



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

NILTON LOUVEM DA SILVA JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLIGNINA ORIUNDA DE LIGNINA
KRAFT DE EUCALIPTO**

Prof. Dr. FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
MARÇO – 2023



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

NILTON LOUVEM DA SILVA JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLIGNINA ORIUNDA DE LIGNINA
KRAFT DE EUCALIPTO**

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

Prof. Dr. FERNANDO JOSÉ BORGES GOMES
Orientador

SEROPÉDICA, RJ
MARÇO – 2023

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLIGNINA ORIUNDA DE LIGNINA
KRAFT DE EUCALIPTO**

NILTON LOUVEM DA SILVA JÚNIOR

APROVADA EM: 03 de março de 2023

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. FERNANDO JOSÉ BORGES – UFRRJ
Orientador

Prof. Dr. ROBERTO CARLO COSTA LELIS – UFRRJ
Membro

Dr. ROBISNÉA ADRIANA RIBEIRO – SENAI/CETIQT
Membro

Dedico esse trabalho a todos que compartilharam momentos comigo nessa trajetória e foram importantes para o alcance desse objetivo.

AGRADECIMENTOS

A graduação em Engenharia Florestal foi uma experiência que me tirou da zona de conforto em várias situações e trouxe para a minha vida as pessoas mais incríveis, além de me proporcionar uma vivência pessoal e profissional que eu nunca imaginei que seria possível.

Primeiramente, eu gostaria de agradecer imensamente a minha família, sem eles eu não seria quem sou e não teria chegado aonde cheguei. Um agradecimento especial ao meu pai, Nilton Louvem, que sempre esteve por perto e tinha uma forma única de demonstrar afeto. Aos meus amados Maria Balbina, Alessandra Louvem e Silas Sena, vocês são tudo na minha vida.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por me proporcionar uma vivência repleta de novidades e situações que moldaram parte do que eu sou hoje, bem como as oportunidades de pesquisa e eventos. Aos professores que estiveram disponíveis e contribuíram para o meu desenvolvimento.

A Flora Junior e ao PET Floresta, por serem experiências marcantes na minha vida, das quais tenho orgulho de compartilhar as aventuras e desafios e venci e objetivos que alcancei, assim como os amigos que eu ganhei: Karen Dalice, Caroline Praxedes, Iasmin Guedes, Lucas Alves, Rodrigo Gomes, Matheus Henrique, Ana Carolina Matta, João Victor Batista, Leandra Brune, Pedro Rocha e Lais Mello. Todos são especiais e ocupam um lugar especial na minha trajetória.

Ao programa de Iniciação Científica do CNPq por ter me proporcionado experiências de pesquisa em diversos assuntos, que formaram o profissional que eu quero ser. A FAPERJ, SENAI e FIRJAN pelo fomento de pesquisas em que pude participar.

Ao Laboratório de Biorrefinaria Lignocelulósica (LBL) por me acolher e me dar oportunidade de aprendizado e autoconhecimento, bem como confiança e crescimento. As viagens e visitas técnicas as empresas nos diversos estados brasileiros, que melhoraram meu olhar para o mercado e o meu entendimento da forma como a pesquisa e o mercado podem se relacionar.

A Prof. Dr. Eliane de Lima Jacques, que me recebeu e me mostrou como iniciar meus passos no mundo da pesquisa acadêmica, por ter me proporcionado momentos acolhedores e de aprendizado humanizado. As begônias vão sempre fazer parte da minha história.

Ao Professor Dr. Fernando José Borges Gomes, por ter acreditado na minha capacidade e pela oportunidade de experienciar momentos que me marcaram profundamente. Cada aprendizado, cada descoberta, cada ideia, cada projeto, cada visita e relato, cada dica e conselho, as conversas sobre futuro, as preocupações e perspectivas. A admiração que eu tenho é enorme.

Ao Dr. Carlos Eduardo Silveira da Silva, por ter sido a primeira pessoa a me ensinar, com muita paciência as primeiras análises que fiz no LBL, por sempre ser tão solícito, pelas correções de trabalho e pelas dicas valiosas sobre o mundo acadêmico.

Ao Leonardo Amador Cruz, que o LBL me apresentou e que se tornou um companheiro de momentos felizes e desafiadores, além das experiências que vivemos juntos no ensino, pesquisa e extensão.

A Junilha Lopes Trigueiro e Rafael Eloy de Souza pelos momentos iniciais de laboratório, pelas conversas e pelos momentos leves que transformávamos tudo o que podíamos. Pelos cafés com rosquinha, pela parceria nos experimentos, pela disponibilidade no dia a dia.

A Dr Larisse Aparecida Ribas Batalha, pelos ensinamentos e orientações na rotina laboratorial e no mundo da pesquisa, pelos momentos de descontração e amizade, pelos incentivos e disponibilidade.

Ao Prof. Dr Roberto Carlos Lelis e Dr. Adriana Ribeiro por fazerem parte desse momento da minha vida e aceitarem prontamente participar da minha defesa de conclusão curso.

A Sabrina Mayer de Almeida e Ana Carolina Lindolfo de Oliveira pelos momentos mais incríveis, pelas conversas mais aleatórias, pela amizade, pela disponibilidade, pela parceria e pela importância. E a todos os alunos de Pós-Graduação pelas ajudas e incentivos.

A Amanda Araújo de Souza, Julie Alves Filgueira de Andrade por ter feito todos os dias uma oportunidade de compartilhar momentos, experiências, conhecimentos, alegrias e formar uma amizade além da graduação. E aos outros alunos de Iniciação Científica pelos momentos.

A todos que em algum momento compartilharam experiências nesses anos de graduação e contribuíram para o que me tornei e aonde cheguei.

RESUMO

O mundo vive uma mudança na base produtiva, migrando de uma base fóssil para uma base renovável. Isso tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas e tecnologias que proporcionem uma mudança mais consolidada. Nesse cenário, os recursos renováveis, principalmente aqueles que ainda não vinham sendo estudados com tanta relevância, têm ganhado espaço, como a lignina, que por muitos anos era considerada um resíduo industrial e vem nos últimos anos se destacando como um potencial recurso para substituto de derivados do petróleo, por ser o segundo polímero natural mais abundante no mundo e a maior fonte natural de anéis aromáticos. Atualmente, cerca de 2% da lignina produzida mundialmente tem sido tratada e transformada em produtos de alto valor agregado, a outra parte ainda tem sido destinada a geração de energia. Um dos usos nobres para a lignina é a geração de nanopartículas que apresentam melhoria de certas características e novas aplicações, devido a sua maior superfície de contato e melhor interação química. A partir desse potencial de uso e crescimento do interesse na lignina, esse trabalho tem por objetivo produzir e caracterizar nanopartículas de lignina oriundas de lignina Kraft de *Eucalyptus* spp., quanto a análise elementar, composição química, distribuição de tamanho e potencial zeta. A lignina apresentou mais da metade da sua composição elementar de carbono (65,36%), seguido, em quantidade, pelo oxigênio (24,09) e pelo hidrogênio (5,46%), com presença de enxofre (4,91%) e nitrogênio (0,17%), que podem ser devido ao processo de extração da lignina e a resquícios de proteínas, respectivamente. Quanto aos componentes químicos, encontrou-se valores de lignina total (85,11%) abaixo do encontrado na literatura, explicado pelo alto teor de minerais (14,01%) da amostra. Com isso, foi possível produzir por metodologia química, utilizando etilenoglicol e ácido clorídrico em nanoprecipitação antissolvente, partículas micro e nanométrica, em escalas que variaram de 50 nm a 1400 nm, aumentando o potencial de aplicação da lignina industrialmente, bem como apresentando um potencial zeta médio de -27,9, o que demonstra um bom indício de facilidade de combinação da partícula com outros átomos parcialmente carregados positivamente. Esses resultados são promissores e elucidam o potencial de aplicação da lignina, utilizando escalas nano e micrométricas. Há necessidade de aprimoramento do processo, com testes de modificação do ácido usado, tempo de solubilização, velocidade e quantidade de ácido adicionado.

Palavras-chave: nanolignina, etilenoglicol, processo químico, precipitação, aplicabilidade comercial

ABSTRACT

The world is experiencing a change in the productive base, migrating from a fossil base to a renewable base. This has stimulated the development of research and technologies that provide a more consolidated change. In this scenario, renewable resources, especially those that had not yet been thought of with so much conversion, gained space, such as lignin, which for many years was considered an industrial waste and has in recent years been standing out as a potential resource. as a substitute for petroleum derivatives, as it is the second most abundant natural polymer in the world and the largest natural source of aromatic rings. Currently, about 2% of the lignin produced worldwide has been treated and transformed into high added value products, the other part has still been destined for energy generation. One of the noble uses for lignin is the generation of nanoparticles that show improvement in certain characteristics and new applications, due to its larger contact surface and better chemical interaction. From this potential use and growing interest in lignin, this work aims to produce and characterize lignin nanoparticles derived from Kraft lignin of *Eucalyptus* spp., regarding elemental analysis, chemical composition, size distribution and zeta potential. Lignin presented more than half of its elemental composition of carbon (65.36%), followed, in quantity, by oxygen (24.09) and hydrogen (5.46%), with the presence of sulfur (4.91%) and remained (0.17%), which may be due to the process of inheritance of lignin and protein residues, respectively. As for the chemical components, the values of total lignin (85.11%) were below those found in the literature, explained by the high mineral content (14.01%) of the sample. With this, it was possible to produce by chemical methodology, using ethylene glycol and hydrochloric acid in antisolvent nanoprecipitation, micro and nanometric particles, in scales that varied from 50 nm to 1400 nm, increasing the potential for industrial application of lignin, as well as producing a zeta potential average of -27.9, which demonstrates a good reflection of the ease of combining the particle with other partially positively breathing atoms. These results are promising and elucidate the potential application of lignin, using nano and micrometric scales. There is a need to improve the process, with tests of modification of the acid used, solubilization time, speed and amount of acid added.

Keywords: nanolignin, ethylene glycol, chemical process, precipitation, commercial applicability

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1. Bioeconomia e Biorrefinaria	2
2.2. Lignina.....	5
2.3. Processo de Extração da Lignina.....	7
2.4. Nanopartículas de Lignina	10
2.5. Potenciais Aplicações	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1. Materiais	13
3.2. Métodos	13
3.2.1. Caracterização da Lignina Kraft	13
3.2.2. Estudo do Método de Produção de Nanopartículas de Lignina	14
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1. Caracterização da Lignina Kraft.....	15
4.2. Caracterização da Nanolignina.....	16
5. CONCLUSÃO.....	19
6. REPEFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e ligações da lignina por tipo vegetal	7
Tabela 2. Métodos químicos de extração de lignina e suas condições	7
Tabela 3. Métodos de preparo e aplicações de nanopartículas de lignina	11
Tabela 4. Métodos e normas correspondentes utilizadas para caracterização da lignina Kraft	13
Tabela 5. Análise elemental da lignina Kraft	15
Tabela 6. Caracterização química da Lignina Kraft	16
Tabela 7. Distribuição de tamanho da nanopartícula de lignina	16
Tabela 8. Potencial Zeta da nanopartícula de lignina	18

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Preços da lignina e dos diferentes derivativos	5
Figura 2: Estrutura da Lignina e suas unidades básicas	6
Figura 3: Esquema do Processo Kraft	8
Figura 4: Produtos que podem ser formados a partir dos componentes da biomassa lignocelulósica	9
Figura 5: Aplicações possíveis da lignina em escala macro, micro e nanométrica	12
Figura 6: Metodologia de produção de nanopartículas de lignina	14
Figura 7: Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1A	17
Figura 8: Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1B	17
Figura 9: Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1C	17
Figura 10: Potencial Zeta da amostra 1A	18
Figura 11: Potencial Zeta da amostra 1B	18
Figura 12: Potencial Zeta da amostra 1C	19

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis de origem fóssil têm ao longo do último século ocupando o lugar de principal fonte de energia e de insumos industriais da atualidade. Com o crescimento populacional e o desenvolvimento econômico acelerado, esse uso começou a se tornar uma preocupação por conta dos impactos ambientais que provoca e pela sua finitude, que põe em reflexão a dependência das fontes fósseis e fomenta alternativas para substituição desses elementos. Como alternativa ao cenário que se apresenta ao uso das fontes fósseis, surge as fontes renováveis, principalmente biomassa vegetal, que consistem em recursos sustentáveis gerados a partir do processo de fotossíntese para produção de estruturas de carbono na forma de vegetais (ZHOU et al., 2011), possibilitando ganhos socioeconômicos e ambientais e uso total de matérias primas como garantia de abastecimento energético e químicos. Essa mudança na fonte de matéria prima provoca uma mudança em todo o sistema produtivo, econômico e industrial, uma vez que há necessidade de repensar e otimizar processos produtivos, buscar alternativas e inovação e considerar novas fontes de recursos para produtos com função similar.

