco-Friendly and Versatile Tool for New Era. *Bioresour. Technol. Reports* **2020**, *9* (December 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100374>.
- (114) Ganguly, P.; Sengupta, S.; Das, P.; Bhowal, A. Valorization of Food Waste: Extraction of Cellulose, Lignin and Their Application in Energy Use and Water Treatment. *Fuel* **2020**, *280* (January), 118581.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118581>.
- (115) De los Santos Ramos, W.; Poznyak, T.; Chairez, I.; Córdova R., I. Remediation of Lignin and Its Derivatives from Pulp and Paper Industry Wastewater by the Combination of Chemical Precipitation and Ozonation. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169* (1–3), 428–434.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.152>.
- (116) Sathawong, S.; Sridach, W.; Techato, K. A. Lignin: Isolation and Preparing the Lignin Based Hydrogel. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 5879–5888.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.008>.
- (117) Ma, C. Y.; Wang, H. M.; Wen, J. L.; Shi, Q.; Wang, S. F.; Yuan, T. Q.; Sun, R. C. Structural Elucidation of Lignin Macromolecule from Abaca during Alkaline Hydrogen Peroxide Delignification. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *144*, 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.080>.
- (118) Meng, X.; Parikh, A.; Seemala, B.; Kumar, R.; Pu, Y.; Wyman, C. E.; Cai, C. M.; Ragauskas, A. J. Characterization of Fractional Cuts of Co-Solvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation Lignin Isolated by Sequential Precipitation. *Bioresour. Technol.* **2019**, *272* (August 2018), 202–208.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.130>.
- (119) Mohammadabadi, S. I.; Javanbakht, V. Lignin Extraction from Barley Straw Using Ultrasound-Assisted Treatment Method for a Lignin-Based Biocomposite Preparation with Remarkable Adsorption Capacity for Lead. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *164*, 1133–1148.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.074>.
- (120) Wang, L.; Shi, H.; Sun, Y.; Hou, M.; Sheng, X.; Li, N.; Niu, M. Highly Efficient Lignin Removal from the Waste Liquor of Chemical Pulping with an Integrated Polyaluminium Chloride-Assisted Acidification/Activated Carbon Adsorption Process. *J. Clean. Prod.* **2020**, *267*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122005>.
- (121) Gomes, E. D.; Rodrigues, A. E. Crystallization of Vanillin from Kraft Lignin Oxidation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *247* (December 2019), 116977. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116977>.
- (122) Lourençon, T. V.; Hansel, F. A.; Da Silva, T. A.; Ramos, L. P.; De Muniz, G. I. B.; Magalhães, W. L. E. Hardwood and Softwood Kraft Lignins Fractionation by Simple Sequential Acid Precipitation. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *154*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.015>.
- (123) Siddiqui, L.; Bag, J.; Seetha; Mittal, D.; Leekha, A.; Mishra, H.; Mishra, M.; Verma, A. K.; Mishra, P. K.; Ekielski, A.; Iqbal, Z.; Talegaonkar, S. Assessing the Potential of Lignin Nanoparticles as Drug Carrier: Synthesis, Cytotoxicity and Genotoxicity Studies. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *152*, 786–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.311>.
- (124) França, J. De; Sousa, J. De; Luzia, C.; Reis, B.; Micoli, L.; Mara, L.; Marques, K. Extraction and Characterization of Lignins from Cashew Apple Bagasse Obtained by Different Treatments. *Biomass and Bioenergy* **2020**, *141* (June 2019). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105728>.
- (125) Sun, R.; Tomkinson, J.; Bolton, J. Effects of Precipitation PH on the Physico-Chemical Properties of the Lignins Isolated from the Black Liquor of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibre Pulping. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63* (2), 195–200. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00091-3).
- (126) Ovejero-Pérez, A.; Rigual, V.; Domínguez, J. C.; Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Acidic Depolymerization vs Ionic Liquid Solubilization in Lignin Extraction from Eucalyptus Wood Using the Protic Ionic Liquid 1-Methylimidazolium Chloride. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *157*, 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.194>.

CAPÍTULO 2

FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT

RESUMO

Foram obtidas duas frações de lignina em pH distintos através do método de fracionamento da lignina Kraft (LK) por variação do gradiente ácido. As frações precipitadas foram denominadas LK75 (pH 7,5) e LK45 (pH 4,5) e então foram caracterizadas quanto a influência do processo de fracionamento em relação à massa molar via cromatografia de permeação em gel (GPC); estrutura química através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{31}P (RMN); morfologia via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades térmicas como análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O processo de fracionamento se mostrou eficaz, pois, as frações precipitadas apresentaram valores de massa molar e polidispersividade (PDI) inferiores aos obtidos para LK. Picos característicos de grupos funcionais presentes na lignina apresentaram intensidades diferentes para as amostras precipitadas em relação a LK, assim como, os resultados de RMN mostraram diferenças significativas na quantidade de grupos fenólicos nas amostras na razão de mmol.g^{-1} . As propriedades térmicas foram afetadas em razão da diferença de massa molar, e, devido a presença de grupos sulfatos residuais do processo de fracionamento utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente de redução do pH.

Palavras-chave: Lignina; Fracionamento, Variação pH, Caracterização da lignina Kraft.

ABSTRACT

Two fractions of lignin were obtained at distinct pH levels through the Kraft lignin (LK) fractionation method by varying the acid gradient. The precipitated fractions were named LK75 (pH 7.5) and LK45 (pH 4.5) and were subsequently characterized regarding the influence of the fractionation process on molecular weight via gel permeation chromatography (GPC); chemical structure using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR); morphology through scanning electron microscopy (SEM); and thermal properties such as thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The fractionation process proved to be effective, as the precipitated fractions showed lower molecular weight and polydispersity index (PDI) values compared to those obtained for LK. Characteristic peaks of functional groups present in lignin showed different intensities for the precipitated samples compared to LK. Additionally, the NMR results revealed significant differences in the quantity of phenolic groups in the samples, expressed in mmol.g⁻¹. The thermal properties were affected due to the difference in molecular weight and the presence of residual sulfate groups from the fractionation process using sulfuric acid (H₂SO₄) as the pH-reducing agent.

Keywords: Lignin; Fractionation; pH variation, Kraft Lignin Characterization.

1. INTRODUÇÃO

A lignina é uma macromolécula vegetal, polimérica, que apesar de abundante e de fácil obtenção; considerando que é extraída em uma das etapas do processo de polpação da celulose; sua aplicação ainda é um desafio à utilização eficiente de biomassa na produção de novos materiais de alto valor agregado contribuindo para avanços significativos na utilização sustentável de recursos renováveis, como a produção de produtos químicos, biocombustíveis, entre outros materiais que possam se tornar ambientalmente amigáveis. ¹⁻⁵

O fracionamento de lignina por precipitação ácida é um processo já utilizado na área química e em alguns casos até mesmo comercialmente. Este processo visa, principalmente, separar a lignina em diferentes frações. Obtendo características distintas, como massa molar, estrutura química e propriedades físicas favorecidas e mais suscetíveis a processos de conversão química ou biológica. ^{1,2,6}

A solubilidade da lignina em meio básico é afetada quando um ácido é adicionado à solução contendo lignina, a solubilidade da lignina diminui, levando à formação de precipitados. Esses são denominados frações de lignina, e as frações podem ser utilizadas como matéria-prima para a síntese de compostos químicos úteis ou melhorar a eficiência de processos de produção na obtenção de novos materiais a partir de biomassa. ^{2,3,5,7}

Porém, conforme abordado por diferentes autores anteriormente, um dos principais empecilhos do uso deste processo no meio industrial em larga escala é o fato de que as frações obtidas não apresentam alta pureza quando comparadas à frações obtidas por outros processos de fracionamento, como ultrafiltração e separação por solventes orgânicos. ^{2,5,7}

A vantagem de se utilizar o processo de precipitação por variação do gradiente ácido está no rendimento da lignina fracionada ². Quando comparado à outras técnicas de separação da lignina, o fracionamento por pH é consideravelmente superior às demais. Visto que, não é necessária a manutenção constante do sistema, como por exemplo, um sistema de membranas para ultrafiltração, que pode além sofrer com eventuais entupimentos dos poros, também, redução da vida útil do conjunto devido ao pH

extremamente alcalino do licor negro no caso de aplicações em plantas industriais de papel e celulose.^{2,8,9}

Uma sugestão que frequentemente é abordada por investigadores da área de materiais renováveis é o uso de técnicas distintas para obtenção de frações de lignina com maior pureza e então com características e propriedades desejadas ^{1,2,5,10}. E neste caso o uso do fracionamento por precipitação ácida possa contribuir para a obtenção de frações iniciais com maior rendimento que posteriormente possam ser destinadas a outros processos de rendimento inferior, porém, com maior eficácia na obtenção de frações de maior pureza.

A seguir são apresentados o procedimento utilizado para fracionamento da lignina Kraft oriunda do processo de polpação de celulose, rendimento de suas frações obtidas, variação da massa molar, e suas características quanto à estrutura química, morfologia e propriedades térmicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 FRACIONAMENTO DA LIGNINA KRAFT

A técnica utilizada no fracionamento da lignina Kraft foi a de variação do gradiente ácido, ou variação do pH de alcalino para ácido. A lignina Kraft utilizada foi fornecida pela empresa Suzano S/A para fins de desenvolvimento da pesquisa referente à aplicação da lignina Kraft em novos materiais em diferentes segmentos.

Uma solução aquosa alcalina de pH 14 foi preparada utilizando 300g de água desmineralizada e 0,5g de NaOH. O pH da solução foi aferido com o auxílio de um pHmetro previamente calibrado. Em seguida uma massa de 30g de lignina Kraft foi adicionada a solução e mantida em agitação constante de 350 RPM com auxílio de um agitador magnético. A solução foi mantida em agitação em temperatura ambiente de 22°C por aproximadamente 25 minutos até que a dispersão da lignina fosse homogênea.

Separadamente, uma solução aquosa ácida foi preparada utilizando H₂SO₄ na concentração de 30% (m/m) e mantida em repouso por 30 minutos até atingir temperatura ambiente. Foi então adicionado um volume de 1ml ao

conjunto contendo solução alcalina e lignina Kraft em dispersão, o qual, não apresentou alteração no pH inicial do conjunto contendo a lignina dispersa em solução alcalina.

A adição da solução ácida prosseguiu com o volume de 0,5ml a cada adição, e foi repetida até que se observasse alteração no pH com o auxílio de um pHmetro para monitoramento do processo.

Não foram consideradas possíveis frações que pudessem ser obtidas abaixo do pH 4,5. O material presente abaixo desse pH foi destinado a secagem via spray dryer para quantificação do residual do processo de fracionamento e avaliação do rendimento.

2.1.1 Secagem Via Spray Dryer

O material contido no béquer após a separação do precipitado em pH 4,5 foi destinado para secagem via spray dryer com o auxílio de um equipamento da marca Buchi (Suíça), modelo Mini Spray Dryer B-290, localizado no laboratório PPC-308 do *Pulp and Paper Center* da UBC, Vancouver

As condições de secagem foram as seguintes: Temperatura de saída do bico injetor de 100°C, temperatura no ciclone coletor de 65°C, aspirador em 85% da potência total de sucção, bomba de injeção operando em 5% da capacidade total (volume injetado de aproximadamente 3mL/min) e concentração da solução ácida com o material residual em aproximadamente 4% (m/m).

2.2 CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A distribuição da massa molar de cada fração de lignina foi determinada por meio de análise GPC (Cromatografia de Permeação em Gel). As análises foram conduzidas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) localizado no Laboratório de Materiais Lignocelulósicos e Bioenergia da UFSCar, campus Sorocaba. O sistema utilizado foi composto por um equipamento da marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity II Quaternary, equipado com

uma bomba isocrática modelo G7110B, um termostato multicolumna modelo G7116A, um detector de índice de refração (RID) modelo G7162A e um detector UV (256 nm), além de um injetor manual. A coluna GPC/SEC utilizada nos experimentos foi uma Agilent Technologies modelo pLgel MIXED B.

Para a construção da curva de calibração, foram empregados padrões de poliestireno (PS) com uma faixa de massa molar variando de 161 a $65,7 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (Agilent - Polystyrene High EasiVials 4 mL). No caso da análise de poliestireno comercial, 20 µL de uma solução de PS/DMSO (dimetilsulfóxido) na proporção 1 mg/0,2 mL, respectivamente, foi injetada com uma vazão de 0,3 mL/min, uma pressão média de 22 bar e uma temperatura de 40°C para a bomba isocrática, bem como 40°C para o detector de índice de refração, numa corrida total de 60 minutos.

Aproximadamente 10 mg de cada fração de lignina foram dissolvidos em 0,2 mL de DMSO e injetados utilizando a mesma metodologia empregada para a construção da curva de calibração.

2.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural foi realizada no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar, câmpus Sorocaba. O equipamento utilizado foi o modelo Nicolet summit IR 200 FTIR no modo de leitura ATR (Reflectância Total Atenuada), utilizando 128 varreduras, resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos no Ominic Paradigm (*Thermo Scientific*, USA) e plotados com o auxílio do software Origin Pro 8.5.

2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 31P

A determinação dos grupos hidroxila (OH) foi realizada utilizando um equipamento de RMN da marca Bruker (EUA), modelo AII 300 MHz equipado com sonda de 5mm BBO marca (Bruker Avance, Bruker Corp., EUA) e canais dedicados para ¹³C, ³¹P e ¹H.

As amostras de lignina (LK, LK75 e LK45) foram analisadas com base em um dos protocolos de fosforilação apresentados por Balakshin e Capanema, 2015¹ para espectrometria ³¹PNMR, denominados ³¹PNMR-I e ³¹PNMR-II, respectivamente. O protocolo utilizado foi o ³¹PNMR-II, onde, o agente de fosforilação é o 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (TMDP).²

A preparação das amostras para ³¹PRMN procedeu da seguinte forma: Aproximadamente 20 mg de cada amostra de lignina foram pesados e transferidos para um microtubo de centrifugação com capacidade volumétrica de 2,0 mL e dissolvidos em 0,4 mL de uma mistura de piridina e clorofórmio na proporção de 1,6:1 (v/v). Em seguida foram adicionados 0,05 mL de agente de relaxação (solução de acetilacetato de cromo (III) na concentração de 11,4 mg/mL) e 0,1 mL do padrão interno (solução de endo-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida na concentração de 10 mg/mL). Em seguida foi adicionado 0,1 mL de TMDP e o conjunto todo foi agitado com o auxílio de um agitador de tubos tipo vórtex.¹⁻⁴

Após a homogeneização de toda mistura, o material foi então transferido para um tubo de RMN Ø 5mm - 7" (178 mm x) e destinado à aquisição de ³¹PNMR sob as condições de 1 segundo de tempo de aquisição e 5 segundos de relaxação, numa faixa de 128 varreduras e tomando como ponto de calibração o sinal derivado de TMDP hidratado em 132,2 ppm.¹⁻⁴

O cálculo das hidroxilas totais é a soma dos valores das hidroxilas alifáticas (Al-OH), hidroxilas fenólicas (OH-Fenol) e ácidos carboxílicos (COOH). Onde, o valor total de OH-Fenol é composto por siringuil OH (S), unidades condensadas OH (Cond.-OH), Guaiacil OH (Gua) e *p*-hidroxifenil (H).^{1,2}

Para evitar a sobreposição sinais de Cond.-OH em relação à S, causando assim uma super ou subestimação de valores de áreas devido ao fato de que estão presentes na mesma região do espectro, uma área total, envolvendo ambos os sinais, foi calculada denominada C₅ substituídos (C₅-sub.), conforme sugerido por Meng *et al.*, 2019.²

Os espectros obtidos foram processados utilizando o software Topspin 3.6.1 para avaliação prévia e quantificação dos grupos OH, e posteriormente plotados através do software Origin Pro 8.5.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram obtidas micrografias para avaliar a morfologia das amostras de lignina através de um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI (EUA), modelo Inspect - S50, com tensão de operação de 20 kV, alto vácuo, e detector ET para obtenção de imagem por elétrons secundários.

Uma massa de cada uma das amostras recobertas com ouro foi alocada sobre um porta amostra contendo fita de carbono e submetida ao feixe de elétrons nas condições citadas acima para obtenção de micrografias com magnificações de 500x, 1000x e 4000x.

2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas com o auxílio de um analisador termogravimétrico da marca TA Instruments (EUA), modelo TGA-5500 e cadinho de platina. O intervalo de temperatura utilizado foi de 25 a 800°C na taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50ml/min e isoterma de 5 min a 100°C.

2.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC também foi utilizada para determinar as propriedades térmicas das frações de lignina. O equipamento utilizado foi o modelo DSC Q20 da marca TA Instruments (EUA), com cápsula hermética de alumínio sob os parâmetros analíticos seguintes: atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min, com intervalo de temperatura entre -50°C a 250°C dividido em 3 ciclos de aquecimento, sendo o primeiro um ciclo de aquecimento com equilíbrio a 0°C a 200°C com rampa de temperatura de 20°C/min, o segundo um ciclo de resfriamento de 200°C a -50°C com rampa de temperatura de 10°C/min e isoterma de 1min, e o terceiro novamente de aquecimento até 250°C.

Os resultados obtidos foram previamente analisados através do software TA Advantage e posteriormente plotados pelo OriginPro 8.5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RENDIMENTO DA LIGNINA FRACIONADA

Notou-se que o pH foi reduzido para 13,42 após a adição de 12ml da solução ácida, conforme apresentado na figura 5. Porém, não foi possível observar nenhuma precipitação de lignina no meio aquoso. O processo de adição da solução ácida seguiu até que se observa-se a primeira atividade de precipitação, em torno do pH 7,5.

Após a precipitação da lignina Kraft no meio aquoso, a adição de solução ácida foi interrompida e a solução foi filtrada com o auxílio de um funil de Buchner, um kitasato, papel filtro e bomba de vácuo. A solução contendo a lignina não precipitada foi removida do kitasato e armazenada em um béquer. O material retido no papel filtro foi lavado sequencialmente com água desmineralizada para remoção de resíduos presentes no meio. Em seguida este material foi seco em estufa a 60°C por um período de 24 horas.

O processo de adição de solução ácida foi repetido até que uma nova precipitação da lignina Kraft fosse observada no meio aquoso. Então, repetiu-se o processo de recuperação da solução contendo lignina não precipitada, lavagem e secagem do material coletado no papel filtro. O processo se repetiu até a solução atingir pH 1.

A figura 6 apresenta LK conforme obtida (A), o processo de fracionamento após a adição de 12ml da solução ácida de H₂SO₄ e o material residual após a primeira precipitação no pH 7,5 (C).

Figura 6. Processo de fracionamento da lignina Kraft via variação do pH.



Foram coletadas 2 frações de lignina precipitada, sendo elas pH 7,5 e pH 4,5. Houve uma outra precipitação em torno do pH 3,0, porém, a quantidade de material precipitado foi muito inferior em comparação às outras duas frações. Esta fração foi então desconsiderada para as etapas seguintes de caracterização e aplicação.

Após a redução do pH da solução, inicialmente alcalina, até o pH 1 foi possível observar visualmente que uma massa de lignina Kraft ainda estava presente na solução devido a sua coloração. Este material foi considerado como não precipitado (NP) e destinado a secagem via *spray dryer* para quantificação da massa residual de lignina do processo de fracionamento.

As 2 frações de obtidas a partir de LK (LK75 e LK45) e a quantidade residual (NP), via variação do pH partindo de um meio alcalino, apresentaram rendimentos distintos. Os valores em percentual para cada fração são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Rendimento das frações de lignina Kraft após precipitação.

Item	pH	Rendimento (%)
LK	> 7,5	100
LK75	7,5	64,8
LK45	4,5	27,3
NP	< 4,5	3,9

*Aproximadamente 4,0% da quantidade inicial de material foi perdida ao longo do processo.

A tabela 4 apresenta o percentual obtido para cada fração e, também, para NP em relação à massa inicial de LK. Observou-se que no primeiro processo de precipitação, com a variação do pH saindo de 13,4 para 7,5, um percentual de 64,8% em relação à massa inicial de LK foi obtido após o processo de filtração. O restante da solução contendo lignina em pH 7,5 foi reservado e posteriormente a solução ácida foi adicionada para que o processo de decaimento do pH prosseguisse.

Uma nova fração foi obtida em pH 4,5 com rendimento calculado em 27,3% comparado a massa inicial de LK. O processo de filtragem e secagem se repetiram, porém, o conjunto contendo o restante da solução com pH de 4,5 não foi destinado para uma nova redução de pH via adição ácida.

O material residual, NP, foi seco via *spray dryer* e todo o material seco coletado no ciclone do *spray* foi considerado como fração final. Não havendo

nenhum processo de obtenção de frações posterior e este. O valor percentual de NP em relação à massa inicial de LK foi de 3,9%.

Ao final do processo de fracionamento, considerou-se que 4% de lignina em relação à massa inicial, foi perdida ao longo do processo. Não sendo possível qualificar qual das frações, ou NP, poderia apresentar resultados superiores aos obtidos e descritos na tabela 4.

3.2 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A massa molar média ponderal (M_w), a massa molar numérica média (M_n) e a polidispersidade (PDI) das frações de lignina obtidas pelo processo de precipitação por variação de gradiente ácido foram mostrados na Tabela 5, e as curvas cromatográficas foram apresentadas na Figura 7.

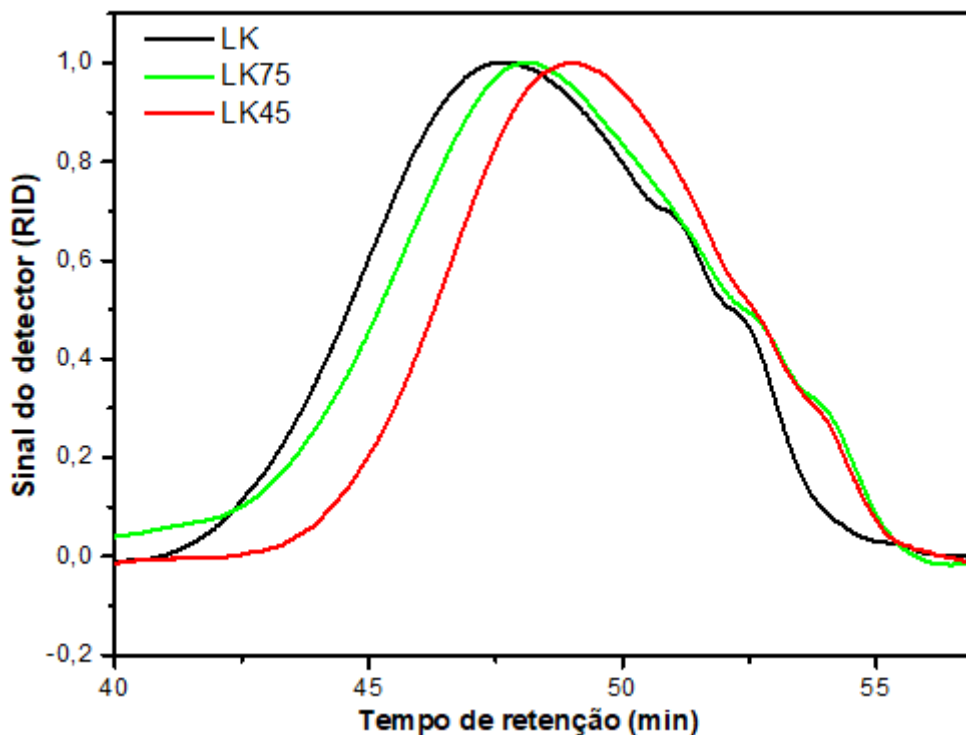
Tabela 5. Dados resultantes da análise de GPC para as frações de lignina.

Amostras	Rendimento (%)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI
LK	-	5800	1054	5,50
LK75	64,8	1200	577	2,08
LK45	27,3	600	314	1,91

M_w = massa molar média ponderal; M_n = massa molar numérica média; PDI = índice de polidispersividade.

Foi observada uma clara tendência decrescente dos valores de M_w e do M_n à medida que o valor do pH reduziu. A solubilização inicial da LK em meio alcalino é realizada separação das moléculas em frações de diferentes massa molares, mantendo a estrutura das principais ligações, como as do tipo éter (principalmente ligações β -éter) e ligações carbono-carbono na estrutura da lignina.⁵ E devido a separação heterogênea das moléculas, as frações precipitadas em pH 7,5 estavam em uma forma mais complexa e conseqüentemente apresentou uma massa molar maior devido à solubilização anterior em pH alcalino.⁶

Figura 7. Curvas de eluição GPC: distribuição da massa molar da LK e frações obtidas por variação do gradiente ácido.



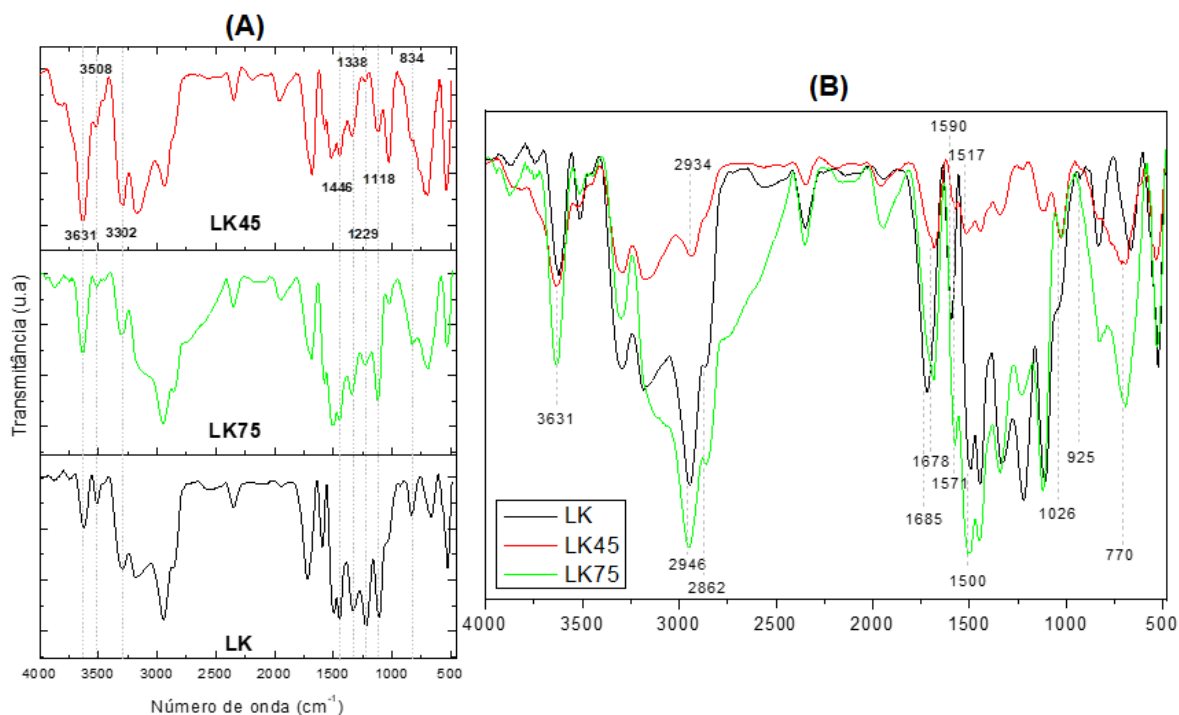
O PDI das frações diminuiu em comparação com a LK, indicando que as frações de lignina obtidas por precipitação com gradiente ácido eram mais uniformes. Como pode ser visto na Tabela 5, os rendimentos de LK 75 e LK 45 foram de 64,8% e 27,3%, respectivamente. Este resultado pode fornecer orientação para a produção industrial de lignina fracionada a partir do processo de variação do gradiente ácido.

3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros obtidos via FTIR são apresentados na figura 8 (A) e (B). Na figura 8(A) foram destacados os números de onda que apresentaram picos nos três espectros de amostras de lignina (LK, LK75 e LK45), enquanto na figura 8(B) estão indicados os números de onda referentes à picos que não apresentaram ocorrência nas três amostras, podendo ser observados em duas ou em apenas uma das amostras de lignina.

