

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CÂMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CAROLINE TIROLLA DE OLIVEIRA

**ESTUDOS DE SEPARAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO KRAFT EM  
DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CARACTERIZAÇÃO E  
FRACIONAMENTO**

Sorocaba

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CÂMPUS SOROCABA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

CAROLINE TIROLLA DE OLIVEIRA

**ESTUDOS DE SEPARAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO KRAFT EM  
DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CARACTERIZAÇÃO E  
FRACIONAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais,  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciência dos Materiais

Orientação: Prof. Dr. Vagner R. Botaro

Sorocaba

2016

Tirolla de Oliveira, Caroline

ESTUDOS DE SEPARAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO  
KRAFT EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS:  
CARACTERIZAÇÃO E FRACIONAMENTO / Caroline Tirolla de Oliveira.

-- 2016.

86 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus  
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Fábio Minoru Yamaji, José Cláudio Caraschi

Bibliografia

1. Precipitação da lignina kraft em meio ácido. 2. Testes de fracionamento  
com solução de fenol e glicose. 3. Lignina kraft e hidrogel de acetato de  
celulose. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

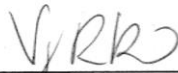
**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**CAROLINE TIROLLA DE OLIVEIRA**

**“ESTUDOS DE SEPARAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO KRAFT EM  
DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CARACTERIZAÇÃO E  
FRACIONAMENTO”.**

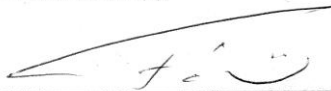
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 19 de abril de 2016.

Orientador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Fábio Minoru Yamaji  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr.(a) José Cláudio Caraschi  
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Itapeva.



## **Dedicatória**

*A meus pais Isabel e Flávio...*

*“A vocês que me apoiaram e aceitaram que eu renunciasse ao meu trabalho para poder me dedicar integralmente ao Mestrado, e me incentivaram a realizar este sonho.*

*Agradeço por fazerem parte desta grande etapa da minha vida, me incentivando sempre a ir atrás dos meus sonhos, para que eu pudesse alcançar todos os objetivos almeçados por mim.*

*O meu muito obrigado é pouco para agradecer todo o amor, carinho, confiança, incentivo, apoio e toda a compreensão e paciência que tiveram comigo neste período de aprendizado.*

*Vocês são os meus maiores incentivadores e também os maiores responsáveis por mais esta conquista em vida, a qual devo inteiramente a vocês.”*

*A minha gratidão e meu amor por vocês são imensos*

## **Agradecimentos**

O meu maior agradecimento é a Deus, por guiar e iluminar meus caminhos e meus passos durante toda esta jornada, me dando força nas horas mais difíceis e não me deixando abater diante das dificuldades enfrentadas e encontradas nesta etapa, que foi vencida com muito orgulho.

A minha família, por todo amor, apoio, incentivo e paciência.

Ao Professor Dr.º Vagner Roberto Botaro, pela orientação, ensinamentos, motivação e paciência em cada momento de aprendizagem, por todos os incentivos, conversas e pela amizade e confiança durante esta realização.

Ao Professor Drº Fábio M. Yamaji e ao Professor Drº José Cláudio Caraschi pela ajuda durante a pesquisa.

Ao Professor Dr.º André Senna pelo apoio, paciência, ajuda e ensinamentos durante a pesquisa.

Aos amigos do grupo de pesquisa em materiais lignocelulósicos Roberta, Wesley e Diego pelas conversas, apoio, ensinamentos, ajudas, conselhos durante o desenvolvimento de todo o trabalho, e pelas risadas e a amizade adquirida durante esta experiência.

Aos amigos de laboratório e Mestrado Karina, Vitor e Juliana pelos conselhos, apoio, conversas, troca de experiências durante o Mestrado, e pelas risadas e amizade adquirida.

Aos professores do Mestrado que me ensinaram muito e me mostraram que este caminho é árduo, mas que com garra, perseverança e muita dedicação alcançamos nossos objetivos.

Ao departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFSCar-Campus Sorocaba, pela oportunidade de realizar e desenvolver esta pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar este trabalho, também deixo o meu agradecimento e o meu muito obrigado.

## RESUMO

Os processos de separação e isolamento da lignina kraft obtidas são pouco estudadas, uma vez que grande parte da lignina de licores obtidos industrialmente é queimado para recuperação de energia e fontes de carbono nos processos industriais. Atualmente, com a inovação tecnológica voltada para as indústrias de papel e celulose, torna-se cada vez mais importante a obtenção de lignina de forma simples e economicamente viável. Além disso, é muito importante que as condições do processo provoquem mínimas degradações nas estruturas da lignina. Neste trabalho, a lignina a partir da pasta de lixívia concentrada do processo kraft foi precipitada em meio ácido, em diferentes condições de pH e tempos de exposição variáveis a condições ácidas da precipitação. Posteriormente foi realizada análise de cinzas, poder calorífico, microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersa de raios-x (MEV/EDS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-VIS). Os precipitados foram empregados na caracterização das ligninas e os filtrados, na caracterização das frações solúveis. A análise geral dos resultados mostrou que o melhor rendimento ocorreu em 15 minutos de tempo de precipitação para o pH de 6,71 (menos ácida) entre todos os processos. No segundo teste as precipitações foram realizadas em pH 2, 4 e 6 e com tempo de 5 e 15 minutos, nas quais se obtiveram melhores rendimentos e menores teores de sais na lignina. Foi aplicada análise estatística em todos os resultados. A condição mais eficaz foi obtida em pH 6 no tempo de 5 minutos. Em paralelo, foram realizados os testes para avaliar a possibilidade de separação de fragmentos de lignina e açúcares. Os testes preliminares foram realizadas com fenol, simulando a lignina, e glicose, simulando os açúcares. Para realizar esta separação foi usado acetato de celulose hidrogel como fase estacionária em uma escala preparativa. No primeiro teste realizado em um tempo de 30 minutos, foi possível verificar a separação de fenol e glicose. No segundo teste, em que os parâmetros foram refinados, como o tempo de eluição (55 minutos), foi possível ver uma grande melhoria na separação. O teste de fracionamento foi realizado, a fim de simular ensaios futuros para melhorar as condições de separação dos açúcares residuais produzidos pela hidrólise de resíduos de celulose envolvido na produção de etanol de segunda geração.

Palavras-chave: Lignina Kraft. Precipitação de lignina. Hidrogel. Fracionamento.

## RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

The processes of separation and isolation of Kraft lignin obtained have been insufficiently researched, since much of the lignin of liqueurs obtained industrially is burned for energy recovery and carbon sources in the industrial processes. Currently, with the technological innovation targeting the pulp and paper industries, it is increasingly important to obtain lignin in simple and economically viable way. In addition, it is very important to find conditions under which the proceedings begin minimum degradation into lignin structures. In this work, the concentrated liquor lignin from Kraft pulp process was precipitated in acid medium in different conditions of pH and variable times of exposure to acid conditions of precipitation. It was done later, ash analysis, calorific power, Scanning Electron Microscopy with X-ray Spectroscopy (SEM/EDS); Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectrophotometry precipitated (UV-VIS) for the characterization of the lignins and the filtered, for the characterization of the soluble fractions. A general analysis of the results showed that the best yield has occurred in 15 minutes of precipitation time for the pH of 6.71 (less acidic) among all employees. In the second test, the precipitations were performed at pH 2, 4 and 6 and with a time of 5 and 15 minutes, in which was got better yields and lower salt content in lignin. It has been applied statistical analysis in all the results, which many of them were considered equal. Thus, the best case was considered carried out at pH 6 at the time of 5 minutes , since it uses less hydrochloric acid are to perform precipitation. In parallel, it has been done tests to assess the possibility of separate fragments of lignin and sugars. The preliminary tests were conducted with phenol, simulating the lignin, and glucose, simulating the sugars. In order to carry out this separation was used cellulose acetate Hydrogel as stationary phase in a preparative scale. In the first test conducted in a time of 30 minutes, it was possible to observe that there was a clear separation of phenol and glucose. In the second test, in which the parameters were refined, like the elution time (55 minutes), it was possible to note a great improvement in the separation. The test of fractionation was carried out in order to simulate future tests to improve the conditions of fermentation of residual sugar produced by hydrolysis of cellulose waste involved in the production of second-generation ethanol.

Keywords: Kraft Lignin. Separation. Hydrogel. Lignin Precipitation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Desconstrução da biomassa lignocelulósica.....	19
Figura 2 – Utilização da biomassa lignocelulósica dentro das Biorrefinarias.....	20
Figura 3 – Representação esquemática da molécula de celulose.....	21
Figura 4 – Estrutura parcial de uma cadeia de acetate de celulose.....	22
Figura 5 – Processo de separação de frações poliméricas por permeação em gel.....	24
Figura 6 – Representação parcial de uma das possíveis estruturas poliméricas presentes nas hemiceluloses.....	25
Figura 7 – Representação da estrutura parcial da lignina e suas principais ligações entre as unidades básicas constituintes.....	27
Figura 8 – Representação esquemática da composição do licor negro.....	29
Figura 9 – Incidência de um raio laser e o efeito Tyndall provocado sobre a solução coloidal indicando a presença de partículas microscópicas de lignina.....	32
Figura 10 – Representação esquemática do método de precipitação ácida da lignina kraft.....	34
Figura 11 – Aparelho de Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier.....	35
Figura 12 – Aparelho de Espectrofotometria no ultravioleta-visível.....	36
Figura 13 – Aparelho de Microscopia eletrônica de varredura.....	37
Figura 14 – Amostra de lignina para a determinação do teor de cinzas usando a mufla.....	38
Figura 15 – Bomba calorimétrica.....	38
Figura 16 – Síntese do hidrogel de acetate de celulose e EDTAD (HGAC).....	40
Figura 17 – Preparação do hidrogel de acetate de celulose (HGAC).....	41
Figura 18 – Montagem da coluna de cromatográfica para a realização do fracionamento da solução de fenol e glicose.....	42
Figura 19 – Fluxograma do primeiro teste de fracionamento.....	43
Figura 20 – Fluxograma do segundo teste de fracionamento.....	45
Figura 21 – Aparelho de Espectrofotometria no ultravioleta-visível – UV-3600.....	45
Figura 22 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 15 minutos – primeiro teste.....	57
Figura 23 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 48 horas – primeiro teste.....	57
Figura 24 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 5 minutos – segundo teste.....	58

Figura 25 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 15 minutos – segundo teste....	58
Figura 26 – Espectro de FTIR do licor negro e dos sais gerados na análise de teor de cinzas.....	59
Figura 27 – Espectro de UV-Vis das soluções coletadas após filtração das ligninas kraft precipitadas em 15 minutos e 48 horas em diferentes valores de pH – primeiro teste.....	61
Figura 28 – Espectro de UV-Vis das soluções coletadas após filtração das ligninas kraft precipitadas em 5 minutos e 15 minutos em pHs 2, 4 e 6 – segundo teste.....	62
Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 2 em tempo de reação de 5 minutos.....	65
Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 4 em tempo de reação de 5 minutos.....	66
Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 6 em tempo de reação de 5 minutos.....	66
Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 2 em tempo de reação de 15 minutos.....	67
Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 4 em tempo de reação de 15 minutos.....	67
Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipitada em pH 6 em tempo de reação de 15 minutos.....	68
Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura do sal presente na lignina.....	69
Figura 36 – Composição química do sal presente na lignina.....	69
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura do resíduo gerado na análise de poder calorífico - resíduo do poder calorífico do pH 4 em tempo de reação de 15 minutos (A) e resíduo do poder calorífico do pH 6 em tempo de reação de 5 minutos (B).....	70
Figura 38 – Composição química do resíduo gerado na análise de poder calorífico.....	71
Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura do resíduo gerado na análise de teor de cinzas.....	71
Figura 40 – Composição química do resíduo gerado na análise de teor de cinzas.....	72
Figura 41 – Espectro de absorção das soluções padrões de fenol.....	74
Figura 42 – Curva de calibração do fenol.....	75
Figura 43 – Curva de eluição do fenol – primeiro teste.....	76
Figura 44 – Espectro de absorção das soluções padrões de glicose.....	77
Figura 45 – Curva de calibração da glicose.....	77
Figura 46 – Curva de eluição da glicose – primeiro teste.....	78

Figura 47 – Comparação dos tempos de eluição do fenol e da glicose – primeiro teste.....79

Figura 48 – Comparação dos tempos de eluição do fenol e da glicose – segundo teste ....80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos materiais lignocelulósicos.....	17
Tabela 2 – Composição química da biomassa lignocelulósica.....	18
Tabela 3 – Principais elementos e suas concentrações no licor negro kraft.....	30
Tabela 4 – Parâmetros dos testes das precipitações ácidas.....	33
Tabela 5 – Caracterização do licor negro.....	45
Tabela 6 – Parâmetros da precipitação ácida da lignina kraft – primeiro teste.....	47
Tabela 7 – Parâmetros do rendimento dos sólidos precipitados – segundo teste.....	48
Tabela 8 – Parâmetros do rendimento de lignina – segundo teste.....	49
Tabela 9 – Parâmetros do teor de cinzas dos sólidos precipitados no tempo de reação de 5 minutos – segundo teste.....	51
Tabela 10 – Parâmetros do teor de cinzas dos sólidos precipitados no tempo de reação de 15 minutos – segundo teste.....	52
Tabela 11 – Parâmetros do poder calorífico – segundo teste.....	53
Tabela 12 – Razão orgânico/inorgânico das ligninas precipitadas – segundo teste.....	54
Tabela 13 – Parâmetros da precipitação ácida da lignina kraft – segundo teste.....	55
Tabela 14 – Bandas características da lignina.....	56
Tabela 15 – Análise da glicose das soluções filtradas – primeiro teste.....	63
Tabela 16 – Análise da glicose das soluções filtradas – segundo teste.....	64
Tabela 17 – Elementos encontrados na composição química das ligninas precipitadas.....	73

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 GERAL .....	15
2.1 ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	16
3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS .....	16
<b>3.1.1 Celulose</b> .....	21
3.1.1.1 Acetato de Celulose .....	21
3.1.1.2 Hidrogel .....	23
3.1.1.3 Aplicação do Hidrogel: Cromatografia de permeação em gel .....	24
<b>3.1.2 Hemiceluloses</b> .....	25
<b>3.1.3 Lignina</b> .....	26
3.1.3.1 Lignina Kraft .....	28
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	31
4.1 PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EM MEIO ÁCIDO .....	31
<b>4.1.1. Precipitação com adição lenta de ácido na solução aquosa de lignina</b> .....	32
<b>4.1.2 Precipitação com adição total e gradiente de ácido na solução aquosa de lignina</b> .....	33
<b>4.1.3 Determinação do rendimento de lignina kraft</b> .....	34
<b>4.1.4 Determinação do teor de umidade do licor negro</b> .....	34
<b>4.1.5 Caracterização da lignina kraft por técnicas espectrofotométricas</b> .....	35
<b>4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	36
<b>4.1.7 Determinação do teor de cinzas</b> .....	37
<b>4.1.8 Determinação do poder calorífico</b> .....	38
<b>4.1.9 Análise Estatística</b> .....	39
4.2 TESTES DE FRACIONAMENTO COM SOLUÇÃO DE FENOL E GLICOSE .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
5.1 ESTUDOS DE PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EM MEIO ÁCIDO .....	45
5.2 CARACTERIZAÇÕES DA LIGNINA KRAFT POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	55
5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILTRADOS POR ESPECTOFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis) .....	60
5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS LIGNINAS PRECIPITADAS, DO RESÍDUO DE TEOR DE CINZAS E DO RESÍDUO DO PODER CALORÍFICO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV JUNTAMENTE COM EDS) .....	64
5.5 ESTUDOS DE SEPARAÇÃO POR FRACIONAMENTO DA SOLUÇÃO DE FENOL E GLICOSE .....	73

<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos (celulose, hemiceluloses e lignina) que podem ser resíduos de materiais de fonte renováveis, são chamados de biomassa vegetal. Esta biomassa é utilizada nas biorrefinarias, que foi nomeada assim justamente por usar materiais lignocelulósicos e por seus processos serem menos agressivos a natureza e ao meio ambiente na produção de combustíveis, matérias-primas (polímeros de fonte renovável) e produtos químicos, o que difere das refinarias de petróleo. O interesse nos materiais lignocelulósicos ocorre pelo fato de que esses materiais podem ser aplicados na produção de materiais com maior valor agregado. Como estes resíduos são produzidos em grande escala, a indústria química está com um maior interesse nestes resíduos, assim como os pesquisadores estão dando mais ênfase aos estudos com estes resíduos e desenvolvendo novos materiais e técnicas para utilizá-los (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

A lignina é a segunda biomacromolécula natural mais abundante, compreendendo cerca de 30% da madeira utilizada em produtos industriais e na forma de geração de energia. A maior quantidade disponível de lignina se encontra em indústrias de papel e celulose e em biorrefinarias. Pouco explorada, a lignina é utilizada em aplicações que possuem baixo valor agregado, em sua grande maioria é queimada para gerar energia para o processo de polpação da indústria de papel e celulose, porém pode ser um produto promissor, podendo ser matéria-prima para a síntese de polímeros, visando à produção de novos materiais a partir de fontes renováveis (HAMBARDZUMYAN et al., 2014; FUKUSHIMA et al., 2014; GANDINI; BELGACEM, 2008; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2013; SANTOS et al., 2014).

O licor negro gerado na indústria de papel e celulose possui uma grande quantidade de lignina, as chamadas ligninas krafts, ao invés de serem queimadas, estas ligninas podem ser recuperadas através de dois processos, a ultrafiltração e a precipitação ácida, que é a mais utilizada e que tem maior interesse industrialmente. Porém há poucos estudos voltados para a aplicação deste processo, que necessita de maiores conhecimentos para que possa ser empregado em escala industrial, nas chamadas biorrefinarias (FOELKEL, 2012).

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza. Normalmente é utilizada na indústria de papel e celulose para a produção de papel. No entanto, muitos estudos são realizados para aplicar a celulose na geração de novos

materiais, como o acetato de celulose, que é o derivado da celulose mais estudado e com maior importância comercialmente. Sua formulação é feita por acetilação homogênea ou heterogênea dos grupos hidroxílicos presentes nas unidades de anidro glicopiranosose. A maior importância que envolve este processo é o grau de substituição, pois ele influencia diretamente na degradabilidade, cristalinidade e solubilidade, que esta ligada diretamente com a aplicação deste material (URAKI; KODA, 2015; CRUZ et al., 2011; CERQUEIRA et al. 2010; CASARANO et al., 2010; SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

Uma das aplicações onde são encontrados os acetatos de celulose são os hidrogéis, que podem ser utilizados como membranas, aplicados na liberação de fármacos, como biopolímeros, entre outras aplicações, principalmente na indústria médica e farmacêutica por ser um material que apresenta uma ótima biocompatibilidade e por ser de natureza hidrofílica (SENNA et al., 2015; BARROS, 2015; CAMPOS et al., 2013; VLIERBERGH; DUBRUEL; SCHACHT, 2011).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 GERAL**

Encontrar o melhor processo de precipitação para a lignina kraft proveniente do licor negro obtido diretamente do processo Kraft de polpação, visando as melhores condições a fim de se obter o melhor rendimento de lignina.

Simular a mistura de lignina e açúcares provenientes dos processos de hidrólise ácida para a produção de etanol de segunda geração, visando a melhor separação destes componentes por testes de fracionamento.

### **2.1 ESPECÍFICOS**

As variação do pH e condições como tempo de exposição da lignina ao meio ácido durante o processo de precipitação foram estudados. A relação entre estes dois fatores com o rendimento da lignina precipitada e a presença de grupos funcionais foram analisados por Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e fragmentos solúveis por Espectrofotometria na



região do Ultravioleta-Visível (UV/Vis). O poder calorífico do licor negro e da lignina também foram determinados, além de obter imagens das ligninas, dos resíduos do teor de cinzas e dos resíduos do poder calorífico por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) junto com o detector de energia dispersa de raio-x (EDS) para determinar a composição química. E juntamente com estas análises foram realizados testes de fracionamento utilizando hidrogel de acetato de celulose e EDTA (HGAC) e solução de fenol e glicose, para simular a mistura de lignina e açúcares provenientes dos processos de hidrólise ácida para a produção de etanol de segunda geração. Todos os os dados obtidos foram tratados utilizando o programa OriginPro8 e analisados a fim de determinar qual teste obteve o melhor resultado na separação da solução de fenol e glicose.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS**

São materiais constituídos basicamente por celulose, lignina e hemiceluloses (TAB. 1). Esses compostos estão presentes na grande maioria nas fibras vegetais, resíduos agrícolas e florestais, e do processamento da madeira, tais como o bagaço de cana, palha de cana, palha de milho, palha de arroz, serragem de madeira, cavacos, entre outros (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008; FOELKEL, 2012).

Tabela 1 - Características dos materiais lignocelulósicos

<b>Componentes</b>	<b>Características</b>	<b>Composição</b>	<b>Processamento</b>
Celulose	Polímero com alta massa molar que é mantida rigidamente junto como feixes de fibras para fornecer força ao material. Apresenta regiões cristalinas e amorfas. Insolúvel em álcalis.	Cerca de 40% em peso da biomassa	Podem ser hidrolisados em açúcares e eventualmente fermentados para a produção de etanol
Hemicelulose	Macromolécula de baixa massa molar constituídas de vários monossacarídeos.	Cerca de 25% em peso da biomassa	
Lignina	Macromolécula tridimensional constituída de unidades de fenilpropano e altamente irregular	Cerca de 20% em peso da biomassa	Pode ser quimicamente processada para produzir aditivos de combustíveis, produzir fenóis, vanilina e outros componentes

Fonte: Adaptado de SANTOS, 2011.

Os materiais lignocelulósicos são encontrados em grande quantidade na biomassa vegetal (TAB. 2). Esse termo é empregado para nomear matéria orgânica produzida pelas espécies vegetais e os resíduos gerados pelas mesmas (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008; FOELKEL, 2012).

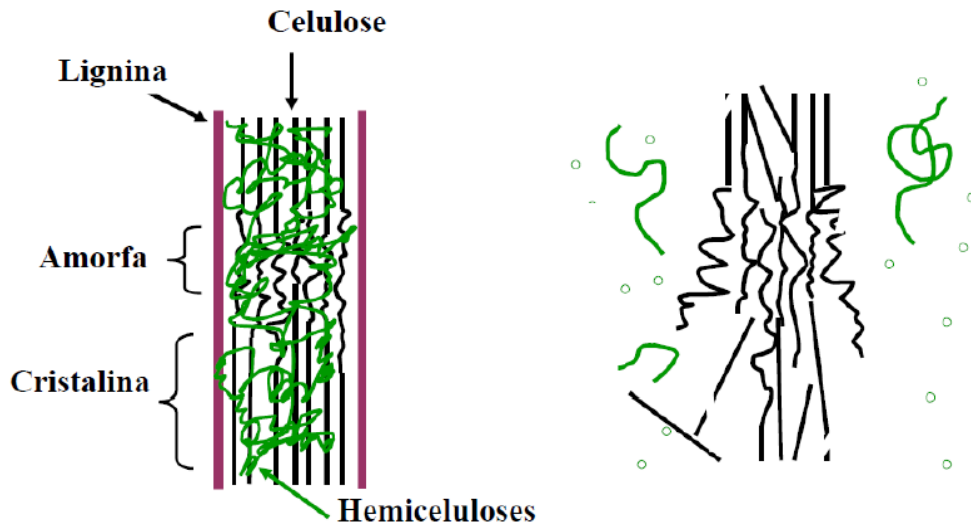
Tabela 2 - Composição química da biomassa lignocelulósica

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
FORAGEM de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: SANTOS et al., 2012.

