

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA STYGAR LOPES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE  
LIGNINA KLASON E KRAFT**

CURITIBA

2018

MARINA STYGAR LOPES

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE  
LIGNINA KLASON E KRAFT**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Mayara Elita Carneiro

Co-orientadores: Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade e  
Dra. Daniele Cristina Potulski

CURITIBA

2018

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Lopes, Marina Stygar  
Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina  
klason e kraft / Marina Stygar Lopes. – Curitiba, 2018.  
82 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mayara Elita Braz Carneiro  
Coorientadores: Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniele Cristina Potulski

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba,  
20/02/2018.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Polpação alcalina por sulfato. 2. Lignina. 3. Madeira – Química. 4. Resíduos  
vegetais. 5. Nanopartículas. 6. Teses. I. Carneiro, Mayara Elita Braz. II. Andrade,  
Alan Sulato de. III. Potulski, Daniele Cristina. IV. Universidade Federal do Paraná,  
Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9  
CDU – 634.0.813

Bibliotecária: Berenice Rodrigues Ferreira – CRB 9/1160



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA  
FLORESTAL

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARINA STYGAR LOPES** intitulada: **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DELIGNINA KLASON E KRAFT**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 20 de Fevereiro de 2018.

MAYARA ELITA CARNEIRO  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

SILVANA NISGOSKI  
Avaliador Interno (UFPR)

MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE  
Avaliador Externo (PUC PR)



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, à minha orientadora, professora Dra. Mayara Elita Carneiro, por todo o apoio, esclarecimento e incentivo ao longo destes últimos dois anos.

Aos meus coorientadores, professor Dr. Alan Sulato de Andrade e Dra. Daniele Cristina Potulski, por todo o ensino, ajuda e paciência durante as etapas práticas deste trabalho em laboratório.

À Universidade Federal do Paraná por todo o ensino recebido ao longo da graduação e agora durante o mestrado.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Florestas), por ter fornecido o material para a minha pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

Agradecimento especial ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná por toda a ajuda durante as análises.

Ao Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação de Biomassa (BIOFIX), ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), ao Laboratório de Anatomia da Madeira e ao Laboratório de Química da Madeira por disponibilizarem suas infraestruturas, seus equipamentos e materiais para realização de toda a parte prática do meu trabalho, incluindo as análises.

Ao Centro de Assessoria de Publicação Acadêmica (CAPA), da Universidade Federal do Paraná, por toda a ajuda no desenvolvimento de trabalhos acadêmicos.

Aos colegas da pós-graduação, aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF) da Universidade Federal do Paraná.

Finalmente, mas não menos importante, ao meu esposo, aos meus pais e irmão, que são meus maiores amigos e incentivadores.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de lignina e nanopartículas de lignina Klason e Kraft, ao utilizar serragem e licor negro, resíduos que são gerados, respectivamente, pela indústria de serrarias e de celulose. A matéria prima deste estudo trata-se de cavacos de *Eucalyptus grandis*, fornecidos pela Embrapa Florestas. Primeiramente, foi obtida a lignina de cada resíduo. No caso da serragem, o processo iniciou ao transformar parte dos cavacos em serragem e assim realizar os procedimentos de obtenção da lignina Klason segundo a norma Tappi 222 om-02 (2002). Outra parte dos cavacos passou por um cozimento para que fosse possível coletar o licor negro. Com o licor coletado foram realizados os procedimentos necessários para obtenção da lignina Kraft, segundo metodologia proposta por Silva (2014). Posteriormente, obtiveram-se as nanopartículas de ligninas Klason e Kraft ao utilizar o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo. Foram obtidas três tipos de nanopartículas de ligninas determinadas pelo número de passes pelo moinho, sendo eles 2, 8 e 13. A caracterização das ligninas e de suas nanopartículas, consistiu na realização das análises de espectroscopia de infravermelho médio, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura com análise química elementar, microscopia eletrônica de transmissão e granulometria. Com os resultados da caracterização foi possível analisar as principais propriedades das ligninas e nanopartículas de ligninas obtidas. Análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão demonstraram estruturas irregulares com variados formatos e estruturas esféricas, sendo que estas estruturas esféricas são mais evidentes na lignina e nanopartículas de lignina Kraft. Além disso, as análises microscópicas demonstraram que quanto maior o número de passes, mais reduzidas ficaram as estruturas, comprovando eficiência técnica no uso do moinho em produzir material nanométrico. A análise química elementar mostrou que o processo de lavagem das ligninas foi satisfatório, devido a pequena porcentagem de enxofre encontrado nas amostras, e que não ocorreu nenhum tipo de contaminação durante o tratamento mecânico, ao utilizar o moinho, na produção das nanopartículas de lignina. Em relação à análise de granulometria, houve a obtenção de nanopartículas de lignina Klason e Kraft, porém os melhores resultados foram obtidos a partir da lignina Kraft, a qual gerou maior quantidade de nanopartículas. A análise de espectroscopia no infravermelho médio exibiu características químicas de lignina. As análises térmicas demonstraram que ligninas e nanopartículas de ligninas possuem três faixas de degradação, atribuídas à secagem das amostras e à degradação de hemiceluloses e lignina. Portanto, através das metodologias utilizadas, foram obtidas ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft. Suas caracterizações correspondem às características de lignina, sendo que os resultados obtidos são semelhantes à diversas literaturas.

Palavras-chave: Lignina. Resíduos. Indústria. Nanotecnologia.

## ABSTRACT

The present work had the objective to obtain and characterize lignin and nanoparticles of lignin Klason and Kraft, when using sawdust and black liquor, residues that are generated, respectively, by the sawmill and cellulose industry. The raw material of this study is *Eucalyptus grandis* chips, provided by Embrapa Florestas. First, the lignin was obtained from each residue. In the case of sawdust, the process started by transforming part of the chips into sawdust and thus performing lignin Klason procedures according to Tappi 222 om-02 (2002). Another part of the chips went through a cooking in order to collect the black liquor. With the liquor collected, the necessary procedures to obtain the lignin Kraft were carried out, according to the methodology proposed by Silva (2014). Subsequently, the Klason and Kraft lignins nanoparticles were obtained by using the Super Masscolloider Masuko Sangyo Microprocessor mill. Three nanoparticles lignins were obtained determined by the number of passes through the mill, which are 2, 8 and 13. The characterization of lignins and their nanoparticles consisted of the analysis of medium infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, electron microscopy of scanning with elemental chemical analysis, transmission electron microscopy and grain size. With the results of the characterization it was possible to analyze the main properties of lignins and lignin nanoparticles. Electron microscopy of scanning and transmission electron microscopy analyzes have demonstrated irregular structures with varied shapes and spherical structures, and these spherical structures are more evident in lignin and Kraft lignin nanoparticles. In addition, microscopic analysis showed that the larger the number of passes, the smaller the structures were, proving the technical efficiency in the use of the mill to produce nanometric material. The elemental chemical analysis showed that the lignin washing process was satisfactory due to the small percentage of sulfur found in the samples and that no contamination occurred during the mechanical treatment of the lignin nanoparticles when using the mill. In relation to the granulometry analysis, the Klason and Kraft lignin nanoparticles were obtained, but the best results were obtained from Kraft lignin, which generated a larger amount of nanoparticles. The analysis of medium infrared spectroscopy exhibited chemical characteristics of lignin. Thermal analysis showed that lignins and lignin nanoparticles have three degradation bands, attributed to the drying of samples and the degradation of hemicelluloses and lignin. Therefore, through the methodologies used, lignins and nanoparticles of Klason and Kraft lignin were obtained. Their characterizations correspond to the characteristics of lignin, and the results obtained are similar to several literatures.

Keywords: Lignin. Waste. Industry. Nanotechnology.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	–	ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE LIGNINA.....	17
FIGURA 2	–	ÁLCOOIS p-CUMARÍLICO, CONIFERÍLICO E SINAPÍLICO.	18
FIGURA 3	–	FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE OBTENÇÃO DA MADEIRA SERRADA.....	24
FIGURA 4	–	FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO KRAFT....	28
FIGURA 5	–	FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DESENVOLVIDAS.....	34
FIGURA 6	–	MADEIRA EM FORMA DE CAVACOS E SERRAGEM.....	35
FIGURA 7	–	ETAPAS DE OBTENÇÃO DO LICOR NEGRO.....	36
FIGURA 8	–	ETAPAS DA ANÁLISE QUÍMICA.....	37
FIGURA 9	–	ETAPAS DE OBTENÇÃO DA LIGNINA KLASON.....	38
FIGURA 10	–	ETAPAS DE OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT.....	40
FIGURA 11	–	USO DO MOINHO MICROPROCESSADOR.....	42
FIGURA 12	–	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES.....	43
FIGURA 13	–	MEV DA LIGNINA KLASON.....	50
FIGURA 14	–	MEV DA LIGNINA KRAFT.....	51
FIGURA 15	–	MEV DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	53
FIGURA 16	–	MET DA LIGNINA KLASON.....	55
FIGURA 17	–	MET DA LIGNINA KRAFT.....	55
FIGURA 18	–	MET DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	56
FIGURA 19	–	GRANULOMETRIA DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT.....	58
FIGURA 20	–	GRANULOMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT 13 PASSES.....	58
FIGURA 21	–	ESPECTROS FTIR DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT.....	60
FIGURA 22	–	ESPECTROS FTIR DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	62
FIGURA 23	–	TGA/DTG DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	64

FIGURA 24	–	DSC DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	67
-----------	---	---	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	–	RESULTADOS MÉDIOS DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i> .....	46
TABELA 2	–	RESULTADOS DE GRANULOMETRIA POR PENEIRAMENTO DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT.....	57
TABELA 3	–	RESULTADOS MÉDIOS DAS PERDAS DE MASSA DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.....	66

## LISTA DE SIGLAS

DSC	–	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	–	Análise Química Elementar
FTIR-MID	–	Espectroscopia de Infravermelho Médio
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	–	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA	–	Análise Termogravimétrica

## LISTA DE ABREVIATURAS

g	–	gramas
cm	–	centímetros
m	–	metros
µm	–	micrômetro
nm	–	nanômetro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
3.1	A MADEIRA.....	16
3.1.1	Celulose.....	16
3.1.2	Lignina.....	17
3.1.3	Hemicelulose.....	19
3.1.4	Extrativos.....	19
3.1.5	Compostos inorgânicos.....	20
3.2	O <i>Eucalyptus grandis</i> .....	20
3.2.1	Características da madeira.....	21
3.2.2	Produtos industriais.....	22
3.3	A INDÚSTRIA DE SERRARIAS.....	23
3.3.1	O processo de produção de madeira serrada.....	24
3.3.2	O resíduo serragem.....	25
3.4	A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE.....	26
3.4.1	O processo Kraft.....	27
3.4.2	O licor negro.....	29
3.5	NANOTECNOLOGIA.....	30
3.5.1	Nanopartículas de lignina.....	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
4.1	MATERIAL.....	34
4.2	PREPARAÇÃO DO MATERIAL.....	34
4.2.1	Obtenção da serragem.....	34
4.2.2	Obtenção do licor negro.....	35
4.3	ANÁLISE QUÍMICA DO <i>Eucalyptus grandis</i> .....	36
4.4	OBTENÇÃO DA LIGNINA KLASON.....	37
4.5	OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT.....	39
4.6	OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA.....	42

4.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	43
4.7.1	Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar.....	44
4.7.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	44
4.7.3	Granulometria.....	44
4.7.4	Espectroscopia de infravermelho médio.....	45
4.7.5	Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial.....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>46</b>
5.1	ANÁLISE QUÍMICA DO <i>Eucalyptus grandis</i> .....	46
5.2	ANÁLISE DO LICOR NEGRO.....	48
5.3	ANÁLISES DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA.....	49
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar.....	49
5.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão.....	54
5.3.3	Granulometria.....	57
5.3.4	Espectroscopia de infravermelho médio.....	59
5.3.5	Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial.....	63
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em um mundo cada vez mais competitivo e com o propósito de distinguir-se dos seus concorrentes, as empresas têm buscado cada dia mais, ferramentas que possibilitem responder todas as demandas dos seus consumidores, assim como trabalhar segundo as práticas estabelecidas de responsabilidade socioambiental (FERREIRA et al., 2011).

Com o desenvolvimento do conceito de produção sustentável, questões sociais, ambientais, econômicas e políticas, o percentual de materiais reciclados vem aumentando ao longo dos últimos anos no Brasil e feito com que as empresas procurem formas eficientes de trabalharem, garantindo assim um retorno seguro, seja de seus produtos que chegaram ao fim do ciclo de vida ou dos seus rejeitos originados durante o processo produtivo (FERREIRA et al., 2011).

As novas práticas adotadas são uma realidade positiva de grande importância para qualquer setor que queira se destacar e conquistar mercados, cada vez mais exigentes e atentos aos seus direitos e as questões ambientais.

Dentre os vários setores que geram grandes quantidades de resíduos estão as indústrias de base florestal, representadas neste trabalho pela indústria de serrarias e pela indústria de papel e celulose. Entre os resíduos da indústria de serrarias tem-se a serragem, que se torna um grande passivo ambiental quando disposta em aterros inadequados, gerando assim desprendimento de chorume com alta carga tóxica. Já entre os resíduos gerados na indústria de papel e celulose tem-se o licor negro, um subproduto que se constitui em um resíduo tóxico.

A lignina, presente nestes dois resíduos, trata-se de um material abundante, renovável e biodegradável, apresentando características interessantes para diferentes usos industriais. Os produtos obtidos com lignina são temas de muitas pesquisas, sendo algo muito complexo devido à sua estrutura química, que depende do método de obtenção e das espécies de plantas utilizadas (ALEKHINA et al., 2015).

Para avançar ainda mais na utilização de lignina em novas aplicações ou produtos, é necessário um maior conhecimento dos processos de obtenção,

que irão impactar nas características estruturais e químicas dos materiais obtidos (GILCA et al., 2014).

A lignina tem sido aplicada com diferentes finalidades, entre elas: produção de resina fenólica, alimentação animal, uso como dispersantes, uso em biocompósito, aditivos e formação de blendas poliméricas, surfactante, aplicação em química fina, produtos cerâmicos, pesticidas, aditivos em concreto e cimento, e produção de fibras de carbono (LE DIGABEL; AVÉROUS, 2006; LANGE et al., 2013; LORA; GLASSER, 2002).

Dentre as diversas tecnologias, a nanotecnologia se destaca devido aos novos usos potenciais de partículas em escala nanométrica, que permitem a fabricação ou modificação de materiais com as mais variadas utilizações tecnológicas. Esta importante característica faz da nanotecnologia uma das tecnologias mais multidisciplinar, gerando grande interesse acadêmico, industrial e econômico (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011).

O estudo de novos materiais, como a lignina obtida a partir de resíduos industriais, aliado a tecnologias avançadas, na produção de produtos com maior valor agregado, visa suprir novas demandas de indústrias e de seus consumidores, atuando de forma socioambiental e economicamente sustentável.

Desta maneira, este trabalho torna-se relevante ao buscar obter a lignina proveniente de dois resíduos industriais, sendo este um composto orgânico, de caráter abundante e biodegradável, buscando também a sua transformação em um material de escala nanométrica, visando avançar no conhecimento das características das diferentes ligninas e nanopartículas de lignina a serem obtidas e caracterizadas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter e caracterizar lignina e nanopartículas de ligninas Klason e Kraft a partir da serragem e do licor negro de *Eucalyptus grandis*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as características das ligninas e das nanopartículas de ligninas Klason e Kraft por meio de diferentes técnicas de análises;
- Avaliar a eficiência técnica no uso do moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo em produzir materiais com estrutura nanométrica;
- Avaliar se ocorrem diferenças entre as nanopartículas de ligninas produzidas, por meio das características reveladas nas análises empregadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A MADEIRA

A madeira é considerada um material quimicamente heterogêneo, sendo constituída por uma matriz polimérica de diversos compostos químicos (KOLLMANN, 1959). É de extrema importância o conhecimento básico de sua estrutura a fim de aperfeiçoar a seleção de matéria prima, além de promover sua adequada utilização (HON; SHIRAISHI, 2000).

A estrutura complexa e heterogênea da madeira é explicada em grande parte pela variação dos componentes elementares. Desta forma, as análises de composição química das madeiras constituem-se em propriedades fundamentais para a caracterização do potencial da madeira (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). Os principais componentes da madeira são: celulose, lignina, hemiceluloses, extrativos e compostos inorgânicos (SARTO; SANSIGOLO, 2010).

##### 3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante, renovável e natural, pois é a estrutura básica das células das plantas e está localizada principalmente na parede celular secundária, correspondendo a aproximadamente 40 a 45% da massa da madeira (SJÖSTRÖM, 1993). A celulose é composta por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio (SMOOK, 1989).

A cadeia da celulose é linear e de alto peso molecular, que tende a formar ligações de hidrogênio entre as moléculas (MIMMS, 1993; KHALIL et al., 2014). Os grupos hidroxilas das moléculas de celulose formam ligações de hidrogênio que podem ser intramoleculares ou intermoleculares, e são essas ligações que fazem com que a celulose seja um polímero estável e apreciado como reforço em compósitos (MOREIRA, 2009; DAMASIO, 2015).

A sua estrutura organizada é formada por microfibrilas de celulose, que devido às ligações intermoleculares formam as fibrilas que, por sua vez, se compõem de forma ordenada em camadas a fim de formar as fibras celulósicas. As fibras de celulose são constituídas por duas regiões, a região cristalina, na

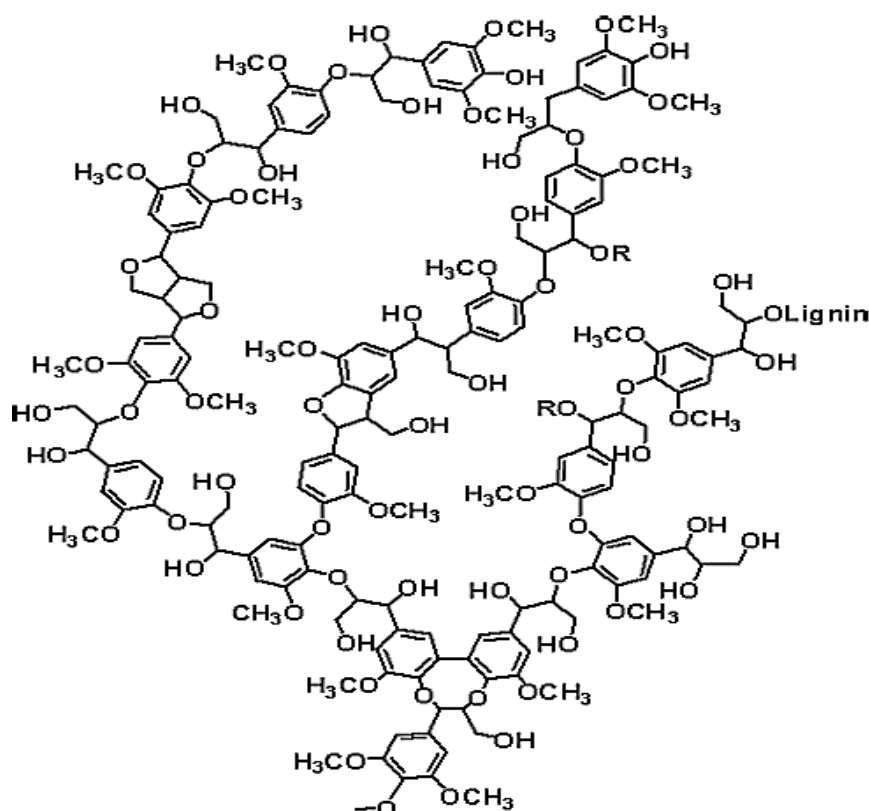
qual as microfibrilas se apresentam de forma extremamente ordenada e a região amorfa, na qual se dispõem de maneira menos ordenada (SJÖSTRÖM, 1993).

### 3.1.2 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Compreendendo de 20 a 40% da massa da madeira, a lignina é constituída por um sistema heterogêneo aromático, possui uma cadeia ramificada, é amorfa e ligada quimicamente às polioses, constituída, predominantemente, por unidades fenil propano C, O e H (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina (FIGURA 1) é uma macromolécula com uma estrutura complexa que varia consideravelmente dependendo da espécie de planta e o processo de isolamento (DUVAL; LAWOKO, 2014).