Na figura 8(A) os espectros estão distribuídos de modo independente em relação ao eixo Y (transmitância) e mantidos na mesma escala para o eixo X (número de onda) para melhor visualização e comparação da intensidade dos picos semelhantes.

Figura 8. Espectros de FTIR, (A) Ocorrência de picos para as 3 amostras de lignina; (B) Ocorrência de picos em amostras distintas.



Foram observados picos em regiões semelhantes para os espectros de LK, LK75 e LK45 nos números de onda de 834 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} , 1946 cm^{-1} , 2346 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} , 3508 cm^{-1} e 3631 cm^{-1} com intensidade variada de acordo com cada espectro.

Em 834 cm^{-1} a maior intensidade foi observada em LK quando comparada aos espectros de LK75 e LK45, sendo em LK45 o menos intenso entre eles. A região de 834 cm^{-1} corresponde a ligações C-H, C-O e C=O de aromáticos fora da deformação planar da lignina, conforme relatado por Araújo *et al.* (2019)⁷. Podendo, também, ser atribuída a ligações β -O-4 em frações molares maiores e/ou menos degradadas^{8,9}, que é o caso de LK em comparação à LK75 e LK45 conforme valores de massa molar descritos anteriormente na tabela 5 do item 3.2.

LK e LK75 apresentaram intensidade semelhante para o número de onda de 1118 cm^{-1} , enquanto LK45 apresentou um pico menos intenso. São atribuídos à região a deformação no plano de C-H em aromáticos, estiramento de C-O e a presença de grupos guaiacil e siringil.^{7,10,11}. Santos *et al.* (2014) relatam a atribuição de picos nessa região ao estiramento assimétrico do grupo sulfato (SO_4) oriundo do uso de H_2SO_4 no processo de precipitação na faixa de pH entre 6 e 4.¹²

Para o pico em 1229 cm^{-1} , LK apresentou maior intensidade. Sendo esse pico atribuído ao estiramento de C-C, C-O e C=O; vibração de OH fenólicos dos grupos guaiacil^{7,10,11}. LK também apresentou maior intensidade em 1446 cm^{-1} , região atribuída a deformação assimétrica das ligações C-H presentes nas metoxilas (O-CH_3) e grupo acetil, e para vibrações C=C do anel aromático.

Os últimos picos que apresentaram ocorrência nas 3 amostras foram em 3302 cm^{-1} , referente aos grupos OH em estruturas fenólicas e alifáticas. E em 3631 cm^{-1} , este atribuído à quebra heterolítica da ligação α -éter em compostos fenólicos, relatados no trabalho apresentado por Talabi *et al.* (2020) para a produção de resinas fenólicas a partir da lignina Kraft.¹³

A tabela 6 apresenta a atribuição dos picos observados nos espectros associada a seu número de onda correspondente, além da indicação da ocorrência em cada amostra

Tabela 6. Atribuição aos números de onda para FTIR para as amostras de LK, LK75 e LK45.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Ocorrência	Ref.
770	Deformação na estrutura dos anéis aromáticos, grupos laterais substituintes, cadeias laterais	LK75	14
		LK45	
834	Deformação fora do plano no anel aromático C-O, C-H e C=O (guaiacílico-siringílico)	LK	7,10,14
		LK75	
		LK45	
925	Deformação fora do plano no anel aromático C-O, C-H e C=O (guaiacílico-siringílico)	LK	7,15
		LK45	
1026	Ligações C-O, C-H e C=O de aromáticos fora da deformação planar da lignina. Ligações C-O alifático, C-OH alifático e metilol C-OH na unidade siringil da lignina.	LK75	7,11,16
		LK45	
1118	Deformação no plano de C-H aromático. Vibração de alongamento das ligações C-O da adsorção das ligações éter no anel aromático (siringílico).	LK	7,10,11
		LK75	
		LK45	

1229	Alongamento das ligações C–C, C–O e C=O. Vibração de grupos hidroxila fenólicos da estrutura da lignina pertencentes aos grupos guaiacil. Vibração simétrica de C–O, ciclo glucopiranosico e grupo siringil.	LK	7,10,11
		LK75	
		LK45	
1338	Vibração de grupos hidroxila fenólicos da estrutura da lignina pertencentes aos grupos siringil. Alongamento da ligação C-O do anel arila.	LK	7,10
		LK75	
		LK45	
1446	Deformação assimétrica das ligações C-H presentes nas metoxilas (O-CH ₃) e grupo acetil. Vibrações C=C do anel aromático.	LK	7,15
		LK75	
		LK45	
1500	Vibrações do anel aromático de unidades de fenilpropano	LK	7,11
1517		LK75	
1571		LK45	
1590		LK75	
	Vibrações C=C do anel aromático	LK	7,10,11
1678	Estiramento de C=O do anel conjugado de aldeídos (coniferil e sinapil)	LK75	10,14,17
1685		LK45	
1718	Estiramento da ligação de éster conjugado, característico de ligação presente em ácidos fenólicos	LK	7,10
2862	Estiramento da ligação simples C-H de anel aromático e alifático - de grupos metil e metileno, respectivamente. Vibração de estiramento C-H do grupo metoxil.	LK	7,10
		LK75	
2934	Vibração assimétrica CH ₂ (guaiacil, siringil)	LK45	7,10
2946		LK75	
		LK	
3302	Grupos OH em estruturas fenólicas e alifáticas	LK	11,12,15 ,18
		LK75	
		LK45	
3508	Vibrações OH devido aos grupos hidroxila alcoólicos e fenólicos	LK	7,10,19
		LK75	
		LK45	
3631	Quebra heterolítica da ligação α-éter em compostos fenólicos.	LK	13
		LK75	
		LK45	

Os principais picos observados para amostras distintas, conforme apresentado na figura 7(B), são os de número de onda 770 cm^{-1} , 925 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} , $1500 - 1517\text{ cm}^{-1}$, $1571 - 1590\text{ cm}^{-1}$, $1678 - 1685\text{ cm}^{-1}$, 2862 cm^{-1} e $2934 - 2946\text{ cm}^{-1}$.

Foram observados picos em 770 cm^{-1} atribuídos a deformação na estrutura dos anéis aromáticos, grupos laterais substituintes e cadeias laterais. A ocorrência destes picos foi apenas nas frações precipitadas, LK75 e LK45, sugerindo que a degradação decorrente do processo de fracionamento na separação das moléculas, o que afetou a quantidade de grupos funcionais em LK.^{6,14}

Picos de baixa intensidade foram observados em 925 cm^{-1} em LK e LK45, atribuídos à deformação fora do plano no anel aromático de ligações C-O, C-H e C=O para os álcoois guaiacílico e siringílico.^{7,15} Enquanto que picos de maior intensidade foram apresentados nos espectros das frações precipitadas em 1026 cm^{-1} e atribuídos as ligações C-O, C-H e C=O de aromáticos fora da deformação planar da lignina, C-O e C-OH alifáticos, metilol $\text{CH}_2\text{-OH}$ na unidade siringil.^{7,11,16} Sugerindo que as unidades siringil foram mantidas após a degradação ácida de LK.

Os picos em 1500 cm^{-1} para LK e LK75, e em 1517 cm^{-1} para LK45 são referentes as vibrações do anel aromático do fenilpropano.^{7,16} Foram observadas maiores intensidades para esses picos em LK e LK75, assim como em 1571 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} atribuídos às vibrações C=C do anel aromático^{7,10,11,16}. Sugerindo que os grupos aromáticos foram preservados em LK75 em relação à LK45 após o processo de fracionamento.

A intensidade dos picos para LK em 1678 cm^{-1} e para as frações precipitadas em 1685 cm^{-1} também sugere a preservação parcial da estrutura da lignina com o decorrer do processo de fracionamento. Uma vez que LK e LK75 apresentaram intensidades semelhantes entre elas, enquanto LK45 foi inferior. Essa região é atribuída ao estiramento de C=O do anel conjugado de aldeídos oriundos da oxidação dos álcoois coniferil e sinapil.^{10,14,17}

Outras regiões do espectro que também apresentaram o mesmo comportamento de intensidades superiores para LK e LK75 em relação à LK45 foram em 2862 cm^{-1} , relacionado ao estiramento da ligação simples C-H do anel aromático e de grupos alifáticos, como, metil^{10,14,17}. E em 2934 cm^{-1} (LK45) e

2946 cm^{-1} (LK e LK75) referentes a vibração assimétrica CH_2 nos grupos guaiacil e siringil.^{7,10}

3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{31}P (RMN)

A técnica de RMN foi utilizada para identificação e quantificação dos grupos OH presentes na estrutura de LK e das frações obtidas. O método aplicado foi o de fosfitilação das hidroxilas utilizando TMDP sugerido por Capanema *et al.*, 2004; Balakshin e Capanema, 2015, Meng *et al.*, 2019.¹⁻³

A tabela 7 apresenta os valores de Al-OH, S, Cond.-OH, H e hidroxilas totais em mmol/g . Além da quantidade total para C_5 -sub. OH e OH-Fenol, obtidas através da integração de área dos picos apresentados na figura 9.

Figura 9. Espectros de ^{31}P RMN das amostras de lignina.

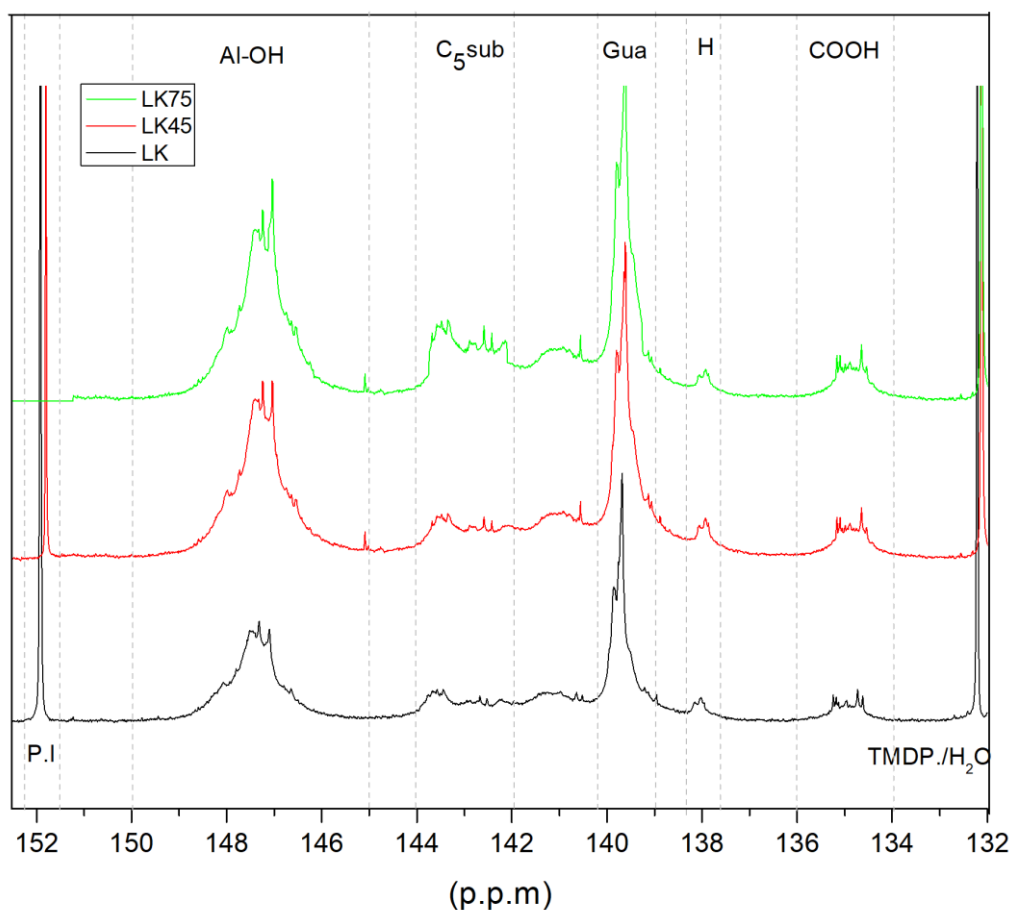


Tabela 7. Valores em mmol/g para ^{31}P RMN das amostras de lignina.

Amostra	OH-Fenol						OH Total (mmol/g)	*	**
	Al-OH	S	Cond. OH	G	H	COOH			
LK	2,72	0,44	1,87	1,95	2,18	0,36	9,52	2,31	6,44
LK75	0,54	2,43	0,38	0,39	2,45	0,79	6,98	2,81	5,65
LK45	0,47	1,19	0,27	0,34	0,29	0,75	3,31	1,46	2,09
		C₅ sub OH							

* Total de C₅ sub OH (mmol/g);

** Total de Oh-Fenol (mmol/g).

As frações mais degradadas, conseqüentemente com menor massa molar (LK 5800, LK75 1200 e LK45 600 g/mol), tendem a apresentar maior concentração de hidroxilas fenólicas, grupos carbonila e carboxilas. Também apresentam teor mais baixo de hidroxilas alifáticas^{1,3}. Conforme descrito por Capanema *et al.*, 2004 e Balakshin e Capanema, 2015, foram observados valores inferiores de Al-OH e COOH nas frações precipitadas, porém, LK apresentou maior teor de OH-Fenol. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Zhang *et al.*, 2022 em frações obtidas na mesma faixa de pH para lignina do bagaço de cana.²⁰

Apesar do valor superior de OH-Fenol em LK, essa diferença não foi recorrente em todos os componentes que constituem o grupos das hidroxilas fenólicas. LK75 e LK45 apresentaram em suas composições quantidades de S, G, H variáveis quando comparadas a LK. O grupo OH-Fenol de LK75 (total de 5,65 mmol/g) é composto principalmente por S e H (2,43 e 2,45 mmol/g, respectivamente), enquanto LK45 tem majoritariamente S como seu componente fenólico com valor de 1,19 mmol/g (OH-Fenol total de 2,09 mmol/g). LK tem uma distribuição mais uniforme em sua composição, sendo S 0,44 mmol/g, Cond.-OH 1,87 mmol/g, G 1,95 mmol/g e H 2,18 mmol/g para um total de OH-Fenol de 6,44 mmol/g.

LK75 e LK45 apresentaram valores similares para COOH; 0,79 mmol/g e 0,75 mmol/g respectivamente, enquanto LK 0,36 mmol/g.

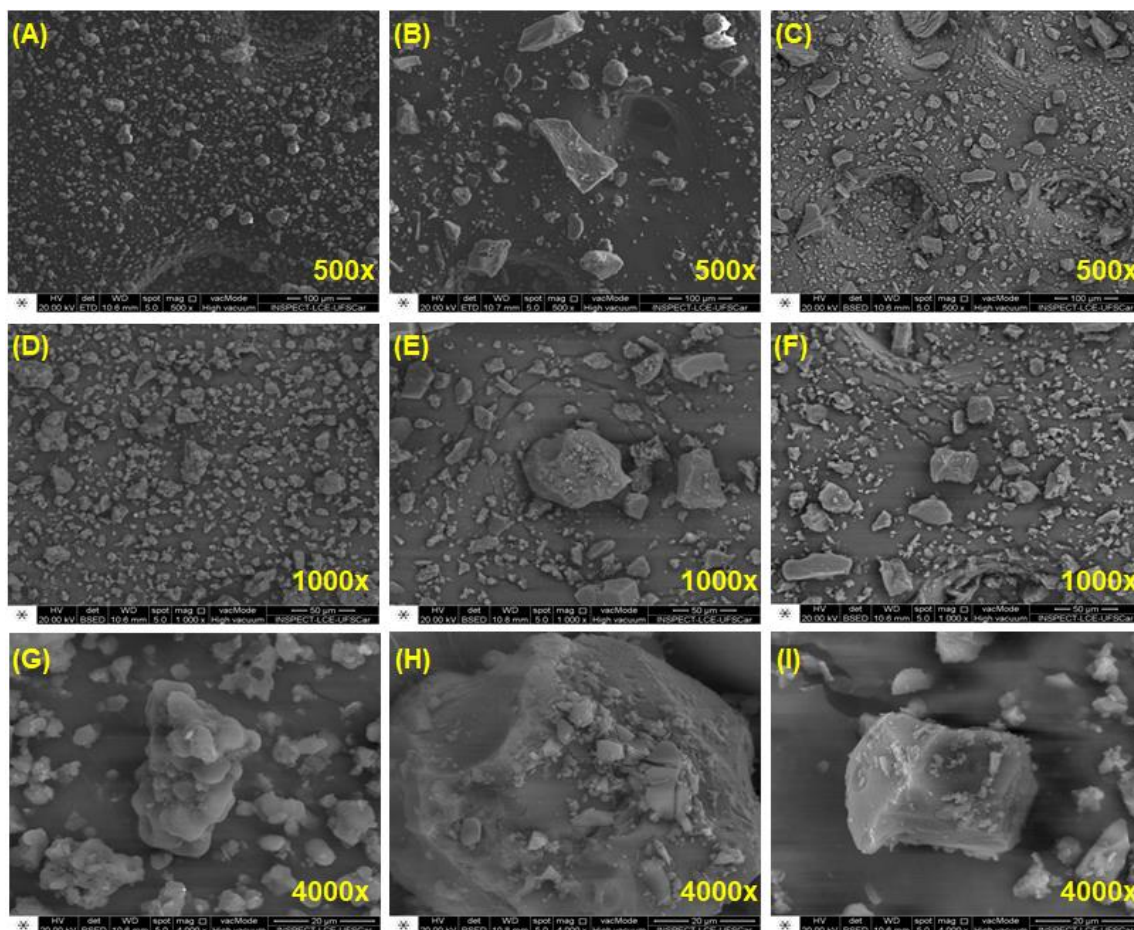
Os valores obtidos de OH total sugerem que a separação decorrente do processo de fracionamento, principalmente dos grupos OH alifáticos, contribuiu

para que as frações precipitadas apresentassem quantidades inferiores comparadas a LK. Entretanto, hidroxilas S e H mostraram-se estáveis na faixa de pH neutro em 7,5. Enquanto S foi mais resistente à degradação ácida na faixa de pH 4,5.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

São apresentadas micrografias de LK, LK75 e LK45 na figura 10 nas magnificações de 500x, 1000x e 4000x.

Figura 10. Micrografias das amostras de lignina: LK em (A) 500x, (D)1000x e (G) 4000x; LK75 em (B) 500x, (E) 1000x e (H) 4000x; LK45 em (C) 500x, (F) 1000x e (I) 4000x.



A morfologia das amostras de lignina não apresentou diferença entre a amostra original, LK e as demais frações precipitadas. Em todas as magnificações pode-se observar a presença de aglomerados de diferentes dimensões, possivelmente ocasionados devido ao processo de secagem das amostras em estufa a 60°C após a filtragem e lavagem. Amostras de lignina precipitadas em pH 4 também apresentaram morfologia semelhante conforme

relatado por Zhang, Fu e Chen, 2020 na investigação sobre a possibilidade de distinção de ligninas de acordo com sua coloração. ²¹

Para micrografias de magnificação de 500x, (A); (B) e (C) respectivamente LK apresenta maior uniformidade na distribuição dimensional dos aglomerados, com uma medidas em torno de 10 μ m de largura e comprimento. Seguido de LK45 com aproximadamente 18 μ m e então LK75 com partículas visivelmente maiores em relação as outras amostras, medindo até 50 μ m de largura.

Foi possível observar nas micrografias com magnificação de 4000x a presença de partículas com perfil circular, mesmo que aglomeradas, para amostra LK, semelhantes as imagens obtidas por Zhang *et al.*, 2015 na condição mais amena de degradação no estudo da variação morfológica da lignina devido ao tratamento ácido seguido de variação térmica. ²²

Para as amostras das frações precipitadas notou-se a presença de partículas menores no topo dos aglomerados, variando entre 5 e 10 μ m para LK75 e LK45 em 4000x. Entretanto, as superfícies não apresentaram diferença na morfologia anteriormente observada.

O processo de formação de coloides e possivelmente aglomerados de baixa pureza com a presença de resíduos inorgânicos é relatado na revisão sobre métodos de fracionamento apresentado por Rodrigues *et al.*, 2021. ⁶

Gaspar, Muguet e Fardim, 2023 sugerem que os aglomerados gerados pelo processo de secagem são compostos por micro e nanopartículas de lignina. Reforçando que o uso de magnificações consideradas baixas, de até 4000x por exemplo, não seria o método mais adequado para definir a influência do processo de fracionamento na morfologia das partículas obtidas. ²³

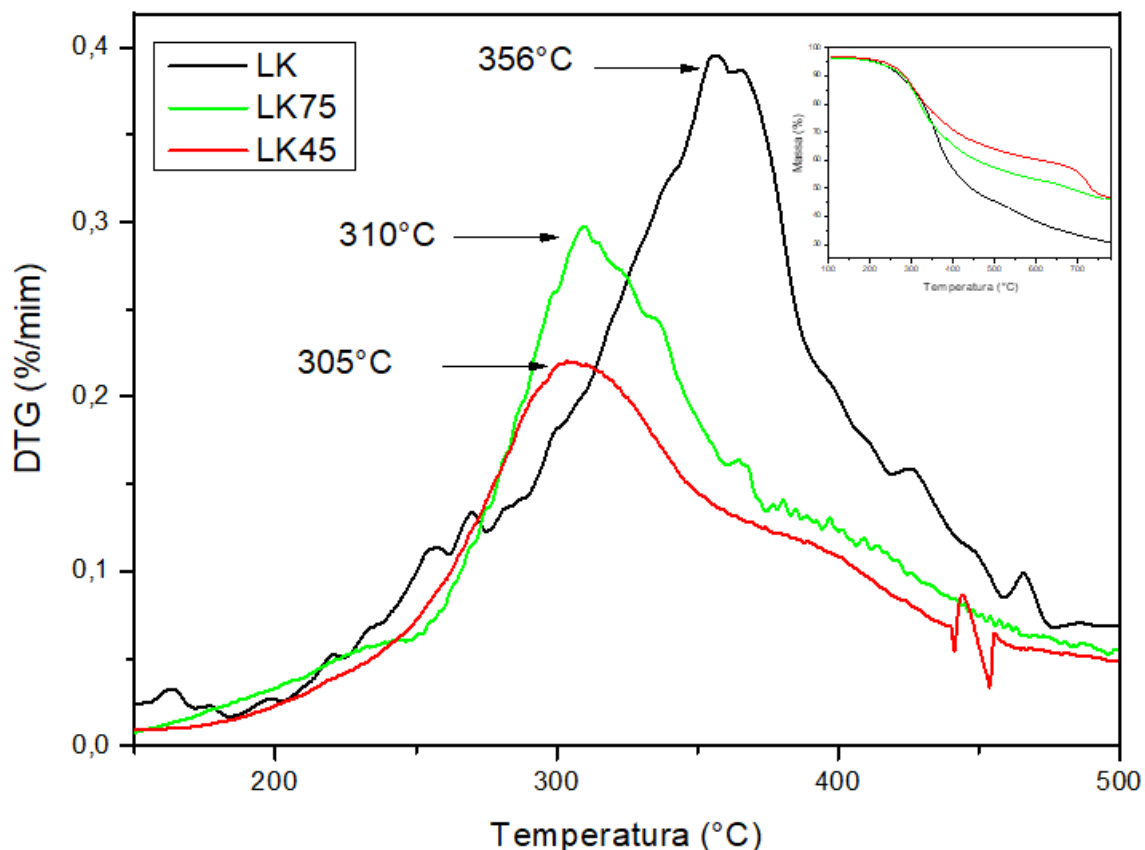
3.6 ANÁLISE TÉRMICA

3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram obtidas curvas TG e DTG para amostras de ligninas a fim de se investigar a influência do processo de fracionamento no comportamento térmico em LK75 e LK45 comparadas a LK.

A figura 11 apresenta as curvas DTG em plano principal e as curvas TG no detalhe superior ao lado direito.

Figura 11. Curvas DTG e TG para LK, LK75 e LK45 em atmosfera de N₂.



O intervalo de temperatura entre 25°C (temp. ambiente) e 100°C foi desconsiderado por se tratar de uma região referente a perda de água contida nas amostras. A degradação térmica da lignina ocorre em temperaturas superiores a 100°C, podendo apresentar picos referentes a resíduos inorgânicos acima de 700°C conforme elucidado anteriormente por outros autores.^{7,19,24,25}

As amostras de lignina LK, LK75 e LK45 apresentaram apenas uma região significativa com picos referentes à degradação entre 230°C a 480°C, com maior perda de massa em 305°C para LK45, 310°C para LK75 e 356°C para LK.

LK foi a única amostra a apresentar picos, mesmo que de baixa intensidade, na região entre 250 e 275°C. A degradação evidenciada em DTG para esse intervalo pode ser atribuída à hemicelulose residual na amostra inicial de lignina formando complexos ligno-carboidratos^{10,19,26}. Possivelmente esses carboidratos residuais foram solubilizados durante o processo, não sendo evidenciados nos espectros para LK75 e LK45.

O intervalo de temperatura onde ocorreu a degradação térmica das amostras de lignina é relatado na literatura por Lourençon *et al.*, 2015 como a

região referente ao início da quebra das cadeias laterais alifáticas até que ocorra a clivagem de ligações carbono-carbono mais estáveis. Esse comportamento pode ser observado entre 370°C e 400°C ¹⁹.

Outro ponto que é abordado por diferentes autores o fato de que frações com menor massas molares tendem a apresentar maior massa residual ao final da corrida de TG. Esse resíduo é referente aos componentes não voláteis das amostras, como cinzas^{19,27}. Esse comportamento foi confirmado para LK, LK75 e LK45, onde, a fração obtida em pH mais baixo e com menor massa molar, apresentou maior percentual de massa residual de aproximadamente 50% na temperatura final do ensaio em 750°C. Seguida de LK75, que apresentou massa molar intermediária entre LK e LK45, reforçando a afirmação de Yuan *et al.*, 2009; Lourençon *et al.*, 2015.^{19,28}

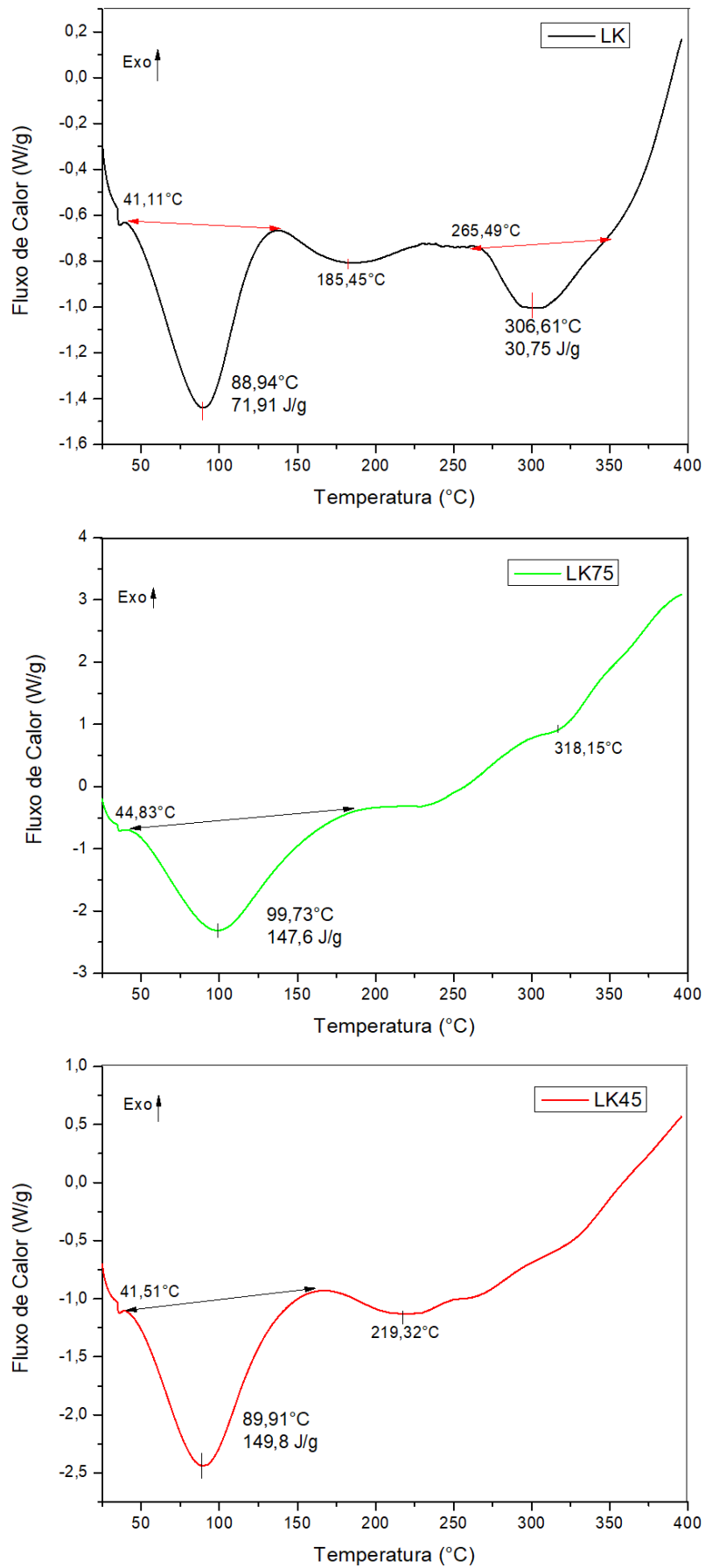
Além da diferença do valores de massa molar entre as amostras, um fator que pode ter afetado as propriedades térmicas das frações precipitadas em relação ao ponto de maior perda de massa de cada amostra é a presença residual de grupos sulfato (SO_4^{2-}) do processo de fracionamento. Autores também abordaram esse comportamento na investigação de outros materiais, como a obtenção de nanocristais de celulose através da hidrólise ácida utilizando H_2SO_4 .²⁹⁻³¹

3.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para investigar a influência do processo de fracionamento na temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de lignina.