Para se ter um reaproveitamento em grande quantidade da biomassa a fim de utilizá-la como matéria-prima para a geração de etanol de segunda geração, é necessário submetê-la a um tratamento para que seja feita a desconstrução da estrutura lignocelulósica das fibras vegetais (FIG. 1). O que dificulta todo este processo é a lignina, pois a sua quebra acaba liberando fenóis juntamente com outros produtos químicos, o que inibe a fermentação dos açúcares obtidos nos processos de hidrólise da celulose. Somente depois do tratamento de desconstrução da biomassa lignocelulósica é possível transformar a celulose em açúcar para se obter o etanol. Conhecidamente a glicose produzida da hidrólise da celulose contida em materiais lignocelulósicos pode ser transformada em etanol de segunda geração a partir de processos fermentativos tradicionais. Ao final do processo de fabricação do etanol, restam as ligninas, que normalmente são utilizadas para gerar energia da própria indústria, e gera uma energia aproximadamente três vezes maior que o bagaço de cana (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008; FOELKEL, 2012).

Figura 1 – Desconstrução da biomassa lignocelulósica



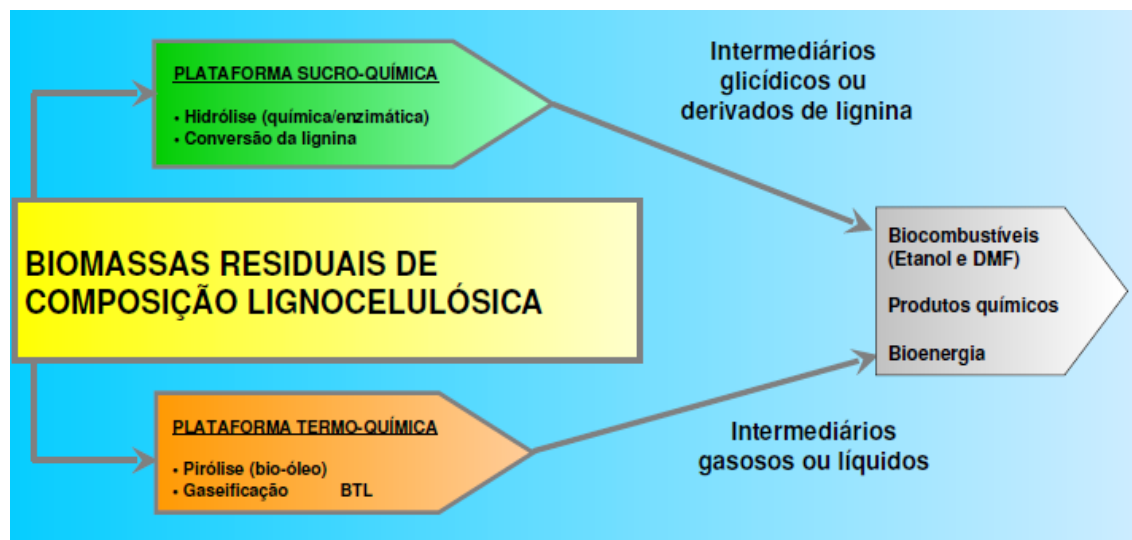
Fonte: FOELKEL, 2012.

Segundo SANTOS (2012), frações polissacarídicas dos materiais de composição lignocelulósica podem ser hidrolisadas na busca do aproveitamento integral dos resíduos agroindustriais, potencializando o rendimento de produto em relação à matéria-prima. A autora destaca o contexto brasileiro, onde o etanol é produzido utilizando-se apenas uma fração da matéria-prima (caldo de cana de açúcar), tem-se os resíduos (bagaço excedente e palha) de composição lignocelulósica, que são passíveis de processos hidrolíticos, disponibilizando açúcares que podem ser fermentados a etanol. Adicionalmente, este tema vem hoje acompanhado do conceito de “Biorrefinaria”, que são semelhantes a refinarias de petróleo, em concepção, entretanto utilizam material biológico em oposição às fontes fósseis, para a produção de combustíveis para transporte, substâncias químicas e energia.

As Biorrefinarias são as alternativas mais promissoras para a indústria química, pois são indústrias que utilizam materiais renováveis, as chamadas biomassas, e seus resíduos lignocelulósicos. O termo Biorrefinaria difere das refinarias de petróleo, pois utiliza um processo de produção diferente e mais limpo para a produção de combustíveis, produtos químicos, matérias-primas e energia (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

Dentro deste segmento das Biorrefinarias, a biomassa lignocelulósica é utilizada em duas plataformas distintas, porém as duas tem o intuito de produzir produtos variados e com alto valor agregado. A plataforma Sucro-Química utiliza processos de hidrólise química ou hidrólise enzimática para extrair os açúcares das biomassas e posteriormente fazer a conversão destes açúcares em diversos produtos. A outra plataforma utiliza processos de conversão termoquímico a fim de produzir uma reação da matéria-prima com o oxigênio em quantidade controlada em temperaturas altas, chamado de gaseificação, para a produção de gás de síntese ( $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ ) ou uma reação de pirólise, que não utiliza oxigênio, para a produção de bio-óleo, que depois passa por outros processos que resulta em uma mistura líquida de hidrocarbonetos, que é parecida com a mistura de petróleo bruto. A FIG. 2 ilustra as duas plataformas existentes dentro da Biorrefinaria que utilizam a biomassa lignocelulósica para produzir produtos de maior valor agregado para a indústria (PEREIRA JR.; COUTO; SANTA ANNA, 2008).

Figura 2 - Utilização da biomassa lignocelulósica dentro das Biorrefinarias

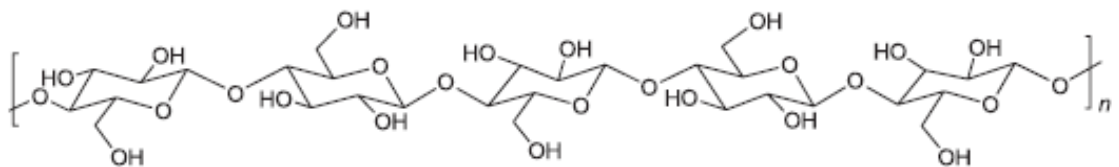


Fonte: PEREIRA JR; COUTO; SANTA ANNA, 2008. (BTL- Biomassa para líquidos)

### 3.1.1 Celulose

A celulose faz parte da composição de quase todos os vegetais, sendo o biopolímero mais abundante encontrado na natureza. É um carboidrato que apresenta uma estrutura química composta por várias unidades de anidro glicopirranose unidos por ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica. Possui ligações secundárias fortes devido aos três grupos hidroxilas (OH), que impedem que ocorra a fusão da celulose. A modificação química da celulose pode diminuir a extensão de ligações hidrogênio entre as cadeias e, portanto produzir materiais que possam ser termicamente moldáveis com o calor (CANEVAROLO JR., 2006)

Figura 3 - Representação Esquemática da Molécula de Celulose



Fonte: SANTOS et al., 2012.

Normalmente a aplicação da celulose é como matéria-prima para papel e também produção de derivados de celulose. Atualmente tem sido utilizada nas biorrefinarias como matéria-prima para obtenção da glicose para se produzir bioetanol e outros compostos. Na área da nanotecnologia, a celulose é utilizada para se obter nanofibras de celulose, utilizada como uma tecnologia inovadora para reforçar outros polímeros e melhorar seu desempenho em relação ao polímero não reforçado, assim ampliando a produção de materiais compósitos (URAKI; KODA, 2015).

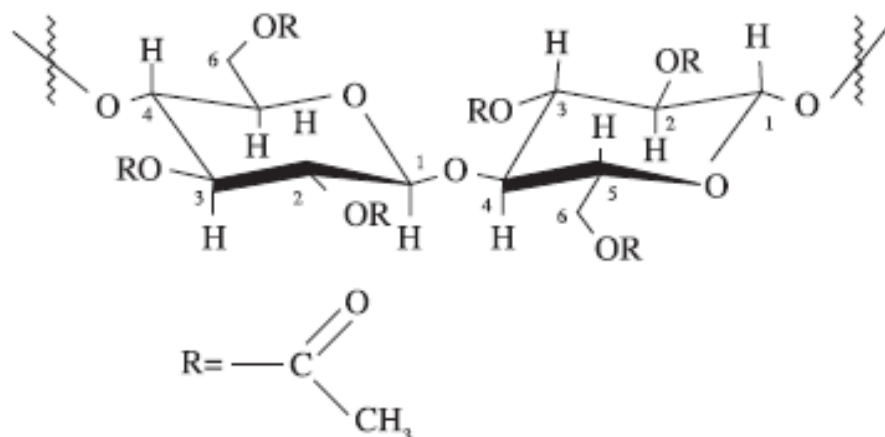
#### 3.1.1.1 Acetato de Celulose

Um dos derivados mais usados e com grande importância na área comercial, é o acetato de celulose (um éster de celulose) que pode ser um termoplástico dependendo do grau de substituição das hidroxilas por grupos carboxílicos. Algumas características o tornam tão atrativo comercialmente, como o preço baixo, facilidade

na produção pelo método de acetilação, boa processabilidade e matéria-prima para o desenvolvimento de filmes transparentes (CRUZ et al., 2011; CERQUEIRA et al., 2010).

Para produzir acetato de celulose, podem ser utilizados dois métodos de acetilação, o método homogêneo e ou heterogêneo. Os dois métodos, normalmente utilizam o ácido acético como solvente, usa-se anidrido acético como agente acetilante, e ácido perclórico ou ácido sulfúrico como catalisador, no método heterogêneo usa-se o tolueno como agente não inchante. No processo de acetilação o acetato de celulose é produzido devido aos grupos acetila substituírem os grupos hidroxilas que fazem parte das unidades de anidro glicoperanose. A partir desse processo pode-se produzir acetato de celulose com diferentes graus de substituição, que se refere à quantidade de grupos acetila que irá substituir as hidroxilas, pois este parâmetro é extremamente importante porque influencia diretamente algumas propriedades, como a cristalinidade do acetato, a sua biodegradabilidade e a sua solubilidade, assim como o grau de polimerização, podendo assim definir para qual aplicação este material será utilizado. (CRUZ et al., 2011; CERQUEIRA et al. 2010; CASARANO et al., 2010; SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

Figura 4 - Estrutura parcial de uma cadeia de acetato de celulose



Fonte: CERQUEIRA et al., 2010

Alguns acetatos de celulose com graus de acetilação acima de 2,5 podem ser usados em diversas aplicações, tais como revestimento, filme, processo de

separação por membrana polimérica (nanofiltração e hemodiálise), processo de dessalinização de água, hidrogel com diferentes aplicações, preparação de filmes de alumina, fio para a indústria têxtil, película fotográfica. Muitos estudos podem ser encontrados, principalmente na formulação de membranas. (AZZAOUÏ et al., 2015; DAUD; DJUNED, 2015; MAHDAVI; SHAHALIZADE, 2014; CERQUEIRA et al., 2010; SAMIOS; DART; DAWKINS, 1997).

A vantagem na utilização da celulose para a formulação do seu derivado, o acetato de celulose, é pelo fato da celulose ser um material sintetizado pela natureza, ou seja, é de fonte renovável, porém podemos encontrar na estrutura da celulose grupos que não são tão polares, além dela não ser um material solúvel em solventes orgânicos convencionais, mas mesmo com essas duas características desfavoráveis, seu uso é muito grande em pesquisas e desenvolvimento de novos materiais (BOTARO et al., 2009).

#### 3.1.1.2 Hidrogel

O hidrogel é um material formado por uma rede tridimensional de polímeros e copolímeros hidrofílicos. Por apresentarem boa biocompatibilidade e serem de natureza hidrófila, as aplicações dos hidrogéis vêm aumentando cada vez mais, principalmente na indústria farmacêutica (hidratação de feridas e queimaduras) e médica, como cirurgia plástica para o aumento de volume de uma determinada região (VLIERBERGHE; DUBRUEL; SCHACHT, 2011; CAMPOS et al., 2013).

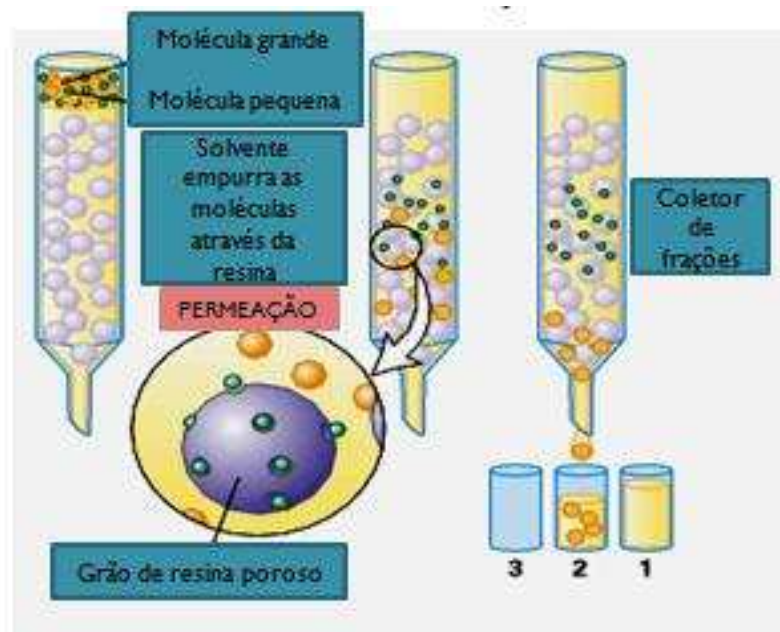
Algumas das propriedades funcionais ideais para um hidrogel são maior capacidade de absorção em solução salina, maior durabilidade e estabilidade no ambiente e durante o armazenamento, biodegradabilidade sem a formação de espécies tóxicas após a degradação e pH com neutralidade após inchar em água. Outra propriedade que garante o sucesso no uso de hidrogéis são eles serem facilmente degradados em solo natural na ação de fungos e bactérias. Recentemente, muitos hidrogéis foram projetados e adaptados para melhor atender as necessidades de diferentes aplicações (GREGOROVA et al., 2015; AHMED, 2015; RIYAJAN; SUKHLAIED; KEAWMANG, 2014).



### 3.1.1.3 Aplicação do Hidrogel: Cromatografia de permeação em gel

Conhecida também como filtração em gel, permeação em gel, ou cromatografia em peneira molecular de difusão restrita. Esta técnica efetua a separação de acordo com o volume hidrodinâmico efetivo das moléculas. A velocidade de deslocamento das moléculas pequenas é menor, pois estas precisam passar através do gel ou suporte. As moléculas grandes apresentam uma maior velocidade de deslocamento dentro da coluna, emergindo mais rapidamente, promovendo a separação dos componentes de acordo com a massa molar. A Fig. 5 ilustra esse processo de separação de acordo com o volume hidrodinâmico das frações poliméricas (BOTARO; CURVELO, 2009).

Figura 5 - Processo de separação de frações poliméricas por permeação em gel



Fonte: Adaptado de BOTARO; CURVELO, 2009.

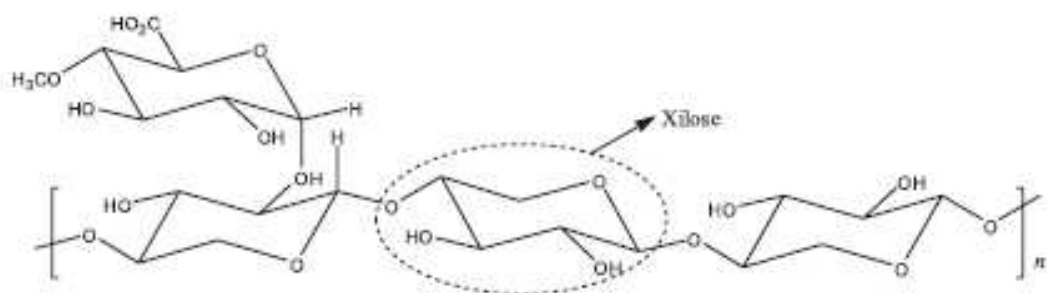
O grão de resina poroso mostrado na Fig. 5 é o ponto central do sistema de separação. A estrutura e porosidade dessas esferas têm um papel fundamental sobre o processo de separação das cadeias. Considerando-se que são estruturas entrecruzadas e tridimensionais, o grau de entrecruzamento entre as cadeias e o tamanho da cadeia do agente reticulante é determinante para o processo de separação. Dessa forma, a variação do grau de entrecruzamento e

extensão da cadeia do agente reticulante leva a fases estacionárias com diferentes comportamentos frente à separação de cadeias poliméricas de acordo com as massas molares das frações (BOTARO; CURVELO, 2009).

### 3.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses constituem-se de diferentes monossacarídeos unidos em uma cadeia curta e ramificada, que se ligam a lignina e a celulose. Em sua estrutura (FIG. 6) estão presentes diversos tipos de açúcares, como unidades de pentose; xilose e arabinose, que são monossacarídeos constituídos de cinco átomos de carbono; hexoses; galactose, glicose e manose, que são monossacarídeos constituídos por seis átomos de carbono. Um papel importante das hemiceluloses é promover a interação entre os componentes (lignina e celulose). As hemiceluloses e a celulose interagem devido a serem quimicamente e estruturalmente semelhantes, pois entre os dois grupos há a formação de ligações de hidrogênio. A interação entre as hemiceluloses e a lignina ocorre por ambos os componentes apresentarem caráter amorfo (ESPÍRITO SANTO, 2015).

Figura 6 - Representação parcial de uma das possíveis estruturas poliméricas presentes nas hemiceluloses



Fonte: SANTOS et al., 2012.

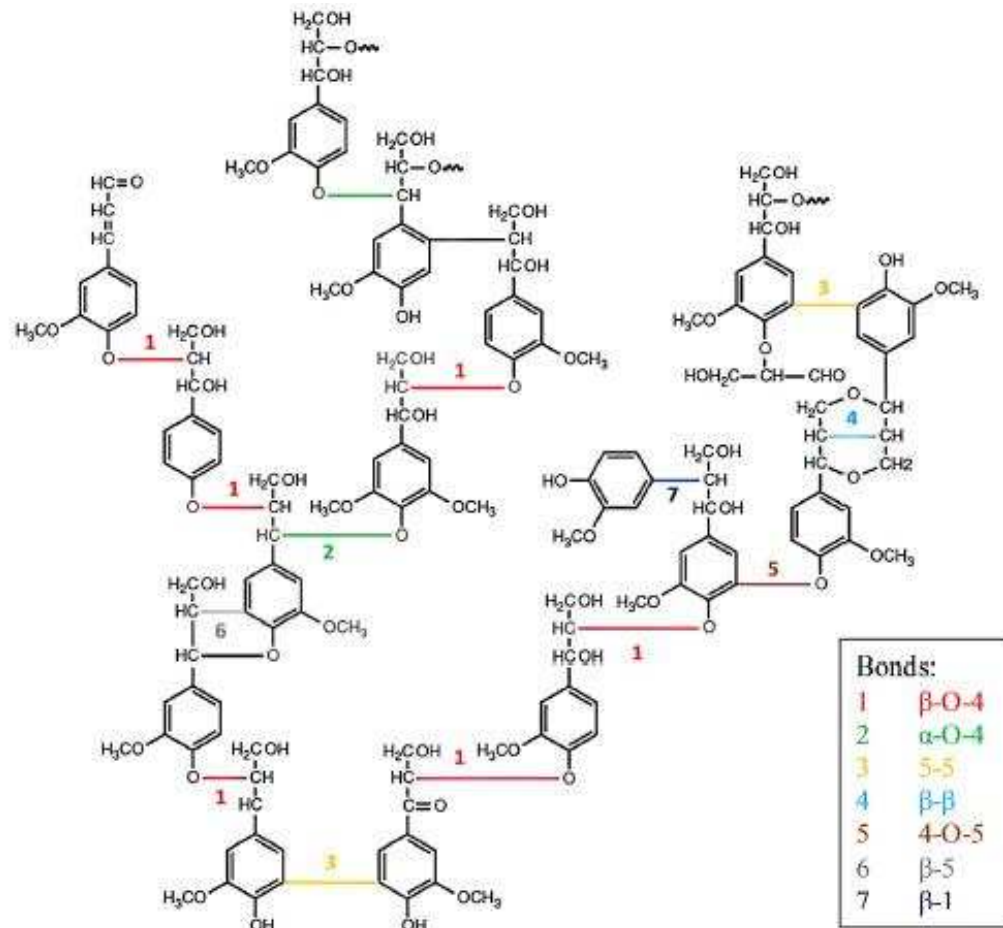
No contexto de biomassa lignocelulósica, as hemiceluloses juntamente com a lignina, após os processos químicos das indústrias, em sua grande maioria são queimadas para gerar energia. Atualmente podemos encontrar alguns trabalhos

sobre a utilização das hemiceluloses, como a produção de ésteres carboxílicos a partir da palha de trigo e do bagaço de cana de açúcar (URAKI; KODA, 2015).

### 3.1.3 Lignina

Lignina (do latim *lignum* que significa madeira) é uma macromolécula complexo com estrutura amorfa que possui grupos aromáticos e alifáticos (FIG.7). É mais complexa que a celulose e as hemiceluloses devido à variedade estrutural, que depende da fonte vegetal além de apresentar estrutura tridimensional e entrecruzada. A presença de unidades fenólicas reativas, após isolamento da lignina, desperta o interesse para o desenvolvimento de produtos derivados com alto valor agregado. Por outro lado, o processo de extração da lignina leva a um produto que representa uma mistura de frações de lignina de diferentes massas molares e com alta polidispersividade. Nesse sentido, a heterogeneidade da estrutura da lignina gerada nos processos de isolamento a tornam estruturalmente complexa, dificultando assim o seu aproveitamento para geração de derivados em escalas superiores as atuais (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008; AZADFAR et al., 2015; BOTARO; CURVELO, 2009; FOELKEL, 2012).

Figura 7 - Representação da estrutura parcial da lignina e suas principais ligações entre as unidades básicas constituintes.



Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS, 2013.