FIGURA 1 – ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE LIGNINA



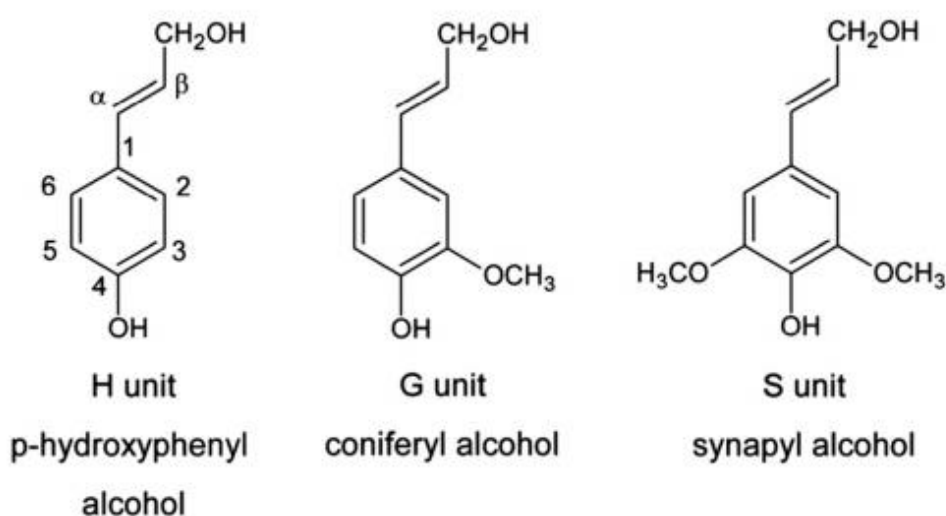
FONTE: LIGNOWORKS (2017).

A lignina também possui função de componente estrutural que proporciona à madeira propriedades de elasticidade e resistência mecânica, pois

se trata de uma molécula muito grande, de natureza polimérica e estrutura tridimensional (DIAS, 2014).

Este abundante recurso natural e renovável, é composto por três unidades fenilpropanóides: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), as quais são derivadas dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (FIGURA 2), respectivamente em proporções diferentes de acordo com sua origem (JIANG et al., 2013).

FIGURA 2 – ÁLCOOIS p-CUMARÍLICO, CONIFERÍLICO E SINAPÍLICO.



FORTE: DUVAL e LAWOKO (2014).

As ligninas dos grupos vegetais, angiospermas, gimnospermas e gramíneas, possuem constituições químicas diferentes, diferindo tanto em sua composição, quanto no tamanho e reticulação. As unidades formadoras da lignina de angiospermas são unidades siringil e guaiacil; ligninas de gimnospermas são formadas de unidades de guaiacil e as de gramíneas compreendem guaiacil-siringil e p-hidroxifenil (DIAS, 2014).

Existem diferentes tipos de extração de ligninas, porém nenhum deles permite obtê-la como ela se encontra estruturalmente no vegetal, pois haverá sempre interferência entre os procedimentos de extração química e a estrutura da lignina *in situ* (BES, 2015).

### 3.1.3 Hemicelulose

As hemiceluloses compreendem entre 20% e 30% em massa da madeira. As hemiceluloses são polissacarídeos mais complexos que a celulose, quimicamente heterogêneos, constituídos por combinações de monossacarídeos ramificados e amorfos. Entre as hemiceluloses, se destacam as pentoses ( $\beta$ -D-xilose,  $\beta$ -D-arabinose), as hexoses ( $\beta$ -D-glicose,  $\beta$ -D-manose e  $\beta$ -D-galactose), os ácidos urônicos (ácido  $\beta$ -D-glicurônico, ácido 4-O-metil-glicurônico e ácido  $\beta$ -D-galacturônico) e as 6-deoxi-hexoses ( $\alpha$ -L-ramanose e  $\alpha$ -L-fucose (D'ALMEIDA, 1988).

Nas madeiras de folhosas predominam as pentosanas, como a xilose, na qual se observam as glicuronoxilanas (SJÖSTROM, 1993), mas também glicomananas que possuem maior quantidade de manose que nas madeiras de coníferas, apresentando dois tipos de substituintes: os grupos O-acetil e galactose, de forma que estes também se denominam galactoglicomananas (FENGEL; WEGENER, 1989).

Com estrutura amorfa e ramificada, as hemiceluloses atuam como uma matriz de suporte para as microfibrilas de celulose e estão presentes de 25 a 35% nas microfibrilas, no entanto, esta porcentagem varia substancialmente entre os materiais lignocelulósicos (SJÖSTRÖM, 1993).

### 3.1.4 Extrativos

Além dos componentes já citados, existem diversas outras substâncias nos vegetais que variam de maneira notável entre as diferentes espécies, correspondendo entre 5% a 15% em relação à massa total da madeira (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Os extrativos compreendem uma grande quantidade de componentes da madeira, apesar de presentes em pequena quantidade. São solúveis em solventes orgânicos neutros ou água, e normalmente, são responsáveis por determinadas características da madeira, como: cheiro, cor, resistência natural a fungos e insetos, gosto e propriedades abrasivas. Nas folhosas representam de 2-4% do peso seco e nas coníferas de 5-8% (D'ALMEIDA, 1988).

Os extrativos podem exercer vários tipos de influência na fabricação de pastas celulósicas e de papel, como baixar o rendimento da produção, ao reagir com os agentes químicos do licor de cozimento e ao dificultar a penetração do licor. Certos extrativos podem tornar a pasta celulósica mais escura e mais difícil de ser branqueada. Na fabricação de papéis pode causar problemas de incrustação conhecidos como pitch, que pode chegar até a folha e causar manchas. Já os extrativos de caráter ácido ou os que formam complexos com os metais, podem causar problemas de corrosão em equipamentos (D'ALMEIDA, 1988).

### 3.1.5 Compostos inorgânicos

Os componentes inorgânicos da madeira são constituídos, principalmente, de carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos, de potássio, cálcio e magnésio (D'ALMEIDA, 1988; FENGEL; WEGENER, 1989).

Esta fração pode apresentar grande variação entre as diferentes espécies e entre os indivíduos de uma mesma espécie, correspondendo entre 0,1% a 5% em relação a massa da madeira (D'ALMEIDA, 1988).

Um elevado teor de compostos inorgânicos pode causar problemas na recuperação do licor e no processamento das polpas, onde os cristais de sílica podem dificultar a polpação e o ferro juntamente com o manganês podem causar reações de descoloração na polpa (MACDONALD; FRANKLIN, 1969).

## 3.2 O *Eucalyptus grandis*

O gênero *Eucalyptus* possui cerca de 700 espécies, ocorrendo naturalmente em diversos ambientes da Austrália (COTTERILL; MACRAE, 1997). No Brasil, as florestas de eucalipto foram implantadas com o objetivo de atender, principalmente, as indústrias siderúrgicas e as de celulose e papel (TSOUMIS, 1991; MORI et al., 2005). Dos 7,8 milhões de hectares de florestas plantadas no Brasil em 2015, 5,6 milhões de hectares da área de árvores plantadas do país eram ocupados por plantios de eucalipto. Estes plantios estão localizados, principalmente, em Minas Gerais (24%), em São Paulo (17%) e no Mato Grosso do Sul (15%) (IBÁ, 2016).

Em 2015, o Brasil manteve sua liderança no ranking global de produtividade florestal. A produtividade média dos plantios de eucalipto no Brasil, reportada pelas empresas de base florestal, foi de 36 m<sup>3</sup>/ha.ano (IBÁ, 2016). Ainda segundo o Ibá (2016), o PIB setorial alcançou R\$ 69,1 bilhões, o que representa um aumento de 3,0% em relação ao ano anterior. Desta maneira, o setor de áreas plantadas atingiu 6,0% do PIB industrial em 2015.

O *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden é uma espécie nativa do Norte de Nova Gales e da costa sul de Queensland, na Austrália. Distribui-se principalmente entre as latitudes 26 a 32° e altitudes de 0 a 300 m. Adapta-se muito bem em regiões com precipitação entre 1000 e 1750 mm e temperaturas médias máximas entre 29 e 32°C e médias mínimas entre 5 e 6°C (FAO, 1981).

No Brasil o *E. grandis* é uma espécie em destaque (espécie florestal mais plantada no Brasil), tendo em vista as altas taxas de produtividade das florestas plantadas e boa adaptação em grande parte do território brasileiro (SILVA, 2002; SOUZA et al., 2004).

Ainda segundo Tomaselli (2000), a opção pelo *E. grandis* no Brasil está relacionada à excelente resposta silvicultural da espécie, como boa forma, rápido crescimento e propriedades desejáveis para usos múltiplos. Além de apresentar alta produtividade, com elevado incremento volumétrico por hectare, o *Eucalyptus grandis* ainda apresenta ramificações finas, uma boa desrama natural e baixos teores de casca (OLIVETTI NETO, 2002).

### 3.2.1 Características da madeira

A madeira de *E. grandis* é leve, fácil de ser trabalhada, de textura fina e grã direita, com gosto e cheiro indistintos, apresentando pouca resistência. A madeira produzida em ciclos curtos é utilizada para caixotaria. Normalmente a madeira oriunda de árvores com rápido crescimento, apresenta problemas de empenamento, contrações e rachaduras quando do desdobro. Plantações, convenientemente manejadas, podem produzir madeira excelente para serraria e laminação (FERREIRA, 1979).

A madeira desta espécie é considerada uma das espécies mais versáteis e indicadas para usos múltiplos (ALZATE, 2004). Segundo Rizzini (1981), a madeira do *E. grandis* é de cor rosa forte ou vermelho-pardacento.

Silva (2002), caracterizando a madeira de árvores de *E. grandis* com 10 até 25 anos, encontrou que as árvores mais velhas apresentaram maior porcentagem de cerne. O alburno variou de 2,5 a 3,5 cm de espessura em todas as idades. O cerne teve coloração rosa clara nas idades de 10 a 14 anos e rosa mais escuro aos 25 anos tendendo ao avermelhado e o alburno apresentou coloração mais clara.

Em geral, a espécie apresenta densidade básica entre 0,40 a 0,48 g/cm<sup>3</sup>, as fibras são consideradas curtas e em grande quantidade, os teores de lignina são maiores que 25% e os teores de hemiceluloses são considerados médios (FOELKEL, 2009).

### 3.2.2 Produtos industriais

No Brasil os eucaliptos começaram a ser plantados entre 1825 a 1868. Já de início percebeu-se que espécies diferentes forneciam madeiras para fins distintos como: lenha, carvão vegetal, postes, dormentes, vigas, celulose, papel, óleos essenciais, etc (FORRESTER; SMITH, 2012).

A madeira de *E. grandis* é utilizada na produção de celulose e papel, painéis de fibra e aglomerado, como combustível industrial e doméstico e produtos de serraria, devido à sua produtividade e qualidade da madeira (SOARES et al., 2003).

A produção brasileira de pasta celulósica está fundamentalmente baseada na madeira, sendo o eucalipto a principal matéria-prima. O *E. grandis* é uma das espécies que mais se destaca como matéria-prima para produção de polpa no Brasil, pois oferece excelentes resultados de deslignificação, branqueamento e fabricação de papel (SARTO; SANSIGOLO, 2010).

Segundo Simula e Tissari (1998), o *E. grandis* é considerado entre os melhores eucaliptos para fabricação de móveis. De modo geral, a madeira desta espécie não é difícil de usinar, sendo serrada com facilidade. Apresenta boa superfície quando aplainada, podendo ser torneada, lixada e furada facilmente. Proporciona uma boa linha de cola e recebe pintura e brilho prontamente. Quanto à aceitação de pregos, o *E. grandis* prega bem, mas está mais sujeito a rachaduras que o *Pinus*.

### 3.3 A INDÚSTRIA DE SERRARIAS

A serraria é uma das principais indústrias florestais transformadoras da madeira bruta para a obtenção de madeira maciça. Os resíduos de madeira resultantes em todas as fases do processo produtivo são considerados subprodutos.

Estes resíduos orgânicos constituem-se na principal fonte de impactos ambientais, pois produz o chorume na sua decomposição, que em contato com outros componentes tóxicos gera uma grande quantidade de matéria orgânica, microrganismos, metais pesados e outros constituintes danosos para o meio ambiente (MARAGNO et al., 2007). Embora as empresas modernas incluam em suas atividades o gerenciamento ambiental e o aproveitamento integrado de seus subprodutos, a maioria das serrarias instaladas ainda estão despreparadas para o descarte apropriado de seus rejeitos (BRANCO et al., 2005).

Atualmente, a queima e a compostagem são as alternativas praticadas para o tratamento de resíduos lignocelulósicos como a serragem, solucionando assim o problema dos volumes dos resíduos biodegradáveis. Porém, segundo Koch (2012), os resíduos oriundos da madeira podem ser tratados, reaproveitados e valorizados. Por isso é de fundamental importância que as indústrias estejam focadas em uma produção com sustentabilidade, pois para cada resíduo existem oportunidades de aproveitamento e lucratividade tecnicamente viáveis.

Ainda segundo Koch (2012), a indústria de base florestal pode ser dividida de acordo com o produto final obtido, podendo ser: lenha, postes, madeira serrada, lâminas de madeira, painéis colados, compensados, aglomerados, chapas duras de fibras, chapas de fibras de média densidade, celulose e papel. Desses produtos, a madeira serrada é um insumo da cadeia produtiva de madeira e móveis, na qual os processos de usinagem geram resíduos sólidos.

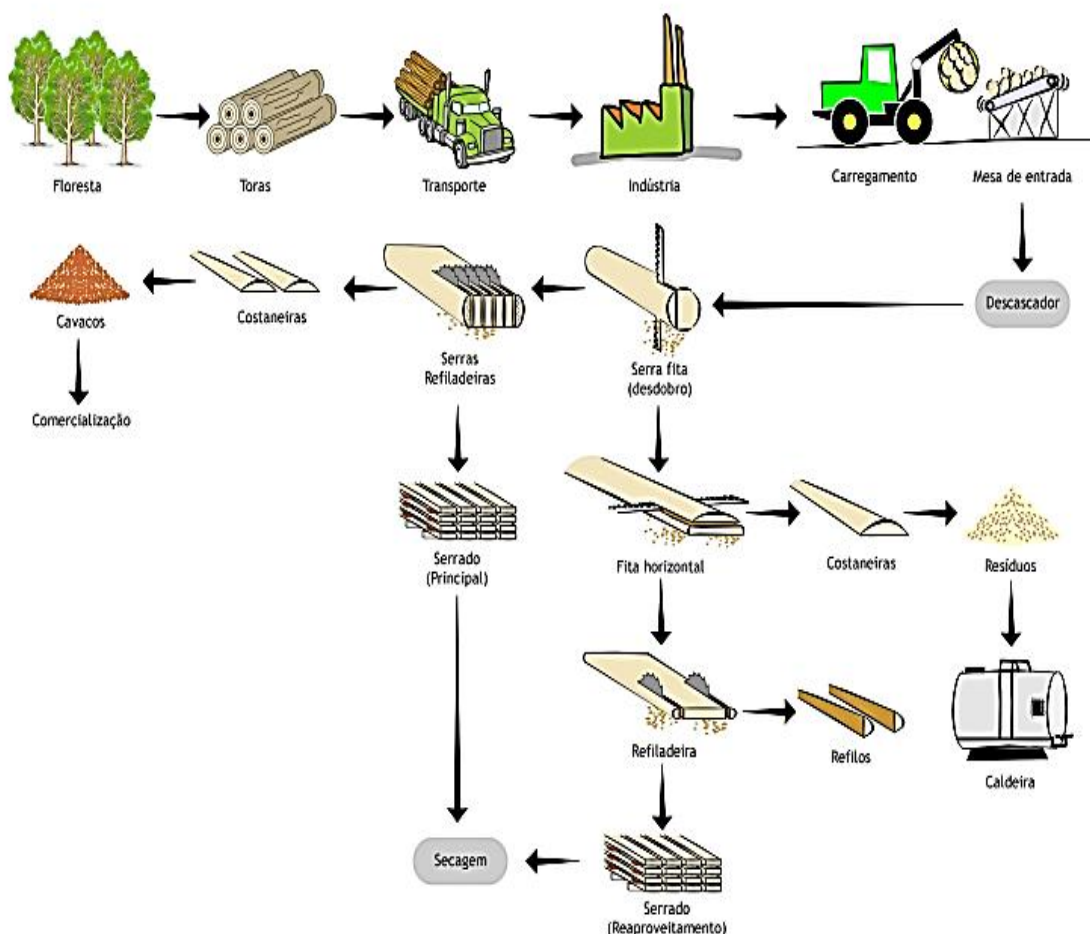
Com relação à madeira serrada, estima-se que existam aproximadamente 600 serrarias destinadas ao desdobro de madeira de plantios florestais, que juntas produzem 9 milhões de toneladas de madeira serrada ao ano (REMADE, 2013).

### 3.3.1 O processo de produção de madeira serrada

O processo de transformação de uma tora de madeira em peças de seções retangulares e quadradas é chamado sistema de desdobro. Existem vários sistemas de desdobro que podem ser adaptados às mais diversas necessidades, variedades de espécies e forma das toras (MURARA JUNIOR et al., 2013).

Certamente, a metodologia de desdobro aplicada em uma serraria determina o maior ou menor aproveitamento da matéria prima. A seguir encontra-se um fluxograma simplificado (FIGURA 3) deste processo.

FIGURA 3 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE OBTENÇÃO DA MADEIRA SERRADA



FONTE: Adaptada de ABIMCI (2004).

O processamento da madeira no Brasil está relacionado diretamente com as espécies florestais associadas aos produtos produzidos. Segundo Fagundes (2003), este processamento pode ser dividido em três grupos, quais sejam: as que trabalham com madeira nativa da região norte do Brasil; aquelas que processam madeira de Pinus, localizadas no sul do Brasil; e aquelas que têm na madeira de eucalipto a matéria prima, localizadas principalmente na região sudeste do país.

### 3.3.2 O resíduo serragem

O processamento de uma tora de madeira pela serraria resulta em um determinado volume de resíduos que são inerentes ao processo de redução da tora. O volume de resíduos gerados no processamento de toras de madeira pode ser expressado como a diferença entre o volume de madeira em toras que entra na serraria e o volume de madeira serrada produzida (HILLIG et al., 2006).

Ainda segundo Hillig et al. (2006), as maiores quantidades de resíduos são geradas quando é realizado o desdobro das toras. A serragem compreende o resíduo de madeira gerado pelas operações de corte, geralmente com serra de fita, sendo formada por pequenas partículas de madeira, cujo volume é significativo.

O emprego mais comum deste resíduo do desdobro tem sido a queima direta para geração de energia, a compostagem e, a partir de um período mais recente no processo de fabricação de painéis, aglomerados e MDF (FAGUNDES, 2003).

Diante disto, observa-se que novos produtos podem ser gerados ao aproveitar a serragem madeireira na formação de painéis de madeira, podendo ser absorvidos pelo mercado da construção civil, como alternativa de sistemas construtivos inovadores em madeira (LACOMBE, 2015).

Apesar do fato de a madeira ser o material biodegradável mais abundante e renovável disponível, existe inúmeras razões para maximizar a sua utilização. O aproveitamento de resíduos pode ser feito a partir de programas e mecanismos que permitam a agregação de valor, auxiliando, desta maneira, as empresas do segmento florestal a se adequarem dentro de parâmetros mais sustentáveis (FAGUNDES, 2003).

Além disso, a legislação ambiental é cada vez mais severa. As áreas de descarte de resíduos sólidos estão se tornando escassas, distantes e com custos de implementação e gerenciamento cada vez maiores. Outro motivo para as empresas se preocuparem com o destino dos resíduos é a crescente concorrência internacional que impõe barreiras tarifárias, exigindo a certificação de origem da matéria prima e dos processos envolvidos na produção (RECH, 2002).

### 3.4 A INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A indústria do papel faz parte de um dos setores mais importantes da economia nacional, formado pelas indústrias de celulose, de papéis e de artefatos de papéis. O Brasil se destaca por ser um dos maiores produtores mundiais de celulose e a indústria de papel e celulose é uma das principais consumidoras da madeira proveniente da silvicultura, com grandes empresas atuando no setor (BIAZUS; HORA; LEITE, 2013).