A figura 12 apresenta os espectros para LK, LK75, LK45 e a descrição da temperatura referente ao pico máximo obtido para cada evento observado.

Figura 12. Curvas DSC para LK, LK75 e LK45



LK apresentou dois eventos de maior intensidade, sendo eles com picos máximos em 88,94°C (1) e 306,61°C (2). As amostras precipitadas apresentaram apenas um evento, 99,73°C para LK75 e em 88,91°C para LK45.

Apesar dos eventos das 3 amostras apresentarem picos máximos em regiões similares, LK apresentou o menor valor para ΔH (J/g). Enquanto LK75 e LK45 apresentaram valores próximos.

Segundo Laurichesse e Avérous, 2014 abordaram em seu trabalho de revisão sobre modificações químicas de ligninas. Amostras mais degradadas, ou com menor massa molar, apresentam menor temperatura de transição vítrea (T_g)²⁷. Entretanto esse não foi o comportamento observado quando comparada LK com as amostras das frações precipitadas, que apresentam menor massa molar que LK.

Outros trabalhos abordam a ocorrência de T_g para frações de lignina obtidas a partir de solventes na mesma faixa de temperatura dos picos de LK75 e LK45. Como apresentado por Zuniga *et al.*, 2023 na investigação sobre a extração ácida de lignina do bagaço de açaí. Foram observados valores de T_g entre 86,5°C a 152°C de acordo com a variação da concentração ácida utilizada no processo de extração³². Também foram observados valores de T_g entre 61°C e 112°C para frações de lignina Kraft oriunda de eucalipto utilizando solventes como; acetato de etila, etanol, metanol, acetona; além da fase insolúvel.³³

Demais autores afirmam em suas investigações que valores de T_g para ligninas de fontes de madeiras duras ou macias, não fracionadas, tendem a serem observados pela técnica de DSC na faixa de temperatura entre 110°C a 174°C conforme descrito por Bhattacharyya e Rova, 2020, e Borcsok e Pasztory, 2021. Os autores ainda afirmam que em temperaturas acima de 250°C os picos que podem ser apresentados num espectro de DSC são atribuídos a quebra de ligações referentes ao processo de carbonização³⁴⁻³⁶

Pode-se sugerir com bases nesses dados que para LK o primeiro pico mais evidente em 88,94°C é referente à perda de umidade da amostra, devido ao seu baixa valor de ΔH , enquanto para LK75 e LK45 esses picos podem ser atribuídos à T_g das amostras fracionadas. LK apresenta um pico em menor evidência em 185,45°C que é referente à sua T_g , e então o pico em 306,61°C será referente ao processo de carbonização de LK.^{35,37,38}

Para as amostras fracionadas, LK75 apresenta T_g em 99,73°C e temperatura de carbonização em torno de 318,15°C. Enquanto LK45 tem sua T_g em 89,91°C e carbonização em 219,32°C. Assim, podendo ser relacionado com os demais comportamentos de ligninas fracionadas disponíveis na literatura.^{32,33,39}

4. CONCLUSÃO

O processo de fracionamento por variação do pH utilizando uma solução aquosa de H_2SO_4 na concentração de 30% (m/m) se mostrou eficiente na obtenção de frações com massas molares e polidispersividade distintas da lignina Kraft original (LK). LK apresentou Mw e PDI superiores a LK75 e LK45.

A estrutura química das amostras apresentou diferença devido a degradação de LK durante o fracionamento, sendo LK75 a mais abundante em grupos siringuil (S) e hidroxifenil (H), enquanto LK45 apresentou valores superiores apenas no grupo S em relação às outras amostras. Por não sofrer degradação ácida, LK apresentou maior quantidade de hidroxilas fenólicas e hidroxilas totais comparada as demais frações. Isso também ficou evidente através da técnica de FTIR, quando os picos referentes aos grupo siringuil foram os mais intensos para LK45. O espectro obtido para LK75 apresentou comportamento semelhante ao de LK devido à degradação ácida ser menos intensa em pH 7,5.

O processo de fracionamento não provocou alterações na morfologia das amostras de lignina, porém, o aspecto não esférico das amostras sugere que o método de secagem utilizando estufa na temperatura de 60°C não favorece uma boa dispersão da lignina para observação via microscopia eletrônica.

As propriedades térmicas das amostras apresentaram valores distintos para DTG, sendo LK a amostra com maior temperatura no pico de perda de massa para análise de TGA. LK45 apresentou maior percentual de massa residual acima da temperatura de 750°C e menor temperatura de pico de perda de massa. Para a análise de DSC foi possível observar que as amostras precipitadas apresentaram apenas um evento térmico expressivo, enquanto LK apresenta dois eventos. Outros pontos dos espectros sugerem que a T_g pode

não ter sido evidenciada com clareza em LK devido á perda de umidade da amostra em temperaturas inferiores à 100°C. Para LK75 e LK45 os picos menos evidentes foram relacionados ao processo de carbonização das amostras em temperaturas superiores a 200°C enquanto LK apresenta esse mesmo processo acima dos 300°C por não sofre degradação ácida. A utilização de uma técnica de caracterização térmica complementar deverá ser implementada nas amostras de lignina para melhor definição da Tg.

Conclui-se que é possível obter frações com melhor polidispersividade através do método de variação do pH, entretanto, algumas propriedades e a estrutura química das frações podem ser comprometidas devido a degradação da lignina e a possível presença de resíduos químicos do reagente ácido utilizado no processo. Sugerindo que um processo posterior de purificação seja aplicado às frações obtidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Balakshin, M.; Capanema, E. ON THE QUANTIFICATION OF LIGNIN HYDROXYL GROUPS WITH ³¹P AND ¹³C NMR SPECTROSCOPY. *J. Wood Chem. Technol.* **2015**, 35 (May), 220–237.
<https://doi.org/10.1080/02773813.2014.928328>.
- (2) Meng, X.; Crestini, C.; Ben, H.; Hao, N.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.; Argyropoulos, D. S. Determination of Hydroxyl Groups in Biorefinery Resources via Quantitative ³¹P NMR Spectroscopy. *Nat. Protoc.* **2019**, 14 (September). <https://doi.org/10.1038/s41596-019-0191-1>.
- (3) Capanema, E.; Balakshin, M.; Kadla, J. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52, 1850–1860. <https://doi.org/10.1021/jf035282b>.
- (4) Liu, L.; Bessler, K.; Chen, S.; Cho, M.; Hua, Q.; Renneckar, S. Data on Making Uniform Lignin Building Blocks via In-Situ Real-Time Monitoring of Hydroxyethyl Modification. *Data Br.* **2020**, 33, 106512.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106512>.
- (5) Wang, G.; Chen, H. Fractionation of Alkali-Extracted Lignin from Steam-Exploded Stalk by Gradient Acid Precipitation. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 105, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.12.009>.
- (6) Rodrigues, J. S.; Lima, V.; Araujo, C, P, L.; Botaro, V. R. Lignin Fractionation Methods : Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process ? *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60, 10863–10881.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01704>.
- (7) Araújo, L. C. P.; Yamaji, F. M.; Lima, V. H.; Botaro, V. R. Kraft Lignin Fractionation by Organic Solvents: Correlation between Molar Mass and Higher Heating Value. *Bioresour. Technol.* **2020**, 314 (July), 123757.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.
- (8) Ahmad, Z.; Gagne, A.; Del Rio, L.; Paleologou, M.; Xu, C. A Novel Environmentally Friendly Process for Depolymerization of Hydrolysis Lignin Using Kraft Cooking Liquor: Chemicals Recoverable by the Kraft Recovery Cycle. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2020**, 14 (2), 138–151.

- <https://doi.org/10.1002/bbb.2078>.
- (9) Wu, X.; Jiang, J.; Wang, C.; Liu, J.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Li, S.; Yang, B. Lignin-derived Electrochemical Energy Materials and Systems. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2020**, *14* (3), 650–672. <https://doi.org/10.1002/bbb.2083>.
- (10) Toledano, A.; Serrano, L.; Garcia, A.; Mondragon, I.; Labidi, J. Comparative Study of Lignin Fractionation by Ultrafiltration and Selective Precipitation. *Chem. Eng. J.* **2010**, *157* (1), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.056>.
- (11) Nazimudheen, G.; Sekhar, N. C.; Sunny, A.; Kallingal, A.; B, H. Physiochemical Characterization and Thermal Kinetics of Lignin Recovered from Sustainable Agrowaste for Bioenergy Applications. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, No. xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.172>.
- (12) Santos, P. S. B. dos; Erdocia, X.; Gatto, D. A.; Labidi, J. Characterisation of Kraft Lignin Separated by Gradient Acid Precipitation. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *55*, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>.
- (13) Talabi, S. I.; Luz, A. P. da; Pandolfelli, V. C.; Lima, V. H.; Botaro, V. R.; Lucas, A. de A. Graphitization of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resins. *Mater. Res.* **2020**, *23* (2). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0686>.
- (14) Stark, N. M.; Yelle, D. J.; Agarwal, U. P. Techniques for Characterizing Lignin. In *Lignin in Polymer Composites*; Elsevier, 2016; pp 49–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00004-7>.
- (15) Martín-sampedro, R.; Santos, J. I.; Eugenio, M. E.; Wicklein, B.; Jiménez-lópez, L.; Ibarra, D. Chemical and Thermal Analysis of Lignin Streams from Robinia Pseudoacacia L. Generated during Organosolv and Acid Hydrolysis Pre- Treatments and Subsequent Enzymatic Hydrolysis. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *140*, 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.029>.
- (16) Rodrigues, S.; Freitas, A. D. S. M. De; Maciel, C. C.; Mendes, S. F.;

- Diment, D.; Balakshin, M.; Botaro, V. R. Industrial Crops & Products Selection of Kraft Lignin Fractions as a Partial Substitute for Phenol in Synthesis of Phenolic Resins : Structure-Property Correlation. *Ind. Crop. Prod.* **2023**, *191* (July 2022).
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115948>.
- (17) Derkacheva, O.; Sukhov, D. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. *Macromol. Symp.* **2008**, *265* (1), 61–68.
<https://doi.org/10.1002/masy.200850507>.
- (18) Mohtar, S. S.; Tengku Malim Busu, T. N. Z.; Md Noor, A. M.; Shaari, N.; Yusoff, N. A.; Bustam Khalil, M. A.; Abdul Mutalib, M. I.; Mat, H. B. Extraction and Characterization of Lignin from Oil Palm Biomass via Ionic Liquid Dissolution and Non-Toxic Aluminium Potassium Sulfate Dodecahydrate Precipitation Processes. *Bioresour. Technol.* **2015**, *192*, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.029>.
- (19) Lourençon, T. V.; Hansel, F. A.; Da Silva, T. A.; Ramos, L. P.; De Muniz, G. I. B.; Magalhães, W. L. E. Hardwood and Softwood Kraft Lignins Fractionation by Simple Sequential Acid Precipitation. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *154*, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.015>.
- (20) Zhang, L.; Peng, W.; Wang, F.; Bao, H.; Zhan, P.; Chen, J.; Tong, Z. Fractionation and Quantitative Structural Analysis of Lignin from a Lignocellulosic Biorefinery Process by Gradient Acid Precipitation. *Fuel* **2022**, *309* (July 2021), 122153.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122153>.
- (21) Zhang, H.; Fu, S.; Chen, Y. Basic Understanding of the Color Distinction of Lignin and the Proper Selection of Lignin in Color-Depended Utilizations. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *147*, 607–615.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.105>.
- (22) Zhang, Q.; Chen, Q.; Chen, J.; Wang, K.; Yuan, S.; Sun, R. Morphological Variation of Lignin Biomacromolecules during Acid-Pretreatment and Biorefinery-Based Fractionation. *Ind. Crop. Prod.* **2015**, *77*, 527–534.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.021>.

- (23) Gaspar, R.; Coelho, M.; Fardim, P. Advanced Fractionation of Kraft Lignin by Aqueous Hydrotropic Solutions. *Molecules* **2023**, *28* (687).
<https://doi.org/doi.org/10.3390/molecules28020687>.
- (24) Moustaqim, M. El; Kaihal, A. El; Marouani, M. El; Men-la-yakhaf, S. Thermal and Thermomechanical Analyses of Lignin. *Sustain. Chem. Pharm.* **2018**, *9* (December 2017), 63–68.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.002>.
- (25) Ramakoti, B.; Dhanagopal, H.; Deepa, K.; Rajesh, M.; Ramaswamy, S.; Tamilarasan, K. Solvent Fractionation of Organosolv Lignin to Improve Lignin Homogeneity: Structural Characterization. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, *7* (July), 100293.
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100293>.
- (26) Dastpak, A.; Lourençon, T. V.; Balakshin, M.; Farhan Hashmi, S.; Lundström, M.; Wilson, B. P. Solubility Study of Lignin in Industrial Organic Solvents and Investigation of Electrochemical Properties of Spray-Coated Solutions. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *148* (March), 112310.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112310>.
- (27) Laurichesse, S.; Avérous, L. Progress in Polymer Science Chemical Modification of Lignins : Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (7), 1266–1290.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- (28) Yuan, T.; He, J.; Xu, F.; Sun, R. Fractionation and Physico-Chemical Analysis of Degraded Lignins from the Black Liquor of Eucalyptus Pellita KP-AQ Pulping. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (7), 1142–1150.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.019>.
- (29) Ilyas, R. A.; Sapuan, S. M.; Atikah, M. S. N.; Asyraf, M. R. M.; Rafiqah, S. A.; Aisyah, H. A.; Nurazzi, N. M. Effect of Hydrolysis Time on the Morphological , Physical , Chemical , and Thermal Behavior of Sugar Palm Nanocrystalline Cellulose (Arenga Pinnata (Wurmb .) Merr). **2020**.
<https://doi.org/10.1177/0040517520932393>.
- (30) Zhang, H.; Chen, Y.; Wang, S.; Ma, L.; Yu, Y.; Dai, H.; Zhang, Y.

- Extraction and Comparison of Cellulose Nanocrystals from Lemon (Citrus Limon) Seeds Using Sulfuric Acid Hydrolysis and Oxidation Methods. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *238* (2), 116180.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116180>.
- (31) Melikoğlu, A. Y.; Bilek, S. E.; Cesur, S. Optimum Alkaline Treatment Parameters for the Extraction of Cellulose and Production of Cellulose Nanocrystals from Apple Pomace. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *215* (April), 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.103>.
- (32) Zuniga, L.; Paula, M.; Gonçalves, X.; Carolyne, A.; Cidreira, M.; Hatami, T.; Alves, A.; Junior, C.; Helena, L.; Mei, I. Acid-Based Organosolv Lignin Extraction from Acai Berry Bagasse. *Bioresour. Technol. Reports* **2023**, *22* (June), 101493. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101493>.
- (33) Ribca, I.; Sochor, B.; Betker, M.; Roth, S. V; Lawoko, M.; Sevastyanova, O.; Meier, M. A. R.; Johansson, M. Impact of Lignin Source on the Performance of Thermoset Resins. *Eur. Polym. J.* **2023**, *194* (March), 112141. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112141>.
- (34) Bhattacharyya, S.; Matsakas, L.; Rova, U. Melt Stable Functionalized Organosolv and Kraft Lignin Thermoplastic. *Processes* **2020**, *8* (1108). <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3390/pr8091108>.
- (35) Börcsök, Z.; Pásztory, Z. The Role of Lignin in Wood Working Processes Using Elevated Temperatures : An Abbreviated Literature Survey. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2021**, *79* (3), 511–526. <https://doi.org/10.1007/s00107-020-01637-3>.
- (36) Amit, T. A.; Roy, R.; Raynie, D. E. Thermal and Structural Characterization of Two Commercially Available Technical Lignins for Potential Depolymerization via Hydrothermal Liquefaction. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* **2021**, *4* (May), 100106.
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100106>.
- (37) Yang, H.; Rong, Y.; Hanping, C.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose , Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

- (38) Michelin, M.; Liebentritt, S.; Vicente, A. A.; António, J. Lignin from an Integrated Process Consisting of Liquid Hot Water and Ethanol Organosolv : Physicochemical and Antioxidant Properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *120*, 159–169.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.046>.
- (39) Liu, C.; Si, C.; Wang, G.; Jia, H.; Ma, L. A Novel and Efficient Process for Lignin Fractionation in Biomass-Derived Glycerol-Ethanol Solvent System. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111* (August 2017), 201–211.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.005>.

CAPÍTULO 3

ADITIVO DE BARREIRA A BASE DE AMIDO E LIGNINA PARA FILMES PLÁSTICOS FLEXÍVEIS

RESUMO

Este capítulo abordou a complexa interação entre amido e lignina na formulação de filmes finos, influenciando propriedades mecânicas, térmicas, de degradação, molhabilidade e barreira. A análise FTIR destacou características espectrais distintas nos filmes, com maior intensidade nas bandas de LK e LK75, evidenciando a influência da lignina na composição. As propriedades térmicas foram investigadas por DSC. LK75 e LK45 exibiram estabilidade térmica superior, evidenciada (T_g) a temperaturas específicas, e impactaram as (T_m) com picos endotérmicos observados. A resistência mecânica foi avaliada por ensaios de tração, revelando que o filme AM apresentou maior resistência em comparação com os filmes contendo lignina, sugerindo uma interferência da lignina na coesão molecular e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas. A técnica de tape casting foi empregada para produção dos filmes, proporcionando uniformidade na espessura, o que influenciou positivamente nas propriedades mecânicas. A degradação foi investigada por ensaios respirométricos, mostrando que os filmes com lignina tiveram redução na taxa de biodegradação em comparação com o AM, indicando que a lignina atua como barreira, retardando a degradação. A fotodegradação foi avaliada por FTIR antes e após exposição à luz UV-C, evidenciando a atividade fotoprotetora da lignina. A molhabilidade mostrou que os filmes com lignina LK é mais hidrofóbico em relação a LK75 e LK45. As propriedades de barreira ao vapor de água foram investigadas para avaliar a eficiência dos filmes como materiais de embalagem. A taxa de permeação do vapor de água (WVTR) e o coeficiente de permeabilidade (WVP) foram medidos ao longo do tempo. O filme LK45, apesar da menor espessura, apresentou permeabilidade mais estável ao longo do tempo, ressaltando a importância de considerar não apenas a variação da taxa de permeabilidade, mas também a espessura do material ao avaliar as propriedades de barreira.

Palavras-chave: Filmes finos, lignina, propriedades de barreira, biodegradação.

ABSTRACT

This chapter addressed the intricate interaction between starch and lignin in the formulation of thin films, influencing mechanical, thermal, degradation, wettability, and barrier properties. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis revealed distinct spectral characteristics in the films, with higher intensity in the bands of LK and LK75, highlighting the significant influence of lignin on the composition. Thermal properties were investigated through thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). LK75 and LK45 exhibited superior thermal stability, evidenced by glass transition (T_g) transitions at specific temperatures, impacting fusion transitions (T_m) with observed endothermic peaks. Mechanical resistance was assessed through tensile tests, revealing that the AM film exhibited higher strength compared to films containing lignin, suggesting a potential negative interference of lignin in molecular cohesion and, consequently, in mechanical properties. The tape casting technique was employed for film production, providing thickness uniformity, positively influencing mechanical properties. Uniformity, crucial for specific applications, was essential, underscoring the effectiveness of this technique. Degradation was investigated through respirometric assays, showing that films with lignin had a reduced biodegradation rate compared to AM, indicating that lignin acts as a barrier, delaying degradation. Photodegradation was assessed by FTIR before and after exposure to UV-C light, revealing the photoprotective activity of lignin, with less variation in bands of interest compared to AM. Surface wettability, measured by the contact angle, demonstrated that films with lignin, particularly LK, were more hydrophobic compared to LK75 and LK45. Vapor barrier properties were investigated to assess the films' efficiency as packaging materials. The water vapor transmission rate (WVTR) and permeability coefficient (WVP) were measured over time. The LK45 film, despite its lower thickness, exhibited a more stable permeability over time, emphasizing the importance of considering not only the variation in permeability rate but also the material thickness when evaluating barrier properties.

Keywords: Thin films, lignin, barrier properties, biodegradation.

1. INTRODUÇÃO

Os filmes de amido e lignina representam uma classe de materiais biodegradáveis com aplicações promissoras em embalagens sustentáveis entre outros segmentos indústrias. A vasta disponibilidade de amido alinhada a grande variedade de fontes vegetais disponíveis para sua obtenção e o baixo custo comercial, tornam seu uso ainda mais atrativo como matéria prima renovável. ^{1,2}

Esses filmes têm despertado interesse devido às suas características ambientalmente amigáveis e à capacidade de utilização de subprodutos industriais, como a lignina proveniente da indústria de papel e celulose. A combinação de amido e lignina confere ao filme uma matriz polimérica mais resistente e flexível, com potencial para substituir materiais convencionais de fonte fóssil. ^{1,3}

A modificação química da lignina antes da incorporação nos filmes pode ser explorada para otimizar suas propriedades, proporcionando uma gama mais ampla de aplicações. Essa abordagem permite a criação de filmes com propriedades distintas e específicas, como maior resistência à umidade, resistência mecânica aprimorada, e melhor desempenho em determinadas condições de armazenamento. ^{1,4-6}

Embora os filmes de amido e lignina apresentem diversas vantagens como materiais biodegradáveis e renováveis, sua adoção na produção industrial ainda enfrenta alguns desafios significativos, como:

- a) Propriedades Mecânicas: Os filmes de amido e lignina, em comparação com plásticos convencionais, podem ter propriedades mecânicas inferiores, como resistência à tração e flexibilidade.⁷ Melhorar essas propriedades sem comprometer a biodegradabilidade é um desafio;
- b) Barreiras à Umidade e Gases: A permeabilidade à umidade e gases é um problema comum em filmes de amido.⁸ Isso pode limitar sua aplicação em embalagens, especialmente para produtos sensíveis à umidade ou que requerem uma barreira eficaz contra oxigênio;
- c) Estabilidade Térmica Limitada: A estabilidade térmica desses filmes pode talvez seja um dos pontos mais críticos quanto ao uso destes materiais na

produção de filmes, restringindo assim sua aplicação em condições de alta temperatura em processos de industriais. ^{1,9}

d) Compatibilidade com Equipamentos Industriais: A introdução de novos materiais na produção industrial pode exigir modificações nos equipamentos existentes. Isso pode aumentar os custos de transição e tornar o uso de materiais renováveis para a produção desses filmes menos atrativa para o setor industrial.⁷

e) Custo de Produção: Apesar do baixo custo para aquisição do amido como matéria-prima, a produção em larga escala destes filmes ainda assim pode ser mais cara do que a produção de plásticos convencionais. O desenvolvimento de processos mais eficientes e a escala de produção são desafios a serem superados para tornar esses filmes mais competitivos economicamente. ^{1,10}

f) Variação nas Fontes de Matéria-Prima: A composição da lignina pode variar dependendo da fonte de biomassa utilizada. Isso pode levar a variações nas propriedades dos filmes, tornando a produção em larga escala destes materiais ainda mais desafiadora. Este ponto pode não afetar a produção no Brasil devido à grande disponibilidade de fontes de amido e a grande produção de celulose oriunda exclusivamente de eucalipto como fonte de matéria-prima. Porém, é um ponto a ser destacado se tratando de uma transição industrial de nível global.¹¹

g) Aspectos Regulatórios e Certificação: A conformidade com regulamentações e normas ambientais, bem como a obtenção de certificações para produtos biodegradáveis, podem ser desafios burocráticos que demandam um grande período para que sejam estabelecidas as regras para produção e aplicação de novos materiais.⁷

Superar esses desafios requer avanços significativos em pesquisa e desenvolvimento, bem como colaboração entre a indústria, academia e órgãos reguladores. À medida que esses desafios são superados, os filmes de amido e lignina têm o potencial de desempenhar um papel importante na transição para materiais mais sustentáveis na produção industrial.

Em resumo, os filmes de amido e lignina representam uma alternativa sustentável e biodegradável para embalagens plásticas convencionais. A combinação de amido renovável e lignina proveniente de resíduos industriais

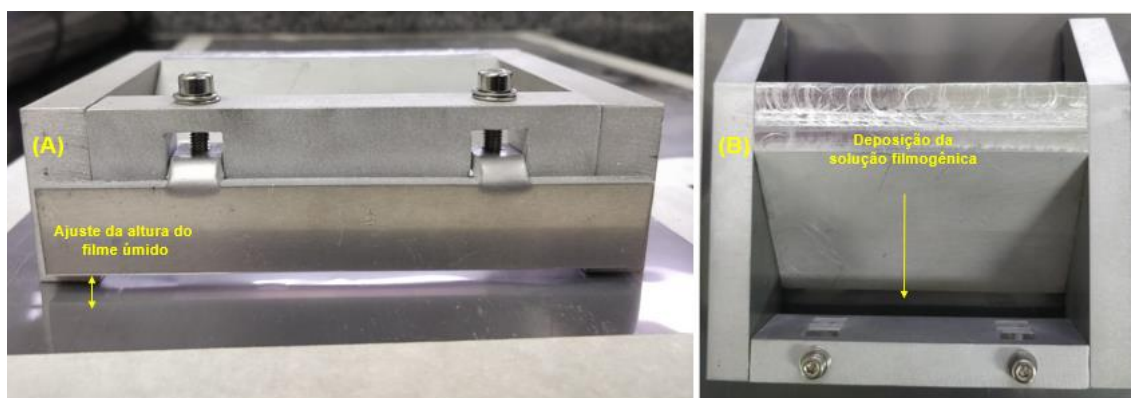
mostra um potencial significativo para reduzir a dependência de plásticos não biodegradáveis, contribuindo para práticas mais sustentáveis na indústria de embalagens.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 FILMES AMIDO-LIGNINA

Os filmes de amido e lignina foram produzidos a partir de uma solução filmogênica com o auxílio de uma lâmina *Doctor Blade* utilizada para produção de filmes via técnica de *Tape Casting*, conforme apresentado na figura 13. Onde (A) detalha o ajuste para determinação da altura do filme úmido a ser depositado no substrato, enquanto em (B) é apresentado o compartimento para abastecimento da solução filmogênica.