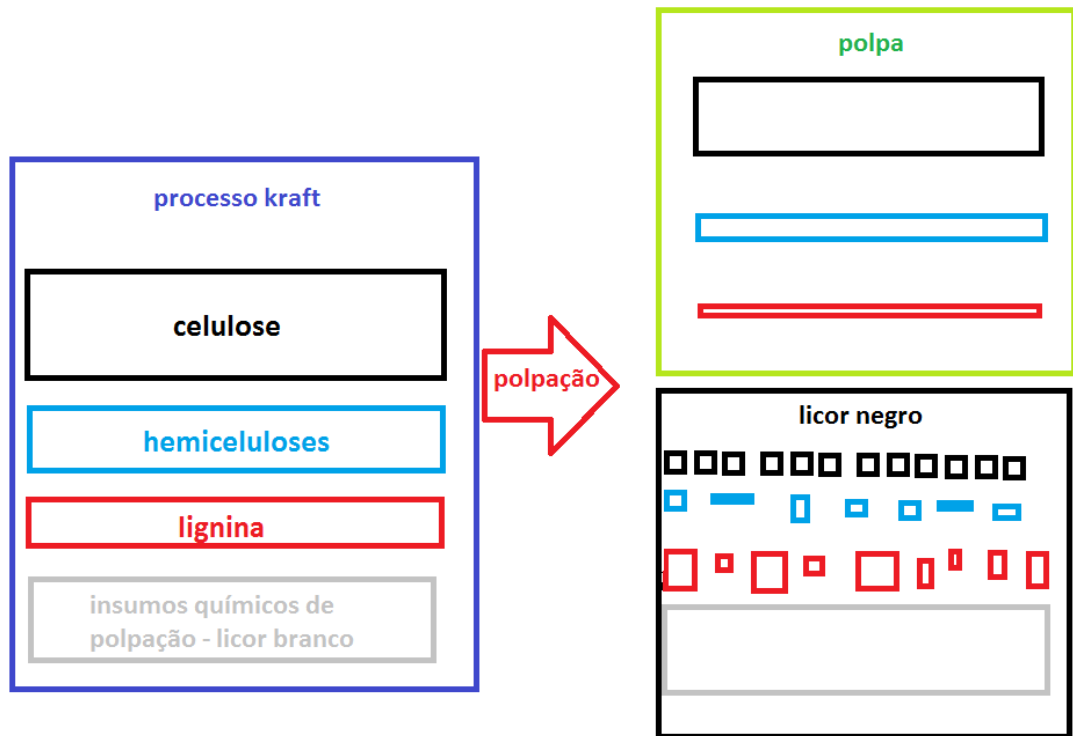
As propriedades físicas e químicas da lignina podem variar de acordo com a espécie da madeira e do vegetal onde ela é encontrada. Para que se possa utilizar a lignina é necessário fazer processos de separação, sendo o processo químico de polpação kraft, o processo mais utilizados na separação dos componentes da madeira. Outro processo bastante conhecido é o processo sulfito. A lignina sulfito (lignosulfonato) é solúvel em água e possui grupos sulfonato aniônico. Já a lignina kraft é insolúvel em água, porém é solúvel em soluções aquosas e alcalinas, devido a esta característica a lignina kraft não pode substituir a lignosulfato em suas aplicações. Por mais que as duas ligninas sejam isoladas em meio aquoso, ambas possuem características bastante distintas (URAKI; KODA, 2015).

### 3.1.3.1 Lignina Kraft

O processo químico de polpação Kraft é o mais utilizado mundialmente na indústria de papel e celulose, pois é um processo versátil devido a poder processar qualquer material lignocelulósico e por seu produto final, a polpa celulósica, possuir boas propriedades de resistência. As madeiras utilizadas no processo Kraft possuem uma grande quantidade de lignina em sua composição, o *Pinus* tem de 25 a 35% de lignina, o *Eucalyptus* tem de 20 a 30% e o bagaço de cana tem de 20 a 25% (considerando o peso da madeira seca). Porém a sua principal e maior desvantagem é o impacto ambiental que todo este processo causa (FOELKEL, 2012).

Utiliza-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) como um agente químico do processo de cozimento, e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) com pH de aproximadamente 14. Os tempos de cozimento e a pressão utilizada neste processo podem variar de acordo com a espécie da madeira e com a polpa que se deseja produzir. A FIG. 8 mostra de forma esquemática a composição do licor negro e da polpa após processo de polpação kraft. Como observado, o licor negro é uma solução com composição heterogênea. Parte da celulose e das hemiceluloses são degradadas durante o processo, sendo solubilizadas no licor negro que apresenta, em média, um pH acima de 12. A lignina é totalmente degradada durante o processo, gerando fragmentos com diferentes tamanhos. O licor negro é ainda, composto pela quase totalidade dos insumos químicos utilizados na composição inicial do licor branco. Ao final do processo de cozimento, um licor negro alcalino é gerado como um subproduto, onde nele estão contidos os reagentes residuais do processo e também algumas frações não celulósicas da madeira utilizada (FIG. 8). Este licor é concentrado para que seja feita a recuperação dos agentes químicos e o restante é queimado e utilizado para gerar energia para a própria indústria (SANTTOS, 2011; FOELKEL, 2012).


Figura 8 - Representação esquemática da composição do licor negro



A composição química do licor influencia diretamente as propriedades físicas dele, sendo estas propriedades responsáveis pelo comportamento do licor nas caldeiras de recuperação das unidades industriais. Na composição química do licor negro, pode-se observar a presença cinco elementos, estes em concentrações maiores, correspondendo ao percentual em massa de cada elemento presente na massa de sólidos secos do licor (%SS). São o sódio (Na), o enxofre (S), o carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O), contudo em muitos licores também podem ser encontrados em maiores quantidades o potássio (K) e os íons de cloreto (Cl), mas estes elementos juntamente com o cálcio (Ca), o alumínio (Al), o silício (Si) e o ferro (Fe) são elementos presentes no licor que não são processáveis (TAB. 3). Estes elementos não processáveis normalmente causam diversos problemas operacionais nas unidades de recuperação das industriais. Um dos principais problemas é a precipitação de compostos contendo cálcio, alumínio e sílica dentro dos equipamentos que fazem a concentração do licor negro. Quando se concentra o licor com teores de sólidos abaixo de 75%, usam-se temperaturas mais baixas, onde esses elementos formam complexos com os compostos inorgânicos. Porém, nas concentrações dos licores com teores de sólidos acima de 75%, usam-se

temperaturas mais altas, fazendo assim com que esses complexos se desestabilizem e liberem íons, cálcio, alumínio e silício. Esses elementos combinados formam carbonato de cálcio ou silicato de alumínio, que normalmente se depositam na superfície de troca térmica dos evaporadores. Já a combinação de cloreto e potássio com o sódio deposita sais na superfície dos tubos da caldeira de recuperação, o que causa entupimento e corrosão. Todos esses elementos formam compostos inorgânicos de sódio e de enxofre, como carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e podem estar presentes no licor negro (ABREU, 2012; CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006).

Tabela 3– Principais elementos e suas concentrações no licor negro Kraft

Elementos em maiores concentrações no licor negro		Elementos em menores concentrações no licor negro	
Elementos	% SS	Elementos	ppm
Carbono (C)	34,0 - 39,0	Cálcio (Ca)	~ 600
Oxigênio (O)	33,0 - 38,0	Alumínio (Al)	~ 50
Sódio (Na)	17,0 - 25,0	Silício (Si)	~ 700
Enxofre (S)	3,0 - 7,0	Ferro (Fe)	~ 150
Hidrogênio (H)	3,0 - 5,0	 Elementos não processáveis (NPEs)	
Potássio (K)	0,1 - 2,0		
Cloro (Cl)	0,2 - 2,0		
Nitrogênio (N)	0,002 - 2,0		

Fonte: Adaptado de CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006.

Para remover a lignina da madeira e separá-la da celulose, o processo Kraft utiliza dois agentes químicos principais,  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ , que reagem quebrando as ligações de éter da molécula da lignina, esta quebra libera grupos hidroxilas fenólicas que ajudam na degradação da lignina no meio alcalino, onde esta se encontra em frações de variados tamanhos e com baixa massa molar. Normalmente a composição do licor negro é de 55% a 65% de frações orgânicas e de 35% a 45% de frações inorgânicas. Essa composição pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada, pois quanto maior a quantidade de lignina na composição deste

material, maior a quantidade de carga alcalina necessária no processo de polpação. Com isso o rendimento de celulose será menor e terá uma maior degradação dos carboidratos, onde na fase líquida tudo se solubiliza, podendo assim ter uma variação na composição do licor negro (SANTOS, 2011; FOELKEL, 2012).

Para se aproveitar a lignina gerada no processo Kraft, e que está contida no licor negro, pode-se utilizar de dois processos diferentes, a ultrafiltração e a precipitação ácida. Há um interesse nesses dois processos, ambos estão sendo estudados e pesquisados, pois caso a lignina e seus derivados se tornem um atrativo de maior valor no mercado, estes processos podem ser montados em escala industrial nas biorrefinarias, como citado anteriormente. Dentre estas duas maneiras de separação da lignina do licor negro, a mais utilizada e de maior preferência é a precipitação ácida. Mesmo o método de precipitação ácida ser conhecido, poucas industriais estão operando comercialmente. (FOELKEL, 2012).

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EM MEIO ÁCIDO**

O licor negro utilizado foi produzido a partir do processo kraft de *Pinus taeda* que foi doado por uma empresa do setor de papel e celulose da região de Itapeva, no estado de São Paulo. O método de precipitação aplicado foi baseado na literatura, onde se utilizam HCL 37% m/m (ácido clorídrico) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) para precipitar a lignina do licor negro, normalmente variando esta precipitação em no mínimo três pHs diferentes a fim de compará-los entre si para se determinar os melhores parâmetros (SANTOS et al., 2014).

As precipitações realizadas neste trabalho foram feitas utilizando HCL 37% m/m. Primeiramente foram realizadas precipitações utilizando três variações de quantidades de HCL (10mL, 8mL e 6mL), e posteriormente as três variações foram baseadas em três pHs diferentes (pH 2, 4 e 6). Na literatura não é descrito o tempo que se deixa reagir o ácido no processo de precipitação. Devido à falta desta informação, no processo realizado foram empregados dois tempos diferentes para se verificar se essa variável interfere nos resultados da precipitação ácida, como o rendimento, teor de cinzas e estrutura da lignina obtida.



#### 4.1.1. Precipitação com adição lenta de ácido na solução aquosa de lignina

Com base no trabalho de SANTOS et al. (2014), que determinou que os pHs das precipitações fossem 2, 4 e 6, foram realizadas precipitações com estes valores de pHs. Para chegar num valor de pH, o HCl foi adicionado aos poucos na solução de licor negro diluída em água até chegar ao pH desejado (pH 2, 4 e 6). Após chegar nestes pHs, a solução foi filtrada, porém verificou-se que esta filtração não estava sendo eficiente, pois o precipitado não ficava totalmente retido no filtro, muito desse precipitado acaba ficando na solução filtrada. Isto se repetiu em todos os testes. Então se verificou que a lignina precipitava em partículas coloidais, por isso havia uma dificuldade em separar o precipitado do resto da solução através da filtração. A FIG. 9 mostra a incidência de um raio laser e o efeito Tyndall provocado sobre a solução coloidal indicando a presença de partículas microscópicas de lignina dispersas na solução.

Figura 9 - Incidência de um raio laser e o efeito Tyndall provocado sobre a solução coloidal indicando a presença de partículas microscópicas de lignina



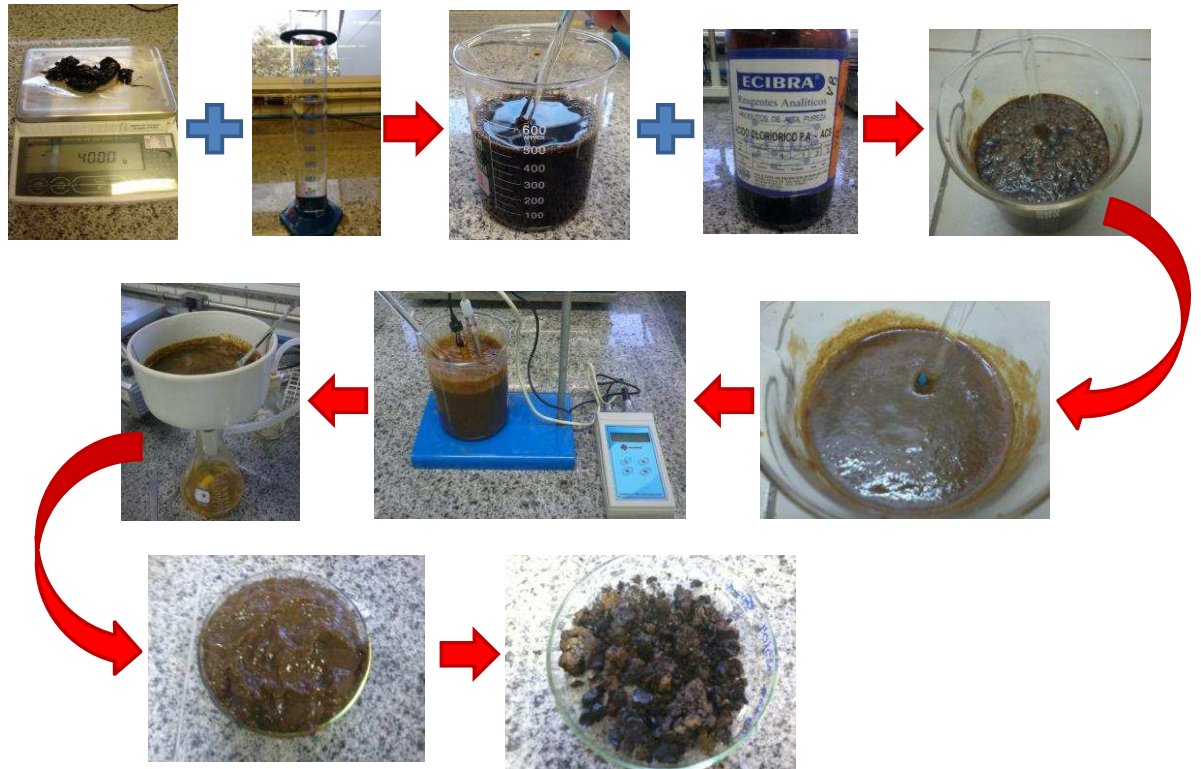
#### 4.1.2 Precipitação com adição total e gradiente de ácido na solução aquosa de lignina

Devido ao fato de não ser obtida quantidade apreciável de lignina precipitada na adição aos poucos de ácido, se decidiu então no primeiro teste colocar uma quantidade de HCl de uma única vez para realizar a precipitação, os pHs inicial e final foram medidos, chegou-se a um pH ácido suficiente para que a lignina precipita-se e assim a solução foi filtrada. Neste teste praticamente todo o precipitado conseguiu ser separado através da filtração. No segundo teste, foram reproduzidas precipitações mais próximas da literatura, onde foi precipitado lignina em pHs 2, 4 e 6. Para se chegar nestes pHs à adição de ácido foi gradativa. Assim as ligninas precipitaram gradativamente e foi possível realizar a filtração da mesma para a realização das caracterizações. Os parâmetros usados estão descritos na TAB. 4 e na FIG. 10 está representado o passo a passo do método de precipitação.

Tabela 4 – Parâmetros dos testes das precipitações ácidas

Parâmetros das Precipitações	
Primeiro Teste	Segundo Teste
40 g de licor negro + 400 ml de água destilada (diluição feita manualmente)	
Medição do pH inicial com pHmetro digital	
Adição de ácido clorídrico (HCl comercial 37%) de uma vez só realizado em três quantidades diferentes: 6 ml, 8ml e 10 ml. Sendo estas três quantidades realizada para tempos de reação de 15 minutos e 48 horas. Não foi feito em triplicata	Adição de ácido clorídrico (HCl comercial 37%) gradativamente até obter soluções com pHs 2, 4 e 6 . Procedimento realizado em triplicata com tempos de reação de 5 minutos e 15 minutos
Medição do pH final após a precipitação com pHmetro digital	
As soluções foram filtradas. Amostras dos filtrados foram coletadas para análise e o sólido precipitado foi colocado em estufa a 100 ° C por 24h	
As massas dos sólidos precipitados foram pesadas após a secagem para os cálculos de rendimentos	
Amostras dos filtrados: analisadas em UV-Vis para verificar a presença de fenol e glicose. Amostras dos sólidos secos: realizado análise de teor de cinzas, FTIR, poder calorífico e MEV	

Figura 10 – Representação esquemática do método de precipitação ácida da lignina kraft



#### 4.1.3 Determinação do rendimento de lignina kraft

Para determinar o rendimento de lignina Kraft precipitada, foi utilizada a Eq. 1:

$$\frac{mp - (mp \times \%cinzas)}{mlicor} \times 100 = R \quad (1)$$

Onde,  $mp$  = massa final da lignina Kraft precipitada,  $mlicor$  = massa inicial do licor,  $\%cinzas$  = teor de inorgânicos do material e  $R$  = rendimento de lignina Kraft em %.

#### 4.1.4 Determinação do teor de umidade do licor negro

Para determinar a umidade do licor negro foi utilizada a Eq. 2:

$$\% TU = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

Onde, %TU = teor de umidade (%),  $m_1$  massa da amostra úmida (g) e  $m_2$  massa da amostra seca (g).

Para esta análise foram utilizados 20,000g de licor negro, os quais ficaram em estufa a 105°C por 24h. Esta análise foi realizada em triplicata.

#### 4.1.5 Caracterização da lignina kraft por técnicas espectrofotométricas

As seis amostras obtidas em condições de pH e tempo diferentes foram analisadas por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a fim de se analisarem os grupos funcionais e se verificar prováveis efeitos degradativos que possam ter ocorrido durante a exposição em condições ácidas. O equipamento utilizado é da marca Nicolet IR 200, com configuração de 32 scans e uma resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , em absorbância, e software Ominic.

Figura 11 – Aparelho de Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)



Todas as soluções coletadas após filtragem também foram analisadas por Espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV/Vis) para se determinar a

presença de lignina solúvel que não foi precipitada, e assim relacionar a solubilização desses fragmentos com as condições experimentais de precipitação. O equipamento é da marca Genesys 10uv Scanning com faixa de 190 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Para a realização da análise foram utilizadas 40 $\mu\text{L}$  de solução diluídas em 1960  $\mu\text{L}$  de água, usando micropipeta e uma cubeta de quartzo, sendo usado na faixa de 300 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras coletadas também foram analisadas quanto à presença de glicose contida na mesma, usando 10 $\mu\text{L}$  de solução, 990 $\mu\text{L}$  de reagente Glicose R1 da empresa Biotécnica (Biotecnologia Avançada) e 1000 $\mu\text{L}$  de água, sendo analisada na faixa de 200 a 700  $\text{cm}^{-1}$  em absorbância.

Figura 12 – Aparelho de Espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis)



#### 4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas nas ligninas precipitadas, no resíduo do teor de cinzas e no resíduo do poder calorífico, a fim de verificar a superfície destes materiais e seus elementos químicos. Foi utilizado um MEV de bancada (FIG. 12), modelo TM 3000 da marca Hitachi, utilizando a aceleração de 15 KV juntamente com o detector de energia dispersiva de raios-X (EDS), e fita adesiva de carbono para fixar o material para a análise.

Figura 13 – Aparelho de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



#### 4.1.7 Determinação do teor de cinzas

Foram adicionados aproximadamente 1, 000g da lignina Kraft em cadinhos previamente calcinados a  $600 \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 1h. Em seguida, as amostras foram carbonizadas com bico de Bunsen até ausência de chama. Os cadinhos com as amostras foram levados à mufla sob isoterma de  $600 \pm 5^{\circ}\text{C}$  por um período de 3h. Após resfriados em dessecador, as amostras foram pesadas. Este procedimento foi realizado em triplicata. O teor de cinzas das amostras foi determinado pela razão entre as massas final e inicial, de acordo com a Eq. 3:

$$\% \text{ cinzas} = (m_1/m_2) \times 100 \quad (3)$$

Onde,  $m_1$  = massa (g) de cinzas;  $m_2$  = massa em (g) da amostra de lignina Kraft

Figura 14 – Amostras de lignina para a determinação do teor de cinzas usando a mufla



#### 4.1.8 Determinação do poder calorífico

Para determinar o poder calorífico das ligninas precipitadas e do licor negro foi utilizada a bomba calorimétrica IKA C200 de acordo com a Norma ASTM D5865-98.

Figura 15 – Bomba calorimétrica



#### 4.1.9 Análise Estatística

Para os resultados obtidos nas análises do licor negro e nas análises da lignina precipitada, foram calculados a média e o desvio padrão. E a fim de comparar estes resultados, foi aplicada análises de variância seguida do teste de Tukey, com nível de significância de 5% para verificar quais médias são diferentes ou não estatisticamente, utilizando o programa Assistat 7,7 beta (SILVA, 1996; SILVA; AZEVEDO, 2002; SILVA; AZEVEDO, 2006; SILVA; AZEVEDO, 2009).

#### 4.2 TESTES DE FRACIONAMENTO COM SOLUÇÃO DE FENOL E GLICOSE

Como citado anteriormente, o processo de produção de etanol de segunda geração apresenta, como um dos problemas tecnológicos, a geração de açúcares e fragmentos de fenóis provenientes da lignina no hidrolisado. Os fragmentos fenólicos comprometem a eficácia dos microrganismos responsáveis pela transformação dos açúcares hidrolisados em etanol. Neste sentido, um dos objetivos do trabalho foi avaliar a eficiência de géis de acetato de celulose na separação de fenol e glicose, esta última escolhida como representante da unidade principal de açúcar nos vegetais e o primeiro como um modelo de lignina. Os preparos de géis de acetato de celulose foram descritos anteriormente em trabalhos do grupo (SENNA; NOVACK; BOTARO, 2014; SENNA et al., 2015; BARROS, 2015) e utilizados para diferentes fins. Inicialmente o hidrogel de acetato de celulose foi empregado como substrato para a liberação controlada de medicamentos, liberação lenta de fertilizantes NPK, adsorção de metais, retenção de água no solo e também como biomaterial (SENNA; MENEZES; BOTARO, 2013).

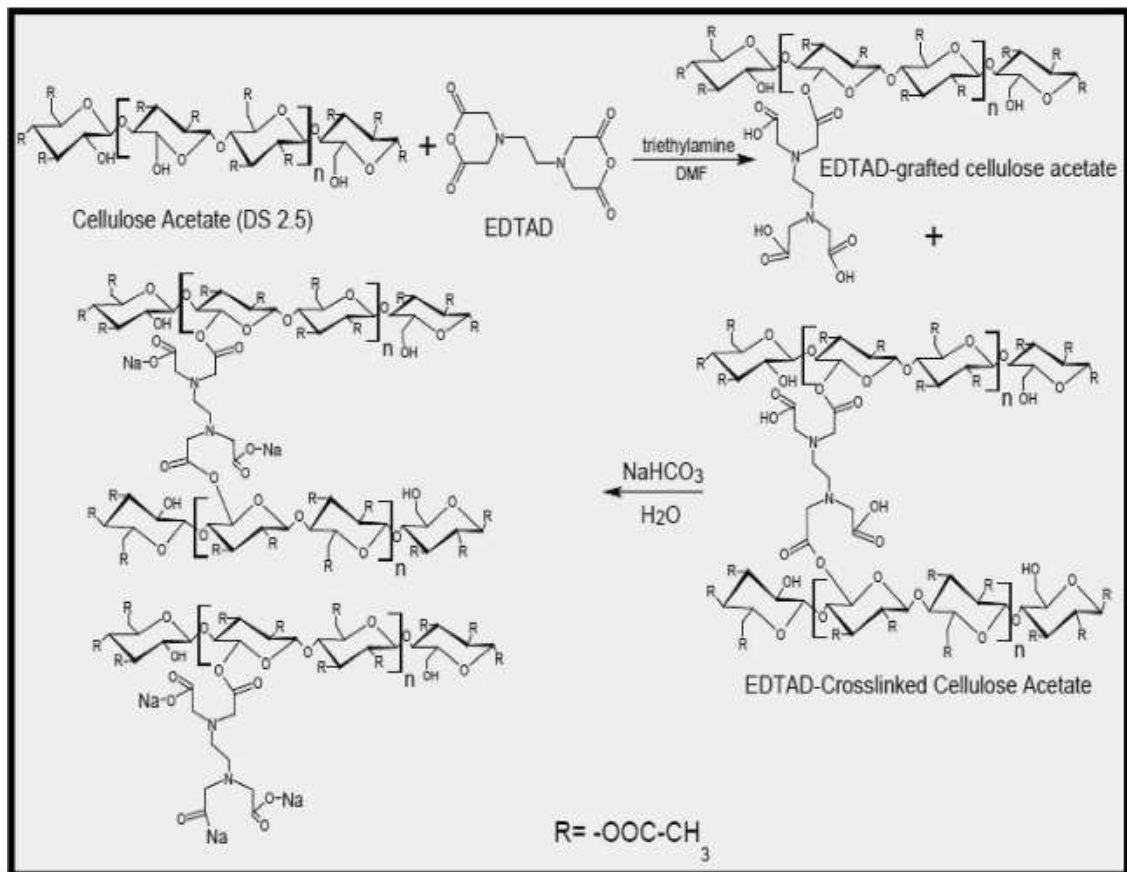
Especificamente para este trabalho, alguns testes de fracionamento de misturas de fenol e glicose foram realizados de forma preliminar e os procedimentos são descritos na sequência.