Esse aquecimento do uso de fontes renováveis esbarra em pontos críticos como a capacidade de suprimento das indústrias, já que os recursos renováveis são usados por outros setores como alimentício e isso provoca uma limitação na disponibilidade. Nesse viés, a biomassa lignocelulósica se apresenta como uma promissora alternativa devido a sua abundância, relação custo-benefício e aplicabilidade, sendo fornecedora de carbono não comestível e favorecendo a balança de emissões de gases de efeito estufa. A celulose e a hemicelulose já têm um bom desenvolvimento tecnológico atualmente por ter um maior interesse industrial, principalmente nos setores de Celulose e Papel, Energia e Biocombustíveis. Já a lignina, o terceiro componente do material lignocelulósico, tem chamado atenção dos setores industriais recentemente, se destacando como produto de alto valor agregado e contrastando com o destino a queima e geração de energia que se destina em grande parte do seu uso, tendo como destaque a maior fonte de anel aromático e por ser a segunda maior fonte de carbono do planeta.

Essa mudança na percepção social de substituição das fontes não renováveis por fontes renováveis solidificam o caminho para o fortalecimento da bioeconomia, em que as atividades industriais são baseadas em matérias primas renováveis, havendo uma migração da matéria prima pra fontes agrícolas, florestais e aquáticas, num cenário de economia de baixo carbono e uso sustentável dos recursos. Dentro do conceito de bioeconomia, encontramos as biorrefinarias, em que integração de processo e tecnologias mais verdes promovem busca por uso integral dos produtos na produção de diversos novos produtos, em substituição aos de origem fóssil e promovendo possibilidade de diversificação produtiva e flexibilização nas plantas industriais, que podem incluir nos seus planejamentos produtivos novos usos para ampliar sua produção. Como por exemplo, o setor de Celulose e Papel, que gera lignina como resíduo, mas já está buscando novas aplicações para esse recurso, na forma de produtos e fornecimento para outras indústrias, dando uso mais nobre e valorizando sua produção. No Brasil temos duas plantas de lignina em funcionamento, bem como uma ampliação da carta e serviços e produtos. Em relação ao mercado internacional, projeta-se um crescimento entre 2-7% ao ano até 2028, com um mercado atualmente próximo a US\$ 1 bilhão.

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante do planeta, com cerca de 65% da sua composição química constituída por carbono e representando cerca de 30% do carbono orgânico do planeta, fazendo parte da parede celular das células vegetais e estando presente em *hardwood*, *softwood* e gramíneas. A sua abundância e a complexidade de sua estrutura química, possibilitam diversos usos potenciais para esse elemento. A forma como a molécula se arranja propicia propriedades como rigidez, resistência a ataques de agentes patogênicos, potencial

energético e resistência mecânica, o que pode ser explorado pelas indústrias no uso em produtos de interesse como compósitos, fertilizantes, aditivos alimentares e emulsificantes.

A produção de lignina atualmente se dá em grande parte como um subproduto de algum processo industrial, como produção de celulose. A sua extração pode ser feita com diferentes metodologias, que influenciam nas características da molécula e na sua aplicabilidade como lignina técnica. Dentre os processos, se destaca o processo Kraft, em que a lignina é extraída na forma de licor negro, solubilizada em meio alcalino, correspondendo a até 50% da composição deste resíduo e sendo recuperada por precipitação no processo de recuperação dos reagentes. Atualmente, cerca de 98% da lignina produzida mundialmente é destinada a geração de energia, configurando um uso de baixo valor econômico, e os 2% restante tem usos mais nobres como aditivos, surfactantes, ligantes e dispersantes. Apesar disso, a lignina é vista como um potencial matéria prima industrial, principalmente pela desconstrução molecular que propiciam a produção de fibras de carbono, biopolímeros, resinas etc.

Ainda avaliando potenciais usos da lignina, as nanopartículas têm despertado interesse, principalmente pelas propriedades que podem agregar aos produtos, que diferem da lignina em escala macro, tais como propriedade antioxidantes, antimicrobianas, térmicas e mecânicas. A sua fácil acessibilidade e modificação química fortaleceram o interesse industrial como fonte de nanoestruturas de carbono. Dentre as vantagens das nanopartículas de lignina, se destacam o aumento da área superficial, maior dispersão em meio aquoso, redução do consumo de reagentes, estabilidade térmica, absorção ultravioleta e capacidade antioxidante, que se tornam interessantes para diversas aplicações industriais.

Visto isso, esse trabalho tem por objetivo produzir e avaliar nanopartículas de lignina a partir de lignina Kraft comercial, bem como os possíveis usos desse produto. Para tal, utilizou-se a metodologia de precipitação por antissolvente, utilizando etilenoglicol e ácido clorídrico, para solubilização molecular da lignina e produção de nanopartículas, respectivamente, e adicionalmente uma etapa de diálise para aumentar a estabilidade da dispersão. A lignina foi caracterizada quanto a sua análise elementar e características químicas, como teores de carboidratos, lignina solúvel e insolúvel, minerais, e as nanopartículas foram avaliadas quanto à distribuição de tamanho e potencial zeta.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Bioeconomia e Biorrefinaria

Os derivados fósseis são a principal fonte de matéria prima para a indústria química e de combustíveis desde o século passado, sendo de extrema relevância para o desenvolvimento econômico atual (ALPER et al., 2020). No início do século XX, a sociedade migrava do carvão para o petróleo como base industrial e essa transição ocorreu ao longo de décadas, até que se consolidasse essa indústria (BENNET & PEARSON, 2009), o que gerou uma dependência em relação as fontes fósseis tanto para energia, principalmente gás natural, petróleo e carvão, quanto para insumos dos diversos setores econômicos, principalmente pela riqueza em carbono dos fósseis, que proporcionam a síntese de diversos compostos orgânicos (ALPER et al., 2020). Esse alto consumo de derivados fósseis contribui para o aumento excessivo de gases do efeito estufa na atmosfera, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos nítrico e de enxofre e metano (BRIDGWATER, 2003), contribuindo para o aumento da temperatura terrestre, acidificação dos oceanos e aumento do nível do mar, desde meados do século passado (IPCC, 2021).

Com a crescente conscientização da população acerca dos danos ambientais, mudanças climáticas, a volatilidade do mercado de petróleo e a implementação de políticas e acordos ambientais por todo o mundo (SAXENA et al., 2009; EDENHOFER et al., 2011), a matéria

prima renovável tem se tornado uma fonte de substituição dos combustíveis fósseis, possibilitando melhores ganhos econômicos, ambientais e sociais, bem como o uso eficiente dessa matéria prima, garantindo total uso em produtos, com grande potencial para geração de biocombustíveis e insumos químicos (TURSI, 2019).

Nos dias atuais, vivemos um novo momento de transição das fontes de matéria prima para a indústria. Essa mudança é devida a preocupação com os impactos ambientais, as mudanças climáticas e o aumento da emissão dos gases do efeito estufa, que estão interrelacionados e tem como principal causador as atividades industriais (EDENHOFER et al., 2011). Com isso, as matérias primas renováveis despontam como potenciais substitutas, gerando benefícios sociais e econômicos e promovendo melhor aproveitamento dos subprodutos industriais e melhorando o valor agregado aos produtos e tendo menos vulnerabilidades as oscilações do mercado, quando comparado ao petróleo, por exemplo. (BENNET & PEARSON, 2009)

A biomassa, principal fonte de recursos renováveis, é definida por Zhou et al. (2011), como um recurso sustentável e renovável formado a partir da fotossíntese que utiliza energia solar, dióxido de carbono da atmosfera e água do solo para produção das estruturas de carbono que forma os vegetais. O uso de materiais renováveis, que leva a uma variação líquida na emissão de gases de efeito estufa através do CO₂ retirado da atmosfera, pode provocar uma mudança na oferta industrial, através de produtos mais sustentáveis, tanto com composição química idêntica ao proveniente de fósseis, quanto diferenciados, mas com mesma funcionalidade (BENNET & PEARSON, 2009; MELENDEZ et al., 2013; DANSEREAU et al., 2014; OROSKI et al., 2014).

Apesar dos pontos positivos do uso da biomassa como fonte de recursos renováveis, há um limitante no seu emprego em larga escala que é a competição entre os diversos setores por este recurso e uma redução na sua disponibilidade para utilização. A partir disso, a biomassa lignocelulósica – composta por celulose, hemicelulose e lignina – tem se destacado frente ao interesse empresarial devido a aspectos como abundância, sustentabilidade, relação custo-benefício e aplicabilidade (SANTOS et al., 2012), sendo neutra em carbono que não é comestível e não interferindo no setor de alimentos e rações (KUMAR et al., 2018). Dos polímeros que compõem essa biomassa, a celulose e a hemicelulose tem maior interesse industrial, por já ter uso consolidado em alguns setores como indústria de papel, energia e biorrefinaria; já a lignina, é um subproduto dessas indústrias e tem provocado nas últimas década um interesse industrial crescente (THAKUR *et al.*, 2014; KHALID *et al.*, 2017), devido a sua abundância como elemento natural e o volume produzido no mercado nos diversos processos produtivos como subproduto, mitigando impactos ambientais (FABBRI *et al.*, 2018).

A bioeconomia surge como um conceito que define uma economia que tem suas atividades industriais baseadas no uso de matérias primas renováveis. Nesse panorama, a fonte de carbono migra para biomassa agrícola, florestal e aquática, contribuindo com um cenário de baixo carbono e economia de uso sustentável. (BUGGE et al., 2016; CARUS & DAMMER, 2018; BIRNER, 2018). A primeira menção do conceito de bioeconomia foi feita em 1997 e difundida com maior importância no início dos anos 2000 (BIRNER, 2018), ganhando relevância nos últimos anos e sendo introduzida em pautas políticas como saída para os impactos gerados pelas indústrias de combustíveis fósseis. (BUGGE et al., 2016).

Essa mudança de fonte de matéria prima fez surgir o conceito de biorrefinaria, que considera a relação entre tecnologias verdes, gerenciamento sustentável e integração de processos (SCHIEB et al., 2015). As biorrefinarias tem similaridades com as refinarias de petróleo, uma vez que também é possível produzir combustíveis, energia e químicos com base em materiais renováveis, podendo utilizar uma gama diversas de biomassas como matéria prima e gerar múltiplos produtos (MELENDEZ et al., 2013; RAGAUSKAS et al., 2006). Esses

múltiplos produtos podem ser biocombustíveis, bioenergia, polímeros, químicos, flavorizantes, fragrâncias, entre outros, todos com base renovável (TARGUETA, 2019).

O mercado de produtos de lignina ainda está em crescimento, apresentando expectativas promissoras, sendo a América do Norte a detentora da maior participação desse mercado em 2021. O Brasil tem desenvolvido algumas iniciativas nesse setor, com plantas piloto de produção de lignina em funcionamento e sendo iniciadas, e produtos que utilizam essa matéria prima já sendo desenvolvidos e anunciados (MI, 2018; ERENO, 2012; GVR, 2020; MMR, 2022). A lignina de baixo grau de pureza tem potencial de alcançar o dobro do valor de mercado da celulose, segundo Pure Lignin (2009), sendo este o tipo de lignina de maior disponibilidade no mercado (NALI et al., 2016). Dados de 2014 demonstram um volume de 1,1 milhão de toneladas de lignina comercializada mundialmente, com 85% deste sendo de lignina de baixa pureza (NALI et al., 2016).

Um relatório da consultoria MI (2018) apresenta o mercado segmentado por suas aplicações em: fertilizantes e pesticidas, polímeros, aglutinantes e resinas, fenol e derivados, carvão aditivado, fibras de carbono e outras aplicações, com expectativas de uma taxa de crescimento anual de 7% até 2028, alavancadas principalmente pelo segmento de fertilizantes e pesticidas e carvão aditivado. A lignina pode ser utilizada na sua forma natural ou quimicamente modificada e os licores negros de polpação Kraft e do processo Sulfito tem sido as principais fontes de lignina. A GVR, em seu relatório de 2020, estima o mercado global de lignina em US\$ 954,5 milhões e um crescimento esperado de 2% ao ano até 2027. O aumento da demanda por lignina está diretamente ligando a aditivação de ração animal, principalmente frangos, e produtos naturais como biocombustíveis, catalizadores e betume. Os setores que são esperados impulsionar o crescimento do mercado de lignina mundialmente são automobilísticos, eletrônicos. A MMR (2022) apresenta em seu relatório o mercado de lignina em 2021 no valor de US\$ 976,6 milhões e um crescimento anual esperado de 2,37% até 2029. Mais de 70 toneladas de lignina são produzidas anualmente pelas indústrias e cerca de 2% é usado como produto de valor agregado. O crescimento esperado para o mercado de lignina está intimamente ligado ao aumento da demanda pela agricultura, ração animal e concreto e asfalto.

