

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA RITA DE BARROS MONTEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA AGRÍCOLA PARA A
EXTRAÇÃO DE LIGNINA**

RIO DE JANEIRO
2025

MARIA RITA DE BARROS MONTEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA AGRÍCOLA PARA A
EXTRAÇÃO DE LIGNINA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado para
obtenção de grau de Bacharel em Química pelo
Instituto de Química, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

Orientador: Ricardo Cunha Michel (DQA-IQ-CCMN-UFRJ)

Coorientadora: Izabel Cristina Vitório Martins dos Santos (IMA-UFRJ)

RIO DE JANEIRO

2025

CIP - Catalogação na Publicação

M775r Monteiro, Maria Rita de Barros
 Reaproveitamento de Resíduos da Indústria Agrícola
 para a Extração de Lignina / Maria Rita de Barros
Monteiro. -- Rio de Janeiro, 2025.
 110 f.

Orientador: Ricardo Cunha Michel.
Coorientadora: Izabel Cristina Vitório Martins
dos Santos.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto
Multidisciplinar de Química, Bacharel em Química,
2025.

1. Reaproveitamento de resíduos agrícolas. 2.
Biomassas lignocelulósicas. 3. Extração de lignina.
4. Casca de arroz. 5. Fibra de coco. I. Michel,
Ricardo Cunha , orient. II. Santos, Izabel Cristina
Vitório Martins dos, coorient. III. Título.

MARIA RITA DE BARROS MONTEIRO

**REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA AGRÍCOLA PARA A
EXTRAÇÃO DE LIGNINA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado para
obtenção de grau de Bacharel em Química pelo
Instituto de Química, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro.

Aprovada pela seguinte banca avaliadora:

Prof. Dr. Ricardo Cunha Michel; DQA – IQ – UFRJ

Profª. Dra. Fernanda Veronesi Marinho Pontes; DQA – IQ – UFRJ

Profª. Dra. Aline Domingos Gonçalves; DQA – IQ – UFRJ

Aos meus avós maternos (Maria Helena e Pedro) e paternos (Maria Rita e Mauro), por terem sido exemplos de coragem, honestidade e sabedoria. E por terem dado a vida as duas pessoas mais importantes para mim: Meus pais (Solange Helena e José Valdir).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a toda espiritualidade por ouvirem minhas preces e me guiarem ao longo de toda a minha trajetória.

Agradeço aos meus pais, Solange Helena e José Valdir, por acreditarem no meu potencial e por sempre me apoiarem em todas as minhas decisões durante toda a minha vida. Agradeço aos meus irmãos Felipe e Rafael por todo carinho e parceria. E agradeço em especial a minha prima Thaís, por ter me incentivado e ouvido quando eu mais precisava.

Agradeço as minhas tias Cici, Cida, Cris, Midian, Nina, Sandra e Sana, e os meus tios Anselmo, Cícero, Jorge, Manoel e Sérgio por todo apoio. Agradeço a minha psicóloga Ana, por toda orientação e incentivo através das nossas reuniões.

Agradeço as minhas amigas Ana Clara, Amanda, Fernanda, Gabi A., Gabi M., Isabela M., Luana e Vitória, e as que o IQ me deu de presente, Anna K., Anna May, Carolina, Isabella G., Laryssa e Teresa por estarem sempre comigo ao longo desses anos.

Agradeço ao Professor Rodolfo, que foi o meu orientador de Iniciação científica, por me mostrar através das suas aulas, que o conhecimento é a chave para abrir todas as portas.

Agradeço a Cedae, por ter me dado a oportunidade de ter a minha primeira experiência profissional como estagiária de química e, ao Labitan, onde fui aluna de iniciação científica na UFRJ, por todo aprendizado.

Agradeço ao LMCP, pela oportunidade de atuar como aluna de iniciação científica e agora, como aluna de mestrado. E agradeço a todas as amizades que fiz durante esse tempo, vocês tornaram o meu dia mais leve e sou muito grata por isso, especialmente aos amigos Ábhner, Agnis, Carolina, Emille, Gabriele, Hugo, Isabela, Julia, Julie, Kaio, Letícia, Luiz Felipe, Marcela, Maria Eduarda, Neimar e Thiago.

E por fim, agradeço aos meus orientadores Ricardo Michel e Claudia Elias, e aos meus coorientadores Allan Santos e Izabel Cristina por acreditarem em mim e pela chance de mostrar todo o meu potencial através desse trabalho.

*“E disse o divino: “ame o seu inimigo”
E eu obedeci e amei a mim mesmo.”*

(Khalil Gibran)

RESUMO

MONTEIRO, Maria Rita de Barros. **Reaproveitamento de resíduos da indústria agrícola para a extração de lignina.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

A substituição de materiais derivados de combustíveis fósseis por oriundos de fontes renováveis tem se destacado como uma alternativa promissora no setor industrial. Essa iniciativa, estimula a busca por novas matérias-primas e o aprimoramento de processos ambientalmente amigáveis já estabelecidos como o reaproveitamento de biomassas lignocelulósicas. Por serem consideradas uma fonte sustentável e de grande abundância, biomassas lignocelulósicas, como a casca de arroz e a fibra de coco, tornam-se uma alternativa viável para esse processo. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade da casca de arroz e da fibra de coco como fonte para a obtenção de lignina, por meio da aplicação do método com Soda. Para isso as amostras foram caracterizadas quanto à sua morfologia, através da composição química e das técnicas de FTIR e XRD. A influência do método Soda no rendimento de extração, foi avaliada por parâmetros como a massa inicial de biomassa, o volume da solução de hidróxido de sódio (NaOH) e a concentração dessa solução a um volume fixo. Para a casca de arroz, os melhores rendimentos de lignina (22,4%, 22,7% e 21,6%) ocorreram com 8 g de biomassa e 130 mL de solução de NaOH 20%, enquanto para a fibra de coco, os maiores valores (35,6%, 36,6% e 36,8%) foram obtidos com 5 g de biomassa e 200 mL de solução de NaOH 3,0%. A fim de confirmar a ocorrência da extração de lignina, o material foi caracterizado quanto à sua estrutura por FTIR, XRD e $^1\text{H-NMR}$. Os resultados encontrados demonstraram que as extrações através do método com Soda, foram eficientes e indicam o grande potencial dessas biomassas como fontes renováveis para a obtenção de lignina para aplicação como materiais sorventes.

Palavras-chave: Reaproveitamento; Resíduos agrícolas; Biomassa; Extração; Lignina.

ABSTRACT

MONTEIRO, Maria Rita de Barros. **Reuse of waste from the agricultural industry for lignin extraction.** Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

The replacement of materials derived from fossil fuels with those renewable sources has emerged as a promising alternative in the industrial sector. This initiative stimulates the search for new raw materials and the enhancement of already established environmentally friendly processes, such as the valorization of lignocellulosic biomass. Being considered a sustainable and highly abundant source, lignocellulosic biomasses such as rice husk and coconut fiber become viable alternatives for this purpose. In this context, the present study aimed to evaluate the potential of rice husk and coconut fiber as sources for lignin extraction by applying the soda pulping method. To this end, the samples were characterized in terms of morphology via chemical composition analysis and the FTIR and XRD techniques. The influence of the Soda pulping method on extraction yield was assessed by varying parameters such as the initial biomass mass, the volume of sodium hydroxide (NaOH) solution, and the concentration of that solution at a fixed volume. For rice husk, the highest lignin yields (22.4%, 22.7% and 21.6%) were obtained using 8 g of biomass and 130 mL of 20% NaOH solution, whereas for coconut fiber, the greatest yields (35.6%, 36.6% and 36.8%) were achieved with 5 g of biomass and 200 mL of 3.0% NaOH solution. To confirm the occurrence of lignin extraction, the extracted material was structurally characterized by FTIR, XRD and ¹H-NMR. The results found demonstrated that extractions using the Soda method were efficient and indicate the great potential of these biomasses as renewable sources for obtaining lignin for application as sorbent materials.

Keywords: Reuse; Agricultural Waste; Biomass; Extraction; Lignin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da celulose.....	26
Figura 2 – Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (xilana).....	26
Figura 3 – Estruturas dos três percursores da lignina e das unidades fenilpropanóides.....	27
Figura 4 – Estrutura parcial da lignina.....	28
Figura 5 – Fluxograma das principais etapas da metodologia experimental.....	34
Figura 6 – Biomassa de casca de arroz	36
Figura 7 – Biomassa de fibra de coco.	36
Figura 8 – Fluxograma contendo todas as etapas das extrações de lignina.	44
Figura 9 – Etapa de alcalinização da casca de arroz.	46
Figura 10 – Precipitado de lignina obtido após a acidificação com H_2SO_4	46
Figura 11 – Etapa de pré-tratamento em meio ácido da fibra de coco.	48
Figura 12 – Etapa de extração em meio alcalino da fibra de coco.	49
Figura 13 – Precipitado de lignina obtido após acidificação com H_2SO_4	50
Figura 14 – Espectro de FTIR da biomassa de CA <i>in natura</i>	54
Figura 15 – Espectro de FTIR da biomassa de FC <i>in natura</i>	56
Figura 16 – Difratograma de XRD da biomassa de CA <i>in natura</i>	58
Figura 17 – Difratograma de XRD da biomassa de FC <i>in natura</i>	59
Figura 18 – Espectro de FTIR da biomassa de CA <i>in natura</i> e das ligninas extraídas da casca de arroz referente as extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9).	61
Figura 19 – Espectro de FTIR da biomassa FC <i>in natura</i> e das ligninas extraídas da fibra de coco referente a extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10).....	63
Figura 20 – Difratograma de XRD da biomassa CA <i>in natura</i> e das ligninas extraídas da casca de arroz referente as extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9).	65

Figura 21 – Difratograma de XRD da biomassa de FC <i>in natura</i> e das ligninas extraídas da fibra de coco referente as extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10).	67
Figura 22 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ das extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9) de lignina extraída da casca de arroz.	69
Figura 23 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ das extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10) de lignina extraída da fibra de coco.	71
Figura 24 – Espectro de FTIR da extração um de lignina extraída da casca de arroz.	91
Figura 25 – Espectro de FTIR da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.	91
Figura 26 – Espectro de FTIR da extração três de lignina da extraída casca de arroz.	92
Figura 27 – Espectro de FTIR da extração quatro de lignina extraída da casca de arroz.	92
Figura 28 – Espectro de FTIR da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.	93
Figura 29 – Espectro de FTIR da extração seis de lignina extraída da casca de arroz.	93
Figura 30 – Espectro de FTIR da extração sete de lignina extraída da casca de arroz.	94
Figura 31 – Espectro de FTIR da extração oito de lignina extraída da casca de arroz.	94
Figura 32 – Espectro de FTIR da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.	95
Figura 33 – Espectro de FTIR da extração um de lignina extraída da fibra de coco.	95
Figura 34 – Espectro de FTIR da extração dois de lignina extraída da fibra de coco.	96
Figura 35 – Espectro de FTIR da extração três de lignina extraída da fibra de coco.	96

Figura 36 – Espectro de FTIR da extração quatro de lignina extraída da fibra de coco.....	97
Figura 37 – Espectro de FTIR da extração cinco de lignina extraída da fibra de coco.	97
Figura 38 – Espectro de FTIR da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.	98
Figura 39 – Espectro de FTIR da extração sete de lignina extraída da fibra de coco.	98
Figura 40 – Espectro de FTIR da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.	99
Figura 41 – Espectro de FTIR da extração nove de lignina extraída da fibra de coco.	99
Figura 42 – Espectro de FTIR da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.	100
Figura 43 – Espectro de FTIR da extração onze de lignina extraída da fibra de coco.	100
Figura 44 – Espectro de FTIR da extração doze de lignina extraída da fibra de coco.	101
Figura 45 – Difratograma de XRD da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.....	102
Figura 46 – Difratograma de XRD da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.....	103
Figura 47 – Difratograma de XRD da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.....	103
Figura 48 – Difratograma de XRD da extração três de lignina extraída da fibra de coco.....	103
Figura 49 – Difratograma de XRD da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.....	104
Figura 50 – Difratograma de XRD da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.....	104

Figura 51 – Difratograma de XRD da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.....	105
Figura 52 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.....	106
Figura 53 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.....	107
Figura 54 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.....	107
Figura 55 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração três de lignina extraída da fibra de coco.....	107
Figura 56 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.....	108
Figura 57 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.....	108
Figura 58 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.....	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados	35
Tabela 2 – Diferentes quantidades de casca de arroz e diferentes volumes de solução de NaOH com concentração fixa de 20%	45
Tabela 3 – Diferentes quantidades de fibra de coco e diferentes concentrações de solução de NaOH, com volume fixo de 200 mL	48
Tabela 4 – Resultados obtidos para a composição química da casca de arroz....	52
Tabela 5 – Valores encontrados na literatura para a composição química da casca de arroz	52
Tabela 6 – Resultados obtidos para a composição química da fibra de coco.....	53
Tabela 7 – Valores encontrados na literatura para a composição química da fibra de coco.....	53
Tabela 8 – Atribuição das bandas de absorção encontradas no espectro de FTIR da lignina com base na literatura e da biomassa de CA <i>in natura</i> , obtidas neste estudo.	55
Tabela 9 – Atribuição das bandas de absorção observadas no espectro de FTIR da lignina de acordo com a literatura e da biomassa de FC <i>in natura</i> , identificadas nesta pesquisa.....	56
Tabela 10 – Valores do ângulo de difração (2θ) máximo observados na região do halo amorfo da lignina, conforme a literatura.	57
Tabela 11 – Atribuição das bandas de absorção identificadas no espectro de FTIR da lignina, conforme relatado na literatura e nos resultados das LIGCA's obtidos neste estudo.....	62
Tabela 12 – Atribuição das bandas de absorção encontradas no espectro de FTIR da lignina, de acordo com a literatura e os resultados das LIGFC's apresentados nesta pesquisa.....	64
Tabela 13 – Valores do ângulo de difração (2θ) máximo encontrados na região do halo amorfo da lignina, de acordo com a literatura.....	65
Tabela 14 – Valores de deslocamento químico em oito regiões principais do espectro de ¹ H-NMR de lignina, com base na literatura.....	68

Tabela 15 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da casca de arroz pelo método com Soda, referentes às nove extrações realizadas.....	74
Tabela 16 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da casca de arroz pelo método com Soda, de acordo com a literatura.....	75
Tabela 17 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da fibra de coco pelo método com Soda, referentes às doze extrações realizadas nesta pesquisa.....	76
Tabela 18 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da fibra de coco pelo método com Soda, segundo a literatura.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Casca de arroz
CuK α	Fonte de radiação referente a linha alfa do cobre
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
FAO	Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura
FC	Fibra de coco
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
¹ H-NMR	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
LIGCA's	Ligninas extraídas da casca de arroz
LIGFC's	Ligninas extraídas da fibra de coco
R _{LE} (%)	Rendimento de lignina extraída em porcentagem
T _{CE} (%)	Teor de celulose em porcentagem
T _C (%)	Teor de cinzas em porcentagem
T _E (%)	Teor de extractivos em porcentagem
T _H (%)	Teor de hemicelulose em porcentagem
T _L (%)	Teor de lignina Klason em porcentagem
T _U (%)	Teor de umidade em porcentagem
UV	Ultravioleta
v/v	Volume por volume
XRD	Difratometria de Raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
g	Gramas
mg	Miligramma
mL	Mililitros
%	Porcentagem
λ	Número de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	21
2. OBJETIVO	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 RESÍDUO INDUSTRIAL AGRÍCOLA.....	23
3.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	25
3.3 LIGNINA.....	27
3.3.1 Métodos de extração de lignina	29
3.3.1.1 Processamento Kraft	29
3.3.1.2 Processamento por Sulfito	30
3.3.1.3 Processamento com Soda (soda pulping)	31
3.3.1.4 Processo Organosolv	32
3.4 Aplicação da lignina extraída	32
4. METODOLOGIA	34
4.1 EQUIPAMENTOS.....	35
4.2 MATERIAIS	35
4.2.1 Reagentes	35
4.2.2 Biomassas	36
4.3 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA.....	37
4.3.1 Casca de arroz.....	37
4.3.2 Fibra de coco	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	37
4.4.1 Determinação da composição química	38
4.4.1.1 Determinação do teor de umidade.....	38
4.4.1.2 Determinação do teor de cinzas	39
4.4.1.3 Determinação do teor de extractivos	40
4.4.1.4 Determinação do teor de lignina Klason	41

4.4.1.5 Determinação do teor de hemicelulose	42
4.4.1.6 Determinação do teor de celulose	43
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.4.3 Difratometria de Raios X (XRD)	43
4.5 EXTRAÇÃO DE LIGNINA	44
4.5.1 Extração de lignina da casca de arroz.....	45
4.5.2 Extração de lignina da fibra de coco	47
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA.....	50
4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.6.2 Difratometria de Raios X (XRD)	51
4.6.3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H-NMR).....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	52
5.1.1 Composição química das biomassas estudadas	52
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.1.2.1 Análise de FTIR da casca de arroz	54
5.1.2.2 Análise de FTIR da fibra de coco	55
5.1.3 Difratometria de Raios X (XRD).....	57
5.1.3.1 Análise de XRD da casca de arroz in natura	58
5.1.3.2 Análise de XRD da fibra de coco in natura	59
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA.....	60
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	60
5.2.1.1 Análise de FTIR da lignina extraída da casca de arroz.....	60
5.2.1.2 Análise de FTIR da lignina extraída da fibra de coco.....	62
5.2.2 Difratometria de Raios X (XRD).....	64
5.2.2.1 Análise de XRD da lignina extraída da casca de arroz	65
5.2.2.2 Análise de XRD da lignina extraída da fibra de coco	66
5.2.3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H-NMR).....	67

NMR).....	68
5.2.3.1 Análise de $^1\text{H-NMR}$ da lignina extraída da casca de arroz	69
5.2.3.2 Análise de $^1\text{H-NMR}$ da lignina extraída da fibra de coco	70
5.3 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO TOTAL DE LIGNINA.....	73
5.3.1 Rendimento de lignina extraída da casca de arroz	74
5.3.2 Rendimento de lignina extraída da Fibra de coco	76
6. CONCLUSÕES.....	78
7. REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A – ESPECTROS DE FTIR DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS.....	91
APÊNDICE B – Difratogramas de XRD DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS.....	102
APÊNDICE C – ESPECTROS DE $^1\text{H-NMR}$ DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS.....	106

1. INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A agroindústria se refere ao conjunto de atividades relacionadas à transformação de matérias-primas da agricultura, pecuária, aquicultura e silvicultura, a fim de prolongar sua disponibilidade e valor (Silvio, 2020).

Os resíduos industriais agrícolas são considerados como um grande volume de massa orgânica que possui elevadas características físicas como por exemplo cascas, caules, folhas e palhas que são gerados a partir das produções de arroz, cana de açúcar, milho, trigo, soja, dentre outros (Nascimento & Alencar *et al.*, 2020 *apud* Costa Filho *et al.*, 2017 *apud* Conab, 2011).

De acordo com estudos realizados pela Organização das Nações Unidas Para a Alimentação e a Agricultura (FAO) (2019), estima-se que a produção mundial de resíduos agroindustriais alcance cerca de 1,3 bilhão de toneladas por ano, de modo que 1/3 desses alimentos que poderiam ser destinados ao consumo, são desperdiçados na forma de resíduos, os quais são gerados durante ou ao longo do processo produtivo.

Com o propósito de mitigar os impactos causados pelo descarte incorreto destes resíduos no ambiente, diversos segmentos agroindustriais têm adotado a implementação de sistemas de produção mais sustentáveis. Dentre as práticas adotadas, destacam-se reaproveitar os resíduos na fabricação de seus subprodutos. Esta prática tem sido uma das alternativas encontradas pelos setores produtivos de poder atribuir algum valor de econômico a esses materiais (PNRS, 2011).

Tem-se que a produção de queijos, de bebidas fermentadas (a partir do soro lácteo), de etanol (através do bagaço de cana, com o intuito de fornecer energia aos fornos das usinas), dentre outros, são exemplos de reaproveitamento dos resíduos (Nascimento & Alencar *et al.*, 2020 *apud* Costa Filho *et al.*, 2017).

A crescente preocupação global com a produção de resíduos, está

estimulando o progresso da chamada biotecnologia sustentável, que promove o conceito de desperdício zero (Nnolim, Okoh & Nwodo, 2020). Dessa forma, essa estratégia contribui não apenas para a redução da poluição ambiental e do aquecimento global, mas também para o desenvolvimento de um sistema econômico mais sustentável e eficiente, uma vez que há o incentivo do uso desses resíduos na fabricação de produtos com maior valor de agregado (Nascimento & Alencar *et al.*, 2020 *apud* Prakash *et al.*, 2018).

Em decorrência do aumento da conscientização acerca dos problemas sociais, ambientais e econômicos associados aos resíduos provenientes das atividades industriais, os materiais oriundos de fontes renováveis, como as biomassas, têm se destacado como uma alternativa sustentável promissora (Afinko, 2018).

Desse modo, pode-se destacar o bagaço de cana (do Sudeste), a casca de arroz (do Sul) e a fibra de coco (do Nordeste) como alguns tipos de biomassas disponíveis em abundância em diferentes regiões do Brasil (Jornal da Unicamp, 2012). Tais resíduos agrícolas são classificados como biomassas lignocelulósicas, visto que são constituídas, majoritariamente, por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina (CGEE, 2010).

A casca do arroz constitui-se de um subproduto da produção de arroz, sendo considerado de alto valor energético. Segundo Nunes e outros colaboradores (2017), a geração de energia a partir deste material pode ser bastante vantajosa para o setor produtivo, visto que a casca é gerada em grandes quantidades e a sua queima, reduz o descarte inadequado de tais materiais.

De acordo com Lobato-Peralta e outros colaboradores (2021), a fibra de coco é empregada principalmente para a produção de biocarvão e compósitos em matriz de poliéster destinados à indústria automotiva. Em países tropicais, como no caso do Brasil, há um consumo considerável de água de coco e isso, desencadeia no aumento de resíduos gerados (Cabral *et al.*, 2017).

A fibra de coco apresenta algumas características importantes como uma uniformidade na coloração, durabilidade, elasticidade e resistência à tração e à umidade. Tais características promovem sua maior empregabilidade como matéria

prima natural para a indústria (Versi, 2021).

A lignina, conforme já mencionado, é um dos constituintes fundamentais das biomassas lignocelulósicas. Este biopolímero tem sido foco de diversos estudos por apresentar algumas vantagens como ser encontrado em grande abundância na natureza, ser de fácil extração e de custo reduzido de produção, além de possuir grande aplicabilidade na fabricação de vários produtos, como agentes emulsificantes, antioxidantes, poliméricos, dentre outros (Noronha *et al.*, 2017).

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é realizar o reaproveitamento de diferentes fontes de resíduos derivados da indústria agrícola para a obtenção de lignina para posterior aplicação como materiais sorvetes em casos de remediação ambiental.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de atingir este objetivo, tem-se que os objetivos específicos permitem avaliar as principais alterações estruturais e morfológicas da lignina isolada a partir das biomassas de CA e de FC, pelo método com Soda. E todos os resultados obtidos foram comparados com os estudos encontrados na literatura.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUO INDUSTRIAL AGRÍCOLA

Pode-se definir como resíduo tudo aquilo que foi gerado em um processo de produção e que até o momento, não apresenta nenhum valor econômico para a empresa produtiva (Gouveia & Farias *et al.*, 2015 *apud* Quirino, 2003).

Estes materiais podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os

resíduos orgânicos se referem àqueles gerados em atividades agrícolas, pecuaristas e industriais, por exemplo de culturas de grãos (café, milho, soja, entre outros), da criação animal (restos de alimentos e estrume) e de processos industriais (cascas, caules, folhas e palhas). Já os inorgânicos, incluem as embalagens fabricadas nos setores de agrotóxicos e de insumos farmacêuticos veterinários (Nascimento & Alencar *et al.*, 2020 *apud* Rodrigues *et al.*, 2013).

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2020), no Brasil o setor agrícola é um dos principais responsáveis pelo crescimento do Produto Interno Bruto (PIB). No entanto, o aumento expressivo das atividades agrícolas gera grande quantidade de resíduos e preocupa diversos segmentos industriais, pois esses materiais, sem valor econômico agregado, podem ser descartados de forma inadequada no solo, cursos d'água ou em aterros sanitários (Gouveia & Farias *et al.*, 2015).