Figura 13. Lâmina *Doctor Blade*, (A) Vista frontal; (B) Vista superior



O procedimento para a preparação da solução filmogênica está descrito a seguir: Uma massa de 5 g de amido de mandioca, previamente seco

em estufa a 40°C por 24 horas, foi adicionada à 100 ml de água deionizada em um béquer com capacidade volumétrica de 250 ml e a massa total do conjunto foi pesada. O conjunto então foi mantido sob agitação mecânica constante de 600 RPM a uma temperatura de 40°C, aferida com o auxílio de um termômetro, por aproximadamente 15 minutos para homogeneização do amido na água. Foram adicionados 0,5 g de LK, previamente seca, e 0,12 g de NaOH para alteração do pH e então diluição de LK no meio aquoso.

A temperatura do conjunto foi elevada até aproximadamente 60°C e mantida por 20 minutos para total dispersão de LK na solução. Após esse período a temperatura foi novamente elevada até 80°C para que o processo de gelatinização do amido fosse possível. Visualmente avaliou-se que o processo teve início por volta de 72°C e foi concluído em 78°C.

O conjunto permaneceu sob agitação constante e temperatura de 80°C por 5 minutos para assegurar que toda massa do amido tivesse concluído o processo de gelatinização. O aquecimento foi então suspenso e o conjunto manteve-se em agitação constante imerso em água em temperatura de aproximadamente 25°C para resfriamento acelerado.

Após atingir temperatura ambiente o conjunto foi pesado e foram consideradas as massas do amido, LK e do béquer como referências. A diferença foi corrigida com água deionizada para que as proporções iniciais fossem mantidas.

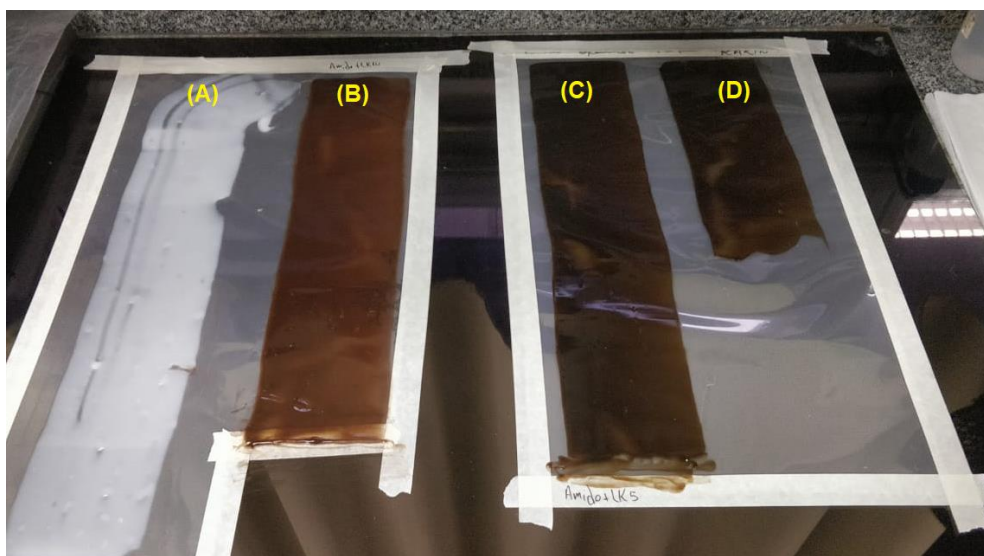
Esse procedimento foi repetido para as soluções utilizando LK75 e LK45, porém, sem a adição de NaOH para solubilização por serem solúveis no pH da água deionizada.

A solução filmogênica em temperatura ambiente foi depositada sobre a lâmina de arraste com altura delimitada previamente em 2,5 mm. A deposição do filme úmido foi feita sobre um substrato plástico de politereftalato de etileno (PET) recobrando aproximadamente uma área de 30 cm x 12 cm conforme apresentados na figura 14.

Os filmes foram secos naturalmente, sem interferência de fontes de calor ou sopro, por um período de 48 horas. Após esse período foram cortados em 3 partes iguais e armazenados sob temperatura de 25°C e umidade relativa de 54% para que fossem destinados aos ensaios para caracterização.

Foi produzido também um filme de amido sem adição de lignina nas mesmas condições de aquecimento e agitação descritos anteriormente, para ser utilizado como filme controle no processo de biodegradação.

Figura 14. Filmes obtidos via *Tape Casting*, (A) AM, (B) LK, (C) LK75 e (D) LK45.



2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização estrutural foi realizada no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar, câmpus Sorocaba. O equipamento utilizado foi o modelo Nicolet summit IR 200 FTIR no modo de leitura ATR (Reflectância Total Atenuada), utilizando 128 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram obtidos no Ominic Paradigm (*Thermo Scientific*, USA) e plotados com o auxílio do software Origin Pro 8.5.

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

A morfologia das superfícies dos filmes produzidos a partir de LK, LK75 e LK45 foram avaliadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000 com tensão de operação de 15 kV em baixo vácuo.

Uma quantia de cada filme foi depositada sobre um porta amostra contendo fita dupla face de carbono e submetida ao feixe de elétrons nas condições

citadas acima para obtenção de micrografias com ampliações de 100x, 500x e 800x.

2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC também foi utilizada para determinar as propriedades térmicas das frações de lignina. O equipamento utilizado foi o modelo DSC Q20 da marca TA Instruments (EUA), com panela hermética de alumínio sob os parâmetros analíticos seguintes: atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com fluxo de 50 mL/min, com intervalo de temperatura entre -50°C a 250°C dividido em 3 ciclos de aquecimento, sendo o primeiro um ciclo de aquecimento com equilíbrio a 0°C a 200°C com rampa de temperatura de 20°C/min, o segundo um ciclo de resfriamento de 200°C a -50°C com rampa de temperatura de 10°C/min e isoterma de 1min, e o terceiro novamente de aquecimento até 250°C.

Os resultados obtidos foram previamente analisados através do software TA Advantage e posteriormente plotados pelo OriginPro 8.5.

2.5 ENSAIO MECÂNICO

Foi utilizado um equipamento modelo DMA Q800 da marca TA Instruments (EUA) para investigar o comportamento mecânico dos filmes de amido e lignina, junto a um porta amostras de garras modelo *Tension Film* de aço inoxidável para realização de ensaios com e sem rampa de temperatura.

Foram conduzidos ensaios de tração uniaxial para avaliar o comportamento dos filmes em Tração (Mpa) x Deformação (%). Os parâmetros do ensaio foram os seguintes: Modo *Controlled Force*, teste *Strain / Stress*, pré carga de 0,5 N, isoterma de 30°C com tempo de imersão de 5 minutos e taxa de força de 8 N/min.

As amostras retangulares dos filmes foram cortadas nas dimensões de aproximadamente 25 mm x 6,5 mm com o auxílio de um bisturi cirúrgico para que sofressem o mínimo de danos possíveis na lateral cortada, evitando assim a criação de pontos frágeis ao longo da amostra e interferência nos resultados

do ensaio. A espessura foi determinada com o auxílio de um micrômetro utilizando a média de 5 pontos medidos ao longo da amostra.

Os resultados foram previamente analisados através do software TA Universal Analyses e posteriormente plotados com o auxílio do OriginPro 8.5.

2.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

O procedimento utilizado para avaliar a biodegradação dos filmes de amido e amido com lignina foi baseado na norma ABNT NBR 14283 – Resíduos em solo: Determinação da biodegradação pelo método respirométrico.

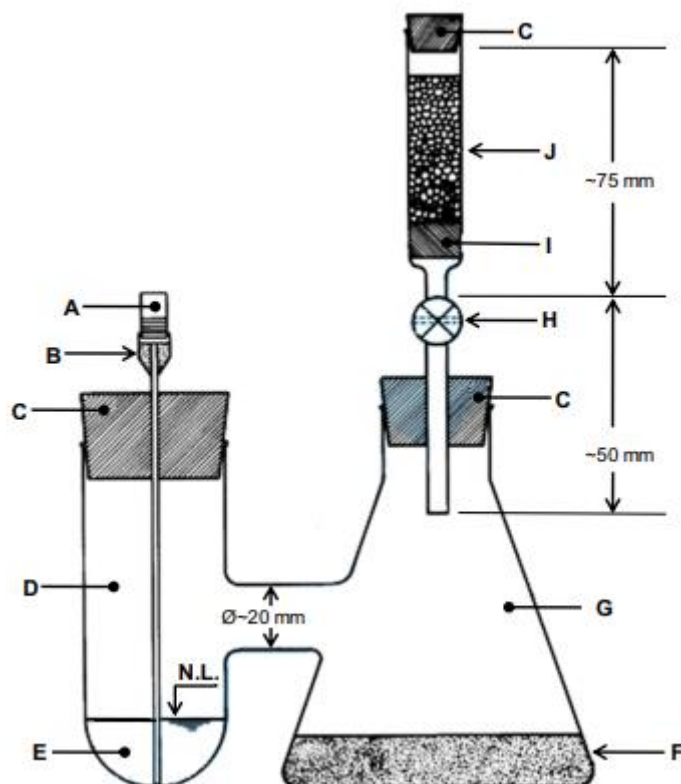
O método respirométrico de Bartha é utilizado para avaliar o índice de biodegradação da matéria orgânica presente em resíduos que serão tratados no solo. Esse método quantifica a produção de dióxido de carbono (CO_2) pelos microorganismos do solo em condições padronizadas, onde um conjunto de respirômetros é composto apenas pelo solo, denominadas amostras de controle, e os demais são compostos pelo solo e amostras destinadas à biodegradação.

Os materiais utilizados no ensaio são: Água isenta de gás carbônico (CO_2); solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) 0,2 N; solução aquosa padronizada de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N ($F_c = 0,86$); solução aquosa de cloreto bário (BaCl_2) 1,0 N e solução indicadora de fenolftaleína (0,2g dissolvidos em 60 mL de etanol e posteriormente o volume de 100 mL foi completado com água deionizada).

As etapas experimentais são divididas em 3 procedimentos, sendo eles: coleta do solo e caracterização quanto a densidade global (ρ_g); densidade aparente (A); umidade residual (U_R), capacidade de campo (CC) e pH inicial do solo. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata.

A segunda etapa é a incubação das amostras e solo nos respirômetros que são apresentados na figura 15.

Figura 15. Ilustração do método respirométrico de Bartha.



Adaptado de Soldera *et. Al.*; 2020

- Onde:
- A - Tampa da cânula
 - B - Cânula (\varnothing entre 1 mm e 2 mm), com canhão Luer
 - C - Rolha de borracha
 - D - Braço lateral ($\varnothing \sim 40$ mm; H ~ 100 mm)
 - E - Solução de KOH
 - F - Amostra de efluente
 - G - Frasco de Erlenmeyer (250 mL)
 - H - Válvula
 - I - Suporte (lã de vidro ou algodão)
 - J - Filtro de ascarita ($\varnothing \sim 15$ mm; H ~ 40 mm)

Nessa etapa tomou-se a atenção para que as dimensões dos filmes e a massa das amostras fossem semelhantes. Foram cortados filmes quadrados na dimensão de 3 cm x 3 cm, conforme mostra a figura 15. As respectivas massas são apresentadas na tabela 8.

Figura 16. Filmes para biodegradação pelo método respirométrico de Bartha; (A) Filmes de amido, (B) Amido + LK75 e (C) Amido + LK45.

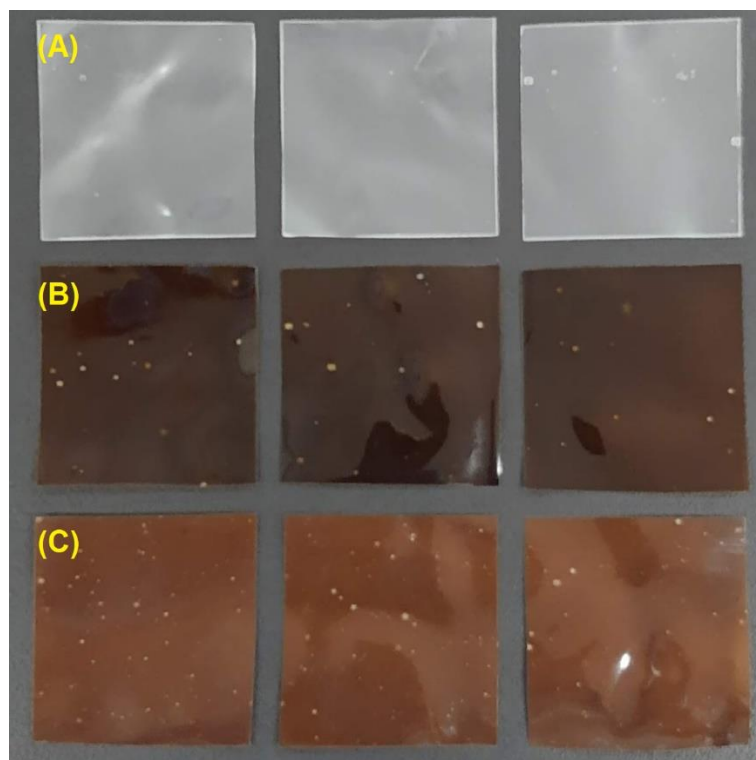


Tabela 8. Massa (g) das amostras dos filmes para biodegradação.

FILME	AMOSTRA		
	1 (g)	2(g)	3(g)
AM	0,2257	0,2294	0,2356
AM/LK75	0,2843	0,2822	0,2750
AM/LK45	0,2474	0,2543	0,2496

As 3 amostras de cada filme foram inseridas nos respirômetros de modo que não tocassem o fundo da vidraria e não ficassem expostas acima do solo. Foram adicionadas 25g de solo devidamente preparado e caracterizado, e então os filmes foram depositados entre telas vazadas de polietileno para que pudessem ser localizadas após o período do ensaio no caso de não biodegradarem ou de biodegradação parcial. Os filmes foram então cobertos com as 25g restantes de solo, totalizando 50g. O processo é apresentado na figura 17.

Figura 17. Incubação do filme AM/LK75 no respirômetro de Bartha para biodegradação.



Após a incubação foram adicionados 10 mL da solução de KOH e os respirômetros foram tampados conforme apresentado anteriormente na ilustração. Em seguida todos os respirômetros foram mantidos em estufa sob temperatura fixa de 28°C.

A última etapa do processo de biodegradação é a quantificação do CO₂ emitido pelo sistema de biodegradação através de titulação com solução padronizada de HCl. De acordo com a norma ABNT NBR 14283, a quantificação deve ocorrer de modo diário nos 7 primeiros dias de ensaio e então a cada 7 dias até que o volume consumido da solução padronizada para titulação das amostras de controle seja estatisticamente semelhante ao consumido pelas amostras em processo de biodegradação.

O procedimento se inicia com a adição de 1 mL da solução de BaCl₂ em um Erlenmeyer com capacidade volumétrica de 100 mL e 3 gotas da solução de fenolftaleína. A solução de KOH alocada no respirômetro é coletada com o auxílio de uma pipeta volumétrica e adicionada no Erlenmeyer, espera-se que a coloração seja alterada devido a reação de alteração do pH do meio com a solução indicadora de fenolftaleína, apresentando um tom rosa intenso.

Em seguida o local onde foi retirada a solução de KOH do respirômetro é lavado com água isenta de CO₂. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica foram adicionados 10 mL de água e então coletados para serem adicionados ao Erlenmeyer. Esse procedimento se repetiu por mais duas vezes totalizando um processo de lavagem com 30 mL de água isenta de CO₂.

O conjunto foi então destinado a titulação com solução padronizada de HCl. O procedimento foi realizado gota a gota até que a coloração rosa do

conjunto perdesse a tonalidade e tornasse uma solução opaca de aspecto embranquecido indicando a neutralização do pH do meio.¹²

Após a finalização da titulação, foram adicionados mais 10 mL da solução de KOH no respirômetro e então ele foi alocado de volta na estufa até o período da realização de uma nova titulação.

Esse procedimento se repetiu até que o volume consumido da solução padronizada de HCl para titulação das amostras de controle fosse estatisticamente semelhante ao volume consumido na titulação das amostras dos filmes biodegradados.

A determinação do consumo de CO₂ (mol) e a conversão para massa (g) de acordo com a quantidade de carbono (C) biodegradado, são apresentados a seguir.

a) Quantidade de CO₂ produzida:

$$\text{mol CO}_2 (\text{filmes}) = (A - B) \times 50 \times f_{HCl} \quad \text{Equação 2}$$

Onde: A = volume (mL) HCl 0,1 N consumido para titulação do controle; B = volume (mL) HCl 0,1 N consumido para titulação da amostra; 50 = fator equivalente de transformação em mol de CO₂; f_{HCl} = fator de correção da solução padronizada de HCl.

b) Quantidade de carbono biodegradado (C_b):

$$C_b (\text{mol C}) = 2 \times \text{CO}_{2b} (\text{mol CO}_2(\text{filmes})) \quad \text{Equação 3}$$

Onde: C_b = carbono biodegradado (mol); CO_{2b} = quantidade de CO₂ devida a biodegradação (A-B).

De acordo com a norma utilizada, 50% do carbono biodegradado é transformado em CO₂, enquanto os demais 50% se incorporam ao solo. Desse modo, sugere-se multiplicar por 2x o valor de CO_{2b} para equivalência do carbono total liberado no processo de biodegradação.

Os dados obtidos a partir dos cálculos para CO₂ emitido são apresentados adiante através da interpretação de um gráfico referente ao valor de CO₂ produzido em função do tempo (dias) de biodegradação. Para elaboração do gráfico foi utilizado o software OriginPro versão 8.5.

2.7 FOTODEGRADAÇÃO

Os filmes foram expostos à luz ultravioleta C (UV-C). A região C do espectro UV, abrangendo a faixa de 100 a 280 nm, foi escolhida neste estudo por ser a mais energética e assim permitir o envelhecimento acelerado das amostras em um intervalo de tempo menor. O teste foi realizado em câmara de fotodegradação fabricada em laboratório, as lâmpadas germicidas fluorescentes UV-C, com potência de 15 W, emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, e distância de 0,2 m entre as lâmpadas e a amostra. Após 552 h (23 dias), a amostra Controle estava completamente degradada, o que impossibilitou a medição neste intervalo de tempo. Como não haveria mais resultados para a amostra Controle, o ensaio foi suspenso, e os resultados obtidos com 480 h (20 dias) foram utilizados como intervalo final do experimento.

As alterações estruturais durante a fotodegradação foram medidas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), nos intervalos inicial (0 h) e final (480 h) de exposição à luz. A caracterização estrutural dos filmes foi realizada utilizando o modelo Nicolet summit IR 200 FT-IR no modo % de refletância, utilizando 126 varreduras, resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos no Ominic Paradigm (Thermo Scientific, EUA).

2.8 ÂNGULO DE CONTATO

A análise da molhabilidade das amostras foi avaliada através da medição do ângulo de contato por meio do método da gota séssil. O conjunto amostral foi examinado utilizando um goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250 Standard, localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São

Carlos (UFSCar) no campus Sorocaba. Para realizar a análise, uma gota de água deionizada de volume aproximado de 5 μL foi depositada sobre o substrato, e então o ângulo formado entre a superfície e uma tangente à gota foi medido em 10 repetições para cada gota para que a média dessas medições fosse calculada.

2.9 PROPRIEDADES DE BARREIRA

As taxas de permeação de vapor de água dos filmes de PEBD recobertos com os aditivos a base de LK, LK75 e LK45 foram medidas com o auxílio de um equipamento WVTR System, da marca Labthink e modelo C360M (China) operando em modo de teste *Water Vapor Transmission Test* e método *Water Method*.

Os coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (WVP ($\text{g cm} / (\text{cm}^2 \text{ s Pa})$)) dos filmes foram medidos de acordo com a norma ASTM E96 com o método do sensor de detecção eletrolítica. As espessuras das três partes de cada filme foram medidas com o auxílio de um micrômetro em 10 pontos distintos e então foi calculada a média da espessura de cada filme. O coeficiente WVP de cada filme foi calculado usando a equação 5.

$$\text{WVP}_{\text{coefficient}} (\text{g cm} / (\text{cm}^2 \text{ s Pa})) = \text{WVTR} \cdot x / \Delta p \quad \text{Equação 4}$$

Onde WVTR é a taxa de transmissão de vapor de água ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$) através do filme e x indica a espessura média de cada filme (μm); Δp (Pa) é a diferença na pressão parcial do vapor de água entre as câmaras que integram os sistemas de referência e de medida (uma câmara seca e uma câmara de umidade controlada) separadas pelo filme.

As amostras dos filmes foram cortadas nas dimensões de 10 cm x 10 cm, fixadas nos porta amostras e em seguida inseridas na câmara da célula de testes. O diâmetro da área útil de ensaio foi de 5,07 cm^2 e velocidade do ar em 0,5 m/s (vazão de aproximadamente 15,2 mL/min, considerando a área útil do

ensaio) sob umidade relativa de 50% a uma temperatura de 23°. O ensaio foi programado com cinco ciclos para cada câmara da célula de testes. Sendo o primeiro ciclo o tempo zero (início do ensaio) e os demais a cada 3 horas, totalizando 12 horas de ensaio.

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FILMES AMIDO E LIGNINA

Os filmes de amido e amido + lignina obtidos após a secagem da solução filmogênica foram removidos do substrato e armazenados em uma câmara de vidro sob temperatura de 25°C e umidade relativa de 54% para condicionamento das amostras para ensaios posteriores.

Os filmes de amido (AM) apresentaram espessura média de $0,075 \pm 0,021$ mm, os filmes de amido e LK (LK) $0,082 \pm 0,016$ mm, amido e LK75 (LK75) $0,103 \pm 0,034$ mm e os filmes compostos por amido e LK45 (LK45) apresentaram espessura média de $0,088 \pm 0,014$ mm.

3.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na figura 18 são apresentados os espectros referentes às amostras dos filmes de amido e lignina. Onde possível observar uma banda na região de 3290 cm^{-1} em todas as amostras, porém, mais evidente em LK, essa banda é atribuída às vibrações de estiramento OH. Essas vibrações estão relacionadas às ligações inter e intramoleculares de grupos hidroxila entre o amido e o glicerol.^{1,13} Uma outra banda, localizada em 2930 cm^{-1} , está atribuída à ligação C-H, e também apresentou maior intensidade no espectro referente à LK.¹³

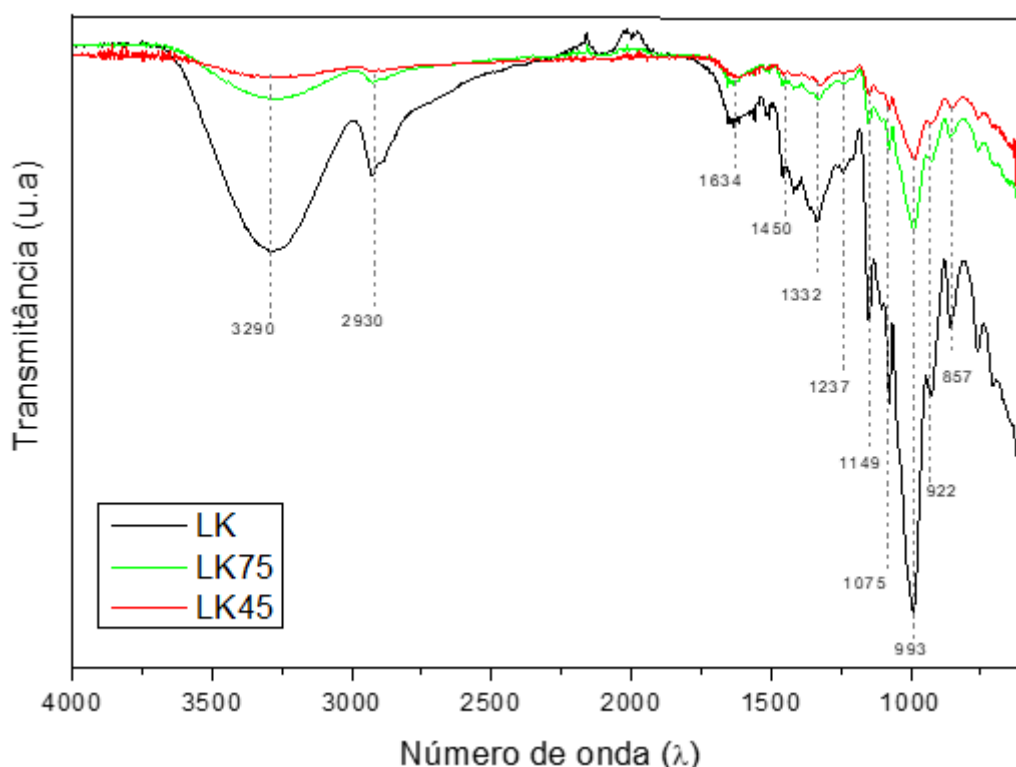
No número de onda de 1634 cm^{-1} foram observadas bandas em todos os espectros, sendo os de LK75 e LK45 com intensidade similar. Essa região é atribuída vibração do esqueleto aromático do grupo fenilpropano^{14,15}, mais abundante na amostra LK75 conforme evidenciado nas análises de RMN anteriormente.

Em 1450 cm^{-1} pode-se observar bandas nos espectros de LK e LK75, atribuídas às ligações C-H das metoxilas.¹⁶ Também foram observadas bandas em 1332 cm^{-1} e em 1149 cm^{-1} para todos os espectros, enquanto que em 1237 cm^{-1} apenas para LK. Nessa região os picos são atribuídos aos constituintes do grupo siringuil^{13,15,16}, porém, também podem ser atribuídos aos constituintes do amido, como ligações glicosídicas α 1-4.¹⁶ Um pico com maior intensidade em LK foi observado em todos os espectros no número de onda de 1075 cm^{-1} referente a estrutura do grupo guaiacil.^{13,16}

Em 993 cm^{-1} foi observado o pico com maior intensidade para todos os espectros, sendo mais evidente em LK, atribuído a flexão de C-OH da ligação glicosídica α -1-4 do amido.¹⁶

A última região com a evidência de bandas referentes aos grupos da lignina apresentou picos em 922 cm^{-1} e 857 cm^{-1} atribuídos à vibração de CH_2 .^{13,16}

Figura 18. Espectros de FTIR para amostras dos filmes de amido e amido com lignina.

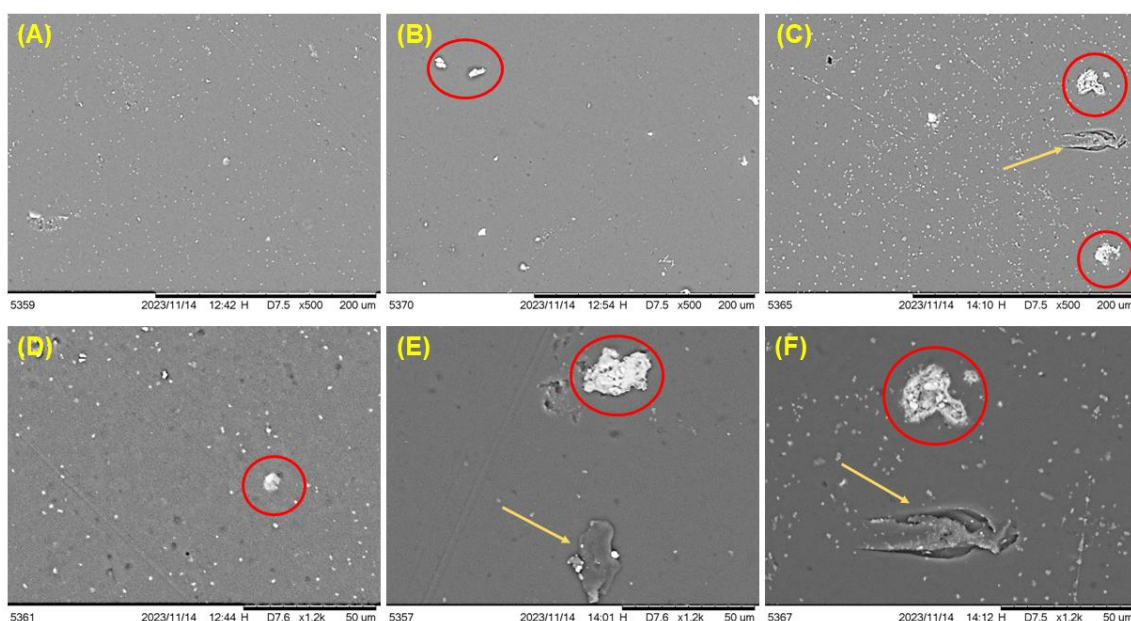


3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

As superfícies dos filmes foram avaliadas através da técnica de MEV e EDS para quantificação de possíveis resíduos referentes ao processo de fracionamento ou de polpação, no caso de LK.