Há diversas aplicações da lignina, para além da produção de combustíveis, na produção de químicos, polímeros, indústria de Celulose e Papel, produto farmacêuticos e meio ambiente, devido a versatilidade de suas propriedades, agregando assim valor aos produtos. O uso de derivados de lignina tem encontrado diversas aplicações em aplicações que vão desde combustíveis até biomateriais. Os polímeros de lignina podem ser criados a baixo custo e podem ser usados como substitutos de matérias-primas desenvolvidas a partir de combustíveis fósseis ou recursos petroquímicos na produção de vários produtos (SJÖSTRÖM, 1993; ABHILASH & THOMAS, 2017; RANA et al., 2018). A lignina de alta pureza pode ser usada em compósitos de fibra de carbono, em aglutinantes adesivos, aditivos para alimentos e bebidas, resinas e revestimentos, suplementos nutricionais, espumas à base de PU, filmes, tintas e plásticos. A Figura 1 apresenta os preços de diferentes produtos químicos que podem ser derivados da estrutura da lignina ao longo das reações de despolimerização, podendo-se com isso observar o potencial de valor desse polímero no mercado, tendo cada um dos composto um preço mais alto do que a lignina original. As ligninas de alta pureza podem ser usadas em análises laboratoriais como padrão, mas as ligninas de baixa pureza são mais adequadas para aplicações industriais de baixo custo. Isso significa que se o processo de conversão da lignina for mais aprofundado, será possível aumentar rapidamente o preço da lignina de acordo com o

produto dela derivado. No entanto, as reações de conversão ainda estão em desenvolvimento e precisam ser examinadas para possíveis aplicações industriais.

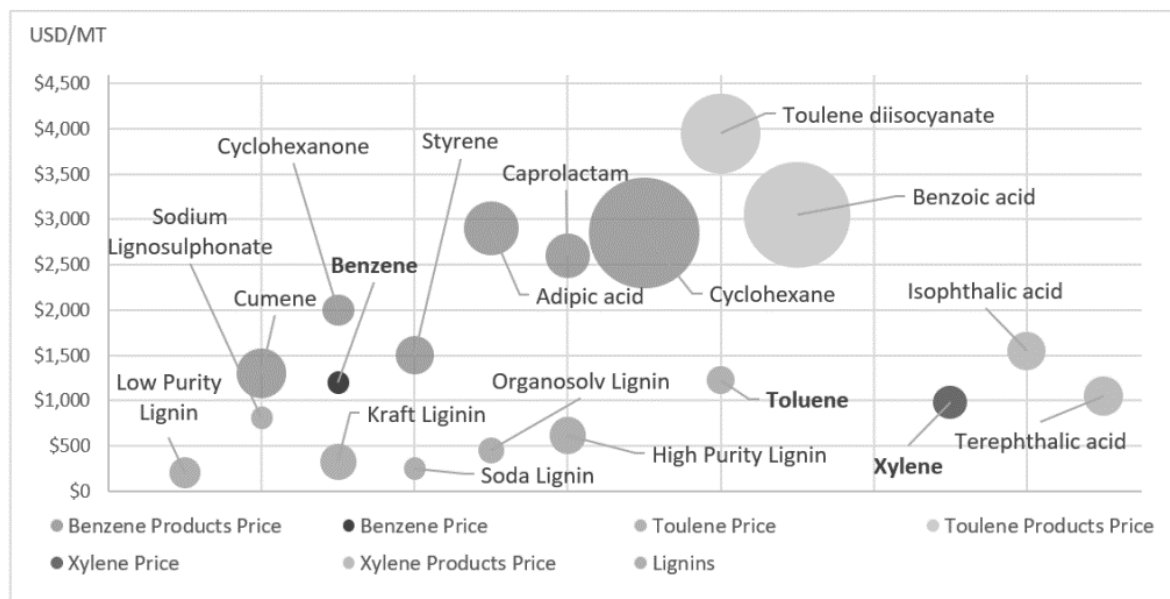


Figura 1. Preços da lignina e dos diferentes derivados. Fonte: NADÁNYI et al. (2022)

2.2. Lignina

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante do mundo, sendo superada apenas pela celulose, e uma das principais fontes de compostos aromáticos, sendo composta quimicamente de um sistema aromático de fenilpropano (RAGAUSKAS et al., 2014; CHEN et al., 2017; TARGUETA, 2019). Ela está presente na parede celular – na lamela média e na parede secundária – de diversos materiais vegetais, sendo o terceiro componente mais abundante no material lignocelulósico, e tem como funções principais o fornecimento de força, rigidez estrutural e proteção contra o ataque de organismos xilófagos e microbianos (AZADFAR et al., 2015; RAGAUSKAS et al., 2014; CHENG et al., 2017), bem como resistência mecânica e resistência a degradação por raios UV (GALL et al., 2017). A lignina varia entre 15 e 35% do peso da madeira, sendo mais presente nas gimnospermas e menos nas gramíneas, ficando as angiospermas em posição intermediária (GALL et al., 2017; WASTOWSKI, 2018) e sendo extraída de madeira industrialmente durante a produção de celulose e papel e de outras fontes de biomassa, subprodutos e resíduos (HERGERT, 1960; SATHEESH et al., 2009).

A composição elementar da lignina se constitui de carbono (61-65%), hidrogênio (5-6%) e oxigênio (29-34%), variando em percentual de acordo com a fonte vegetal, idade, nutrientes, espécie (THAKUR et al., 2014; WASTOWSKI, 2018), representando assim cerca de 30% de todo o carbono orgânico não fóssil do planeta (SMOLARSKI, 2012). A estrutura química da molécula envolve arranjos complexos de fenilpropileno, originando as três unidades da lignina: p-hidróxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), que se diferem entre si pela distribuição de grupos metóxi ao longo das cadeias e na conexão com o anel aromático, como pode ser visto na Figura 2, e a distribuição de monolignóis e ligações, como apresentado na Tabela 1 (WASTOWSKI, 2018; MEI et al., 2019; KORANYI et al., 2020; BONATI, 2022; NADÁNYI et al., 2022). A polimerização da lignina resulta em uma complexa estrutura heterogênea com ligações carbono-carbono e éter entre as moléculas e ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares ao longo da cadeia (WASTOWSKI, 2018; TURSI, 2019; CHAKAR & RAGAUSKAS, 2004; ZAKZESKI et al., 2010; MOTTIAR et al., 2016), originadas dos

precursores primários álcool trans-*p*-cumarílico, álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinapílico (SATHISTSUKSANOH et al., 2014). Essas unidades de fenilpropanóides podem se combinar de diversas formas, o mais ramificadas possível, formando complexas e heterogêneas estruturas com diferentes grupos funcionais – metoxilas, hidroxilas alifáticas e fenólicas, carboxilas e carbonilas –, que propiciam suas funcionalidades e interação com outras moléculas e substâncias (FELDMAN, 2016; ASSIM et al., 2019).

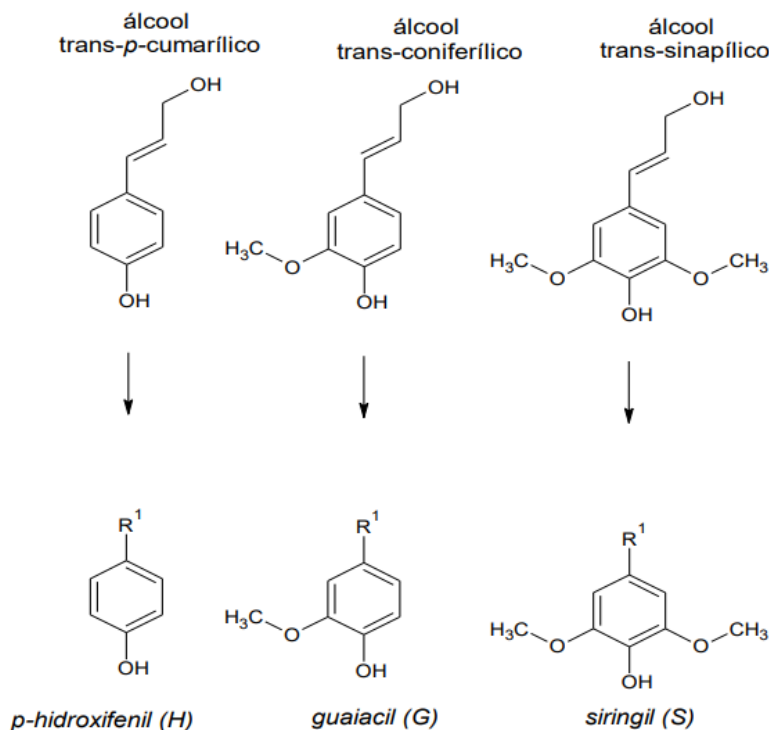


Figura 2. Estrutura da Lignina e suas unidades básicas. Fonte: Laurichesse e Avérous. (2014)

A lignina apresenta diversos potenciais de uso, que não são encontrados em outras estruturas de origem vegetal, que podem beneficiar a indústria nas aplicações como materiais e insumos (FORTUNATI et al., 2018). A forma como a molécula se arranja traz propriedades como alta rigidez, capacidade de absorção, capacidade de retardamento e inibição da oxidação, resistência a deteriorização e ataques biológicos, absorção de ondas ultravioleta, resistência mecânica e potencial energético. Essas propriedades podem ser utilizadas pelas indústrias para aplicações como compósitos, emulsões, adsorventes, fertilizante e pesticidas, aditivos alimentares e emulsificantes (LU et al., 1998; DOHERTY et al., 2011; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

As fontes de lignina são classificadas em *softwood*, *hardwood* e gramíneas, o que impacta na quantidade do elemento em cada material vegetal e na sua rigidez (THAKUR et al., 2014). A lignina oriunda de *softwood* são predominantes em álcool coniferílico; já a oriunda de *hardwood*, tem constituição de álcoois sinapílico e coniferílico; e as oriundas de gramíneas são constituídas pelos três tipos, como pode ser observado na Tabela 1 (CARROT & CARROT, 2007; KHALID et al., 2017; MEI et al., 2019). As propriedades que a lignina pode desempenhar estão intimamente ligadas com a fonte da qual foram extraídas, devido a composição da lignina de cada fonte, aos processos de extração e isolamento, devido as mudanças estruturais, pureza e grupos funcionais presentes (HIGUCHI, 1990; VÁZQUEZ, 1997; NORGREN & EDLUND, 2014).

Tabela 1. Composição e ligações da lignina por tipo vegetal. Fonte: Adaptada MEI et al. (2019).

		Percentual			
		<i>Softwood</i>	<i>Hardwood</i>	Gramíneas	
Monolignol	Álcool p-cumarílico (H)	<5	0-8	5-33	
	Álcool coníferílico (G)	>95	25-50	33-80	
	Álcool sinapílico (S)	0	46-75	20-54	
Ligações		β -O-4	43-50	50-65	74-84
	C-O-C	4-O-5	4	6-7	n.d
		α -O-4	5-7	<1	n.d
		5-5	5-7	<1	n.d.
	C-C	β - β	2-6	3-12	1-7
		β -5	9-12	3-11	5-11
		β -1	1-9	1-7	n.d
	Outras		16	7-8	n.d

2.3. Processo de Extração da Lignina

O processo de extração da lignina é feito por diferentes métodos, químicos ou quimio-mecânicos, porém todos causam impacto estrutural na molécula que provoca alterações. Dentre os processos químicos, como observados na Tabela 2, pode-se citar o enzimático e o Organosolv. No processo utilizando enzimas, a celulose é hidrolisada em meio aquoso com a ajuda da celulase como catalisador, sendo de alta especificidade e promovendo baixos rendimentos e repetibilidade, principalmente dificuldade de acesso as partes cristalinas da celulose (DADI et al., 2006). No processo Organosolv., a celulose é isolada dos demais componentes da biomassa pela ação de água, álcoois orgânicos e ácido como catalisador, provocando hidrólise dos grupos acetila das hemiceluloses, proporcionando fácil recuperação química da celulose e alto grau de pureza da lignina obtida (VAZQUEZ et al., 1997; TEJADO et al., 2007).

Tabela 2. Métodos Químicos de Extração de Lignina e suas Condições. Fonte: Adaptada LAURICHESSE et al. (2014).

Processo	Agentes	pH	Temperatura
Kraft	NaOH + Na ₂ S	13	170°C
Sulfito	H ₂ SO ₃	1-13	120°C-180°C
Organosolv	CH ₃ COOH/CH ₂ O ₂ / H ₂ O	-	150°C-200°C
Soda	NaOH	11-13	160°C

Quanto aos métodos quimio-mecânicos, destacam-se o Sulfito e o Kraft. No processo Sulfito, ocorre o uso de enxofre para tratamento químico da biomassa e posterior desfibrilamento mecânico em refinador, proporcionando uma celulose de baixa pureza e baixa taxa de recuperação dos extrativos (SHEN & Parker, 1999). O processo Kraft é o mais empregado atualmente, principalmente no setor de Celulose e Papel, e consiste no uso de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio na etapa química e segue para o desfibramento mecânico, como no processo Sulfito, diferenciando pela melhor taxa de recuperação dos químicos do

processo, principalmente os reagentes, devido as condições alcalinas do processo (SARTO & SANSIGOLO, 2010; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014)

Industrialmente, a lignina é obtida como um subproduto dos processos de geração de açúcares, no processo de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica. Nessa etapa, primordial do processo, há o rompimento da camada de lignina, tornando a biomassa mais porosa e facilitando a hidrólise química e permitindo produção de polpa celulósica e outros bioprodutos (YANG & WYMAN, 2008; BACOVSKY et al., 2010; BOMTEMPO & ALVES, 2016). As condições de realização da etapa de pré-tratamento levam em consideração a biomassa empregada, pois o solvente usado e as condições físicas (temperatura e pressão) influenciam nas propriedades do produto (RUTTEN et al., 2017).