Segundo o Ibá (2016), da área total de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil em 2015, 34% pertence às empresas do segmento de celulose e papel. Em 2015, a produção brasileira de celulose, considerando-se processo químico – fibra curta (eucalipto) e longa (pinus) – e pasta de alto rendimento, foi de 17,4 milhões de toneladas, montante 5,5% superior ao de 2014. O volume exportado atingiu 11,5 milhões de toneladas, representando um incremento de 8,6% em relação a 2014. Com esses resultados, o Brasil consolidou sua posição no mercado mundial da *commodity*, ocupando o 4º lugar entre os maiores produtores.

Com relação à produção brasileira de papel, em 2015, esta totalizou 10,4 milhões de toneladas; 0,4% menor do que no ano anterior. A principal razão desse fraco desempenho foi a retração das vendas domésticas, que ficaram 4,7% abaixo do volume registrado em 2014. Desta maneira, o Brasil ocupou o 9º lugar no ranking dos maiores produtores (IBÁ, 2016).

As ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, por essas indústrias na forma de resíduos (MONTEBELLO; BACHA, 2011). Levando-se em consideração que a lignina é liberada nos processos de polpação e que a

produção brasileira de celulose e papel é expressiva, a quantidade de lignina obtida também é significativa (BES, 2015).

Nos processos tradicionais das indústrias de celulose e papel, a lignina, presente no licor negro, é utilizada pela própria indústria como fonte geradora de energia através da combustão, já que é considerada um subproduto do processo. Visto a grande quantidade gerada e o fato da indústria não conseguir consumir todo o licor negro, somado ao alto custo de recuperação, uma alternativa seria sua precipitação para a utilização em outras aplicações (DIAS, 2014).

Pesquisas têm sido realizadas com o intuito de permitir diversas aplicações, em termos tecnológicos, das ligninas presentes no licor negro, resíduo este tóxico, a partir de um maior conhecimento das propriedades desta complexa e abundante matéria prima, com o intuito de agregar valor a este excedente industrial e assim reduzir os impactos ambientais (POTRICH, 2014).

Assim, as empresas passam a se preocupar em tomar decisões no sentido de tirar o máximo proveito da matéria-prima disponível e de aperfeiçoar seus processos produtivos. Atualmente, devido ao grande interesse em agregar valor à lignina Kraft de eucalipto, as pesquisas e estudos com esse intuito se tornam de grande importância (DIAS, 2014).

#### 3.4.1 O processo Kraft

O processo de polpação Kraft atualmente é o mais utilizado para a produção de polpa celulósica no Brasil (GOMES, 2009).

Das diferentes espécies do gênero *Eucalyptus* originam-se as fibras curtas, de menor resistência, alta maciez e boa absorção, ideais para produção de papéis de imprimir e escrever, papel cartão, de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel, guardanapos), entre outros itens (CNI, 2012). Das espécies de *Eucalyptus* utilizadas, as mais tradicionais podem ser representadas pelo *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e pelo híbrido de *E.urophylla* x *E. grandis* (MENEGAZZO, 2012).

Segundo Sosa (2007) o processo de polpação Kraft pode ser exemplificado através da seguinte equação:

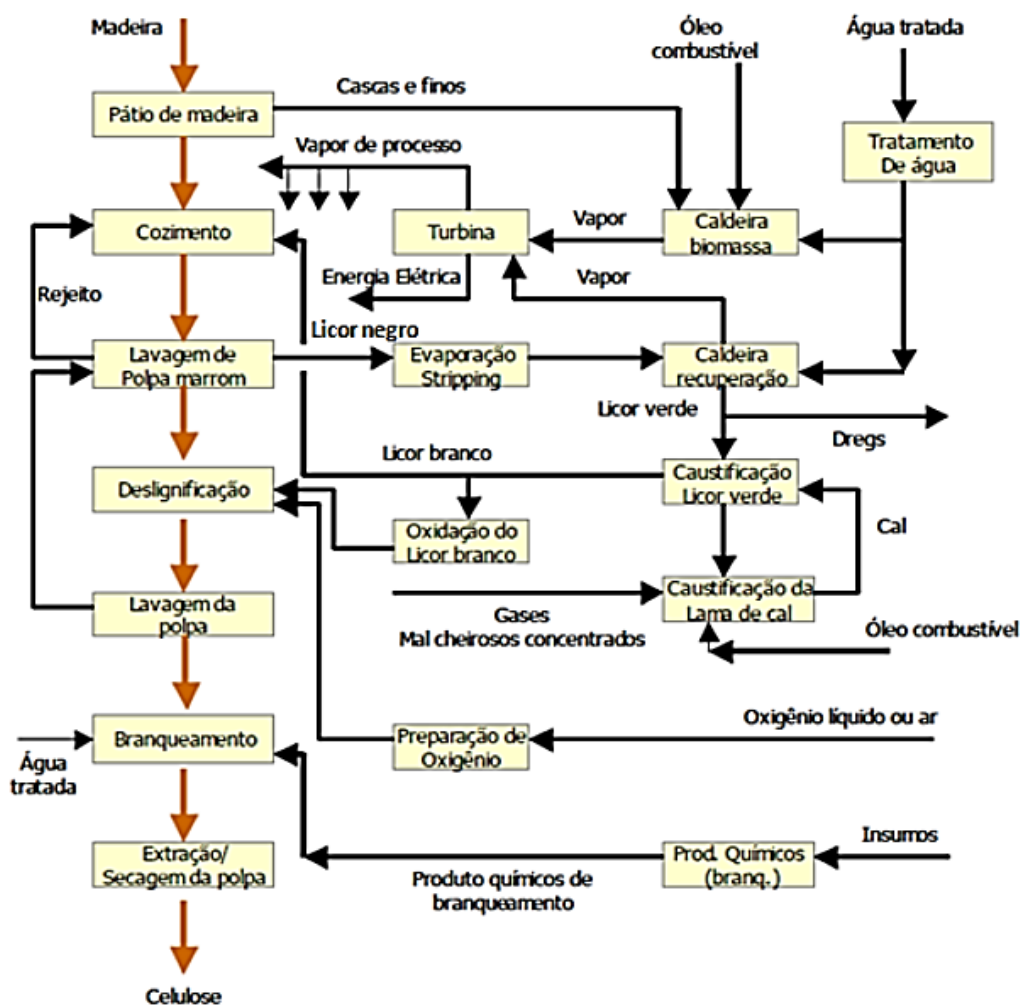
*Madeira (fibras+lignina) + Reagentes químicos = Celulose + Lignina*

Utilizando a terminologia utilizada nas indústrias a equação é:

*Madeira + Licor branco (NaOH+Na<sup>2</sup>S) = Celulose + Licor negro*

A seguir encontra-se um fluxograma simplificado (FIGURA 4) do processo.

FIGURA 4 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO KRAFT



FONTE: Adaptada de POTRICH (2014).

Portanto, o processo Kraft inicia-se na obtenção dos cavacos de madeira. Para isso, a madeira é cortada, descascada e picada. O objetivo do processo é separar as fibras de celulose da lignina (POTRICH, 2014).

Em seguida os cavacos são submetidos a um cozimento em um digestor, com a utilização de água, produtos químicos: sulfeto e hidróxido de sódio (licor branco), pressão e temperaturas controladas. Após o cozimento, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom que segue para uma série de processos e reações químicas, responsáveis por depurar, lavar e branquear essa polpa até a alvura desejada (POTRICH, 2014).

#### 3.4.2 O licor negro

O processo de obtenção da celulose gera um subproduto denominado licor negro, o qual contém parte da madeira dissolvida (lignina), combinada com reagentes químicos utilizados no processo (SOSA, 2007).

Portanto, as substâncias no licor negro derivam de duas fontes diferentes: da madeira e do licor de cozimento. Os materiais orgânicos derivados da madeira são provenientes dos extrativos, da lignina e da fração de carboidratos, principalmente hemiceluloses e parte da celulose. Os principais constituintes inorgânicos no licor negro são originários do licor branco e de pequenas quantidades de inorgânicos que podem entrar com a madeira (CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

Existem consideráveis diferenças entre licores procedentes de espécies diferentes, especialmente entre folhosas e coníferas. Portanto, a composição do licor negro depende do tipo de processo de polpação utilizado, principalmente por causa das diferentes reações que ocorrem em cada um deles. Depende também das condições de cozimento da polpa e da espécie de madeira utilizada (SENAI-CETCEP, 2007).

No licor negro há uma grande disponibilidade de lignina e devido a esta disponibilidade, diversas inovações estão sendo propostas buscando o aproveitamento e obtenção de novos materiais e combustíveis, proporcionando benefícios ambientais e econômicos para as empresas produtoras de polpa celulósica e papel (ANDRADE, 2010).

Portanto, a lignina residual pode ser utilizada tanto como fonte de energia, quanto como fonte de compostos químicos. Porém, para utilizá-la como fonte de compostos químicos, inicialmente a lignina do licor negro deve passar por diferentes processos para a sua então utilização (LEBO et al., 2001).

### 3.5 NANOTECNOLOGIA

A lignina é um material abundante, renovável e biodegradável. É obtida em larga escala, em todo o mundo, como subproduto, principalmente das indústrias de base florestal. Em contrapartida, as indústrias buscam maior eficiência, maior lucro e melhoria de imagem ao utilizar novas tecnologias, como a nanotecnologia.

O termo Nanotechnology foi criado em 1974, na Universidade de Ciências de Tóquio pelo então professor Norio Taniguchi para descrever a manufatura precisa de materiais com tolerâncias nanométricas. Na década de 80 o termo Nanotecnologia foi reinventado e teve sua definição expandida pelo professor K. Erick Drexler do Massachusetts Institute of Technology – MIT em seu livro “Engines of Creation – The Coming Era of Nanotechnology”, de 1986. Em 1992 sua tese de doutorado “Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation” reacendeu o interesse no meio científico mundial (VIEIRA et al., 2011).

A nanotecnologia permite o uso de aspectos físicos, químicos ou biológicos. A aplicação de nano partículas é especialmente importante para a inovação da indústria, se considerar a gama de campos contemplados até agora: medicina, cosméticos, produtos químicos e industriais (POPA et al., 2011).

A nanotecnologia é assim denominada porque seus objetos são medidos em nanômetros. Um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro (m). Ou seja, 1 nm é igual a  $10^{-9}$  m (VIEIRA et al., 2011).

Um material nano foi definido como um material com uma ou mais dimensões externas em nano escala, ou seja, nano estruturado. Materiais que contenham as três dimensões em escala nanométrica são classificados como nano partículas (CHAUDHRY et al., 2010).

As nano partículas podem ser formadas a partir de vários materiais e possuir inúmeras propriedades diferentes dos materiais em sua dimensão comum (PHILIP, 2008). Estas incluem alterações nas propriedades óticas, que podem ser de cor, comportamento térmico, resistência dos materiais, solubilidade, condutividade e atividade catalítica (HOCELLA, 2002; TIEDE et al., 2008). Provavelmente a mais significativa influência sobre o comportamento das nano partículas, no entanto, é a mudança na proporção superfície-volume (BANFIELD; ZHANG, 2001). Diminuindo o volume com o tamanho, a proporção dos átomos na superfície das partículas aumenta, e, portanto, as propriedades de superfície podem sobrepor as propriedades do material em seu tamanho comum (WAYCHUNAS, 2001). Assim, uma quantidade relativamente pequena de nano partículas pode fornecer um nível de funcionalidade maior do que exigiria uma quantidade muito grande do material convencional. Portanto, o motivo fundamental da maioria das aplicações da nanotecnologia é, justamente, a promessa de que os materiais terão funcionalidades melhoradas com possível redução do uso de substâncias químicas (CHAUDHRY et al., 2010).

Dentre as áreas onde a nanotecnologia pode atuar no agronegócio estão o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para produção de biodiesel e utilização de óleos vegetais, produção de plásticos, tintas, produção de nano partículas para liberação controlada de nutrientes, pesticidas e drogas, nano partículas e nano deposição de filmes bioativos para biofiltros, membranas e embalagens biodegradáveis e/ou comestíveis para alimentos (BASTOS, 2006).

Uma das características marcantes da nanotecnologia é sua multidisciplinaridade. Trata-se de um encontro da química, física, engenharia e biologia. As diferentes interfaces são ricas de relevantes problemas científicos e oportunidades de geração de novas tecnologias.

Países desenvolvidos investem grandes quantias em dinheiro na pesquisa de nanotecnologia, tendo como objetivo criar novos materiais, produtos e processos baseados na crescente capacidade tecnológica moderna de manipulação atômica e molecular (VIEIRA et al., 2011).

São muitos os exemplos de aplicações da nanotecnologia que já estão disponíveis para o consumo, como: protetores solares com nano partículas de zinco que são muito eficientes no bloqueio dos raios ultravioletas, embalagem para alimentos com nano partículas de prata que possui propriedades

antibacterianas, roupas e tecidos revestidos com nano filamentos que repelem água, e raquetes de tênis e outros equipamentos esportivos reforçados com nano tubos de carbono.

### 3.5.1 Nanopartículas de lignina

Nanomateriais oferecem propriedades únicas e, assim, a obtenção de nanopartículas de lignina através de técnicas promissoras visando obter novos produtos tem despertado interesse entre os pesquisadores nos últimos anos.

A lignina, por possuir uma estrutura química única e propriedades de interesse industrial, como resistência à absorção de Raios ultra violeta (UV), alta rigidez e propriedades antioxidantes, apresenta potencial na produção de produtos de alto valor agregado (BEISL et al., 2017).

Segundo Beisl et al. (2017), além da complexa estrutura química, em muitos casos, as diferentes tecnologias aplicadas na obtenção de nanopartículas de lignina podem aumentar ainda mais a complexidade com redução de homogeneidade, acrescentando desafios adicionais para a valorização da lignina.

Nanopartículas de lignina podem ser produzidas a partir de uma ampla gama de ligninas técnicas. Estas nanopartículas, ao serem enriquecidas com grupos multifuncionais, mostram-se promissoras para várias utilizações.

Portanto, a preparação de nanopartículas de lignina pode fornecer uma nova abordagem para uma aplicação de alto valor agregado. As possíveis aplicações de nanopartículas de lignina são na área de administração de fármacos, para melhorar a barreira UV, antibacteriana, propriedades antioxidantes, anticancerígenas, antibióticas e reforço de polímeros (QUIAN et al., 2014; GILCA et al., 2013; LU et al., 2012; YANG et al., 2015).

Quando misturadas com vários polímeros, as nanopartículas podem também interagir intimamente com a matriz de polímero quando comparadas às partículas correspondentes de tamanho normal. Ao serem uniformemente distribuídas, essas nanopartículas aumentam o desempenho mecânico, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira dos compósitos resultantes (NAIR et al., 2014).

Ainda segundo Nair et al. (2014) as nanopartículas de lignina podem também ser utilizadas como alternativa aos fenóis em resinas, para a produção de poliésteres termoplásticos e fibras de carbono.

As nanopartículas podem ser formuladas de diferentes maneiras. Os tratamentos mecânicos, com técnicas de moagem seca e úmida, são amplamente utilizados para reduzir o tamanho das partícula até a escala nano (MULLER; PETTERS, 1998). A desvantagem do processo de moagem está na não uniformidade no tamanho das partículas e na ampla distribuição de tamanho de partícula, mas ainda é um processo simples para produção de nanopartículas (MALCOLMSON; EMBLETON, 1998).

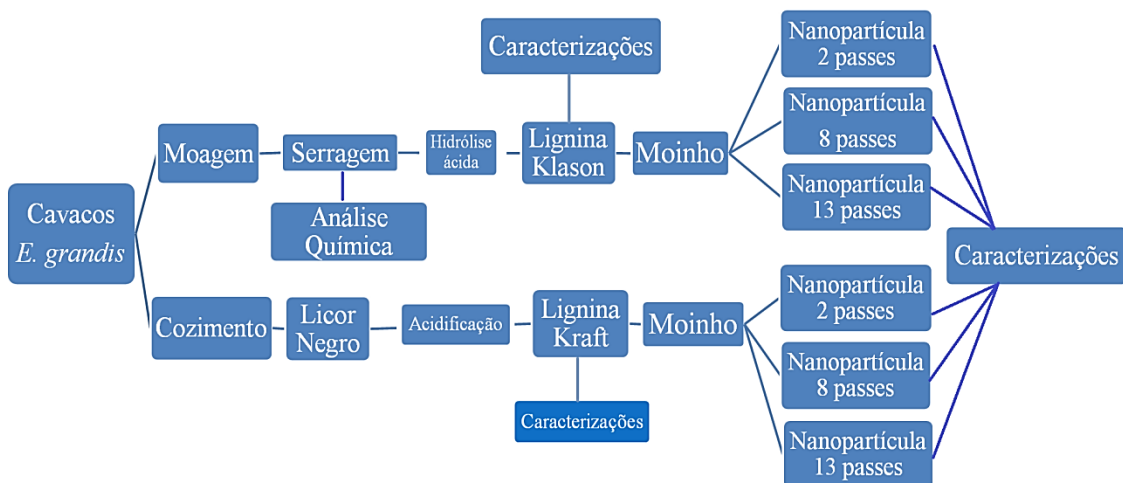
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Florestas) forneceu a madeira de *Eucalyptus grandis* na forma de cavacos para este estudo. Estes cavacos procedem de árvores com 5 anos de idade, oriundas de plantios no interior do estado de São Paulo.

A seguir um fluxograma (FIGURA 5) de todas as etapas desenvolvidas ao longo do trabalho a partir dos cavacos de *E. grandis*.

FIGURA 5 – FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DAS ETAPAS DESENVOLVIDAS.



FONTE: A Autora (2016).

### 4.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Primeiramente os cavacos de *E. grandis* foram selecionados, de forma que não houvesse a presença de nós ou qualquer outra anormalidade. Parte destes cavacos sofreu então uma moagem para obtenção de serragem e outra parte dos cavacos classificados seguiu para cozimento a fim de se obter o licor negro.

#### 4.2.1 Obtenção da serragem

Para obter a serragem, os cavacos classificados em um primeiro momento sofreram redução nas suas dimensões, utilizando-se tesouras de poda, para que fosse possível passar o material no moinho de facas da marca Marconi. O material recolhido do moinho foi classificado (FIGURA 6), conforme a norma TAPPI T-257 (2012), em um conjunto de peneiras, sendo que aquela que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh foi a utilizada.

FIGURA 6 - MADEIRA EM FORMA DE CAVACOS E SERRAGEM. A - Cavacos. B – Serragem.



FONTE: A Autora (2016).

#### 4.2.2 Obtenção do licor negro

Os cavacos reservados para o cozimento, após a classificação passaram por uma redução nas medidas quando necessário, até que se apresentassem adequados para o cozimento, a fim de se obter o licor negro.

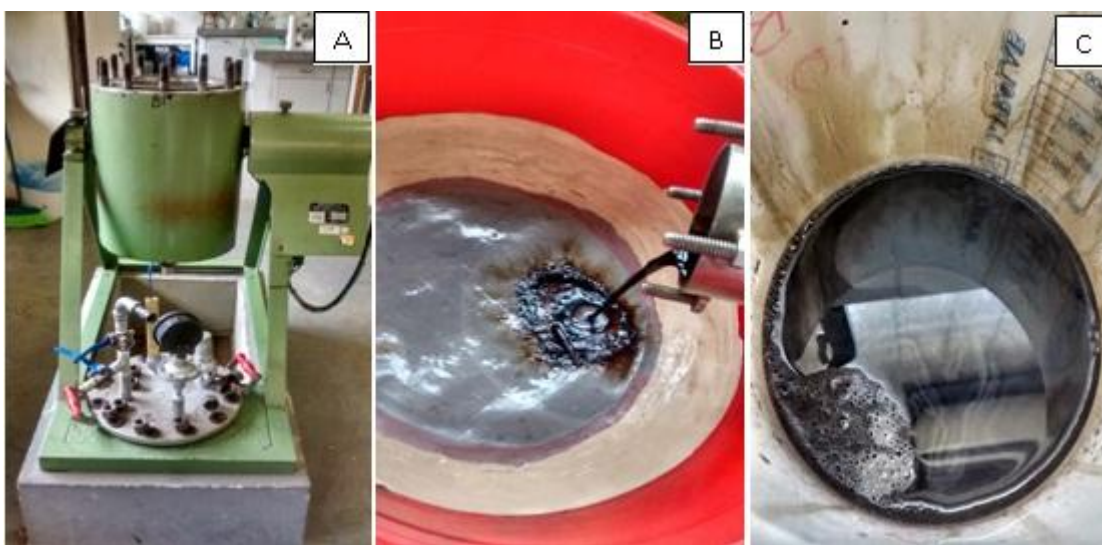
Para a obtenção do licor negro (FIGURA 7), o cozimento foi realizado no laboratório de Polpa e Papel da UFPR, em um digestor com controle eletrônico computadorizado de tempo e temperatura, dotado de quatro cápsulas individuais contendo água, licor branco e os cavacos.