O hidrogel de acetato de celulose e EDTAD, nomeado de HGAC usado neste trabalho para a realização dos testes de fracionamento, foi desenvolvido e caracterizado por André M. Senna que faz parte do Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos. O HGAC é composto por acetato de celulose com grau de substituição de 2,5 e EDTAD como agente reticulador, sendo o acetato de celulose a



base principal do hidrogel. Ele é sintetizado pelo entrecruzamento de cadeias de acetato de celulose com EDTAD em meio homogêneo, tendo o DMF como solvente e a trietilamina como catalisador, como demonstrado na FIG.16. (SENNA; NOVACK; BOTARO, 2014).

Figura 16 - Síntese do hidrogel de acetato de celulose e EDTAD (HGAC)



Fonte: SENNA; NOVACK; BOTARO, 2014.

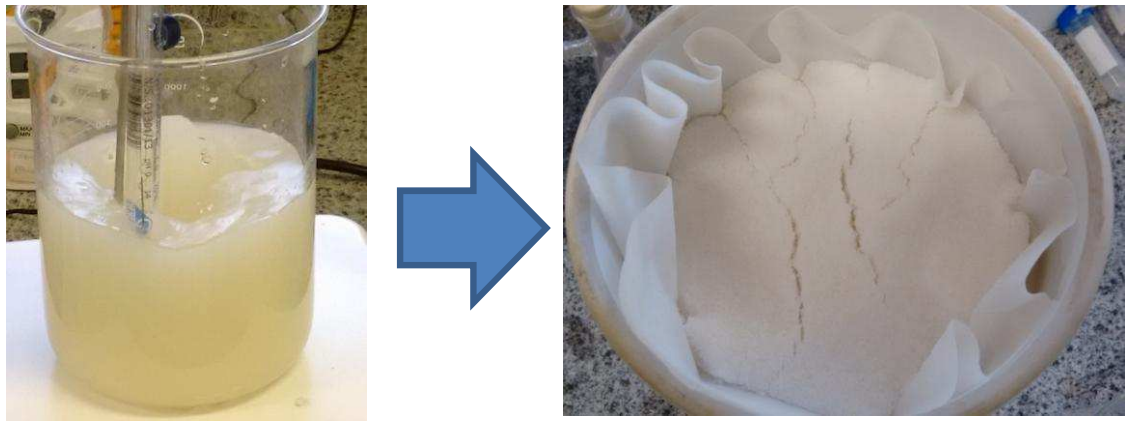
Para a realização do fracionamento o hidrogel de acetato de celulose (HGAC) pronto e seco foi peneirado em uma peneira de 35 mesh a fim de se obter partículas de 500 $\mu$  de tamanho, dando para aproveitar 50% do material (39 g). Foi colocado em um b quer com 500 mL de  gua e misturado manualmente e deixado intumescer por 4 dias (FIG. 17). Para a determina o da porcentagem de intumescimento foi utilizado   equa o Eq. 4:

$$S\% = [(m - m_0) / m_0] \times 100 \quad (4)$$

Onde  $S\%$  é o intumescimento;  $m$  é a massa final do gel e  $m_0$  a massa inicial (SENNÁ, 2011).

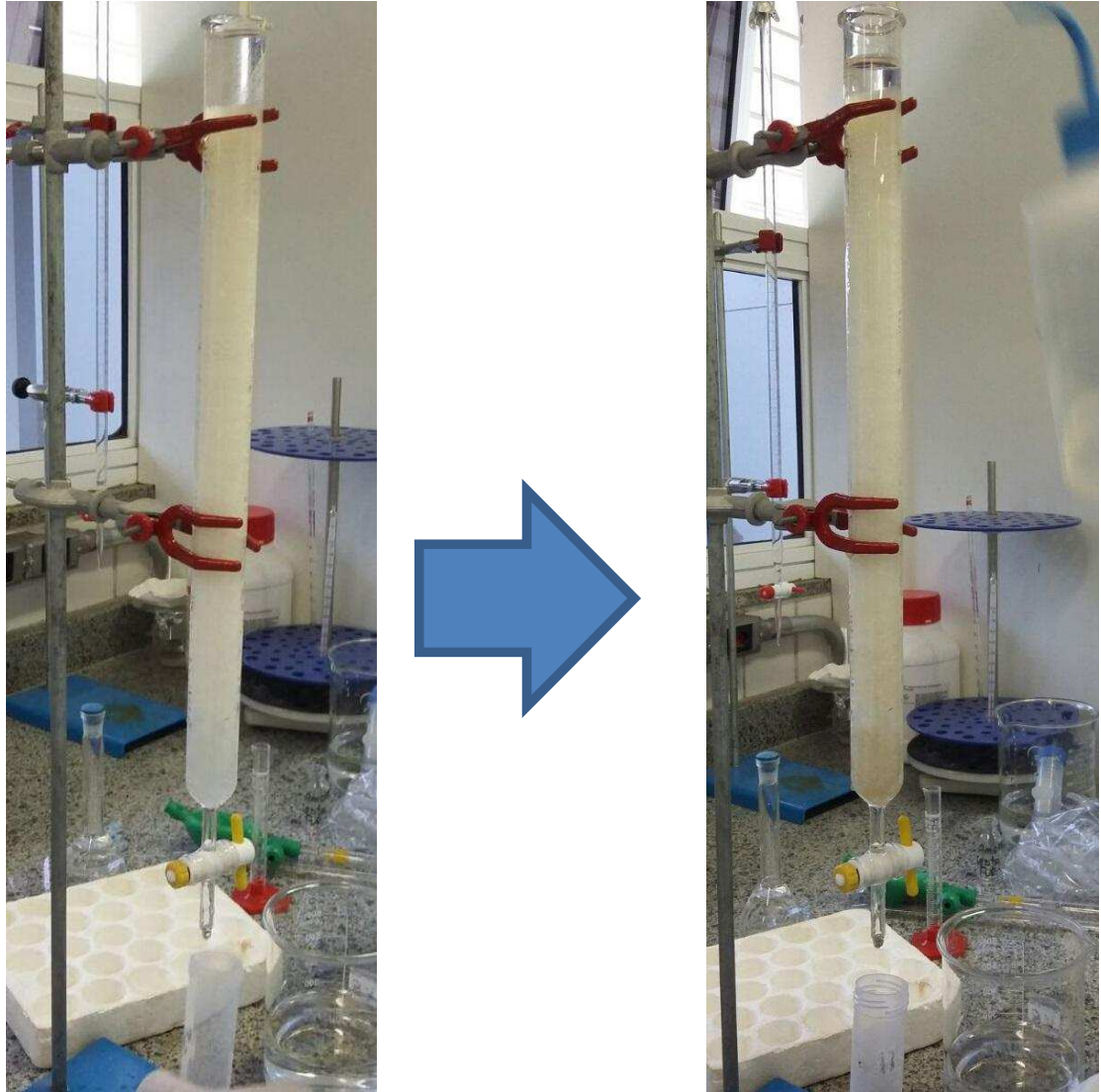
Posteriormente foi filtrado para poder ser utilizado como fase estacionária na coluna de fracionamento.

Figura 17 – Preparação do hidrogel de acetato de celulose (HGAC)



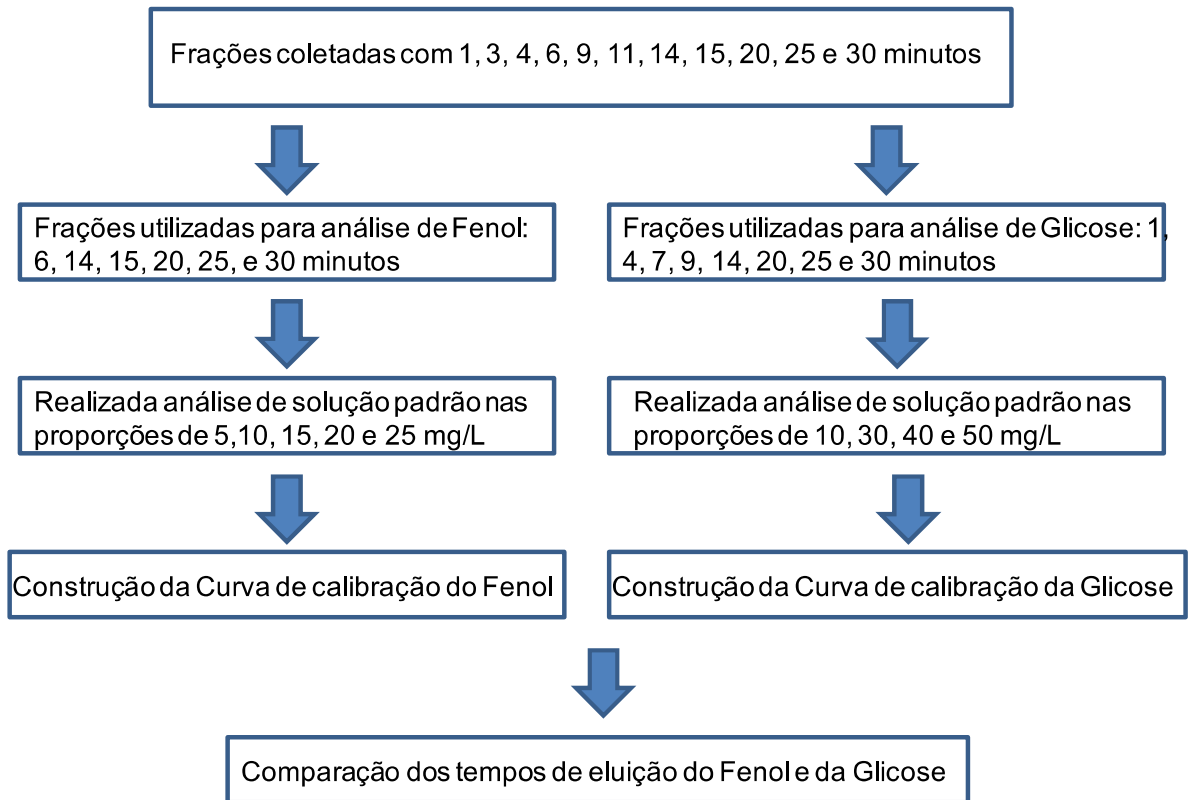
Na primeira eluição foram usados 10 mL de solução com 5% de fenol e 5% de glicose (% m/v) diluída em água. A coluna foi preenchida com o hidrogel intumescido e foi utilizada água para poder empacotá-la e não deixar secar o hidrogel, logo em seguida a solução foi colocada na coluna, que foi regulada com um fluxo de  $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Figura 18 – Montagem da coluna cromatográfica para a realização do fracionamento da solução de fenol e glicose



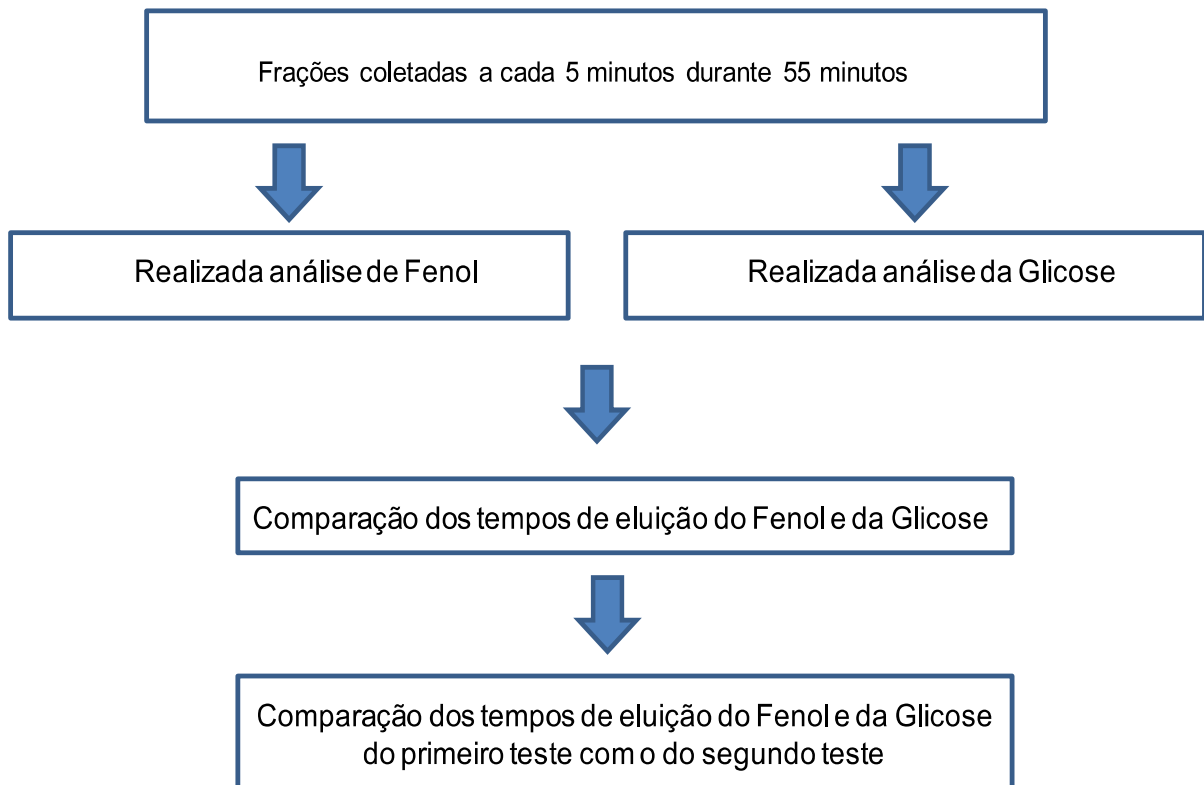
A FIG. 19 mostra todas as etapas do primeiro teste realizado com a Solução de Fenol e Glicose.

Figura 19 - Fluxograma do primeiro teste de fracionamento



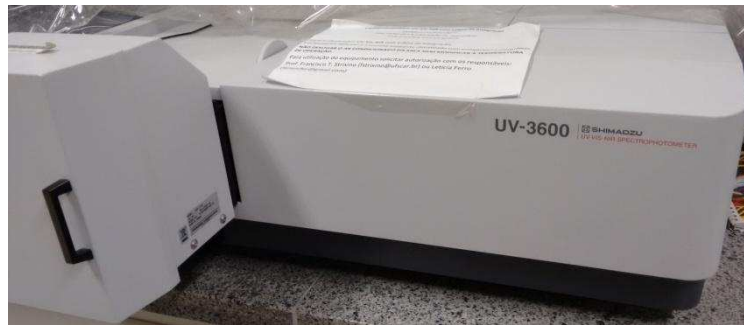
No segundo teste de fracionamento foram realizadas algumas mudanças para refinar as eluições. Foram usados 5 mL de solução com 5% de fenol e 5% de glicose (% m/v) e o tempo de coleta foi aumentado para 55 minutos a fim de realizar uma melhor análise, como demonstrado na FIG. 20.

Figura 20 – Fluxograma do segundo teste de fracionamento



As análises de espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV/Vis) foram realizadas no equipamento UV-3600 da SHIMADZU e cubeta de quartzo. Para a análise de fenol o equipamento foi usado na faixa de 240 a 300  $\text{cm}^{-1}$  e para analisar a glicose foi usado na faixa de 400 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , ambos em absorbância. Para realizar as análises de fenol, o branco utilizado foi a água, e as frações foram diluídas na proporção de 1 mL de amostra para 9 mL de água. E para analisar a glicose, o branco utilizado foi 1 mL de reagente para 9 mL de água, e as frações foram diluídas nas proporções de 1 mL da amostra, mais 1 mL de reagente para 8 mL de água. Todos os resultados obtidos foram processados e tratados com o software Origin Pro 8.

Figura 21 – Aparelho de Espectrofotometria ultravioleta-visível - UV-3600



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTUDOS DE PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EM MEIO ÁCIDO

A TAB. 5 apresenta os resultados das caracterizações realizadas no licor negro, e que foram pertinentes para discutir todos os resultados obtidos nas análises tanto do próprio licor como das ligninas.

Tabela 5 – Caracterização do licor negro

<b>Teor de umidade (%)</b>	23,3	24,02	22,23
<b>Média do teor de umidade (%)</b>	23,66		
<b>Desvio Padrão do teor de umidade (%)</b>	0,51		
<b>Teor de sólidos no Licor Negro (%)</b>	76,34		
<b>Teor de Cinzas (%)</b>	42	42	40
<b>Média do Teor de Cinzas (%)</b>	41,33		
<b>Desvio Padrão do teor de cinzas (%)</b>	1,15		
<b>Poder Calorífico (J/g)</b>	12070	11819	-
<b>Média do Poder Calorífico (J/g)</b>	11945		
<b>Desvio Padrão do Poder Calorífico (J/g)</b>	177,48		
<b>Razão orgânico/inorgânico (%)</b>	57,67/41,33 = 1,42		

Licores com teores de sólidos entre 63% e 72%, são considerados licores fortes. Estes valores são bastante usuais, a indústria consegue concentrar o licor e chegar nestes valores após o licor ser concentrado em evaporadores. Esta concentração pode chegar até a 80% de sólidos. Licores com valores superiores a 75% otimizam o processo de queima, pois estes licores quando utilizados tem uma emissão mais reduzida de gases poluentes, gerando uma maior segurança e uma maior eficiência neste processo. O licor negro utilizado possui um teor de sólidos de 76,34%, estando este valor coerente com a literatura (CARDOSO et al., 2000; CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006; ISENMANN, 2012; FORTUNATTO, 2014).

Segundo Isenmann (2012) o licor negro possui em média 40% de inorgânicos, e o valor médio encontrado para o licor foi de 41,33%, está bem próximo do citado.

O poder calorífico é uma propriedade importante do licor negro para a indústria, pois é uma característica importante para entender como irá se comportar. É fundamental saber este valor devido à energia necessária para o funcionamento da caldeira de recuperação (CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006). Este valor foi determinado experimentalmente para o licor negro utilizado, onde a média do poder calorífico foi de  $11945 \text{ J/g}^{-1}$ , e se comparado com a literatura está um pouco abaixo, pois segundo Isenmann (2012), o poder calorífico do licor negro é entre  $12552 \text{ J/g}^{-1}$  e  $15062 \text{ J/g}^{-1}$ .

Segundo a literatura a razão orgânico/inorgânico do licor negro tem que estar dentro da faixa de 1,50 a 2,20, e segundo a pesquisa realizada na literatura esta razão para as coníferas deu 1,33, e para o licor negro utilizado neste trabalho esta razão foi de 1,42, o que ficou dentro do citado, pois este licor é de *Pinus taeda*, que é uma espécie de conífera (CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006).

O ideal é que o pH do licor negro seja superior a pH 11, e os valores medidos estão dentro deste parâmetro descrito pela literatura (TAB. 6 e TAB. 7). Este valor de pH superior a 11 é muito importante para o processo de polpação, pois licores com valores menores que pH 11 podem acarretar na reprecipitação da lignina, o que é prejudicial para o processo de branqueamento (SANTOS, 2005).

A TAB. 6 apresenta os resultados e os dados experimentais para precipitação ácida da lignina Kraft nos tempos de 15 minutos e 48 horas para diferentes valores de pH, referente ao primeiro teste.

Tabela 6 – Parâmetros da precipitação ácida da lignina kraft – primeiro teste

<b>Tempo de reação</b>	<b>15 minutos</b>			<b>48 horas</b>		
<b>pH inicial da solução</b>	12,09	12,16	12,14	12,16	12,16	12,12
<b>Volume de HCl comercial (mL)</b>	10	8	6	10	8	6
<b>pH final da solução</b>	3,95	5,26	6,71	3,59	5,25	6,95
<b>Massa do licor negro (g)</b>	30,54	30,54	30,54	30,54	30,54	30,54
<b>Massa do sólido precipitado (g)</b>	16,03	17,01	21,06	21,04	19,54	16,84
<b>Média do teor de cinzas do sólido precipitado (%)</b>	48	40	41	60	48	47
<b>Rendimento de lignina (%)</b>	27,29	33,42	40,68	27,56	33,27	29,22

A TAB. 6 mostra o rendimento de lignina em função do tempo de precipitação e do pH final de cada solução. Para os experimentos realizados em 15 minutos, fica evidente que quanto menor foi o pH, maior foi o rendimento obtido em lignina precipitada. Tempos maiores de exposição, 48 horas, não mostraram um rendimento satisfatório quando comparados, por exemplo, ao tempo de 15 minutos em pH 6,71. Observando-se o alto valor de cinzas (60%) apresentado pela amostra precipitada em condições de pH mais ácido (pH 3,59) e em tempo de 48 horas, pode-se concluir que essas condições levaram a um aumento significativo na precipitação dos sais provenientes do licor e que permaneceram completamente insolúveis nessas condições diminuindo o rendimento em lignina precipitada. Porém, os resultados não podem se basear somente nestes dados, pois conforme citado por SANTOS et al. (2014), os açúcares podem influenciar nos resultados para a lignina solúvel, insolúvel e total. As análises de glicose das soluções filtradas no primeiro e no segundo teste foram realizadas e serão discutidas com base nos resultados da TAB. 15 e TAB. 16, respectivamente.

No primeiro teste não foi possível aplicar análise estatística, pois os procedimentos não foram feitos em triplicatas. No segundo teste, após o aprimoramento da técnica, os procedimentos foram feitos em triplicatas e



posteriormente com os dados coletados. Dessa maneira foi possível aplicar análise estatística a fim de comparar os resultados de forma científica e poder ter um melhor panorama de qual seria o processo mais indicado em termos de rendimento de lignina.

Comparando os rendimentos dos sólidos precipitados do primeiro teste (TAB. 6) com o segundo teste (TAB. 7), foi possível ver que no primeiro teste esses rendimentos foram maiores, porém no primeiro teste os teores de cinzas foram superiores a 40% (entre 41% e 60%), que é descrito na literatura (ISENMANN, 2012).

Tabela 7 – Parâmetros do rendimento dos sólidos precipitados - segundo teste

Tempo de reação		pH inicial	Média do pH inicial	pH final	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa média dos precipitados (g)	Desvio Padrão
5 minutos	1º	12,34	12,12	2	30,54	17,60	18,24 <sub>a,a</sub>	0,55
		12,02				18,60		
		12,01				18,51		
	2º	12,04	11,97	4	30,54	18,80	18,20 <sub>a,a</sub>	1,38
		12,03				16,62		
		11,85				19,18		
	3º	11,89	11,89	6	30,54	19,69	17,98 <sub>a,a</sub>	2,56
		11,86				15,04		
		11,92				19,21		
15 minutos	1º	12,02	11,09	2	30,54	18,10	17,86 <sub>ab,a</sub>	0,71
		10,61				18,42		
		10,64				17,07		
	2º	10,61	10,64	4	30,54	19,46	18,85 <sub>a,a</sub>	1,42
		10,62				17,23		
		10,68				19,87		
	3º	11,73	11,79	6	30,54	15,30	15,74 <sub>b,a</sub>	0,81
		11,84				16,67		
		11,81				15,24		

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

Devido a estas características apresentadas no primeiro teste, o rendimento de lignina (%) apresentou uma maior variação (entre 27,29% e 40,68%) se comparado com o segundo teste (entre 34,25 e 40,89%). Isto pode ser justificado devido às médias dos teores de cinzas do segundo teste ter sido inferiores a 40% (entre 31,22% e 39,11%).