Os processos de pré-tratamento podem ser classificados de acordo com os materiais usados em químico, físico-químico, físico e biológico. O tratamento químico usa solventes misturados a biomassa para solubilização de frações lignocelulósicas (BOMTEMPO & ALVES, 2016); o tratamento físico-químico utilizam solventes aliados a temperatura e pressão elevadas para rompimento da lignina e melhorar o acesso as frações de celulose do material (SUN et al., 2016; RABEMANOLONTSOA & SAKA, 2016); o processo físico podem utilizar métodos mecânicos e de radiação para fragmentar o material e aumentar a área de contato no momento da hidrólise (SUN et al., 2016; CHEN et al., 2017); e o tratamento biológico faz uso de microrganismos para fragmentação do material e melhoria da acessibilidade no momento a hidrólise (SUN et al., 2016).

A lignina Kraft faz parte do processo de extração como derivado, em um processo físico-químico/químico-mecânico, e nele os cavacos de madeira são submetidos a uma solução aquosa de licor branco (hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) com pH de 13-14 sob condições de cozimento em determinado tempo, a temperatura e pressão elevadas, de acordo com a polpa que se deseja produzir, como visto na Figura 3. Nesse processo, a lignina é extraída em forma de licor negro, separado da polpa, e sua estrutura química fica significativamente modificada, devido as rupturas nas ligações éter entre as unidades de fenilpropano que são responsáveis por sua solubilização (WASTOWSKI, 2018).

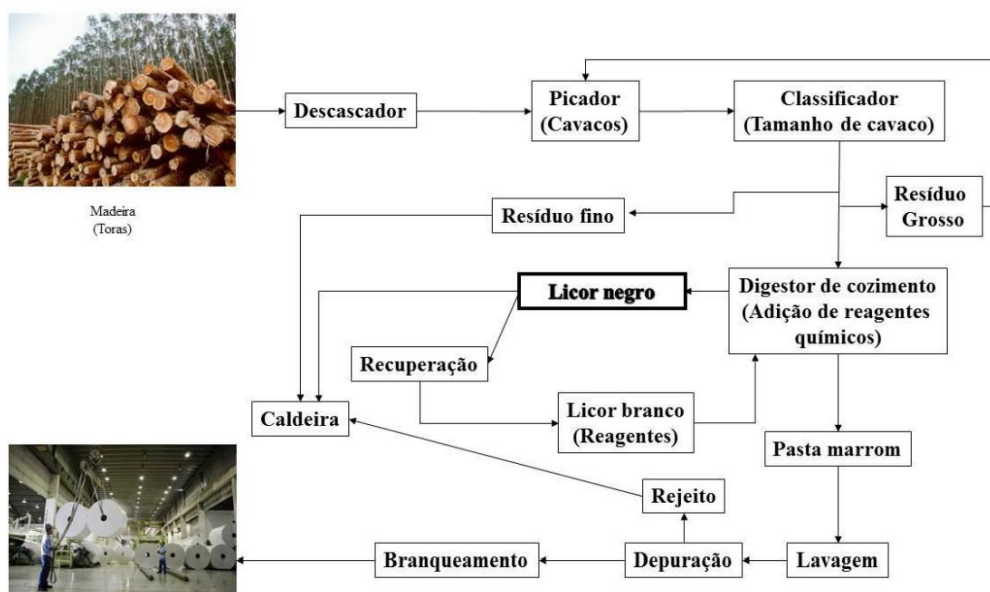


Figura 3. Esquema do Processo Kraft. Fonte: Almeida (2020)

O licor negro é composto em sua maioria de material orgânico, com grandes concentrações de carbono, oxigênio, sódio, enxofre e hidrogênio, podendo haver outros

compostos orgânicos provenientes de resinas e polissacarídeos (CARDOSO et al., 2009). Cerca de 10-50% do licor negro é lignina e o processo de recuperação dos reagentes químicos, através da evaporação dos mesmos, concentra o licor, fazendo com que a lignina seja precipitada e posteriormente seca (LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014).

Tradicionalmente, a lignina tem sido em sua grande maioria usada para geração de energia e vapor. Cerca de 98% da lignina residual produzida mundialmente tem como destino a geração de energia, principalmente nas indústrias de Celulose e Papel, que usam para autossuficiência energética de suas fábricas (XIE et al., 2016; WASTOWSKI, 2018; SANTOS et al., 2018), uma aplicação de baixo valor econômico e que deixa as propriedades interessantes da lignina sem aproveitamento (LI et al., 2015). Dos 2% que são usados para outros fins, grande parte se destina a aditivção em materiais de construção (GADHAVE et al., 2018), aditivos de adsorção de íons metálicos, compósitos metálicos, surfactantes, ligantes e dispersantes (DE OLIVEIRA et al., 2017; SANTOS et al., 2018; SOUZA et al., 2019).

No mercado de bioprodutos, atualmente, a lignina é vista com grande potencial de aplicação, principalmente pela desconstrução molecular, podendo originar mercadorias primárias para produção industrial, como xileno, tolueno e benzeno, e materiais de aplicação especial, como fibra de carbono, carvão ativado, aditivos de cimento, dispersantes, pesticidas, biopolímeros, biocombustíveis, resinas e borrachas, como se pode observar na Figura 4. (DANSEREAOU et al., 2014; NALI et al., 2016; FABBRI et al., 2018). O potencial desse recurso tange também a sua estrutura, tendo razão C-O mais alta que a da celulose, o que a torna uma excelente candidata a produção de combustíveis e aromáticos, como fenóis, benzenos, tolueno e xileno (SCHUTYSER et al., 2018).

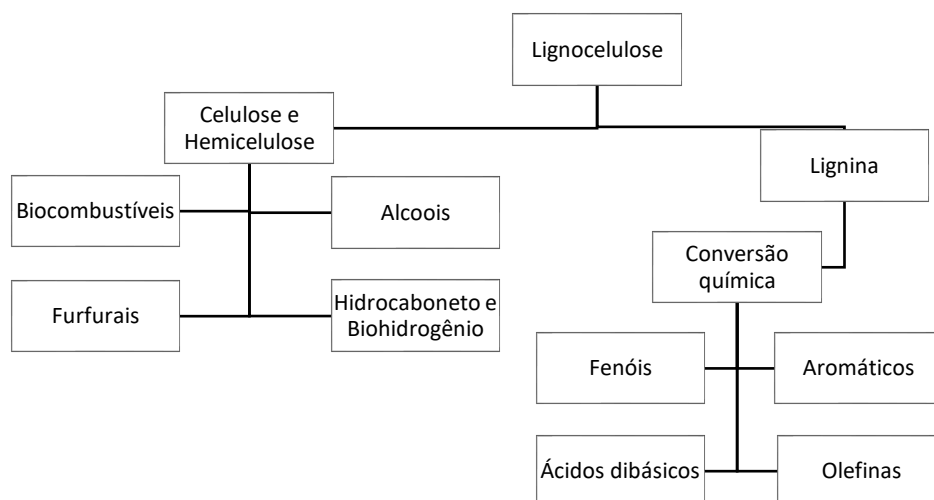


Figura 4. Produtos que podem ser formados a partir dos componentes da biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de KOHLI et al. (2019)

A mudança na percepção da lignina enquanto recurso valorizado se deve em grande parte a melhor compreensão da sua estrutura química, seja como nativa ou como técnica, e a previsão de esgotamento de aromáticos oriundos de fontes não-renováveis (BRUIJNINCX & WECKHUYSEN, 2013; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014; ASIM et al., 2019). Muito se tem avançado em melhorias de processos de conversão da lignina, buscando outras utilidades para além da queima e assim aplicando como produto de alto valor agregado, como dispersantes, emulsionantes, precursores, bioplásticos, ligantes e aditivos (RANA et al., 2018).

2.4. Nanopartículas de Lignina

As nanopartículas têm atraído bastante interesse nas últimas décadas principalmente devido as propriedades físicas e químicas que podem proporcionar em seu uso, se diferenciando das partículas em tamanho natural ou dos átomos (FERRI, 2005), tais como óticas, magnéticas, catalíticas, térmicas, eletrônicas e mecânicas (ALDO, 2007). As partículas nanométricas despertaram interesse de uso em diversas finalidades e com destaque para polímeros, buscando desenvolver materiais de alto desempenho e possivelmente melhores que o material matriz. A definição de nanopartículas, dada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry*, consiste em partículas de qualquer formato com dimensões e até 100 nm, com extensão do termo a partículas até 500 nm, desde que apresentem propriedades diferentes do material macroscópico (VERT et al., 2012), podendo ser de origem renovável ou não e com variações de tamanho dependentes da forma como é obtida e do material de origem (BARREIRAS-URBINAS et al., 2016).

A melhoria das propriedades das partículas nanométricas tem direta relação com a sua escala de tamanho, sem alterar suas estruturas químicas, que aumenta a quantidade de átomos superficiais quanto menor for a escala do material (SOCIETY, 2004; PAN et al., 2006). Estudos mostram que partículas em escala de 3 nm tem cerca de 50 dos seus átomos na superfície, assim como melhor dispersão na água também devido ao aumento da área superficial (TANJUNG et al., 2014; YANG et al., 2015). Os nanomateriais oriundo de fontes de carbono mantem características como DNA e proteínas nas mesmas dimensões, o que possibilitam efeitos sinérgicos e novos benefícios (ARDUINI et al., 2016), bem como melhorias de propriedades.

Ao longo dos anos e do desenvolvimento de estudos, a dispersão das nanopartículas sempre se apresentou como uma das principais questões, limitando o seu uso de maneira comercial (AKBARI et al., 2011). Estudos sobre aplicações de nanomateriais, tais como nanotubos, nanopartículas e semicondutores, que utilizam prata, titânio e zinco, têm apresentado efeitos negativos em plantas e no meio aquático, assim como toxicidade e tem sido investigado (WANG, 2000; NALWA, 2004; OBERDÖRSTER et al., 2005; DAVOREN et al., 2007; BUFORD et al., 2007; LI et al., 2008; XIAO et al., 2012).

Como alternativa, se fortaleceu as pesquisas com fontes renováveis para produção de nanopartículas nos últimos anos, tendo destaque a celulose e a lignina, dentre os biopolímeros utilizados para geração de partículas em escala nanométrica e aplicação em materiais (EICHORN et al., 2010; ZHANG et al., 2008; GONUGUNTA et al., 2012). As questões climáticas e ambientais e os acordos de melhores práticas e sustentabilidade apontaram ser necessário o desenvolvimento tecnologias nanométricas para substituição dos recursos fósseis. Assim, a lignina despontou como um forte substituto devido a sua estrutura química de fácil acessibilidade e modificação química, assim como seu potencial pra síntese de nanoestruturas de carbono. (DOYLE et al., 2005; KASUYA et al., 2002; MAIRA et al., 2000; SARKAR et al., 2005; YANO et al., 2006)

A lignina possui porções hidrofóbicas (fenilpropanóides) e hidrofílicas (hidroxilas), configurando característica anfifílica (TIAN et al., 2017). Devido a essa configuração, ela pode ser aplicada na formação de materiais coloidais de superfícies hidrofílicas, em que as porções hidrofóbicas se atraem e forma um centro do agregado, com porções hidrofílicas se orientando para a parte externa. A formação de nanopartículas e outras conformações em escala nanométrica permitem a aplicação da lignina para diferentes finalidades, tendo a uniformidade da distribuição de tamanhos, a relação controlada de área/volume e propriedades antioxidantes e possibilidades de modificação química como vantagens associadas as nanopartículas deste material.

Existe uma gama expressiva de métodos aplicados a produção de nanopartículas de lignina com fins variados, que incluem diferentes técnicas e diferentes morfologias das partículas (ALMEIDA, 2020). Na Tabela 3 é possível observar alguns métodos, o tipo de

lignina usado, as possíveis aplicações e a morfologia das nanopartículas obtidas. Dentre as diversas metodologias de produção de nanopartículas de lignina, destacam-se a precipitação ácida, os processos mecânicos, quimio-mecânicos e modificações químicas. O método de produção de nanopartículas de lignina utilizando precipitação em antissolvente despertou interesse durante este trabalho devido a sua simplicidade de execução.

Tabela 3. Métodos de preparo e aplicações de nanopartículas de lignina. Fonte: Adaptada FIGUEIREDO et al. (2018).