Com isso, há a necessidade de se buscar alternativas que reduzam os impactos ambientais potenciais e que também atendam às crescentes demandas industriais (Farias & Campos, 2002 *apud* Da Silva, 2016). A substituição de materiais derivados de combustíveis fósseis por materiais oriundos de fontes renováveis tem-se destacado como uma alternativa promissora no setor industrial, visto que estimula a busca por novas fontes de matérias primas e pela melhoria dos processos ambientalmente amigáveis, já estabelecidos (Araújo, 2022).

Por ser considerado um país tropical com dimensões continentais, o Brasil possui uma grande produção agrícola em diversas áreas de biomassas, o que possibilita a utilização de várias matrizes para fonte de fibras (Gouveia & Farias *et al.*, 2015; IBGE, 2022).

Diante deste cenário, destacam-se as biomassas lignocelulósicas, fontes renováveis, abundantes e de baixo custo, cuja categoria engloba os resíduos agrícolas como por exemplo casca de arroz, fibra da casca de coco, palha de milho, bagaço de cana-de-açúcar, dentre outros (Bhatia *et al.*, 2020).

Segundo Sousa (2014), essas biomassas são constituídas por três principais polímeros: lignina, hemicelulose e celulose. Estes componentes são encontrados em proporções diferentes de acordo com a espécie de planta a ser estudada. Em

virtude disso, torna-se necessário compreender a estrutura e as características de tais polímeros (Azevedo *et al.*, 2016).

3.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Segundo Cabral (2017), pode-se definir as biomassas lignocelulósicas como polímeros de carboidratos que possuem uma estrutura de elevada complexidade.

Tais materiais vêm sendo estudados com o intuito de serem usados como fonte de biopolímeros, visto que são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, em proporções variáveis de acordo com a planta a ser estudada, a idade e as condições ambientais e de crescimento da espécie (Azevedo *et al.*, 2016).

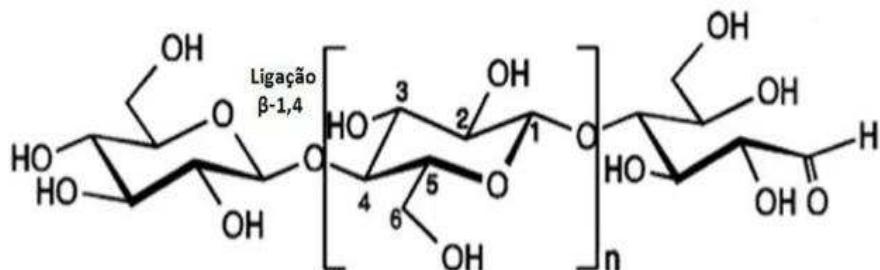
Tais componentes desempenham funções importantes, como o de fornecer rigidez, sustentação e proteção as plantas (Afinko, 2018). Porém, a estrutura recalcitrante desses materiais lignocelulósicos representa um fator que limita o seu amplo potencial produtivo, visto que ela reduz a conversão eficiente da biomassa em novos produtos (Farias & Campos, 2002).

De modo geral, na composição química dos materiais lignocelulósicos são encontrados cerca de 40-60% de celulose, de 20-40% de hemicelulose e de 15-25% de lignina (Gouveia & Farias *et al.*, 2015).

A celulose é considerada o biopolímero mais abundante na natureza, estando presente principalmente na biomassa vegetal em certas bactérias como por exemplo, as do gênero espécie *Gluconacetobacter* e em tunicados, os únicos animais marinhos capazes de secretar uma substância isômera da celulose chamada de Tunicina (Lima *et al.*, 2015 *apud* Cazón, Velazquez & Vázquez, 2020).

Este polímero linear de cadeia longa é composto por um único monômero, a glicose (Rowell, 2005). Desse modo, é constituída por unidades β -D-glucopiranose unidas por ligações β -(1,4) glicosídicas, que promovem a formação de um arranjo cristalino e regular (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura da celulose.

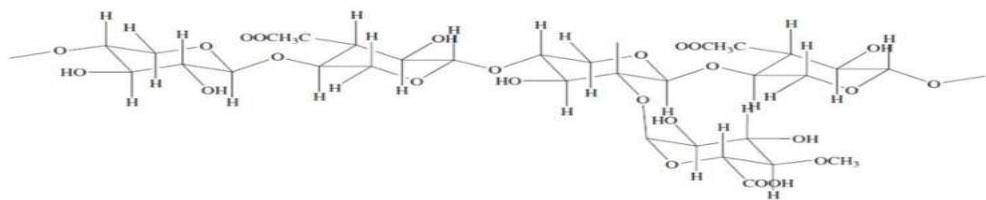


Fonte: Almeida, 2020.

A hemicelulose ou poliose, se refere ao componente mais abundante encontrado na natureza, depois da celulose. Este polímero é amorfo e por apresentar uma estrutura ramificada, são muito solúveis em água. Além disso, a poliose é constituída por diversos açúcares como galactose, glicose, manose e xilose (Rowell, 2005).

A Figura 2 dada a seguir, representa estrutura de uma xilana, que segundo Fengel e Wegener (1984), são considerados os componentes das hemiceluloses mais abundantes, sendo formados por unidades de β -D-xilose na cadeia principal e diferentes carboidratos, como ácidos urônicos, por exemplo.

Figura 2 – Estrutura parcial da molécula de hemicelulose (xilana).

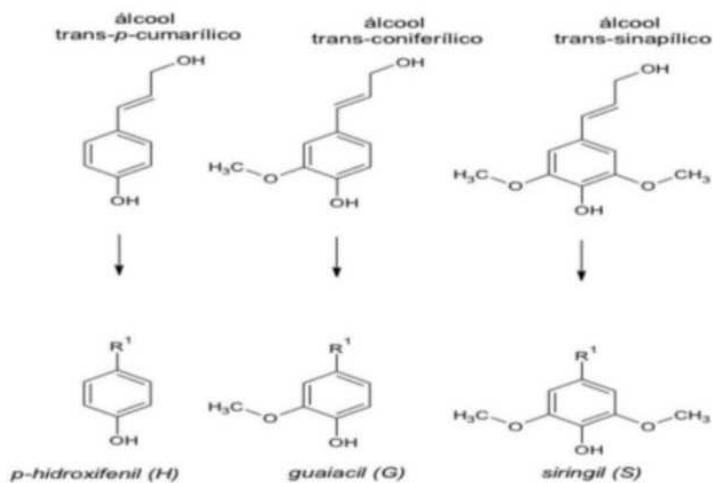


Fonte: De morais, Do Nascimento & De Melo, 2005.

A lignina é terceira macromolécula mais abundante na natureza, sendo classificada como um polímero tridimensional, amorfo e com uma estrutura de alta complexidade que é constituída principalmente de unidades fenilpropanóides (Rowell, 2005).

A formação da lignina ocorre através da polimerização desihidrogenativa, dos seguintes precursores primários: álcool trans-*p*-cumárico, álcool trans-coníferílico e álcool trans-sinapílico, que originam as unidades fenilpropanídes denominadas de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), conforme a Figura 3, dada abaixo (Laurichesse & Avérous, 2014).

Figura 3 – Estruturas dos três precursores da lignina e das unidades fenilpropanóides.



Fonte: Laurichesse & Avérous, 2014.

3.3 LIGNINA

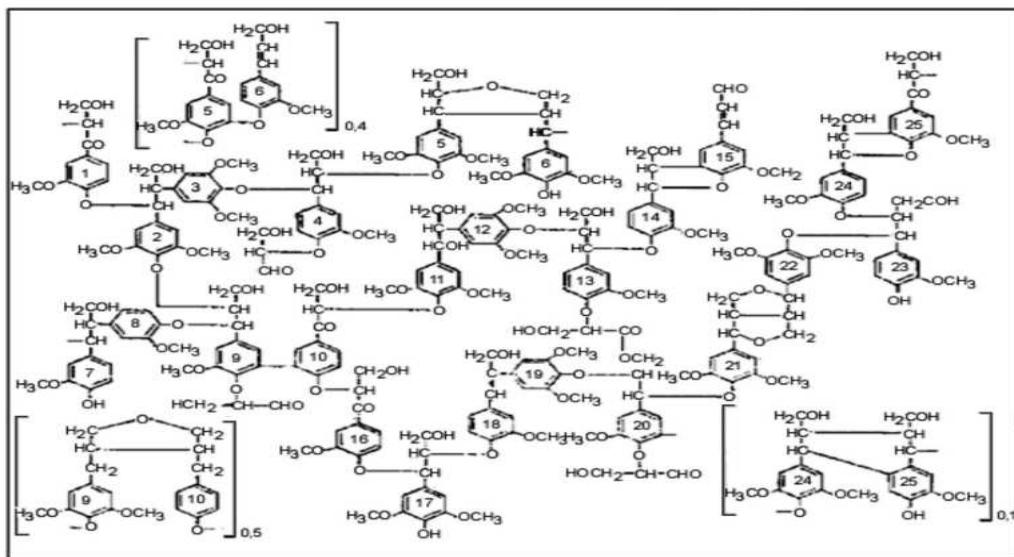
O termo lignina tem origem no latim *ignum* que significa madeira. Refere-se a um dos principais componentes dos tecidos das gimnospermas e angiospermas, presentes em vegetais e tecidos vasculares (Fengel & Wegener, 1984).

A lignina é considerada um dos polímeros mais abundantes na natureza, além da celulose e da hemicelulose (Bes *et al.*, 2019). Outro aspecto que facilita o uso deste componente é a sua alta disponibilidade no meio e a facilidade de extração, sendo características que resultam em um custo baixo de produção (Lobato-Peralta *et al.*, 2021).

De acordo com Rowell (2005) a lignina pode ser definida como uma macromolécula de estrutura amorfa e tridimensional, formada por unidades de

fenilpropanóides ligadas entre si, por vários tipos de ligações que dão origem a diversos grupos funcionais, os quais podem ser observados na Figura 4, dada a seguir.

Figura 4 – Estrutura parcial da lignina.



Fonte: Saliba *et al.*, 2001.

Embora diversos estudos sobre a lignina tenham sido realizados, existem alguns pontos, como no caso de sua estrutura, que ainda permanecem em dúvida. Segundo Morais e Nascimento (1993), isso ocorre devido à ampla diversidade estrutural das ligninas, que varia entre diferentes espécies vegetais e, até mesmo, dentro de uma mesma espécie, o que irá depender da parte do vegetal a ser analisada.

A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (Morais, 1987 *apud* Morais, 1992).

Outro fator importante a ser mencionado é com relação a hidrofobicidade da lignina. Para que tal substância seja isolada, é preciso que haja um processo de degradação térmica e quando isso ocorre, há a formação de uma coloração marrom escura característica de sua presença, no meio (Laurichesse & Avérous, 2014).

3.3.1 Métodos de extração de lignina

Os métodos de extração da lignina podem ser classificados em: físicos ou químicos. Tem-se que o método químico apresenta uma maior aplicabilidade quando comparado ao primeiro método, uma vez que neste caso, a biomassa é submetida a condições de temperatura e/ou de pressão mais elevadas, o que torna este processo custoso. Além disso, outra desvantagem da via física é que a estrutura da lignina pode ser alterada e até mesmo degradada, em tais condições (Araújo, 2022; Laurichesse & Avérous, 2014).

O método químico tem como foco de estudo solubilizar a lignina em uma solução extrativa e após isso, obter o material com alto grau de pureza. Este método é subdividido em dois grupos: nos que envolvem enxofre nas extrações, chamados método Kraft e método sulfito, e os que são livres de enxofre, chamados processamento com Soda e Organosolv (Deumanga *et al.*, 2019).

O uso de métodos à base de enxofre, embora proporcione rendimentos superiores a 50%, promove alterações estruturais na lignina e consequentemente, reduz a sua pureza. Além disso, a presença de compostos sulfurados confere ao processo um caráter ambientalmente prejudicial, em razão dos impactos gerados (Araújo, 2022).

Em contrapartida, os métodos Organosolv conseguem obter um produto de maior pureza em comparação aos outros métodos. Entretanto, a solubilidade de tal macromolécula é um fator importante a ser considerado, visto que é bastante solúvel em solventes como etanol e em meios alcalinos. Sendo assim, a alta solubilidade da lignina no meio, dificulta o seu processo de separação e isso resulta em rendimentos mais baixos (Deumanga *et al.*, 2019).

3.3.1.1 Processamento Kraft

O processamento Kraft também conhecido como processo de Sulfato é considerado o método químico mais utilizado em âmbitos industriais para a extração de lignina, como, por exemplo, em indústrias de papel.

Esse método utiliza como biomassa lignocelulósica, a madeira, onde lascas desse material são adicionadas a um digestor contendo uma solução composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S), submetida a elevadas temperaturas. Tem-se que essa etapa é chamada de cozimento, que consiste na remoção da lignina e da hemicelulose da polpa da celulose que depois, segue para as etapas de lavagem e branqueamento (Almeida, 2020; Jorge, 2018).

Um subproduto gerado em grande quantidade nesse processo é o chamado licor negro. Segundo Cardoso, Domingos e Passos (2008), ele consiste em um resíduo líquido de coloração escura que é constituído por uma grande variedade de compostos orgânicos (como a lignina, os polissacarídeos e compostos resinosos de baixa massa molar) e inorgânicos (como os íons de sal solúveis).

É possível extrair a lignina, denominada como lignina Kraft da madeira, a partir desse licor, por meio de processos de precipitação com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Apesar da grande eficiência na recuperação deste componente, o método Kraft ainda apresenta algumas desvantagens como a poluição ambiental, por exemplo (Figueiredo *et al.*, 2018).

Essa desvantagem se deve à queima do licor negro em caldeiras durante a recuperação química e a extração de lignina. Este processo libera gases constituídos por enxofre na atmosfera, que prejudicam tanto o ambiente quanto a saúde humana, além da produção excessiva de resíduo, o qual requer tratamento adequado (Figueiredo *et al.*, 2018).

3.3.1.2 Processamento por Sulfito

Outro método químico à base de enxofre que é bastante empregado em setores industriais, principalmente na fabricação de papel, para a extração de lignina é o processamento por Sulfito.

Da mesma forma que no processamento Kraft, o método por Sulfito utiliza a madeira como matéria-prima lignocelulósica. Em um digestor, contendo uma solução composta por uma base (como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2)) e um componente à base de enxofre, são adicionadas lascas de

madeira (Navarro, Navarro & Tambourgi, 2007).

Segundo Lobato-Peralta e outros colaboradores (2021), a etapa de cozimento é realizada em temperaturas que variam entre 125°C e 150°C, em meio ácido (pH entre 1-2) e com um tempo reacional entre 3 e 7 horas. Esse estágio envolve uma série de reações simultâneas como condensação, hidrólise e sulfonação, por exemplo.

Tais reações ocorrem entre o sulfito metálico, como sulfito de cálcio (CaSO_3) ou sulfito de magnésio (MgSO_3) e o dióxido de enxofre (SO_2), que são formados a partir do aquecimento do chamado licor vermelho, um resíduo que é gerado durante a etapa de cozimento da madeira (Lobato-Peralta *et al.*, 2021).

A lignina produzida a partir do processamento por Sulfito é conhecida como lignosulfonatos, sendo esse o tipo de lignina mais disponível no mercado (Lobato-Peralta *et al.*, 2021; Tribot *et al.*, 2019). A extração desse componente é realizada através do tratamento do licor vermelho, por meio da aplicação da técnica de osmose reversa que pode ser combinada ao método de ultrafiltração por exemplo, para a obtenção de melhores resultados (Araújo, 2022).

É importante destacar os impactos ambientais gerados por esse processo que são difíceis de serem controlados, como a redução das emissões de enxofre, regulação do pH dos condensados de evaporação e remoção de compostos orgânicos, por exemplo (Oliveira, 2009).

3.3.1.3 Processamento com Soda (soda pulping)

Por não utilizar compostos contendo enxofre, através deste método é possível obter uma lignina semelhante àquela encontrada *in natura*. Tem-se que a biomassa é tratada com hidróxido de sódio (NaOH) e é submetida a temperaturas elevadas (Araújo, 2022).

Segundo Doherty, Mousavioun e Fellows (2011), o primeiro método químico desenvolvido para a extração de lignina, foi o com Soda. Ele é considerado um processo simples, que pode ser aplicado na separação de lignina em diferentes biomassas, além de gerar lignina de boa pureza e com rendimentos maiores em

comparação aos outros métodos livres de enxofre. Além disso, esse método apresenta um processo de extração mais ambientalmente amigável, em comparação com que usam enxofre (Araújo, 2022).

Entretanto, devido ao emprego de um grande volume de hidróxido de sódio (NaOH) e de altas temperaturas, este processo se torna caro. Outro fator importante a ser mencionado é com relação a dificuldade de se obter o produto lignina após a solubilização, sem ser através da precipitação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Araújo, 2022; Kim & Um, 2020).

3.3.1.4 Processo Organosolv

Segundo Zhao e outros colaboradores (2009), o método Organosolv consiste na separação da celulose, hemicelulose e lignina a partir da utilização de solventes orgânicos como metanol e etanol, em uma reação com ou sem a presença de um ácido mineral como catalizador. Esse processo ocorre em temperaturas elevadas, e isso promove a aceleração da deslignificação e da degradação da xilose, resultando na hidrólise da lignina.

Tal método tem se destacado como uma alternativa promissora aos processos de polpação convencionais (Kraft e o por Sulfito), por apresentar vantagens como ter a facilidade de recuperar os solventes orgânicos utilizados na etapa de pré-tratamento, ser um processo mais econômico e eficiente na obtenção da lignina com maior grau de pureza (Albuquerque, 2020).

Entretanto, esse método não consegue realizar a lavagem rápida da polpa em água, como ocorre nos processos convencionais, visto que há um maior controle do processo, em função da precipitação da lignina sobre as fibras da polpa e a volatilidade do solvente (Correia *et al.*, 2015 *apud* Aziz & Sarkanen, 1989).

3.4 Aplicação da lignina extraída

Atualmente, uma das maiores preocupações de grandes empresas que utilizam biomassas como matéria prima é com relação ao descarte dos resíduos

que sobram após o processamento.

Apesar de grande parte do resíduo de lignina ser queimado (no Brasil, este valor chega a 98%), esse material, quando tratado, possui um alto valor agregado, sendo aplicado em diversas áreas como na indústria de polímeros (poliésteres, poliuretanos, resinas epóxi, dentre outros), combustível renovável, dispersantes e aditivos, por exemplo (Wahba *et al.*, 2014).

Na indústria de papel, a lignina é conhecida durante o processo de branqueamento, onde há a sua separação da celulose, tornando o papel um material de maior qualidade e durabilidade. Tem-se que o resíduo que sobra desse processo é chamado de “licor negro”, sendo uma solução com altos teores de lignina, que pode ser reutilizado como combustível nas caldeiras da própria indústria (Azadi *et al.*, 2012).

Vale ressaltar que essa macromolécula, apesar de ser obtida como coproduto na indústria de papel e possuir grande potencial de aplicação, tem-se que o seu uso ainda é pouco explorado (Almeida, 2020).

De acordo com Santos, Rodrigues e Mendonça (2018), por ser considerada uma fonte natural de compostos aromáticos, alguns estudos estão sendo desenvolvidos para a utilização da lignina Kraft na produção de asfalto, tintas, dentre outros materiais. Tal polímero renovável apresenta propriedades interessantes como atividade antimicrobiana e antioxidante, além de conferir resistência mecânica e à radiação ultravioleta (UV) (Lu, Chu & Gau, 1998).

Além destas aplicações, a lignina tem se destacado em sistemas de armazenamento de energia, como supercapacitores ou dispositivos para armazenamento de hidrogênio (Lobato-Peralta *et al.*, 2021). Outra função relevante dessa macromolécula consiste em seu potencial de aplicação como material sorvente em processos de remediação ambiental.

Essa característica decorre de sua constituição por diferentes unidades fenilpropanóides, que lhe conferem propriedades intrínsecas de elevada estabilidade térmica e resistência mecânica. Além disso, esse material apresenta alta hidrofobicidade, aspecto que o torna especialmente adequado para tais aplicações e portanto, favorece sua eficiência na remoção de contaminantes em

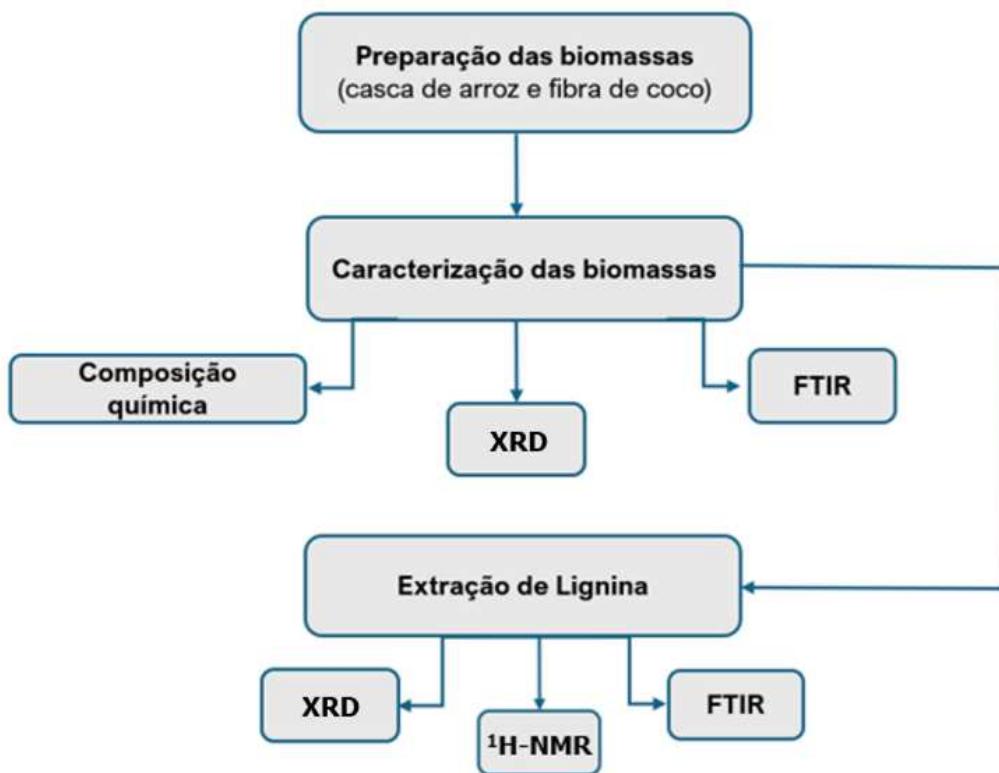
ambientes em âmbito marinho (Laurichesse & Avérous, 2014).

Diante de todo o potencial de uso dos materiais lignocelulósicos como fonte renovável, o presente estudo visa o reaproveitamento de resíduos da indústria agrícola, especificamente das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco, para a extração de lignina e posterior, aplicação em casos de remediação de petróleo em ambiente marinho.

4. METODOLOGIA

Este tópico inicia com a descrição das técnicas analíticas e materiais utilizados nesta pesquisa, seguida pela apresentação das metodologias empregadas. A Figura 5 ilustra o fluxograma que contém as principais etapas da metodologia experimental que foram realizadas no estudo.

Figura 5 – Fluxograma das principais etapas da metodologia experimental.



Fonte: Autoria própria.

4.1 EQUIPAMENTOS

A listagem dada a seguir contém todos os equipamentos que foram utilizados neste trabalho.

- Balança Analítica, Shimadzu ATX224
- Bomba de Alto Vácuo, Marconi MA760
- Difratômetro de raios X (XRD), Diffrac Plus V4 file
- Espectrofômetro (FTIR), Frontier FTIR/ FIR
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Varian Mercury
- Estufa de Aquecimento, Ethik Technology
- Extrator de Soxhlet
- Moinho Analítico Básico, IKA A11
- Mufla, SSFM 7lab
- Placa de Agitação e Aquecimento, IKA C-MAG HS7

4.2 MATERIAIS

4.2.1 Reagentes

A *Tabela 1* dada abaixo, contém todos os reagentes que foram utilizados no presente estudo, bem como suas respectivas concentrações e fabricantes.