As micrografias apresentadas na figura 19 mostram a superfícies das 3 amostras de filmes obtidos a partir de soluções filmogênica a base de amido de mandioca.

Figura 19. Micrografias da superfície dos filmes; (A) LK 200 μm , LK75 200 μm , (C) LK45 200 μm , (D) LK 50 μm , (E) LK75 50 μm e (F) LK45 50 μm .

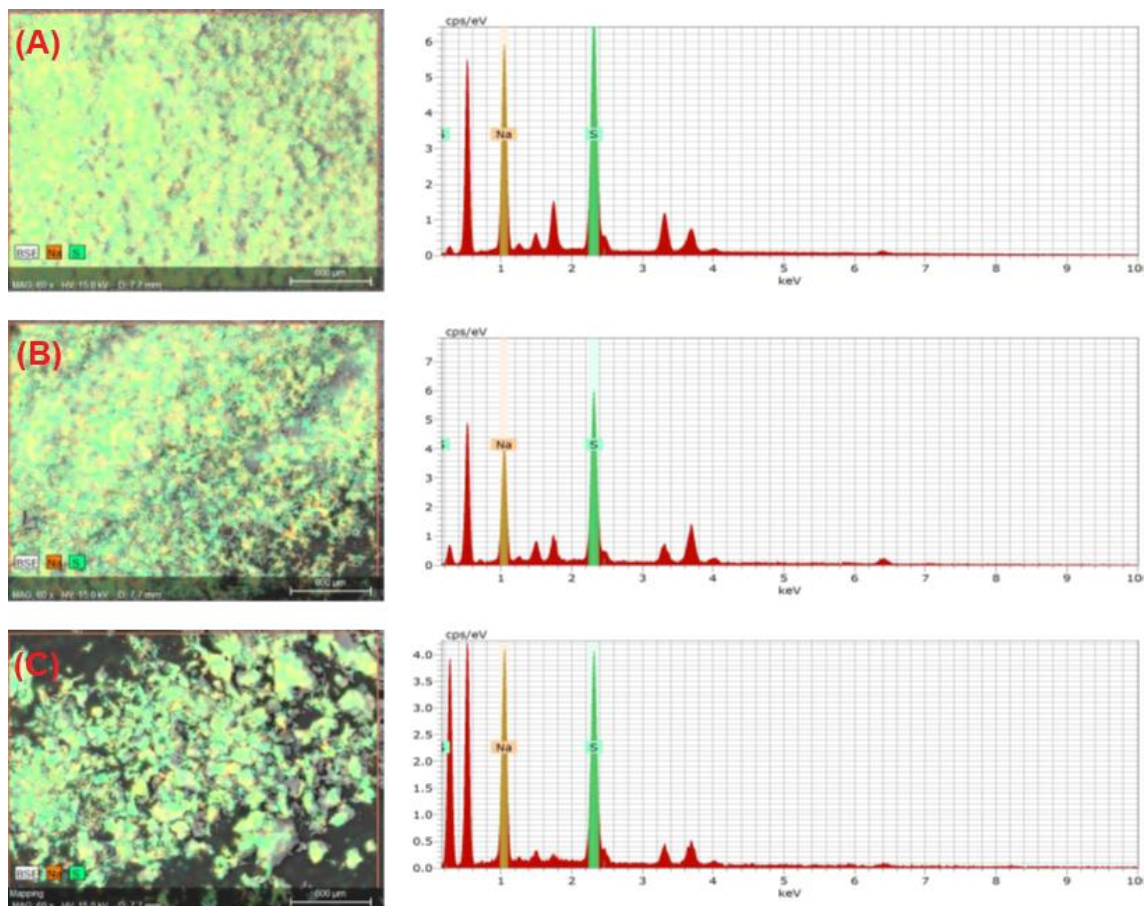


Pode-se observar uma regularidade quanto a rugosidade da superfície para todas as amostras, o que é característico do processo de produção de filmes de amido via técnica de tape casting^{17,18}. Entretanto, alguns pontos característicos de resíduos foram observados ao longo da área explorada.

Estão destacados com círculos vermelhos as áreas superficiais que contêm possíveis resíduos sólidos de NaOH oriundo do processo de polpação, no caso de LK ou do processo de elevação do pH no fracionamento para obtenção de LK75 e LK45. As setas amarelas indicam pontos onde foram observados defeitos superficiais devido ao processo de secagem ou manuseio das amostras no condicionamento prévio às análises.

Para identificação dos resíduos presentes na superfície dos filmes foi utilizada a técnica de EDS por raios-X. Os resultados são apresentados na figura 20.

Figura 20. Micrografias de EDS para os filmes de LK, LK75 e LK45. (A) LK 600 μm , (B) LK75 600 μm e (C) LK45 600 μm .



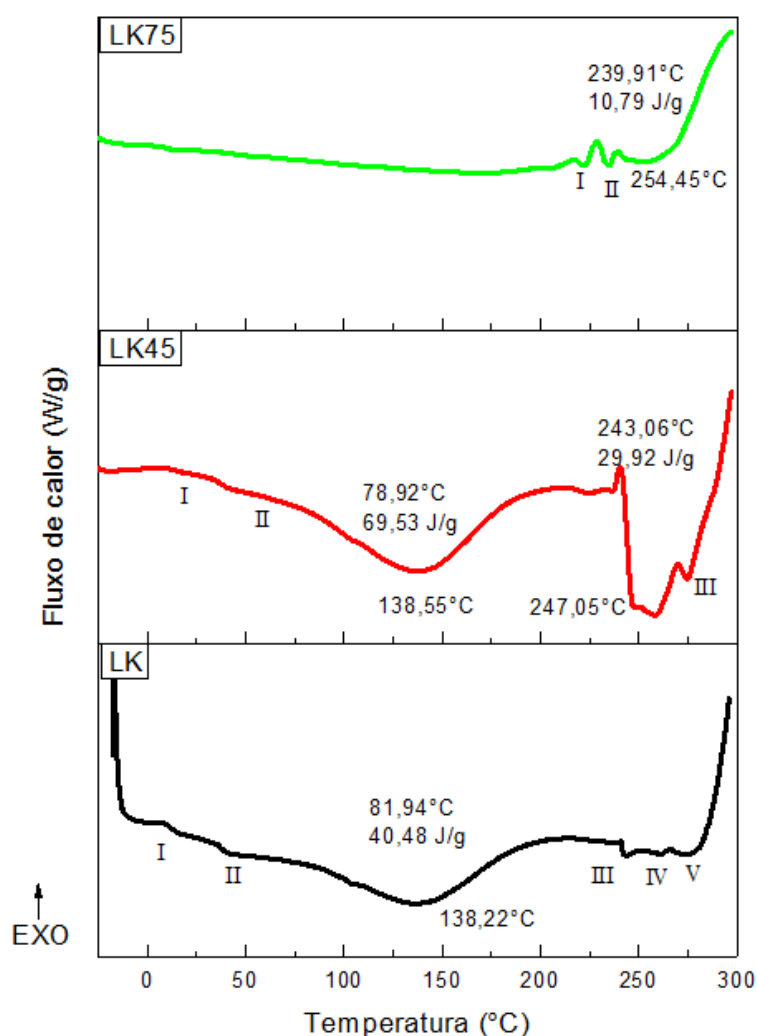
Todas as amostras apresentaram resíduos conforme observado na figura 19. Foram descartadas as identificações automáticas dos elementos carbono (C) e hidrogênio (H), uma vez que são os elementos principais na composição do amido e da lignina, podendo interferir na identificação dos elementos em menor concentração.^{19,20}

A amostra de LK apresentou um pico referente ao enxofre (S) de maior intensidade comparado às demais, LK75 e LK45, acima de 6 cps/eV e teor de sódio (Na) entre 5 e 6 cps/eV. Assim como LK, LK75 apresentou teores de S acima de Na, enquanto LK45 apresentou valores iguais para os dois elementos e em intensidades inferiores às demais amostras analisadas.

3.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Através da análise DSC, foi avaliado como os filmes de amido, junto com a LK e suas frações em LK75 e LK45 se comportam termicamente. A figura 21 apresenta as curvas de DSC, destacando as mudanças no comportamento térmico dos filmes. Esses resultados são essenciais para entender como as diferentes partes interagem (amido e lignina), orientando a melhoria das propriedades dos filmes e direcionando possíveis aplicações.

Figura 21. Curvas de DSC para os filmes de amido de com Kraft (LK), e os filmes de amido com as frações obtidas com pH 7,5 (LK75) e pH 4,5 (LK45).



Para a amostra LK foram identificados dois deslocamentos endotérmicos da linha base característicos de transição vítrea (T_g) em 10,41°C e 37,73° (pontos I e II). Já para as amostras contendo as frações, apenas na LK45 foi identificado temperaturas de transições vítrea em 15,01°C e 37,73°C (pontos I e

II). A pesquisa realizada por Janik *et al.*, 2021²¹, com filme de amido de milho com lignina Kraft, foi identificada a T_g entre 148-170°C. Já os trabalhos realizados por Li *et al.*, 2021 e Julinová *et al.*, 2018^{22,23}, encontraram T_g em -30°C e 40°C, respectivamente.

Alguns autores relataram que pode haver inconsistências nas temperaturas de transição vítrea devido à complexidade do comportamento térmico dos amidos utilizados e às diferentes condições de medição¹. Também relataram que T_g dos materiais a base de amido varia com a quantidade de plastificante e água (Lourdin *et al.*, 1997; Yu & Christie, 2001; Çalgeris *et al.*, 2012)²⁴⁻²⁶

A transição de fusão (T_m) é a faixa de temperatura onde um polímero muda do estado sólido para o líquido, refletido por uma etapa endotérmica na curva DSC¹. Os picos endotérmicos de T_m em aproximadamente 138°C presentes nas amostras LK e LK45, apresentaram entalpia de 40,48 e 69,53 J/g, respectivamente. Esse pico endotérmico não foi identificado na amostra LK75. Trabalhos realizados por Çalgeris *et al.*, 2012 e Spiridon *et al.*, 2020 identificaram a T_m de compósitos de amido com lignina em 131°C e 180°C, respectivamente^{26,27}.

Os picos endotérmicos finais, atribuídos à manipulação da lignina, nas amostras LK e LK75, exibiram semelhanças. Para o LK75, esses picos ocorreram a 222,97°C, 234,56°C e 254,45°C, enquanto para o LK, foram observados a 243,56°C, 262,10°C e 275,90° C. A amostra LK45 apresentou um pico mais largo com uma divisão ao centro, ocorrendo nas temperaturas de 247,45°C e 270°C.

Ao comparar as três amostras, notou-se que o filme preparado com a fração obtida em pH mais elevada demonstrou uma estabilidade térmica superior, indicando ser uma escolha mais promissora para aplicações que exigem maior resistência às variações térmicas.

3.5 ENSAIO MECÂNICO

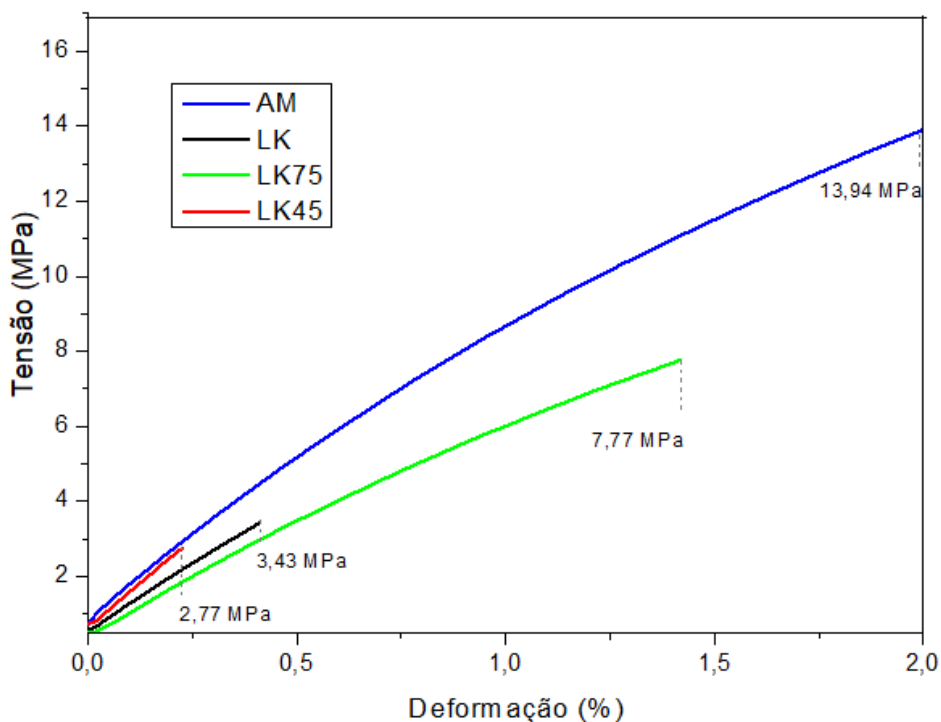
O filme de amido (AM) apresentou maior resistência mecânica em relação aos filmes contendo lignina em sua composição. O uso da técnica de tape casting permite a produção de filmes mais uniformes em relação a espessura, o que pode favorecer as propriedades mecânicas quando comparadas amostras obtidas por outras técnicas.^{17,18}

Entretanto, as amostras com lignina apresentaram menor resistência mecânica em relação ao limite de resistência (MPa), sendo LK75 a que apresentou maior valor entre elas (7,77 MPa). As amostras LK e LK45 apresentaram os valores mais baixos, sendo 3,43 MPa e 2,77 MPa respectivamente. Isso pode ser atribuído ao fato de que dependendo da quantidade de lignina incorporada, ela pode atuar como um plastificante, reduzindo a coesão molecular e afetando negativamente as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a elasticidade^{9,28,29}

Os filmes apresentaram uma baixa deformação em relação à tensão enquanto o ensaio foi conduzido, com deformação máxima de 2,0% para AM e mínima em 0,24 para LK45. LK apresentou deformação na faixa de 0,38%, enquanto LK75 aproximadamente 1,40% de deformação. Após o limite de resistência se atingido o comportamento mecânico dos filmes se restringiu a uma linha de comportamento retilíneo apenas no eixo de deformação, não apresentando variação em MPa. Os filmes não apresentaram ruptura devido a limitação dimensional na variação da distância entre garras do equipamento de DMA.

O gráfico apresentado na figura 22 mostram as curvas tensão x deformação para as amostras dos filmes.

Figura 22. Curvas tensão x deformação para os filmes de AM, LK, LK75 e LK45.



3.6 BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

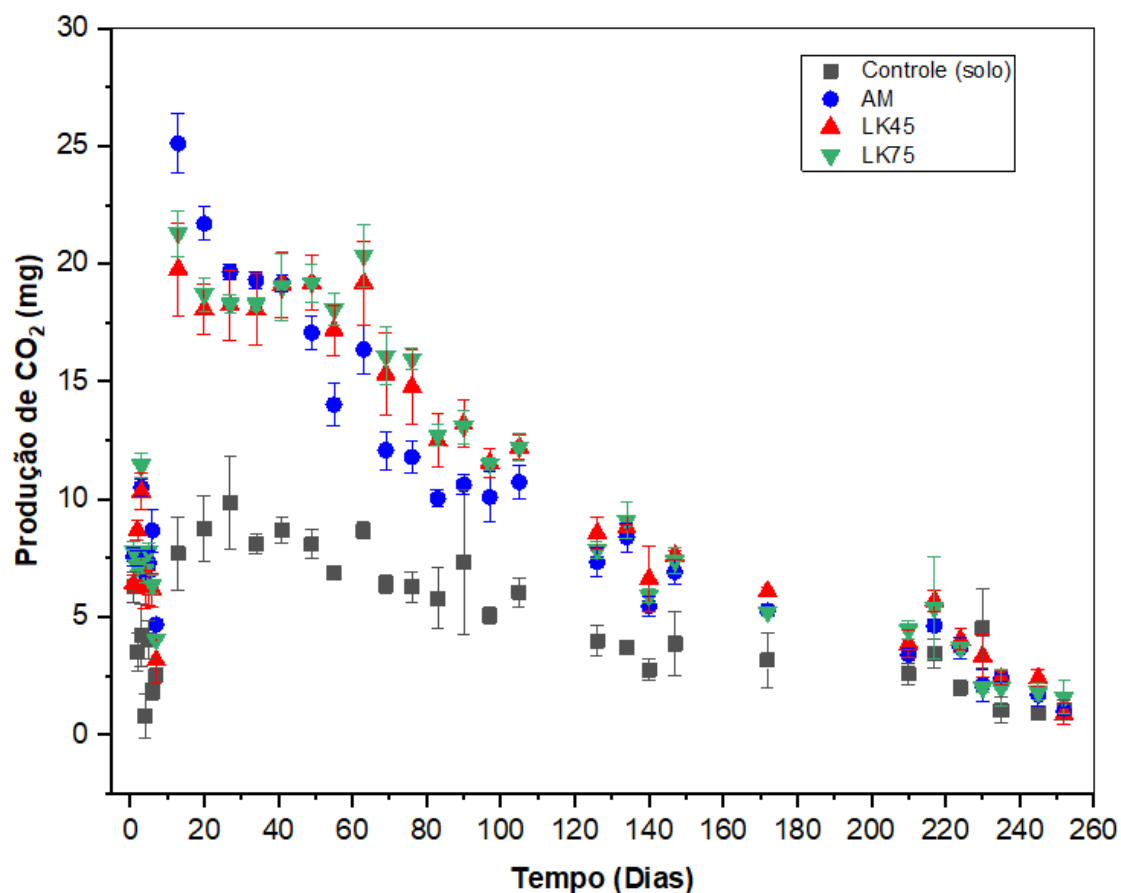
A biodegradação constitui, essencialmente, na desintegração de polímeros através da ação de enzimas produzidas por micro-organismos, como fungos e bactérias. Esse processo implica na quebra das ligações químicas presentes nos polímeros, resultando na sua decomposição em componentes mais simples. A ação catalítica de enzimas, sintetizadas pelos micro-organismos, é fundamental nesse contexto, conduzindo a reações bioquímicas voltadas para a assimilação do polímero como fonte de carbono e energia ³⁰.

A avaliação do comportamento da respiração do solo é reconhecida como um indicador significativo da atividade microbiana, assim como da biodegradação de compostos orgânicos introduzidos no solo ³¹.

A observação desse comportamento foi realizada por meio do método respirométrico e da análise do dióxido de carbono (CO₂) gerado durante o processo de biodegradação dos filmes desenvolvidos.

A figura 23 apresenta a produção de CO₂ gerado durante os 252 dias de incubação dos filmes AM, LK, LK75 e LK45 e do solo (que é nosso controle durante este ensaio) nos respirômetros de Bartha.

Figura 23. Gráfico da produção de CO₂ pelo tempo de biodegradação dos filmes AM, LK45 e LK75.



Através da figura 23 podemos observar que nos primeiros 80 dias de incubação dos filmes AM, LK75 e LK45 ocorreram o maior índice de biodegradação da matéria orgânica contida nos respirômetros, isso também pôde ser verificado para os respirômetros controle, indicando que esse foi o período de maior ação microbiana do solo e conseqüentemente maior quantidade de CO₂ produzida e liberada no sistema como um todo.

Os filmes AM foram os que começaram a degradar mais rapidamente, e produziram maior quantidade de CO₂ até aproximadamente 40 dias de incubação, igualando-se com os outros dois filmes por volta de 49 dias de ensaio, mantendo-se abaixo deles na produção de CO₂ a partir desse período, provavelmente pelo fato de os micro-organismos já terem consumido maior parte da sua matéria orgânica.

Segundo Avérous (2004), a biodegradação de polímeros à base de amido ocorre como resultado de um ataque enzimático às ligações glicosídicas entre

as unidades de açúcar, resultando na quebra dessas unidades de cadeia longa em oligossacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos, que ficam prontamente acessíveis para ataque microbiano ou enzimático, acelerando assim a sua degradação.

Já os filmes contendo frações de lignina, considerando o desvio padrão, mantiveram-se próximos em relação à produção de CO₂ durante todo o período de incubação. Mesmo não apresentando diferenças significativas entre eles, os filmes LK75 chegaram próximos ao controle mais rapidamente, provavelmente por apresentarem pH mais próximo ao neutro, não interferindo na ação microbiana.

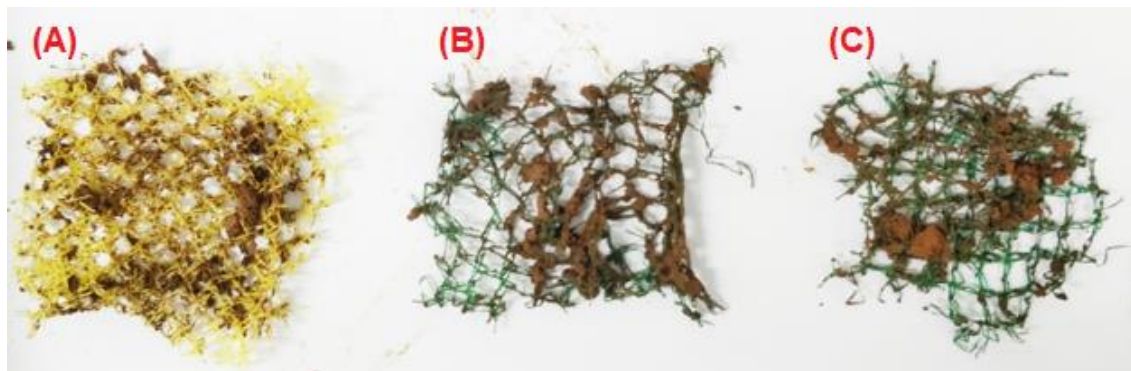
Neste trabalho, os filmes contendo frações de lignina retardaram o tempo de degradação quando comparados aos filmes AM contendo apenas amido. Embora o amido seja um polissacarídeo que possui robustas ligações de hidrogênio, estes são suscetíveis à hidrólise enzimática microbiana, ao contrário da lignina que exibe notável resistência à hidrólise, em virtude das ligações éter juntamente com as ligações C-C presentes em sua estrutura molecular.

Ozsefil et al. (2023) destacou que a lignina não apenas apresenta resistência a ataques enzimáticos devido a impedimento estérico, mas também desempenha o papel de uma barreira física, diminuindo a eficácia do processo de degradação de polissacarídeos.

No estudo de biodegradação realizado por Campagner, et al. (2014), a lignina foi utilizada na forma de lignossulfonato e incorporada em filmes poliméricos de amido, como resultado os filmes contendo lignossulfonatos obtiveram maior tempo e emissão de CO₂ em relação aos filmes de amido, em que os pesquisadores atribuíram ao fato dos mesmos apresentarem maior quantidade de átomos de carbono em sua estrutura, comparado aos filmes sem compostos lignocelulósicos.

Ao final dos 252 dias de ensaio, podemos observar que a produção de CO₂ de todos os filmes se igualou a produção dos respirômetros controle, indicando provavelmente que não há mais matéria orgânica referente às amostras a serem consumidas pelos micro-organismos presentes no solo. Essa evidência pode ser confirmada através das fotos apresentadas na figura 24, tiradas após a abertura dos respirômetros, onde não foram encontrados vestígios dos filmes ensaiados.

Figura 24. Telas de polietileno após o ensaio indicando a degradação total dos filmes, (A) AM, (B) LK75 e (C) LK45 após um período de 252 dias de biodegradação.



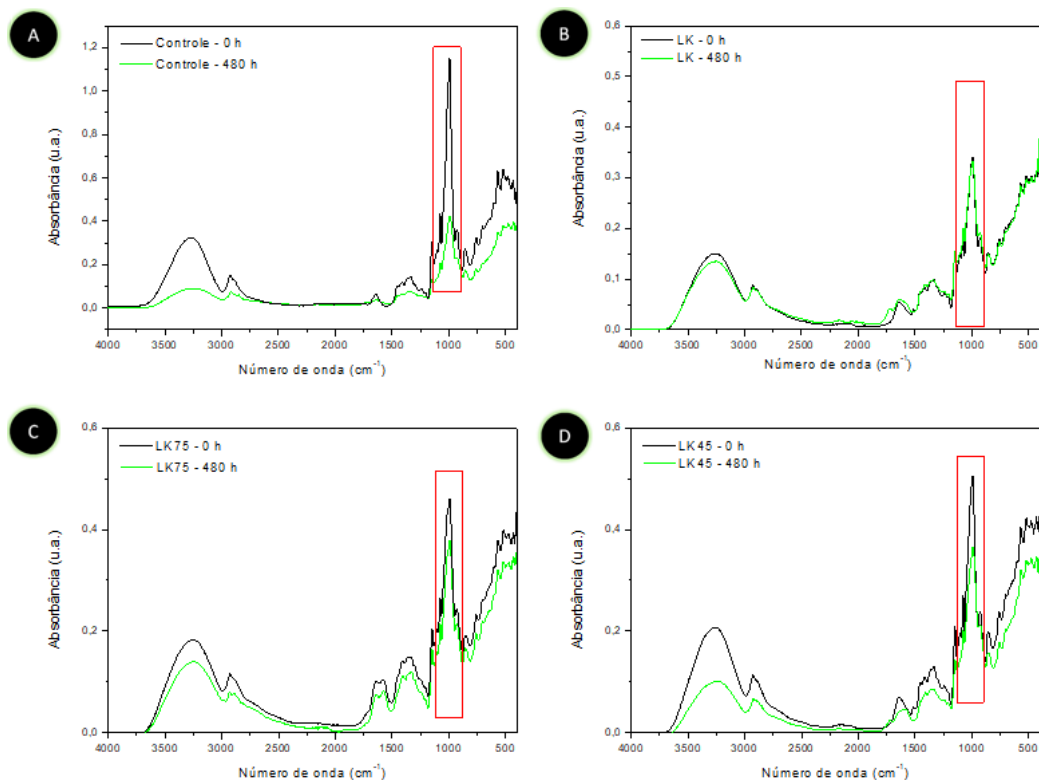
A abordagem deste ensaio, permite uma compreensão mais aprofundada da dinâmica microbiana associada à degradação de substâncias orgânicas no solo, contribuindo para uma avaliação mais precisa dos impactos ambientais e indicando potenciais estratégias para a gestão de resíduos.

3.7 FOTODEGRADAÇÃO

As mudanças estruturais nos filmes durante o processo de fotodegradação foram examinadas e são apresentadas na figura 25.

Foi possível observar diferenças significativas na intensidade das bandas nos espectros dos filmes antes e após a exposição à luz. Em ambos os conjuntos, tanto na amostra Controle quanto nos filmes com distintas frações de lignina (pH 7,5, pH 4,5 e LK), foram identificadas interações de ligações de hidrogênio entre o amido e a H-lignina. A banda centrada em aproximadamente 990 cm^{-1} foi muito evidente em todos os filmes, sendo atribuída principalmente à ligação glicosídica α -1-4 do amido (C-OH). Essa região é crucial para as pesquisas sobre o amido e, por ser uma banda que mudou consideravelmente durante a fotodegradação, foi usada como banda de interesse. A intensidade dessa banda em todas as amostras no início (0 h) e no final (480 h) do teste de envelhecimento acelerado foi avaliada para entender melhor suas mudanças.