Lignina	Metodologia	Solventes	Morfologia	Aplicações
Alcalina (Soda)	Precipitação em antissolvente	Acetona e água	Esferas	Alimentício, farmacêutico e cosméticos
Alcalina (Soda)	Precipitação em antissolvente	Dioxano e ciclohexano	Micelas	Polietileno de alta densidade
Alcalina Acetilada (Kraft)	Precipitação em antissolvente	THF e água	Esferas coloidais	Farmacêutico
Kraft	Precipitação em antissolvente	Dioxano e ciclohexano	Esferas ocas	Diversas
Kraft	Troca de solvente (dialise)	THF e água	Esferas	Nanocompósitos, antimicrobianos, farmacêuticos
Kraft	Precipitação em antissolvente	Etilenoglicol e HCl	Não-esféricas	Nanocompósitos, antimicrobianos, farmacêuticos, adsorventes de metais
Organosolv	Precipitação em antissolvente	Acetona e CO ₂	Esferas	Alimentícia e farmacêutica

As vantagens que envolvem o uso de nanopartículas de lignina são inúmeras e as principais citadas nos diversos estudos em andamento destacam: o aumento da área superficial e sua maior dispersão em meio aquoso, já que a lignina in natura é insolúvel em água devido as interações que realizam entre si e que as tornam insolúveis; menor quantidade necessária do material para aplicações, demandando um menor consumo de reagentes e otimização dos processos de geração de novos materiais renováveis; estabilidade térmica, aumento de absorção ultravioleta e capacidade antioxidante quando incorporadas no preparo de compósitos poliméricos (LU et al., 2012; GRAÇA et al., 2012; KAI et al., 2016).

2.5. Potenciais Aplicações

O uso da lignina como insumo para as indústrias possibilita produtos com composição química igual aos de origem fóssil e permite o aumento dos limites industriais através da diversificação de produtos. Os produtos oriundos do uso da lignina apresentam maior valor agregado e coopera para o fortalecimento das biorrefinarias como opção para as indústrias (WANG et al., 2019).

Nanocompósitos e agentes de reforço de matrizes de polímeros podem ser elaborados com o uso de lignina, com resultados de material com elevada biocompatibilidade e propriedades térmicas e mecânicas melhores que os materiais de origem (QIAN et al., 2015). Outro possível uso de nanopartículas de lignina são na formação de nanocápsulas para transporte de princípios ativos e estabilizantes em cosméticos e produtos farmacêuticos. A

característica da lignina que se aplica ao encapsulamento, também pode ser usada pra incorporação e adsorção de compostos ativos *layer-by-layer*, permitindo assim que a liberação dos compostos seja controlada e haja uma redução da toxicidade e dos efeitos colaterais, bem como a substituição de polímeros sintéticos. (FRANGVILLE et al., 2012; SHEN et al., 2011; SIPPONEN et al., 2019)

A característica antioxidante da lignina tem relação com a maior quantidade de hidroxilas fenólicas e metoxilas nos anéis aromáticos frente as hidroxilas alifáticas e menor massa mola e dispersão. A maior quantidade de hidroxilas fenólicas tem relação com a clivagem das ligações aril-éter sofrida pela lignina no processo de extração (PONOMARENKO et al., 2014; KAI et al., 2016). Ligninas produzidas por processo LignoBoost normalmente tem sua propriedade antioxidante reduzida devido a menor quantidade de carboidratos na lignina, o que reduz as ligações aril-éter entre carboidratos e fenilpropanóides e por isso reduz as hidroxilas fenólicas (LAWOKO et al., 2005; PONOMARENKO et al., 2014). Essa característica antioxidante da lignina tem seu potencial ampliado quando a partícula se encontra em escala nanométrica (LU et al., 2012; YANG et al., 2016), além disso, a redução da escala métrica da lignina agrega características de proteção UV.

Os materiais ricos em carbono têm constituído fortemente a classe dos materiais nanométricos, com destaque para nanofibras de carbono e nanotubos de carbono que tem sido aplicados em materiais eletrônicos e biomédicos (INAGAKI et al., 2012). Na comparação entre produtos com origens fósseis e não fósseis, como poliacrilonitrila e lignina, fibras de lignina apresentam alto rendimento produtivo, melhor resistência mecânica e menor impacto ambiental em relação a outra fibra (BAKER et al., 2012; BAKER & RIALS, 2013). Em nanofibras a partir de lignina testadas em escala piloto, pode-se constatar menor custo de produção que outros nanomateriais de carbono (GRAICHEN et al., 2017).

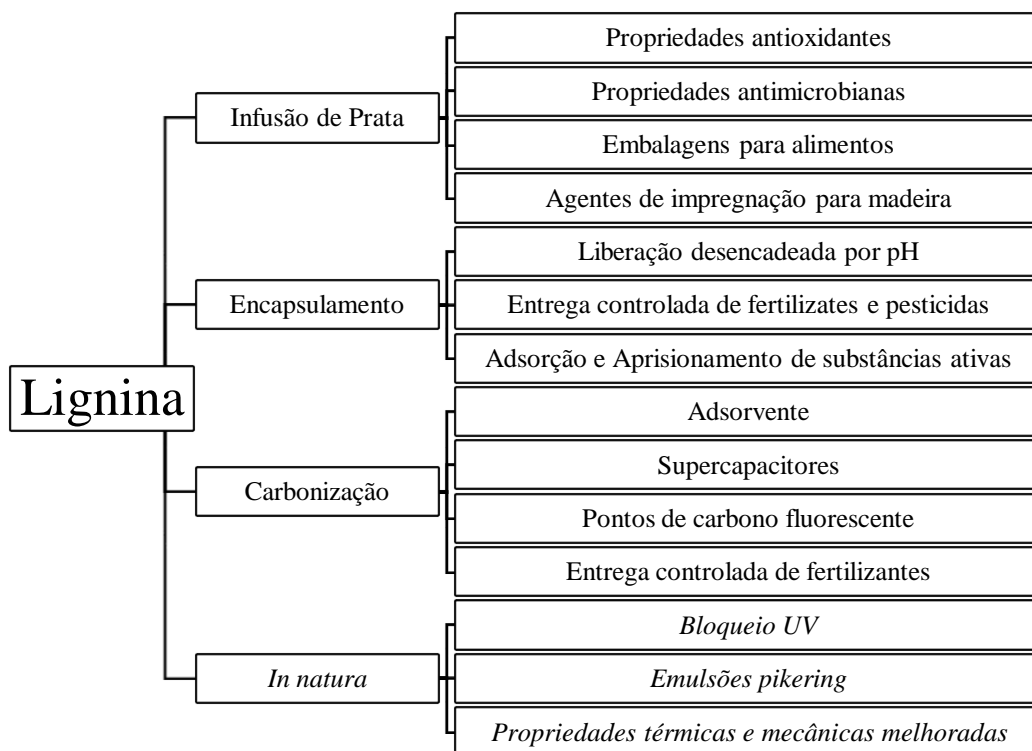


Figura 5. Aplicações possíveis da lignina em escala macro, micro e nanométrica. Fonte: Adaptado de Beisl et al. (2017); Sipponen et al. (2019)

As nanopartículas têm se mostrado promissoras em diversas aplicações, com estudos sendo desenvolvidos por todo o mundo em relação a aplicação dessas escalas de partículas

oriundas de lignina Kraft em embalagens e aditivos para alimentos, protetores solares e agentes impregnantes para roupas e madeiras (BEISL et al., 2017). Diversas aplicações da lignina em escalas micro e nano podem ser observadas na Figura 5.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Materiais

A lignina Kraft alcalina em pó utilizada no presente trabalho foi fornecida por uma empresa brasileira do setor de Celulose e Papel, que processa *Eucalyptus* spp. como matéria prima, sem qualquer modificação prévia. Os demais solventes, reagentes e padrões de referência utilizados neste trabalho possuem grau de pureza analítica.

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização da Lignina Kraft

A lignina inicialmente foi armazenada em saco de polipropileno e teve seu teor absolutamente seco da lignina foi determinado por gravimetria, em duplicata, de acordo com procedimento adaptado da TAPPI T550 om-08.

A lignina Kraft foi caracterizada em vista de mensurar os teores de carboidratos (glicanas, xilanas, galactanas, mananas e arabinanas), teor de lignina total (solúvel e insolúvel), minerais e análise elementar, conforme os métodos apresentados na Tabela 4 e descritos a seguir.

Tabela 4. Métodos e normas correspondentes utilizadas para caracterização da Lignina Kraft.

Fonte: Autoral.

Métodos	Normas
Teor de Carboidratos	SCAN-CM 71:09
Lignina Insolúvel	TAPPI 222 om-15
Lignina Solúvel	TAPPI UM-250
Teor de Minerais	TAPPI 211 om-93
Análise Elemental	DIN EM 15104 (2011)

A fração de lignina solúvel e insolúvel em ácido, seguindo a TAPPI UM-250 e TAPPI 222 om-15, foi realizada em duplicata com 300 mg de lignina tratada com 3,0 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) em tubo de vidro e homogeneizados com a ajuda de um bastão de vidro. Os tubos foram mantidos em banho maria a 30°C por 1h, com agitação feita com um bastão de vidro a cada 3 min. Transferiu-se a mistura para frascos de penicilina com adição de 84 mL de água deionizada e levou-se para autoclave por 1h, a 120°C. As amostras foram resfriadas até temperatura ambiente e filtradas a vácuo em cadinhos de placa porosa média e previamente tarados. O filtrado foi coletado para quantificação da lignina solúvel em ácido por espectrofotometria no ultravioleta (UV) e para determinação do teor de carboidratos foi feita por hidrólise ácida em cromatografia de íons, seguindo SCAN-CM 71:09.

O teor de minerais ou cinzas foi determinado por gravimetria, seguindo a norma TAPPI 211 om-93, em duplicata. As amostras foram pesadas em cadinhos de cerâmica tarados e carbonizados previamente em mufla e em seguida foram aquecidos por 12h a 575°C. As cinzas foram pesadas e o percentual de cinzas foi calculado em relação a massa seca da amostra inicial.

A análise elementar da lignina foi realizada segundo a norma DIN EM 15104 (2011), utilizando o equipamento TruSpec Micro – Leco Instruments 628 Analisador elementar série C/H/N com oxigênio e módulo de enxofre.

3.2.2. Estudo do Método de Produção de Nanopartículas de Lignina

O estudo do método de produção de nanopartículas de lignina se deu através do levantamento bibliográfico das metodologias mais estudadas com o tipo de lignina em estudo neste trabalho. Escolheu-se a metodologia baseada em GUPTA (2014), que utiliza o método de nanoprecipitação antisolvente, pela fácil aplicação laboratorial e adaptação industrial, em que um composto orgânico fortemente hidrofóbico é dissolvido em um solvente orgânico miscível em água (etanol, etilenoglicol, tetrahidrofurano); posteriormente, filtra-se ou centrifuga-se a mistura para remover as partículas insolúveis. Em seguida, adiciona-se o antisolvente e as nanopartículas são formadas por meio de automontagem de molécula de lignina conduzida pela formação de van der Waals e interações π - π entre os anéis aromáticos.

No procedimento, 1,4g de lignina Kraft foi misturada a 250 mL de etilenoglicol (2,8% m/m) sob agitação por 6h à temperatura ambiente. Após, a mistura foi filtrada em microfiltro de 0,4 μ m para remoção das impurezas insolúveis da lignina. Ácido Clorídrico (8,00 cm³, 0,025 M) foi adicionado a 90 mL do filtrado a uma taxa de 0,5 mL/min., em seguida a mistura foi colocada em membrana de diálise e levada para dialise em 5 litros de água por três dias, com trocas da água 3 vezes ao dia. O produto resultante é recuperado por precipitação com HCl 1N até pH 2,0 e depois separado por centrifugação. A fase sólida é lavada duas vezes com água destilada e armazenado para análise. O esquema do procedimento pode ser observado na Figura 6.