Tabela 1 – Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Concentração (%)	Fabricante
Ácido Clorídrico P.A	37	Synth
Ácido Sulfúrico P.A	98	Synth
Água Deionizada	-	-
Ciclohexano	-	Isofar
Dimetilsulfóxido hexadeuterado	99,9	Cambridge Isotope Laboratories, Inc.
Etanol	96	Etil Rio
Hidróxido de Sódio P.A	39	ACS Científica

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Biomassas

As biomassas de casca de arroz (Figura 6) e de fibra de coco (Figura 7) são dos materiais lignocelulósicos que foram empregados nesta pesquisa.

Figura 6 – Biomassa de casca de arroz.



Fonte: Autoria própria.

Figura 7 – Biomassa de fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

4.3 PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

4.3.1 Casca de arroz

Inicialmente, a casca de arroz foi lavada em água corrente e depois, em água deionizada, para remoção de certas impurezas, que poderiam interferir na análise. Em seguida, este material foi seco em estufa à temperatura de 60°C, durante 24 horas.

Após este período, o material já lavado e seco foi moído em um moinho analítico e posteriormente, peneirado em uma peneira de 80 *mesh*, para obtenção do material com a granulometria necessária para a etapa de extração.

4.3.2 Fibra de coco

Primeiramente, as fibras de coco foram lavadas em água corrente e posteriormente, em água deionizada, para a remoção de impurezas. Após isso, este material foi seco em estufa à temperatura de 60°C, durante 24 horas.

Depois dessa etapa, as fibras já lavadas e secas foram cortadas com o auxílio de uma tesoura para a obtenção de pedaços menores, aumentando assim a sua área superficial para a realização das próximas etapas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Neste tópico serão abordadas todas as metodologias de caracterização utilizadas nesse trabalho. Isso porque, para um processo produtivo, é essencial compreender as características e composições das matérias-primas a serem utilizadas.

Este conhecimento auxilia na seleção dos processos ou métodos mais adequados para cada tipo de biomassa, com o intuito de maximizar os rendimentos, reduzir os custos e minimizar os impactos ambientais (Oliveira P.A, 2013).

Nesse sentido, as caracterizações das biomassas lignocelulósicas, como a

casca de arroz (CA) e a fibra de coco (FC), são realizadas por meio da análise de sua composição química, da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e da Difratometria de raios X (XRD). Essas análises são fundamentais para que possa ser realizada a identificação dos componentes presentes na biomassa, bem como a determinação dos grupos funcionais existentes e da ausência de cristalinidade.

4.4.1 Determinação da composição química

A composição química da casca de arroz e da fibra da casca de coco foi determinada quanto aos teores de umidade, cinzas, extractivos, lignina Klason, hemicelulose e celulose.

4.4.1.1 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade ($T_u(\%)$) das biomassas foi determinado de acordo com o procedimento descrito/adoptado pela Embrapa para a obtenção da composição química de materiais (Morais *et al.*, 2010).

Primeiramente, uma placa de petri foi colocada em estufa à 100°C, com o intuito de secá-la. Após a secagem, a placa foi transferida para um dessecador, onde permaneceu por 30 minutos. Em seguida, a placa de petri foi pesada e o seu peso anotado.

Na próxima etapa foram adicionados 2,0 gramas do material à placa, que posteriormente foi colocada em uma estufa à 105°C durante 3 horas. Decorrido esse tempo, o material foi retirado da estufa e transferido para o dessecador, onde ficou por 30 minutos. Em seguida, o material foi pesado e o seu peso registrado.

Vale ressaltar que as etapas de secagem descritas anteriormente foram repetidas até a obtenção de massa constante, além disso, todas as análises foram realizadas em triplicada.

O teor de umidade foi calculado por meio da *Equação 1*, representada a seguir:

$$T_U(\%) = \left(\frac{M_{RMU} - M_{RMS}}{M_{MU}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Onde T_U (%) corresponde ao teor de umidade existente no material em porcentagem, M_{RMU} à massa do conjunto recipiente + material úmido (em gramas), M_{RMS} à massa do conjunto recipiente + material seco (em gramas) e M_{MU} à massa do material úmido (em gramas).

4.4.1.2 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas (T_c (%)) foi realizada de acordo com a metodologia descrita na norma TAPPI (2007).

Inicialmente foram pesados 1,5 gramas da biomassa seca em um cadinho de porcelana, previamente aquecido em mufla à 525°C (por 30-60 minutos), resfriado em dessecador (por 30 minutos) e devidamente pesado, onde o seu peso foi registrado.

Em seguida, o material foi deixado na mufla à 600°C durante 3 horas e depois disso, foi mantido em dessecador (por 30 minutos) para esfriar. Após atingir a temperatura ambiente, o conjunto cadinho + material calcinado foi pesado. Vale ressaltar que todo o procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de cinzas foi determinado através da *Equação 2*, dada a seguir:

$$T_c(\%) = \left(\frac{M_{CMC} - M_c}{M_{MS}} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Sendo, T_c (%) equivalente ao teor de cinzas em porcentagem, M_{CMC} à massa do conjunto cadinho + material calcinado (em gramas), M_c à massa do cadinho (em gramas) e M_{MS} à massa do material seco (em gramas).

4.4.1.3 Determinação do teor de extrativos

Consideram-se extrativos os compostos retirados da biomassa que não fazem parte da parede celular do material lignocelulósico e que podem ser removidos por meio de solventes polares e apolares. Dentre estes compostos destacam-se os sais, açúcares, polissacarídeos, ácidos, ésteres, dentre outros.

A determinação do teor de extrativos (T_E (%)) foi realizada conforme a norma TAPPI 264 CM-97 e com base na metodologia descrita por Duarte e outros colaboradores (2020).

As biomassas de casca de arroz e fibra de coco foram submetidas a etapas de preparação distintas apenas no que se refere à redução granulométrica. No caso da casca de arroz, após a secagem, a biomassa foi moída e, posteriormente, peneirada em peneira de 80 mesh, até a obtenção de 15 g de material devidamente preparado. Por outro lado, para a fibra de coco, em função de sua maior resistência mecânica, não foi possível realizar a moagem e peneiração. Assim, a redução do tamanho das partículas foi realizada manualmente, com o auxílio de tesoura, também até se atingir a massa de 8,0 g.

Após a obtenção dos materiais com granulometria reduzida, as duas biomassas foram submetidas às mesmas etapas subsequentes de preparação. Em ambas as biomassas, confeccionaram-se três cartuchos em papel de filtro. Para a casca de arroz, foram utilizados 7,5 g do material por cartucho, enquanto para a fibra de coco, usou aproximadamente 4,0 g. Esses cartuchos foram então inseridos no extrator de Soxhlet, dando início ao processo de extração sólido-líquido.

Este processo foi feito em duas etapas, onde na primeira etapa da extração, foi utilizada uma mistura de ciclohexano e etanol na proporção de 1:1 (v/v), que foi deixada em refluxo durante 8 horas. Após isso, foi iniciada a segunda etapa, onde o solvente foi substituído por água deionizada e foi deixado em refluxo pelo mesmo período.

Decorrido esse tempo, o material foi seco em estufa à 100°C até a obtenção de massa constante. Vale ressaltar que o procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de extractivos foi calculado através da *Equação 3*, dada a seguir:

$$T_E(\%) = \left(\frac{M_0 - M_1}{M_0} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 3}$$

Onde T_E (%) corresponde ao teor de extractivos no material em porcentagem, M_0 à massa inicial do material com extractivos (em gramas) e M_1 à massa final do material livre de extractivos (em gramas).

4.4.1.4 Determinação do teor de lignina Klason

O teor de lignina (T_L (%)) presente nas biomassas foi determinado com base na metodologia adotada por TAPPI (2011) e com as modificações aplicadas pela Embrapa.

O procedimento foi iniciado com a pesagem de 1,0 grama do material livre de extractivos e de umidade. Posteriormente, este material foi transferido para um almofariz de 500 mL e em seguida, foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 72% (v/v), previamente resfriado em geladeira antes do seu uso.

Depois disso, com auxílio de um pistilo, foi realizada uma agitação vigorosa durante 15 minutos, até que o material fosse totalmente solubilizado. Após isso, a solução foi deixada em repouso durante 24 horas.

Decorrido esse tempo, foram adicionados 306 mL de água deionizada ao almofariz contendo a solução. Após essa adição, a mistura foi transferida para um balão de 1 L, o qual foi inserido a um sistema de refluxo. Este sistema permaneceu em refluxo por um período de 4 horas, a partir do início da fervura (Em torno de 100°C).

Ao término do refluxo, o balão contendo a mistura foi removido do sistema e deixado para esfriar. Após isso, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro. O material retido no papel de filtro foi deixado na estufa à 80°C, para secagem até a obtenção de massa constante.

O teor de lignina foi determinado a partir da *Equação 4*, descrita a seguir:

$$T_L(\%) = \left(\left(\frac{M_{RMS} - M_R}{M_M} \right) \cdot 100\% \right) - T_C(\%) \quad \text{Equação 4}$$

Onde T_L (%) equivale ao teor de lignina do material em porcentagem, M_M a massa do material (em gramas), M_{RMS} a massa do conjunto recipiente + material seco (em gramas), M_R a massa do recipiente (em gramas) e T_C (%) o teor de cinzas em porcentagem.

4.4.1.5 Determinação do teor de hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose (T_H (%)) foi realizada de acordo com a metodologia adotada por Li e colaboradores (2004).

Inicialmente, adicionou-se 1,0 grama da biomassa livre de extrativos e umidade à 40 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 0,5 M, à temperatura de 80°C por aproximadamente 3 horas e 30 minutos.

Decorrido esse tempo, realizou-se uma filtração, onde o material foi lavado com água deionizada até pH neutro. Em seguida, o material foi deixado em estufa à 60°C para secagem, até a obtenção de massa constante.

O teor de hemicelulose foi determinado através da *Equação 5*, dada a seguir:

$$T_H(\%) = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_0} \right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 5}$$

Onde T_H (%) corresponde ao teor de hemicelulose em porcentagem, M_1 à massa inicial do material (em gramas), M_2 à massa final do material seco (em gramas) e M_0 à massa inicial do material com extrativos (em gramas), que foi empregada no tópico 4.4.1.3, descrito anteriormente.

4.4.1.6 Determinação do teor de celulose

O teor de celulose (T_{CE} (%)) foi determinado com base no cálculo da diferença entre os teores dos componentes da biomassa, realizado por Li e colaboradores (2004). Vale ressaltar que foi levado em consideração que a biomassa é constituída essencialmente por cinzas, celulose, extrativos, hemicelulose e lignina.

Tem-se que o teor de celulose foi calculado a partir da *Equação 6*, dada abaixo:

$$T_{CE} (\%) = 100\% - (T_c (\%) + T_E (\%) + T_L (\%) + T_H (\%)) \quad \text{Equação 6}$$

Onde T_{CE} (%) equivale ao teor de celulose em porcentagem, T_c (%) ao teor de cinzas em porcentagem, T_E (%) ao teor de extrativos, T_L (%) ao teor de lignina e T_H (%) ao teor de hemicelulose.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica simples, rápida e não destrutiva, empregada em diversas análises para identificar, caracterizar e quantificar uma variedade de compostos moleculares (Cunha *et al.*, 2015).

As análises de FTIR das amostras de biomassa foram realizadas no equipamento espetrômetro FTIR, modelo Frontier FTIR/FIR, da marca Perkin Elmer, com 20 varreduras, resolução de 2 cm^{-1} e na região de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Vale ressaltar que antes de iniciar tais análises, as amostras de biomassa foram prensadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr).

4.4.3 Difratometria de Raios X (XRD)

A difratometria de Raios X (XRD) é uma técnica analítica não destrutiva que

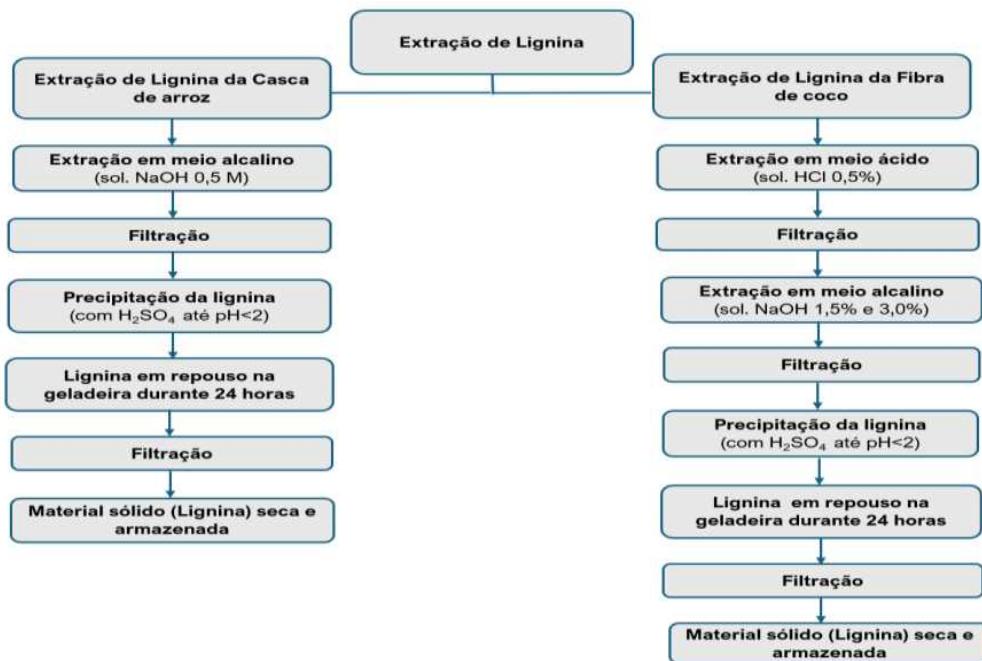
permite a identificação e a obtenção de informações sobre a estrutura de materiais cristalinos (Dos Santos, 2020).

As análises de XRD das amostras de biomassa foram realizadas no equipamento difratômetro, modelo Bruker D2 PHASER, radiação CuK α ($\lambda=1.54154$ Å), com ângulo de difração 2θ (onde θ varia entre 6° e 41°), com passo de $0,01^\circ$ com duração de 2 segundos por passo e uma rotação no plano de 10° por minuto.

4.5 EXTRAÇÃO DE LIGNINA

A Figura 8 representa o fluxograma de todas as etapas realizadas no presente estudo referentes as extrações de lignina a partir das biomassas de casca de arroz e fibra de coco.

Figura 8 – Fluxograma contendo todas as etapas das extrações de lignina.



Fonte: Autoria própria.

Apesar de ambas as extrações serem realizadas a partir do mesmo método (processamento com Soda), foi necessário separar a descrição da metodologia das extrações de lignina, pois na etapa de extração a partir da biomassa de fibra de

coco, é feita uma etapa de pré-tratamento (em meio ácido).

Essa etapa é realizada com o intuito de remover da superfície da fibra, uma película/camada de gordura formada por substâncias de origem alifática, que dificultam o desprendimento da lignina presente na biomassa, durante a etapa de extração em meio alcalino (Noronha *et al.*, 2017).

4.5.1 Extração de lignina da casca de arroz

O processo de extração de lignina a partir da casca de arroz foi realizado conforme a metodologia descrita por Eniko Bécsy-Jakab e colaboradores (2024).

Neste estudo, foram analisadas três massas distintas de biomassa (g) a partir de diferentes volumes de solução de NaOH, em mililitros (mL) com concentração fixa igual à 20%, conforme pode ser observado na *Tabela 2*, representada a seguir. Cada condição de análise foi realizada em triplicata.

Tabela 2 – Diferentes quantidades de casca de arroz e diferentes volumes de solução de NaOH com concentração fixa de 20%.

Extração de lignina	Casca de arroz (g)	Volume de solução NaOH 20% (mL)
1	4	65
2	4	65
3	4	65
4	8	130
5	8	130
6	8	130
7	10	162,5
8	10	162,5
9	10	162,5

Fonte: Autoria própria.

A primeira etapa deste processo consiste na extração em meio alcalino, onde foi utilizado o reagente hidróxido de sódio (NaOH), como o agente de alcalinização. Desse modo, foi pesada uma quantidade de casca de arroz (*Tabela 2*) já lavada, seca e moída em um bécher de 300 mL.

Em seguida, adicionou-se um volume de solução NaOH 20% (*Tabela 2*), onde a solução ficou sob agitação magnética por 1 hora à 85°C, em placa de

aquecimento (Figura 9).

Figura 9 – Etapa de alcalinização da casca de arroz.



Fonte: Autoria própria.

Na segunda etapa, com a solução já a temperatura ambiente, a amostra foi filtrada a vácuo. O resíduo de casca de arroz que ficou retido no papel de filtro foi descartado conforme as normas de segurança do laboratório e a solução do filtrado de coloração escura, contendo a lignina em solução, foi transferida para um bêcher de 500 mL.

Posteriormente, essa solução foi acidificada com ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4) 98%, até que o pH ficasse abaixo de 2 para obtenção do precipitado de lignina (Figura 10). Em seguida, o recipiente contendo a lignina já precipitada, foi deixado em repouso na geladeira durante 24 horas à 4°C.

Figura 10 – Precipitado de lignina obtido após a acidificação com H_2SO_4 .



Fonte: Autoria própria.

Na terceira etapa, a lignina precipitada foi filtrada e lavada com água deionizada por filtração a vácuo, até que o pH ficasse acima de 5, e o filtrado acidificado foi devidamente neutralizado e depois descartado, conforme as normas de segurança do laboratório. É importante destacar que o papel de filtro utilizado nesta etapa foi previamente pesado e o seu peso, anotado.

Após esse procedimento, a lignina retida no papel de filtro, foi transferida para um vidro de relógio, e colocada na capela para secar, a temperatura ambiente.

Após a secagem, o sólido de lignina foi pesado até obtenção de uma massa constante e com isso foi possível calcular o rendimento da extração de lignina em porcentagem (%), a partir da biomassa de casca de arroz.

Este cálculo foi realizado com base no percentual de lignina presente na espécie vegetal *in natura*, conforme a *Equação 7*, dada a seguir:

$$R_{LE}(\%) = \left(\frac{m}{M}\right) \cdot 100\% \quad \text{Equação 7}$$

Onde R_{LE} (%) corresponde ao rendimento de lignina extraída da biomassa (em porcentagem), m à massa de lignina obtida (em gramas) e M à massa de biomassa *in natura* (em gramas).

4.5.2 Extração de lignina da fibra de coco

O processo de extração de lignina a partir da fibra da casca de coco, foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Araújo (2022), em duas etapas sequenciais: em meio ácido e em meio alcalino.

No presente estudo, foram investigadas duas massas distintas de biomassa (g) e duas concentrações diferentes de solução de NaOH (%), com volume fixo igual a 200 mL (*Tabela 3*). Cada condição de análise foi realizada em triplicata.

Tabela 3 – Diferentes quantidades de fibra de coco e diferentes concentrações de solução de NaOH, com volume fixo de 200 mL.

Extração de lignina	Fibra de coco (g)	Concentração de solução NaOH (%)
1	5	1,5
2	5	1,5
3	5	1,5
4	10	1,5
5	10	1,5
6	10	1,5
7	5	3,0
8	5	3,0
9	5	3,0
10	10	3,0
11	10	3,0
12	10	3,0

Fonte: Autoria própria.

A primeira etapa do processo de extração consiste na chamada etapa de pré-tratamento em meio ácido. Inicialmente, foi pesada uma quantidade de fibra (*Tabela 3*) já lavada, seca e cortada, em um bêcher de 500 mL e depois, adicionou-se 200 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) de concentração 0,5%.

O sistema foi deixado sob agitação magnética por 4 horas à 60°C, em placa de aquecimento (Figura 11). Após isso, a solução contendo a fibra foi removida do banho para poder esfriar à temperatura ambiente.

Figura 11 – Etapa de pré-tratamento em meio ácido da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

Com o sistema já a temperatura ambiente, realizou-se uma filtração a vácuo,

onde a fibra de coco (bolo de lignina) que ficou retida no papel de filtro foi transferida para um bêcher de 300 mL e levado para a próxima etapa. Já o filtrado acidificado foi devidamente neutralizado e depois descartado, conforme as normas de segurança do laboratório.

Na segunda etapa do processo de extração, também conhecida como extração em meio alcalino, foram adicionados 200 mL de uma solução de NaOH de concentração conhecida (*Tabela 3*) ao recipiente contendo o bolo de lignina. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 4 horas à 60°C, em placa de aquecimento (Figura 12). Em seguida, a solução foi removida da placa para poder esfriar à temperatura ambiente.

Figura 12 – Etapa de extração em meio alcalino da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

Com a solução já à temperatura ambiente, foi feita uma filtração a vácuo, onde o filtrado de coloração escura, contendo a lignina em solução, foi transferido para um bêcher de 400 mL.

Posteriormente, realizou-se a precipitação da lignina, a partir da acidificação do filtrado com ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4) 98%, até pH abaixo de 2 (Figura 13). Após isso, o precipitado de lignina foi deixado em repouso na geladeira por 24 horas à 4°C.

Figura 13 – Precipitado de lignina obtido após acidificação com H_2SO_4 .



Fonte: Autoria própria.

Após esse período, realizou-se uma filtração a vácuo, onde o precipitado de lignina foi lavado com água deionizada até pH acima de 5 e o filtrado acidificado foi neutralizado e depois, descartado conforme as normas de segurança do laboratório. Posteriormente, a lignina foi transferida para um vidro de relógio e foi deixado na capela para secar à temperatura ambiente.

Depois de seco, o sólido de lignina foi pesado até obter uma massa constante. Sendo assim, foi possível calcular o rendimento da extração de lignina em porcentagem (%), a partir da biomassa da fibra de coco. Este cálculo foi realizado conforme foi descrito no tópico 4.5.1.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA

A lignina extraída a partir das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco foi caracterizada quanto à sua estrutura por FTIR, para a identificação da presença dos grupamentos funcionais típicos da lignina, no material obtido; Quanto à sua ausência de cristalinidade por XRD, para detectar a presença da região de halo amorfó, da lignina; E quanto aos seus componentes estruturais por $^1\text{H-NMR}$, para a identificação da presença das unidades monoméricas da lignina (Figura 3) e de seus grupos funcionais característicos.

4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os parâmetros utilizados para caracterizar a lignina extraída a partir das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco por FTIR, são os mesmos que foram empregados para caracterizar as biomassas lignocelulósicas e que foram descritos anteriormente (no *tópico 4.4.2*).

4.6.2 Difratometria de Raios X (XRD)

Os parâmetros utilizados para caracterizar a lignina extraída a partir das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco por XRD, são os mesmos empregados para caracterizar as biomassas lignocelulósicas e que foram descritos anteriormente (no *tópico 4.4.3*).

4.6.3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons ($^1\text{H-NMR}$)

A espectroscopia por ressonância magnética nuclear de prótons ($^1\text{H-NMR}$) é uma técnica analítica rápida que permite a determinação das estruturas moleculares de matrizes complexas da parede celular, como no caso da lignina (Fukushima & Hatfield, 2003 *apud* Ralph *et al.*, 1994; Ralph, 1998).

As análises de $^1\text{H-NMR}$ das amostras de lignina extraída foram realizadas no equipamento espetrômetro Varian Mercury, em 300 MHz. As amostras foram preparadas em tubos de NMR, onde 30 mg de cada material foram dissolvidos em 1 mL de dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-d₆).

O sinal do deslocamento químico do solvente DMSO-d₆ ($\delta_{\text{H}} = 2,50$ ppm) foi utilizado como padrão de referência. O tratamento dos dados foi realizado no software Mestrenova.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

5.1.1 Composição química das biomassas estudadas

A *Tabela 4* representada a seguir, contém os resultados obtidos da caracterização da composição química da biomassa de casca de arroz.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a composição química da casca de arroz.

Casca de arroz	Umidade T_U (%)	Cinzas T_C (%)	Extrativos T_E (%)	Lignina Klason T_L (%)	Hemicelulose T_H (%)	Celulose T_{CE} (%)
1	9,50	21,33	7,70	22,67	4,13	44,17
2	12,50	21,76	7,85	18,59	6,70	44,45
3	13,00	22,41	7,40	16,00	4,25	50,59

Fonte: Autoria própria.