Figura 25. Espectros de FTIR para as amostras antes (0 h) e depois (480 h) da exposição à luz UV-C, para o experimento de envelhecimento acelerado das amostras - Controle, (A), LK (B), LK75 (C) e LK45 (D).



A amostra controle apresentou alteração de intensidade mais expressiva na banda de 990 cm⁻¹ após exposição à luz UV-C (480 h). Além disso, sua intensidade variou 74,2% quando comparada à amostra de controle antes da fotodegradação. A variação de intensidade da banda de interesse antes e após a exposição à luz UV-C foi de 23,5; 28,4 e 26,1%, respectivamente para as amostras LK, LK75 e LK45. Mostrando que todas as amostras com lignina apresentaram uma modificação menor que a amostra controle. Resultados semelhantes já foram relatados na literatura, onde foi observado que a lignina e os compostos poliméricos apresentaram atividade protetora UV significativa, com aumento na faixa de 25 a 30% de proteção, quando comparados aos polímeros originais, a característica foi atribuída ao alto teor de guaiacil presente na lignina, que tende a absorver mais luz ultravioleta. Isso foi observado no presente trabalho, pois o teor de guaiacil foi diretamente proporcional à atividade

fotoprotetora, sendo 1,95, 0,39 e 0,34 mmol.g⁻¹, para LK, LK75 e LK45, respectivamente.

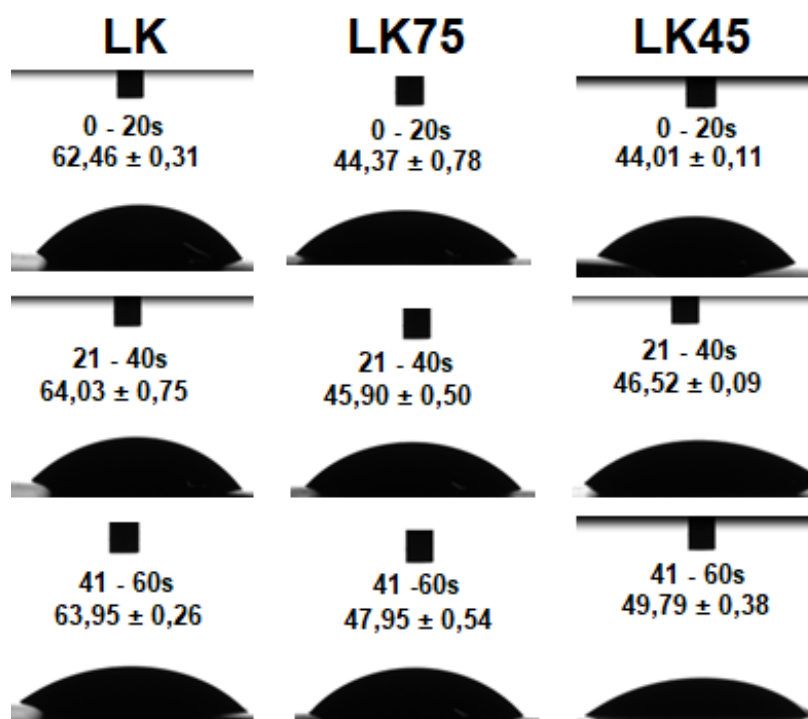
3.8 ÂNGULO DE CONTATO

A molhabilidade superficial das amostras dos filmes de LK, LK75 e LK45 foi determinada através do ângulo de contato observado na tangente gerada a partir da deposição de gotas de água na superfície dos filmes conforme o método descrito anteriormente.

Filmes de amido não apresentam comportamento hidrofóbico devido a sua estrutura e composição, sendo assim, os ângulos de contato superficiais observados tendem a ser próximos a zero¹. A aplicação de frações de lignina pode contribuir para o aumento do caráter hidrofóbico destes filmes para que suas possibilidades de aplicação sejam ainda mais amplas.^{16,35,36}

A figura 26 apresenta as imagens coletadas durante o ensaio de molhabilidade, onde a primeira coluna, a esquerda, contém os dados para o filme de LK, a coluna central para LK75 e LK45 é apresentado na coluna da direita.

Figura 26. Imagens da análise de molhabilidade para LK, LK75 e LK45 coletadas ao longo de 60 segundos.



Os filmes de LK, LK75 e LK45 apresentaram diferenças na molhabilidade superficial dos filmes de amido produzidos a partir da inserção destas frações como agentes para auxiliar a hidrofobicidade. Sendo LK o que apresentou maior ângulo calculado, no valor médio de $64,03^\circ \pm 0,75^\circ$ na observação durante um intervalo de 60 segundos. Para as mesmas condições de ensaio LK75 e LK45 apresentaram valores estatisticamente semelhantes, sendo $46,83^\circ \pm 0,40^\circ$ e $43,65^\circ \pm 0,37^\circ$ respectivamente.

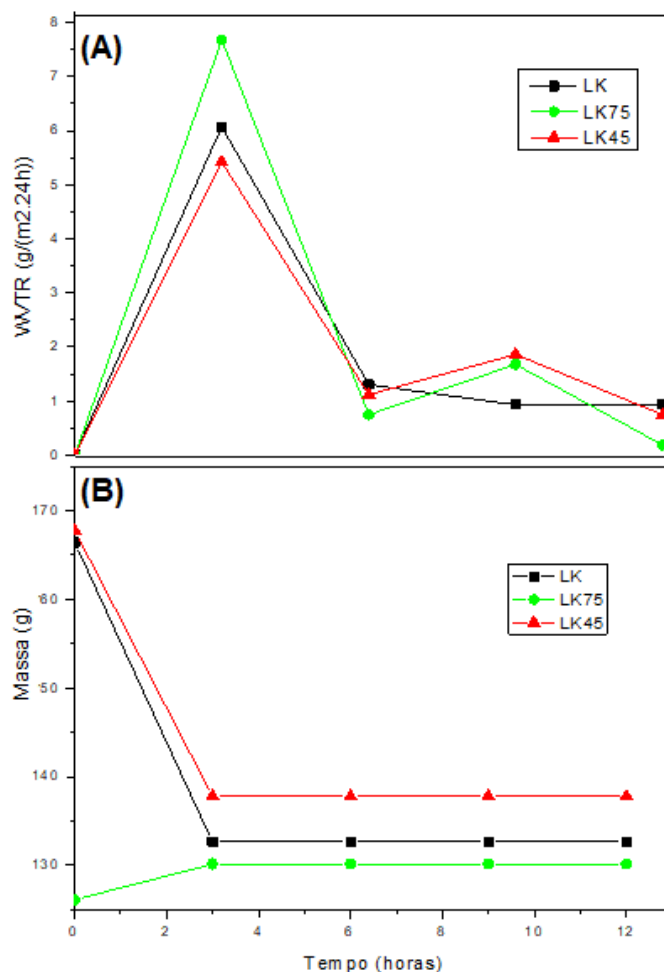
Um comportamento específico foi observado apenas nos filmes produzidos a partir das frações de lignina, o ângulo de maior valor foi obtido na última etapa da análise, entre 41 e 60 segundos. Sendo os valores apresentados numa escala crescente para ambas as amostras. Em LK o comportamento observado foi em parte diferente ao das frações, onde o maior ângulo calculado foi obtido entre 21 e 40 segundos de ensaio. Assim como as demais frações, LK iniciou o ensaio (0 – 20 segundos) apresentando o menor ângulo médio, porém, após atingir o pico em $64,03^\circ \pm 0,75^\circ$ teve uma queda do ângulo médio, finalizando o ensaio após 60 segundos com uma média de $63,35^\circ \pm 0,61^\circ$ de tangente entre gota e superfície de teflon do substrato.

3.9 PROPRIEDADES DE BARREIRA

A propriedade de barreira à permeação do vapor de água dos filmes plásticos de PEBD recobertos com os aditivos de barreira a base de amido e lignina (LK, LK75 e LK45) foi investigada através do ensaio conduzido por um período de 12 horas. Onde foi possível obter valores para a taxa de permeação do vapor de água (WVTR) e o coeficiente de permeabilidade (WVP). Foi possível também relacionar WVTR em relação a perda de massa em forma de vapor de água contida na célula inicial de teste (célula úmida).

A figura 27 mostra essa relação entre WVTR e a perda de massa na célula úmida, onde (A) apresenta os valores obtidos para WVTR de LK, LK75 e LK75, enquanto em (B) observa-se a variação da massa de água presente na célula úmida de testes.

Figura 27. Resultados do ensaio de propriedades de barreira: (A) WVTR e (B) Variação da massa na célula úmida.



Todas amostras apresentaram maior permeação nas primeiras 3 horas, onde LK75 foi a amostra a permitir maior permeabilidade neste período, com valor próximo a 8 g/(m².24h). As demais amostras apresentaram valores de permeabilidade inferiores à LK75 se mantendo estáveis, sendo LK 6 g/(m².24h) e LK45 5,5 g/(m².24h) respectivamente.

Em 6 horas de ensaio LK75 apresentou menor taxa de permeabilidade em 0,7 g/(m².24h), LK a maior taxa para esse período (1,3 g/(m².24h)) e LK45 um valor intermediário entre as amostras de 1,1 g/(m².24h). Para 9 horas de ensaio LK foi a amostra com menor permeabilidade observada (0,9 g/(m².24h)), e manteve-se linear até o final do período total de 12 horas de ensaio. LK45 apresentou maior permeabilidade para o período de 9 horas (1,8 g/(m².24h)), seguida de LK75 (1,6 g/(m².24h)). Após 3 horas LK75 apresentou o menor valor

para taxa de permeabilidade de todo o ensaio, 0,13 g/(m².24h) comparada a todas as medições anteriores para as 3 amostras, enquanto LK45 0,5 g/(m².24h).

A tabela 8 apresenta os valores da espessura, WVTR médio para cada hora de ensaio e o coeficiente WVP para cada amostra.

Tabela 9. Valores de WVTR médio, WVP e espessura dos filmes LK, LK75 e KJ45.

Amostra	WVTR (g/(m ² .24h))	WVP (g.cm/cm ² .s.Pa)	Espessura (mm)
LK	0,6309	7,619E-15	0,0996
LK75	0,7447	6,756E-15	0,1104
LK45	0,1862	5,839E-15	0,0956

Os resultados na tabela 8 apresentam os valores de WVP, que é referente ao coeficiente de permeabilidade das amostras. Diferentemente de WVTR, WVP considera a espessura das amostras para determinar a eficiência do processo de permeação ou de barreira.

Considerando que LK75 apresentou maior WVTR nas primeiras horas de ensaio. E após o período inicial LK75 apresentou a maior variação entre valores de permeação. Esse método de cálculo não leva em consideração a espessura do material, logo, se tomarmos apenas a variação da taxa de permeabilidade como parâmetro analítico, LK75 apresentaria a melhor condição a partir da segunda coleta de dados do ensaio. Entretanto, LK45 apresenta a menor espessura e menor taxa de variação em relação aos valores máximos e mínimos de permeação, o que torna seu desempenho mais estável em relação aos demais.

Isso pode ser evidenciado nos valores descritos de WVP, onde LK75 apresentou menor valor para o coeficiente, que numa ordem crescente de desempenho como barreira ao vapor de água LK45 vem como melhor opção para esta aplicação, seguida de LK75

4. CONCLUSÃO

A utilização de partículas distintas de lignina para a formulação de solução filmogênica e posteriormente obtenção de filmes finos foi possível sem adição de outros solventes que não fosse a água deionizada. A técnica de tape casting se mostrou eficiente para produção de filmes com superfície regular e sem a presença de bolhas ou defeitos oriundos do processo de produção dos filmes, como foi possível de observar utilizando a técnica de MEV.

A estrutura combinada de amido e lignina não sofreu nenhuma alteração em relação ao uso de uma lignina oriunda do processo de polpação, como LK, ou do processo de fracionamento como LK75 e LK45. Isso pode ser confirmado através dos espectros de FTIR que foram observados com maior intensidade em LK e LK75, porém, com bandas evidentes em todas as regiões características do amido e da lignina para todos os espectros.

Diferentemente da caracterização estrutural, as propriedades térmicas dos filmes apresentaram diferenças significativas devido a diferença de massa molar e possível degradação da estrutura das frações em relação a LK. LK75 não apresentou nenhum evento térmico em temperaturas inferiores a 200°C, enquanto as demais amostras apresentaram ao menos dois eventos cada em temperaturas até 50°C. Evidenciando que a estrutura química de LK75 pode ter influenciado no comportamento térmico do filme em temperaturas inferiores, uma vez que em temperaturas características de eventos observados em amostras de lignina todas as amostras apresentaram picos evidentes de T_m .

As propriedades mecânicas dos filmes com lignina foram no geral inferiores as do filme puramente de amido. Conforme citado por demais autores, a lignina pode interferir no processo de coesão das moléculas devido a sua ação como plastificante, prejudicando assim as propriedades mecânicas como resistência à tração e elasticidade.

Os processos de degradação confirmaram a ação retardante quanto à degradação fotooxidativa das partículas de lignina quando submetidas a radiação UV-C. LK75 apresentou maior eficiência quando comparadas às demais amostras contendo lignina e ao filme puramente de amido. Para o processo de biodegradação conclui-se que filmes compostos de amido e lignina são

completamente biodegradáveis através do método respirométrico de Bartah. Quando comparados com o filme de amido apresentam menor índice de degradação até os primeiros 80 dias do processo devido a sua estrutura química que causa o impedimento da hidrólise enzimática que ocorre no processo através de microrganismos. Após esse período o consumo de matéria orgânica pelo meio é favorecido e o tempo de degradação total é estatisticamente semelhante para o filme de amido.

A hidrofobicidade das amostras fracionadas é inferior a LK quando combinadas com amido na estrutura de filmes finos. LK apresentou ângulo de contato de valor mais elevado que as demais amostras, mostrando que o processo de fracionamento pode não favorecer a lignina quanto a tensão superficial para aplicações de repelência à água. Entretanto, as frações apresentaram melhor desempenho em relação à LK quando submetidas a testes de permeabilidade de vapor de água. Sendo LK45 com resultados de coeficiente de permeabilidade mais significantes. Evidenciando que a massa molar e polidispersividade podem ser fatores que afetam diretamente o desempenho de um material polimérico quanto às suas propriedades de barreira.

Em resumo, essa análise abrangente de filmes de amido-lignina fornece insights valiosos sobre suas propriedades mecânicas, térmicas, de degradação, molhabilidade e barreira. Essas descobertas nos direcionam sobre possíveis aplicações em embalagens e outros contextos nos quais propriedades específicas são cruciais. O capítulo destaca a importância de ajustar as composições dos filmes para obter resultados desejados, considerando a complexa interação entre amido e lignina no processo de formulação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Diaz-baca, J. A.; Fatehi, P. Production and Characterization of Starch-Lignin Based Materials: A Review. *Biotechnol. Adv.* **2023**, 108281. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108281>.
- (2) Acosta, L. E.; Isabel, P.; Ch, T. Mechanical , Thermal , and Antioxidant Properties of Composite Films Prepared from Durum Wheat Starch and Lignin. *Starch/Staerke* **2015**, 67 (5–6), 502–511. <https://doi.org/10.1002/star.201500009>.
- (3) Fadlallah, S.; Roy, P. S.; Garnier, G.; Saito, K.; Allais, F. Are Lignin-Derived Monomers and Polymers Truly Sustainable? An in-Depth Green Metrics Calculations Approach. *Green Chem.* **2021**, 23, 1495–1535. <https://doi.org/10.1039/d0gc03982a>.
- (4) Laurichesse, S.; Avérous, L. Progress in Polymer Science Chemical Modification of Lignins : Towards Biobased Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39 (7), 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- (5) He, J.; Huang, C.; Lai, C.; Huang, C.; Li, M.; Pu, Y.; Ragauskas, A. J.; Yong, Q. The Effect of Lignin Degradation Products on the Generation of Pseudo-Lignin during Dilute Acid Pretreatment. *Ind. Crops Prod.* **2020**, 146 (February), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112205>.
- (6) Dragone, G.; Kerssemakers, A. A. J.; Driessen, J. L. S. P.; Yamakawa, C. K.; Brumano, L. P.; Mussatto, S. I. Innovation and Strategic Orientations for the Development of Advanced Biorefineries. *Bioresour. Technol.* **2020**, 302, 122847. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122847>.
- (7) Lauer, M. K.; Smith, R. C. Recent Advances in Starch-Based Films toward Food Packaging Applications: Physicochemical, Mechanical, and Functional Properties. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2020**, 19 (6), 3031–3083. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12627>.
- (8) Rodrigues, S.; Freitas, A. D. S. M. De; Maciel, C. C.; Mendes, S. F.; Diment, D.; Balakshin, M.; Botaro, V. R. Selection of Kraft Lignin Fractions as a Partial Substitute for Phenol in Synthesis of Phenolic

- Resins : Structure-Property Correlation. *Ind. Crop. Prod.* **2023**, 191 (July 2022). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115948>.
- (9) Majeed, Z.; Mansor, N.; Man, Z.; Wahid, S. A. Lignin Reinforcement of Urea-Crosslinked Starch Films for Reduction of Starch Biodegradability to Improve Slow Nitrogen Release Properties under Natural Aerobic Soil Condition. *e-Polymers* **2016**, 16 (2), 159–170. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0231>.
- (10) Sadeghifar, H.; Ragauskas, A. Perspective on Technical Lignin Fractionation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01348>.
- (11) Jiang, T.; Duan, Q.; Zhu, J.; Liu, H.; Yu, L. Starch-Based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, 3 (1), 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.003>.
- (12) Soldera, P. E. dos S.; Figueiredo, T. S.; Dantas, R. F.; Fagnani, E. Respirometria de Bartha Como Ferramenta Na Avaliação Da Decomposição Anaeróbia de Efluentes de Abatedouros. *Rev. DAE* **2020**, 68 (225), 80–92.
- (13) Araújo, L. C. P.; Yamaji, F. M.; Lima, V. H.; Botaro, V. R. Kraft Lignin Fractionation by Organic Solvents: Correlation between Molar Mass and Higher Heating Value. *Bioresour. Technol.* **2020**, 314 (July), 123757. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.
- (14) Ramakoti, B.; Dhanagopal, H.; Deepa, K.; Rajesh, M.; Ramaswamy, S.; Tamilarasan, K. Solvent Fractionation of Organosolv Lignin to Improve Lignin Homogeneity: Structural Characterization. *Bioresour. Technol. Reports* **2019**, 7 (July), 100293. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100293>.
- (15) Stark, N. M.; Yelle, D. J.; Agarwal, U. P. Techniques for Characterizing Lignin. In *Lignin in Polymer Composites*; Elsevier, 2016; pp 49–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00004-7>.
- (16) Rodrigues, S.; Freitas, A. D. S. M. De; Lopes, H. S. M.; Ariane, A.; Pires, F.; Paula, A.; Ferreira, M.; Botaro, V. R. Improvement of UV Stability of

- Thermoplastic Starch Matrix by Addition of Selected Lignin Fraction - Photooxidative Degradation. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *230* (December 2022), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123142>.
- (17) Moraes, J. O. De; Scheibe, A. S.; Sereno, A.; Laurindo, J. B. Scale-up of the Production of Cassava Starch Based Films Using Tape-Casting. *J. Food Eng.* **2013**, *119* (4), 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.07.009>.
- (18) Moraes, J. O. De; Scheibe, A. S.; Augusto, B.; Carcio, M. Conductive Drying of Starch- Fibers Prepared by Tape Casting : Drying Rates and Fiber Properties. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, *64*, 356–366. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.038>.
- (19) Amorim, E. P.; Tomeleri, J. O. P.; Freitas, M. L. M.; Cambuim, J.; Moraes, M. A. De. Ash Content and Chemical Elements in 10 Clones of Hevea by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy SEM / EDS. *Sci. Electron. Arch.* **2020**, *13* (1d), 66–70.
- (20) Tomeleri, P.; Varanda, L. D.; Pitombo, L. M.; Yamaji, F. M.; Andrade, F.; De, P. Influence of Non-Lignocellulosic Elements on the Combustion of Treated Wood and Wooden Panel. *Sustainability* **2021**, 1–19.
- (21) Janik, W.; Wojtala, A.; Pietruszka, A.; Dudek, G.; Sabura, E. Environmentally Friendly Melt-Processed Chitosan / Starch Composites Modified with PVA and Lignin. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 2685.
- (22) Li, M.; Jia, Y.; Shen, X.; Shen, T.; Tan, Z.; Zhuang, W.; Zhao, G.; Zhu, C.; Ying, H. Investigation into Lignin Modified PBAT / Thermoplastic Starch Composites : Thermal , Mechanical , Rheological and Water Absorption Properties. *Ind. Crop. Prod.* **2021**, *171* (30), 113916. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113916>.
- (23) Julinová, M.; Slavík, R.; Vyoralová, M.; Kalendová, A.; Alexy, P. Utilization of Waste Lignin and Hydrolysate From Chromium Tanned Waste in Blends of Hot-Melt Extruded PVA-Starch. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26* (4), 1459–1472. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1050-1>.
- (24) Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H.; Colonna, P. Influence of Equilibrium

- Relative Humidity and Plasticizer Concentration on the w a t e r Content and Glass Transition of Starch Materials. *Polymer (Guildf)*. **1997**, *38* (21), 5401–5406.
- (25) Yu, L.; Christie, G. Measurement of Starch Thermal Transitions Using Differential Scanning Calorimetry. *Carbohydr. Polym.* **2001**, *46*, 179–184.
- (26) Çalgeris, I.; Çakmakçi, E.; Ogan, A.; Kahraman, M. V.; Kayaman-apohan, N. Preparation and Drug Release Properties of Lignin – Starch Biodegradable Films. *Starch/Staerke* **2012**, *64* (5), 399–407.
<https://doi.org/10.1002/star.201100158>.
- (27) Spiridon, I.; Catalin, N.; Darie-nita, R. N.; Iwa, A.; Gabriela, R.; Alexandra, I. New Composites Based on Starch / Eco FI Ex ® / Biomass Wastes : Mechanical , Thermal , Morphological and Antimicrobial Properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *156*, 1435–1444.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.185>.
- (28) Rojas-lema, S.; Nilsson, K.; Langton, M.; Trifol, J.; Gomez-caturla, J.; Balart, R.; Garcia-garcia, D.; Moriana, R. The Effect of Pine Cone Lignin on Mechanical , Thermal and Barrier Properties of Faba Bean Protein Films for Packaging Applications. *J. Food Eng.* **2023**, *339* (May 2022), 111282. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111282>.
- (29) Park, S. Y.; Kim, J. Y.; Youn, H. J.; Choi, J. W. Utilization of Lignin Fractions in UV Resistant Lignin-PLA Biocomposites via Lignin-Lactide Grafting. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *138*, 1029–1034.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.157>.
- (30) Fechine, G. J. M. *Polímeros Biodegradáveis: Tipos, Mecanismos, Normas e Mercado Mundial.*; Editora Mackenzie, Ed.; São Paulo, 2013.
- (31) Luo, Y.; Zhou, X. Soil Respiration and the Environment. *Soil Respir. Environ.* **2006**, 1–316. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-088782-8.X5000-1>.
- (32) Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*. August 2004, pp 231–274. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>.

- (33) Ozsefil, I. C.; Miraloglu, I. H.; Ozbayram, E. G.; Uzun, O.; Ince, B.; Ince, O. Is a Floodplain Forest a Valuable Source for Lignin-Degrading Anaerobic Microbial Communities: A Metagenomic Approach. *Chemosphere* **2023**, *339*, 139675.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.139675>.
- (34) Campagner, M. R. et al. Polymeric Films Based on Starch and Lignosulfonates: Preparation, Properties and Evaluation of Biodegradation. *Polímeros* **2014**, *24* (6), 740–751.
- (35) Ragauskas, A. J.; Beckham, G. T.; Biddy, M. J.; Chandra, R.; Chen, F.; Davis, M. F.; Davison, B. H.; Dixon, R. A.; Gilna, P.; Keller, M.; Langan, P.; Naskar, A. K.; Saddler, J. N.; Tschaplinski, T. J.; Tuskan, G. A.; Wyman, C. E. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science (80-.)*. **2014**, *344* (6185).
<https://doi.org/10.1126/science.1246843>.
- (36) Chauhan, P. S. Lignin Nanoparticles: Eco-Friendly and Versatile Tool for New Era. *Bioresour. Technol. Reports* **2020**, *9* (December 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100374>.

CAPÍTULO 4

HIDROGÉIS A BASE DE AMIDO E LIGNINA PARA A REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM MEIO AQUOSO

RESUMO

Foram produzidas 3 versões de hidrogéis a partir da lignina Kraft e suas frações provenientes do fracionamento via variação do gradiente ácido. Os hidrogéis apresentaram capacidade de entumescimento superior a 2000% para todas as formulações produzidas. Apresentaram também a capacidade de repetir o ciclo de entumescimento quando imersos em água deionizada. Análises de FTIR mostraram que não houve alteração estrutural em razão do uso de ligninas com diferentes massas molares e teores de hidroxilas totais. Foi observado também que o uso destas ligninas não altera a morfologia dos hidrogéis sintetizados. Entretanto o comprimento médio calculado apresentou variação entre a amostra produzida com a lignina Kraft e as demais que foram confeccionadas a partir do uso de frações. A cinética de adsorção foi avaliada com auxílio da técnica de espectroscopia de UV-Vis, onde foi evidenciado que a lignina Kraft confere ao hidrogel maior capacidade de adsorção de íons de Hg em menor razão de tempo quando comparada à cinética dos hidrogéis de frações de lignina. Apesar do favorecimento na velocidade de adsorção em meio aquoso, após o período determinado de 24 horas notou-se que os percentuais de Hg adsorvidos eram estatisticamente iguais para as versões de hidrogéis a base de amido e lignina através de uma análise de EDS.

Palavras-chave: Adsorção, hidrogel, lignina, metais pesados, mercúrio.

ABSTRACT

Three versions of hydrogels were produced from Kraft lignin and its fractions were obtained through the variation of acid gradient fractionation. The hydrogels exhibited swelling capacities exceeding 2000% for all formulated compositions. Additionally, they demonstrated the ability to undergo repeated swelling cycles when immersed in deionized water. Fourier-transform infrared (FTIR) analyses indicated no structural alterations due to the use of lignins with varying molecular weights and total hydroxyl content. Morphological analyses revealed that the utilization of these lignins did not impact the morphology of the synthesized hydrogels. However, the calculated average length exhibited variation between the sample produced with Kraft lignin and the others crafted from the use of fractions. Adsorption kinetics were assessed using UV-Vis spectroscopy, revealing that Kraft lignin imparts a higher adsorption capacity for Hg ions with a shorter time frame compared to the kinetics of hydrogels derived from lignin fractions. Despite the enhanced adsorption rate in aqueous media, after the designated 24-hour period, it was observed that the percentages of adsorbed Hg were statistically equal for starch and lignin-based hydrogel versions through EDS analyses.

Keywords: Adsorption, hydrogel, lignin, heavy metals, mercury.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial tem conduzido à excessiva produção de poluentes, ocasionando a deposição de substâncias nocivas e até mesmo carcinogênicas, como, metais potencialmente tóxicos no ecossistema aquático. Representando um risco eminente a curto prazo ao meio ambiente, afetando inclusive os seres humanos. A demanda por alternativas de produção mais sustentável, junto a necessidade de novas remediações alinhadas a métodos eficazes para a minimização da concentração de íons destes metais no ambiente são desafios que requerem urgência.¹

Uma abordagem promissora é a técnica de adsorção, reconhecida por sua eficácia na remoção de contaminantes, tais como íons de metais pesados, de soluções aquosas, e em maior escala a utilização em efluentes e águas residuais.