Segundo Cardoso et al. (2000) as concentrações de ligninas encontradas no licor negro deve estar entre 39,5 a 45,5%. Comparando os resultados obtidos com a literatura, o rendimento de lignina (%) para a precipitação realizada em tempos de 5 minutos condiz com os dados citados, porém para os resultados da precipitação realizada em 15, esta concentração está abaixo (TAB. 8).

Tabela 8 – Parâmetros do rendimento de lignina - segundo teste

Tempo de reação	pH final	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Teor de cinzas (%)	Rendimento de lignina (%)	Média do Rendimento de lignina (%)	Desvio Padrão
5 minutos	2	30,54	17,60	28	41,49	40,89 <sub>a,a</sub>	1,52
			18,60	35,67	39,17		
			18,51	30,67	42,02		
	4	30,54	18,80	33,33	41,04	39,86 <sub>a,a</sub>	2,99
			16,62	33	36,46		
			19,18	33	42,08		
	6	30,54	19,69	36,67	40,83	40,13 <sub>a,a</sub>	2,43
			15,04	24	37,43		
			19,21	33	42,14		
15 minutos	2	30,54	18,10	32	40,30	38,19 <sub>a,ab</sub>	1,83
			18,42	38,33	37,19		
			17,07	33,67	37,07		
	4	30,54	19,46	41,67	37,17	37,49 <sub>ab,ab</sub>	1,20
			17,23	35,33	36,48		
			19,87	40,33	38,82		
	6	30,54	15,30	31	34,57	34,25 <sub>b,b</sub>	0,56
			16,67	36,67	34,57		
			15,24	32,67	33,60		

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

As precipitações realizadas no tempo de 15 minutos estão abaixo do que a literatura descreve para o rendimento. Esta diferença pode ser comprovada pela análise estatística, que quando comparado todos os rendimentos, independente do tempo, todos os rendimentos obtidos no tempo de 5 minutos, mais o rendimento obtido em pH 2 e pH 4 no tempo de 15 minutos são estatisticamente iguais, sendo somente os rendimentos em pH 6 no tempo de 15 minutos que é diferente.

Segundo Isenmann (2012) o teor de cinzas representa 40% em massa do material total contido no licor negro. Para precipitações realizadas em tempo de 5 minutos (TAB. 9), todos os resultados ficaram abaixo do valor de 40%, e pela análise estatística os valores são considerados iguais. Porém esses resultados mostram que nem todo o sal contido no licor negro foi precipitado e desta forma acumula-se juntamente com a lignina. O emprego do tempo de 5 minutos mostras, portanto, certa ineficiência da precipitação no sentido de remover completamente os sais contaminantes.

Tabela 9 – Parâmetros do teor de cinzas dos sólidos precipitados no tempo de reação de 5 minutos – segundo teste

pH final	Triplicatas	Teor de Cinzas (%)	Média das Triplicatas (%)	Média Geral (%)	Desvio Padrão
2	1º	-	33	33,11 <sub>a,ab</sub>	3,89
		33			
		33			
	2º	36	35,67		
		34			
		37			
	3º	30	30,67		
		32			
		30			
4	1º	35	33,33	33,11 <sub>a,ab</sub>	0,19
		31			
		34			
	2º	32	33		
		33			
		34			
	3º	27	33		
		35			
		37			
6	1º	37	36,67	33,56 <sub>a,ab</sub>	6,52
		35			
		38			
	2º	31	31		
		-			
		31			
	3º	30	33		
		35			
		34			

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

Um ótimo resultado foi obtido quando o tempo empregado foi maior e o pH ajustado para 4 (TAB.10). O valor obtido para o teor de cinzas da lignina precipitada foi muito próximo da literatura (39,1%). Aplicando a análise estatística em todos os resultados, independentemente do tempo, apenas o resultado obtido no pH 4 no tempo de 15 minutos foi considerado diferente de todos os outros. Portanto, consideram-se essas condições as melhores para a precipitação da lignina.

Tabela 10 – Parâmetros do teor de cinzas dos sólidos precipitados no tempo de reação de 15 minutos – segundo teste

pH final	Triplicatas	Teor de Cinzas (%)	Média das Triplicatas (%)	Média Geral (%)	Desvio Padrão
2	1º	28	32	34,67 <sub>ab,ab</sub>	3,28
		35			
		33			
	2º	44	38,33		
		40			
		31			
	3º	34	33,67		
		35			
		32			
4	1º	42	41,67	39,11 <sub>a,a</sub>	3,34
		43			
		40			
	2º	32	35,33		
		36			
		38			
	3º	38	40,33		
		40			
		43			
6	1º	31	31,00	33,44 <sub>b,ab</sub>	2,91
		30			
		32			
	2º	36	36,67		
		37			
		37			
	3º	34	32,67		
		31			
		33			

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

Nos experimentos realizados por Oliveira (2014) o poder calorífico da lignina precipitada ficou entre 6609 J/g<sup>-1</sup> e 13474 J/g<sup>-1</sup>, porém as ligninas precipitadas nos experimentos deste trabalho apresentaram poder calorífico maior que o encontrado na literatura, como apresentado na TAB. 11. De acordo com os dados estatísticos, os resultados do poder calorífico são considerados iguais.

Tabela 11 – Parâmetros do poder calorífico – segundo teste

Tempo de reação	pH final	Poder Calorífico Superior (J/g <sup>-1</sup> )	Média	Desvio Padrão
5 minutos	2	16722	16379 <sub>a,a</sub>	485,08
		16036		
	4	15902	15601 <sub>a,ab</sub>	425,68
		15300		
	6	15708	15507 <sub>a,ab</sub>	284,26
		15306		
15 minutos	2	14574	14382 <sub>b,b</sub>	270,82
		14191		
	4	15230	15043 <sub>ab,ab</sub>	263,75
		14857		
	6	15961	15734 <sub>a,ab</sub>	320,32
		15508		

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

A presença de maior ou menor quantidade de sais pode interferir de forma significativa nos valores de capacidades caloríficas. Desta forma, a comparação com dados da literatura deve ser feita de forma criteriosa. Além disso, a presença de outros componentes que não só a lignina, como resinas, extrativos em geral, também podem alterar os valores de poder calorífico de forma importante.

Todos os valores calculados da razão orgânico/inorgânico das ligninas precipitadas no segundo teste estão apresentados na TAB. 12. Vários dados da literatura citam que esta razão deve estar na faixa de 1,50 a 2,20 (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSO, 2006). Determinar esta razão é importante, pois quanto maior a razão possivelmente maior será o poder calorífico visto que a quantidade de material orgânico e combustível será maior. As comparações entre poderes caloríficos (TAB. 11) e teores de orgânicos (TAB.12) não são triviais. Algumas comparações são diretas e fazem sentido. Por exemplo, a amostra precipitada em 5 minutos em pH final igual a 2 apresenta maior teor de orgânicos e também maior poder calorífico. Outras comparações são menos evidentes. O pH pode interferir significativamente

na presença de maiores ou menores frações de lignina e aglomeração dos fragmentos. Portanto, muitos fatores devem ser levados em consideração quando comparações entre teor de orgânicos e poder calorífico são realizadas.

Tabela 12 – Razão orgânico/inorgânico das ligninas precipitadas - segundo teste

<b>Tempo de reação</b>	<b>pH final</b>	<b>Média geral de inorgânicos (%)</b>	<b>Média geral de orgânicos (%)</b>	<b>Razão orgânico/inorgânico</b>
5 minutos	2	33,11	66,89	2,02
	4	33,11	66,89	2,02
	6	33,56	66,44	1,98
15 minutos	2	34,67	65,33	1,88
	4	39,11	60,89	1,56
	6	33,44	66,56	1,99

A TAB.13 apresenta os parâmetros gerais do segundo teste, juntamente com as médias de todos os dados obtidos, a fim de demonstrar todos os procedimentos empregados na precipitação ácida das ligninas.

Comparando todos os resultados (TAB. 13), mesmo com a análise estatística mostrando que muitos resultados são iguais estatisticamente, podemos dizer que a escolha mais favorável seria o processo realizado em pH 6 com tempo de 5 minutos. Quando se é pensado em um processo industrial, obviamente aquele que proporcionar um menor tempo, maior rendimento e levar a uma lignina com máximo poder calorífico possível será o mais interessante. Dentre todos os procedimentos, o realizado em pH 6 e com tempo de 5 minutos é rápido e apresenta valores de teor de cinzas e rendimento de ligninas compatíveis com os descritos na literatura. A lignina precipitada nesse processo específico também apresenta um poder calorífico dentro da média, e para a realização da precipitação ácida da lignina, a quantidade de ácido clorídrico (HCl) é menor que o usado para os outros procedimentos descritos, o que significa que o custo será relativamente menor.

Tabela 13 – Parâmetros da precipitação ácida da lignina kraft – segundo teste

Tempo de reação	5 minutos			15 minutos		
Média do pH inicial da solução	12,12	11,97	11,89	11,09	10,64	11,79
pH final da solução	2	4	6	2	4	6
Massa do licor negro (g)	30,54	30,54	30,54	30,54	30,54	30,54
Média da massa do sólido precipitado (g)	18,24 <sub>a,a</sub>	18,2 <sub>a,a</sub>	17,98 <sub>a,a</sub>	17,86 <sub>ab,a</sub>	18,85 <sub>a,a</sub>	15,74 <sub>b,a</sub>
Média do teor de cinzas do sólido precipitado (%)	33,11 <sub>a,ab</sub>	33,11 <sub>a,ab</sub>	33,56 <sub>a,ab</sub>	34,67 <sub>ab,ab</sub>	39,11 <sub>a,a</sub>	33,44 <sub>b,ab</sub>
Média do poder calorífico do sólido precipitado (J/g)	16379 <sub>a,a</sub>	15601 <sub>a,ab</sub>	15507 <sub>a,ab</sub>	14382 <sub>b,b</sub>	15043 <sub>ab,ab</sub>	15734 <sub>a,ab</sub>
Média do rendimento de lignina (%)	40,89 <sub>a,a</sub>	39,86 <sub>a,a</sub>	40,13 <sub>a,a</sub>	38,19 <sub>a,ab</sub>	37,49 <sub>ab,ab</sub>	34,25 <sub>b,b</sub>

\*letras escritas em preto são comparações apenas no tempo de 5 minutos, letras escritas em azul são comparações apenas no tempo de 15 minutos e letras escritas em vermelho são comparações entre todos os resultados independente do tempo.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES DA LIGNINA KRAFT POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na literatura foi encontrada descrições sobre as bandas na região do infravermelho para a lignina quando a mesma é caracterizada por FTIR. Estas bandas e suas características estão descritas na TAB. 14.



Tabela 14 – Bandas características da lignina

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Característica da banda</b>
3440 - 3375	Grupos hidroxílicos (estiramento O-H)
3000	C-H aromático
2936 - 2850	C-H alifático
1720 - 1700	C=O não conjugada (carbonila)
1675 - 1660	C=O conjugada
1603 - 1514	C=C vibrações do anel aromático
1470 - 1460	C-H de grupos metílicos
1430 - 1415	C-C de anéis aromáticos
1270	C-O de anéis guaiacílicos
1140	C-O de álcoois secundários
1060 - 1030	Alongamento C-O do grupo metoxil
865 - 815	C-H aromáticos

Fonte: Adaptado de SALIBA et al., 2001; DE OLIVEIRA, 2014; WANG et al., 2014; CHEN et al., 2015.

De acordo com as citações da literatura, os elementos mais prováveis a aparecem num espectro de infravermelho de uma lignina, foram encontrados nas análises das ligninas obtidas neste trabalho. Tais como: os grupos O-H que estão presentes na região de 3440 a 3375 cm<sup>-1</sup>, C=C referente às vibrações do anel aromático presente na região de 1603 a 1514 cm<sup>-1</sup>. A ligação C-C de anéis aromáticos presentes na região de 1430 a 1415 cm<sup>-1</sup> aparecem nos espectros, porém em picos bem pequenos, o que indica que pode ter ocorrido uma degradação, pois o mesmo aconteceu com a banda do núcleo aromático próxima a 1421 cm<sup>-1</sup>, como citado por Abreu (1997). Todas estas características foram notadas em todos os espectros analisados, independente do tempo de reação e do pH (FIG. 22, FIG. 23, FIG. 24 e FIG. 25).

Todos os espectros também apresentaram bandas na região de 2952 a 2949 cm<sup>-1</sup>, que são referentes à NaCl como citado por Santos (2014).

Figura 22 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 15 minutos – primeiro teste

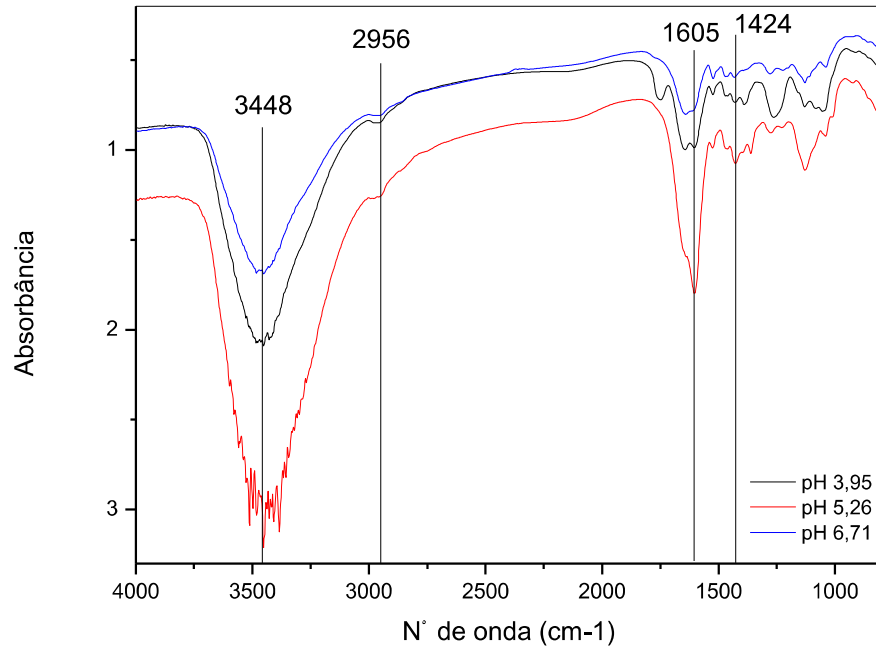


Figura 23 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 48 horas – primeiro teste

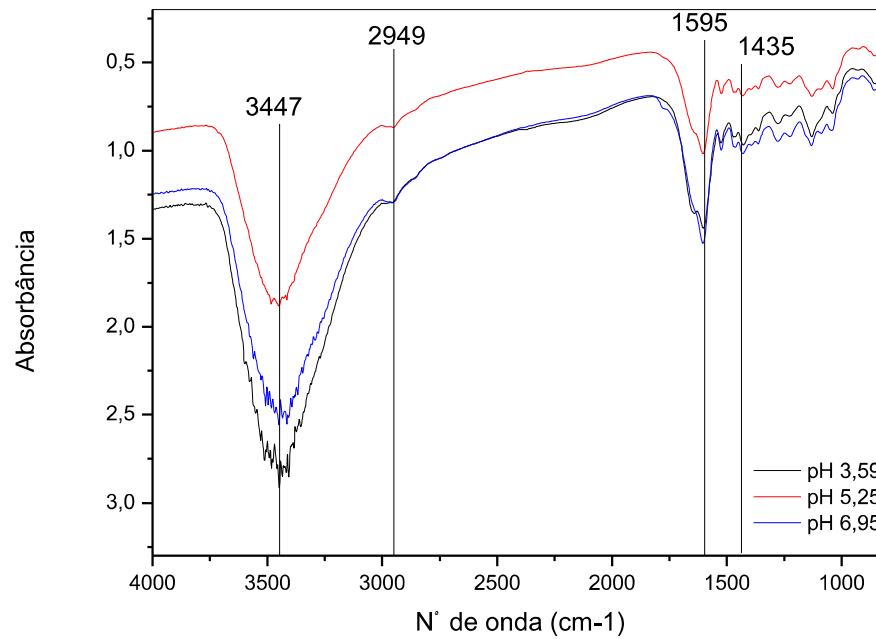


Figura 24 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 5 minutos – segundo teste

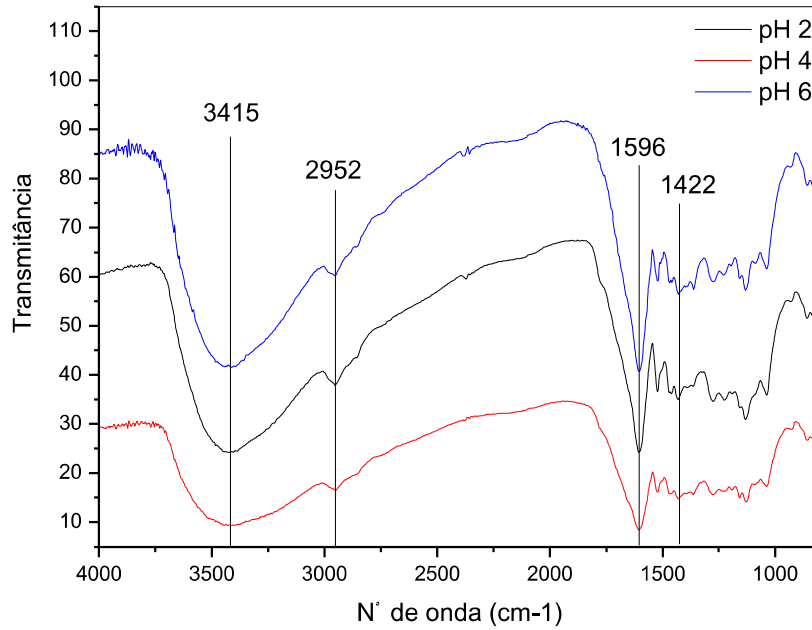
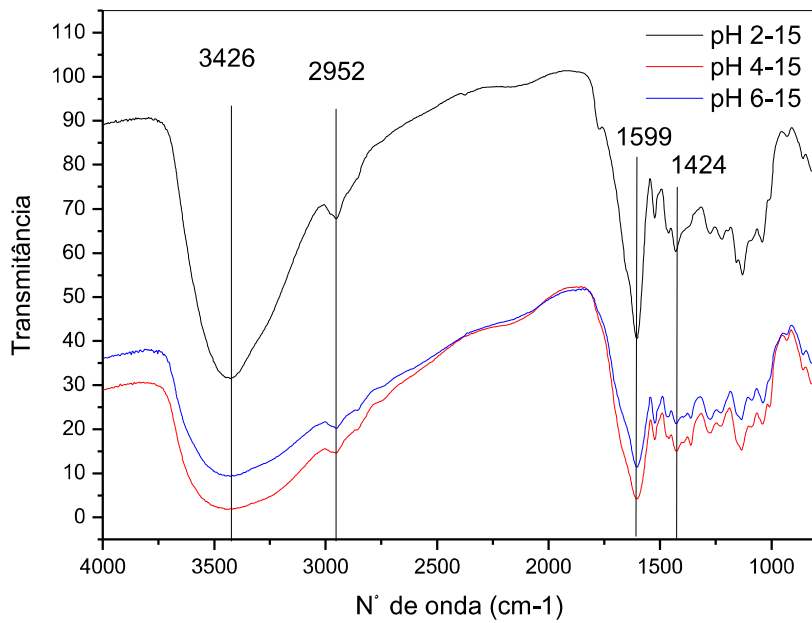
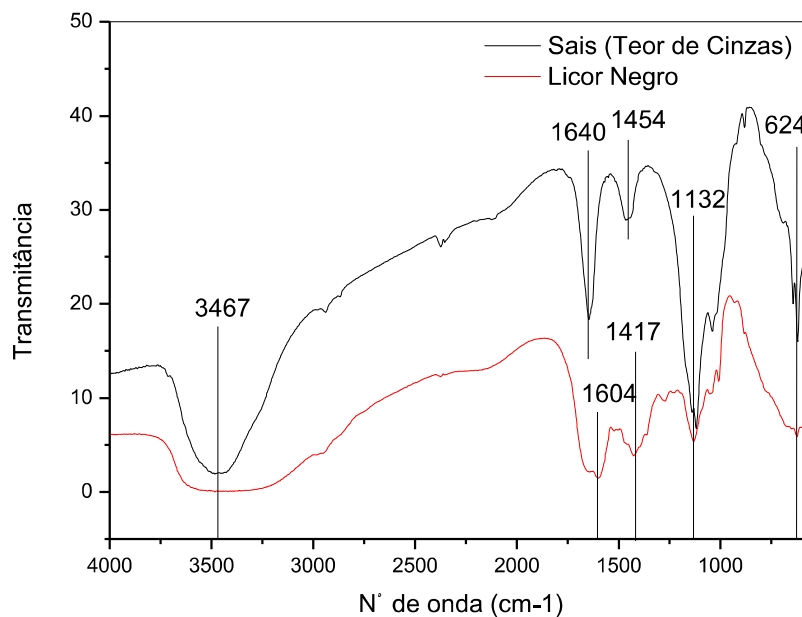


Figura 25 – Espectro de FTIR das ligninas precipitadas em 15 minutos – segundo teste



A banda na região de  $3467\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento O-H, e aparece no espectro tanto do licor negro como dos sais gerados na análise de teor de cinzas (FIG. 26).

Figura 26 – Espectro de FTIR do licor negro e dos sais gerados na análise de teor de cinzas



Para o licor negro a banda na região de  $1604\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação C=C da vibração do anel aromático ou a ligação C-O do alongamento de carboxilato na forma de sal ou de éster. A banda na região de  $1417\text{ cm}^{-1}$  também é atribuída ao anel aromático presente na estrutura da lignina. A banda  $1132\text{ cm}^{-1}$ , encontrada nos espectros do licor negro e do resíduo da análise do teor de cinzas, fica próxima a região de  $1140\text{ cm}^{-1}$ , que na literatura esta associada à deformação entre as ligações de hidrogênio com carbono aromático, estas ligações são típicas de unidades de guaiacil, e são mais encontradas em ligninas de coníferas, que é o caso deste trabalho, onde o licor negro é proveniente do processo Kraft com *Pinus taeda*. Já a região próxima a  $624\text{ cm}^{-1}$  é associada ao enxofre, esta banda apareceu no espectro do licor negro e dos sais residuais da análise do teor de cinzas, o que também era esperado, pois é um dos elementos relativos ao processo Kraft e também apareceu no gráfico dos elementos químicos presentes na composição do

sal residual da análise de teor de cinzas. A banda de 1640  $\text{cm}^{-1}$  encontrada somente no espectro do sal e a banda na região de 1454  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às ligações O-H (ANDRADE, 2010; CHEN et al., 2015).