Os valores encontrados na literatura para a composição química da casca de arroz podem ser observados na *Tabela 5*, dada abaixo.

Tabela 5 – Valores encontrados na literatura para a composição química da casca de arroz.

Literatura	Umidad e T_U (%)	Cinzas T_C (%)	Extrativos T_E (%)	Lignina Klason T_L (%)	Hemicelulose T_H (%)	Celulose T_{CE} (%)
Azevedo <i>et al.</i> , 2016	-	-	-	21,2	30,4	31,2
Marin <i>et al.</i> , 2015	-	11,4	-	17,2	22	43,5
Noronha <i>et al.</i> , 2017	10,6	15,1	-	13,6	-	-
Ugheoke & Mamat, 2012	-	17 - 20	10	20	25	35

Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado na *Tabela 4* e na *Tabela 5*, os resultados obtidos no presente estudo para a composição química da casca de arroz, com relação aos teores de umidade, cinzas, lignina Klason e celulose, foram satisfatórios, visto que esses valores ficaram próximos aos valores encontrados nos estudos de referência. Entretanto, foi observada uma variação significativa de um estudo para o outro, nos valores do teor de hemicelulose.

De forma análoga, a *Tabela 6* abaixo, apresenta os resultados referentes à composição química da fibra de coco, comparados com os valores de referência dispostos na *Tabela 7*. Observa-se que os teores de umidade, cinzas, extractivos e lignina Klason obtidos neste estudo mantiveram-se próximos aos encontrados na literatura, o que reforça a consistência das análises. Contudo, os teores de hemicelulose e celulose, apresentaram diferenças significativas em relação aos dados de referência.

Neste contexto, as variações observadas podem estar associadas às diferentes condições de cultivo, coleta e armazenamento das biomassas. Esses fatores interferem diretamente na composição química desses materiais e, consequentemente, podem explicar as divergências nos resultados obtidos neste estudo (Ugheoke & Mamat, 2012; Carvalho, 2007; Embrapa, 2019).

Tabela 6 – Resultados obtidos para a composição química da fibra de coco.

Fibra de coco	Umidade T_U (%)	Cinzas T_C (%)	Extractivos T_E (%)	Lignina Klason T_L (%)	Hemicelulose T_H (%)	Celulose T_{CE} (%)
1	6,5	1,5	5,0	30,0	2,60	61,0
2	7,0	1,33	6,7	28,0	2,80	62,4
3	7,0	4,00	6,5	28,0	2,10	59,4

Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 – Valores encontrados na literatura para a composição química da fibra de coco.

Literatura	Umidade T_U (%)	Cinzas T_C (%)	Extractivos T_E (%)	Lignina Klason T_L (%)	Hemicelulose T_H (%)	Celulose T_{CE} (%)
Araújo, 2022	-	6,1	6,4	40	11,6	35,7
Cabral <i>et al.</i> , 2017	-	2,5	2,6	40,1	12,2	24,7

Kumari <i>et al.</i> , 2016	10,1	-	-	-	-	-
Paz <i>et al.</i> , 2017	-	-	-	40 – 45	0,15 – 0,25	32 – 43

Fonte: Autoria própria.

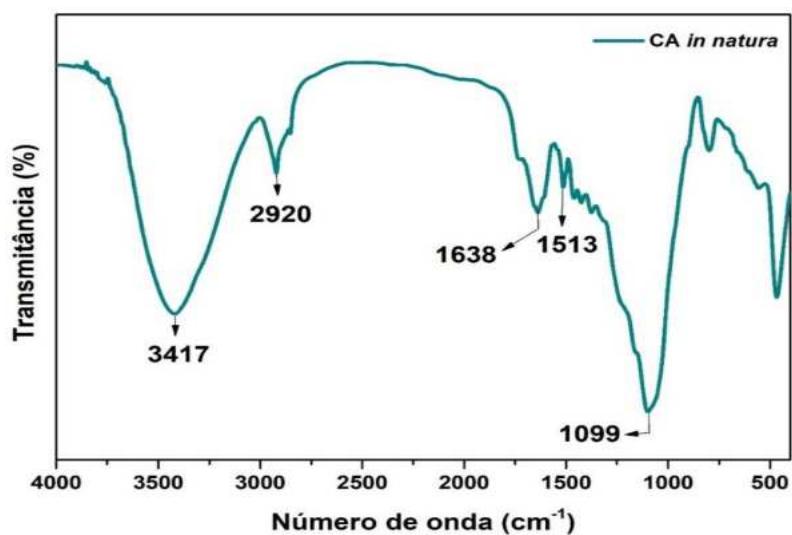
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As biomassas de casca de arroz e de fibra de coco *in natura*, foram caracterizadas por FTIR, com o intuito de identificar as principais bandas dos grupos funcionais presentes no material *in natura* que são características/típicas da lignina.

5.1.2.1 Análise de FTIR da casca de arroz

A Figura 14 dada a seguir, representa o espectro de FTIR da casca de arroz *in natura* (CA *in natura*).

Figura 14 – Espectro de FTIR da biomassa de CA *in natura*.



Fonte: Autoria própria.

As atribuições referentes as bandas observadas na Figura 14 e as bandas características da lignina encontradas na literatura, são apresentadas na *Tabela 8*, abaixo.

Tabela 8 – Atribuição das bandas de absorção encontradas no espectro de FTIR da lignina com base na literatura e da biomassa de CA *in natura*, obtidas neste estudo.

Bandas de absorção	Estiramento O-H Grupos hidroxila	Estiramento C=C Anel aromático	Vibração característica de anel aromático	Estiramento C-O Álcoois secundários
Albuquerque, 2020 Saliba <i>et al.</i> , 2001	3400 – 3350 cm ⁻¹	1700 – 1610 cm ⁻¹	1510 cm ⁻¹	1140 – 1085 cm ⁻¹
CA <i>in natura</i>	3417,83	1638,17	1513,91	1099,72

Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise da Figura 14 e da *Tabela 8*, foi possível identificar na casca de arroz *in natura*, a presença das principais bandas de absorção dos grupos funcionais que são típicos da presença da lignina.

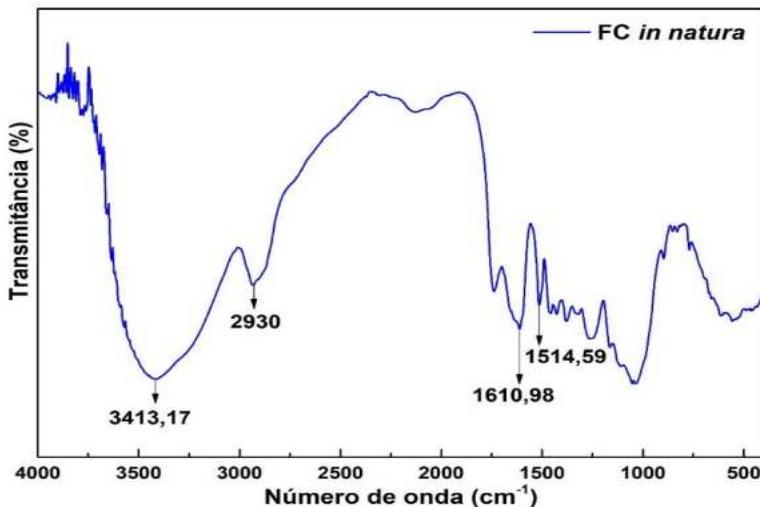
Esses resultados obtidos, estão de acordo com os valores encontrados na literatura (*Tabela 8*), o que indica, portanto, a presença dessa macromolécula na biomassa de CA *in natura*, ou seja, na biomassa sem nenhum tratamento químico prévio.

5.1.2.2 Análise de FTIR da fibra de coco

A Figura 15 dada a seguir, representa o espectro de FTIR da fibra de coco *in natura* (FC *in natura*).

As atribuições referentes as bandas observadas na Figura 15 e as bandas características da lignina encontradas na literatura, são apresentadas na *Tabela 9*, abaixo.

Figura 15 – Espectro de FTIR da biomassa de FC *in natura*.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Atribuição das bandas de absorção observadas no espectro de FTIR da lignina de acordo com a literatura e da biomassa de FC *in natura*, identificadas nesta pesquisa.

Bandas de absorção	Estiramento O-H Grupos Hidroxila	Estiramento C-H Alifático	Estiramento C=C Anel aromático	Vibração característica de aromáticos
Albuquerque, 2020 Saliba <i>et al.</i> , 2001	3400-3350 cm ⁻¹	2936 cm ⁻¹	1700-1610 cm ⁻¹	1510 cm ⁻¹
FC <i>in natura</i>	3413,17	2930	1610,98	1514,98

Fonte: Autoria própria.

A partir da análise da Figura 15 e da Tabela 9, foi possível identificar na fibra de coco *in natura*, as principais bandas absorção que correspondem aos grupos funcionais característicos da presença de lignina.

Esses resultados obtidos estão em conformidade com os valores já relatados na literatura (Tabela 9), o que indica, portanto, a presença dessa macromolécula na biomassa de FC *in natura*, ou seja, na biomassa livre de tratamento químico.

5.1.3 Difratometria de Raios X (XRD)

A lignina é um polímero bastante volumoso de alto peso molecular, com ausência de estrutura cristalina, ou seja, é considerado amorfo, visto que não possui um arranjo atômico ordenado.

As biomassas de casca de arroz (CA *in natura*) e de fibra de coco *in natura* (FC *in natura*) foram caracterizadas por XRD, com o objetivo de identificar nos difratogramas gerados a presença da região do halo amorfo que é característica da presença de lignina.

Essa região se refere ao pico máximo do difratograma, que se caracteriza por estar no ângulo de difração (2θ), entre 20° à 22° , que pode ser encontrado pelo cálculo da média entre as extremidades do halo, sendo chamado de ângulo de difração (2θ) máximo (Kumari *et al.*, 2016; Goudarzi *et al.*, 2014; Kubo *et al.*, 2003).

Os valores para o ângulo de difração (2θ) máximo da região amorfa, característico da presença de lignina, encontrados na literatura, podem ser observados na *Tabela 10*, a seguir.

Tabela 10 – Valores do ângulo de difração (2θ) máximo observados na região do halo amorfo da lignina, conforme a literatura.

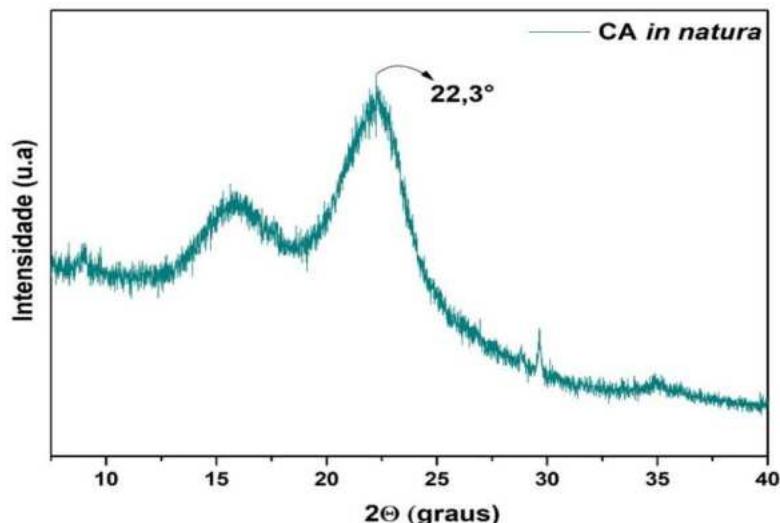
Literatura	Ângulo de difração 2θ
Kumari <i>et al.</i> , 2016	20°
Goudarzi <i>et al.</i> , 2014	$21,2^\circ$
Kubo <i>et al.</i> , 2003	22°

Fonte: Autoria própria.

5.1.3.1 Análise de XRD da casca de arroz *in natura*

A Figura 16 dada a seguir, representa o difratograma de XRD da casca de arroz *in natura* (CA *in natura*).

Figura 16 – Difratograma de XRD da biomassa de CA *in natura*.



Fonte: Autoria própria.

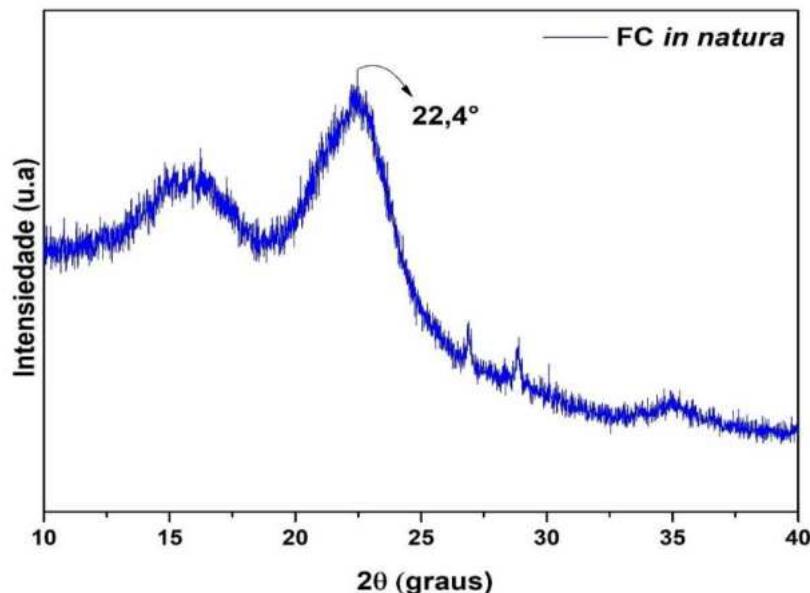
Ao observar a Figura 16, é possível identificar que casca de arroz *in natura* apresenta a lignina em sua composição, devido a presença de uma região de amplo halo amorfo com um ângulo de difração (2θ) máximo, em torno de $22,3^\circ$. Vale ressaltar que a região com um ângulo de difração (2θ), em torno de $15,8^\circ$ é referente a região cristalina, característica da celulose que é também um dos compostos da parede celular dessa biomassa.

Esse resultado obtido está em conformidade com os valores de referência (*Tabela 10*), o que indica, portanto, a presença dessa macromolécula na biomassa de CA *in natura*.

5.1.3.2 Análise de XRD da fibra de coco *in natura*

A Figura 17 dada a seguir, representa o difratograma de XRD da fibra de coco *in natura* (FC *in natura*).

Figura 17 – Difratograma de XRD da biomassa de FC *in natura*.



Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 17, é possível identificar que fibra de coco *in natura* apresenta a lignina em sua composição, devido a presença de uma região de amplo halo amorfo com um ângulo de difração (2θ) máximo, em torno de $22,4^\circ$. Vale ressaltar que a região com um ângulo de difração (2θ), em torno de $15,9^\circ$ é referente a região cristalina, característica da celulose.

Esse resultado obtido está em concordância com os valores encontrados na literatura (*Tabela 10*), o que indica, portanto, a presença dessa macromolécula na biomassa de FC *in natura*.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA EXTRAÍDA

Conforme foi mencionado anteriormente (no tópico 4.6), a lignina extraída das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco pelo método com soda, foi caracterizada por meio das técnicas de FTIR, XRD e ¹H-NMR.

As análises por meio dessas técnicas permitem obter informações importantes com relação ao material extraído como o seu grau de pureza e as modificações que podem ter ocorrido na sua estrutura, além de fornecer uma ideia sobre a eficiência do método utilizado, por exemplo.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As ligninas extraídas a partir da casca de arroz e da fibra de coco, foram caracterizadas por FTIR, com o intuito de identificar as principais bandas de absorção dos grupos funcionais presentes no material extraído, que são características/típicas da presença de lignina.

5.2.1.1 Análise de FTIR da lignina extraída da casca de arroz

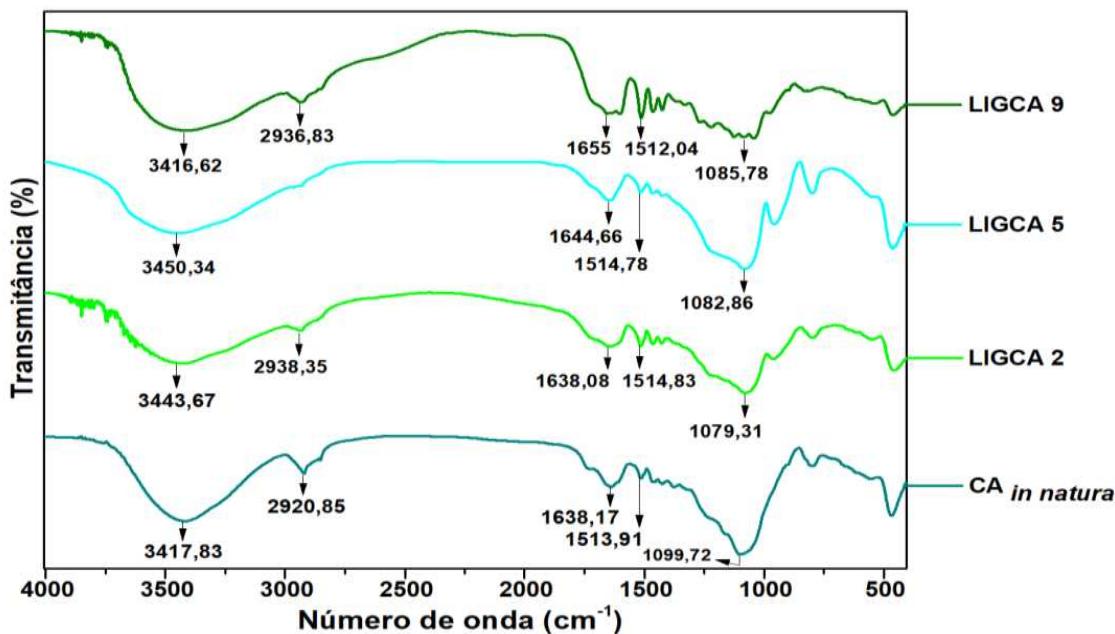
Conforme mencionado anteriormente (tópico 4.1.5), foram realizadas nove extrações de lignina a partir da casca de arroz, todas as extrações foram realizadas em triplicata.

Para manter a clareza na interpretação dos resultados, foram selecionados apenas três espectros de lignina representativos, referentes a cada condição de extração investigada, visto que a inclusão dos nove espectros de lignina em uma mesma figura, poderia acarretar o alargamento das bandas características da lignina. Os resultados dos espectros individuais das demais replicatas encontram-se no APÊNDICE A, deste trabalho.

A Figura 18 a seguir, representa o espectro de lignina extraída da casca de arroz referente as extrações de cada triplicata, lignina da casca de arroz dois (LIGCA 2), lignina da casca de arroz cinco (LIGCA 5) e lignina da casca de arroz nove

(LIGCA 9), respectivamente.

Figura 18 – Espectro de FTIR da biomassa de CA *in natura* e das ligninas extraídas da casca de arroz referente as extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9).



Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que o resultado do espectro para a biomassa CA *in natura* (Figura 16) mostrado anteriormente (no tópico 5.1.3.1), foi adicionado ao espectro de tais extrações de lignina, para que fosse possível comparar esses resultados.

As atribuições referentes às bandas de absorção e que são características da lignina, de acordo com a literatura e as bandas observadas na Figura 18, são apresentadas na *Tabela 11*, abaixo.

Tabela 11 – Atribuição das bandas de absorção identificadas no espectro de FTIR da lignina, conforme relatado na literatura e nos resultados das LIGCA's obtidos neste estudo.

Bandas de absorção	Estiramento O-H Grupos hidroxilas	Estiramento C-H Alifático	Estiramento C=C Anel aromático	Vibração característica de aromáticos	Estiramento C-O Álcoois secundários
Albuquerque, 2020 Saliba <i>et al.</i> , 2001	3400-3350 cm ⁻¹	2936 cm ⁻¹	1700-1610 cm ⁻¹	1510 cm ⁻¹	1140-1085 cm ⁻¹
CA _{in natura}	3417,83	2920	1638,17	1513,91	1099,72
Extração 2	3443,67	2938,35	1638,08	1514,83	1079,31
Extração 5	3450,34	-	1644,66	1514,7	1082,86
Extração 9	3416,62	2936,83	1655	1512,04	1085,78

Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise da Figura 18 e da *Tabela 11*, foi possível identificar a presença das principais bandas dos grupos funcionais que são características da lignina e esses resultados obtidos (APÊNDICE A), estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Sendo assim, estes resultados indicam que o processo de extração lignina a partir da casca de arroz pelo método com soda, que foi utilizado neste estudo, é confiável, eficiente e reproduzível.

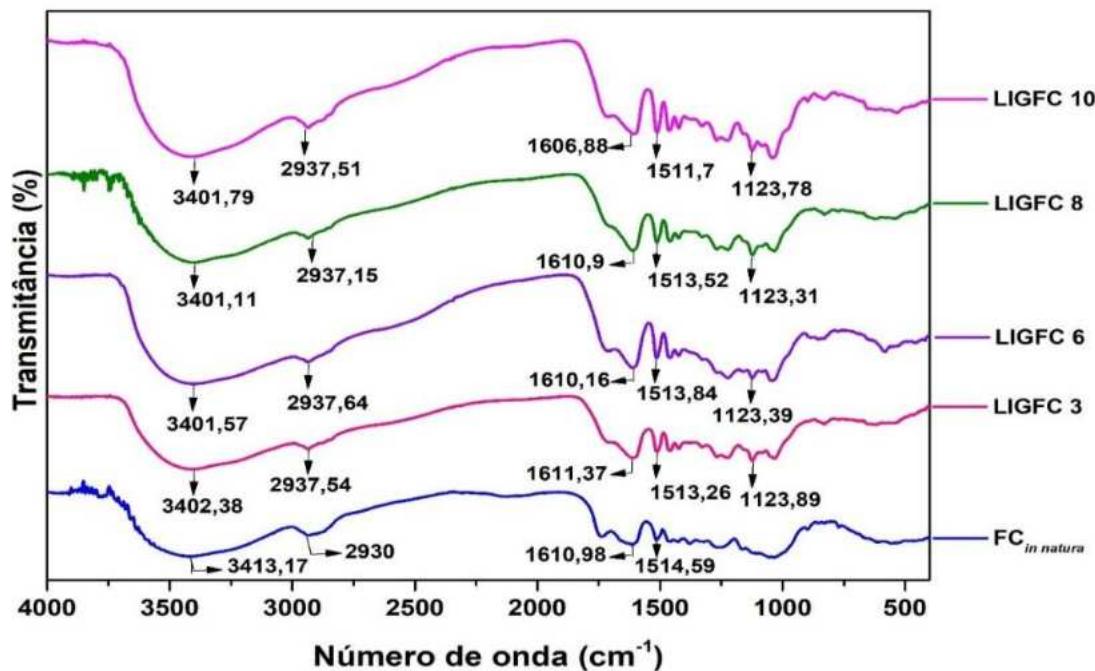
5.2.1.2 Análise de FTIR da lignina extraída da fibra de coco

Conforme mencionado no tópico 4.1.6, foram realizadas doze extrações de lignina a partir da fibra de coco, sendo feitas em triplicata. Para manter a clareza na interpretação dos resultados, foram selecionados apenas quatro espectros de lignina representativos, sendo um de cada triplicata.

A inclusão dos doze espectros de lignina em uma mesma figura, poderia ocasionar o alargamento das bandas de absorção que são típicas da presença de lignina e isso, dificultaria a visualização e a identificação de tais regiões. Os resultados dos espectros individuais das ligninas extraídas da fibra de coco encontram-se no APÊNDICE A, deste trabalho.

A Figura 19 dada a seguir, representa o espectro da lignina extraída da fibra de coco referente as extrações de cada triplicata três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10), respectivamente.

Figura 19 – Espectro de FTIR da biomassa FC *in natura* e das ligninas extraídas da fibra de coco referente a extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10).



Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que o resultado do espectro para a biomassa de FC *in natura* (Figura 17) mostrado anteriormente (no tópico 5.1.3.2), foi adicionado ao espectro de tais extrações de lignina, para que fosse possível comparar esses resultados.

As atribuições referentes as bandas de absorção que são características da lignina, de acordo com a literatura e as bandas observadas na Figura 19, são apresentadas na *Tabela 12*, abaixo.

Tabela 12 – Atribuição das bandas de absorção encontradas no espectro de FTIR da lignina, de acordo com a literatura e os resultados das LIGFC's apresentados nesta pesquisa.