Por se tratar de uma folhosa, a carga química utilizada foi de 18%. A partir da determinação da carga química foi possível a realização dos cálculos quanto à massa de cavacos e a quantidade de água a ser utilizada em cada cápsula. O processo de cozimento foi monitorado a cada 5 minutos, iniciando

aos 69°C até atingir a temperatura de 170°C. Tendo atingido esta temperatura o cozimento foi mantido em 170°C por mais 59 minutos.

Após o cozimento, obteve-se a pasta de celulose que seguiu para uma peneira, possibilitando a coleta do licor negro. A polpa resultante do cozimento foi lavada intensamente com água na temperatura ambiente, garantindo a máxima remoção do licor residual. Após ser lavada, a polpa foi centrifugada e armazenada.

FIGURA 7 – ETAPAS DE OBTENÇÃO DO LICOR NEGRO A – Digestor. B – Coleta do licor negro. C – Licor negro.



FONTE: A Autora (2016).

O processo de cozimento possibilitou a coleta de aproximadamente 4400 ml de licor negro. O licor foi armazenado em reservatório plástico fechado, permanecendo em temperatura ambiente para realização de análises sobre o licor e também para as etapas seguintes a serem realizadas.

#### 4.3 ANÁLISE QUÍMICA DO *Eucalyptus grandis*

Os experimentos referentes à análise química da madeira de *Eucalyptus grandis* foram conduzidos no laboratório de Química da Madeira da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A serragem utilizada para as análises químicas trata-se daquela que passou pela peneira de 40 mesh e que ficou retida na peneira de 60 mesh.

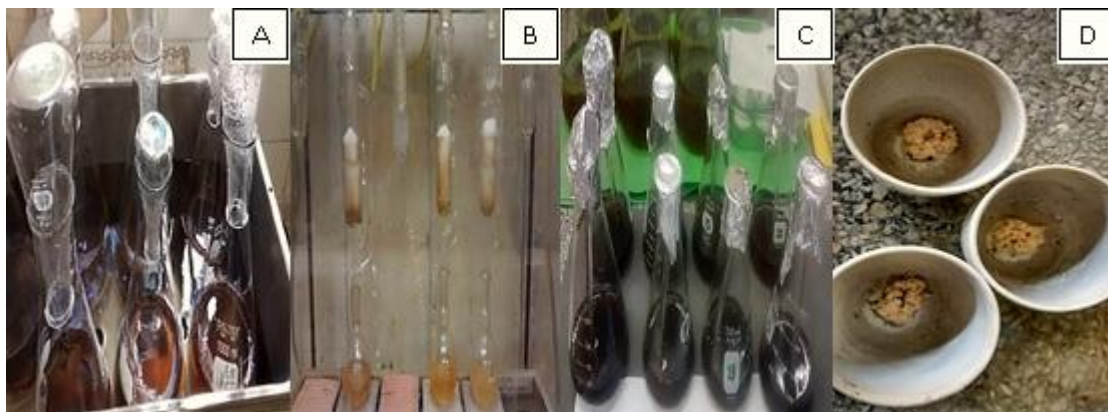
A composição química quantitativa da madeira (FIGURA 8) foi avaliada mediante a determinação do teor de extrativos em água quente, solubilidade em hidróxido de sódio, etanol-tolueno, extrativos totais e teor de cinzas, conforme as normas TAPPI 207 (1999), TAPPI 212 (2002), TAPPI 264 (1997), e TAPPI 211 (2002), respectivamente.

O teor total de lignina (solúvel e insolúvel) foi determinado de acordo com o método descrito por Segura (2012).

Com o uso de um espectrofotômetro (comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm) obteve-se o valor da lignina solúvel. A soma entre a lignina solúvel e insolúvel forneceu o valor de lignina total da madeira de estudo. Já o teor de holocelulose foi calculado por diferença, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\text{Extrativos (\%)} + \text{Lignina (\%)})$$

FIGURA 8 - ETAPAS DA ANÁLISE QUÍMICA. A - Extração em água quente. B- Extrativos em etanol-tolueno e extrativos totais. C - Extração da lignina. D - Teor de cinzas.



FONTE: A Autora (2017).

Todas as análises realizadas foram replicadas cinco vezes.

#### 4.4 OBTENÇÃO DA LIGNINA KLASON

Para obter a lignina Klason (FIGURA 9), a partir da serragem de *Eucalyptus grandis* classificada anteriormente, foram seguidas todas as etapas descritas pela norma Tappi 222 om-02 (2002), com algumas alterações, descritas a seguir.

FIGURA 9 - ETAPAS DE OBTENÇÃO DA LIGNINA KLASON. A – Serragem livre de extrativos. B – Hidrólise ácida. C – Banho-maria. D – Filtragem e Lavagem da lignina. E – Lignina Klason. F – Lignina Klason seca.



FONTE: A Autora (2017).

Este método consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico 72%. O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando apenas a lignina. A norma determina que para cada 1 g de serragem livre de extrativos se utiliza 15 ml de ácido sulfúrico.

Para que o rendimento do processo de obtenção da lignina fosse maior, os cartuchos, utilizados na etapa de retirada dos extrativos foram carregados com maior quantidade de serragem. Cada hidrólise foi realizada utilizando 10 g de serragem e 150 ml de ácido sulfúrico 72%. Após 2 horas de hidrólise ácida (concentração de 3%), adicionou-se 1 litro de água destilada no erlenmeyer, e o material permaneceu em banho-maria durante 4 horas.

Após o banho-maria, a lignina resultante foi filtrada e lavada com 5 litros de água destilada quente. Devido ao grande volume de material, a filtração foi realizada utilizando um funil de Buchner e papel filtro. Essa quantidade de água foi tomada como padrão, pois foi com esta quantidade que o pH da fração solúvel era de aproximadamente 6,0.

Após a etapa de filtração, a lignina obtida seguiu para secagem em placas de pétri, prevista pela norma, em estufa a 103°C por 24 horas. Este procedimento, adaptado, foi realizado vinte e cinco vezes, obtendo aproximadamente 51 g de lignina Klason, que após seca apresentou-se na forma de pequenos grumos, que foram de fácil remoção da placa de pétri. A lignina Klason obtida seguiu para as caracterizações e etapas seguintes do trabalho proposto.

#### 4.5 OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT

Esta etapa baseou-se na metodologia descrita por Silva (2014), onde a recuperação da lignina existente no licor negro é feita através da acidificação lenta do meio, obtendo como precipitado a lignina Kraft (FIGURA 10).

Para que o processo seja realizado de forma eficiente, é importante traçar um perfil de precipitação de lignina, a partir do ajuste de pH, a fim de se obter um ótimo de obtenção de precipitado. Portanto, a faixa de pH 2,0 foi escolhida como condição ótima de recuperação da lignina presente no licor negro.

Segundo o trabalho desenvolvido por Andrade (2010), ao atingir o pH 2 ocorre um maior rendimento de recuperação da lignina, devido a formação de fragmentos grandes e complexos a ponto de serem retidos de maneira mais eficiente no sistema de filtração. Nesta faixa de pH a pureza também é maior, pois a proporção de materiais inorgânicos e carboidratos é menor, devido a quantidade de ácido utilizado para se estabelecer esta faixa de pH, onde ocorre uma demanda maior na quantidade de ácido sulfúrico, proporcionando uma hidrólise de frações de cadeias de carboidratos residuais do processo de polpação ainda presentes no material retido.

Outro ponto importante foi o aquecimento do licor negro à temperatura de 60°C, antes de iniciar a sua precipitação. Este aquecimento favorece a coagulação, facilitando assim a etapa posterior de filtração.

FIGURA 10 – ETAPAS DE OBTENÇÃO DA LIGNINA KRAFT. A – Avaliação do volume de solução ácida. B – Lignina obtida após precipitação. C – Filtragem e lavagem da lignina. D – Lignina Kraft. E – Retirada da lignina. F – Lignina Kraft seca.



FONTE: A Autora (2016).

Para a etapa de precipitação ácida, utilizou-se ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) diluído a uma concentração de 20% (v/v). Inicialmente foi realizada a avaliação do volume de solução ácida necessário para obtenção do pH desejado em um pequeno volume de licor negro. Portanto, foram aferidos 10 ml de licor negro, em pipeta volumétrica, em béckeres previamente identificados. Os licores foram então aquecidos até 60°C, onde a temperatura foi aferida com termômetro.

Com o uso do eletrodo para acompanhamento da variação do pH foi iniciado o gotejamento lento da solução de ácido sulfúrico com uma bureta. A mistura foi mantida sob agitação constante durante todo o experimento. Este procedimento foi realizado em triplicata. O resultado mostrou que para 10 ml de licor negro eram necessários 1,54 ml de ácido sulfúrico para atingir o pH desejado.

Posteriormente, esta etapa foi replicada para maiores quantidades de licor negro, a fim de obter grande quantidade de material, otimizando esta etapa. Cada precipitação passou a ser realizada utilizando 300 ml de licor negro com a adição de 44,2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

O material resultante mostrou-se com aspecto coloidal marrom mais claro, o que indica a precipitação da lignina ao atingir o pH 2,0. A recuperação da lignina contida pode ser constatada visualmente, dada a mudança da sua coloração. À medida que o ajuste do pH vai favorecendo a neutralização de cargas e reações de condensação, os grupos cromóforos (quinonas, ácidos carboxílicos, entre outros) presentes na solução vão sendo removidos e a solução assume um aspecto coloidal marrom mais claro, indicativo de precipitação da lignina do meio.

A lignina Kraft obtida a cada precipitação foi transferida do bécker para um funil de Buchner com um papel filtro para realizar a etapa de filtração e lavagem. A lavagem realizou-se com um litro de água destilada quente. Nesta etapa são removidos contaminantes orgânicos e sais inorgânicos contidos no licor negro.

Após a filtração a vácuo e a lavagem com água destilada quente, a fase sólida (lignina) separou-se da fase líquida (rejeito). Os sólidos recuperados foram armazenados em placas de pétri e mantidos em estufa a 103°C por 24 horas para secagem.

A lignina ao ser removida das placas de pétri mostrou-se aderida, precisando ser removida com espátula. A lignina Kraft foi então armazenada em recipiente de vidro fechado para posteriores análises, sendo que o total de lignina seca obtida foi equivalente a 132,66 g.

Uma parte desse material foi submetida às caracterizações propostas. Outra parte foi modificada mecanicamente, ao utilizar um moinho, com o objetivo

de obter as nanopartículas de lignina Kraft que, posteriormente, passaram pelas análises referentes à caracterização.

#### 4.6 OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA

Nesta etapa (FIGURA 11), a matéria prima utilizada para obter as nanopartículas de ligninas foram as ligninas Klason e Kraft, obtidas anteriormente.

Estas ligninas foram processadas separadamente no moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo. Este moinho consiste em um disco rotatório e um disco fixo com uma abertura ajustável entre eles, para que através do contato mecânico o material seja reduzido a tamanhos menores.

FIGURA 11 – USO DO MOINHO MICROPROCESSADOR. A – Moinho Masuko Sangyo. B – Passagem do material pelo moinho. C – Material final obtido.



FONTE: A Autora (2017).

As variáveis de controle utilizados para a obtenção de nanopartículas de lignina com o moinho foram:

- Rotação de 1500 rpm;
- Distância entre discos de 0,1 mm;
- Número de passes igual a 2, 8 e 13;
- Consistência de 1%.

Este moinho tem sido utilizado na obtenção de nanocelulose, como em trabalhos de Potulski (2016) e Lengowski (2016). Assim, os parâmetros utilizados neste trabalho são semelhantes aos usados nos trabalhos em que a matéria prima é a celulose.

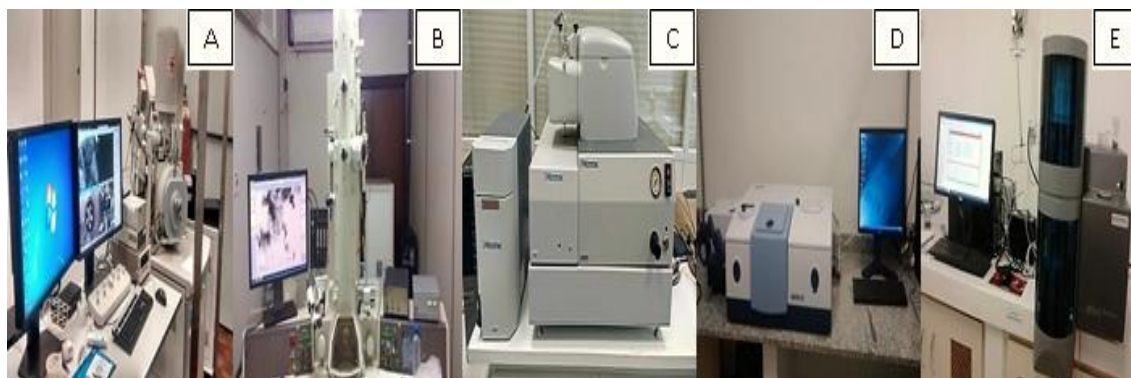
Para atingir a consistência de 1%, determinou-se primeiramente o teor de umidade de cada uma das ligninas. A partir destes teores de umidade calculou-se a massa de lignina a ser utilizada para que fossem preparados dois litros de material a ser passado pelo moinho. Esta quantidade mostrou-se suficiente para a realização de todas as análises de caracterização.

Os diferentes números de passes (2, 8 e 13) foram realizados a fim constatar se ocorrem diferenças estruturais, químicas ou térmicas entre as nanopartículas de ligninas produzidas.

#### 4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Em relação à caracterização, as técnicas utilizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente da análise química elementar (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), granulometria integrada (laser+peneiras), espectroscopia de infravermelho médio (FTIR-MID), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (FIGURA 12).

FIGURA 12 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS CARACTERIZAÇÕES. A – Microscópio Eletrônico de Varredura. B – Microscópio Eletrônico de Transmissão C – Microtac. D – Espectrofotômetro Bruker. E – Setaram Setsys Evolution.



FONTE: A Autora (2017).

Estas análises fornecem dados sobre a composição e reações químicas da lignina e nanopartículas de lignina, suas características térmicas, morfologia, estrutura e dimensão.

#### 4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar

Utilizou-se o Microscópio de Varredura FEI Quanta 450 FEG, com resolução de 1 nm, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Este equipamento realizou também as análises químicas elementares por EDS ao varrer toda a amostra, com resolução de 131 eV e detector Apollo X SDD. O material foi preparado pela deposição de uma pequena quantidade das ligninas e nanopartículas de lignina secas sobre uma fita de cobre dupla face aderida ao porta amostras.

#### 4.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm. Esta análise também foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Os materiais utilizados na análise foram preparados a partir da diluição de uma pequena quantidade das ligninas em água destilada. Uma única gota de cada amostra (ligninas e nanopartículas de lignina), em suspensão, foi depositada sobre os porta amostras e em seguida secos à temperatura ambiente.

#### 4.7.3 Granulometria

Foi utilizado o equipamento Microtrac S3500 para a realização da técnica analítica de caracterização granulométrica integrada, ou seja, por peneiramento e laser. Esta análise, realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), possibilita observar a distribuição do tamanho das partículas, em uma ampla faixa. Os resultados foram fornecidos por software de tratamento e de integração de análises. Foi realizada uma leitura para cada lignina (Klason e Kraft) e uma leitura para cada amostra de nanopartículas de lignina com 13 passes (Klason e Kraft).

#### 4.7.4 Espectroscopia de infravermelho médio

Esta análise foi realizada pelo laboratório responsável do Departamento de Química da UFPR. Foram obtidos cinco espectros entre a região espectral de 1000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Bruker (modelo Vertex 70) com 64 varreduras (scans) e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , onde a leitura do material foi realizada de forma direta no equipamento.

#### 4.7.5 Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial

Foi obtida uma leitura por amostra, na qual as ligninas e nanopartículas de lignina foram aquecidas de 20 a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em fluxo de argônio de 20 mL/min. O equipamento utilizado foi o SETARAM SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC, pertencente ao Centro de Excelência em Pesquisas sobre Fixação de Biomassa (BIOFIX). Este equipamento realiza as duas análises (TGA e DSC) ao mesmo tempo. O cadinho utilizado foi o de Alumina.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE QUÍMICA DO *Eucalyptus grandis*

Os valores médios em porcentagem referente às propriedades químicas da madeira de *Eucalyptus grandis* são apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 - RESULTADOS MÉDIOS DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

<b>Propriedades Químicas</b>	<b>(%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
Solubilidade em NaOH	12,91	0,87
Teor de Extrativos em Água Quente	2,22	0,13
Teor de Extrativos em Etanol:Tolueno	1,28	0,03
Teor de Extrativos Totais	2,60	0,05
Teor de Lignina Solúvel	6,01	0,01
Teor de Lignina Insolúvel	23,62	0,24
Teor de Lignina Total	29,63	0,24
Teor de Holocelulose	69,09	0,23
Teor de Cinzas	0,39	0,01

FONTE: A Autora (2017).

Para a análise de solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH), obteve-se um valor médio obtido de 12,91%. Este valor pode ser explicado devido à solubilização da lignina e das hemiceluloses, que podem aumentar a quantidade de componentes solúveis neste reagente, sem a madeira apresentar degradação.

Marron e Neves (2000) em seu trabalho com madeira de *Eucalyptus grandis*, obtiveram para o teor médio para solubilidade em NaOH de 12,58%. Já Barrichelo e Brito (1976) encontraram para várias espécies de eucalipto o teor de solubilidade em NaOH 1% variando entre 10,80% e 18,50%. Portanto, o valor encontrado para este trabalho encontra-se dentro do que a literatura descreve.

O valor médio obtido para o teor de extrativos em água quente foi de 2,22%. Já a análise dos extrativos em etanol-tolueno apresentou valor médio de 1,28%, e os extrativos totais, que representam todos os compostos a serem extraídos da madeira, no presente estudo apresentaram um valor médio de 2,60%.

Rocha (2011) verificou em seu trabalho que a solubilidade em água quente da madeira de *E. grandis* foi de 1,84%. Caixeta et al. (2003) encontraram teores de solubilidade em água quente, para diversos genótipos de *Eucalyptus* sp., de 2,68% até 7,62%. Já Marron e Neves (2000), verificaram valor de 3,29% para *E. grandis* com sete anos. Portanto, o valor encontrado neste trabalho encontra-se entre os valores relatados em outros estudos.

Em relação aos extrativos em etanol-tolueno, Frederico (2009) encontrou valores para clones de eucalipto variando entre 0,47% e 1,12%. Segundo Area (2008), a percentagem comum de extrativos totais é de 2 a 3% nas folhosas. Desta maneira, os dados obtidos para este estudo condizem com a literatura.

Portanto, os valores obtidos neste trabalho são considerados baixos, o que é desejável, tendo em vista o efeito negativo destes componentes sobre diversos processos e produtos.

Dentre os principais componentes químicos da madeira, a lignina é considerada indesejável ao processo de polpação, pois seus teores influenciam o rendimento em celulose e o consumo de reagentes. O valor médio de lignina total na espécie foi de 29,63%, sendo que o teor médio de lignina insolúvel foi de 23,62% e de lignina solúvel foi de 6,01%.

Neste trabalho optou-se por realizar a análise do teor total de lignina para se ter conhecimento do estoque disponível de lignina presente no material utilizado no trabalho.