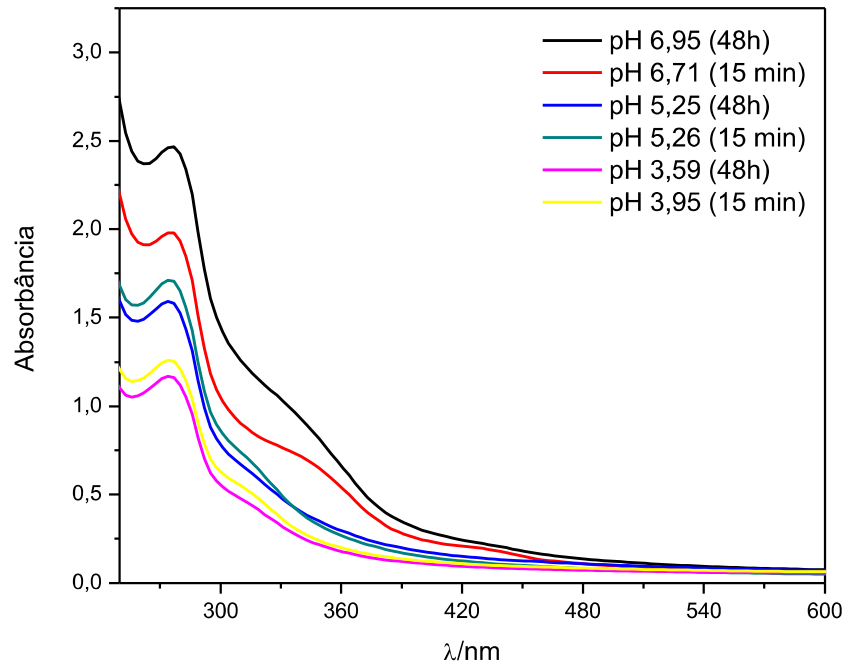
Porém vale ressaltar que as interpretações das bandas em espectros de FTIR são complexas, principalmente para materiais que contém vários compostos, neste caso as cinzas. As bandas não têm somente uma interpretação com um único grupo funcional, a mesma pode pertencer a vários grupos distintos. Bandas que aparecem no espectro de FTIR acima de 2000  $\text{cm}^{-1}$  são correspondentes unicamente a presença de umidade na amostra analisada, portanto não requer interesse de interpretação. A umidade presente nas cinzas analisadas pode ser atribuída à exposição do material à umidade do ar (SALGUEIRO, 2014).

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILTRADOS POR ESPECTOFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Os filtrados após as precipitações foram analisados por UV-Vis como mostrado na FIG. 27 (primeiro teste) e FIG. 28 (segundo teste).

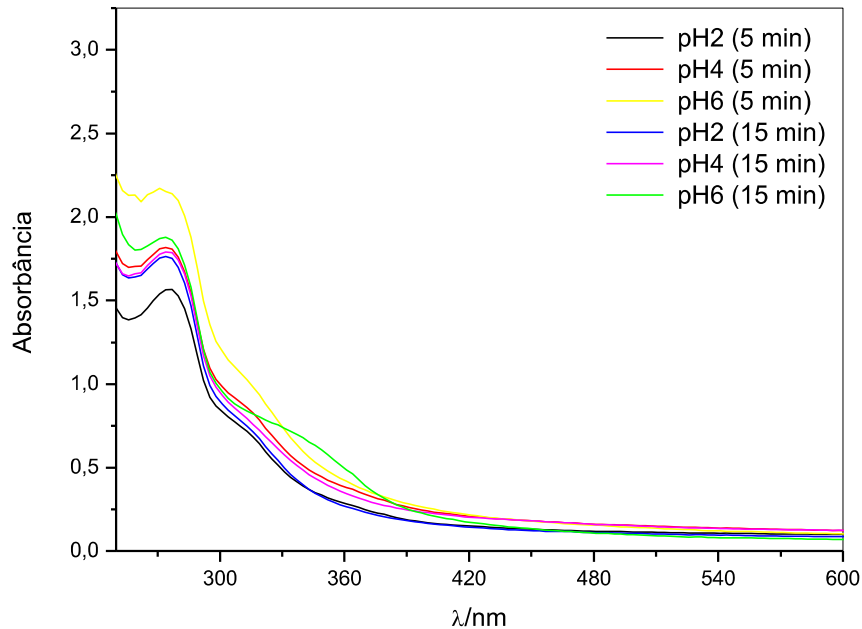
A FIG. 27 mostra que existe uma grande dependência da concentração de lignina em solução em função do pH e do tempo de exposição com o meio ácido. Considerando-se ambos os tempos de 15 minutos ou 48 horas, fica evidente que valores de pH mais ácidos levaram a uma menor presença de fragmentos de lignina em solução. Este fato está provavelmente relacionado com o aumento de reações de condensação de fragmentos de lignina em pH mais ácido e conseqüentemente aumento da insolubilidade devido à recombinação desses fragmentos que se tornam insolúveis após as reações de condensação. De forma adicional, valores de pH menos ácidos e tempos superiores de 48 horas levaram a um aumento da solubilização da lignina, provavelmente devido à presença de fragmentos solúveis e de menor massa molar em valores de pH próximo a neutralidade. Deve-se destacar que a presença de grupos fenólicos na lignina torna os fragmentos solúveis em pH acima da neutralidade, visto que os grupos fenólicos são ionizados.

Figura 27 – Espectro de UV-Vis das soluções coletadas após filtração das ligninas Kraft precipitadas em 15 minutos e 48 horas em diferentes valores de pH – primeiro teste



Comparando os espectros de UV-Vis das soluções do primeiro teste (FIG. 27) com as do segundo teste (FIG. 28), não houve tanta diferença. Para ambos os casos, os resultados referentes ao pH 6, foram os que resultaram em mais lignina solúvel. Isto já era esperado, pois quando o pH é menos ácido, pode haver a ionização dos grupos OH fenólicos, que resultam em grupos fenolato solúveis. E para pH 2 e pH 3 (mais ácidos), em ambos os testes, resultou em menos lignina solúvel.

Figura 28 – Espectro de UV-Vis das soluções coletadas após filtração das ligninas Kraft precipitadas em 5 minutos e 15 minutos em pHs 2, 4 e 6 – segundo teste



Além do estudo da presença de fragmentos solúveis de lignina nas soluções filtradas após a precipitação (FIG. 27 e FIG. 28), a concentração de glicose também foi determinada nessas soluções filtradas. Para o cálculo das concentrações de glicose, foi empregada a curva de calibração descrita na FIG. 45 (ver página 75). Os resultados dessas análises encontram-se na TAB. 15, para o primeiro teste de precipitação e TAB. 16 para o segundo teste de precipitação. Como as soluções foram diluídas 200 vezes para a determinação das absorbâncias nos ensaios de UV/Vis, utilizou-se esse fator para correção das concentrações.

Tabela 15 - Análise de glicose das soluções filtradas - primeiro teste

<b>Tempo de Reação</b>	<b>15 minutos</b>			<b>48 horas</b>		
pH final da solução	3,95	5,26	6,71	3,59	5,25	6,95
Absorbância da glicose por UV-Vis (200 a 700 cm <sup>-1</sup> )	0,196	0,195	0,197	0,189	0,208	0,214
Valores de concentração (mg/L) de glicose com base na equação: $y = (0,0032x + 0,029) \times 200$	32,86	33,03	32,69	34,07	30,96	30,09

Uma análise do primeiro teste (TAB. 15) mostra que os valores de absorbância e, da mesma forma, os valores de concentração de glicose em solução foram independentes do pH e do tempo de exposição do filtrado em condições ácidas. A solubilização da glicose é, portanto, muito diferenciado em relação à solubilização da lignina em diferentes condições de pH e tempo. Por não apresentar grupos ionizáveis, como no caso dos grupos fenólicos típicos da lignina, a glicose praticamente não tem sua solubilidade alterada quando os valores de pH e tempo são alterados. Estas características também foram observadas para os resultados do segundo teste (TAB. 16). Finalmente, a presença de glicose nas soluções indica que a lignina kraft industrial é uma mistura complexa contendo fragmentos de lignina de diferentes massas molares, compostos inorgânicos de diferentes composições e unidades de açúcares provenientes da degradação parcial da celulose e das hemiceluloses (SANTOS et al., 2014).



Tabela 16 - Análise de glicose das soluções filtradas - segundo teste

Tempo de Reação	5 minutos			15 minutos		
	2	4	6	2	4	6
pH final da solução						
Absorbância da glicose por UV-Vis (200 a 700 cm <sup>-1</sup> )	0,233	0,270	0,278	0,267	0,268	0,261
Valores de concentração (mg/L) de glicose com base na equação: $y = (0,0032x + 0,029) \times 200$	27,64	23,85	23,16	24,12	24,03	24,67

Comparando os resultados da TAB. 15 com o da TAB. 16 vemos que a concentração de glicose diminui no segundo teste de precipitação. Provavelmente a adição do ácido clorídrico, seja aos poucos ou uma quantidade de uma vez, pode provocar alguma diferença na solubilização dos açúcares. No primeiro caso o ácido foi adicionado de uma vez, o que fez a lignina precipitar rapidamente e levar com ela parte dos açúcares. Pois dessa forma, quando adicionamos ácido de uma só vez, ocorre a precipitação imediata da lignina e parte dos açúcares também. No segundo teste foi adicionada uma quantidade de ácido, porém para chegar ao pH desejado, o ácido foi sendo colocado aos poucos, o que consequentemente fez com que a lignina precipitasse gradativamente e provavelmente parte dos açúcares ficaram solúveis, o que justificaria os resultados do segundo teste terem diminuído em relação ao primeiro teste.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÕES DAS LIGNINAS PRECIPITADAS, DO RESÍDUO DE TEOR DE CINZAS E DO RESÍDUO DO PODER CALORÍFICO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV juntamente com EDS)

O MEV é uma técnica importante para observar as características físicas dos materiais analisados, e juntamente com o detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) podem-se observar também os elementos presentes na composição química. Mas estes elementos que são determinados pelo EDS são referentes somente a uma região analisada. As imagens foram feitas apenas para as ligninas do segundo teste de precipitação e suas respectivas análises de teor de cinzas e poder calorífico.

Todas as imagens de MEV das ligninas foram feitas com um aumento de 100 vezes.

Todas as imagens das ligninas (FIG. 29 a FIG. 34) referentes ao segundo teste são semelhantes, apenas consegue-se ver uma diferença no tamanho da partícula. Comparando todas as imagens obtidas das ligninas precipitadas analisadas pelo MEV com os valores dos teores de cinzas das mesmas, como se esperava, pode-se comprovar a presença de partículas de sais.

Figura 29 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 2 em tempo de reação de 5 minutos

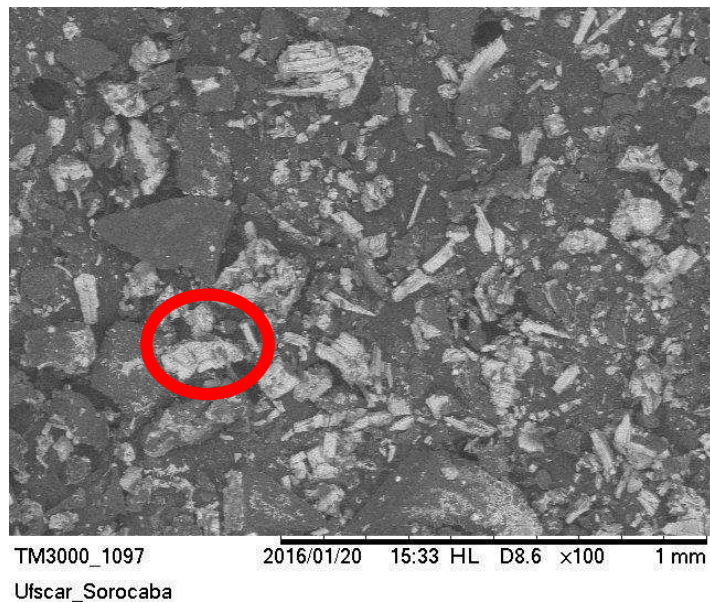


Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 4 em tempo de reação de 5 minutos

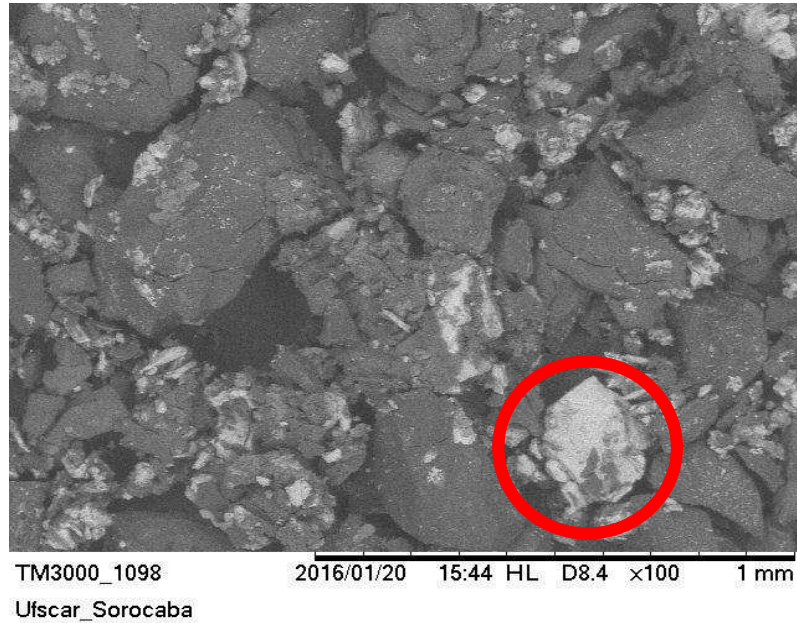


Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 6 em tempo de reação de 5 minutos

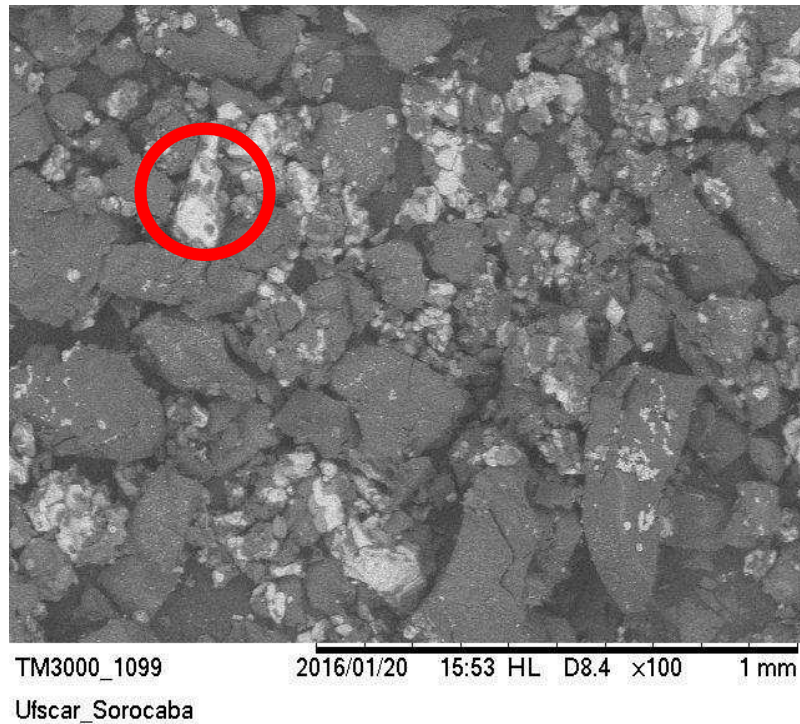


Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 2 em tempo de reação de 15 minutos

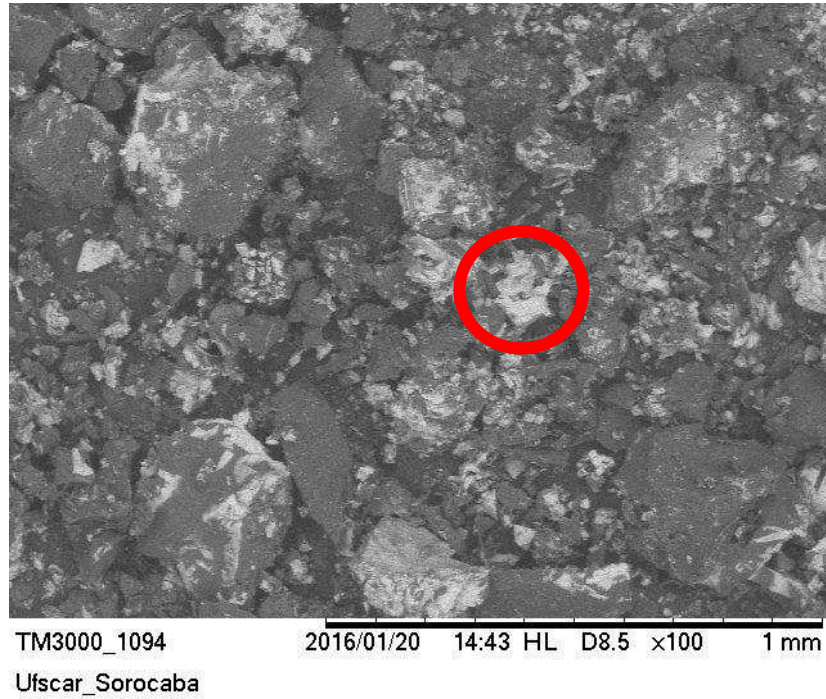


Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 4 em tempo de reação de 15 minutos

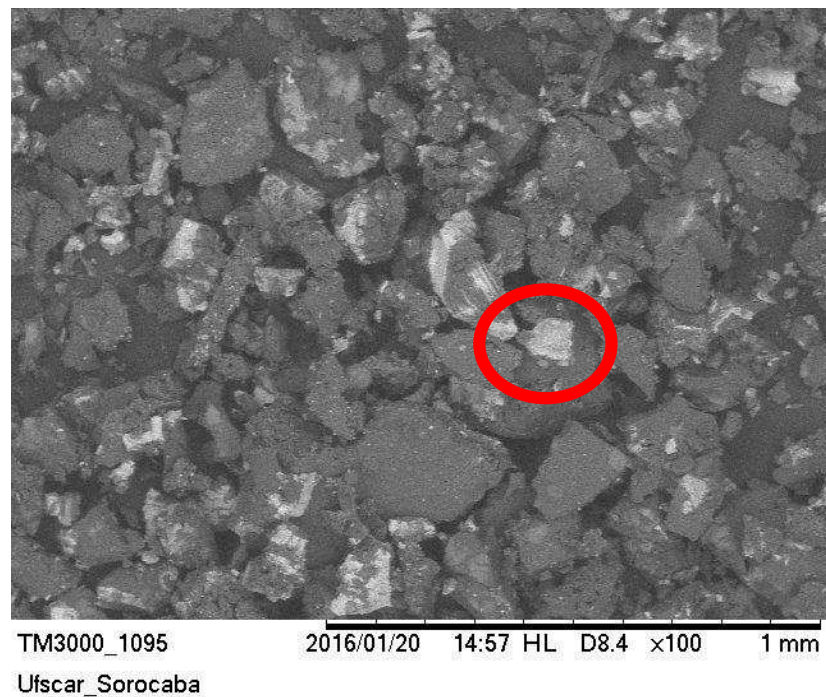
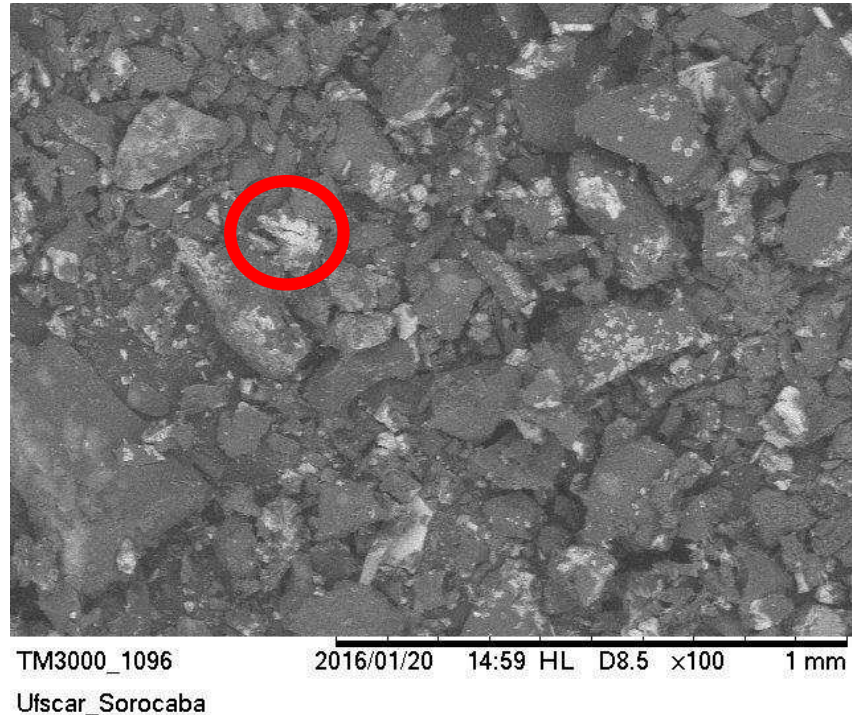


Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da lignina precipita em pH 6 em tempo de reação de 15 minutos



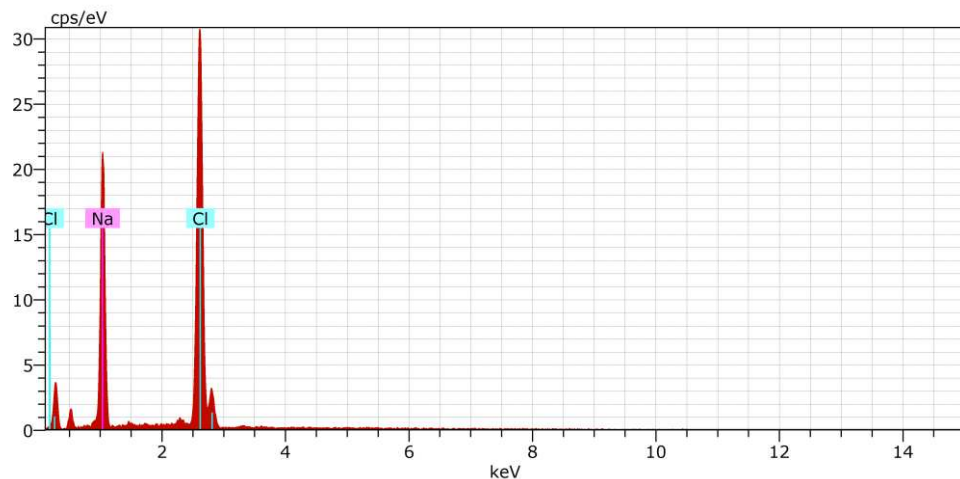
Os sais são caracterizados pelas manchas brancas presentes em todas as imagens (em destaque nas FIG). E para comprovar que realmente estas manchas brancas são sais (FIG. 35), foi realizado uma imagem com um aumento de 800 vezes usando também o detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) para verificar a sua composição (FIG. 36). Verificando-se o gráfico gerado da composição química do sal presente na lignina, foi comprovado que realmente estas manchas brancas são características dos sais, pois sua composição é de Na (sódio) e Cl (cloro).

Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura do sal presente na lignina



\*Sal presente na lignina precipitada em pH 2 em tempo de reação de 5 minutos.