Bandas de absorção	Estiramento O-H Grupos Hidroxila	Estiramento C-H Alifático	Estiramento C=C Anel aromático	Vibração característica de aromáticos	Estiramento C-O Álcoois secundários
Albuquerque, 2020 Saliba <i>et al.</i> , 2001	3400-3350 cm ⁻¹	2936 cm ⁻¹	1700-1610 cm ⁻¹	1510 cm ⁻¹	1140-1085 cm ⁻¹
FC <i>in natura</i>	3413,17	2930	1610,98	1514,98	-
Extração 3	3402,38	2937,54	1611,37	1513,26	1123,89
Extração 6	3401,57	2937,64	1610,16	1513,84	1123,39
Extração 8	3401,11	2937,15	1610,9	1513,52	1123,31
Extração 10	3411,79	2937,51	1606,88	1511,7	1123,78

Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise da Figura 19 e da *Tabela 12*, foi possível identificar a presença das principais bandas de absorção dos grupos funcionais que são características da lignina, tanto na biomassa *in natura* quanto no material obtido a partir das extrações. Além disso, esses resultados (APÊNDICE A), estão de acordo com os valores que foram encontrados na literatura.

Sendo assim, estes resultados indicam que o processo de extração lignina a partir da fibra de coco pelo método com soda, que foi utilizado neste estudo, é confiável, eficiente e reproduzível.

5.2.2 Difratometria de Raios X (XRD)

Conforme já mencionado anteriormente (tópico 5.1.4), a lignina é um polímero bastante volumoso, de elevada complexidade e que apresenta uma estrutura amorfa.

A lignina extraída das biomassas de casca de arroz e de fibra de coco foram caracterizadas de XRD, com o objetivo de identificar nos difratogramas gerados a presença da região do halo amorfo que é característica da lignina.

Os valores para o ângulo de difração (2θ) máximo da região amorfa, típico da presença de lignina, com base na literatura, podem ser observados na *Tabela 13*, a seguir.

Tabela 13 – Valores do ângulo de difração (2θ) máximo encontrados na região do halo amorfo da lignina, de acordo com a literatura.

Literatura	Ângulo de difração 2θ
Kumari <i>et al.</i> , 2016	20°
Goudarzi <i>et al.</i> , 2014	21,2°
Kubo <i>et al.</i> , 2003	22°

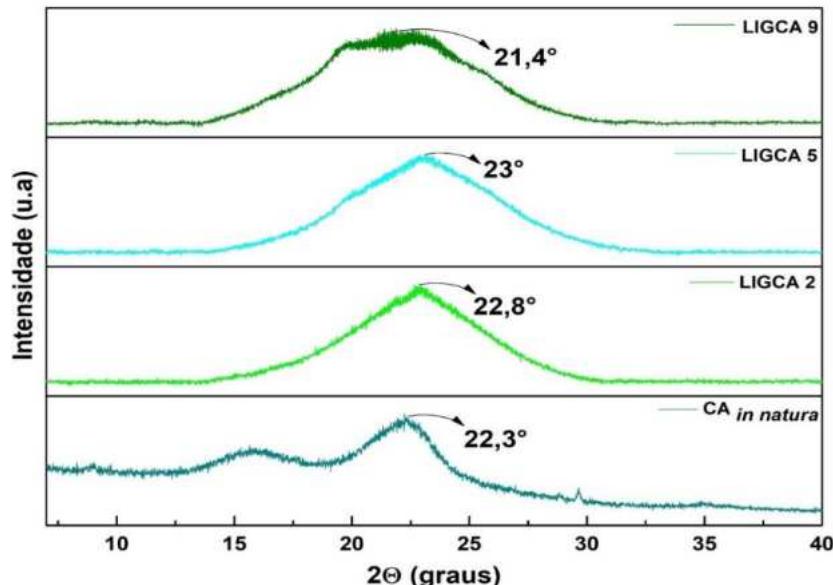
Fonte: Autoria própria.

5.2.2.1 Análise de XRD da lignina extraída da casca de arroz

A Figura 20 dada a seguir, representa o difratograma de XRD das extrações dois, cinco e nove de lignina extraída da casca de arroz, representadas por LIGCA 2, LIGCA 5 e LIGCA 9, respectivamente.

Como foi mencionado anteriormente, um resultado de cada triplicata foi escolhido com intuito de manter a clareza na interpretação dos resultados e o resultado da análise de XRD da biomassa de CA *in natura* (Figura 16, no tópico 5.1.3.1), foi adicionado ao difratograma de tais extrações de lignina, para que fosse possível comparar esses resultados.

Figura 20 – Difratograma de XRD da biomassa CA *in natura* e das ligninas extraídas da casca de arroz referente as extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9).



Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 20, é possível identificar que tanto a casca de arroz *in natura* quanto as ligninas obtidas das extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9), possuem regiões de amplo halo amorfo, que são indicativos da presença de lignina.

A biomassa *in natura*, possui uma região de amplo halo amorfo com um ângulo de difração (2θ) máximo, em torno de $22,3^\circ$. As ligninas das extrações LIGCA 2, LIGCA 5 e LIGCA 9 da casca de arroz, apresentam um halo amorfo com um ângulo de difração (2θ) máximo, em aproximadamente $22,8^\circ$, 23° e $21,4^\circ$.

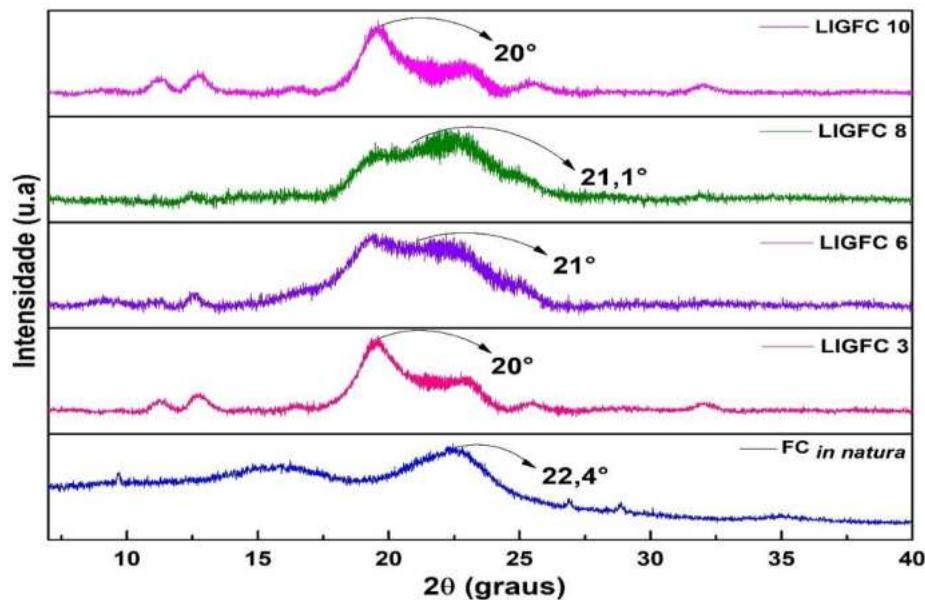
Esses resultados (APÊNDICE B) estão de acordo com os valores de referência encontrados (*Tabela 13*). Isso sugere que através da análise de XRD, o processo de extração de lignina a partir da casca de arroz pelo método com Soda, demonstrou ser confiável, eficiente e reproduzível, além de corroborarem com os resultados obtidos por meio da análise de FTIR (tópico 5.2.1.1).

5.2.2.2 Análise de XRD da lignina extraída da fibra de coco

A Figura 21 dada a seguir, representa o difratograma de XRD das extrações três, seis, oito e dez de lignina extraída da fibra de coco pelo método com Soda, representadas por LIGFC 3, LIGFC 6, LIGFC 8 e LIGFC 10, respectivamente.

Como foi mencionado anteriormente, um resultado de cada triplicata foi escolhido com intuito de manter a clareza na interpretação dos resultados e o resultado da análise de XRD da biomassa de FC *in natura* (Figura 17, no tópico 5.1.3.2), foi adicionado ao difratograma de tais extrações de lignina, para que fosse possível comparar as diferenças e/ou semelhanças entre esses resultados.

Figura 21 – Difratograma de XRD da biomassa de FC *in natura* e das ligninas extraídas da fibra de coco referente as extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10).



Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Figura 21, foi possível identificar que tanto a fibra de coco *in natura* quanto as ligninas obtidas das extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10), da fibra de coco pelo método com Soda, possuem regiões de amplo halo amorfo, que são indicativos da presença de lignina.

A biomassa *in natura*, possui uma região de amplo halo amorfo com um 2θ máximo, em torno de $22,4^\circ$. Como já mencionado (tópico 5.1.4.2), foram encontradas duas regiões na biomassa de FC *in natura*, onde a primeira região está associada a parte cristalina do material e a segunda, a parte amorfica do material.

Com relação a região amorfica (Figura 21), obteve-se um ângulo de difração (2θ) máximo, em torno de $22,4^\circ$, sendo esse valor típico da presença de lignina. As ligninas obtidas das extrações LIGFC 3, LIGFC 6, LIGFC 8 e LIGFC 10, apresentaram um halo amorfo com um ângulo de difração (2θ) máximo, em 20° , 21° , $21,1^\circ$ e 20° , respectivamente.

Esses resultados (APÊNDICE B) estão em conformidade com os com valores de referência encontrados (Tabela 13). Isso indica que por meio da análise de XRD,

que foi utilizada nesta pesquisa, o processo de extração de lignina a partir fibra de coco pelo método com Soda demonstrou ser confiável, eficiente e reproduzível. Além disso, tais resultados estão em conformidade com os obtidos por meio da análise de FTIR, discutidas anteriormente (tópico 5.2.1.2).

5.2.3 Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons ($^1\text{H-NMR}$)

Neste estudo, a técnica de $^1\text{H-NMR}$ foi empregada na caracterização da lignina extraída a partir das biomassas de casca de arroz e fibra de coco, pelo método com Soda, visto que ela fornece informações valiosas com relação a estrutura molecular da lignina, através da estimativa do número de átomos hidrogênios presentes (Pavia, *et al.*, 2010).

Como foi mencionado nos tópicos anteriores, um resultado de cada triplicata foi escolhido com intuito de manter a clareza na interpretação dos resultados. Pode-se comparar esses valores obtidos na análise de $^1\text{H-NMR}$ com os encontrados em estudos de referência.

Na *Tabela 14* dada abaixo, encontram-se os valores de deslocamento químico (δ) das oito regiões principais do espectro de $^1\text{H-NMR}$ de lignina que foram descritas na literatura.

Tabela 14 – Valores de deslocamento químico em oito regiões principais do espectro de $^1\text{H-NMR}$ de lignina, com base na literatura.

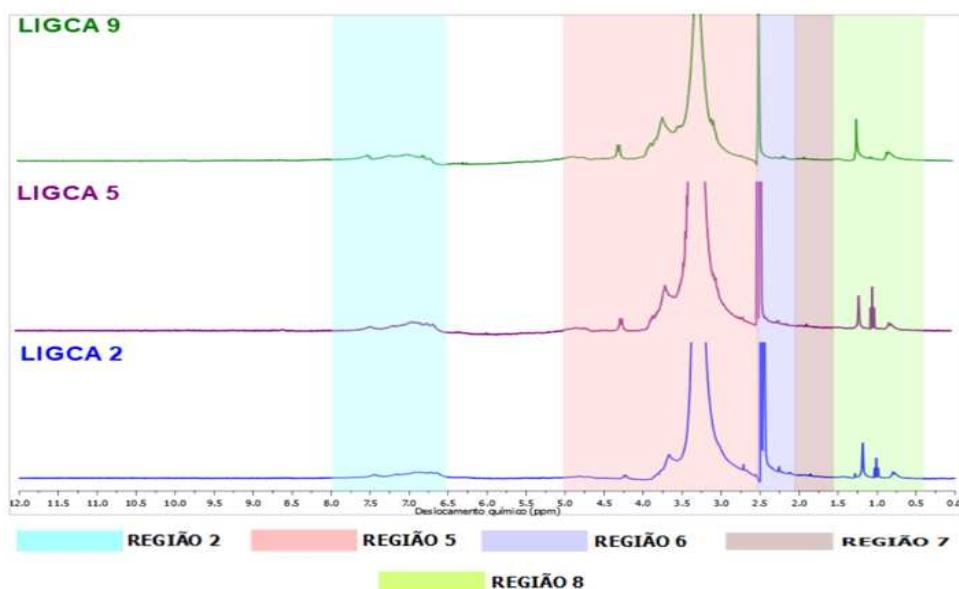
Região	Deslocamento químico δ (ppm)	Atribuição
1	8,00 – 11,50	Carboxílico e aldeído
2	6,28 – 8,00	Aromáticos e vinílicos
3	5,74 – 6,28	β -vinílico e benzílico
4	5,18 – 5,74	Benzílico
5	2,50 – 5,18	Metoxílicos e muitos outros hidrogênios ligados à cadeia C_3 que podem ser α , β e γ
6	2,10 – 2,50	Acetoxílicos aromáticos
7	1,58 – 2,10	Acetoxílicos difáticos e acetocílicos aromáticos orto à ligação bifenílica
8	0,38 – 1,53	Alifáticos altamente blindados

Fonte: Adaptada Saliba *et al.*, 2001; *apud* de Morais, 1992.

5.2.3.1 Análise de $^1\text{H-NMR}$ da lignina extraída da casca de arroz

A Figura 22 dada abaixo, representa o espectro de $^1\text{H-NMR}$ das extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9) de lignina extraídas da casca de arroz pelo método com Soda.

Figura 22 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ das extrações dois (LIGCA 2), cinco (LIGCA 5) e nove (LIGCA 9) de lignina extraída da casca de arroz.



Fonte: Autoria própria.

Ao analisar a Figura 22, é possível observar que o espectro de $^1\text{H-NMR}$ das amostras de LIGCA 2, LIGCA 5 e LIGCA 9 (Os espectros completos estão relacionados no APÊNDICE C), apresenta valores de deslocamentos químicos (δ) que são característicos de grupamentos funcionais típicos da lignina, sendo encontradas cinco regiões principais, entre as oito regiões descritas na literatura (*Tabela 14*).

Na região 2, os valores de deslocamento químico (δ) entre 6,28 e 8,00 ppm, correspondem a presença de prótons de grupos aromáticos e vinílicos, que são típicos de unidades monoméricas do tipo guaiacil (G) e siringil (S) (Figura 3).

Para as três amostras de lignina analisadas, essa região 2 apresentou uma

baixa intensidade e isso indica que há uma menor quantidade desses grupos em suas estruturas.

Na região 5, os valores de δ encontram-se na faixa de 2,50 a 5,18 ppm e estão associados a presença de prótons de grupos metoxílicos. Para as LIGCA 2 e LIGCA 5, é possível observar que essa região apresentou sinais mais intensos, enquanto na LIGCA 9, essa intensidade foi bem menor. Isso sugere que a LIGCA 9, possui uma menor quantidade desses grupos em sua estrutura (PAVIA *et al.*, 2010).

Na região 6, os valores de δ entre 2,10 e 2,50 ppm, estão atribuídos a presença de prótons de grupos acetoxílicos aromáticos. Nas LIGCA 2 e LIGCA 5, esses sinais foram mais intensos, o que indica uma maior quantidade desses grupos em suas estruturas. Vale ressaltar que o deslocamento em 2,50 ppm é referente ao solvente DMSO-d₆ empregado na análise como padrão de referência.

Na região 7, os valores de δ na faixa de 1,58 a 2,10 ppm, indicam a presença de prótons de grupos acetoxílicos difáticos e acetocílicos aromáticos. Esses grupos estão presentes nas três amostras de lignina.

Na região 8, os valores de δ entre 0,38 e 1,53 ppm, são típicos da presença de prótons de grupos alifáticos que podem estar altamente blindados por outros grupamentos químicos. Esses grupos estão presente nas três amostras de lignina.

Os resultados obtidos (APÊNDICE C) através da análise de ¹H-NMR das amostras de lignina extraídas da casca de arroz pelo do método com Soda mostraram-se satisfatórios, pois essa técnica permitiu identificar a presença de grupos funcionais característicos da lignina, na estrutura molecular das amostras.

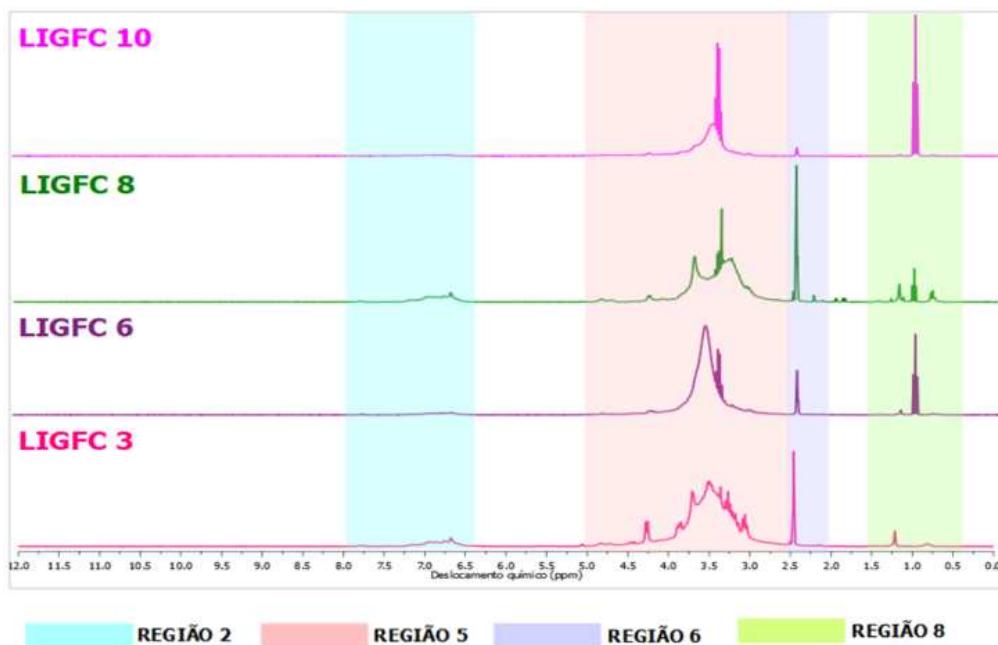
Sendo assim, estes resultados demonstram que o método de extração de lignina empregado neste estudo foi eficaz e estão em concordância com os resultados apresentados nas análises de FTIR e de XRD, discutidas anteriormente (tópicos 5.2.1.1 e 5.2.2.1).

5.2.3.2 Análise de ¹H-NMR da lignina extraída da fibra de coco

A Figura 23 dada a seguir, representa o espectro de ¹H-NMR das extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10) de lignina extraídas

da fibra de coco pelo método com Soda.

Figura 23 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ das extrações três (LIGFC 3), seis (LIGFC 6), oito (LIGFC 8) e dez (LIGFC 10) de lignina extraída da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

Análise do espectro obtido (Figura 23) identificou quatro regiões principais entre as oito encontradas nos estudos de referência (*Tabela 14*), com valores de deslocamento químico (δ) característicos dos grupamentos funcionais da lignina. Os espectros completos estão relacionados no APÊNDICE C.

Na região 2, os valores de deslocamento (δ) entre 6,28 e 8,00 ppm, são atribuídos a presença de prótons de grupos aromáticos e vinílicos, associados as unidades monoméricas do tipo guaiacil (G) e siringil (S) (Figura 3).

Na região 5, os valores de δ na faixa de 2,50 a 5,18 ppm, correspondem a presença de prótons de grupos metoxílicos. Esses grupos estão presentes nas quatro amostras de lignina.

Na região 6, os valores de δ entre 2,10 e 2,50 ppm, são atribuídos a presença de prótons de grupos acetoxílicos aromáticos. Para as LIGFC 3 e LIGFC 8, essa região apresentou um sinal mais intenso. Vale ressaltar que o deslocamento em

2,50 ppm é referente ao solvente DMSO-d₆, empregado na análise como padrão de referência.

Na região 8, os valores de δ na faixa de 0,38 a 1,53 ppm, sugerem a presença de prótons de grupos alifáticos, que podem estar altamente blindados por outros grupamentos químicos.

Desse modo, estes resultados encontrados (APÊNDICE C) a partir da análise de ¹H-NMR das amostras de lignina extraídas da fibra de coco pelo método com Soda, foram satisfatórios, uma vez que foi possível observar a presença de grupos funcionais típicos da lignina, na estrutura molecular das amostras.

Sendo assim, estes resultados sugerem que o método de extração de lignina empregado neste trabalho foi eficiente e corroboraram com os resultados obtidos nas análises de FTIR e de XRD, discutidas anteriormente (tópicos 5.2.1.2 e 5.2.2.2).

Segundo Fengel e Wegener (1984), o estudo dos diferentes grupos funcionais da lignina e de suas unidades fenilpropanóides, são essenciais para que seja possível ter um conhecimento aprofundado a respeito da natureza dessa macromolécula.

A partir dos espectros já discutidos, das amostras de lignina extraída das biomassas de casca de arroz (LIGCA's) e de fibra de coco (LIGFC's), foi visto que as características estruturais típicas da lignina foram preservadas. Contudo, foram observadas variações significativas entre os materiais lignocelulósicos, quanto à predominância relativa dos grupamentos funcionais presentes em suas estruturas.

Neste contexto, a partir desses resultados, pode-se comparar as quantidades relativas desses grupamentos nas ligninas extraídas de cada biomassa, a fim de determinar as diferenças estruturais relacionadas à natureza dessas espécies vegetais. Essa comparação foi realizada com base na integração das regiões do espectro de ¹H-NMR das ligninas, calculando-se a área sob cada sinal obtido, que é proporcional a quantidade de prótons pertencente a um grupamento químico, em específico (Pavia *et al.*, 2010).

A partir do que foi discutido anteriormente, observou-se que quatro regiões principais (Sendo as regiões 2, 5, 6 e 8, respectivamente) do espectro de ¹H-NMR de lignina, com base nos estudos encontrados na literatura (*Tabela 14*), se

mantiveram consistentes nos resultados obtidos para a duas biomassas.

Por meio da integração dessas regiões (APÊNDICE C), identificou-se que as ligninas extraídas de ambas as biomassas, na região 2, apresentaram poucos prótons ligados à grupos aromáticos e vinílicos, em suas estruturas.

Observou-se na região 5, que a presença de prótons de grupos metoxílicos é abundante nas duas espécies vegetais. No entanto, as amostras de LIGCA apresentaram maiores razões de integração, nesta região, em comparação às obtidas na LIGFC (APÊNDICE C). Isso sugere que a LIGCA possui uma maior quantidade desses grupamentos, em sua estrutura.

No caso da região 6, verificou-se a existência de prótons de grupos acetoxílicos aromáticos em ambas as biomassas. Todavia, os resultados encontrados indicam que as amostras de LIGCA obtiveram uma maior proporção desses grupos em sua estrutura, do que às da LIGFC. Essa diferença pode ser explicada pelos maiores quocientes de integração observados nessa região (APÊNDICE C).

Em relação à região 8, foi encontrada a presença de prótons de grupos alifáticos altamente blindados em ambos os materiais lignocelulósicos. Contudo, as amostras de LIGFC exibiram maiores proporções de áreas integradas nessa região, do que às da LIGCA (APÊNDICE C). Isso demonstra uma maior incidência desses grupamentos, em sua estrutura.

Sendo assim, os resultados obtidos neste estudo sugerem que a natureza da biomassa lignocelulósica pode ser capaz de influenciar diretamente na composição estrutural da lignina, visto que podem ocorrer alterações nas propriedades químicas, típicas deste material, que podem causar a variabilidade composicional observada.

5.3 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO TOTAL DE LIGNINA

Como foi pontuado no tópico 4.7, o rendimento da lignina extraída a partir das biomassas de casca de arroz *in natura* (CA *in natura*) e de fibra de coco *in natura* (FC *in natura*) pelo método com Soda, foi calculado com base percentual de lignina

presente nas biomassas.

É importante destacar que a lignina Klason, que foi encontrada anteriormente (tópico 4.4.1.4), e a lignina extraída das biomassas CA *in natura* e FC *in natura*, não são as mesmas, pois as metodologias empregadas são diferentes. Sendo a primeira lignina, baseada na norma TAPPI (2011), a segunda, de acordo com os estudos descritos por Eniko Bécsy-Jakab e colaboradores (2024), e a terceira, conforme o estudo realizado por Araújo (2022).