Agitação	<ul style="list-style-type: none"> 1,4 g de lignina + 250 mL de Etilenoglicol (2,8% m/m) por 6h
Filtragem	<ul style="list-style-type: none"> Mistura é filtrada a vácuo com microfiltro 0,4μm
Mudança de pH	<ul style="list-style-type: none"> Adicina-se ao filtrado HCl (8 cm³, 0,025 M), 0,5 mL/min
Diálise	<ul style="list-style-type: none"> A solução é levada para dialisar por 3 dias, com troca de água deionizada 3x ao dia, até pH neutro
Recuperação	<ul style="list-style-type: none"> O produto é recuperado por precipitação com adição de HCl 1N até pH 2,0
Separação	<ul style="list-style-type: none"> O precipitado é serparado por centrifugação a 12500 rpm, 25°C, 15 min.
Lavagem	<ul style="list-style-type: none"> A fase sólida é lavada duas vezes com água deionizada
Armazemanento	<ul style="list-style-type: none"> O produto é armazenado para análises dimensionais

Figura 6. Metodologia de produção de nanopartículas de lignina. Fonte: Adaptado GUPTA (2014)

3.2.3. Caracterização das Nanopartículas de Lignina

As nanopartículas de lignina foram caracterizadas pela distribuição de tamanho hidrodinâmico, através de dispersão de luz dinâmica (DLS), e potencial zeta usando Litesizer

500. A concentração de dispersão foi de cerca de 0,1 g/L. A suspensão foi preparada com as nanopartículas diluídas em água deionizada e tratada por 10 minutos em banho ultrassônico para obter uma suspensão bem dispersa e foi mantida em agitação constante (300 rpm) durante a análise. O software do aparelho faz a leitura através de feixe de luz projetado na amostra em cubeta de vidro e fornece dados de tamanho, curva de concentração e índice de polidispersão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Lignina Kraft

A lignina foi caracterizada em seus aspectos químicos e quanto a sua análise elemental, aos teores de lignina solúvel e insolúvel em ácido e teor de lignina total, aos teores de carboidratos e ao teor de metais ou cinzas. Os resultados da análise elemental da lignina Kraft de eucalipto estão descritos na Tabela 5. A composição química da lignina é de suma importância para avaliação dos resultados de produção das nanopartículas de lignina.

Tabela 5. Análise Elemental da Lignina Kraft. Fonte: Autoral.

	Componente	Lignina Kraft
Análise Elemental, %	C	65,36
	N	0,17
	H	5,46
	O	24,09
	S	4,91

Os valores da análise elemental da lignina estão de acordo com outros trabalhos que utilizaram lignina proveniente de *Eucalyptus* spp., com pequenas variações em cada elemento, o que se deve a influências edafoclimáticas, manejo do plantio e região de cada uma das amostras avaliadas em cada trabalho. A presença de enxofre (S) é esperada devido ao uso da substância no processo Kraft, isso pode ser comprovado nos resultados da análise elemental. A presença de nitrogênio (N) é pequena e pode ser atribuída a residual proteico na lignina (TAGAMI et al., 2019; DOU et al., 2020; DEMUNER et al., 2021; BARBOSA et al., 2022; WANG et al., 2022).

Os resultados da composição química da lignina podem ser observados na Tabela 6, em que é possível verificar valores em conformidade com a literatura existente. O teor de minerais está elevado e, assim com os valores de carboidratos, tem relação com a pureza da amostra, podendo ambos ser influenciados pelo material de origem e pelo processo de extração (DEMUNER et al., 2021). Segundo BRÄNNVALL (2009) e ALEKHINA et al. (2015), parte dos carboidratos existentes na lignina são provenientes do processo alcalino em que a solubilização depende das condições de cozimento, podendo o carboidrato solubilizado precipitar no processo de isolamento da lignina em condições ácidas, aumentando a impureza do produto. Os teores de lignina solúvel e insolúvel estão um pouco abaixo dos observados em resultados comparativo, com lignina insolúvel variando entre 80-93% e solúvel entre 4-9%. (ZHOU, 2014; DEMUNER et al., 2021; WEI et al., 2021; GARCIA-FUENTEVILLA et al., 2022), tendo seu valor total mais baixo devido a alto valor de cinzas.

Tabela 6. Caracterização química da Lignina Kraft. Fonte: Autoral.

Componentes		Lignina Kraft
Lignina Solúvel, %		4,37
Lignina Insolúvel, %		80,74
Lignina Total, %		85,11
Carboidratos, %	Arabinose	0,12
	Galactose	0,11
	Glucose	0,09
	Manose	0,43
	Xilose	0,13
Minerais, %		14,01

4.2. Caracterização da Nanolignina

O tamanho da nanopartícula de lignina foi analisado por DLS, como demonstrado na Figura 7 e na Tabela 7. Como pode ser visto, a maioria das partículas se concentraram entre 500 e 800 nm. A Tabela 7 descreve a distribuição da intensidade 10% a 90%, mostrando o valor das partículas nas faixas de quantidade. Pode-se observar também que, embora o tamanho se expresse em uma ampla faixa, a média do tamanho da maioria é 656,47, com índice de dispersão de 0,258, com variação entre 0,149 e 0,338. Segundo Clayton et al. (2016), o índice de polidispersão é essencial em aplicações de nanopartículas, pois mostra a uniformidade da amostra e como demonstrado por Chen (2019), esse valor demonstra boa dispersão das partículas.

Tabela 7. Distribuição de tamanho da nanopartícula de lignina. Fonte: Autoral

Intensidade Cumulativa, %	Amostra	10	50	90	Índice de Polidispersão
Diâmetro, nm	1A	354,5	571,0	921,0	0,149
	1B	124,27	756,4	1379,0	0,338
	1C	115,27	642,0	963,2	0,287
Média		159,92	656,47	1087,73	0,258

Quando observamos as Figura 7 a 9, podemos observar que o maior pico de partículas está em tamanhos próximos a 1000 nm, demonstrando que foi possível com essa metodologia a produção significativa de microlignina. Também é possível observar um segundo pico em região próxima a 100 nm, o que configura nanopartícula. Baseado em McClements et al. (2017), nanopartículas abrangem 1 a 100 nm e micropartículas, 100 nm a 1000 µm. Existe um questionamento entre autores e artigos sobre a escala de tamanho que se considera nano e microescalas, mas na grande maioria dos artigos, convencionou-se as escalas acima citadas (NALWA, 1999; STRAMBEANU et al., 2014; BOHOLM & ARVIDSSON, 2016; PROW et al., 2011).

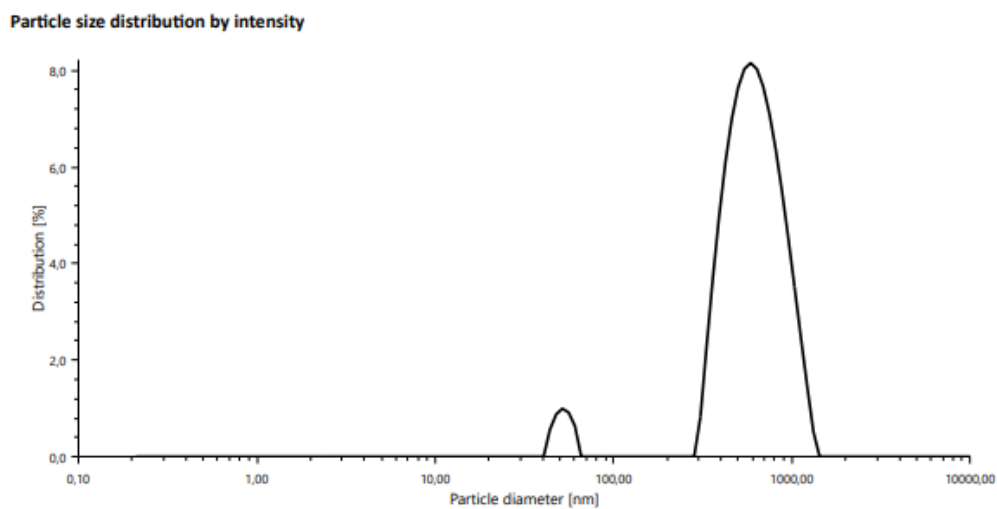


Figura 7. Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1A. Fonte: Autoral

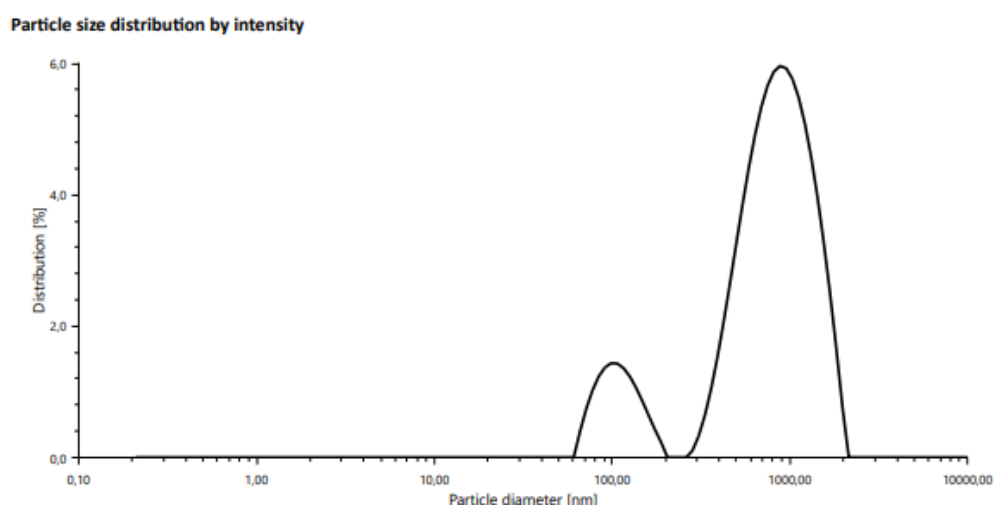


Figura 8. Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1B. Fonte: Autoral

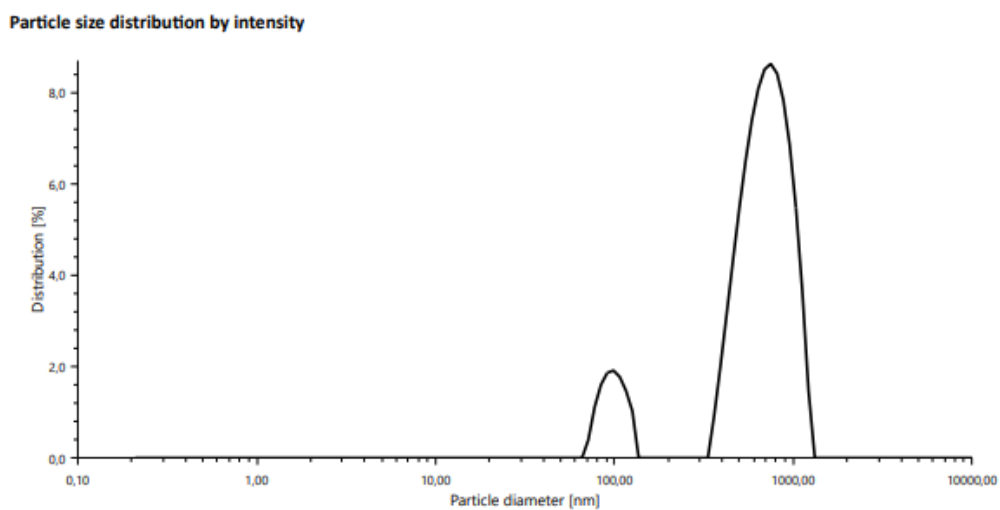


Figura 9. Distribuição do tamanho da partícula da amostra 1C. Fonte: Autoral

A carga superficial da nanopartícula de lignina foi caracterizada a pH neutro e os valores estão apresentados na Tabela 8 e nas Figuras 10 a 12. A nanopartícula apresentou potencial zeta -27,9 mV, o que, segundo Chen (2019), indica fácil combinação com átomo de carbono parcialmente carregado positivamente, como no grupo C=O no formaldeído, possibilitando uma vasta aplicação desse produto. Ansar et al. (2014) discorre sobre a estabilização das nanopartículas contra agregação por repulsa eletrostática e essa repulsão surge da carga superficial da nanopartícula, o que é convencionalmente determinado através do potencial zeta (ANSAR et al., 2017). O valor do potencial zeta pode variar por influência da química da superfície, concentração de partículas, tamanho da partícula, pH do meio, temperatura, solvente e força iônica e demonstram estabilidade das nanopartículas em solução quando varia de valores menores que -25mV a maiores +25mV, podendo variar de acordo com os fatores que afetam essa propriedade, como foi observado por Ansar et al. (2017).