A literatura contemporânea destaca a crescente relevância de adsorventes de origem natural, compreendendo resíduos agrícolas, biomassas diversas e resíduos de variados setores industriais. O emprego de tais biossorventes muitas vezes apresentam resultados superiores em relação aos materiais de origem fóssil, fortalecendo iniciativas que visam uma produção mais sustentável e a economia circular.¹⁻³

Shen *et al.*, 2014 abordaram o uso da lignina na produção de nanopartículas de prata para detecção de íons Hg^{2+} . Outros trabalhos citam o processo de remoção ou adsorção de íons metálicos através do uso de hidrogéis a base de fontes renováveis como o amido; utilizado para tratamento de águas residuais apresentado por Sarmah e Karak, 2022⁴, Renani *et al.*, 2023⁵ formularam um biosorvente magnético a base amido combinado com nanocelulose para remoção de íons de cobre (Cu^{2+}); uso da lignina para remoção de corantes em efluentes, elaborado por Wang *et al.*, 2022⁶; Encina *et al.*, 2021⁷ apresentaram uma alternativa na remoção de íons de cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) em contaminantes inorgânicos utilizando hemicelulose no desenvolvimento de um hidrogel.

Não foram encontradas referências onde o tema principal investigado fosse a atuação da lignina como agente reticulante na produção de hidrogéis e com atividade de adsorção de íon de Hg^{2+} .

A biorremediação de efluentes e tratamento de águas residuais, ainda que seja um problema recorrente de modo geral, na ampla revisão elaborada por Mbanga e Pillay, 2021² abordando o uso de carboidratos gerais e lignina como adsorventes de íons metálicos não apresentou alternativas aprofundadas para remoção de Hg^{2+} em meio aquoso. O que torna a nossa abordagem ainda mais atual e inovadora frente as alternativas apresentadas anteriormente.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1 SÍNTESE E ENTUMECIMENTO DO HIDROGEL

Foram utilizados os seguintes materiais para síntese do hidrogel a base de amido e lignina e suas frações (HGLK, HG75 e HG75): Amido de mandioca como matriz, lignina Kraft e suas frações (LK, LK75 e LK45) como agentes reticulantes secundários, dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente, EDTAD como agente reticulante principal (obtido da reação de desidratação com piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) e anidrido acético (CH_3CO)₂O) e trietilamina $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ como catalisador.

2.1.1 Síntese do ácido etilenodiamino tetra-acético dianidrido (EDTAD)

O procedimento para obtenção do EDTAD é a primeira etapa no desenvolvimentos dos hidrogéis a base de amido-lignina, e sua síntese é descrita a seguir.

Foram adicionados a um Erlenmeyer de capacidade volumétrica de 1000 mL, uma massa de 180g de EDTA previamente seco em estufa por 24 horas a 60°C, um volume de 310 mL de piridina e outro de 240 mL de anidrido acético. O conjunto foi mantido sob agitação magnética de 350 RPM e temperatura de 65°C constantes por um período de 24 horas. Após esse período a agitação e aquecimento foram suspensos e após o conjunto atingir temperatura ambiente o

sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com anidrido acético e éter etílico até atingir a coloração branca. O EDTAD foi seco em alto vácuo e armazenado em dessecador em condição de baixa umidade relativa.⁸

Em seguida uma alíquota do EDTAD e do EDTA foram submetidas à análise de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para verificação da eficiência da síntese do EDTAD a partir da desidratação do EDTA. Foram comparados os espectros em relação a redução da intensidade de uma banda na região de número de onda 1680 nm em EDTA comparado a EDTAD, devido a redução do grupo carboxila (R-COOH), que é o resultado da ligação de uma carbonila (C=O) com uma hidroxila (OH). E a presença de uma banda em 1755 nm apenas no espectro do EDTAD, resultado da presença de C=O fora do grupo COOH após o processo de desidratação através da reação com (CH₃CO)₂O.⁸

2.1.2 Síntese hidrogel amido-lignina (HGLK)

A produção do hidrogel é composta em 6 etapas: a) dissolução do amido, EDTAD e da lignina, ou fração, em DMSO; b) mistura e gelatinização dos materiais; c) reticulação, d) período de cura; e) lavagem e secagem; f) moagem e seleção das amostras.

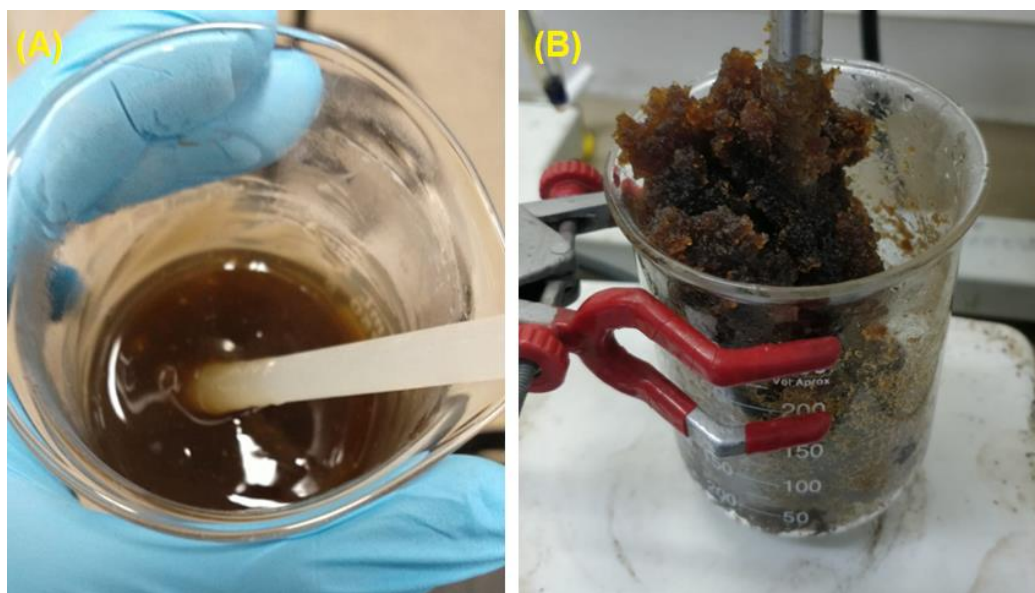
As etapas são descritas com maior aprofundamento nos itens a seguir.

a) Dissolução: O amido, EDTAD e a lignina são solubilizados em DMSO separadamente, para que o processo de reticulação não seja comprometido posteriormente devido a interação destes materiais durante o processo de dissolução^{9,10}. Em béqueres separados foram adicionados: 1) 90 g de DMSO e 7,8 g de EDTAD, mantidos sob agitação magnética e temperatura de 60°C constantes até total dissolução (aproximadamente 45 minutos); 2) 25 g de DMSO e 10 g de amido de mandioca, mantidos sob agitação constante em temperatura ambiente para dissolução por 20 minutos; 3) 10 g de DMSO e 0,5 g de lignina ou uma de suas frações, mantidos sob agitação em temperatura ambiente por 20 minutos para dissolução.

b) Mistura dos materiais: Após a dissolução dos materiais, estes foram transferidos para um béquer de capacidade volumétrica de 250 mL e submetidos a agitação mecânica em temperatura ambiente por um período de 30 minutos para total homogeneização do conjunto. Após esse período o conjunto foi submetido a aquecimento em temperatura de 80°C, observada por um termômetro, para gelatinização do amido. O início do processo de gelatinização ocorre por volta de 76°C e finaliza em 80°C e esse monitoramento foi feito visualmente.

c) Reticulação: Após a completa gelatinização do amido o aquecimento foi suspenso com o conjunto mantido sob agitação. Um volume de 5 mL de trietilamina foi adicionado ao conjunto para auxiliar no processo de reticulação do amido-lignina-EDATD. A alteração no aspecto do material de gel para um aglomerado esponjoso é facilmente perceptível por controle visual, e após completa transição de aspecto do gel a agitação foi suspensa. A figura 28 apresenta a transição de aspecto devido a reticulação dos materiais.

Figura 28. Transição de aspecto devido ao processo de reticulação, (A) anterior à adição de trietilamina e (B) após a adição.



d) Período de cura: Após a reticulação do amido-lignina-EDTAD, o material obtido foi destinado a cura polimérica por um período de 7 dias sob abrigo de luz e umidade. O béquer foi coberto com papel alumínio até que toda a área fosse protegida de exposição a luz, e então foi abrigado dentro de uma estufa a vácuo sob temperatura de 25°C para o processo de cura. Após esse período o material

foi retirado da estufa e destinado a lavagem para remoção do excesso de DMSO, que apresentou odor característico após o período de cura, e possíveis componentes não reticulados anteriormente.

e) Lavagem: A lavagem do hidrogel foi realizada com o auxílio de papel filtro e água deionizada aquecida em temperatura de 40°C. Foram preparados 4 sacos de papel filtro contendo quantias semelhantes de hidrogel em seu interior. Estes sacos foram grampeados e colocados em um béquer com capacidade volumétrica de 2000 mL contendo aproximadamente 1600 mL de água deionizada a 40°C e sob agitação mecânica constante. O processo de lavagem foi realizado em 4 etapas com trocas do volume de água a cada 2 horas, mantendo a temperatura de 40°C e agitação constante. Após um período total de 8 horas de lavagem o hidrogel, então entumecido devido ao contato com água, foi retirado dos sacos de papel e lavado com água deionizada em temperatura ambiente. O odor característico de DMSO após o período de cura não foi percebido após a lavagem do hidrogel. O hidrogel lavado foi seco em estufa sob temperatura de 45°C por um período de 36 horas até total remoção da água proveniente do entumecimento durante o processo de lavagem.

f) Moagem e seleção das amostras: A moagem do hidrogel seco foi realizada manualmente com o auxílio de um pistilo e um almofariz. Toda a massa obtida de hidrogel foi moída e selecionada de acordo com o tamanho das partículas com o auxílio de peneiramento mecânico vibratório utilizando peneiras de 20, 40 e 60 mesh na seleção granulométrica das amostras de hidrogel.

Os hidrogéis foram destinados à caracterização estrutural, morfológica e estabilidade térmica. Sendo avaliadas também via UV-Vis e EDS apenas as amostras submetidas ao processo de adsorção de íons metálicos.

2.1.3 Entumecimento de HGLK/75/45

O entumecimento dos hidrogéis foi determinado através da capacidade de absorção de água conforme descrito por Senna *et. al.*, 2014 o estudo da síntese de hidrogel de acetato de celulose.⁸ Uma massa de aproximadamente 0,100 g de HG foi imersa em 50 mL de água deionizada em temperatura de 25°C

e mantida em repouso por um período de 1 hora. Após esse período a massa foi aferida em balança analítica e o percentual de absorção de água foi calculado através da equação 5.

$$E_{\%} = [(m_f - m_0) / m_0] \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: $E_{\%}$ = Percentual de entumescimento (%), m_0 = massa inicial do hidrogel seco (g), m_f = massa final do hidrogel após o período de entumescimento (g).

As amostras de HG entumescidas também foram submetidas a perda de massa sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min até temperatura máxima de 105°C através de uma termobalança com aquecimento via infravermelho. O resultado para o percentual de entumescimento foi obtido quando a massa de HG apresentou valor constante.

Após a secagem das amostras na termobalança, a massa de cada hidrogel foi novamente aferida com o auxílio de uma balança analítica e novamente imersas em água deionizada agora por um período de 24 horas para avaliar se a capacidade de entumescimento foi comprometida devido a exposição a temperatura. Todos os experimentos foram realizados em triplicata para efeito de replicabilidade e cálculo do desvio padrão.

2.1.4 Adsorção de íons de mercúrio (Hg²⁺)

A capacidade de adsorção de íon metálicos pelos hidrogéis foi avaliada utilizando solução aquosa de sulfato de mercúrio (HgSO₄) [0,30 g/L]. Onde uma massa de aproximadamente 0,100 g de cada hidrogel (HGLK, HG75 e HG45) foi imersa separadamente em 3 béqueres distintos cada um contendo um volume de 50 mL da solução de HgSO₄. Os hidrogéis foram mantidos imersos por um período de 24 horas com o sistema em repouso e em temperatura ambiente de 23°C.

Em outros 3 recipientes foram imersas amostras de HGLK, HG75 e HG45 em água deionizada para efeito de comparação quanto à capacidade de entumescimento sem a presença de íons metálicos e para definição de uma amostra de controle nas análises de UV-Vis. Após o período de entumescimento as amostras foram secas e utilizadas para captura de micrografias de MEV e

comparação com as amostras entumecidas em solução de HgSO_4 quanto a morfologia e quantificação da presença de íons Hg^{2+} na superfície dos hidrogéis via análise de EDS.

2.2 ESPETROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização estrutural dos hidrogéis foi realizada no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar, câmpus Sorocaba. O equipamento utilizado foi o modelo Nicolet summit IR 200 FTIR no modo de leitura ATR (Reflectância Total Atenuada), utilizando 128 varreduras, resolução nominal de $4,0 \text{ cm}^{-1}$, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos no Ominic Paradigm (*Thermo Scientific*, USA) e plotados com o auxílio do software Origin Pro 8.5.

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia dos hidrogéis de amido-lignina a partir de LK, LK75 e LK45 foram avaliadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000 com tensão de operação de 15 kV em baixo vácuo.

Uma quantia de cada amostra foi depositada sobre um porta amostra contendo fita dupla face de carbono e submetida ao feixe de elétrons nas condições citadas acima para obtenção de micrografias com ampliações de 60x e 500x.

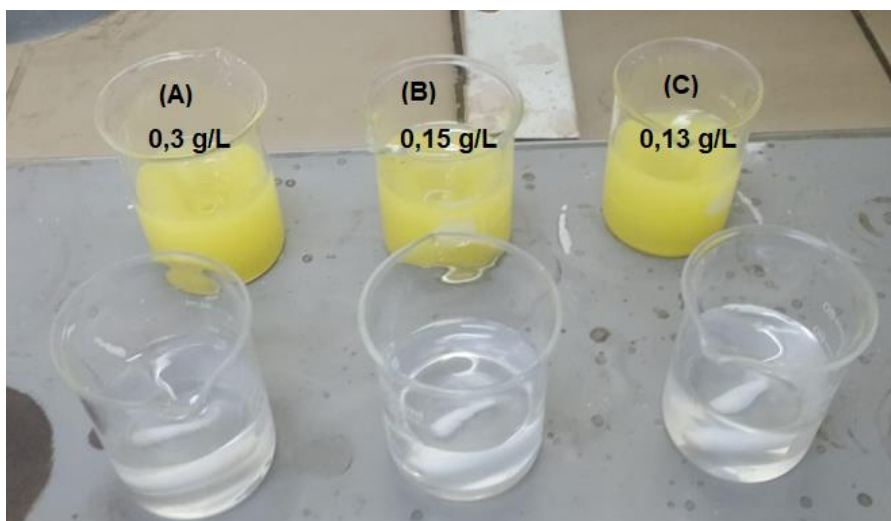
2.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

A espectrometria de UV-Vis foi realizada com auxílio de um equipamento Espectrofotômetro modelo Genesys 10UV, da marca Thermo Scientific (EUA) e uma cubeta de quartzo previamente lavada com água deionizada em 5 ciclos seguidos. Os parâmetros analíticos foram: modo absorbância, 128 varreduras

no modo de coleta rápida no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 190 nm.

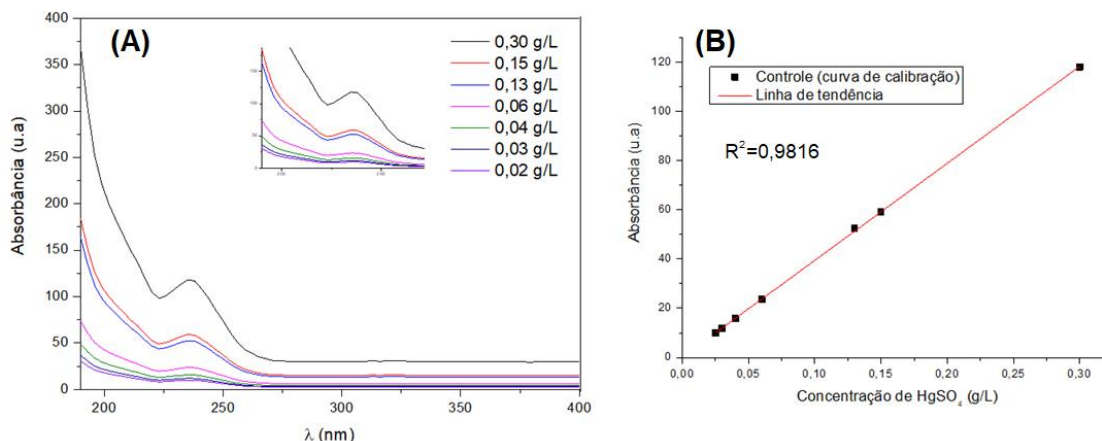
O sulfato de mercúrio (HgSO_4) não é totalmente solúvel em água, então foi determinada a concentração máxima em que todo o sólido fosse solubilizado no meio aquoso. Determinou-se a concentração limitante de 0,30 g/L como a maior solubilidade em água. O processo de solubilização foi realizado por 24 horas mantendo-se agitação constante do meio sob temperatura de 40°C gerando uma solução homogênea e de coloração amarelada conforme apresentado na figura 29.

Figura 29. Soluções aquosas de HgSO_4 ; (A) 0,30 g/L; (B) 0,15 g/L e (C) 0,13 g/L.



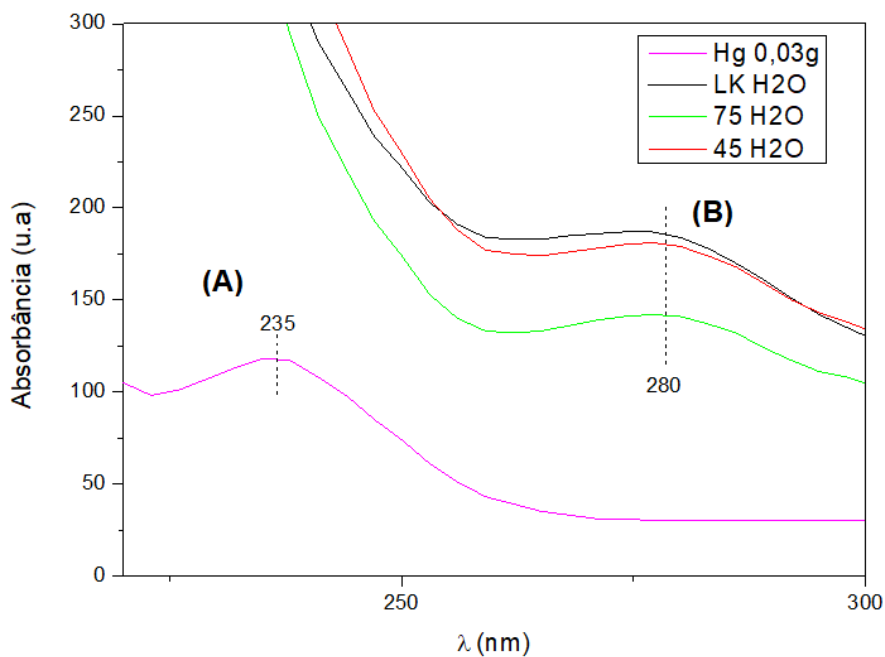
Para determinação da banda de referência do mercúrio (Hg) foram analisadas 7 soluções aquosas em diferentes concentrações de sulfato de mercúrio (HgSO_4), sendo elas: a) 0,30 g/L; b) 0,15 g/L; c) 0,13 g/L; d) 0,06 g/L; e) 0,04 g/L; f) 0,03 g/L e g) 0,02 g/L. Então uma linha de tendência foi gerada em função de R^2 (0,9816) para controle estatístico da curva de calibração com auxílio do software OriginPro versão 8.5. A figura 30 apresenta os espectros obtidos para as diferentes concentrações e a linha de tendência da curva de calibração.

Figura 30. (A) Espectros para as diferentes concentrações de HgSO_4 e (B) Curva de calibração e linha de tendência.



Após a determinação da curva de calibração foram gerados espectros dos hidrogéis e da solução de HgSO_4 [0,30 g/L] para efeito comparativo da região de absorção no UV visível. A solução de HgSO_4 [0,30 g/L] apresentou absorção em 235 nm, enquanto os hidrogéis apresentaram absorção na região característica da lignina solúvel em 280 nm conforme mostra a figura 31.

Figura 31. Regiões de absorção para UV-Vis dos espectros de (A) HgSO_4 [0,30 g/L] e (B) HGLK/75/45.



Após a detecção das bandas características de cada material os hidrogéis foram imersos na solução aquosa de HgSO_4 e em água deionizada para coleta

de amostras e determinação da capacidade de adsorção em razão do tempo de entumescimento. Foram coletadas amostras nos períodos: a) 0 hora, b) 1 hora, c) 3 horas, d) 6 horas, e) 18 horas e 24 horas. O residual de cada solução de HgSO_4 também foram analisadas para determinação da presença de sal metálico após o período de entumescimento.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).

As análises da presença de mercúrio (Hg) nos hidrogéis após o período de adsorção foi conduzida através do microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000, acoplado a uma sonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para microanálises elementares. Foram atribuídos picos automaticamente para os elementos presentes nas amostras numa escala de 0 a 10 eV e considerados apenas os que apresentaram intensidade superior a 0,2 cps/eV (contagens por segundo por elétron-volt).¹¹ A calibração da sonda é realizada por meio de um padrão de cobre (Cu) na detecção de íons Cu^{2+} pré-estabelecida em cps/eV.

Uma solução de sulfato de cobre (CuSO_4) foi preparada na concentração de 1,0 g/L e utilizada num processo de adsorção separado aos de íons de Hg^{2+} com a finalidade de se obter uma referência analítica a partir de uma amostra com detecção já conhecida pelo método de coleta do equipamento. Os hidrogéis foram então imersos separadamente em 3 recipientes contendo 50 mL de solução de CuSO_4 cada, por um período de 24 horas, secos em estufa a 60°C por mais 24 horas e então submetidos a análise de EDS para validação da técnica como alternativa na detecção de íons metálicos em superfícies de hidrogéis.

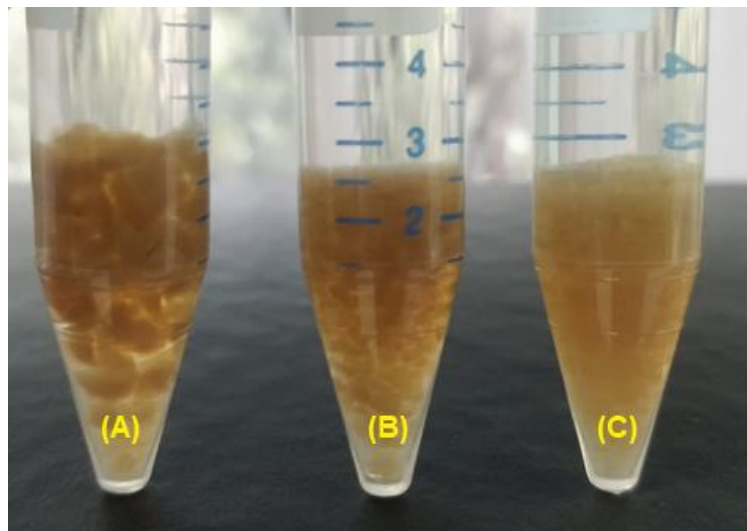
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENTUMESCIMENTO E ADSORÇÃO DE ÍONS DE MAERCÚRIO (Hg^{2+})

O entumescimento dos hidrogéis foi avaliado após o período de 24 horas imersos em água deionizada. Foram utilizadas no processo apenas as partículas com dimensões inferiores aos poros da peneira de 60 mesh (abertura 0,250 mm).

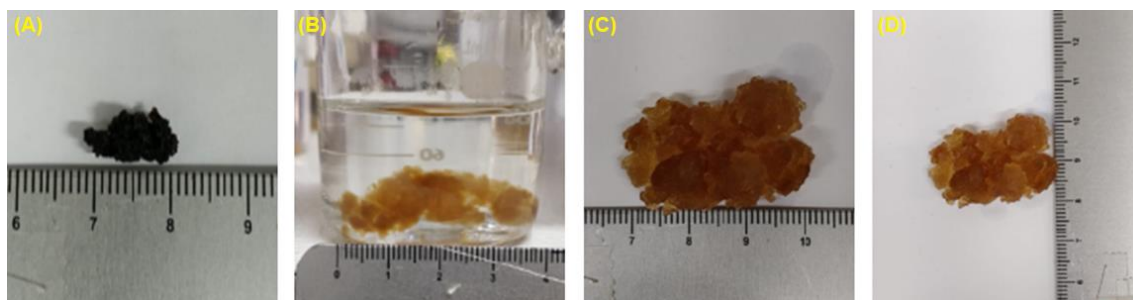
Em paralelo, uma massa de 0,100 g de cada uma das demais granulometrias, acima de 20 mesh ($> 0,840$ mm) e retidas na peneira de 40 mesh (0,420 mm) foram imersas em água deionizada para avaliação visual quanto a capacidade de entumescimento. A figura 32 apresenta o comparativo entre as 3 diferentes granulometrias de hidrogel após o período de 1 hora de imersão.

Figura 32. Entumescimento das diferentes granulometrias de HGLK, (A) > 20 mesh; (B) mesh 40 e (C) mesh 60.



Pode-se observar que todas as partículas de HGLK, independente da granulometria, apresentaram capacidade de entumescimento, sendo as de 20 mesh com maior volume de expansão devido as suas dimensões superiores as demais amostras. Após o período de 1 hora não foi observada alteração em relação ao volume ocupado pelo hidrogel nos tubos. O que indica que as amostras atingem seu ponto máximo de entumescimento em até 1 hora de imersão em água deionizada na proporção de 0,100 g de amostra para 15 mL de água.

Um aglomerado seco (figura 33(A)) de partículas de HGLK retido na peneira de 20 mesh com volume de $0,3 \text{ cm}^3$ e dimensões de aproximadamente 10 mm (C) x 6 mm (L) x 5 mm (A) foi imerso em 50 mL de água deionizada (figura 33(B)) pelo mesmo período de 1 hora. Observou-se que após esse período as medidas do aglomerado, que não foi dispersado quando imerso, foram de 30 mm (C) x 20 mm (L) x 12 mm (A) (figura 33(C) e (D)) e novo volume de aproximadamente $7,2 \text{ cm}^3$. Configurando um ganho volumétrico de 24 vezes o volume inicial, ou 2.400 % em relação ao volume inicial.

Figura 33. Aglomerado de partículas entumecido por 1 hora.

Para as partículas de HGLK, HG75 e HG45 de mesh 60 foram anotadas as massas iniciais e finais após o processo de entumecimento durante 1 horas. A tabela 10 apresenta os valores de massas e o percentual de entumecimento calculado.

Tabela 10. Valores de massa inicial (m_0), massa final (m_f) e percentual de entumecimento ($E\%$) para amostras de hidrogel.

Amostra	Estufa (105°C)			Termobalança de IV (105°C)*		
	m_0 (g)	m_f (g)	$E\%$ (%)	m_0 (g)	m_f (g)	$E\%$ (%)
HGLK	0,103±0,04	2,437±0,32	2.366	0,108±0,41	2,458±0,17	2.276
HG75	0,100±0,11	2,782±0,19	2.782	0,115±0,34	2,764±0,22	2.403
HG45	0,102±0,07	2,333±0,21	2.287	0,104±0,38	2,307±0,62	2.218

*Amostras foram utilizadas novamente para entumecimento por 24 horas.

A amostra HG75 apresentou maior percentual de entumecimento em ambos os métodos de avaliação, no aquecimento em estufa e termobalança, seguida de HGLK e HG45, respectivamente.

Após a análise do percentual de entumecimento as amostras secas em temobalança foram aferidas quanto a sua massa e imersas novamente em 50 mL de água deionizada para novo processo de entumecimento. A secagem foi novamente realizada em termobalança. Os valores das massas e percentual de entumecimento são descritos na tabela 11.

Tabela 11. Novo ciclo de entumecimento para o período de 24 horas.