5.3.1 Rendimento de lignina extraída da casca de arroz

A *Tabela 15* dada a seguir, apresenta os resultados dos rendimentos de lignina extraída da biomassa de CA *in natura*, pelo método com Soda, que foram obtidos. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 15 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da casca de arroz pelo método com Soda, referentes às nove extrações realizadas.

Extração	Casca de arroz (g)	Volume de sol. de NaOH 20% (mL)	Rendimentos (%)
1	4	65	11,5
2	4	65	8,7
3	4	65	13
4	8	130	22,4
5	8	130	22,7
6	8	130	21,6
7	10	162,5	10
8	10	162,5	7,9
9	10	162,5	10,1

Fonte: Autoria própria.

Os valores dos rendimentos de lignina extraída a partir da biomassa de casca de arroz que foram encontrados na literatura, podem ser observados na *Tabela 16*, dada a seguir.

Tabela 16 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da casca de arroz pelo método com Soda, de acordo com a literatura.

Literatura	Rendimentos (%)
Azevedo <i>et al.</i> , 2016	14,8
Ugheoke & Mamat <i>et al.</i> , 2012	20
Noronha <i>et al.</i> , 2017	13 – 30

Fonte: Autoria própria.

Com o intuito de investigar como a quantidade inicial de biomassa pode influenciar no rendimento da extração de lignina, neste estudo, foi realizado um aumento tanto da massa inicial de biomassa quanto do volume da solução de NaOH, com concentração fixa de 20% (*Tabela 15*). A escolha desses parâmetros operacionais foi com base na adaptação do estudo descrito por Araújo, 2022.

Ao analisar a *Tabela 15*, é possível observar que ao aumentar a quantidade inicial de fibra de 4 g para 8 g e o volume da solução de NaOH 20% de 65 mL para 130 mL, ocorreu um aumento significativo no rendimento de lignina extraída. Esses valores obtidos estão em conformidade com os descritos na literatura (*Tabela 16*), o que indica uma eficiência no processo de extração, nestas condições.

Entretanto, ao elevar a massa inicial de fibra de 8 g para 10 g e o volume da solução de NaOH 20% de 130 mL para 162,5 mL, foi possível observar que houve uma redução considerável no rendimento do material extraído. Além disso, esses resultados não foram de acordo com os rendimentos de lignina encontrados nos estudos de referência (*Tabela 16*). Isso sugere que, sob essas condições, a eficiência do processo de extração de lignina não foi favorecida. Segundo Araújo 2022, isso pode estar associado à dificuldade de desprendimento da lignina da parede celular da biomassa.

Desta forma, para a extração de lignina a partir da CA pelo método com Soda, os parâmetros operacionais utilizados neste estudo (com 8,0 g de biomassa de CA *in natura* e 130 mL de solução de NaOH 20%), nos processos de extração quatro, cinco e seis, foram os mais satisfatórios entre aqueles testados (*Tabela 15*). Portanto, podem ser considerados as condições mais eficientes para potencializar as extrações de lignina.

5.3.2 Rendimento de lignina extraída da Fibra de coco

A *Tabela 17* dada a seguir, apresenta os resultados dos rendimentos de lignina extraída da FC *in natura*, através do método com Soda, que foram obtidos nessa pesquisa.

Tabela 17 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da fibra de coco pelo método com Soda, referentes às doze extrações realizadas nesta pesquisa.

Extração	Fibra de coco (g)	Concentração de sol. de NaOH (%)	Rendimentos (%)
1	5	1,5	33,9
2	5	1,5	34,6
3	5	1,5	32,5
4	10	1,5	20,3
5	10	1,5	20,7
6	10	1,5	21,1
7	5	3,0	35,6
8	5	3,0	36,6
9	5	3,0	36,8
10	10	3,0	20
11	10	3,0	19,9
12	10	3,0	21,1

Fonte: Autoria própria.

Os valores dos rendimentos de lignina extraída a partir da biomassa de fibra de coco que foram encontrados na literatura, podem ser observados na *Tabela 18*, dada a seguir.

Tabela 18 – Valores dos rendimentos de lignina extraída da fibra de coco pelo método com Soda, segundo a literatura.

Literatura	Rendimentos (%)
Cabral <i>et al.</i> , 2017	40,1
Paz <i>et al.</i> , 2017	35 – 45

Fonte: Autoria própria.

A variação da quantidade inicial de biomassa e da concentração da solução de NaOH, a um volume fixo, foram os parâmetros selecionados nesse estudo, para avaliar os rendimentos de lignina extraída a partir da fibra de coco. A escolha desses

parâmetros operacionais foi com base na adaptação do estudo descrito por Araújo, 2022.

É possível observar que um maior rendimento de lignina foi obtido a partir de uma massa inicial de fibra de 5 g e de uma solução de NaOH à 3,0%, mantendo-se um volume fixo de 200 mL (*Tabela 17*). Verificou-se também que os valores de rendimentos obtidos a partir desta mesma massa e de uma solução de NaOH à 1,5%, foram consideráveis. Esses resultados estão em conformidade com os estudos encontrados na literatura (*Tabela 18*).

Observou-se que o aumento da quantidade de fibra de 5 g para 10 g, ocasionou uma diminuição significativa nos valores de rendimento de lignina extraída. Esse resultado pode estar atrelado a dificuldade de homogeneização da mistura, durante as etapas de pré-tratamento e de alcalinização, que foram realizadas neste estudo.

De acordo com o estudo realizado por Araújo (2022), a dificuldade encontrada no processo de agitação da solução, durante tais etapas, pode ser em função da alta densidade da fibra de coco, sendo igual à 52 g/L. Neste contexto, a utilização de uma maior quantidade de biomassa, torna o processo de extração de lignina mais difícil e, consequentemente, reduz os valores de rendimentos do material extraído.

Sendo assim, os resultados obtidos neste estudo indicam que os parâmetros utilizados (com 5,0 g de biomassa de FC *in natura* e 200 mL de solução de NaOH 3,0%) nos processos de extração sete, oito e nove de lignina, foram os mais satisfatórios entre aqueles testados (*Tabela 17*). Portanto, podem ser considerados os mais favoráveis para maximizar os processos de extração de lignina a partir da fibra de coco pelo método com Soda.

6. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a viabilidade do reaproveitamento de resíduos da indústria agrícola, especificamente da casca de arroz (CA) e da fibra de coco (FC), como alternativas sustentáveis para a obtenção de lignina, bem como para sua posterior aplicação em processos de remediação de petróleo em ambiente marinho.

A partir da caracterização das biomassas CA *in natura* e FC *in natura* através da composição química e das técnicas de FTIR e XRD, identificou-se a presença de lignina nas amostras. A partir dos resultados obtidos, observou-se que ambas as biomassas apresentaram composição química semelhante às encontradas na literatura, mesmo diante de variações observadas, principalmente nos teores de hemicelulose e celulose, o que foi relacionado às diferentes condições de cultivo, coleta e armazenamento desses materiais lignocelulósicos.

Além disso, os resultados das análises de FTIR e de XRD foram de acordo com os estudos de referência, uma vez que foi possível encontrar a presença das bandas de grupos funcionais no espectro de FTIR e a região de halo amorfo no difratograma de XRD, que são típicas da lignina.

Sendo assim, esses resultados demonstraram não apenas o grande potencial de aplicação dessas biomassas como matérias primas para obtenção de lignina, mas também a eficácia de métodos analíticos já consolidados, na identificação dos componentes que constituem os materiais estudados.

Com relação a extração de lignina a partir das biomassas CA e FC, pelo método com Soda, este estudo demonstrou que todas foram satisfatórias e eficientes, o que valida a reproduzibilidade do processo para ambas as biomassas.

A caracterização da lignina extraída, por meio de técnicas de FTIR, XRD e de ¹H-NMR, indicou que o produto obtido nas análises corresponde de fato, a lignina. Observou-se ainda, que a natureza da biomassa influencia diretamente na composição química da estrutura do material extraído, especificamente na distribuição relativa dos grupamentos funcionais aromáticos, metoxílicos e alifáticos.

Os resultados dos rendimentos de lignina extraída a partir da CA e FC, mostraram que a eficiência do processo de extração depende diretamente da

quantidade inicial de biomassa, do volume e da concentração da solução de hidróxido de sódio (NaOH), que foram utilizadas. Para cada biomassa, existiram condições ideais nas quais os melhores rendimentos de lignina, foram obtidos.

Para a casca de arroz o melhor rendimento foi obtido cerca de 22,2% quando usada a condição de extração com até 8 g de biomassa e 130 mL de solução de NaOH, com concentração fixa igual à 20%.

Já para a fibra de coco, os melhores rendimentos foram obtidos com até 5 g de biomassa e para a solução de NaOH à 3,0%, com volume de 200 mL, fixo. Tais resultados foram considerados satisfatórios considerando que o mínimo de rendimento relatado em outros estudos é de cerca de 35% e os resultados obtidos ficaram em torno de 36,3%. Tem-se que os ajustes nos parâmetros operacionais utilizados no presente estudo, foram essenciais para alcançar estes resultados.

7. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M.E.P. **Síntese de resinas ligno-fenol-formaldeído para aplicação em painéis de média densidade.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2020.

ALMEIDA, C.G. **Obtenção e Caracterização de Nanopartículas de Lignina Kraft e Incorporação em Aerogéis de Nanofibrilas de Celulose.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Área de concentração em Química Ambiental) – Universidade Federal de Lavras – UFLA, Minas Gerais, 2020.

ARAÚJO, F.B. **Extração e caracterização de lignina da fibra da casca de coco.** Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química, Bacharelado, 2022.

AZADI, P; INDERWILDI, O.R; FARNOOD, R; REI, D.A. **Liquid fuels, hydrogen and Chemicals from lignin: A critical review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 21, p. 506-523, maio 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>. Acessado em: 17 dez. 2024.

AZEVEDO, V.Q; LEMONS E SILVA, C.F; LEMÕES, J.S; FARIA, S.P. **Caracterização de biomassa visando à produção de etanol de segunda geração.** Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade – RBES. Pelotas-RS; UFPel-Ceng. v.2, n.2, p.61-65, dez. 2016.

CABRAL, M.M.; ABUD, A.K.; ROCHA, M.S.; ALMEIDA, R.M.; GOMES, M.A. **Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos.** ENGEVISTA, v. 19, n.1, p. 99-108, jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.22409/engevista.v19i1.802>. Acessado em: 12 out. 2024.

CARDOSO, M; DOMINGOS, E. de O; PASSOS, M.L. **Composição química e propriedades físicas de licores negros e seus efeitos na operação de recuperação de licores em fábricas de celulose brasileiras.** Fuel, v. 88, p. 756-763, abril 2009.

CARVALHO, R.F. **Industrialização do coco – Beneficiamento (Produção do coco ralado e leite de coco).** p. 23, 2007.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; VÁZQUEZ, M. **Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with eco-friendly UV-protective properties.** Food Hydrocolloids, 2020. ISSN: 0016-2361. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.016>. Acessado em: 05 fev. 2025.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030.** Ed. rev. e atual. - Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. p. 37-43.

CONAB. **A Geração Termoelétrica com a Queima do Bagaço da Cana-de-açúcar no Brasil.** Companhia Nacional de Abastecimento, 2011.

CORREIA, V. da C; CURVELO, A.A. da S; MARAZEBI, K; ALMEIDA, A.E.F. de S; JUNIOR, H.S. **Polpa celulósica de bambu produzida pelo processo etanol/água para aplicação de reforço.** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 25, n. 1, p. 127-135, jan-mar., 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-509820152505127>. Acessado em: 08 fev. 2025.

COSTA FILHO, D.V. *et al.* **Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos.** Congresso Internacional das Ciências Agrárias COINTER-PDV agro. Pernambuco, 2017. p. 1-8. ISSN: 2526-7701.

CUNHA, D.A. da S; CABRAL, M.R.P; SOARES, E.R.P; ANTÔNIO, D.S; CABEZA,

N.A. Aplicações de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para Caracterização de Complexos. Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão (ENEPEX). ANAIS DO ENIC, [S. I.], n. 6, 2015. Disponível em: <https://anaisonline.uems.br/index.php/enic/article/view/2259>. Acessado em: 06 jan. 2025.

DEUMANGA, T; VILLANI, N; AGUEDO, M; JACQUET, N; THOMAS, H; GERIN, P; MAGALI, D; RICHEL, A. **Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods.** Industrial Crops and Products. v. 132, p. 269-274, 2019. ISSN: 0926-6690. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.022>. Acessado em: 18 dez. 2024.

DE MORAIS, S.A.L; DO NASCIMENTO, E.A; DE MELO, D.C. **Análise da madeira de *Pinus oocarpa* PARTE I - Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis.** Revista Árvores, Viçosa-MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-67622005000300014>. Acessado em: 18 dez. 2024.

DOHERTY, W.O; MOUSAVIOUN, P; FELLOWS, C. **Value-adding to cellulosic etanol: Lignin polymers.** Industrial Crops and Products, 2011. v. 33, p. 259-276. INSS: 0926-6690. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.022>. Acessado em: 18 dez. 2024.

DOS SANTOS, L. **Introdução à difração de raios X: como funciona a difração de raios X?** Evident Scientific. 29 jul. 2020. Disponível em: <https://ims.evidentscientific.com/en/insights/x-ray-diffraction-primer-how-does-xrd-work>. Acessado em: 12 jan. 2025.

DUARTE, B.B; LAHR, F.A.R; CURVELO, A.A. DA S. **Caracterização Física-Mecânica e Composição Química da Madeira de Cumaru (*Dipteryx Odorata*).** Engenharia Industrial Madeireira: Tecnologia, Pesquisa e Tendências, 2020. p. 100-

111, v. 6. Disponível em: <https://doi.org/10.37885/201102101>. Acessado em: 10 jan. 2025.

EMBRAPA. **VII Plano Diretor da Embrapa: 2020-2030.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). Brasília – DF, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/vii-plano-diretor/agricultura-oportunidades-e-desafios>. Acessado em: 02 set. 2024.

EMBRAPA. **DRIVERS DE MERCADO DE PRODUTOS DE COCO E O DESENVOLVIMENTO DE NOVAS CULTUVARES DE COQUEIRO NO BRASIL.** Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1953; Documento 231, p. 57, 2019. 57 p. il. (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1953; 231). I. Araújo, João Pratagil de. II. Título. III. Série.

ENIKO BÉCSY-JAKAB, V; SAVOUY, A; SAULNIER, B.K; SINGH, S.K; HODGE, D.B. **Extração, recuperação e caracterização de lignina de torta de lignina de palha de milho industrial.** Tecnologia de Biorecursos, v. 399, 2024. INSS: 0960-8524. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.130610>. Acessado em: 25 jan. 2025.

FAO. **Reducir a perda de alimentos e o desperdício ajuda a lidar com as mudanças climáticas.** Disponível em: <https://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1205347/#:~:text=A%20Organiza%C3%A7%C3%A3o%20das%20Na%C3%A7%C3%A7%C3%B5es%20Unidas,ano%20%2D%20%C3%A9%20perdido%20ou%20desperdi%C3%A7ado>. Acessado em: 27 ago. 2024.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions.** New York: Waster & Grugter, p. 613, 1984.

FIGUEIREDO, P; LINTINEM, K; HIRVONEN, J.T; KOSTIAINEN, M.A; SANTOS, H.A. **Propriedades e modificações químicas da lignina: Rumo a**

nanomateriais baseados em lignina para aplicações biomédicas. Progresso na Ciência dos Materiais, v. 93, abril 2018, p. 233-269. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>. Acessado em: 07 fev. 2025.

GOUVEIA, L.G; FARIAS, I.S; RAMOS, L.C; SILVA, D.P; RUZENE, D.S. **Perspectiva e aplicações de resíduos agroindustriais na obtenção de produtos de maior valor de mercado.** Anais do VII Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe. São Cristóvão, 2015. p. 573-580. ISSN: 2447-0635.

IBGE. **Área territorial – Brasil.** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/geociencias/organizacao-do-territorio/estrutura-territorial/15761-areas-dos-municípios.html?t=acesso-ao-produto&c=1>. Acessado em: 08 out. 2024.

JORGE, I.E, 2018, Curitiba. **Estudo sobre a extração de lignina do licor negro, seu impacto no processo de recuperação e geração de energia e seu potencial uso em novas aplicações.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. 29 ago. 2018.

JORNAL DA UNICAMP. **Uma ‘usina’ de biomassas.** Unicamp – Campinas. 21 maio 2012. Disponível: <https://unicamp.br/unicamp/ju/527/uma-usina-de-biomassas>. Acessado em: 08 dez. 2024.

KIM, G.H; UM, B.H. **Fractionation and characterization of lignins from Miscanthus via organosolvent and soda pulping for biorefinery application.** International Journal of Biological Macromolecules, 2020. v. 158. p. 443-451. ISSN: 0141-8130. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.229>. Acessado em: 18 dez. 2024.

KUBO, S; YASUMITSU, U; YOSHIHIRO, S. **Catalytic graphitization of hardwood acetic acid lignina with nickel acetate.** Journal of Wood Science, v.

49, n. 2, p. 188-192, 2003. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1007/s100860300030>. Acessado em: 05 abril. 2025.

KUMARI, S; CHAUHAN, G.S; MONGA, S; KAUSHIK, A; AHN, J-H. **New lignina-based polyurethane for wastewater treatment**. Royal Socity of Chemistry (RSC) Adv., n.6, p. 77768-77776, 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1039/C6RA13308H>. Acessado em: 05 abril. 2025.

LAURICHESSE, S; AVÉROUS, L. **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers**. Progress in Polymer Science, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013001421?via%3Dihub>. Acessado em: 14 jul. 2025.

LI, S; XU, S; LIU, S; YANG, C; LU, O. **Pirólise rápida de biomassa em reator de queda livre para gás rico em hidrogênio**. Tecnologia de Processamento de Combustível. v. 85, ed 8-10, p. 1201-1211. 15 jul. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.043>. Acessado em: 12 jan. 2025.

LIMA, L.R; SANTOS, D.B; SANTOS, M.V; BARUD, H.S; HENRIQUE, M.A; PASQUINI, D; PECORARO, E; RIBEIRO, S.J.L. **Nanocristais de celulose de celulose bacteriana**. Química Nova, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150131>. Acessado em: 17 dez. 2024.

LOBATO-PERALTA, D. R; DUQUE BRITO, E; VILLAFÁN VIDALES, H.I., LONGORIA, A; SEBASTIÃO, PJ; CUENTAS GALLEGOS, A.K; ARANCIBIA BULNES; ALBETO, C; OKYE, P.U. **A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications**. Journal of Cleaner Production, v. 293, p. 123-126, abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126123> Acessado em: 17 dez. 2024.

LU, F.J; CHU, L.H; GAU, R.J. **Propriedades de eliminação de radicais livres da lignina.** PubMed, Nutrição e Câncer, p. 31-38,1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01635589809514637>. Acessado em: 17 dez. 2024.

MARABEZA, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar.** 2009. P. 157. Dissertação - (Mestrado em Ciências Físico-Químicas), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARIN, D.C; VECCHIO, A; LUDUEÑA, L.N; FASCE, D; ALVAREZ, V.A; STEFANI, P.M. **Revalorização de resíduos de casca de arroz como fonte de celulose e sílica.** Fibras e Polímeros 2015, v. 16, n. 2, p. 285-293, 2015. Disponível em: <https://sci-hub.se/http://dx.doi.org/10.1007/s12221-015-0285-5>. Acessado em: 23 mar. 2025.

MORAIS, J.P.S; ROSA, M. DE F; MARCONCINI, J. **Procedimentos para Análise Lignocelulósica.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Algodão Ministério Da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN: 0103-0205, 2010.

MORAIS, S.A.L. **Contribuição ao estudo químico de Ligninas de Eucalyptus grandis.** Belo Horizonte, 1987. p. 175. Dissertação - (Mestrado em Química) - UFMG, 1987.

NAMCHOT, W; PANYACHARAY, N; JONGLERTJUNYA, W; SAKDARONNARONG, C. **Hydrolysis of delignified sugarcane bagasse using hydrothermal technique catalyzed by carbonaceous acid catalysts.** Fuel, v. 116, p. 608-616, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.062>. Acessado em: 05 abril. 2025.

NASCIMENTO, V. & ALENCAR, S; BATISTA, J.M., NASCIMENTO, T.P., DA CUNHA, M.N.C., LEITE, A.C.L. **Resíduos Agroindustriais: Uma alternativa promissora e sustentável na produção de enzimas por microorganismos.** Congresso Nacional da Agroindústria – CIAGRO, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.31692/ICIAGRO.2020.0478>. Acessado em: 22 set. 2024.

NAVARRO, R.M.S; NAVARRO, F.M.S; TAMBOURGI, E.B. **Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel.** Revista Ciência & Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas – (UNICAMP), jul-dez., 2007. Disponível em: http://www.unicap.br/revistas/revista_e/artigo4.pdf. Acessado em: 08 fev. 2025.

NORONHA, F.P; CORAL, N.O; RIBEIRO, R.B; MARCHESINI, T; MORAIS, M.M. **Recuperação da lignina da casca de arroz da variedade *Oryza sativa* pelo método Soda.** XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação científica (UFSCar), São Carlos – SP, 2017.

NUNES, O.M; BORGES, G.R; WOHLENBERG, J; RODRIGUES, E.D; MATHIAS, L.R; LOPES, L. **Uso da casca de arroz como alternativa energética: um estudo de caso no município de Dom Pedrito – RS.** IGEPEC, Toledo. v. 21, n. 2, p. 42-62, 2017.

NNOLIM, N.E.; OKOH, A.I.; NWODO, U.U. **Proteolytic bacteria isolated from agro-waste dumpsites produced keratinolytic enzymes.** Biotechnology Reports, v. 27, p. 438, 2020.

OLIVEIRA, P.A. **Caracterizar a Biomassa é fundamental para valorizá-la.** Infobibos, 2013. Disponível em: http://www.infobibos.com/Artigos/2013_1/biomassa/index.htm. Acessado em: 16 dez. 2024.

OLIVEIRA, V. F. **Valorização de Resíduos da Indústria da Pasta e Papel – Compostagem e Aplicação do composto no Solo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Universidade do Algarve, 2009.

PAZ, E.C.S; PEDROZA, M.M; DE OLIVEIRA, L.R.A; PAZ, R.R. DE S. **Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia.** Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 6, n. 2, p. 318-345, 2017. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/rber/article/view/49041/32491>. Acessado em: 05 abril. 2025.

PAVIA, D.L; LAMPMAN, G.M; KRIZ, G.S; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia.** 4^a edição, Cengage Learning, 2010.

PILO-VELOSO, D. **Isolamento e análise estrutural de ligninas.** Química Nova, v. 16, p. 435-448, 1993.

PNRS, Plano Nacional de Resíduos Sólidos. **Política de resíduos sólidos é debatida na Câmara.** Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima, 05 jul. 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/noticias/politica-de-residuos-solidos-e-debatida-na-camara>. Acessado em: 04 set. 2024.

PRAKASH, H; PRAKRAM, S.C; THIYAM, G; SHARMA, AK. **Development of eco-friendly process for the production of bioethanol from banana peel using inhouse developed cocktail of thermo-alkali-stable depolymerizing enzymes.** Bioprocess and Biosystems Engineering, v. 41, n. 7, p. 1003-1016, 2018.

RODRIGUES, L.S; DA SILVA, I.J; HEINEMANN, M.B. **Gerenciamento de resíduos sólidos agrossilvipastoris e agroindustriais.** Cadernos Técnicos de Veterinária e Zootecnia da UFMG, n. 68, 2013.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. 1st ed. CRC Press: Madison, 2005.

SALIBA, E. DE O. S; RODRIGUEZ, N.M; DE MORAIS, S.A.L; PILÓ-VELOSO, D. **Ligninas – Métodos de Obtenção e Caracterização Química**. Ciência Rural, Santa Maria, v. 31, n.5, p. 917-928, 2001. ISSN 0103-8478.