Barrichelo e Brito (1979), encontraram valor médio de teor de lignina para *E. grandis* de 26,7%. Já Trugilho et al. (2001), ao avaliarem a madeira de clones de eucalipto encontraram teores de lignina entre 30% e 34%. Portanto, os resultados obtidos nessa análise são semelhantes aos encontrados na literatura.

O teor de holocelulose encontrado neste trabalho foi de 69,09%. A porcentagem de holocelulose corresponde a uma parte da fração mais

significativa da massa da madeira e é representada pelos componentes estruturais que são os carboidratos (FREDERICO, 2009).

Este resultado é semelhante aos resultados encontrados em outras literaturas. Frederico (2009) encontrou valores médios para o teor de holocelulose presente na madeira de cinco clones de eucalipto, aos três anos de idade, variando entre 68,18% e 70,53%. Santos (2010), em seu estudo com clones de eucalipto, observou que o teor de holocelulose variou de 63,88% a 65,25%.

O teor médio de cinzas observado foi de 0,39 %. D'Almeida (1988), ao relatar valores médios para o *E. grandis* com 5 anos de idade, apontou um teor de cinzas de 0,4%. O resultado obtido também se encontra dentro da faixa descrita por Tsoumis (1991), que descreve um teor de cinzas para folhosas na faixa de 0,1 a 5,4%. Portanto, o resultado obtido indica que o material estudado não apresenta grande quantidade de substâncias inorgânicas que possa exercer algum tipo de influência negativa durante diferentes processos em que essa madeira possa ser empregada.

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que a madeira de *Eucalyptus grandis*, possui propriedades químicas de acordo com os valores mencionados nas literaturas citadas.

Além disso, os baixos valores apresentados para extrativos em água quente, etanol-tolueno, extrativos totais e teor de cinzas significa que estes não prejudicam o seu desta madeira no uso em diferentes processos industriais.

## 5.2 ANÁLISE DO LICOR NEGRO

O licor negro total obtido apresentou o pH de 12,19. A aferição do pH foi realizada com um medidor de pH da marca MS TECNOPON, modelo mPA210.

Outras análises foram realizadas com o licor negro, sendo uma delas a titulação que apresentou um resultado médio de álcali residual de 7,37 g/L. A parte preponderante do álcali no licor negro encontra-se presente na forma de carbonato de sódio ou compostos orgânicos, estes com características muito similares às do carbonato (D'ALMEIDA, 1988).

Há de se ressaltar que todas as amostras de licor negro apresentaram valores superiores a 7g/L. Segundo Andrade (2010), isto reflete na redução da

possibilidade de condensação das frações de lignina sobre os elementos fibrosos obtidos no processo de polpação.

O licor é constituído por água, fração orgânica e inorgânica (teor de sólidos). Considerou-se teor de sólidos, neste estudo, a fração residual após evaporação total da água contida no licor negro. Estes sólidos são compostos por uma fração inorgânica, onde estão presentes os agentes químicos da deslignificação, e outra fração orgânica, onde estão presentes os componentes dissolvidos da madeira durante o processo de polpação. Portanto, a determinação dos valores descritos a seguir foram obtidos através da realização de um balanço de massas, desconsiderando a água presente no licor negro.

A densidade média de 10 ml de licor negro determinada foi de 1,062 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, verificou-se que no licor produzido tem-se que a cada 10 ml de licor negro há 9,1422 g de água e 1,4791 g de sólidos (inorgânicos e orgânicos).

O rendimento médio no processo de recuperação da lignina Kraft, presente no licor negro produzido, foi de 30,25%. Este resultado é obtido ao calcular a razão de substâncias orgânicas e inorgânicas em relação à fração total de sólidos do licor. Segundo Andrade (2010) este valor está de acordo com os valores praticados em unidades industriais.

Este rendimento refere-se à fração sólida do licor, ou seja, naquele 1,4791 g de sólido é obtido um rendimento de aproximadamente 30% de lignina.

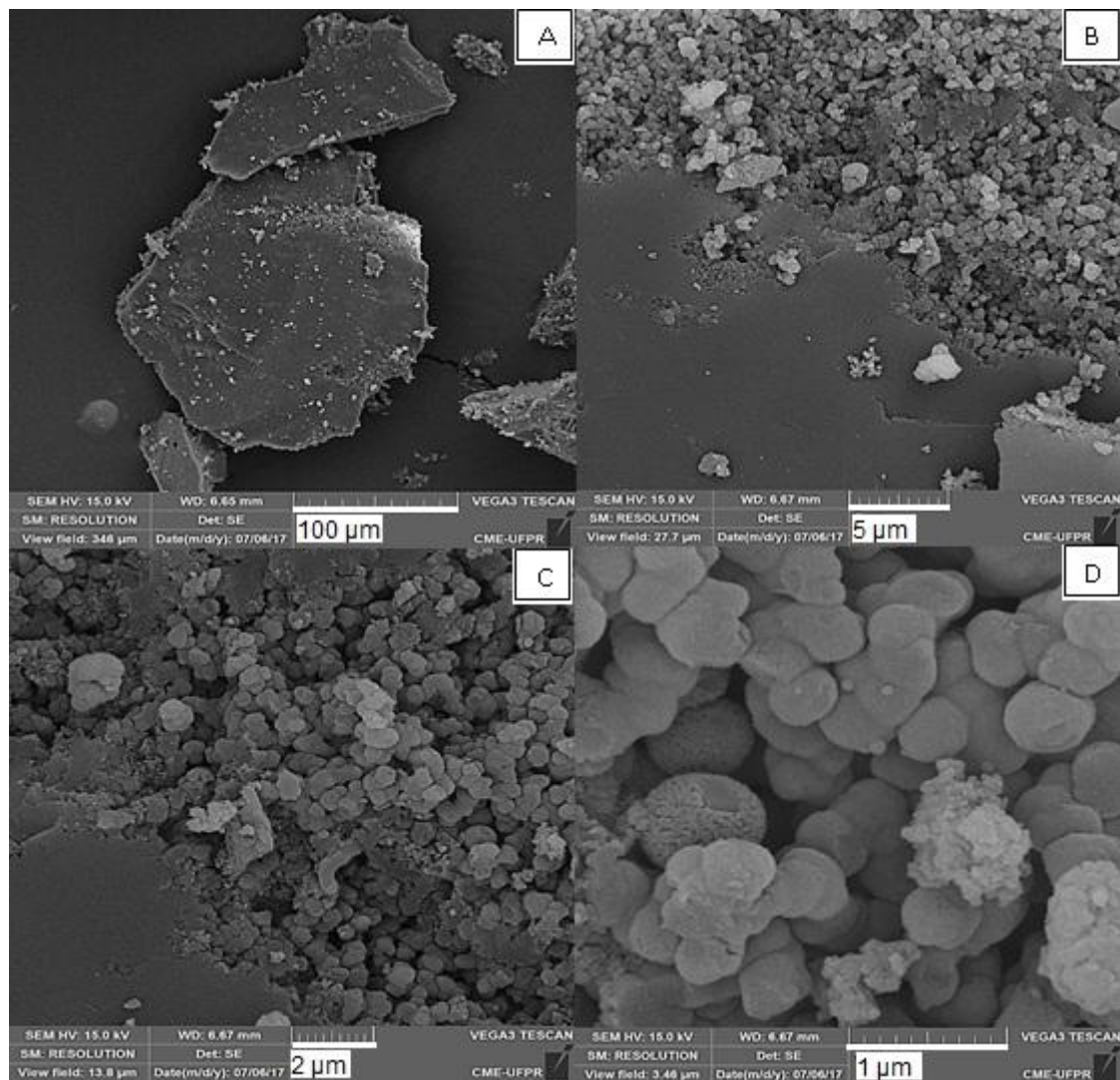
### 5.3 ANÁLISES DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura e Análise química elementar

A técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizada para observação e análise de características micro estrutural, fornece de maneira rápida, informações sobre morfologia e identificação de elementos químicos de materiais sólidos (DEDAVID et al., 2007).

Por evidenciar a superfície dos materiais, a análise de MEV, tem grande profundidade de foco, o que faz com que a morfologia fique evidente. Portanto, a morfologia da lignina Klason é ilustrada na FIGURA 13.

FIGURA 13 – MEV DA LIGNINA KLASON. A – Aumento de 800x. B – Aumento de 10.000x. C – Aumento de 20.000x. D – Aumento de 80.000x.



FONTE: A Autora (2017).

Ao analisar estas imagens, é possível observar estruturas na escala micrométrica, algumas com mais de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Estas estruturas possuem morfologia irregular com variados formatos. Miléo (2015), em estudo com ligninas do bagaço e da palha de cana de açúcar, ao analisar as imagens obtidas com a análise de MEV também observou superfícies irregulares.

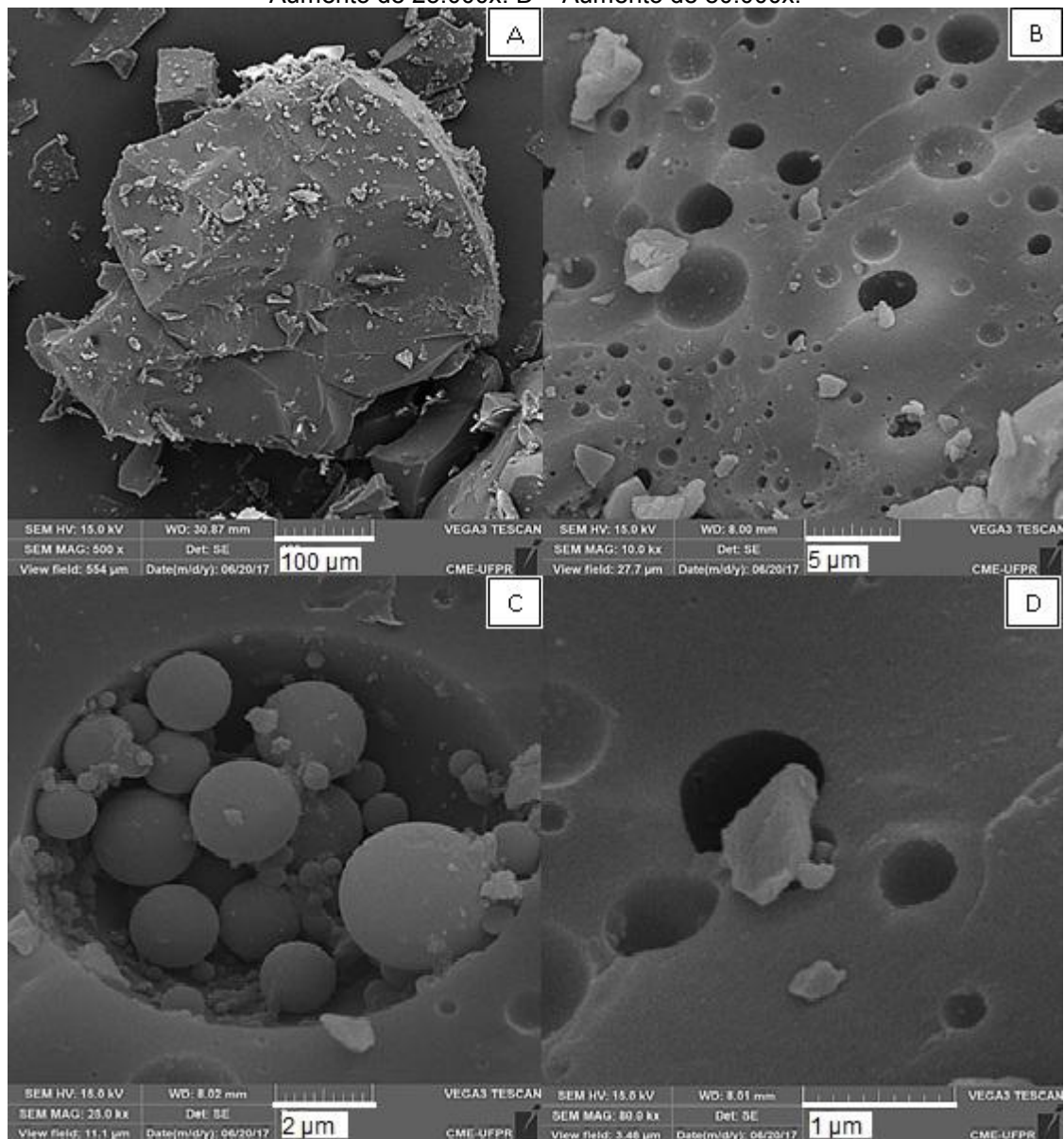
Ao aproximar as imagens, observam-se agregados compactos com morfologia tendendo ao formato de esferas, dentro de fraturas e de irregularidades na superfície das estruturas. Muitas destas “partículas levemente esféricas”, que formam este aglomerado, chegam a ter menos de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

Estas regiões de fraturas e irregularidades superficiais denotam características de um início de degradação, provavelmente pela ação do ácido sulfúrico, que foi interrompido ao se encerrar o processo de hidrólise ácida e ao se realizar a lavagem da lignina com água destilada.

Hu et al. (2014), em seu trabalho com degradação de lignina, observou que esta possui estrutura irregular com uma superfície relativamente lisa, mas nas regiões de degradação esta lignina se apresentou como um agregado de microesferas compactas.

Na FIGURA 14 tem-se imagens da morfologia da lignina Kraft.

FIGURA 14 – MEV DA LIGNINA KRAFT. A – Aumento de 600x. B – Aumento de 10.000x. C – Aumento de 25.000x. D – Aumento de 80.000x.



FONTE: A Autora (2017).

As estruturas da lignina Kraft também se apresentam em escala micrométrica, de morfologia irregular e de variados formatos. Estas estruturas possuem superfície relativamente lisa com muitas cavidades arredondadas. Resultado semelhante foi descrito por Gan et al. (2014) que ressaltaram que esta é uma característica de lignina Kraft.

Dentro de várias destas cavidades é possível observar micro partículas com o formato de esferas. Podkościelna et al. (2015), em seu trabalho com lignina, observaram estruturas irregulares, de variados tamanhos, com outras estruturas menores irregulares aderidas, além de microesferas em escala micrométrica. Portanto, estas regiões de cavidade com microesferas indicam degradação pela ação do ácido sulfúrico, resultante do processo de acidificação utilizado para a obtenção da lignina Kraft.

A morfologia das nanopartículas de ligninas Klason e Kraft é ilustrada na FIGURA 15.

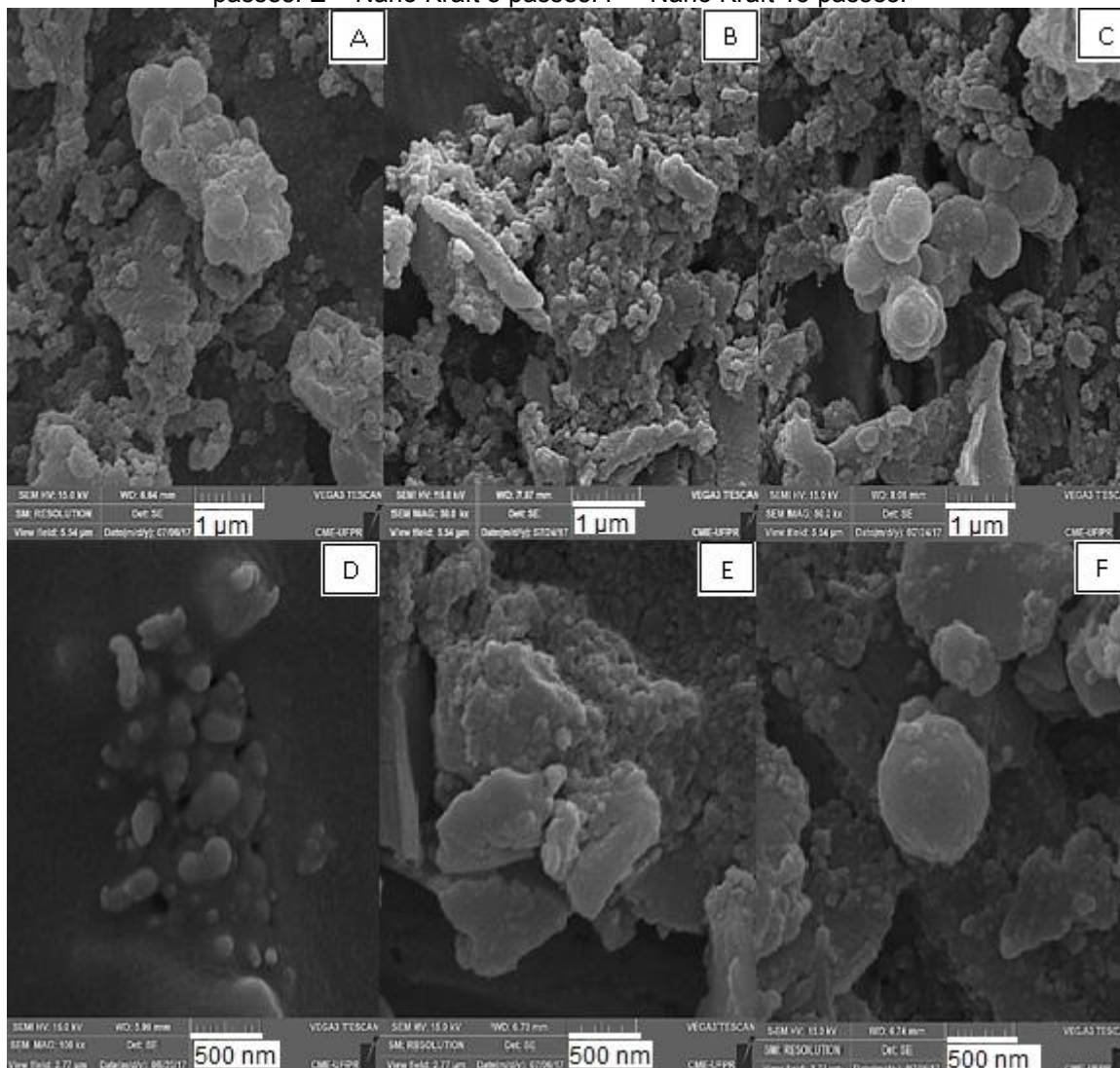
Ao analisar estas imagens das nanopartículas de ligninas Klason e Kraft, é possível observar que ocorre a redução em tamanho das estruturas com relação às ligninas. A redução também ocorre conforme o número de passes aumenta, ou seja, quanto maior o número de passes, em menores dimensões encontram-se as estruturas.

De modo geral, as estruturas são compostas por aglomerados que se encontram em escala micrométrica para os três passes. Porém, ao analisar estes aglomerados, foi possível observar que estes são formados por partículas que se encontram em escala nanométrica.

Estas nanopartículas possuem morfologia irregular, com formatos indefinidos. Também foi possível observar que as estruturas esféricas se mantiveram, apresentando-se agora como nano esferas, principalmente para as amostras de nanopartículas de lignina Kraft.

Portanto, as imagens de MEV demonstram que houve a obtenção de nanopartículas de ligninas ao utilizar um processo mecânico. Assim, o uso do moinho microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo, mostrou-se eficiente ao produzir material em escala nano, nos diferentes passes aplicados, a partir de duas diferentes ligninas.

FIGURA 15 – MEV DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT. A – Nano Klason 2 passes. B – Nano Klason 8 passes. C – Nano Klason 13 passes. D – Nano Kraft 2 passes. E – Nano Kraft 8 passes. F – Nano Kraft 13 passes.



FONTE: A Autora (2017).

Resultado semelhante foi descrito por Lievonen et al. (2016), em estudo com lignina de folhosa, onde obtiveram nanopartículas esféricas de lignina com um diâmetro médio entre 200 e 500 nm.

Já Nair et al. (2014), em seu estudo com lignina, usaram o método de homogeneização mecânica para criar nanopartículas de lignina. O tamanho destas partículas foi determinado pela análise de MEV. Os resultados mostraram que inicialmente 50% das partículas de lignina eram maiores que 500 nm. Após 2 horas de tratamento mecânico (cisalhamento), 75% de partículas alcançaram diâmetros inferiores a 100 nm. Após 4 horas, através da análise de MEV, verificou-se que 100% das partículas possuíam diâmetros inferiores a 100 nm,

ou seja, houve a obtenção de nanopartículas de lignina através do método empregado.