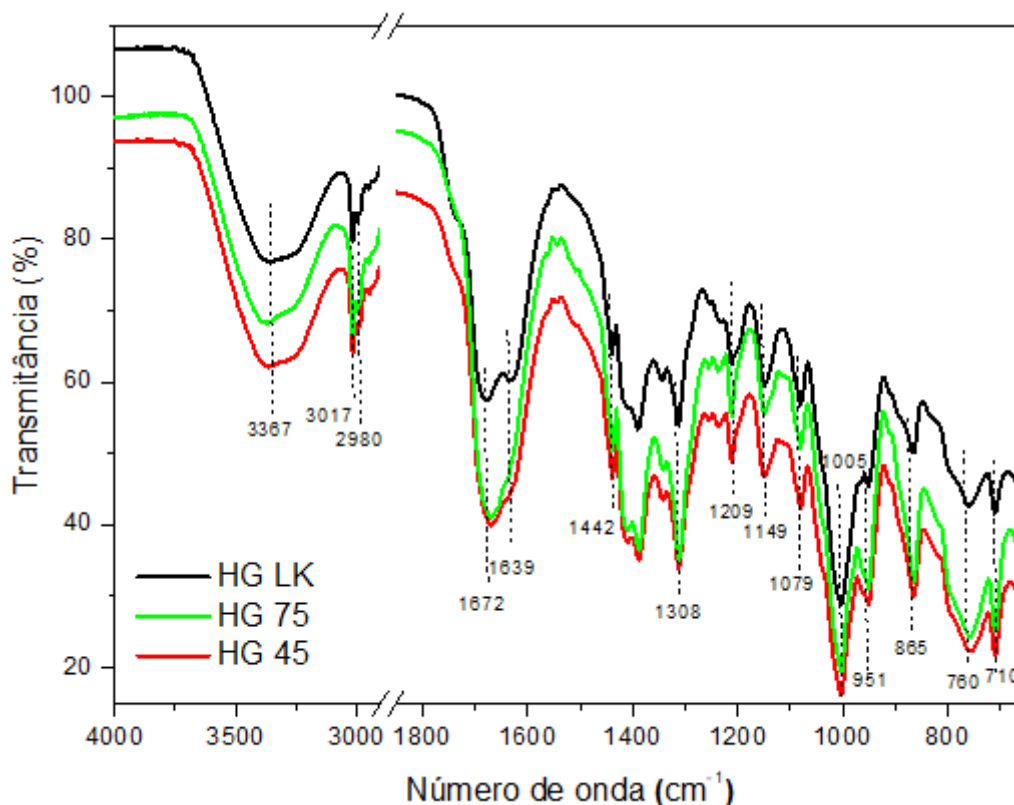
Amostra	Entumecimento 24 horas (H ₂ O deionizada)		
	m ₀ (g)	m _f (g)	E% (%)
HGKL	0,094 ± 0,03	2,398 ± 0,35	2.551
HG75	0,106 ± 0,08	2,717 ± 0,16	2.563
HG45	0,087 ± 0,05	2,281 ± 0,29	2.621

Após o segundo ciclo de entumecimento, agora por 24 horas, as amostras apresentaram comportamento distinto ao primeiro ciclo. Todas as amostras apresentaram valores de $E\%$ superiores aos obtidos via secagem em termobalança apresentados no primeiro ciclo. Entretanto, HG45 que havia apresentado o menor percentual de entumecimento foi o hidrogel mais eficiente em relação aos demais. HG75 e HGLK apresentaram valores estatisticamente semelhantes para $E\%$ no segundo ciclo. Sugerindo que HG45 atinge o pico de $E\%$ em tempo superior às amostras de HGLK e HG75. Outra possibilidade é de que HG75, que apresentou superioridade de resultados no primeiro ciclo, perde suas propriedades de entumecimento quando submetido a um novo processo de entumecimento.

3.2 ESPETROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR dos hidrogéis sintetizados com as diferentes frações de LK apresentaram bandas típicas com grupos funcionais derivados principalmente de unidades guaiacila e siringila, correspondentes da lignina extraída de *Eucalyptus urograndis*, variando apenas a intensidade desses picos entre as frações estudadas. Os espectros são apresentados na figura 34.

Figura 34. Espectros de FTIR dos hidrogéis sintetizados com lignina Kraft (HG LK), e as frações precipitadas em pH 7,5 (HG 75) e 4,5 (HG 45).

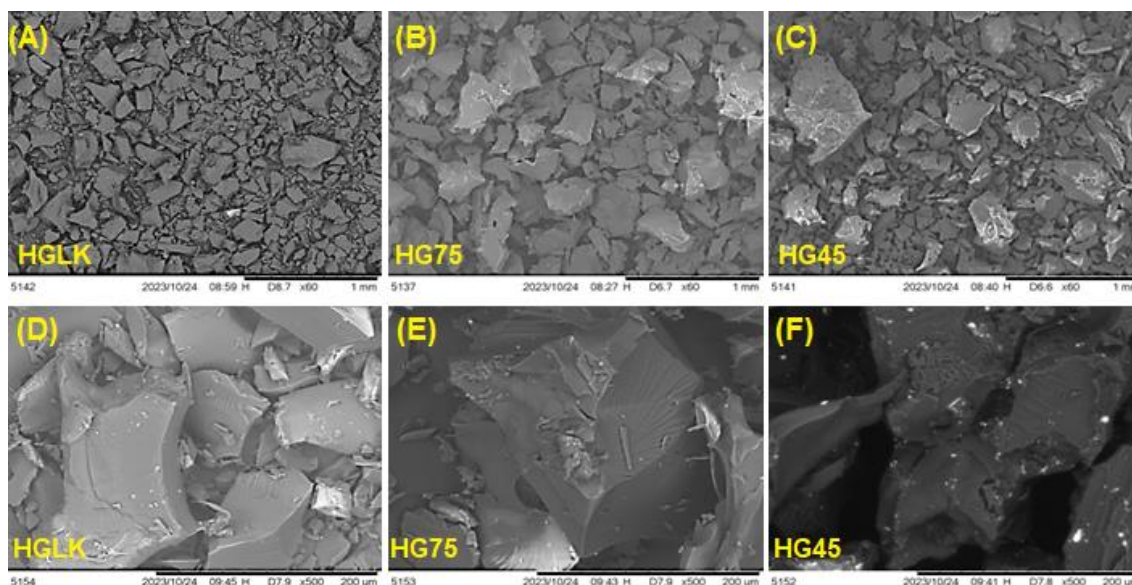


As principais bandas características de lignina incluíram o pico de hidroxila fenólica em 3367 cm^{-1} e o pico de vibração de alongamento da ligação -CH no metileno em 2980 cm^{-1} .¹² A banda em 1442 cm^{-1} foi observada em todos os espectros devido ao C-H de metoxilas. As ligações em torno de 1300 e 1200 são características de estruturas do monômero siringila da lignina, enquanto as bandas em torno de 1000 cm^{-1} foram associadas à estrutura do guaiacila.^{13,14} As bandas entre $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ representam C-O, C-H e C=O aromáticos fora da deformação planar da lignina.¹⁵ As bandas em 3367 e 2980 cm^{-1} também foram relacionadas à formação de grupos hidroxila de ligação inter e intramolecular entre o amido e a lignina.¹⁶ Os espectros apresentaram uma banda em 1442 cm^{-1} referente aos grupos COH, e alta intensidade em 1005 cm^{-1} característica do grupo CO de amido.¹⁷ O pico médio em 1442 cm^{-1} refere-se também ao grupo C-C do EDTAD. E no número de onda de 1247 cm^{-1} predomina-se o grupo de amina terciária C-N, também presente no espectro de EDTA ácido.⁸ Conforme observado, o emprego de diferentes frações de LK não alterou a estrutura química dos hidrogéis sintetizados.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Após o processo de lavagem as amostras dos hidrogéis foram submetidas a análise de MEV para avaliação morfológica. A figura 35 mostra um comparativo entre as superfícies dos hidrogéis nas magnificações de 60x e 500x

Figura 35. Micrografias da superfície dos hidrogéis em diferentes magnificações: HGLK (A) 60x e (D) 500x; HG75 (B) 60x e (E) 500x; HG45 (C) 60x e (F) 500x.



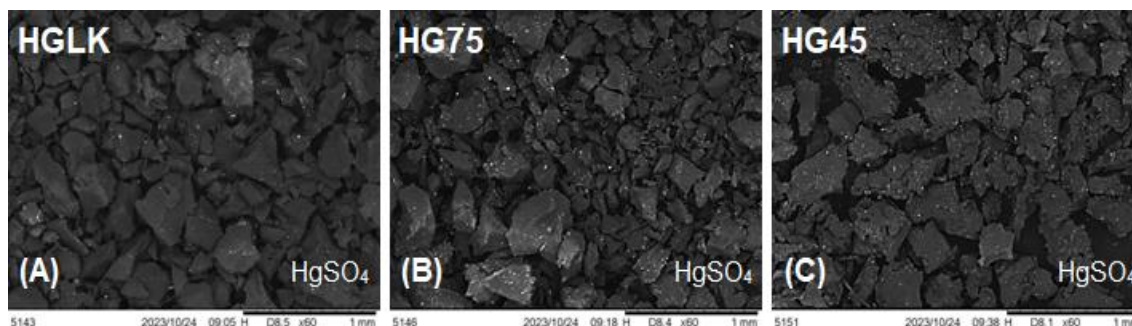
Observou-se morfologias semelhantes para todas as amostras dos hidrogéis. Indicando que as formulações utilizando LK, ou suas frações como agente reticulante não alteram o aspecto do hidrogel devido as suas propriedades distintas. As micrografias em magnificação de 60x (A), (B) e (C) mostram partículas dispersas de dimensões uniformes, indicando que o processo de moagem via maceramento foi eficiente.

A amostra HGLK apresentou partículas com dimensões inferiores aos hidrogéis produzidos com as frações de lignina, com comprimento médio de $0,23 \pm 0,04$ mm, enquanto HG75 $0,34 \pm 0,08$ mm e HG45 $0,29 \pm 0,12$ mm.

As micrografias com magnificação de 500x (D), (E) e (F), mostram uma superfície com aspecto de um material rígido, com fissuras a aparentemente quebradiço. O processo de moagem foi facilitado por conta destas características dos hidrogéis quando secos e armazenados em dessecador para retenção mínima de umidade.

Foram obtidas imagens dos hidrogéis após o processo de adsorção dos íons de Hg^{2+} e são apresentadas na figura 36. Onde (A) HGLK, (B) HG75 e (C) HG45 foram capturadas com magnificação de 60x para melhor observação panorâmica da morfologia dos hidrogéis após período de entumescimento, adsorção, lavagem e secagem.

Figura 36. Micrografias dos hidrogéis após processo de adsorção de Hg^{2+} .



Todas as amostras de hidrogéis apresentaram uniformidade dimensional, não havendo pontos aglomerados ou com morfologia diferente das demais partículas observadas. Entretanto, o comprimento médio dos hidrogéis foi superior aos calculados anteriormente para amostras submetidas a imersão apenas em água deionizada.

Após a adsorção os hidrogéis apresentaram comprimento médio acima de 0,25 mm, sendo HG45 o com maior média entre as amostras medidas. As partículas de HG75 com $0,26 \pm 0,09$ mm foram as com menor média de comprimentos, seguidas por HGLK com $0,28 \pm 0,11$ mm e HG45 com $0,32 \pm 0,05$ mm.

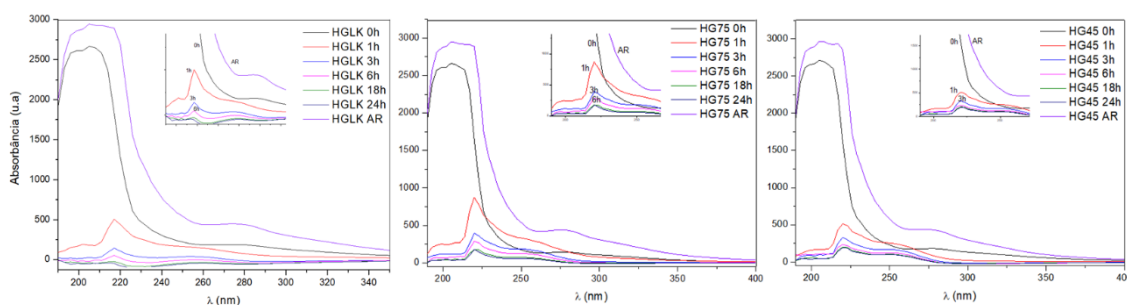
Em todas as micrografias foi possível observar a presença de pontos brancos em toda área de observação, mais intensos em HG75. Elas foram submetidas a análise de EDS para melhor entendimento sobre a possibilidade da presença de íons adsorvidos na superfície dos hidrogéis.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

A técnica de espectroscopia no UV visível foi utilizada com a finalidade de monitoramento do processo de adsorção em relação ao tempo de imersão dos hidrogéis em solução aquosa de HgSO_4 .

Conforme descrito no item 2.4, os hidrogéis foram submetidos ao processo de adsorção de íons Hg^{2+} em meio aquoso e alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos. A figura 37 apresenta os espectros de UV-Vis para amostras coletadas na hora zero, onde iniciou-se o ensaio, após 1 horas de imersão, 3 horas, 6 horas e então 18 horas, finalizando com a última coleta após um período de 24 horas. Uma amostra da água residual (AR) após filtração dos hidrogéis também foi analisada.

Figura 37. Espectros UV-Vis para os intervalos de coleta de amostras e água residual pós-período de adsorção.



Uma banda intermediária pode ser observada na região de comprimento de onda de 220 nm em todas as curvas dos espectros. O monitoramento foi realizado através do decaimento dessa banda com o avanço do período de imersão das amostras em solução de HgSO_4 . Onde foi possível avaliar o comportamento de cada hidrogel referente ao tempo de adsorção dos íons Hg^{2+} .

Para a curva de 0 hora foram observadas bandas apenas na região de 280 nm, característica da lignina solúvel. Em 1 hora de imersão HG75 apresentou menor adsorção comparado aos demais hidrogéis, uma vez que seu pico em 220 nm foi o mais intenso, indicando que havia maior concentração de Hg^{2+} na solução em que estava imerso. Após 3 horas de processo HGLK apresentou maior capacidade de adsorção, com menor pico para este intervalo, seguido de HG45.

A última banda evidente de que houve adsorção para HGLK foi apresentada na coleta de 6 horas, posteriormente a essa coleta não se observam mais picos na região de 220 nm para esta amostra. Enquanto os demais hidrogéis apresentaram picos até a última coleta realizada após 24 horas de imersão.

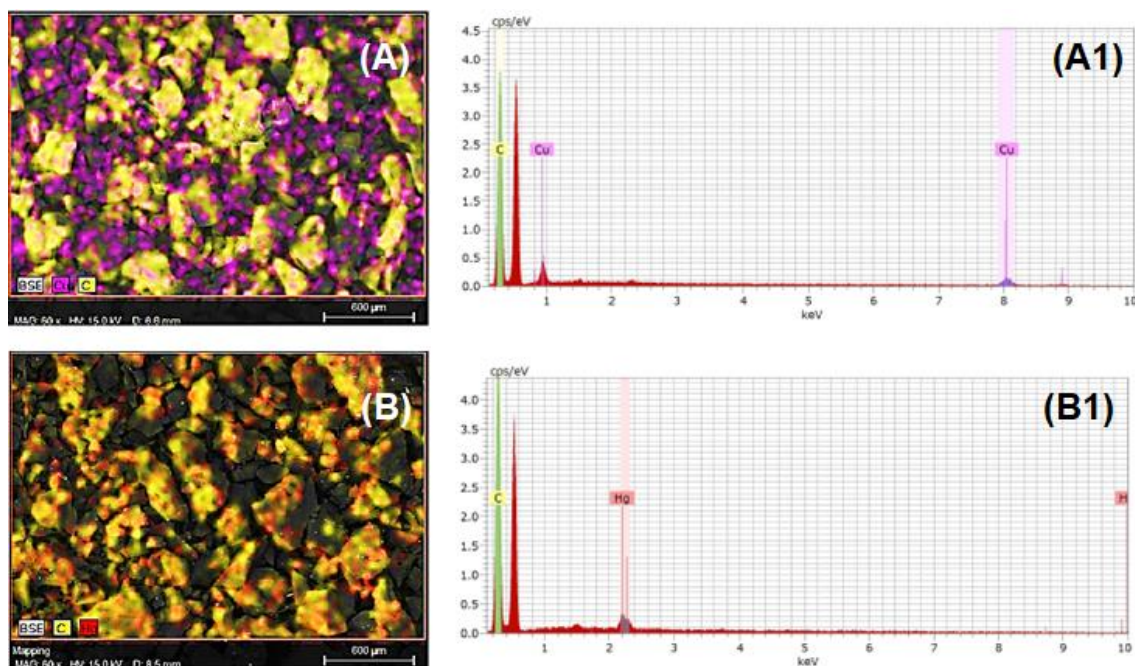
Após a coleta de 6 horas HG45 apresentou menor diferença entre a distância dos picos de seu espectro, indicando que o processo de adsorção estava tendo seu desempenho reduzido. Esse comportamento foi observado também em HG75 nos períodos de coleta de 18 e 24 horas, não havendo nenhuma diferença de intensidade na posição dos picos.

3.5 ESPECTROCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As micrografias obtidas em magnificação de 60x foram utilizadas para aplicação da técnica de EDS para determinação da presença de íons Hg^{2+} na superfície dos hidrogéis de lignina após o período de adsorção ao qual foram submetidos.

Conforme descrito no item 2.5, uma solução de CuSO_4 foi utilizada para validação da técnica de EDS na identificação de íons metálicos adsorvidos pelos hidrogéis. A figura 38 apresenta em (A) uma micrografia na qual são detectadas partículas de Cu^{2+} na superfície de HGLK, (A1) o gráfico de intensidade atribuída ao elemento detectado. Em (B) e (B1) são apresentadas as mesmas informações para íons de Hg^{2+} adsorvidos na superfície de HGLK.

Figura 38. Micrografias analisadas via EDS e gráfico de intensidade atribuída ao elemento detectado para Cu^{2+} em (A) e (A1), e para Hg^{2+} em (B) e (B1).



As amostras de HGLK, HG75 e HG45 apresentaram Hg^{2+} adsorvido quando analisados via EDS, confirmando a possibilidade abordada no item 3.3 na figura 36 referente aos pontos brancos observados nas micrografias dos 3 hidrogéis. A tabela 12 apresenta os percentuais do elemento Hg detectado na superfície dos hidrogéis.

Tabela 12. Percentual de detecção dos elementos carbono (C), oxigênio (O), mercúrio (Hg) e intensidade de pico (cps/eV) para as amostras de hidrogéis.

Amostra	Elemento (%)			Intensidade do pico cps/eV para Hg^{2+}
	C*	O**	Hg***	
HGLK	46,06±0,10	47,62±0,26	6,31±0,37	0,46 ± 0,03
HG75	44,72±0,22	48,57±0,53	6,69±0,40	0,49 ± 0,03
HG45	45,96±0,30	47,25±0,47	6,79±0,57	0,50 ± 0,05

* Carbono, ** Oxigênio e *** Mercúrio

Conforme apresentado na tabela 12, os percentuais detectados para os elementos na análise de EDS são semelhantes para todas as amostras. Estatisticamente, os níveis de Hg^{2+} calculados para as 3 amostras são iguais, não havendo maior adsorção atribuída a nenhuma dos hidrogéis para um

período de imersão de 24 horas, assim como a intensidade dos picos observados para o elemento Hg nos gráficos gerados após análise.

4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar hidrogéis a partir da formulação utilizando amido e lignina, juntamente com EDTAD atuando como agente reticulante principal. Todos hidrogéis apresentaram capacidade de entumescimento, e o tamanho das partículas dos não influenciou no tempo necessário para entumescimento total. O ganho volumétrico pode ser atrelado ao valor de ganho de massa no processo de entumescimento, quando ocorrido apenas com água deionizada sem a presença de íons metálicos ou outros materiais no meio aquoso.

HG75 tem maior capacidade de armazenamento de água no primeiro ciclo de entumescimento comparado aos demais hidrogéis, porém, esse comportamento não é observado quando submetido a um segundo ciclo de entumescimento. Onde todos hidrogéis apresentaram valores semelhantes para o ganho de massa.

A morfologia dos hidrogéis não apresentou variação em relação ao uso de LK ou frações de lignina na concepção das amostras, apenas uma diferença dimensional em relação ao comprimento médio das partículas, onde HGLK apresentou menor média de comprimento para a amostra não submetida ao processo de adsorção. Após esse processo todas as versões dos hidrogéis apresentaram dimensões semelhantes.

A análise de MEV pode indicar a presença de Hg na superfície dos hidrogéis a base de amido e lignina. Entretanto, uma quantificação utilizando esta técnica não pode ser realizada se não combinada com a técnica de EDS. Uma vez que a micrografia de HG75 apresentou maior presença dos pontos referentes ao Hg adsorvido na área observada anteriormente a realização da quantificação via EDS e estatisticamente os valores percentuais desse elemento são iguais para todas as amostras.

A técnica de espectroscopia de UV-Vis evidenciou a diferença na cinética de adsorção dos íons Hg^{2+} entre os hidrogéis no período de 24 horas. Onde

HGLK apresentou menor tempo de adsorção total, finalizando o processo em até 18 horas de imersão. Enquanto HG75 e HG45 continuaram adsorvendo íons até o período total de 24 horas.

Por se tratar de um material com poucas referências disponíveis na literatura atribuídas a essa aplicação, sugere-se a combinação de mais técnicas de quantificação de elementos para determinação dos teores de Hg adsorvidos por hidrogéis a base de amido e lignina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Miros-Kudra, P.; Sobczak, P.; Kopania, E. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions with the Use of Lignins and Biomass. *Fibres Text. East. Eur.* **2022**, *30* (2), 99–111. <https://doi.org/10.2478/ftce-2022-0013>.
- (2) Fouda-Mbanga, B. G.; Prabakaran, E.; Pillay, K. Carbohydrate Biopolymers, Lignin Based Adsorbents for Removal of Heavy Metals (Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) from Wastewater, Regeneration and Reuse for Spent Adsorbents Including Latent Fingerprint Detection: A Review. *Biotechnol. Reports* **2021**, *30*, e00609. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2021.e00609>.
- (3) Van Eygen, E.; Laner, D.; Fellner, J. Circular Economy of Plastic Packaging: Current Practice and Perspectives in Austria. *Waste Manag.* **2017**, *72*, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.040>.
- (4) Sarmah, D.; Karak, N. Starch Based Mechanically Tough Hydrogel for Effective Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater. *J. Clean. Prod.* **2022**, *344* (February 2021), 131074. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131074>.
- (5) Renani, N. M.; Etesami, N.; Behzad, T. Synthesis and Characterization of Novel Magnetic Nano-Biocomposite Hydrogels Based on Starch-g-Poly(Acrylic Acid) Reinforced by Cellulose Nanofibers for Cu²⁺ Ion Removal. *ACS Omega* **2023**, *8* (24), 21929–21940. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01655>.
- (6) Wang, S.; Chen, X.; Yin, Y.; Meng, H.; Wang, Y.; Xiao, Z.; Wang, H.; Liang, D.; Xie, Y. Lignin-Based Hydrogels for Efficient Dye Removal via Synergistic Effect of Multiple Interactions. *Ind. Crops Prod.* **2022**, *189* (May), 115840. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115840>.
- (7) Encina, L.; Elgueta, E.; Rivas, B. L.; Pereira, M.; Sanhueza, F. Hydrogels Derived from Galactoglucomannan Hemicellulose with Inorganic Contaminant Removal Properties. *RSC Adv.* **2021**, *11* (57), 35960–35972. <https://doi.org/10.1039/d1ra06278f>.
- (8) Senna, A. M.; Novack, K. M.; Botaro, V. R. Synthesis and Characterization of Hydrogels from Cellulose Acetate by Esterification

- Crosslinking with EDTA Dianhydride. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *114*, 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.017>.
- (9) Sathawong, S.; Sridach, W.; Techato, K. A. Lignin: Isolation and Preparing the Lignin Based Hydrogel. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (5), 5879–5888. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.008>.
- (10) Diaz-baca, J. A.; Fatehi, P. Production and Characterization of Starch-Lignin Based Materials: A Review. *Biotechnol. Adv.* **2023**, 108281. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108281>.
- (11) Amorim, E. P.; Tomeleri, J. O. P.; Freitas, M. L. M.; Cambuim, J.; Moraes, M. A. De. Ash Content and Chemical Elements in 10 Clones of Hevea by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy SEM / EDS. *Sci. Electron. Arch.* **2020**, *13* (Id), 66–70.
- (12) Xu, C.; Liu, L.; Renneckar, S.; Jiang, F. Chemically and Physically Crosslinked Lignin Hydrogels with Antifouling and Antimicrobial Properties. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *170* (May), 113759. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113759>.
- (13) Rodrigues, S.; Freitas, A. D. S. M. De; Lopes, H. S. M.; Ariane, A.; Pires, F.; Paula, A.; Ferreira, M.; Botaro, V. R. Improvement of UV Stability of Thermoplastic Starch Matrix by Addition of Selected Lignin Fraction - Photooxidative Degradation. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *230* (December 2022), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123142>.
- (14) Araújo, L. C. P.; Yamaji, F. M.; Lima, V. H.; Botaro, V. R. Kraft Lignin Fractionation by Organic Solvents: Correlation between Molar Mass and Higher Heating Value. *Bioresour. Technol.* **2020**, *314* (July), 123757. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123757>.
- (15) Bu, L.; Tang, Y.; Gao, Y.; Jian, H.; Jiang, J. Comparative Characterization of Milled Wood Lignin from Furfural Residues and Corncob. *Chem. Eng. J.* **2011**, *175* (1), 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.091>.
- (16) Ferreira, L. F.; de Oliveira, A. C. S.; Begali, D. de O.; Neto, A. R. de S.; Martins, M. A.; de Oliveira, J. E.; Borges, S. V.; Yoshida, M. I.; Tonoli, G. H. D.; Dias, M. V. Characterization of Cassava Starch/Soy Protein Isolate

Blends Obtained by Extrusion and Thermocompression. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *160* (March 2020), 113092.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113092>.

- (17) de S. M. de Freitas, A.; Rodrigues, J. S.; Maciel, C. C.; Pires, A. A. F.; Lemes, A. P.; Ferreira, M.; Botaro, V. R. Improvements in Thermal and Mechanical Properties of Composites Based on Thermoplastic Starch and Kraft Lignin. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *184* (May), 863–873.
- <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.153>.

CONCLUSÕES FINAIS

O processo de fracionamento da lignina Kraft (LK) utilizando a técnica de precipitação através da variação do gradiente ácido foi eficiente na obtenção de duas frações distintas de lignina (LK75 e LK45), sendo comprovadas via análise de GPC a diferença de massa molar e polidispersividade das amostras em relação à lignina original LK. Apesar da eficiência do processo, identificou-se a presença de resíduos provenientes possivelmente do processo de polpação para LK e dos reagentes utilizados no fracionamento para LK75 e LK45 observados com o auxílio do EDS combinado com microscopia eletrônica. Sugerindo que outros métodos de purificação das amostras devem ser utilizados, ou até mesmo combinados, além da lavagem com água deionizada.

A separação das moléculas em consequência do processo de fracionamento gerou frações com estruturas químicas distintas, como observado via FTIR e RMN 31P. A diferença estrutural, atrelada aos valores distintos de massa molar podem ter influenciado nas propriedades térmicas e mecânicas das frações. Isso foi observado nos ensaios de TGA, DSC e tração uniaxial utilizando filmes de amido e lignina.

Conclui-se que a lignina fracionada ou não, pode ser utilizada combinada com amido para formulação de filmes finos via técnica de tape casting, não apresentado irregularidades superficiais ou defeitos quanto a presença de partículas insolúveis. Fato que foi evidenciado através das análises superficiais com o auxílio da técnica de MEV. Conferindo melhorias nas propriedades de barreira ao vapor de água.

A utilização da lignina na confecção de filmes pode ser uma alternativa frente aos materiais atuais, pois apresenta características hidrofóbicas, boa dispersão, elevadas propriedades térmicas e quando combinada com o amido podem ser biodegradáveis em solo.

A lignina é uma fonte promissora para a formulação de hidrogéis em aplicações no tratamento de águas, apresentando boa interação com íons metálicos e estabilidade quanto à degradação em meio aquoso.