SANTOS, M. **Autorizada construção de usina que converte casca de arroz em fonte de energia**. PETROSOLGAS. 29 nov. 2023. Disponível em: <https://petrosolgas.com.br/autorizada-construcao-de-usina-que-converte-casca-de-arroz-em-fonte-de-energia/>. Acessado em: 18 dez. 2024.

SANTOS, N.S; RODRIGUES, J.K.G.; MENDONÇA, A.M.G.D. **Efeito da adição de lignina kraft proveniente da madeira de eucalipto na reologia do CAP 50/70**. Revista Matéria, 2018. v. 23, n. 3. ISSN: 1517-7076. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0492>. Acessado em: 17 dez. 2024.

SOUSA, T. M. **Estudo da hidrólise enzimática no tratamento de biomassa lignocelulósica usada como matéria-prima para a produção de biocombustível**. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

SILVIO, V.J. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável**. Ed. Embrapa Agroenergia. Brasília, 2020. p. 26. Documento 31. ISSN: 2177-4439. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/publicacao/1126255/aproveitamento-de-residuos-agroindustriais-uma-abordagem-sustentavel>. Acessado em: 11 ago. 2024.

TAPPI. **Ash in woord, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. TAPPI Standart Test Methods, T211 om-02, 7, 2007.

TAPPI. **Lignin in Wood and Pulp.** TAPPI Standard Test Methods, T222 om-02, 1-7.

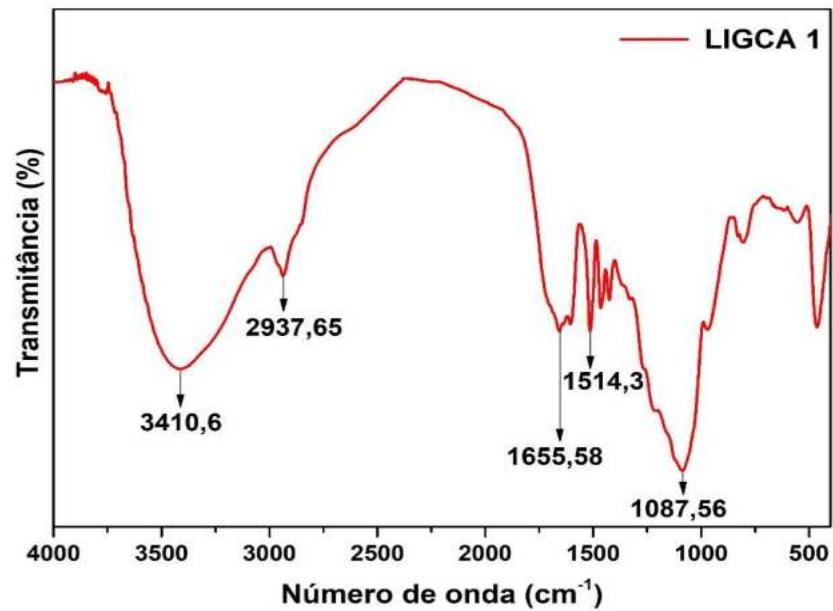
TRIBOT, A; AMER, G; ALIO, M.A; DE BAYNAST, H; DELATTRE, C; PONS, A; MATHIAS, J.D; CALLOIS, J.M; VIAL, C; MICHAUD, P; DUSSAP, C.G. **Lignina de madeira: Fornecimento, processos de extração e uso como material de base biológica.** Revista Europeia de Polímeros, v. 112, p. 228-240, 2019. ISSN: 0014-3057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>. Acessado em: 07 fev. 2025.

UGHEOKE, I.B & MAMAT, O. **Uma avaliação crítica e novas direções de pesquisa de métodos e propriedades de processamento de sílica de casca de arroz.** Revista Internacional de Ciência e Tecnologia Maejo, p. 430-488, set. 2012. ISSN: 19057873. Disponível em: <https://mijst.mju.ac.th/vol6/430-448.pdf>. Acessado em: 23 mar. 2025.

VERSI. Fibra de coco: Processos e aplicações. Versi tecnologia textil, 22 jun. 2021. Disponível em: <https://www.versitextil.com/post/fibra-de-coco-processos-e-aplica%C3%A7%C3%A3o%C3%A7%C3%B5es>. Acessado em: 18 dez. 2024.

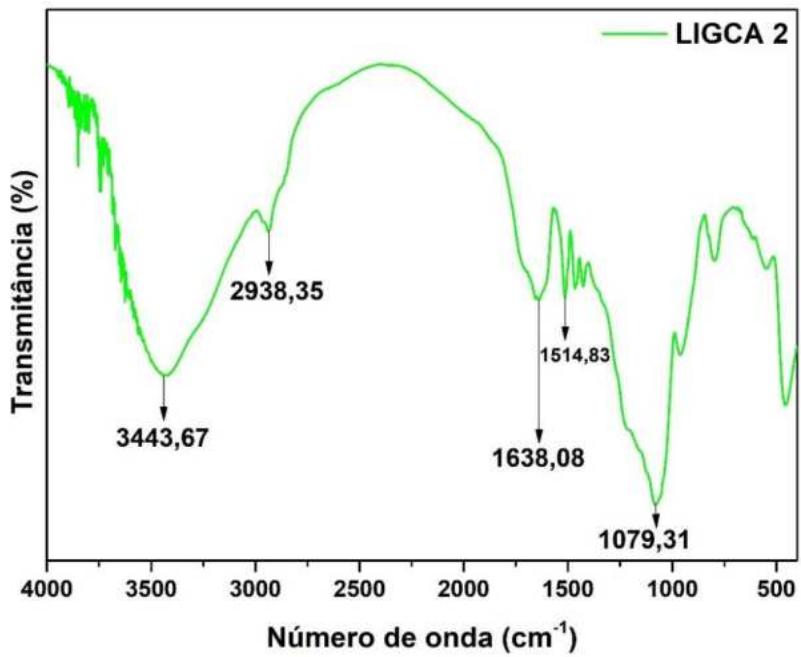
WAHBA, S; DARWISH, A.S; SHEHATA, I.H; ABD-ELHALEM, S.S. **Sugarcane bagasse lignin, and silica gel and magneto-silica as drug vehicles for development of innocuous methotrexate drug against rheumatoid arthritis disease in albino rats.** Materials Science and Engineering, v. 48, p. 599-610, 2015. ISSN: 0928-4931. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.054>. Acessado em: 17 dez. 2024.

ZHAO, X; CHENG, K; LIU, D. **Pré-tratamento organosolv de biomassa lignocelulósica para hidrólise enzimática**. Microbiologia aplicada e biotecnologia, v. 82, n. 5, p. 815-827, 01 abril. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>. Acessado em: 03 fev. 2025.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE FTIR DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS**Figura 24** – Espectro de FTIR da extração um de lignina extraída da casca de arroz.

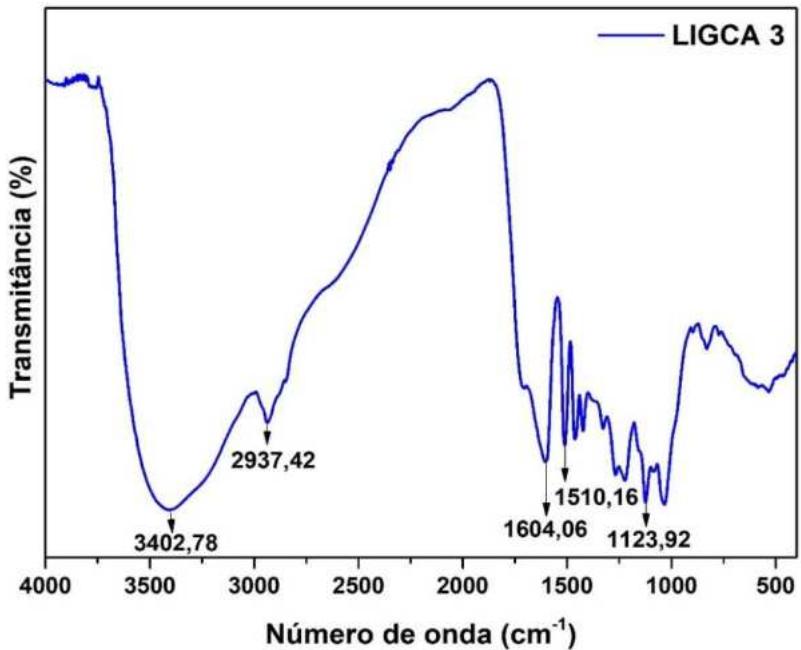
Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Espectro de FTIR da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.



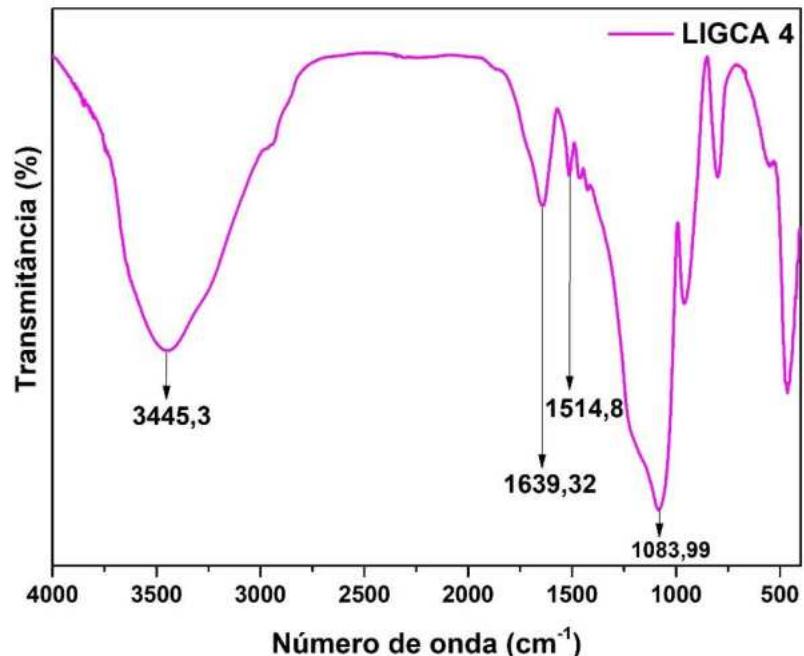
Fonte: Autoria própria.

Figura 26 – Espectro de FTIR da extração três de lignina da extraída casca de arroz.



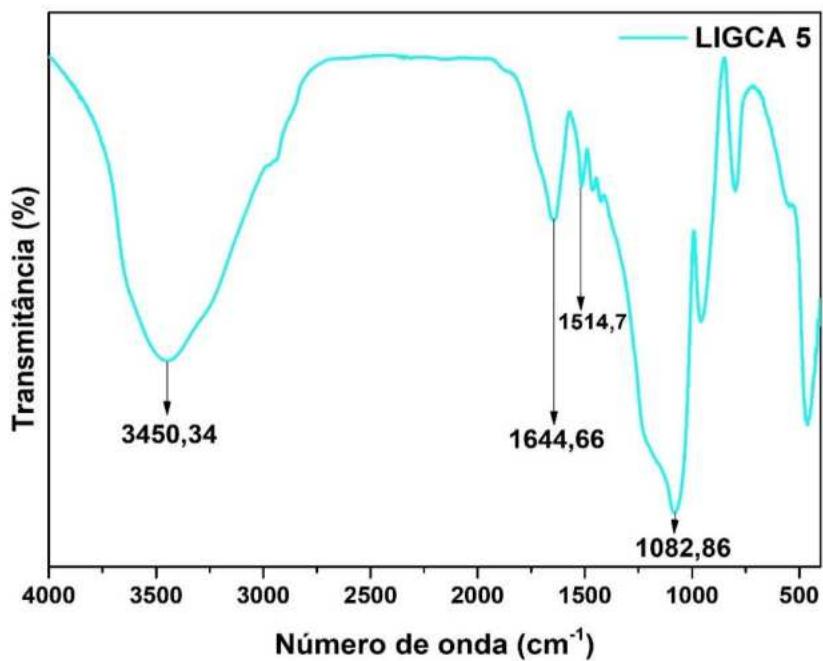
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Espectro de FTIR da extração quatro de lignina extraída da casca de arroz.



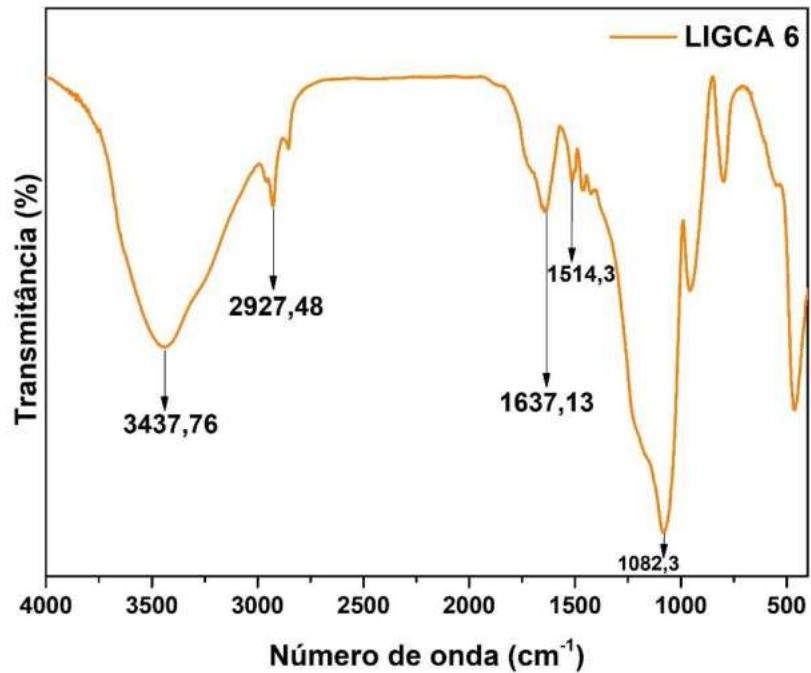
Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Espectro de FTIR da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.



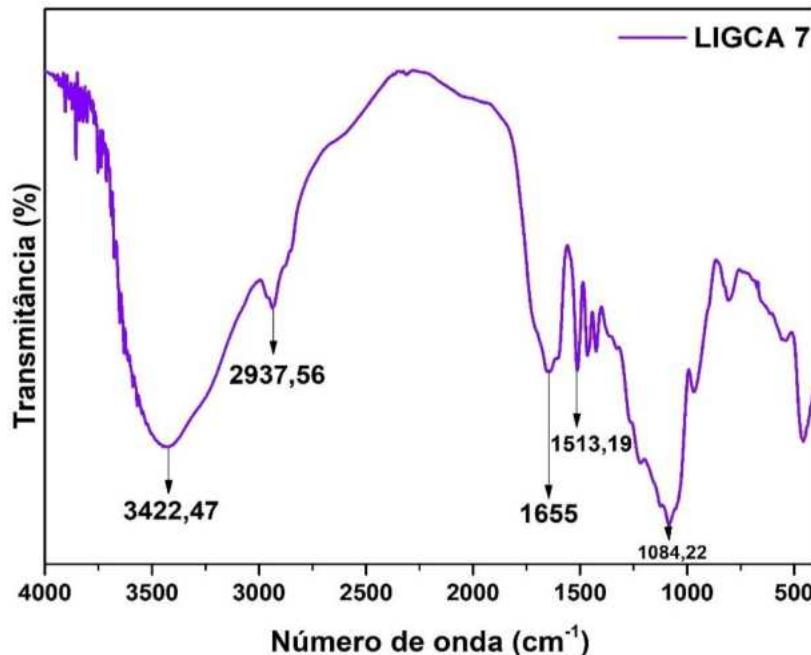
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Espectro de FTIR da extração seis de lignina extraída da casca de arroz.



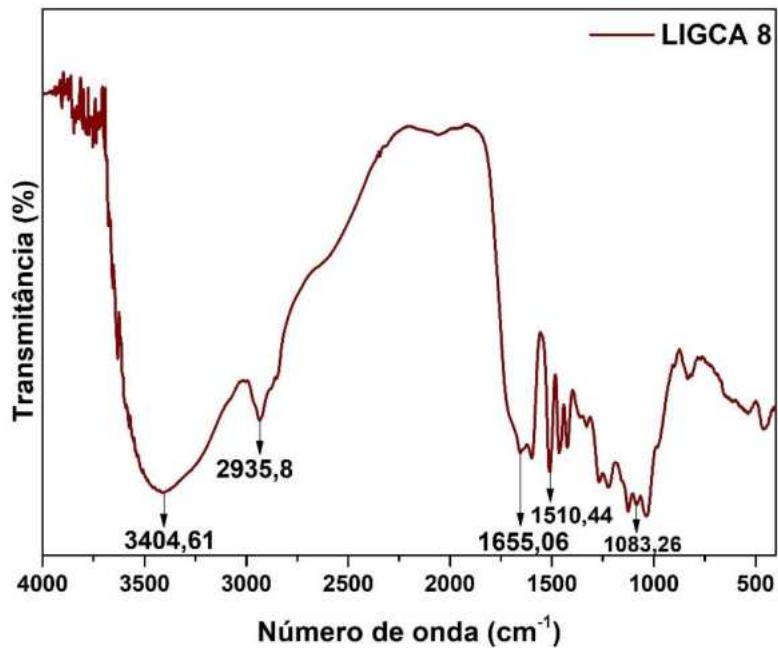
Fonte: Autoria própria.

Figura 30 – Espectro de FTIR da extração sete de lignina extraída da casca de arroz.



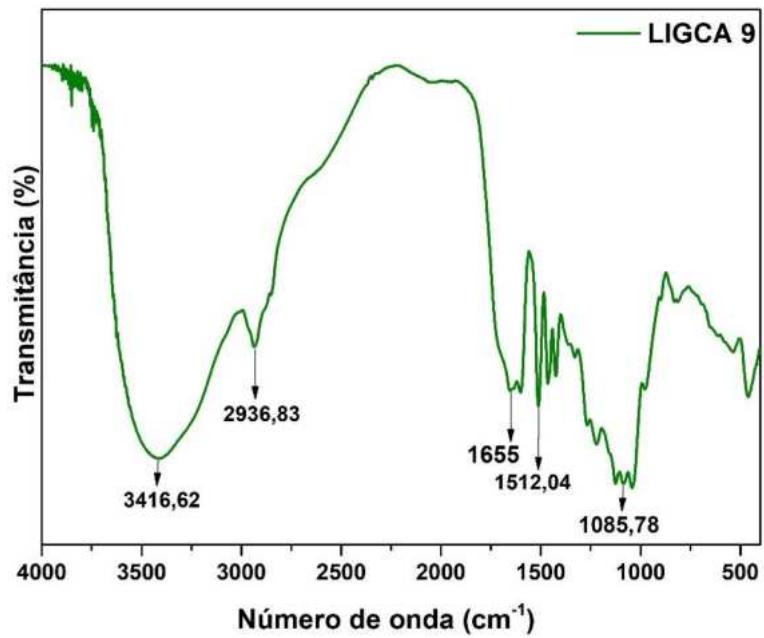
Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Espectro de FTIR da extração oito de lignina extraída da casca de arroz.



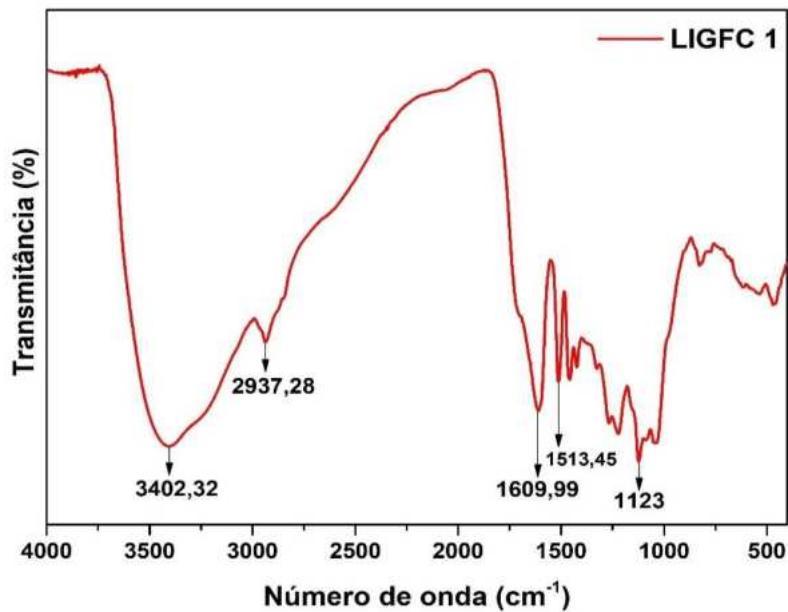
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – Espectro de FTIR da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.



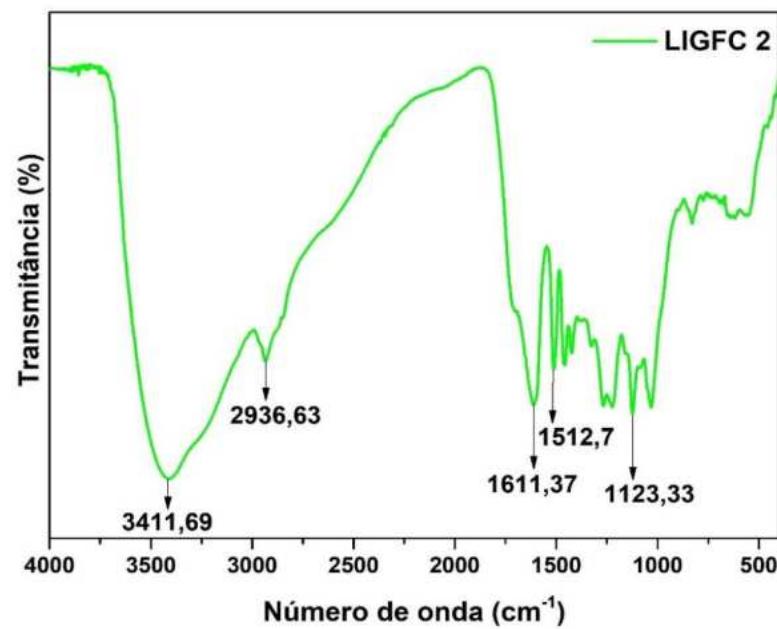
Fonte: Autoria própria.

Figura 33 – Espectro de FTIR da extração um de lignina extraída da fibra de coco.



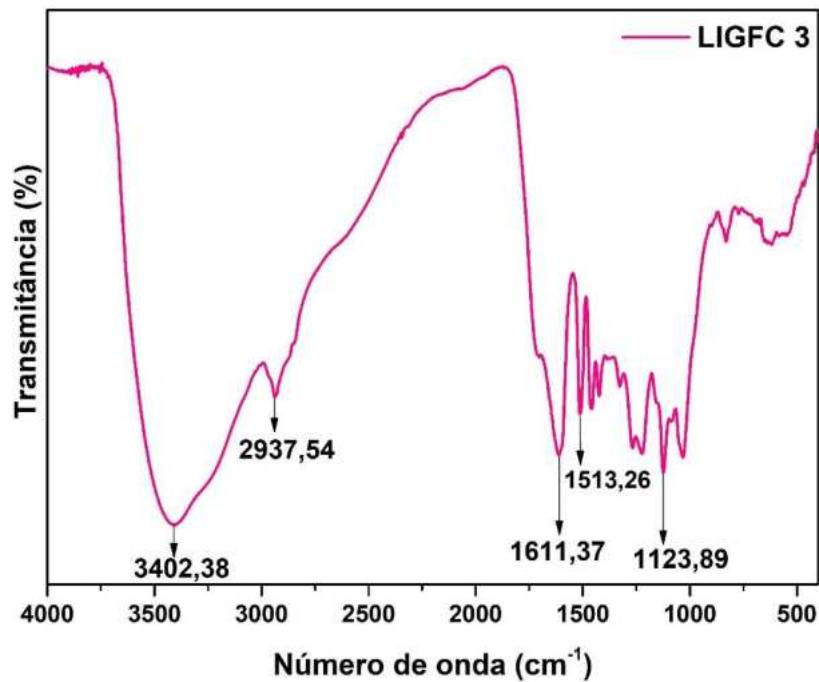
Fonte: Autoria própria.

Figura 34 – Espectro de FTIR da extração dois de lignina extraída da fibra de coco.