Tabela 8. Potencial Zeta da nanopartícula de lignina. Fonte: Autoral

Amostra	Potencial Zeta, mV	Pico 1, mV
1A	-27,0	-32,7
1B	-28,9	-27,6
1C	-27,7	-28,3
Média	-27,9	-29,5

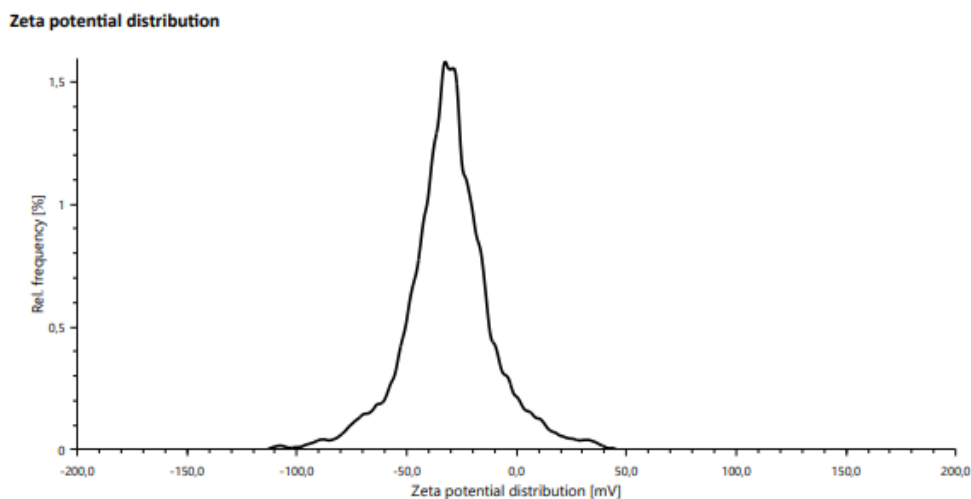


Figura 10. Potencial Zeta da amostra 1A. Fonte: Autoral

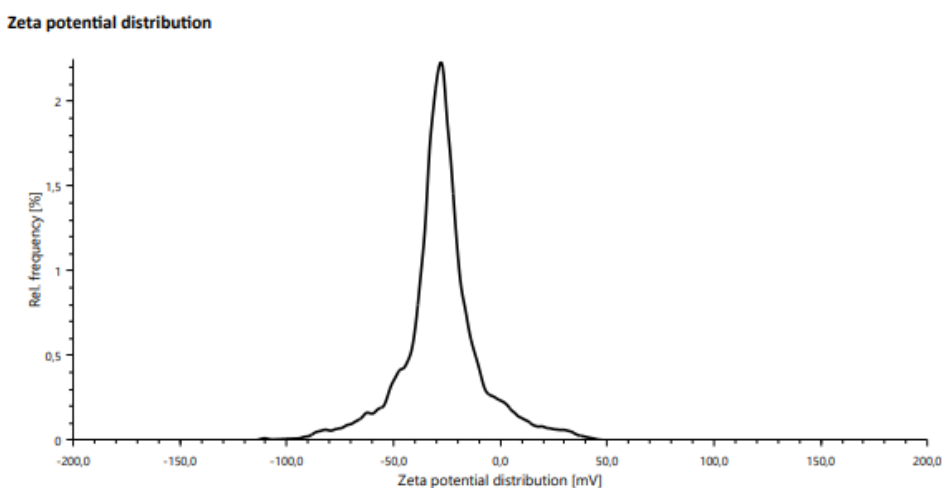


Figura 11. Potencial Zeta da amostra 1B. Fonte: Autoral

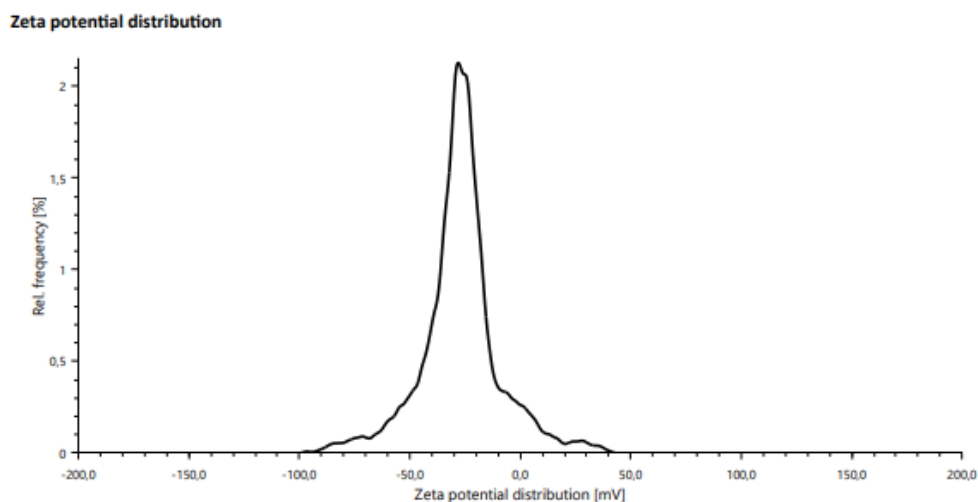


Figura 12. Potencial Zeta da amostra 1C. Fonte: Autoral

5. CONCLUSÃO

A lignina apresentou boa composição química, com um ponto de atenção ao alto valor de minerais (14,01%), que pode ser explicado pela baixa pureza do material, o que impactou nos níveis de lignina total (85,11%), que se apresentou abaixo dos encontrados na literatura, com variações de até 10%, quando comparado. Quanto a sua análise elementar, a lignina apresentou valores de enxofre (4,91%), que são oriundos do processo de produção da lignina, e nitrogênio (0,17%), que pode ser resquício de proteínas do material de origem. Quanto a celulose (65,36%), oxigênio (24,09%) e hidrogênio (4,91%), os valores são próximos aos encontrados na literatura.

O processo químico de produção de nanopartículas se mostrou promissor, obtendo partículas em escala manométrica (50-100 nm) e em escala micrométrica (100-1400nm), com potencial zeta de -27,9 e índice de polidispersão variando de 0,149 a 0,287. As partículas produzidas apresentaram boa uniformidade, através do resultado de polidispersão, o que torna uma boa interação com substâncias como formaldeído, devido a carga positiva da sua superfície. O tamanho das partículas encontrados enquadram em diversos usos tanto para micro quanto para nanopartículas, tais como produtos de barreira em embalagens de alimentos, agentes de impregnação, entrega controlada de pesticidas, adsorção de substâncias ativas, supercapacitores, bloqueio UV e melhoria de propriedades térmicas e mecânicas de compósitos.

O processo demanda aprimoramentos para que suas características sejam mais padronizadas e até mesmo melhoradas, como por exemplo a distribuição de tamanho esperado com o uso da metodologia; variação do tempo de solubilização em etilenoglicol; outros ácidos que podem ser usados, tais como ácido sulfúrico, que já faz parte do processo industrial de polpação; e a quantidade e velocidade de adição do antissolvente. Em relação as análises, seria interessante analisar quanto a morfologia em microscópio eletrônico de transmissão (TEM), grupos hidroxilas e aromáticos com espectroscopia por ressonância magnética (RMN), teste de solubilidade e peso molecular da lignina, para um melhor entendimento das partículas geradas e seus usos.

Esse cenário promissor associado as inúmeras aplicabilidades dessas partículas em escala menor de tamanho, se confirma com diversos artigos chamando atenção para melhores características da lignina quando em menores escalas, assim como novas aplicabilidades, como floculante de metais, retardante de liberação de substâncias, proteção UV, produto de barreira

alimentício, decomposição molecular originando produtos químicos, proteção contra agentes patógenos e microbianos e resistência mecânica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHILASH, M.; THOMAS, D.. **Biopolymers for biocomposites and chemical sensor applications**. Elsevier: Amsterdam, 2017. ISBN: 9780081009741

ALEKHINA, Marina; ERSHOVA, Olga; EBERT, Andreas; HEIKKINEN, Sami; SIXTA, Herbert. **Softwood kraft lignin for value-added applications**: fractionation and structural characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 6, p. 220-228, 2015. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.021>

ALPER, K.; TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; RAGAUSKAS, A. J. **Sustainable energy and fuels from biomass**: a review focusing on hydrothermal biomass processing. *Sustain. Energy Fuels*, v. 4, p. 4390-4414. DOI 10.1039/d0se00784f

ANSAR, S.M., GADOGBE, M., SIRIWARDANA, K., HOWE, J.Y., DOGEL, S., HOSSEINKHANNAZER, H., COLLIER, W.E., RODRIGUEZ, J., ZOU, S., ZHANG, D., 2014. **Dispersion stability, ligand structure and conformation, and SERS activities of 1-alkanethiol functionalized gold and silver nanoparticles**. *Journal of Physical Chemistry C* v. 118, 24925-24934, 2014. DOI <https://doi.org/10.1021/jp507142v>

ANSAR, S.M.; FELLOWS, B.; MISPIRETA, P.; MEFFORD, O.T.; KITCHENS, C.L. **pH triggered recovery and reuse of thiolated poly(acrylic acid) functionalized gold nanoparticles with applications in colloidal catalysis**. *Langmuir*, v. 33, p. 7642-7648, 2017. DOI <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00870>

ASIM, N.; BADIEI, M.; ALGHOUL, M. A.; MOHAMMAD, M; FUDHOLI, A.; AKHTARUZZAMAN, M., AMIN, N.; SOPIAN, K. **Biomass and Industrial Wastes as Resource Materials for Aerogel Preparation**: Opportunities, Challenges, and Research Directions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 38, p. 17621–17645, 2019.

AZADFAR, M.; GAO, A. H.; BULE, M. V.; CHEN, S. **Structural characterization of lignin**: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. *International journal of biological macromolecules*, v. 75, p. 58-66, 2015

BARBOSA, Bianca M.; VAZ JR, Sílvio; COLODETTE, Jorge L.; SIQUEIRA, Humberto F.; SILVA, Carlos M. S.; CÂNDIDO, W. L.. **Effects of Kraft Lignin and Corn Residue on the Production of Eucalyptus Pellets**. *BioEnergy Research*, 2022. DOI <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10465-7>

BARERAS-URBINA, C. G.; RAMÍREZ-WONG, B.; LÓPEZ-AHUMADA, G. A.; et al. **Nano- and Micro-Particles by Nanoprecipitation**: Possible Application in the Food and Agricultural Industries. *International Journal of Food Properties*, v. 19, n. 9, p. 1912–1923, 2016. DOI <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1089279>

BENNETT, Simon J.; PEARSON, Peter J. G. **From petrochemical complexes to biorefineries? The past and prospective co-evolution of liquid Fuels and chemicals production in the UK**. *Chemical Engineering Research and Design*, [s. l.], v. 87, n. 9, p. 1120-1139, set. 2009.

BIOTECHNOLOGY INNOVATION ORGANIZATION (BIO). **Renewable Chemical Platforms Building the Biobased Economy**. Washington, 2018. Disponível em: <https://www.bio.org/events/2018-renewable-chemicals-directory>. Acesso em: 19 jul. 2018.

BIRNER, Regina. **Bioeconomy Concepts**. In: LEWANDOWSKI, Iris (ed.). *Bioeconomy: Shaping the Transition to a Sustainable, Biobased Economy*. 1. ed. Stuttgart: Springer, 2018. p. 17-38.

BOHOLM, M.; ARVIDSSON, R. **A definition framework for the terms nanomaterials and nanoparticle**. *NanoEthics*, v. 10, p. 25-40, 2016. DOI [10.1007/s11569-015-0249-7](https://doi.org/10.1007/s11569-015-0249-7)

BRÄNNVALL, Elisabet. **Overview of pulp and paper process**. In: *Pulping Chemistry Technology*, De Gruyter, p. 1-12, 2009. DOI <https://doi.org/10.1515/9783110213423.1>

BRIDGWATER, A. V. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. *Chem. Eng. J.*, v. 91, p. 87-102. DOI [10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)

BUGGE, Markus M.; HANSEN, Teis; KLITKOU, Antje. **What Is the Bioeconomy? A Review of the Literature**. *Sustainability*, Lund, v. 8, n. 7, p. 1-22, jul. 2016.

CARDOSO M.; DE OLIVEIRA É.D.; PASSOS M.L. **Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills**. *Fuel*, v. 88, p. 756–763, 2009.

CARUS, Michael; DAMMER, Lara. **The “Circular Bioeconomy” – Concepts, Opportunities and Limitations**. *Nova-Institute, Hürth*, v. 9, p. 1-9, jan. 2018.

CHEN, H.; LIU, J.; CHANG, X.; CHEN, D.; XUE, Y.; LIU, P.; LIN, H.; HAN, S.. **A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals**. *Fuels Processing Technology*, [s. l.], v. 160, p. 196-206, jun. 2017.

DADI, A. P.; VARANASI, S.; SCHALL, C. A. **Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 95, n. 5, p. 904-910, 2006.

DANSEREAU, Louis Patrick; EL-HALWAGI, Mahmoud; CHAMBOST, Virginie; STUART, Paul. **Methodology for biorefinery portfolio assessment using supply-chain fundamentals of bioproducts**. *Biofuel Bioproducts & Biorefining*, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 716- 727, set./out. 2014.

DE OLIVEIRA, C. P. M.; PIMENTA, G. H. A.; SILVA, M. R.; RAMOS, M. M. M.; DO CARMO SIQUEIRA, M.; DA FONSECA, Y. A. **Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados**. *Percurso Acadêmico*, 7 (14), 2017

DEMUNER, Iara Fontes; GOMES, Fernando J. Borges; COURA, Marcela Ribeiro; GOMES, Jéssica Silva; DEMUNER, Antônio Jacinto; CARVALHO, Ana Márcia M. Ladeira; SILVA, Cláudio Mudadu. **Determination of Chemical modification of eucalypt kraft lignina after thermal treatment by Py-GC-MS**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 156, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105158>

DOHERTY, W.O.S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C.M. **Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers**. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 259–276, 2011

DOU, Xiaomeng; JIANG, Xiao; LI, Wenzhi; ZHU, Chaofeng; LIU, Qingchan; LU, Qiang; ZHENG, Xusheng; CHANG, Hou-min; JAMEEL, Hasan. **Highly efficient conversion of Kraft lignin into liquid fuels with a Co-Zn-beta zeolite catalyst**. *Applied Catalysis B. Environmental*, v. 268, 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118429>

EDENHOFER, O.; PICHS-MADRUGA, R.; SOKONA, Y.; SEYBOTH, K.; EICHEMEIER, P.; MATSCHOSS, P.. **IPCC, 2011: Summary for Policymakers. In: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation.** 2011. DOI 10.5860/CHOICE.49-6309

ERENO, Dinorah. **Florestas Imbatíveis: Suzano investe em energia e produtos para substituir derivados de petróleo.** Pesquisa FAPESP, São Paulo, Ed. 196, Jun., 2012. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/florestas-imbativeis/>. Acesso em: 05 fev. 2023

FABBRI, Paola; FISHER, Piret Kukk; MAZZETTI, Chiara (coord.). **Top emerging biobased Products, their properties and industrial applications.** Evere: Media Process. 2018. Disponível em: <https://www.ecologic.eu/sites/files/publication/2018/3513-top-emerging-biobased-products.pdf>. Acesso em 14 out. 2018.