Com relação à análise química elementar tem-se que a EDS da lignina Klason indicou 87,04% de carbono (C), 12,94% de oxigênio (O) e 0,01% de enxofre (S). Já a EDS da lignina Kraft demonstrou que 84,90% do material analisado é carbono (C), 14,90% oxigênio (O) e 0,2% é enxofre (S). Estes resultados confirmam a eficiência do processo de lavagem das ligninas, devido ao baixo teor de enxofre residual encontrado em relação aos demais componentes químicos.

Em relação às nanopartículas de lignina o resultado do EDS de nanopartículas de lignina Klason apresentou valores médios de 82% de carbono (C), 17% de oxigênio (O) e 0,1% de enxofre (S). Em relação às nanopartículas de lignina Kraft, a análise EDS apresentou resultados semelhantes, tendo como valores médios 78% de carbono (C), 21% de oxigênio (O) e 0,16% de enxofre (S). Portanto, esta análise foi particularmente importante para as amostras de nanopartículas de lignina, pois demonstrou que não houve contaminação durante o processamento mecânico, ao utilizar o moinho Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo.

### 5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

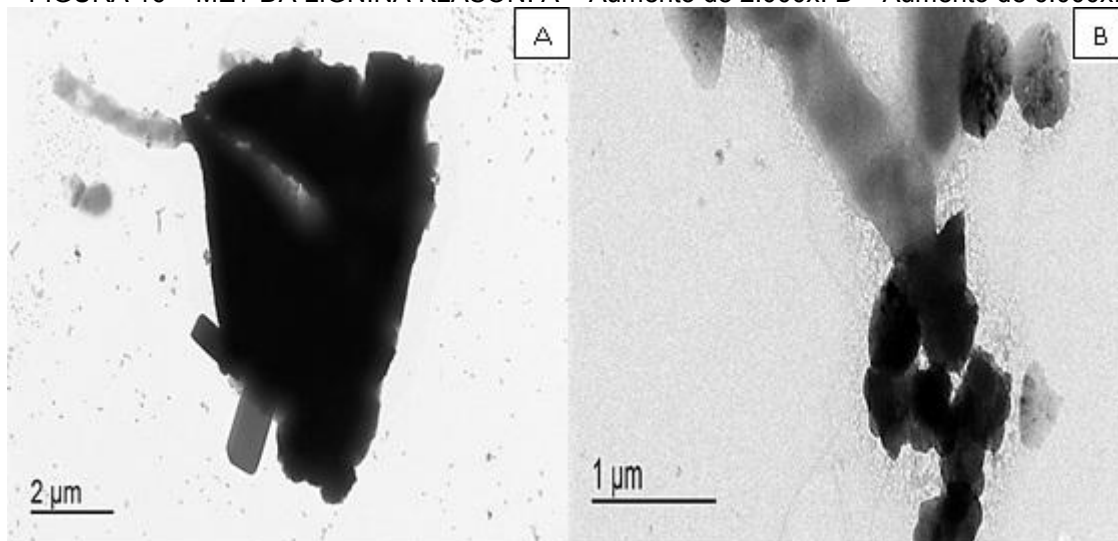
Esta técnica permite mapear as superfícies com altas resoluções. Devido à sua capacidade de aproximação, esta técnica permite a observação de materiais com dimensões muito pequenas.

A análise de MET demonstrou que a lignina Klason constitui-se em estruturas de formatos variados e irregulares. Assim como na análise de MEV é possível observar que as estruturas apresentam-se na escala micrométrica.

Na figura 16B também é possível observar estruturas menores com formato esférico, lembrando as partículas compactadas visualizadas dentro de fraturas das estruturas de lignina Klason.

As micrografias das ligninas Klason são ilustradas na FIGURA 16.

FIGURA 16 – MET DA LIGNINA KLASON. A – Aumento de 2.000x. B – Aumento de 6.000x.

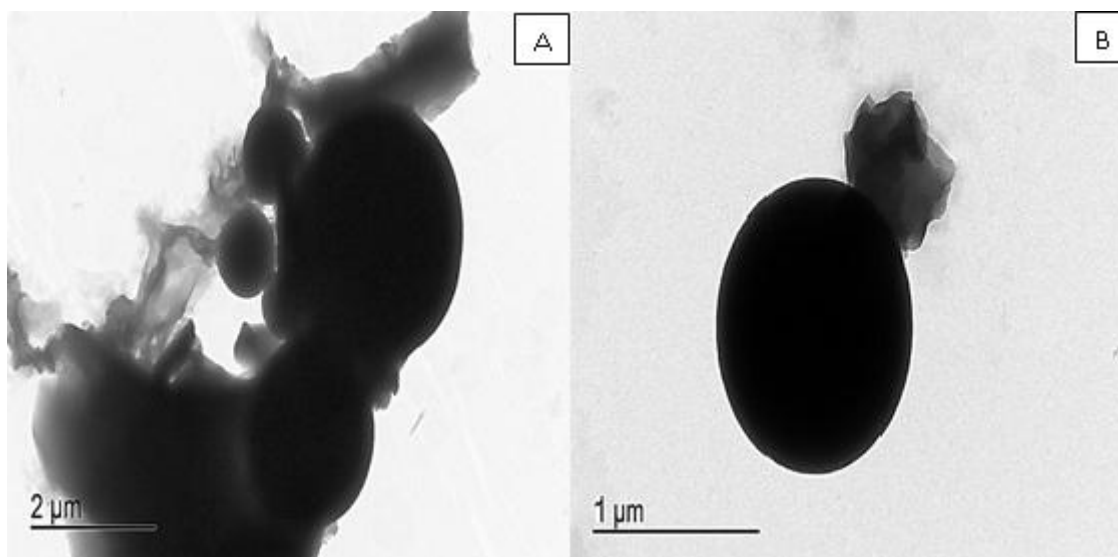


FONTE: A Autora (2017).

Portanto, a análise de microscopia eletrônica de transmissão reafirma a estrutura irregular, levemente esférica e micrométrica já evidenciada pela análise de MEV.

Na FIGURA 17 tem-se as imagens de MET para a lignina Kraft.

FIGURA 17 – MET DA LIGNINA KRAFT. A – Aumento de 3.000x. B – Aumento de 8.000x.



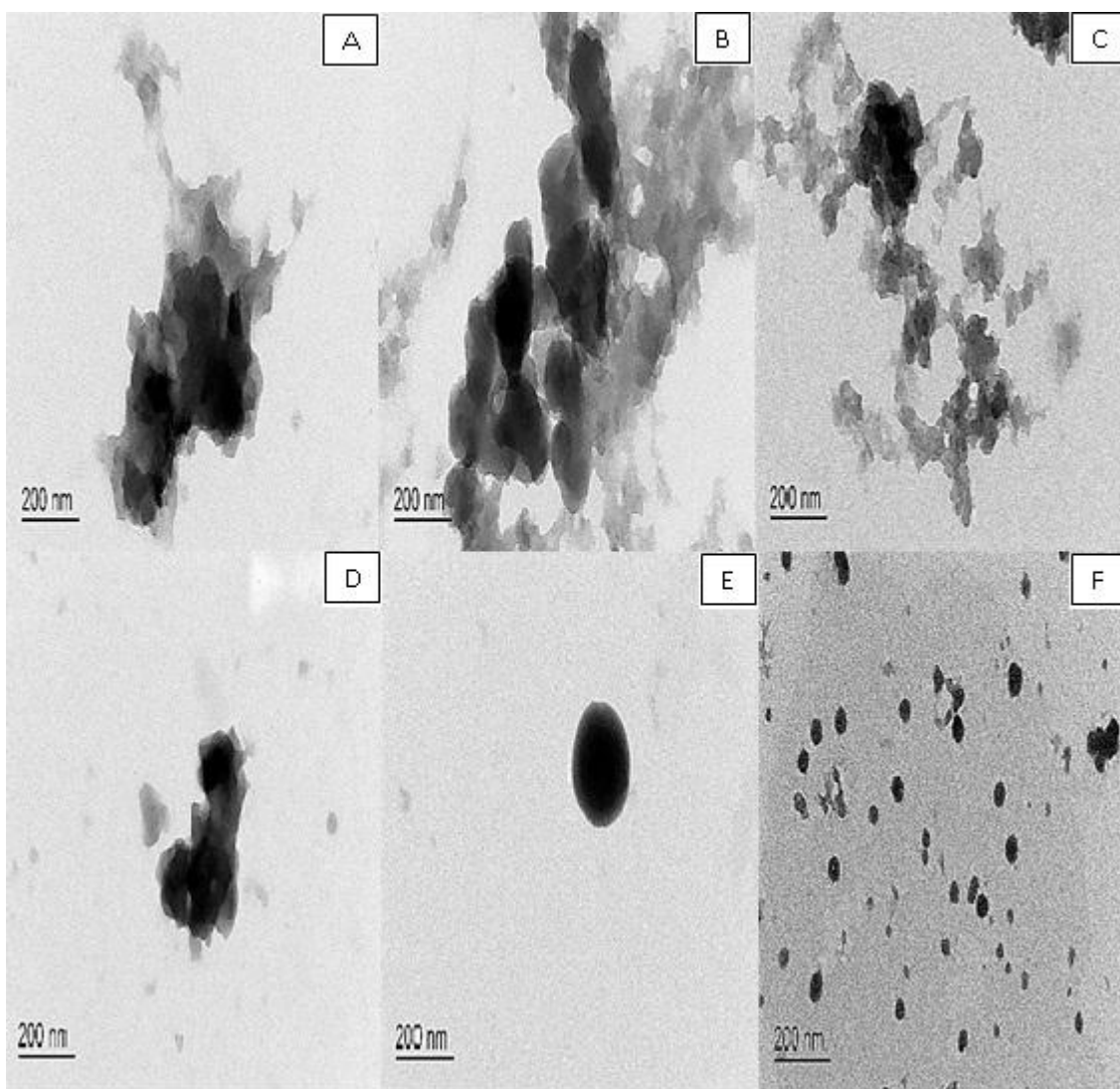
FONTE: A Autora (2017).

A análise de MET para a lignina Kraft confirma a presença de estruturas de formatos indefinidos e de esferas. Assim como na análise de MEV estas estruturas apresentam-se na escala micrométrica.

Na FIGURA 18 encontram-se as imagens de MET referentes às nanopartículas de ligninas Klason e Kraft.

A análise de MET para ambas as nanopartículas de lignina (Klason e Kraft) demonstra que as partículas encontram-se em escala nanométrica e em aglomerados, assim como visualizado nas imagens de MEV.

FIGURA 18 – MET DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT. A – Nano Klason 2 passes. B – Nano Klason 8 passes. C – Nano Klason 13 passes. D – Nano Kraft 2 passes. E – Nano Kraft 8 passes. F – Nano Kraft 13 passes.



FONTE: A Autora (2017).

A análise de MET confirmou também que as nanopartículas de lignina Klason e Kraft possuem formatos indefinidos e esféricos e que, quanto maior o número de passes, menor são as dimensões das partículas obtidas.

### 5.3.3 Granulometria

A análise de Granulometria para as ligninas Klason e Kraft foi realizada de forma integrada, ou seja, por peneiramento e por laser, baseado no tamanho das partículas de ligninas obtidas.

Com relação à granulometria por peneiramento (realizada antes da granulometria a laser), os resultados encontram-se na TABELA 2.

TABELA 2 - RESULTADOS DE GRANULOMETRIA POR PENEIRAMENTO DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT

<b>Amostra</b>	<b>Peneira 5 mesh (%)</b>	<b>Peneira 9 mesh (%)</b>
Lignina Klason	8,29	31,15
Lignina Kraft	0,00	2,79

FONTE: A Autora (2017).

Esta diferença do percentual de retenção de partículas entre as ligninas Klason e Kraft está ligada à obtenção destas ligninas.

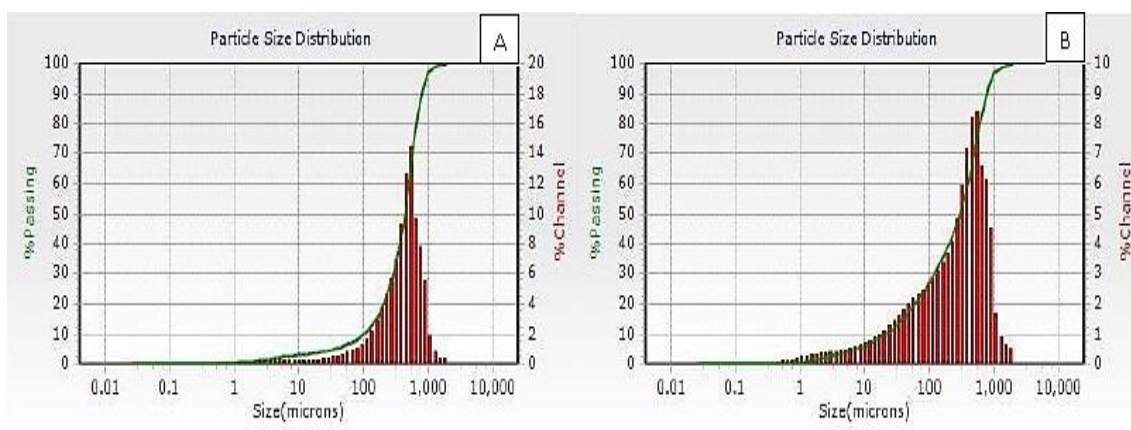
A lignina Klason quando seca apresentou-se em forma de pequenos grumos que se descolaram facilmente das placas de pétri, seguindo para as análises nesta conformação. Já a lignina Kraft quando seca aderiu as placas de pétri, sendo necessário realizar uma raspagem com auxílio de espátula para coleta do material, resultando naquele momento em fragmentos menores com relação à lignina Klason.

Portanto, esta diferença no momento da coleta e armazenamento entre as ligninas foi confirmada nesta análise, devido à evidência na diferença de tamanho das partículas das amostras.

Na FIGURA 19 encontram-se os gráficos referentes à análise de granulometria a laser das ligninas Klason e Kraft.

O software utilizado demonstrou que para ambas as ligninas Klason e Kraft, verificou-se que o tamanho médio das partículas foi de 439,2  $\mu\text{m}$  e 300,8  $\mu\text{m}$  respectivamente.

FIGURA 19 – GRANULOMETRIA DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT. A – Lignina Klason. B – Lignina Kraft.



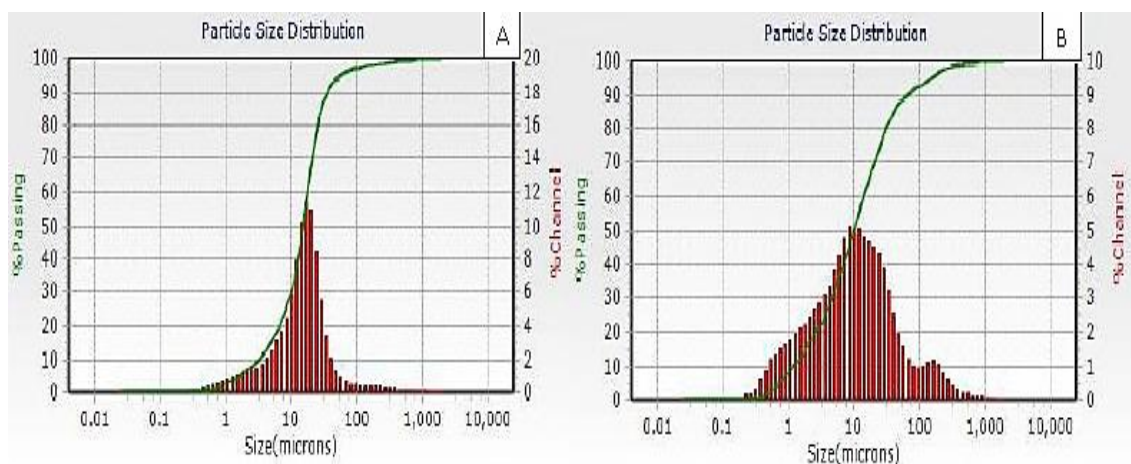
FONTE: A Autora (2017).

Ao analisar estes gráficos, é possível observar que o tamanho das partículas das ligninas se apresentam praticamente na sua totalidade, na escala micrométrica, ocorrendo apenas menos de 0,5% de partículas em escala nanométrica para a amostra de lignina Kraft.

Portanto, esta análise confirmou que as ligninas obtidas possuem dimensões micrométricas, assim como já observado nas análises de microscopia realizadas.

Na FIGURA 20 encontram-se os gráficos referentes à análise de granulometria a laser das nanopartículas de ligninas Klason e Kraft com 13 passes.

FIGURA 20 – GRANULOMETRIA DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT 13 PASSES. A – Nano Klason 13 passes. B – Nano Kraft 13 passes.



FONTE: A Autora (2017).

Para estas duas amostras não foi realizada a análise por peneiramento, apenas por laser, devido ao tamanho reduzido das partículas.

Este fato é reafirmado ao analisar as amostras de nanopartículas de ligninas Klason e Kraft, onde foi verificado que para as o tamanho médio das partículas foi de 15,14  $\mu\text{m}$  e 9,88  $\mu\text{m}$  respectivamente.

Com relação aos gráficos de nanopartículas das ligninas Klason e Kraft, foi possível observar um aumento significativo de partículas na escala nanométrica em relação à análise das ligninas.

Através do software, foi verificado que 10,27% da amostra de nano Klason 13 passes se encontra na escala nanométrica. Com relação à amostra de nano Kraft 13 passes verificou-se que 18,90% das partículas encontram-se em escala nanométrica.

Portanto, é possível concluir que o uso do moinho Masuko Sangyo proporciona a obtenção de nanopartículas de lignina Klason e Kraft, sendo que os melhores resultados são obtidos a partir da lignina Kraft, visto a maior proporção de partículas nanométricas obtidas.

#### 5.3.4 Espectroscopia de infravermelho médio

O espectro de uma amostra é a soma das absorções elementares de seus constituintes, dependentes de determinados fatores inerentes à amostra (JACONI, 2011).

A espectroscopia no infravermelho é muito utilizada para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica, pois permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais.

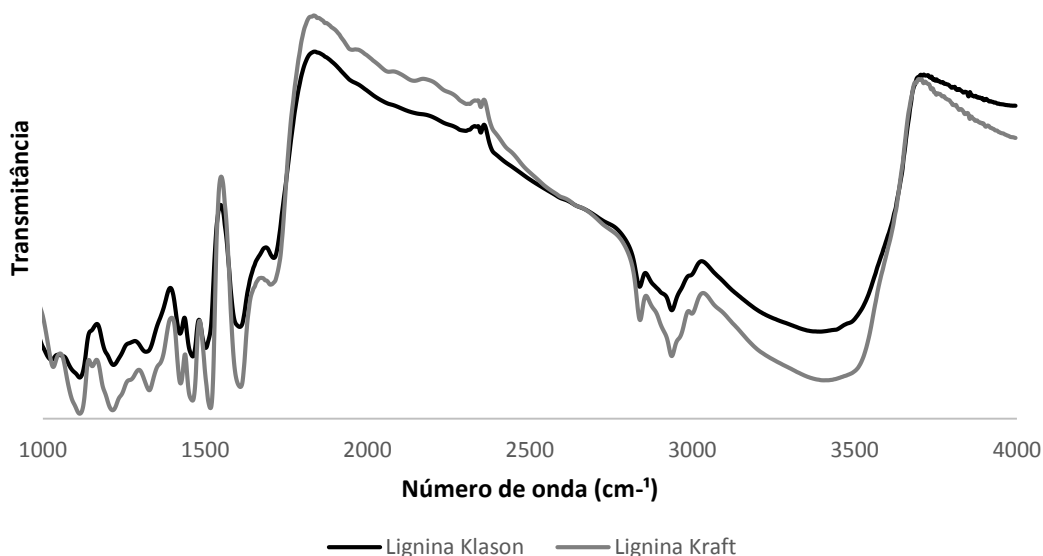
A caracterização de picos de absorção se faz principalmente de modo qualitativo, por comparação de dados. Assim, estudos de ligninas na região do infravermelho médio têm sido de primordial importância na elucidação de suas estruturas e reações químicas.