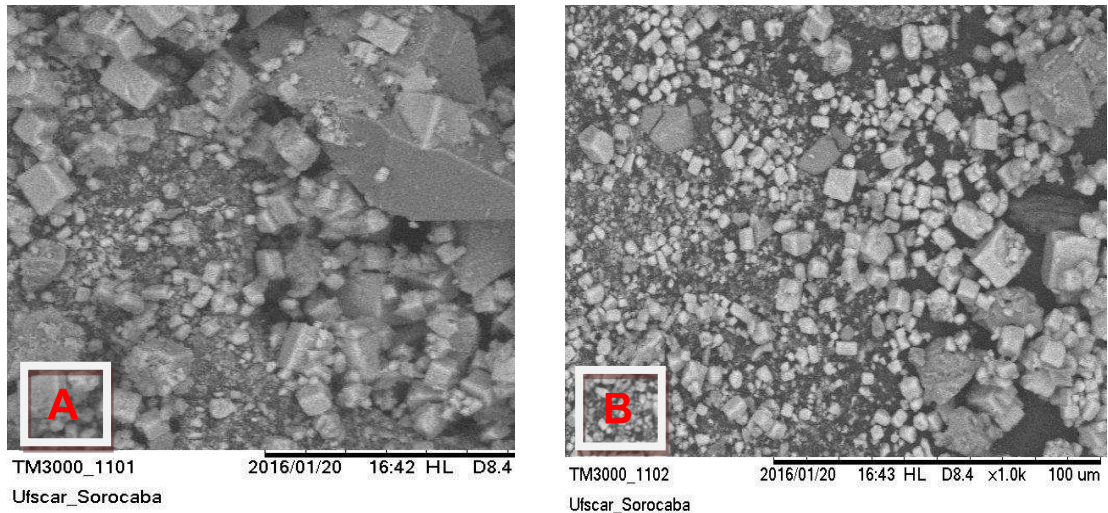
Figura 36 – Composição química do sal presente na lignina



Foi realizado MEV juntamente com EDS no resíduo do poder calorífico (FIG. 37). Todas as imagens feitas são semelhantes, foram aumentadas 1000 vezes, e todos os elementos presentes na composição química são iguais. Devido a isso, foram escolhidas duas imagens, apenas para um comparativo físico, onde se observa que o tamanho das partículas desse resíduo é bem variado. A FIGURA 38

mostra a composição química destes resíduos e quais elementos foram encontrados.

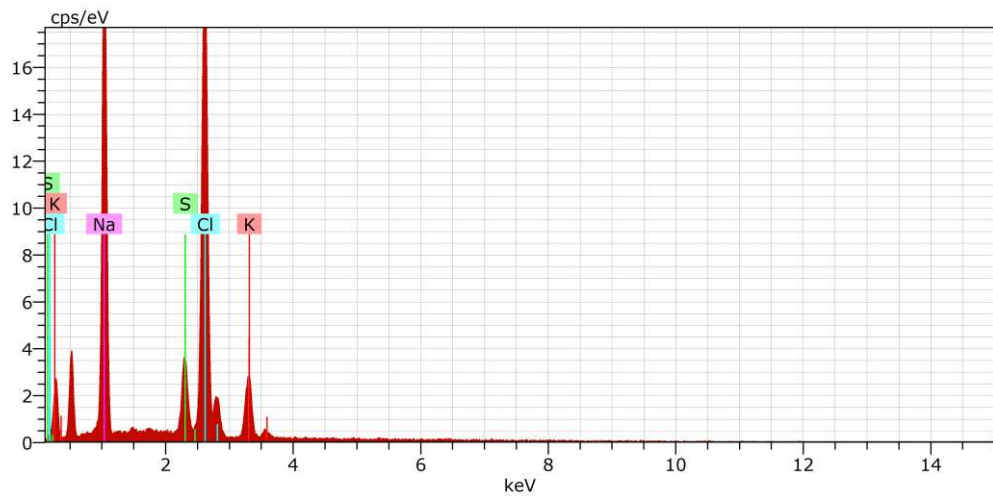
Figura 37 – Microscopia eletrônica de varredura do resíduo gerado na análise de poder calorífico



\*Figura A: resíduo do poder calorífico do pH 4 em tempo de reação de 15 minutos. Figura B: resíduo do poder calorífico do pH 6 em tempo de reação de 5 minutos.

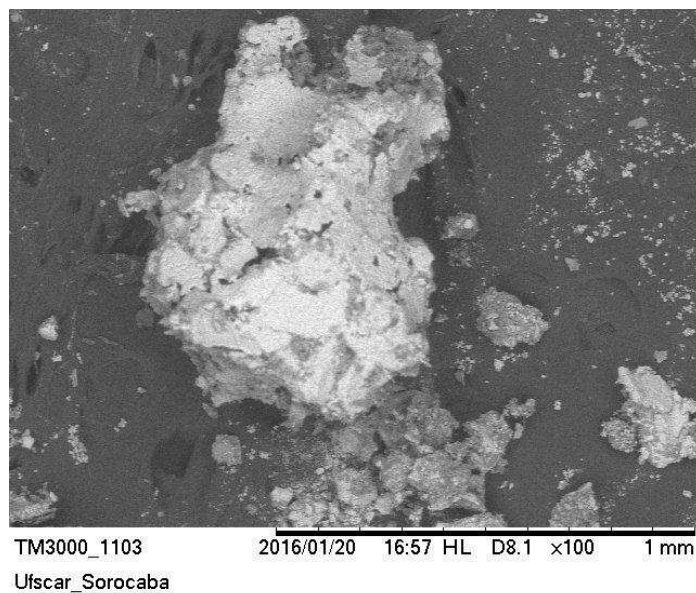
No gráfico de composição química do resíduo do poder calorífico (FIG. 38) pode-se observar a presença de sódio (Na), cloro (Cl), enxofre (S) e potássio (K), que são elementos característicos do licor negro e relativos ao processo de polpação (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2006).

Figura 38 – Composição química do resíduo gerado na análise de poder calorífico



Na imagem de MEV do resíduo do teor de cinzas (FIG. 39) que foi aumentada em 100 vezes, pode-se observar a coloração branca característica de um sal, que é um resíduo inorgânico, característico do resíduo da análise do teor de cinzas realizado nas amostras de lignina.

Figura 39 – Microscopia eletrônica de varredura do resíduo gerado na análise de teor de cinzas

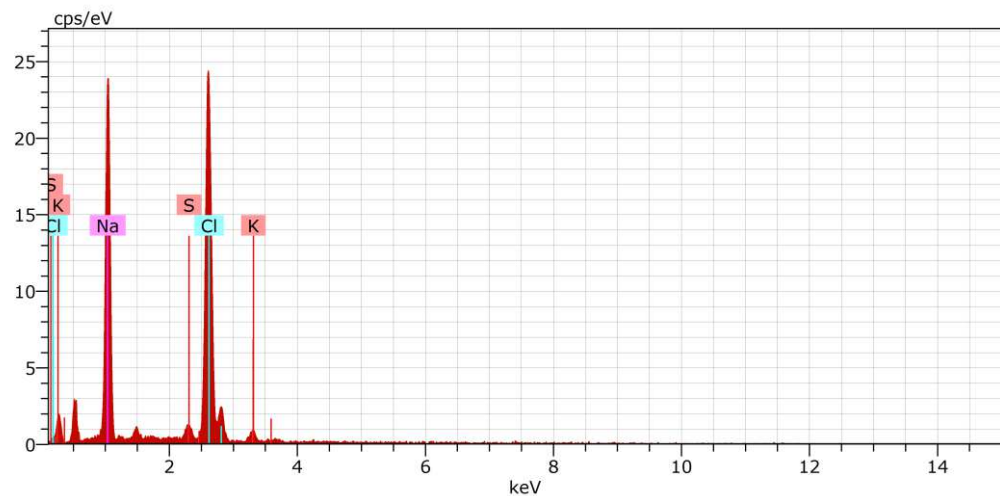


\*Resíduo da análise de teor de cinzas da lignina precipitada em pH 2 com tempo de reação de 15 minutos.



No gráfico de composição química do resíduo do teor de cinzas (FIG. 40) pode-se observar a presença de sódio (Na), cloro (Cl), enxofre (S) e potássio (K), que também foram detectados na composição do resíduo do poder calorífico. Todos esses elementos são característicos do licor negro e relativos ao processo de polpação (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2006).

Figura 40 – Composição química do resíduo gerado na análise de teor de cinzas



Os gráficos dos elementos químicos que fazem parte da composição das ligninas precipitadas foram analisados de acordo com a literatura. Na qual também descreve a porcentagem de cada elemento dentro desta composição (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2006). Os dados coletados foram dispostos na TAB. 17. Com base nas porcentagens descritas para cada elemento de cada lignina precipitada analisada, foram calculados os teores (%) de cada um desses elementos em cima do teor de inorgânicos de cada lignina, ou seja, o teor de cada elemento (%) é dividido pelo teor de inorgânico (%) da lignina correspondente.

Tabela 17 – Elementos encontrados na composição química das ligninas precipitadas

Parâmetros da precipitação	Sódio (Na)	Cloro (Cl)	Enxofre (S)	Potássio (k)	Alumínio (Al)
	17 a 25 (%)	0,2 a 2 (%)	3 a 7 (%)	0,1 a 2 (%)	~ 50 ppm
pH 2 - 5 minutos	-	-	-	-	Elemento não processável encontrado no licor negro
pH 4 - 5 minutos	17,38	8,08	5,26	1,31	
pH 6 - 5 minutos	14,92	11,74	3,68	0,84	
pH 2 - 15 minutos	17,64	17,37	1,70	0,87	
pH 4 - 15 minutos	17,48	15,60	4,42	1,52	
pH 6 - 15 minutos	14,00	14,73	3,74	0,90	

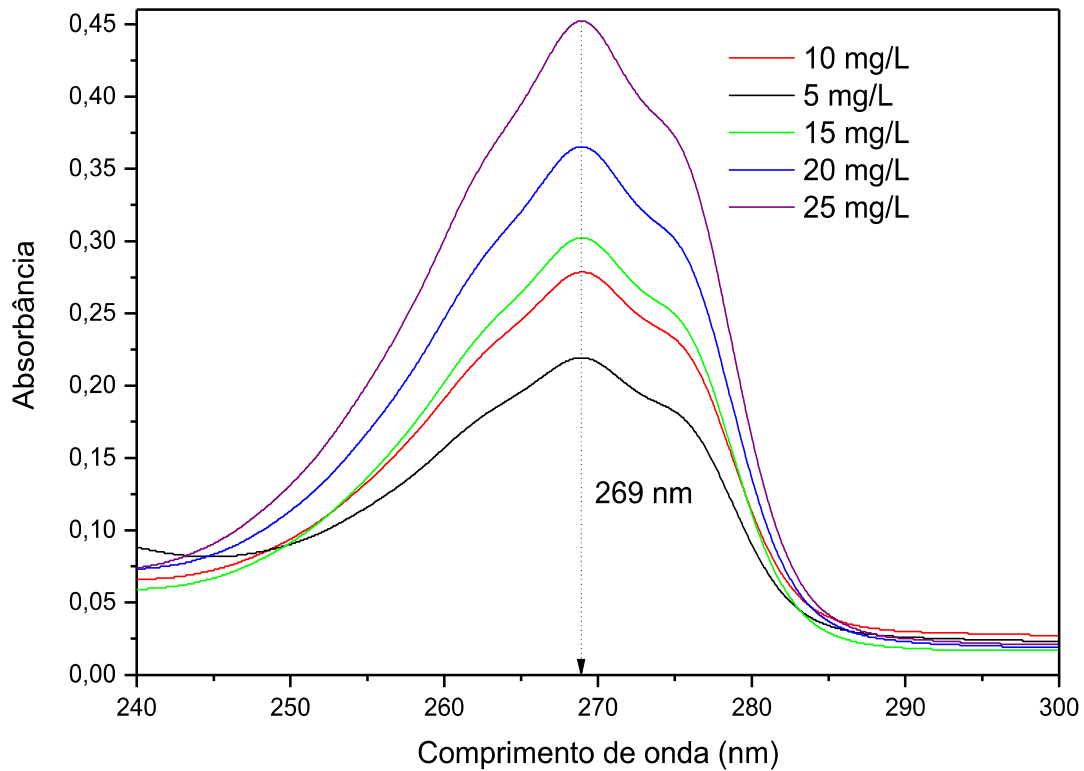
O teor de sódio (Na) para pH 2 com tempo de 5 minutos e para pH 2 e 4 com tempo de 15 minutos ficaram dentro do descrito pela literatura, porém este teor para pH 6 tanto em tempo de 5 minutos como em tempo de 15 minutos ficaram abaixo. Para o teor de cloro (Cl), todos os valores ficaram muito acima do descrito na literatura, possivelmente estes valores tenham excedido devido a resíduos de HCl (ácido clorídrico) usado no processo de precipitação. Em relação ao teor de enxofre (S), apenas no pH 2 com tempo de minutos o valor ficou abaixo do citado. Já em relação ao teor de potássio (K), todos os valores ficaram dentro da faixa de porcentagem. O alumínio (Al) apareceu apenas na lignina precipitada em pH 2 com tempo de 15 minutos e em uma quantidade muito pequena (1%), por isso não foi realizado nenhum cálculo para determinar o teor para o alumínio presente nesta lignina (CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2006).

#### 5.5 ESTUDOS DE SEPARAÇÃO POR FRACIONAMENTO DA SOLUÇÃO DE FENOL E GLICOSE

Usando a Eq. 4, como descrito nos materiais e métodos, o hidrogel utilizado estava com 1000% de intumescimento.

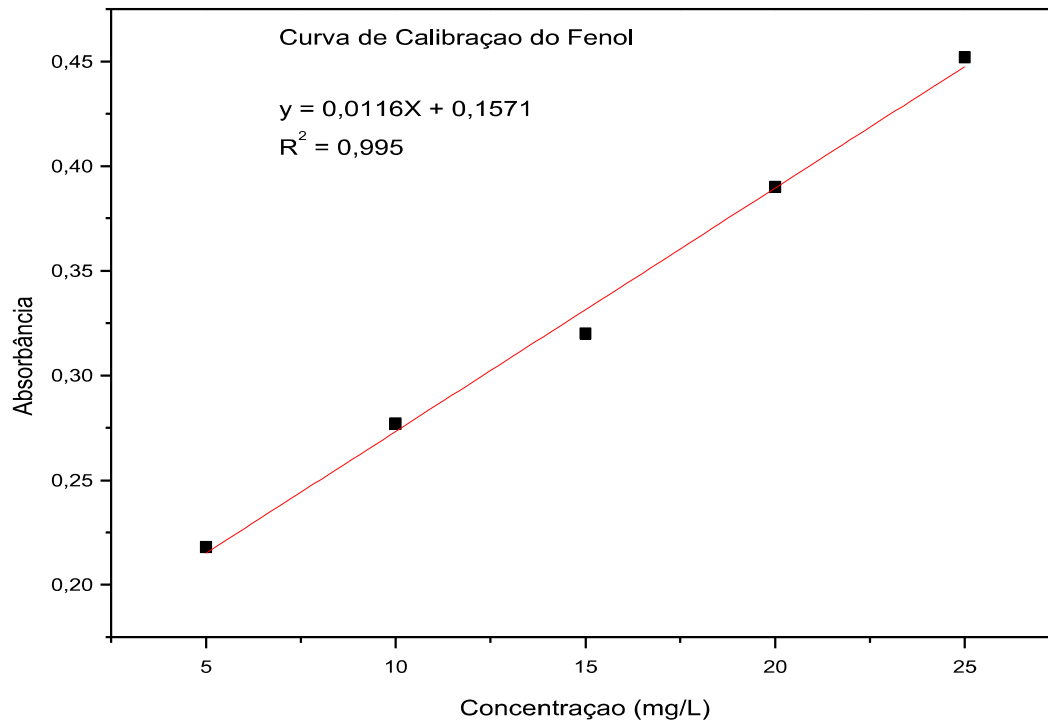
A FIG. 41 mostra os espectros de UV/Vis para os padrões de fenol. A curva de calibração (FIG. 42) foi construída a partir da absorbância máxima obtida por cada solução.

Figura 41 - Espectro de absorção das soluções padrões de fenol



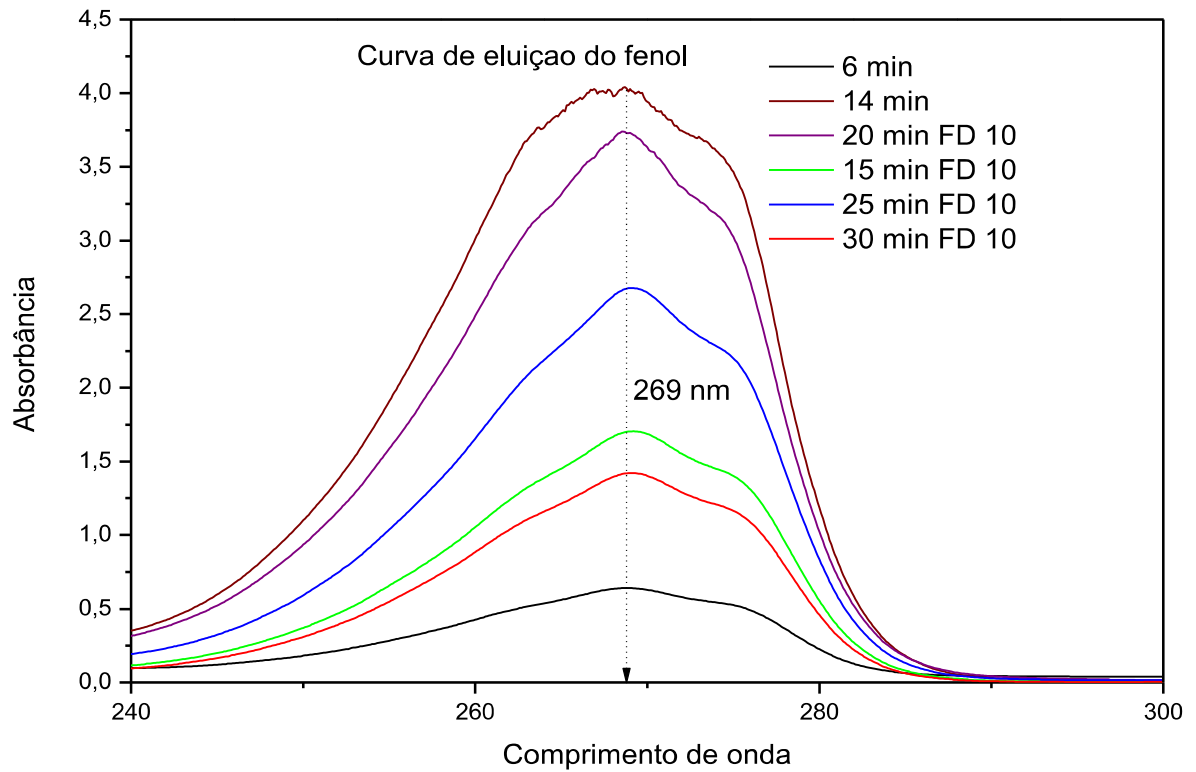
Um ótimo fator de correlação foi obtido para a curva de calibração como mostrado na FIG. 42. Esse resultado mostra a confiabilidade das medidas realizadas.

Figura 42 - Curva de calibração do fenol



A FIG. 43 mostra a eluição do fenol durante o primeiro processo de separação cromatográfico. Devido a sua estrutura aromática, o fenol absorve fortemente na região de  $270\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, como podemos ver em algumas literaturas (LOPES; MONTAGNOLLI; BIDOIA, 2011; SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2009). Como pode ser visto na FIGURA 43, o fenol começa a aparecer nas amostras eluídas a partir de 6 minutos e termina sua eluição por volta de 30 minutos. Um máximo de absorção foi obtido com 14 minutos de eluição.

Figura 43 - Curva de eluição do fenol – primeiro teste



(observação: FD 10 => Fator de diluição = 10)

A FIG. 44 mostra os espectros de UV/Vis para os padrões de glicose. A curva de calibração (FIG.45) foi construída a partir da absorbância máxima obtida por cada solução. O fator de correlação obtido para a curva de calibração da glicose foi excelente, tendo assim uma boa confiabilidade nas medidas realizadas.