FABBRI, Paola; FISHER, Piret Kukk; MAZZETTI, Chiara (coord.). **Top emerging biobased Products, their properties and industrial applications.** Evere: Media Process. 2018. Disponível em: <https://www.ecologic.eu/sites/files/publication/2018/3513-top-emerging-biobased-products.pdf>. Acesso em 14 out. 2018.

FELDMAN, D. **Lignin nanocomposites.** Journal of Macromolecular Science, Part A, v. 53, n. 6, p. 382-387, 2016.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. **Properties and chemical modifications of lignin: Towards ligninbased nanomaterials for biomedical applications.** Progress in Materials Science, v. 93, p. 233–269, 2018.

FORTUNATI, E.; YANG, W.; LUZI, F.; KENNY, J.; TORRE, L.; PUGLIA, D. **Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview.** European Polymer Journal, v. 80, p. 295–316, 2018. DOI <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>

GALL, D. L.; RALPH, J.; DONOHUE, T. J.; NOGUERA, D. R. **Biochemical transformation of lignin for deriving valued commodities from lignocellulose.** Current Opinion in Biotechnology, [s. l.], v. 45, p. 120-126, mar. 2017

GARCIA-FUENTEVEILLA, Luisa; RUBIO-VALLE, José; MARTÍN-SAMPEDRO, Raquel; VALENCIA, Concepción; Eugenio, María E.; IBARRA, David. **Different Kraft lignina sources for electrospun nanostructures production: influence of chemical structure and composition.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 214, p. 554-567, 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.121>

GRAND VIEW RESEARCH (GVR). **Lignin Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Ligno-Sulphonates, Kraft, Organosolv), By Application (Macromolecule, Aromatic), By Region, And Segment Forecasts, 2020 – 2027.** California, 2020. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lignin-market>. Acesso em: 05 fev. 2023

GUPTA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.. **Synthesis, characterization and application of lignin nanoparticles.** Materials Focus, v. 3, p. 444-454, 2014. DOI 10.1166/mat.2014.1217

HIGUCHI, T. **Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation.** Wood Science and Technology, v. 24(1), p. 23-63, 1990

IPCC (2021). **Climate Change 2021 The Physical Science Basis Summary for Policymakers Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.**

KHALID, K. A.; AHMAD, A. A.; YONG, T. L.. **Lignin Extraction from Lignocellulosic Biomass Using Sub- and Supercritical Fluid Technology as Precursor for Carbon Fiber Production.** Journal of the Japan Institute of Energy, [s. l.], v. 96, n. 8, p. 255-260, 2017. DOI <https://doi.org/10.3775/jie.96.255>

KUMAR, V.; BINOD, P.; SINDHU, R.; GNANSOUNOU, E.; AHLUWALIA, V. **Bioconversion of pentose sugar to value added chemicals and fuels: recent trends, challenges and possibilities.** Bioresour. Technol., v. 269, p. 443-451. DOI 10.1016/j.biortech.2018.08.042

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers.** Progress in Polymer Science, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014

LAURICHESSE, Stéphanie et al. **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers.** Progress in Polymer Science, v. 39, p. 1266-1290, 14 nov. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.

LU, F.J.; CHU, L.H.; GAU, R.J. **Free radical-scavenging properties of lignin.** Nutrition and Cancer, v. 30, p. 31–38, 1998

MAXIMIZE MARKET RESEARCH (MMR). **Lignin Market: industry forecast (2021-2029) by raw material, product, application and region.** Maharashtra, 2022. Disponível em: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/lignin-market/13321/>. Acesso em: 05 fev. 2023

MELÉNDEZ, José; LEBEL, Luc; STUART, Paul R.. **A literature review of biomass feedstocks for a biorefinery.** In: STUART, Paul R.; EL-HALWAGI, Mahmoud (ed.). Integrated biorefineries: design, analysis and optimization. Boca Raton: CRC Press, 2013, p. 433-450 .

MORDOR INTELLIGENCE (MD). **Mercado de Produtos de Lignina Kraft – crescimento, tendências, impacto do covid-19 e previsões (2023-2028).** Gachibowli, 2018. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/kraft-lignin-products-market>. Acesso em: 05 fev. 2023

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B.; HORA, A. B. **Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade?.** Revista BNDES, n. 43, 2016. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9578/2/BS%2043%20Biorrefinaria%20integrada%20à%20indústria%20de%20celulose%20no%20Brasil.%20_P_BD.pdf. Acesso em: 15/01/2023

NALWA, H. S. **Handbook of nanostructured materials and nanotechnology.** Academic, New York, 1999

NORGREN, M.; EDLUND, H. **Lignin: Recent advances and emerging applications.** Current Opinion in Colloid and Interface Science, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014.

OROSKI, Fabio de Almeida; ALVES, Flavia Chaves; BOMTEMPO, Jose Vitor. **Practitioner’s Section: Bioplastics Tipping Point: drop-in or non-drop-in?.** Journal of Business Chemistry, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 131-136, fev. 2014.

PROW, T. W.; GRICE, J. E.; LIN, L. L.; FAYE, R.; BUTLER, M.; BECKER, W.; WURM, E. M. T.; YOONG, C.; ROBERTSON, T. A.; SOYER, H. P.; ROBERTS, M. S. **Nanoparticles and microparticles for skin drug delivery**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 63, p. 470-491, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.01.012>

PURE LIGNIN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY. **Lignin**. 2009. Disponível em: <http://purelignin.com/lignin/>. Acesso em: 20/01/2023

RAGAUSKAS, A. J., BECKHAM, G. T., BIDDY, M. J., CHANDRA, R., CHEN, F., DAVIS, M. F., LANGAN, P. **Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery**. *Science*, v. 344, p. 709-719, 2014.

RAGAUSKAS, Arthur J.; WILLIAMS, Charlotte K.; DAVISON, Brian H.; BRITOVSEK George; CAIRNEY, John; ECKERT, Charles A.; FREDERICK JR, William J.; HALLETT, Jason P.; LEAK, David J.; LIOTTA, Charles L.; MIELENZ, Jonathan R.; MURPHY, Richard; TEMPLER, Richard; TSCHAPLINSKI, Timothy. **The Path Forward for Biofuels and Biomaterials**. *Science*, [s. l.], v. 311, n. 5760, p. 484-489, jan. 2006.

RANA, R.; NANDA, S.; MEDA, V.; DALAI, A. K.. **A review of lignina chemistry and its biorefining conversion technologies**. *J. Biochem. Eng. Bioprocess Technol.*, v. 1, p. 1-14, 2018. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/A-Review-of-Lignin-Chemistry-and-its-Biorefining-Rana-Sonil/9ee1281afedf79874a7da20584c9892280c408a2>. Acesso em: 20/01/2023

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. de. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol: Potential of sugarcane straw for ethanol production**. *Química Nova*, Viçosa, ano 5, v. 35, p. 1-1, 1 fev. 2012. DOI <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.

SANTOS, N. S. D., RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. **Effect of the addition of Kraft lignin from eucalyptus wood in the rheology of a CAP 50/70**. *Matéria* (Rio de Janeiro), 23(3), 2018.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. **Cinética da remoção dos extrativos da madeira de Eucalyptus grandis durante polpação Kraft**. *Acta Scientiarum Technology*, p. 227-235, 2010.

SATHEESH, K.; AMAR, K. M.; ERICKSON, L.; MANJUSHREE, M.. **Lignin and Its Applications with Polymers**. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 3, n. 1, p. 1-24, 2009 DOI <https://doi.org/10.1166/jbmb.2009.1001>

SATHITSUKSANO, N.; HOLTMAN, K. M.; YELLE, D. J.; MORGAN, T.; STAVILA, V.; PELTON, J.; GEORGE, A. **Lignin fate and characterization during ionic liquid biomass pretreatment for renewable chemicals and fuels production**. *Green Chemistry*, v. 16, n. 3, p. 1236-1247, 2014.

SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B.. **Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review**. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 13, p. 167-178. DOI 10.1016/j.rser.2007.07.011.

SCHIEB, Pierre-Alain; LESCIÉUX-KAIR, Honorine; THÉNOT, Maryline; CLÉMENT-LAROSIÈRE, Barbara. **An Original Business Model: The Integrated Biorefinery**. In: SCHIEB, Pierre-Alain; LESCIÉUX-KAIR, Honorine; THÉNOT, Maryline; CLÉMENT-LAROSIÈRE, Barbara. *Biorefinery 2030: Future Prospects for the Bioeconomy*. Berlin: Springer, 2015. p. 25-66. E-book.

SHEN, W.; PARKER, I. H. **Surface composition and surface energetic of various eucalypt pulps**. Cellulose, v. 6, n. 1, p. 41 - 55, 1999.

SMOLARSKI N. **High-value opportunities for lignin: unlocking its potential**. Paris: Frost and Sullivan, 15 pp., 2012.

SOUZA, A. C. D.; CIONE, F. C.; SILVA, A. C. D.; GOUVÊA, A. D. F. G.; MACHADO, N. G. P.; RAELE, M. P.; ROSSI, J. L. Evaluation of a metal-organic composite (tungsten-lignin) for attenuation of gamma radiation. Materials Research, v. 22, 2019.

STRAMBEANU, N., DEMETROVICI, L., DRAGOS, D., & LUNGU, M.. **Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties**. Nanoparticles' Promises and Risks, 3–8, 2014. doi:10.1007/978-3-319-11728-7_1

TAGAMI, Ayumu; GIOIA, Claudio; LAUBERTS, Maris; BUDNYAK, Tetyana; MORIANA, Rosana; LINDSTRÖM, Mikael E.; SEVASTYANOVA, Olena. **Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties**. Industrial Crops & Products, v. 129, p. 123-134, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.067>

TARGUETA, J. P.. **Análise das Iniciativas Empresariais Voltadas ao Aproveitamento da Lignina como Matéria-Prima**. (Dissertação). Rio de Janeiro: UFRJ, 2019

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M.; MONDRAGON, I. **Caracterização físico-química de ligninas de diferentes fontes para uso na síntese de resina fenol-formaldeído**. Bioresource Technology, v. 98, n. 1655, 2007

THAKUR, Vijay Kumar; THAKUR, Manju Kumari; RAGHVAN, Prasanth; KESSLER, Michael R. **Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 1072-1092, maio, 2014.

TURSI, A.. **A review on biomass: importance, chemistry, classification and conversion**. Biofuel Res. J. v. 6, p. 962-979, 2019. DOI 10.18331/BRJ2019.6.2.3

VÁZQUEZ, G.; ANTORRENA, G.; GONZÁLEZ, J.; FREIRE, S. **The influence of pulp-ing conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins**. Journal of Wood Chemistry and Technology, v. 17, p. 147-162, 1997

WANG, Jiangli; ZHAO, Chegke; ZHANG, Tanhao; YANG, Linjie; CHEN, Honglei; YUE, Fengxia. **In-Depth Identification of Phenolics Fractionated from Eucalyptus Kraft Lignin**. Advanced Sustainable Systems, v. 6, 2022. DOI <https://doi.org/10.1002/adsu.202100406>

WASTOWSKI, A. D.. **Química da Madeira**. Ed. 1. 584p. Rio de Janeiro: Interciência, 2018

WEI, Xiaoxiao; LIU, Yi; LUO, Yadan; SHEN, Zheng; WANG, Shuangfei; LI, Mingfu; ZHANG, Liming. **Effect of Organosolv extraction on the structure and antioxidant activity of eucalyptus kraft lignin**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 187, p. 462-470, 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.082>

ZHOU, C. H.; XIA, X.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; BELTRAMINI, J.. **Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels**. Chem. Soc. Rev., v. 40, p. 5588-5617, 2011. DOI 10.1039/c1cs15124j

ZHOU, Xue-Fei. **Structural characterization of Kraft lignin for its green utilization.** Wood Research, v. 54, p. 583-592, 2014. Disponível: <http://www.woodresearch.sk/wr/201404/06.pdf>. Acesso: 26.jan.2023