Segundo D'Almeida (1988), os espectros de lignina no infravermelho apresentam, normalmente, como bandas principais, as provenientes de grupos hidroxila em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , de ligações C-H alifáticas em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , de ligações C-

H aromáticas em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e em  $1510\text{ cm}^{-1}$ , e de grupos carbonilas em  $1668\text{ cm}^{-1}$ .

A seguir, os espectros obtidos para as ligninas Klason e Kraft produzidas (FIGURA 21).

FIGURA 21 – ESPECTROS FTIR DAS LIGNINAS KLASON E KRAFT.



FONTE: A Autora (2017).

A espectroscopia no infravermelho é muito utilizada para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica, pois permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais. A caracterização de picos de absorção se faz principalmente de modo qualitativo, por comparação de dados. Assim, estudos de ligninas na região do infravermelho médio têm sido de primordial importância na elucidação de suas estruturas e reações químicas.

Segundo D'Almeida (1988), os espectros de lignina no infravermelho apresentam, normalmente, como bandas principais, as provenientes de grupos hidroxila em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , de ligações C-H alifáticas em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , de ligações C-H aromáticas em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e em  $1510\text{ cm}^{-1}$ , e de grupos carbonilas em  $1668\text{ cm}^{-1}$ .

Para ambas as ligninas se observa um pico em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupos hidroxílicos (OH). Segundo D'Almeida (1988), os grupos hidroxilas são

de natureza variada, isto é, fenólicos, assim como alifáticos primários, secundários e terciários.

Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Saliba et al. (2001), ao estudar as características químicas de lignina de madeiras duras, por Morais (1987), em seu estudo com ligninas de *Eucalyptus grandis* e por Cardoso (2009), que ao caracterizar licor negro de eucaliptos observou este pico característico dos grupos hidroxílicos em suas amostras.

Em, aproximadamente,  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2830\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem picos referentes à banda característica de CH alifáticos. Resultados semelhantes a estes foram encontrados por Miléo (2015) e por Damaceno (2016), ambos em estudos com ligninas de resíduos da cana-de-açúcar.

Um pico de absorvância em aproximadamente  $1710\text{ cm}^{-1}$  é observado, referente ao estiramento do grupo carboxílico (C=O). Figueredo (2015), também observou, em seu trabalho com biocarvões de *Eucalyptus*, esta absorvância entre  $1700$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

Picos referentes às ligações C-H aromáticas são observados em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e em  $1510\text{ cm}^{-1}$ , estando de acordo com o descrito por D'Almeida (1988). Cardoso (2009) observou em seu trabalho estes picos. Miléo (2015) também observou picos na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos anéis aromáticos da estrutura da lignina.

Outros dois picos ocorrem  $1420\text{ cm}^{-1}$  e em  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Saliba et al. (2001) estes picos são referentes a ligação C-C de anéis aromáticos e a ligação C-H de grupos metílicos respectivamente. Damaceno (2016) observou, em seu trabalho, este pico entre  $1460$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ .

Em aproximadamente  $1310\text{ cm}^{-1}$  ocorre um pico de absorção referente à existência de anéis siringílicos. Silva (2014), em seu trabalho, observou a existência de um pico em torno de  $1330\text{ cm}^{-1}$ , característico de siringila.

Já em  $1230\text{ cm}^{-1}$  ocorre outro pico que confirma a existência de anéis guaiacílicos. Dias (2014), ao trabalhar com lignina Kraft de eucaliptos, observou estes dois picos. Em  $1105\text{ cm}^{-1}$  há um pico referente às ligações C-O de álcoois secundários. Este pico também foi observado por Saliba et al. (2001) em seu estudo com ligninas em  $1140\text{ cm}^{-1}$ .

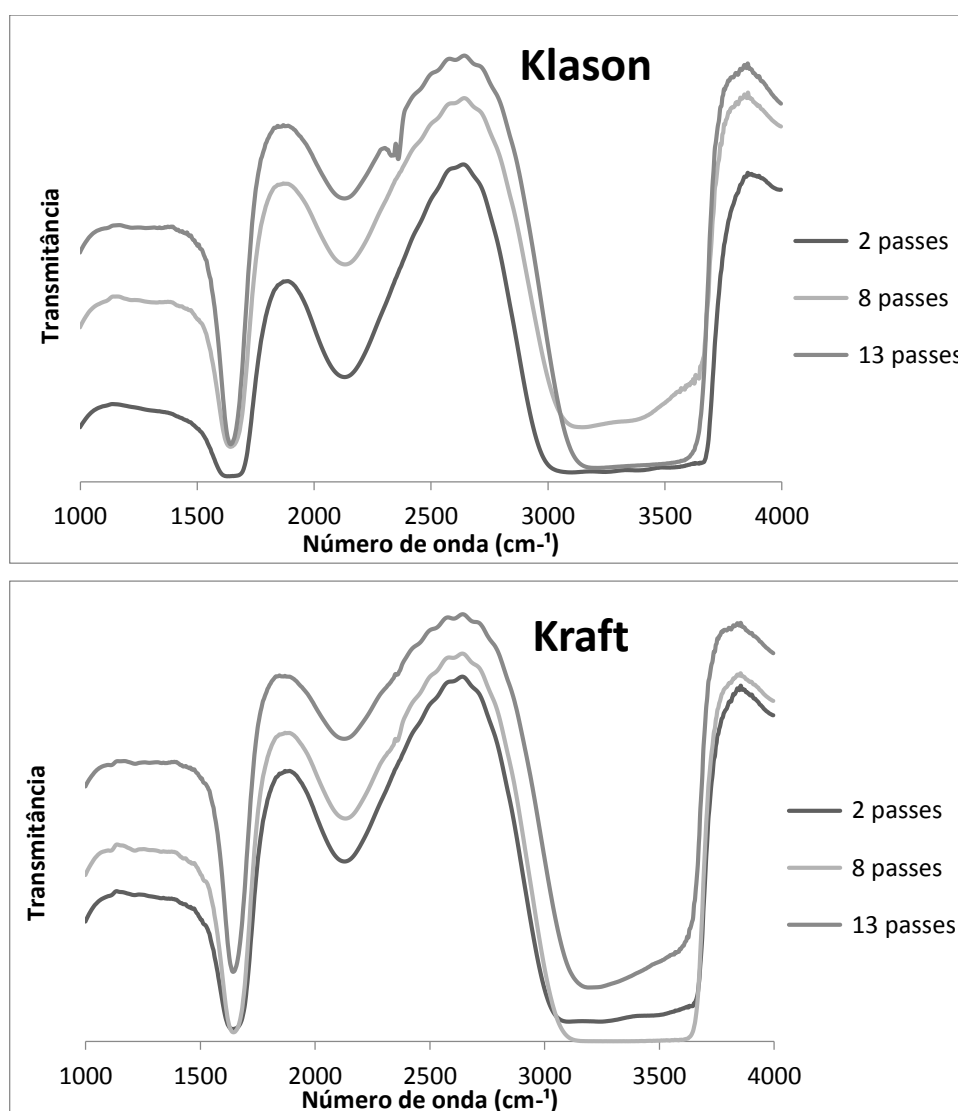
Em  $1030\text{ cm}^{-1}$  há um pico de absorção para ambas as ligninas produzidas, referente à deformação da ligação C-O de álcool primário. Silva

(2014) e Damaceno (2016), também observaram a presença deste pico de absorção referente a esta deformação.

Portanto, esta análise confirmou que as amostras de lignina Klason e Kraft possuem as características químicas de lignina, conforme os referenciais bibliográficos citados.

Os espectros obtidos para as nanopartículas de ligninas mostraram-se distintos aos obtidos para as ligninas. A seguir, os espectros obtidos para as nanopartículas de ligninas Klason e Kraft produzidas (FIGURA 22).

FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR DAS NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT.



FONTE: A Autora (2017).

Ao analisar os espectros é possível afirmar que as nanopartículas de ligninas produzidas apresentam picos de absorção espectral nas mesmas bandas, não ocorrendo diferença entre as amostras e entre o número de passes.

Destaque para a absorção em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupos hidroxílicos (OH). Como a análise foi realizada com as amostras na forma líquida há uma forte influência da água, o que explica a ampla faixa espectral de absorção nesta região. Resultados semelhantes são encontrados nos trabalhos de Ibrahim et al. (2010) e de Podkościelna et al. (2015).

Em aproximadamente  $2150\text{ cm}^{-1}$  ocorre um pico de absorção referente à banda característica de ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Segundo Silverstein (2006), este tipo de ligação pode ocorrer entre  $2300\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Coates (2000) teve resultados semelhantes em seu trabalho, onde observou a ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$  em aproximadamente  $2140\text{ cm}^{-1}$ , atribuindo a compostos acetilênicos.

Em  $1650\text{ cm}^{-1}$  ocorre um pico característico da lignina, sendo atribuído à vibração do anel aromático em associação com a ligação  $\text{C}=\text{O}$ , referente às cetonas conjugadas. Saliba et al. (2001) observou esta ligação entre 1660 e  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Silva (2014), em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , também obteve este resultado.

Nair et al. (2014) em seu estudo de obtenção e caracterização de nanopartículas de lignina, através de tratamento mecânico, ao realizar a análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) descobriu que não houve nenhuma alteração na estrutura química ao longo do tratamento mecânico de obtenção de nanopartículas de lignina. Portanto, o resultado obtido nesta análise mostrou-se inadequado devido ao estado líquido em que se encontravam as amostras no momento da análise.

### 5.3.5 Análise termogravimétrica e Calorimetria exploratória diferencial

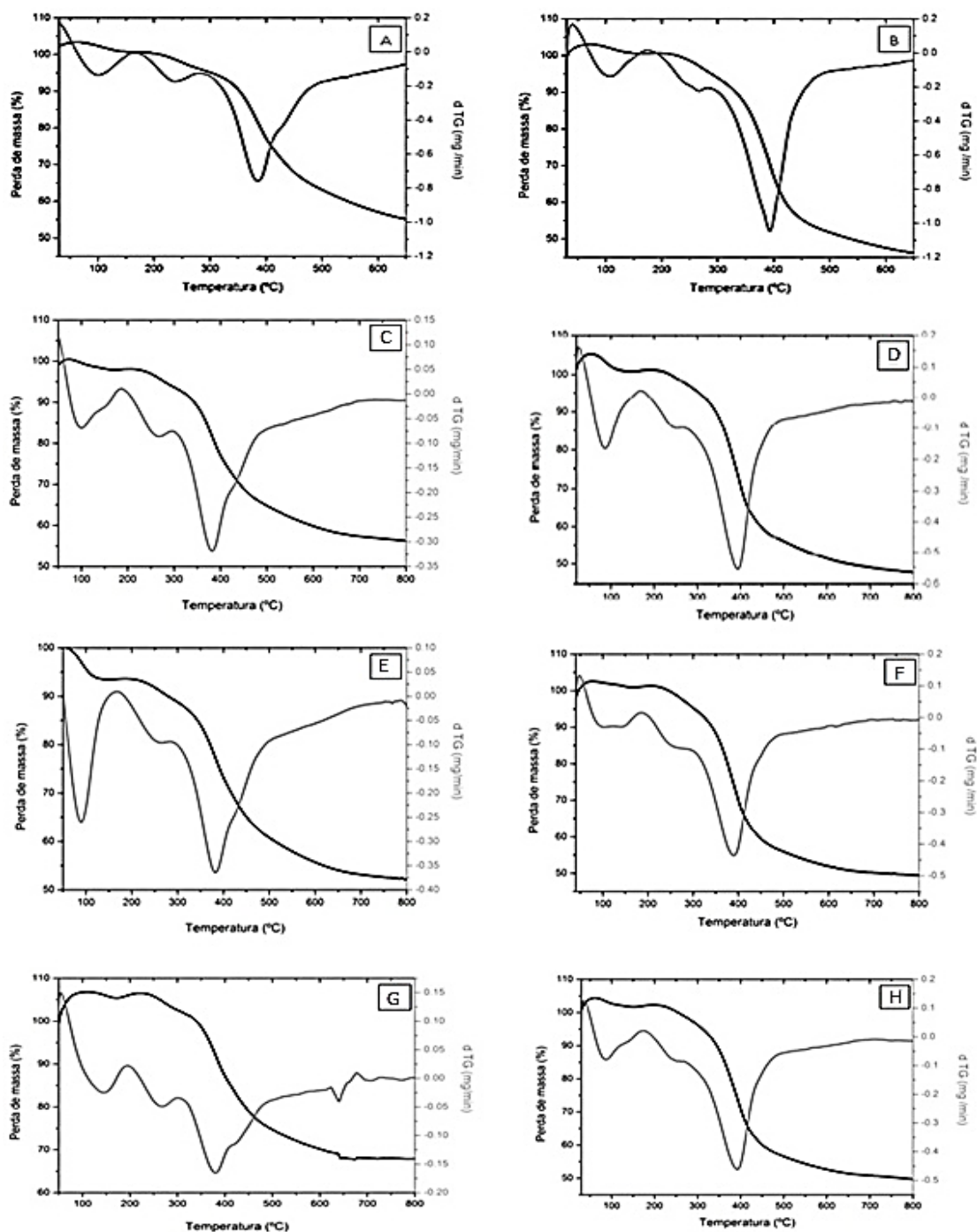
As análises térmicas são importantes ferramentas de caracterização de materiais poliméricos, pois a estabilidade térmica dos mesmos consiste em propriedade importante para avaliar possíveis aplicações (MILÉO, 2015).

As curvas termogravimétricas (TGA) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG

correspondem à derivada primeira das curvas TGA e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

Portanto, na FIGURA 23 estão representadas as curvas termogravimétricas das ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft.

FIGURA 23 – TGA/DTG DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT. A – Lignina Klason. B – Lignina Kraft. C – Nano Klason 2 passes. D – Nano Kraft 2 passes. E – Nano Klason 8 passes. F – Nano Kraft 8 passes. G – Nano Klason 13 passes. H – Nano Kraft 13 passes.



FONTE: A Autora (2017).

Observa-se que os perfis de degradação térmica das diferentes ligninas e nanopartículas de ligninas apresentaram-se semelhantes, ocorrendo pequenas diferenciações nas temperaturas correspondentes aos picos máximos de degradação.

As curvas TGA/DTG indicam três faixas de degradação térmica, sendo a primeira atribuída à secagem dos materiais. Trugilho et al. (2001) observou a ocorrência deste evento, em seu trabalho, relacionando-o com a secagem e consequente perda de umidade.

A segunda faixa de temperatura corresponde, principalmente, à degradação térmica das hemiceluloses e de menores proporções à lignina. A terceira faixa de degradação térmica corresponde, principalmente, à degradação da lignina. Estes resultados mostram-se de acordo com Santos (2013), o qual comenta que a degradação térmica da lignina inicia-se aproximadamente em 150°C e ocorre até 500 °C.

Ainda segundo Carneiro (2012) a degradação térmica da lignina inicia-se em torno de 200°C com as reações de desidratação. Até 300°C ocorre a quebra das ligações  $\alpha$ - $\beta$ -aryl-alkyl-éter. Nesta temperatura as cadeias laterais alifáticas começam a se separar dos anéis aromáticos. Entre 370 e 400°C ocorre a quebra da ligação carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina. Porém, a faixa de temperatura em que ocorrem estes eventos depende da atmosfera que envolve a amostra durante o processo de degradação térmica.

As taxas máximas de perda de massa foram alcançadas em temperaturas próximas a 425°C para ambas as amostras. Após isto, é possível observar que a lignina continua sendo degradada, mas de forma mais suave, estando de acordo com Brebu e Vasile (2010), que relatam que a ampla faixa de degradação da lignina está relacionada aos diferentes grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, o que fornece diferentes estabilidades térmicas.

Em relação ao porcentual de perda de massa média, é possível observar estes valores em três diferentes faixas de temperatura na TABELA 3 a seguir:

TABELA 3 - RESULTADOS MÉDIOS DAS PERDAS DE MASSA DE LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT

<b>Amostra (%)</b>	<b>200-250°C</b>	<b>300-350°C</b>	<b>400-500°C</b>	<b>Massa Residual</b>
Lignina	2,46	4,85	18,25	45,02
Klason				
Lignina Kraft	2,02	7,81	22,84	53,89
Nano Klason	1,17	4,89	15,92	43,74
2 passes				
Nano Klason	1,85	5,33	16,95	47,84
8 passes				
Nano Klason	0,34	3,77	14,35	32,10
13 passes				
Nano Kraft	2,03	7,28	21,06	52,26
2 passes				
Nano Kraft	1,52	7,25	20,14	50,61
8 passes				
Nano Kraft	1,89	7,85	20,16	50,30
13 passes				
Média (%)	1,66	6,13	18,71	46,97

FONTE: A Autora (2017).

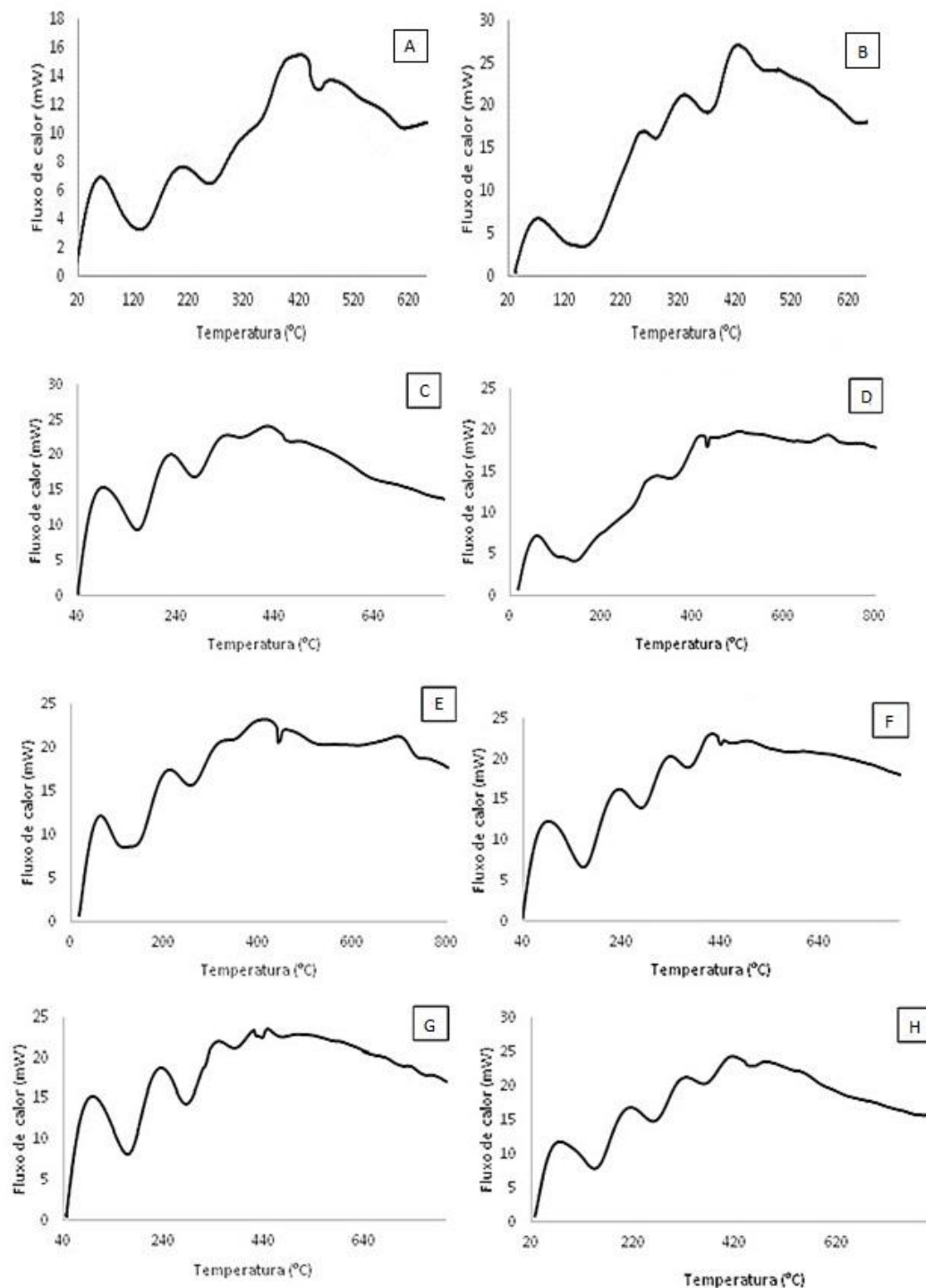
Tem-se que na faixa de 200 a 250°C a perda de massa média foi de 1,66%, atribuída à degradação das hemiceluloses. Já entre as faixas de temperatura de 300 a 350°C e 400 a 500°C ocorreram as maiores perdas de massa, 6,13 e 18,71% respectivamente, tendo em vista que esta última faixa (400 a 500°C) corresponde ao pico de degradação da lignina.