Figura 44 - Espectro de absorção das soluções padrões de glicose

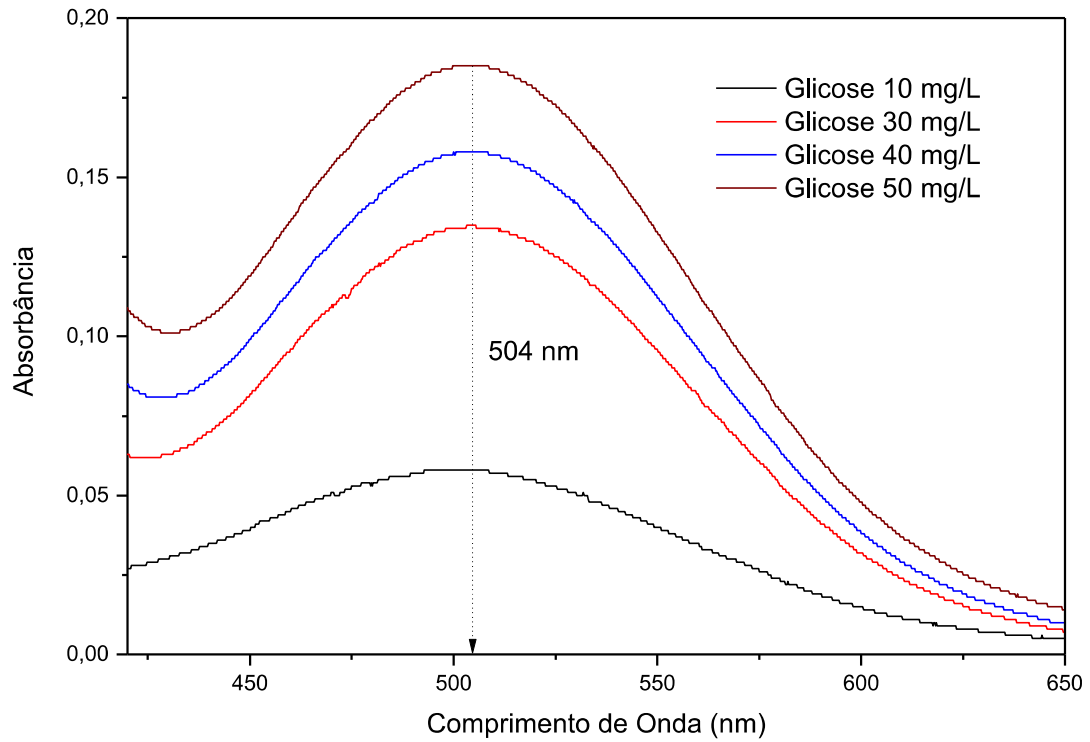
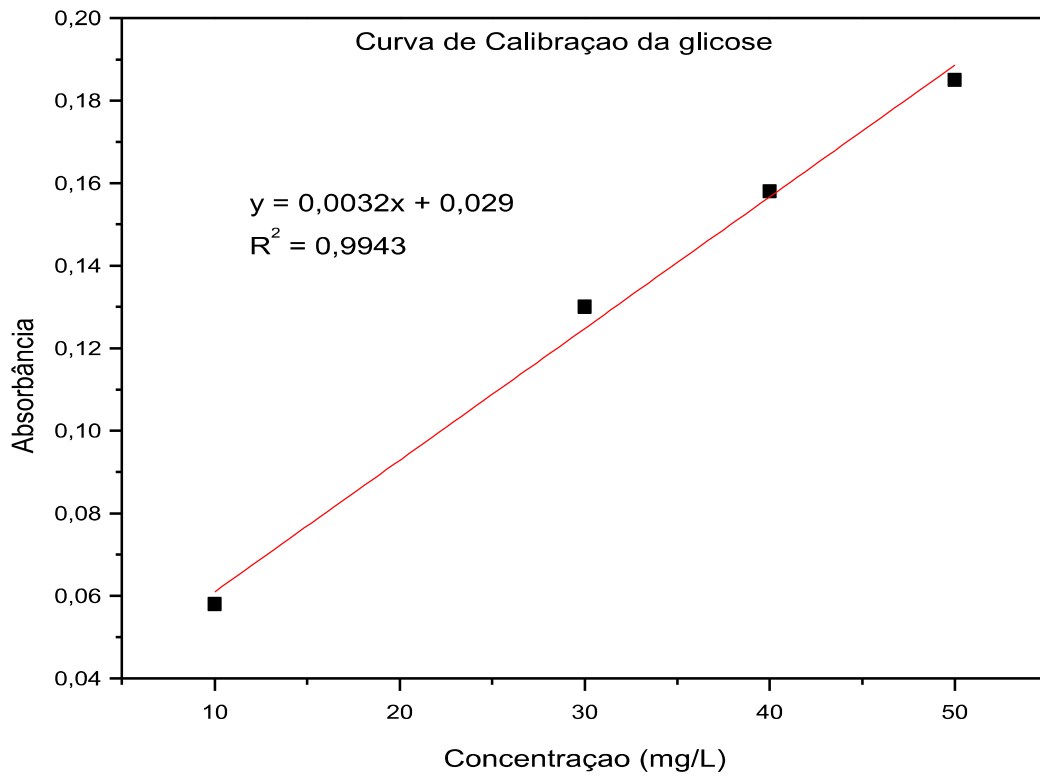
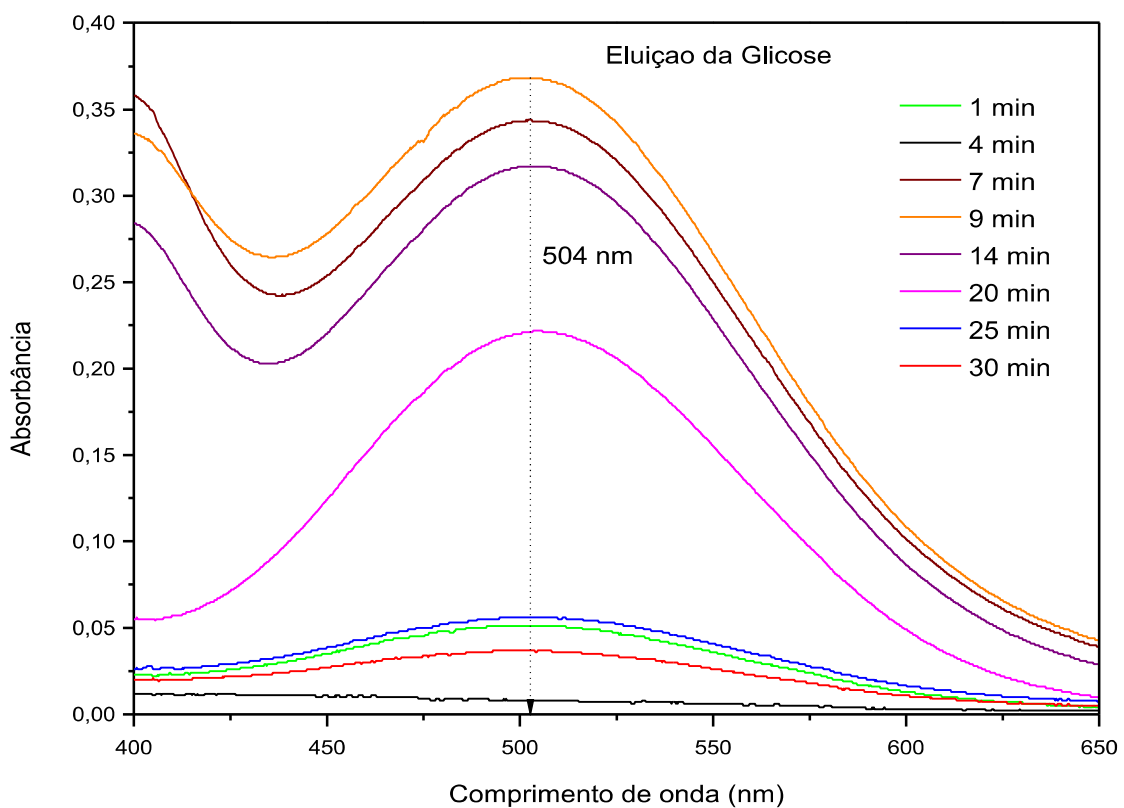


Figura 45 - Curva de calibração da glicose



A FIG. 46 mostra a eluição da glicose durante o primeiro processo de separação cromatográfico. Como pode ser visto, a glicose começa a aparecer nas amostras eluídas a partir de 7 minutos e termina sua eluição por volta de 25 minutos. Um máximo de absorção foi obtido com 9 minutos de eluição. No manual do reagente usado para analisar a glicose descreve que a leitura de espectrofotometria é na região de  $505 \text{ cm}^{-1}$  (podendo ter uma variação entre  $490 \text{ cm}^{-1}$  e  $510 \text{ cm}^{-1}$ ).

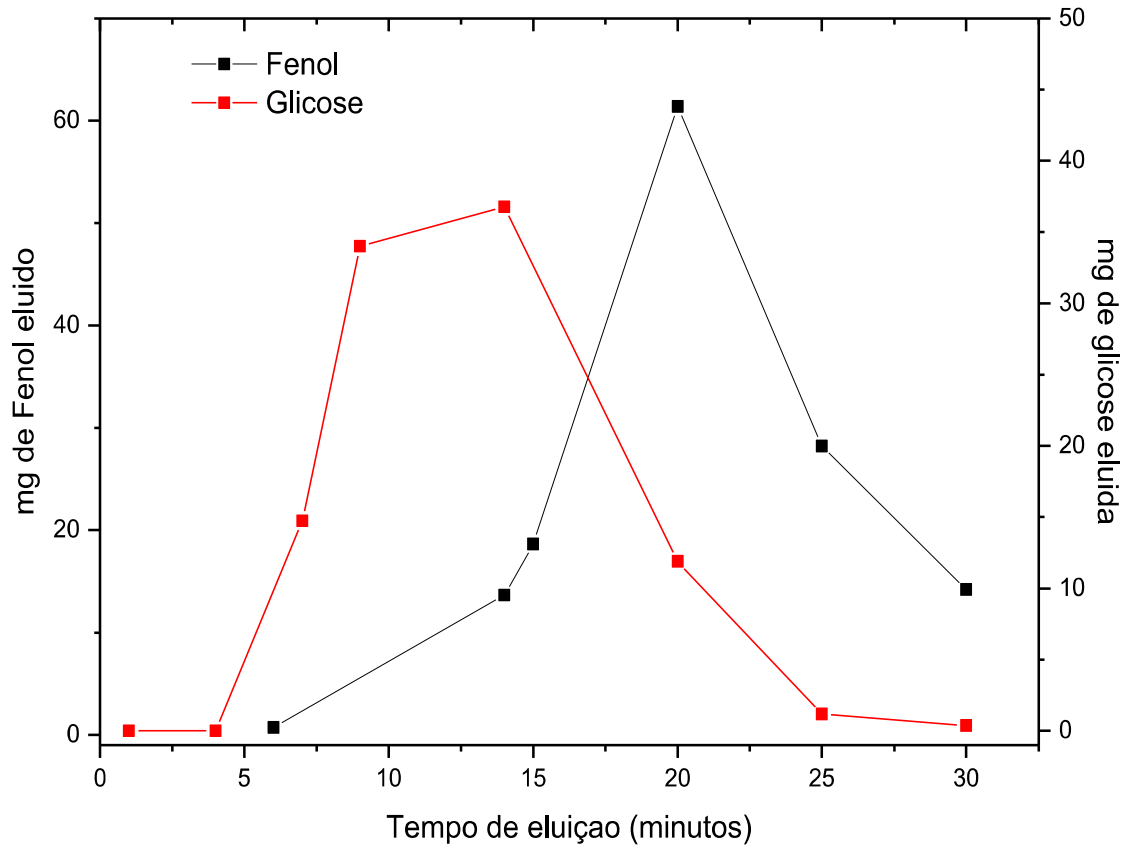
Figura 46 - Curva de eluição da glicose – primeiro teste



É possível verificar na FIG. 47 que o fenol e a glicose apresentam separação apenas parcial. Os parâmetros empregados no processo de separação foram alterados a fim de se promover uma melhora na separação dos dois componentes. Essa nova análise mais refinada é apresentada na FIG. 48.

Na primeira eluição (FIG. 47), não se conhecia o comportamento do hidrogel frente ao processo de separação, e foram obtidos os resultados acima. Observa-se que ocorre uma sobreposição nas curvas de eluição do fenol e da glicose, mas até esse momento ficou evidenciado que a fase estacionária, ou seja, o hidrogel é capaz de separar a mistura de fenol e glicose, mesmo que parcialmente.

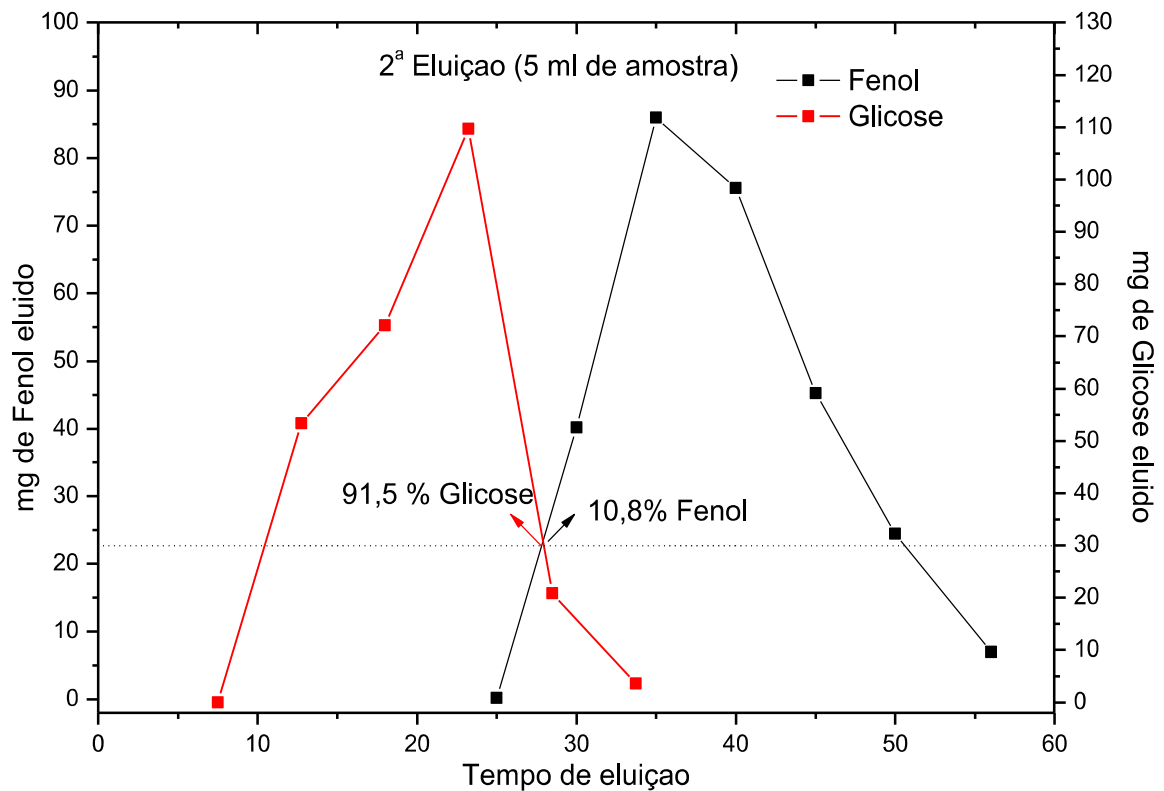
Figura 47 - Comparação dos tempos de eluição do fenol e da glicose - primeiro teste



Na segunda eluição (FIG.48), foram realizadas algumas mudanças para refinar a eluição e melhorar a eficiência do processo de separação. Foi usado 5 ml de solução com 5% de fenol e 5% de glicose (% m/v), as frações foram coletadas a cada 5 minutos em um período de 55 minutos, o que implica na redução do volume da amostra. Essas alterações mostraram que a separação dos dois componentes foi mais eficiente, visto que pode ser notada uma separação quase total dos picos de eluição do fenol e da glicose. Na sobreposição das curvas de eluição do fenol e da glicose, é possível ver no gráfico que ocorreu sobreposição apenas após 91,5% da eluição da glicose e 10,8% de fenol, ou seja, a separação de fenol e glicose ocorreu em mais de 90%. Os resultados mostram que o hidrogel como fase estacionária é capaz de separar a mistura de fenol e glicose.



Figura 48 - Comparação dos tempos de eluição do fenol e da glicose - segundo teste



O resultado apresentado na FIG. 48 mostra claramente que a coluna foi eficiente na separação dos componentes glicose e fenol. De forma adicional, esse desempenho da coluna cromatográfica abre uma enorme expectativa para a separação de fragmentos de lignina e açúcares, presentes em soluções geradas em processos de hidrólise de polissacarídeos, normalmente empregadas nos processos de geração de etanol de segunda geração. Conhecidamente a presença de unidades fenólicas de lignina atrapalha a fermentação dos açúcares, diminuindo o rendimento do processo de geração do etanol. Nas próximas etapas do trabalho devem ser testadas soluções reais, envolvendo filtrados do processo de hidrólise de fibras celulósicas, a fim de se verificar a separação das misturas complexas contendo diferentes fragmentos de lignina e açúcares com diferentes estruturas.

## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se que para o primeiro teste o melhor rendimento, 31,07% de lignina precipitada, foi obtido em pH menos ácido e em tempo de 15 minutos. Esse

resultado é importante, pois se pensando em uma escala produtiva, seriam necessárias menores quantidades de ácido e tempos mais curtos, o que é interessante do ponto de vista industrial e, sobretudo em relação ao custo/benefício do processo. Devem ser evitados tempos altos e pHs muito ácidos nos parâmetros de precipitação, pois nessas condições a lignina é bastante degradada, o processo tem baixo rendimento e maiores teores de cinzas estão presentes na amostra precipitada.

Para o segundo teste conclui-se que o melhor procedimento foi o realizado em pH 6 para tempo de reação de 5 minutos, e baseando-se nos resultados de análise estatística muitos dos resultados obtido foram ditos como iguais. Analisando num contexto geral este procedimento pode ser o melhor, porque neste caso especificamente usa-se uma quantidade menor de ácido clorídrico, o que acaba fazendo com que o custo seja menor em comparação aos outros. Comparando os dois testes, verifica-se que o segundo teste é mais adequado, pois os valores de rendimento foram maiores e os teores de cinzas das ligninas precipitadas foram menores, sendo assim esta lignina tem menos impurezas se comparado com as obtidas no primeiro teste.

Os primeiros testes de fracionamento usando o hidrogel de acetato de celulose realizado com a solução de fenol e glicose mostrou, pois foi possível verificar que houve uma separação de 90% entre os dois componentes da solução no segundo teste realizado, que já teve um aprimoramento da técnica em relação ao tempo de fracionamento e a quantidade de solução utilizada. Contudo estes resultados nos mostram que podemos aprimorar mais os testes, e que futuramente será realizado com lignina e glicose, provenientes da hidrólise ácida de bagaço de cana de açúcar para a produção de etanol de segunda geração.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, A. L. R. S. Análise de licor preto utilizado como combustível em caldeira de recuperação química em indústria de celulose e papel. 2012. 30 f. Dissertação. Graduação em Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2012.
- ABREU, H. S. Estimativas por Infravermelho da concentração da unidade estrutural  $\beta$ -O-4 em ligninas de angiospermas tropicais. Química Nova, v. 20, p. 592-598, 1997.
- AHMED, M. E. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. Journal of Advanced Research, v. 6, p. 105-121, 2015.
- ANDRADE, A. S. Utilização de micropartículas de lignin kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem. 2010. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciência Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.
- AZADFAR, M. et al. Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. International Journal of Biological Macromolecules, v. 75, p. 58-66, 2015.
- AZZAOUI, K. et al. Structure and properties of hydroxyapatite/hydroxyethyl cellulose acetate composite films. Carbohydrate Polymers, v. 115, p. 170–176, 22 jan. 2015.
- BARROS A. M. G. M. Hidrogel de acetato de celulose e EDTA (HGAC): Caracterização e Estudos de aplicação como biomaterial. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental) - Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.
- BOTARO, V.R.; CURVELO, A. A. S. Monodisperse lignin fractions as standards in size-exclusion analysis Comparison with polystyrene standards. Journal of Chromatography A, v.1216, p. 3802-3806, 2009.
- BOTARO, V. R.; SANTOS, C. G.; OLIVEIRA, V. A. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3,3', 4,4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): síntese, caracterização e estudos físico-químicos de absorção. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 4, p. 278-284, 2009.
- CAMPOS, F. S. et al. Preparation and characterisation of Dextran-70 hydrogel for controlled release of praziquantel. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences , v. 49, n. 1, p. 75-86, jan./mar., 2013.
- CANEVAROLO JR., S.V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3º Edição. São Paulo: Artliber Editora, 2002, 280.

CARDOSO, M.; DE OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Licor negro de eucalipto Kraft provenientes de indústrias brasileira: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. O Papel, p. 57-70, mai. 2006.

CARDOSO, M.; GONÇALVES, C. R. S.; DE OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileira. Congreso Ibero americano de Investigación em Celulosa y Papel, 2000.

CASARANO, R. et al. Expedient, accurate methods for the determination of the degree of substitution of cellulose carboxylic esters: Application of UV-Vis Spectroscopy (dye solvatochromism) and FTIR. Carbohydrate Polymers, v. 83, n. 3, p. 1285-1292, 30 jan. 2011.

CERQUEIRA, D. A. et al. Caracterização de Acetato de Celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN1. Polímeros, v. 20, n. 2, p. 85-91, jun. 2010.

CRUZ, A. C. et al. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraído do bagaço de manga com matriz para a produção de sistemas microparticulados. Química Nova, v. 34, n. 3, p. 385-389, 2011.

CHEN, L. et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 113, p. 499-507, 30 mar. 2015 a.

CHEN et al. Modification of xylan in alkaline treated bleached hardwood kraft pulps as classified by attenuated total-internal-reflection (ATR) FTIR spectroscopy. Carbohydrate Polymers, v. 127, p. 418-426, 24 apr. 2015 b.

ESPIRITO SANTO, M. C. Otimização de estratégias de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração via hidrólise enzimática. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FORTUNATTO, A. C. Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose. 2014. 81 f. Monografia – Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no Setor Energético do Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. Eucalyptus Online Book e Newsletter, p. 1-270, 2012.

FUKUSHIMA, R. S. et al. Comparison of acetyl bromide lignin with acid detergent lignin and Klason lignin and correlation with in vitro forage degradability. Animal Feed Science and Technology, v. 201, p. 25-37, 2014.

GANDINI, A., BELGACEM, M. N. Lignins as Components of Macromolecular Materials. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, p. 243-271, 2008.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major Sources, Structure and Properties. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, p. 201-224, 2008.

GREGOROVA, A. et al. Hydrothermal effect and mechanical stress properties of carboxymethylcellulose based hydrogel food packaging. Carbohydrate Polymers, v. 117, p. 559-568, 2015.

HAMBARDZUMYAN, A. et al. Organosolv lignin as natural grafting additive to improve the water resistance of films using cellulose nanocrystals. Chemical Engineering Journal, v. 264, p. 780-788, 2014.

ISENMANN, A. F. Química a partir de recursos renováveis. 1º Edição. Timóteo, Minas Gerais: Edição do Autor, 2012, 105.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. Progress in Polymer Science, v. 39, p. 1266-1290, 2013.

LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Analytical Methods in Photoelectrochemical Treatment of Phenol. Journal Brazil. Chemical, v. 22, n.9, p.1758-1764, 2011.

MAHDAVI, H.; SHAHALIZADE, T. Preparation, characterization and performance study of cellulose acetate membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester. Journal of Membrane Science, v. 473, p. 256-266, 2014.

OLIVEIRA, J. M. Caracterização térmica e espectrofotométrica de diferentes ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar. 2014. 46 f. Monografia (Bacharel em Engenharia de Energia) Graduação em Engenharia de energia, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, 2014.

PEREIRA JR., N.; COUTO, M. A. P. G.; SANTA ANNA, L. M. M., Biomass of lignocellulosic composition for fuel production within the context of Biorefinary. 1º Edição. Rio de Janeiro: Brazilian National Library, 2008, Series on Biotechnology, v. 2, p. 47.

RIYAJAN, A.; SUKHLAIED, W.; KEAWMANG, W. Preparation and properties of a hydrogel of maleated poly(vinyl alcohol) (PVAM) grafted with cassava starch. Carbohydrate Polymers, v. 122, p. 301-307, 2014.

SALGUEIRO, T. G. O. Estudo de biocombustível sólidos: importância das cinzas para processos de combustão. 2014. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Energia) Pós- Graduação Integrada em Engenharia de Energia e Ambiente, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2014.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. Ciência Rural, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. Polymer, v. 38, n. 12, p. 3045–3054, jun. 1997.

SANTOS, D. S. Produção de etanol de segunda geração por *Zymomonas mobilis* naturalmente ocorrente e recombinante, empregando biomassa lignocelulósica. 2012. 243 f. Tese (Doutorado em Ciências) Pós- Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J.C.; DUTRA, A.J.B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. Revista Matéria, v. 14, n. 3, p. 1015 – 1027, 2009.

SANTOS, M. F. R. F. Elaboração do Technology Road Map para Biorrefinarias de produtos no Brasil. 2011. 309 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, P. S. B. et al. Characterization of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. Industrial Crops and Products, v. 55, p. 149- 154, 2014.

SANTOS, R. S.; Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptos grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada. 2005. 178 f. Dissertação (Mestre em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SENNA, A. M. et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 996-1002, 2015.

SENNA, A. M. Géis de acetato de celulose reticulados: Síntese, Caracterização e Estudos de adsorção de íons Cu<sup>+2</sup>. 2011. 84 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais) – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

SENNA, A. M.; MENEZES, A. J. DE; BOTARO, V. R. Study of the crosslinking density in superabsorbent gels obtained from cellulose acetate. Polímeros, v. 23, n. 1, p. 59–64, 2013.

SENNA, A. M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. Carbohydrate Polymers, v. 114, p. 260–268, 19 dez. 2014.

SILVA, F. de A. S. e.; Azevedo, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. World congress on computers in agriculture, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. A New Version of The Assistat - Statistical Assistance Software. World congress on computers in agriculture, 4, Orlando-FL-USA. American Society of Agricultural and Biological Engineers, p.393-396, 2006.

SILVA, F. de A. S. e.; AZEVEDO, C. A. V. de. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.4, n.1, p. 71-78, 2002.

SILVA, F.de A.S.e. The ASSISTAT Software: statistical assistance. International conference on computers in agriculture, 6, Cancun, 1996. Anais. Cancun: American Society of Agricultural Engineers, p.294-298, 1996.

URAKY, Y.; KODA, K. Utilization of wood cell wall components. Journal Wood Science, 2015.

VLIERBERGHE, S. V.; DUBRUEL, P.; SCHACHT, E. Biopolymer-Based Hydrogels As Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Review. Biomacromolecules, v. 12, p. 1387-1408, 2011.

WAN DAUD, W. R.; DJUNED, F. M. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. Carbohydrate Polymers, v. 132, p. 252–260, 5 nov. 2015.

WANG, S. et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis. Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, v. 108, p. 78-85, 25 may. 2014.