A massa residual em média foi de 46,97%. Este resultado é condizente com o fato da lignina possuir uma ampla faixa de degradação, ou seja, a lignina continua se degradando a temperaturas superiores a aquela utilizada nesta análise.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) fornece informação sobre a reação, sendo caracterizada por liberação de calor (exotérmica) ou absorção de calor (endotérmica), além de fornecer a quantidade de calor envolvido na reação.

A FIGURA 24 a seguir apresenta as curvas de DSC referentes às amostras de lignina e nanopartículas de lignina Klason e Kraft.

FIGURA 24 – DSC DAS LIGNINAS E NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KLASON E KRAFT. A – Lignina Klason. B – Lignina Kraft. C – Nano Klason 2 passes. D – Nano Kraft 2 passes. E – Nano Klason 8 passes. F – Nano Kraft 8 passes. G – Nano Klason 13 passes. H – Nano Kraft 13 passes.



FONTE: A Autora (2017).

As curvas DSC indicaram um primeiro pico entre as temperaturas de 56 e 98°C, atribuído à perda de água. Apesar de o material estar seco no momento da análise, a total eliminação de água não ocorre. Miléo (2015) indicou a ocorrência deste evento, em seu trabalho com lignina, relacionando também com a evaporação da água.

O próximo pico foi verificado em aproximadamente 235°C. Este pico exotérmico pode ser atribuído, principalmente, à degradação térmica das hemiceluloses. Miléo (2015), em seu trabalho com ligninas, observou picos em torno de 200°C atribuindo-os a degradação de hemicelulose.

O terceiro pico exotérmico ocorreu na temperatura média de 455°C. Portanto, a partir de aproximadamente 412 °C as curvas de DSC tornaram-se lineares e crescentes devido à degradação térmica da lignina, no qual a liberação de calor se tornou mais intensa.

Silva (2014) relatou em seu trabalho que o pico de degradação máxima de suas ligninas foi alcançado na temperatura de 404°C. Miléo (2015), em seu trabalho com ligninas, observou este pico na curva de DSC em 450°C, referente à degradação máxima da lignina.

Observou-se também que este último fluxo de calor liberado foi maior em relação ao anterior, uma vez que, quanto maior a formação de produtos gasosos, maior também a energia liberada, sendo que o pico referente às nanopartículas de lignina Kraft apresentaram maiores amplitudes em razão, provavelmente, ao material de origem, licor negro, que possui grande carga química, podendo gerar maior quantidade de produtos gasosos.

Portanto, as análises térmicas apresentaram padrão na degradação entre as amostras de lignina e nanopartículas de lignina Klason e Kraft.

## 6 CONCLUSÕES

Ambas as análises de caracterização microscópica demonstraram que as ligninas Klason e Kraft possuem estruturas micrométricas, de morfologia irregular e esférica, sendo que as partículas esféricas são observadas em maior quantidade na lignina Kraft.

Com relação às nanopartículas de lignina (Klason e Kraft), as análises de MEV e MET demonstraram que todas possuem estruturas compostas por partículas de dimensões nanométricas, de morfologia irregular e esférica. Estas análises demonstraram que as partículas em escala nanométrica são obtidas em todos os passes testados, porém quanto maior o número de passes pelo moinho, menores são as estruturas obtidas.

A análise de EDS demonstrou que o processo de lavagem das ligninas eliminou o enxofre residual. Além disso, esta análise confirmou que o processo mecânico, utilizado na produção de nanopartículas de lignina, mostrou-se satisfatório, pois a análise não acusou contaminação nas amostras analisadas.

Os resultados referentes à análise de granulometria demonstraram que houve a obtenção de nanopartículas de lignina Klason e Kraft, porém os melhores resultados foram obtidos com a lignina Kraft, que apresentou maior percentual de partículas nanométricas. Esta análise também reforça que o tratamento mecânico, ao utilizar o moinho microprocessador Masuko Sangyo, mesmo que em pequenos passes, proporcionou a obtenção de nanopartículas, podendo seus parâmetros ser modificados, de forma a se obter maior quantidade de partículas nanométricas.

A análise de espectroscopia no infravermelho médio demonstrou picos característicos para ambas as ligninas produzidas (Klason e Kraft), estando de acordo com diferentes literaturas. Com relação às nanopartículas de lignina, esta análise teve como resultado picos de absorção espectral nas mesmas bandas para as diferentes amostras, porém estes picos mostraram-se distintos em relação aos resultados obtidos para as ligninas e a análise foi considerada inadequada, devido ao estado líquido em que se encontravam as amostras.

As curvas de TGA/DTG mostraram três faixas de degradação térmica, atribuídas à secagem das amostras, a degradação de hemiceluloses e a degradação da lignina respectivamente. As curvas DSC também evidenciaram

três picos que estão relacionados com a análise de TGA. As análises térmicas não apresentaram variações expressivas entre os tipos de lignina e nanopartículas de lignina.

Portanto, os resultados das análises realizadas demonstraram que as metodologias utilizadas na obtenção de ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft foram eficientes, visto que todas as análises de caracterização apresentaram as características químicas, térmicas, morfológicas e estruturais de lignina e nanopartículas de lignina conforme a literatura.

## REFERÊNCIAS

ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 220–228, abril 2015.

ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis x urophylla***. 2004. 133 p. Tese (Doutorado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2004.

ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem**. 2010. 196 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

AREA, M. C. **Panorama de la industria de celulosa y papel em Iberoamérica**. Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel: Argentina, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE - ABIMCI (2004). **Fluxograma de produção de madeira serrada**. n. 18, p. 48, 2004.

BANFIELD J. F.; ZHANG H. Z. Nanoparticles in the environmental. **Nanoparticles Environmental**, v. 44, p. 1-58, 2001.

BARRICHELLO, L. E. G.; BRITO, J. O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato branqueada. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais - IPEF**, Piracicaba, n. 13, p. 9-38, 1976.

BARRICHELO, L. E. G., BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. **Instituto de pesquisas e estudos florestais - IPEF**, n. 67, set. 1979.

BES, K. **Extração e caracterização da lignina proveniente da produção de etanol de 2ª geração a partir de Arundo e Arroz**. 2015. 49 p. Trabalho de graduação (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitarista) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

BASTOS, R. M. P. **Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos**. Monografia (Curso de Engenharia de Produção), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2006.

BEISL, S.; MILTNER, A.; FRIEDL, A. Lignin from Micro- to Nanosize: Production Methods. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, p. 1244, 2017.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Papel e Celulose: O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B. **Perspectivas do Investimento 2010-2013**. 1ª edição, Rio de Janeiro: BNDES, p. 108–143, 2013.

BRANCO, C. M.; BUDZIAK, C. R.; PAIXÃO, R. E.; MANGRICH, A. S. Aproveitamento de resíduo florestal para húmus. **Revista da Madeira**. Embrapa Florestas, n. 89, abril de 2005.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.

CAIXETA, R. P.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; LIMA, J. T. Propriedades e classificação da madeira aplicadas à seleção de genótipos de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 43-51, 2003.

CARDOSO, G. S. **Fabricação de Celulose**. 2ª edição, volume 1. Curitiba, 2009.

CARNEIRO, M. E. **Obtenção de nanosílica de *Equisetum arvense* L. e a sua utilização na modificação de laminas de madeira de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber & Ducke) Barneby**. 2012. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CARREIRO, M. R. M. **Análise energética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel**. 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

CHAUDHRY, Q.; WATKINS, R.; CASTLE, L. Nanotechnologies in the Food Arena: New Opportunities, New Questions, New Concerns. **RSC Nanoscience & Nanotechnology**, v. 14, n. 14, p. 1-17, 2010.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. R. A. Meyers: Newtown, USA, p. 10815–10837, 2000.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI). Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA). **Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria brasileira de celulose e papel no caminho da sustentabilidade**. Brasília, 57 p., 2012.

COTTERILL, P.; MACRAE, S. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi Journal**. v. 80, n. 6, p. 82-89, 1997.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2° edição, volume 1. São Paulo: SENAI-IPT, 1988.

DAMACENO, A. J. **Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado**. 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.

DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparações de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de Eucalipto**. 2014. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano structured materials. **Reactive & Functional Polymers**, Stockholm, v. 85, p. 78-96, 2014.

FAGUNDES, H. A. V. **Produção de madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no Rio Grande do Sul**. 2003. 173 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

FAO. **El eucalipto em La repoblación forestal**. Roma, 1981.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. 1º edição, Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FERREIRA, M. Escolha de Espécies de Eucalipto. **Instituto de pesquisas e estudos florestais – IPEF**, v. 47, p.1-30, 1979.

FERREIRA, H. R. F.; PIRES, J. O. M.; BELTRÃO, N. E. S.; FERREIRA, A. O.; SOUZA, F. M.; CAMPOS, L. A. **Logística Reversa: Um Estudo de Caso em uma Empresa Pública de Briquetes no Município de Tailândia**. In: XXXV Encontro da EnANPAD. Rio de Janeiro. 2011.

FIGUEREDO, N. A. **Liberção de Nutrientes e Contaminantes e Sorção de Cádmio e Chumbo por Biocarvões Derivados de Fontes Distintas**. 2015. 45 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos Eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 2009. 111 p. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 14/05/2016.

FORRESTER, D. I.; SMITH, R. G. B. Faster growth of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus pilularis* in mixed-species stands than monocultures. **Forest Ecology and Management**, v. 286, p.81-86, 2012.

GAN, M.; PAN, J.; ZHANG, Y.; DAI, X.; YIN, Y.; QU, Q.; YAN, Y. Molecularly imprinted polymers derived from lignin-based pickering emulsions and their selectively adsorption of lambda-cyhalothrin. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, n.1, p. 317-327, 2014.

GILCA, I. A.; GHITESCU, R. E.; PUITEL, A. C.; POPA, V. I. Preparation of lignin nanoparticles by chemical modification. **Iranian Polymer Journal**, v. 23, n. 5, p. 355–363, 2014.

GÎLCA, I. A.; POPA, V. I. Study on biocidal properties of some nanoparticles based on epoxy lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 47, n. 3–4, p. 239-245, 2013.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids para madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. B. **Papermaking science and technology - Forest products chemistry**. Oy Helsinki: Fapet Oy, 2000.

HILLING, E.; SCHNEIDER, V. E.; WEBER, C.; TECCHIO, R. D. **Resíduos de madeira da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento**. XXVI ENEGEP. Fortaleza, 2006.

HOCELLA, M. F. Nanoscience and technology the next revolution in the Earth sciences. **Earth Planet Science Letters**, v. 203, p. 593-605, 2002.

HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2ª edição. Marcel Dekker: New York, 2000.

HU, J.; DEKUI SHEN, L.; WU, S.; ZHANG, H.; XIAO, R. Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 106, p. 118–124, 2014.

IBRAHIM, M. M.; AGBLEVOR, F. A.; EL-ZAWAWY, W. K. Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam-exploded lignocellulosic biomass. **Bioresources**, n. 5, v. 1, p. 397- 418, 2010.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2016**. Disponível em [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2016\\_.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf). Acesso em: 14/11/2017.

JACONI, A. **O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob cultivo de cana-de-açúcar**. 2011. 53 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

JIANG, C.; HE, H.; JIANG, H.; MA, L.; JIA, D. M. Nano-lignin filled natural rubber composites: Preparation and characterization. **eXPRESS Polymer Letters**, Guangzhou, v.7, n.5, p. 480–493, 2013.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOURA, Y.; NAZRUL ISLAM, M. D.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANIA, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KOCH, M. R. **Gestão de resíduos sólidos de uma indústria de aglomerados e moveleira – um olhar para sustentabilidade**. 2012. 126 f. Dissertação (Mestrado em ambiente e desenvolvimento) – Univates, Lajeado, 2012.

KOLLMANN, F. F. P. **Tecnología de la madera y sus aplicaciones**. Madrid. Tomo I. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias y Servicio de la Madera, 1959.

LACOMBE, J. E. A. **Painéis de madeira aglomerada produzidos com resíduos de serragem e poliestireno expandido para aplicações na construção civil**. 2015. 217 p. Tese (Doutorado em Arquitetura e Urbanismo), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin – Recent routes reviewed. **European**, v. 49, n. 6, p. 1151-1173, 2013.

LEBO, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. In: KIRK – OTHMER encyclopedia of chemical technology. New York: Wiley- **Interscience**, v. 15, p. 1-32, 2001.

LE DIGABEL, F.; AVÉROUS, L. Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 4, p. 537-545, 2006.

LENGOWSKI, E. C. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. 2016. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M. L.; HULT, E. L.; LINTINEN, K.; KOSTIAINEN, M. A.; PAANANEN, A.; SZILVAY, G. R.; SETÄLÄ, H.; ÖSTERBERG, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p.1416–1422, 2016.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n.1-2, p. 39-48, 2002.

LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food Chemistry**, v. 135, n. 1, p.63–67, 2012.

MACDONALD, R. G.; FRANKLIN, J. N. **Pulp and Paper Manufacture: The Pulping of wood**. Second edition. New York, N.Y.: McGraw-Hill, 1969.

MALCOLMSON, R. J.; EMBLETON, J. K. Dry powder formulations for pulmonary delivery. **Pharmaceutical Science and Technology Today**, v. 1, n. 9, p. 394–398, 1998.

MARAGNO, E. S.; TROMBIN, D. F.; VIANA, E. O uso da serragem no processo de minicompostagem. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 355-360, 2007.

MARINS, G. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MARRON, A.; NEVES, J. M. **Aproveitamento de resíduos de serraria de árvores de *Eucalyptus grandis* de 15 anos**. In: Congresso iberoamericano de investigación en celulosa y papel, Puerto Iguazú. Anales, 2000.

MENEGAZZO, M. L. **Características morfológicas de celuloses branqueadas de Pinus e Eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2012.

MILÉO, P. C. **Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2015. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências em Biotecnologia Industrial), Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MIMMS, A. **Kraft pulping, a compilation of notes**. 2<sup>o</sup> edição. Atlanta: TAPPI PRESS, 1993.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. O setor de celulose e papel na economia brasileira. **O Papel**, v. 72, n. 4, p. 47–50, 2011.

MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico de ligninas de *Eucalyptus grandis***. 1987. 175 p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987.

MOREIRA, M. R. **Natureza das interações celulose-água**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MORI, C. L. S. O.; LIMA J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONCALEZ, J. C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v. 11, n. 2, p. 137-146, 2005.

MÜLLER, R. H.; PETERS, K. Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 160, p. 229–237, 1998.

MURARA JUNIOR, M. I.; ROCHA, M. P.; TRUGILHO, P. F. Estimativa do rendimento em madeira serrada de *Pinus* para duas metodologias de desdobro. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 4, p. 556-563, 2013.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of nanolignin-polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3513–3520, 2014.

OLIVETTI NETO, A. **Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose Kraft**. In: Congresso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel. Rio de Janeiro, 2002.

PHILIP, D. Synthesis and spectroscopic characterization of gold nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, n. 1, p. 80-85, 2008.

PODKOŚCIELNA, B.; SOBIESIAK, M.; ZHAO, Y.; GAWDZIK, B.; SEVASTYANOVA, O. Preparation of lignin-containing porous microspheres

through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. **Holzforschung**, v. 69, n. 6, p. 769-776, 2015.

POPA, V. I.; CĂPRARU, A. M.; GRAMA, S.; MĂLUȚAN, T. Nanoparticles based on modified lignins with biocide properties. **Cellulose Chemistry and Technology**, n. 45, v. 3-4, p. 221-226, 2011.

POTULSKI, D. C. **Influência da nanocelulose nas propriedades físicas e mecânicas de papel primário e reciclado de pinus e eucalyptus**. 2016. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

POTRICH, L. B. **Modelagem da queima do carbono na caldeira de recuperação 2 da Klabin Monte Alegre por rede neural artificial**. 2014. 52 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2014.

QIAN, Y.; DENG, Y.; QIU, X.; LI, H.; YANG, D. Formation of uniform colloidal spheres from lignin, a renewable resource recovered from pulping spent liquor. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2156-2163, 2014.

RECH, C. Estudo sugere uso de serragem como insumo. **Revista da Madeira**. Curitiba, n. 66, p. 30-34, ago. 2002.

REMADE – **Revista da Madeira**. Mercado de produtos florestais mostra evolução. n. 134, março 2013.

RIZZINI, C. T. **Árvores e madeiras úteis do Brasil – manual de dendrologia**. 2º edição. Ed. E. Blucher: São Paulo, 1981.

ROCHA, C. D. **Efeito da vaporização na madeira de *Eucalyptus grandis* sobre as suas propriedades químicas e resistência natural a fungos e cupins**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2011.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. 2010. 159 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia & Biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. 1º edição. UFV: Viçosa, 2013.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, n. 3, p. 227-235, 2010.

SENAI-CETCEP. **TMP- Tecnologia de Matérias primas, 08 - Evaporação**. Apostila, Curso de técnico em celulose e papel, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, Telêmaco Borba - Paraná, 2007.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para produção de celulose Kraft pelos processos convencional e Lo-Solids**. 2012. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2012.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de *E. grandis* de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 2002. 160 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 212 f. Mestrado (Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7º edição. LTC: Rio de Janeiro, 2006.

SIMULA, M. T.; TISSARI, J. T. **Market prospects for eucalyptus solid wood products in the european commun market**. In: 1º Seminário Internacional sobre produtos Sólidos de Madeira de Alta Tecnologia e 1º encontro sobre Tecnologias Apropriadas de Desdobro, Secagem e utilização da Madeira de Eucalipto. Belo Horizonte, p. 29-48, 1998.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2° edition. Elsevier: San Diego, 1993.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 6° edition. Atlanta: TAPPI Press, 1989.

SOARES, T. S.; CARVALHO, R. M. M. A.; VALE, A. B. Avaliação econômica de um povoamento de *Eucalyptus grandis* destinado a multiprodutos. **Revista Árvore**, v. 27, n. 5, p. 689-694, 2003.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, C. R.; ROSSI, L. M. B.; AZEVEDO, C. P.; LIMA, R. M. B. Comportamento da *Acacia mangium* e de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em plantios experimentais na Amazônia Central. **Scientia Forestalis**, n. 65, p. 95-101, jun. 2004.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 207**. Water solubility of wood and pulp. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 211**. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 212**. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Atlanta, 2002.

TAPPI. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 222-om22**. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **TAPPI 257** cm-12: sampling and preparing wood for analysis. In: Tappi test methods. Atlanta, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI 264**. Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, 1997.

TIEDE, K. BOXALL, A.; TEAR, S.; LEWIS, J.; DAVID, H.; HASSELLOV, M. Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment – a review. **Food Additives and Contaminants**, v. 25, n. 7, p. 795-821, 2008.

TOMASELLI, I. Processing young Eucalyptus. In: The Future of Eucalypts for Wood Products. Launceston, Tasmania. **Proceedings...** Launceston, IUFRO, p. 167-174, 2000.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de Eucalyptus para a produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 114-201, 2001.

TSOUMIS, G. **Science and Technology of Wood: Structure, Properties, Utilization**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.

VIEIRA, A.; ROCCA, J.; LOPES, C.; MOURA, M.; LEMES, P. **Inteligência Artificial e Nanotecnologia**. In: Seminário de Fundamentos de Inteligência Artificial, Faculdade de Tecnologia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2011.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresource**, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

WAYCHUNAS, G. A. Structure, aggregation and characterization of nanoparticles. **Nanoparticles Environmental**, v. 44, n. 1, p. 105-166, 2001.

YANG, W.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 348–356, 2015.