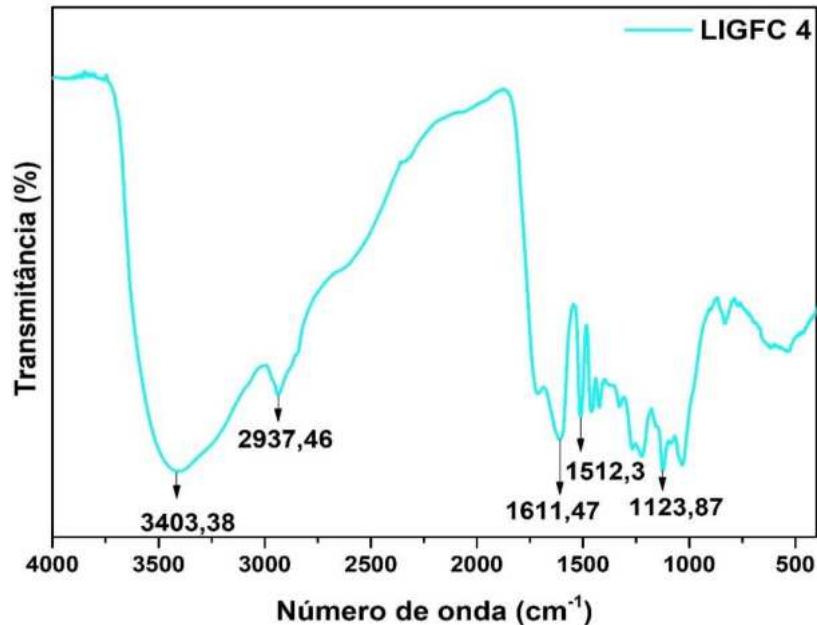
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Espectro de FTIR da extração três de lignina extraída da fibra de coco.



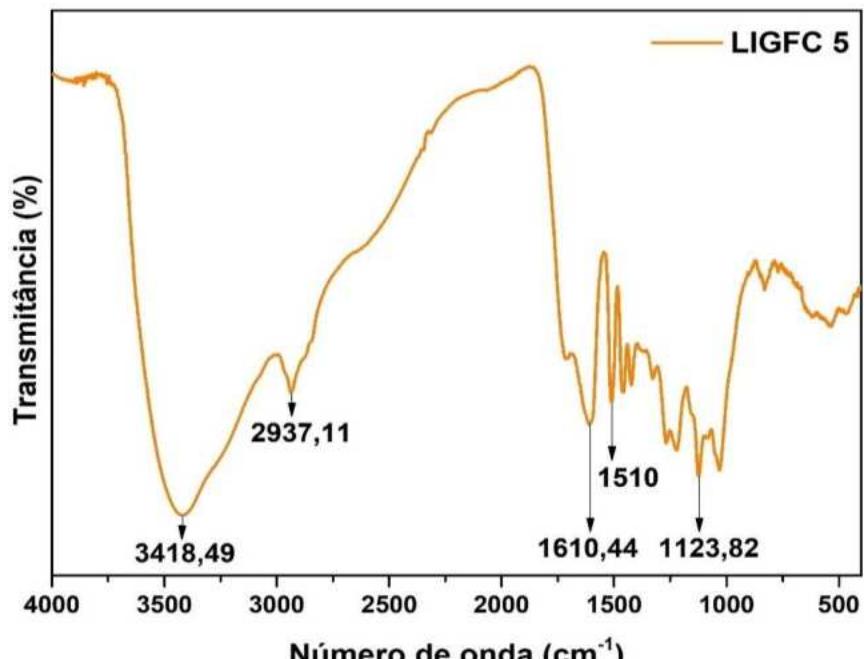
Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Espectro de FTIR da extração quatro de lignina extraída da fibra de coco.



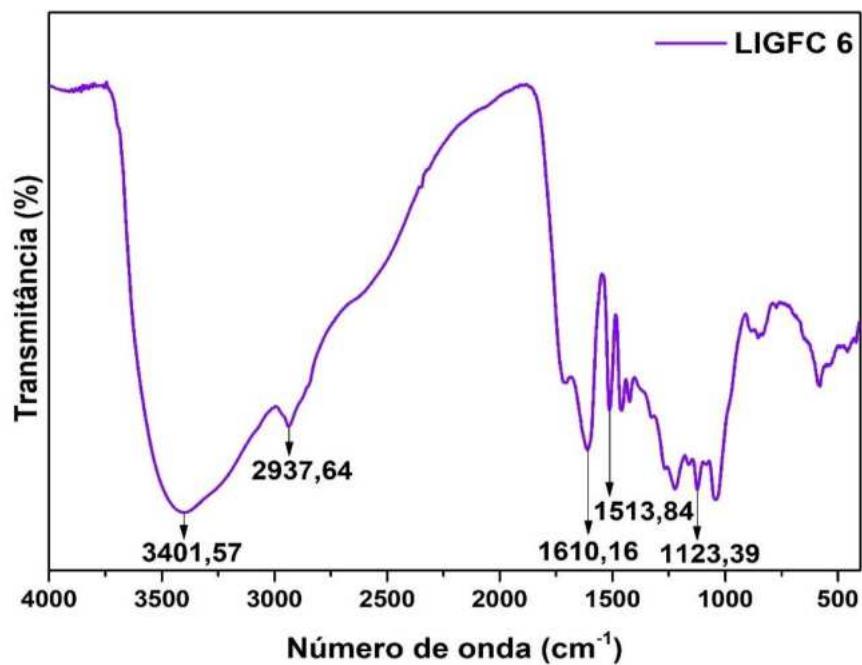
Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – Espectro de FTIR da extração cinco de lignina extraída da fibra de coco.



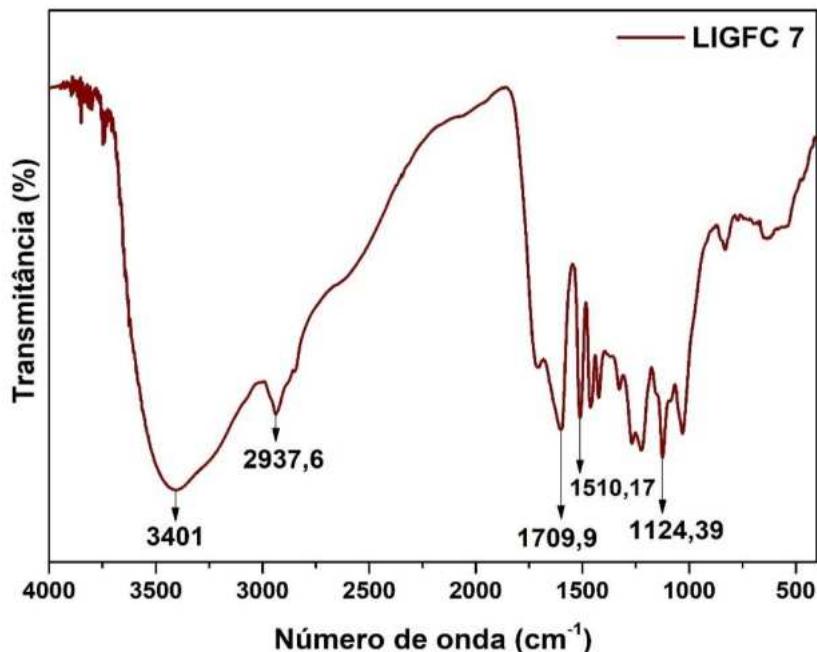
Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Espectro de FTIR da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.



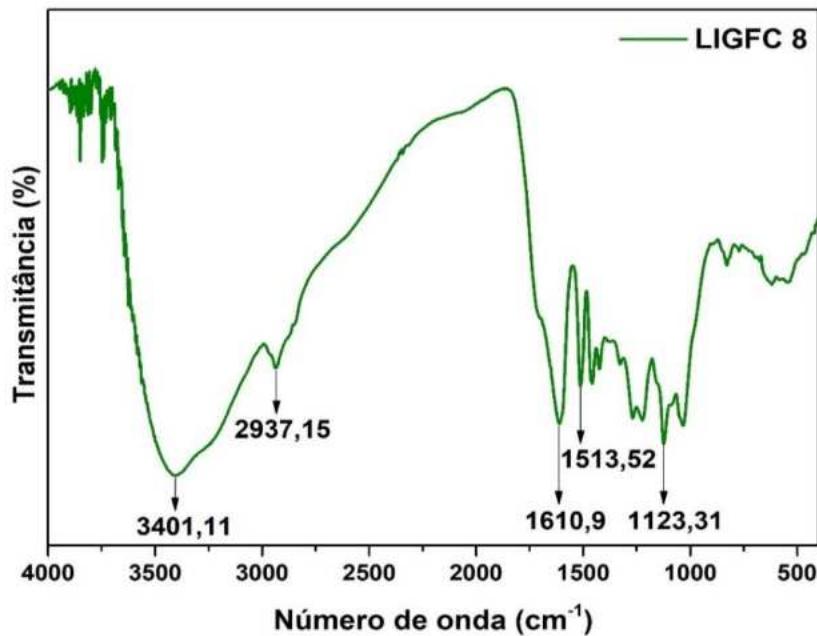
Fonte: Autoria própria.

Figura 39 – Espectro de FTIR da extração sete de lignina extraída da fibra de coco.



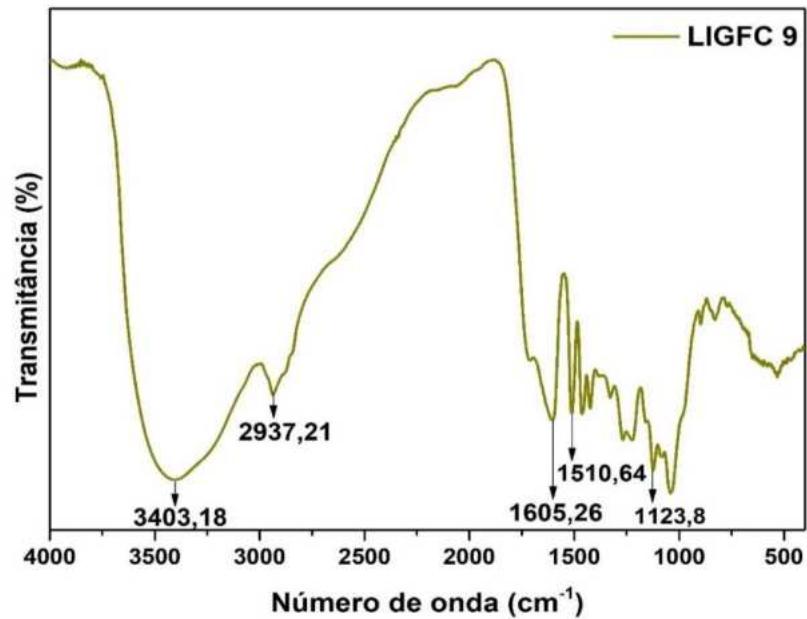
Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Espectro de FTIR da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.



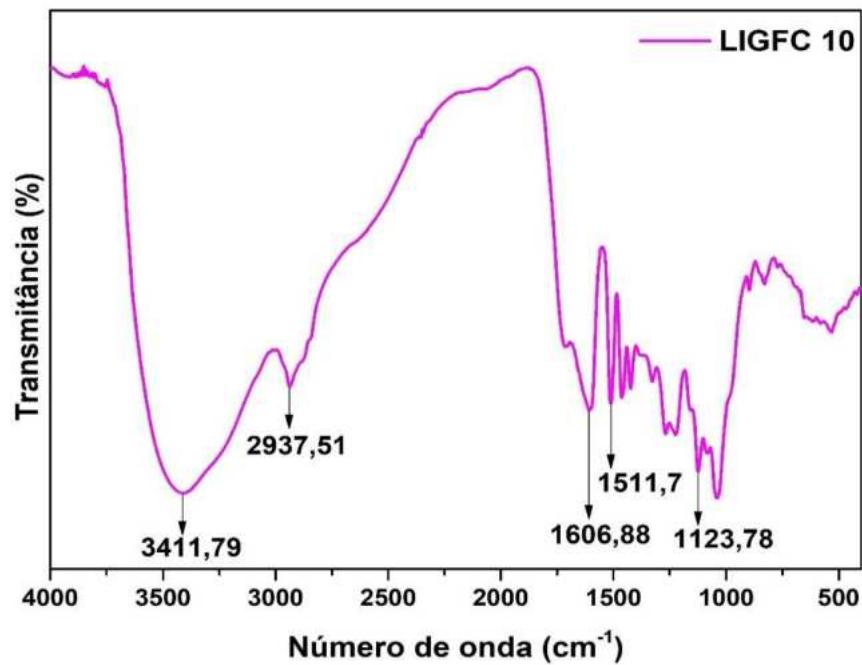
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Espectro de FTIR da extração nove de lignina extraída da fibra de coco.



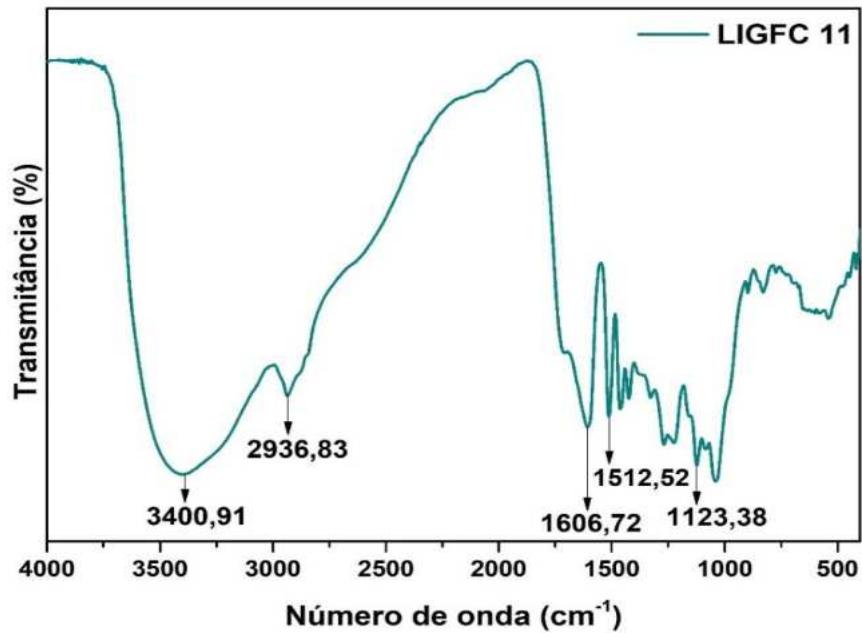
Fonte: Autoria própria.

Figura 42 – Espectro de FTIR da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.



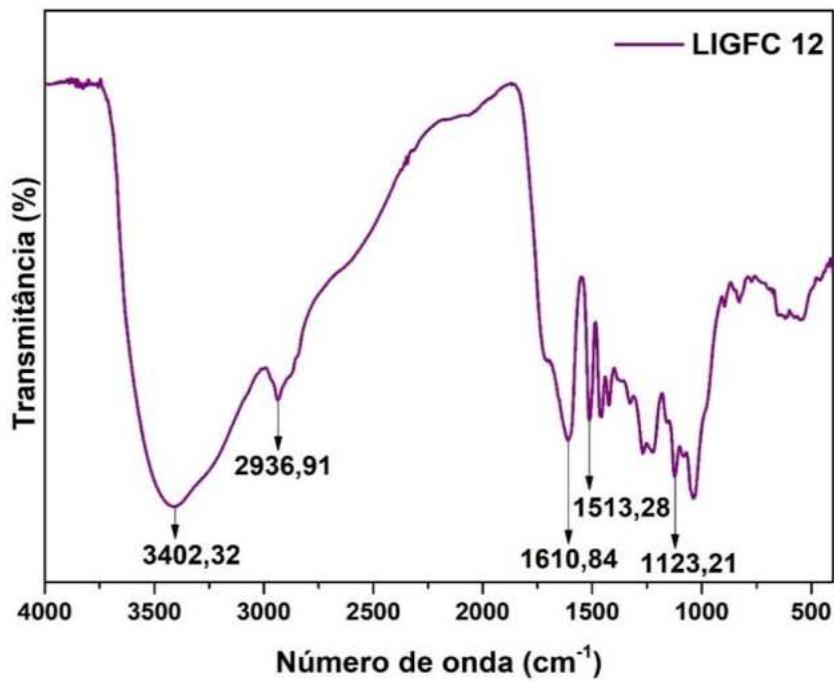
Fonte: Autoria própria.

Figura 43 – Espectro de FTIR da extração onze de lignina extraída da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

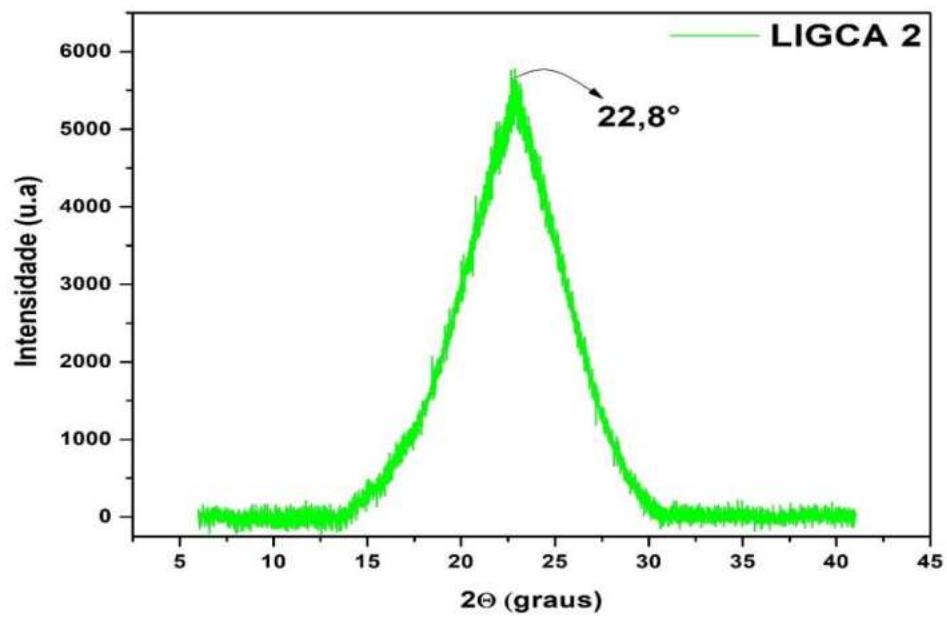
Figura 44 – Espectro de FTIR da extração doze de lignina extraída da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

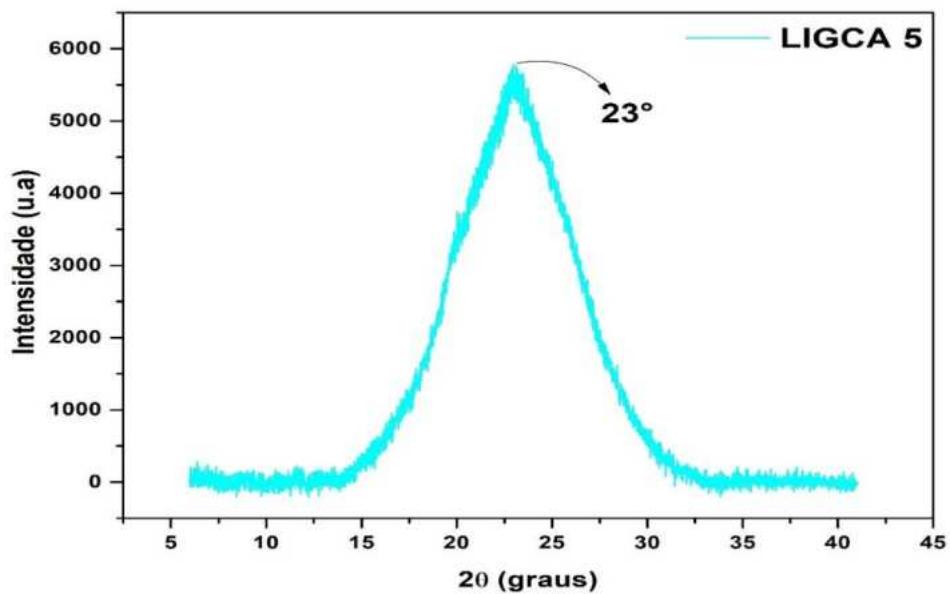
APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DE XRD DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS

Figura 45 – Difratograma de XRD da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.



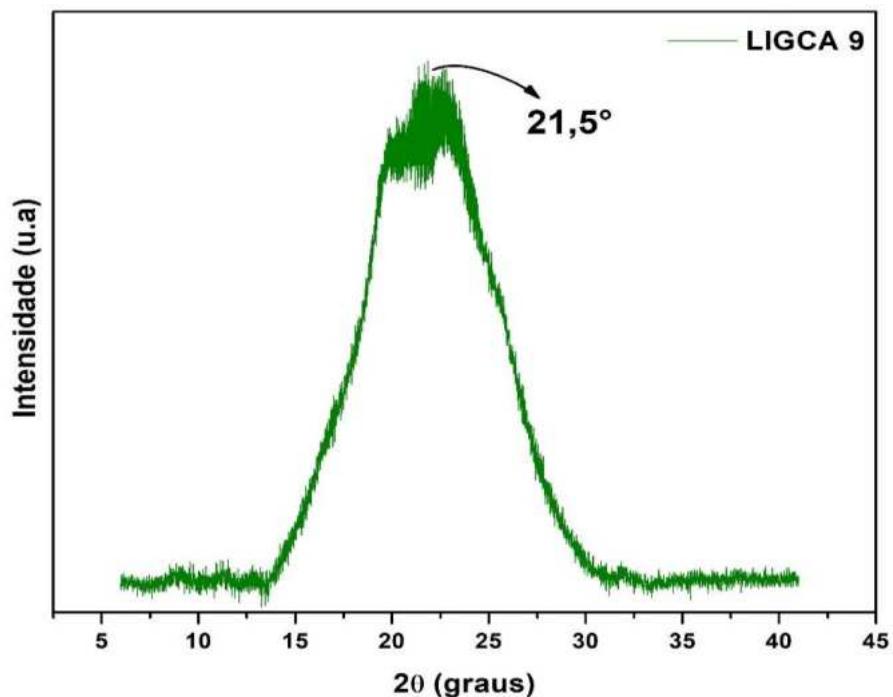
Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Difratograma de XRD da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.



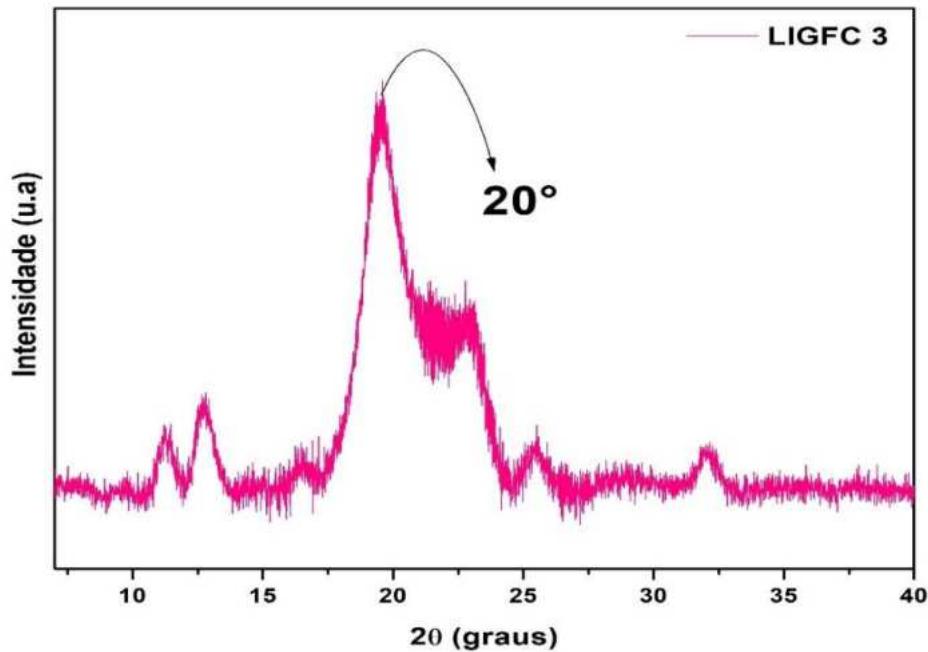
Fonte: Autoria própria.

Figura 47 – Difratograma de XRD da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.



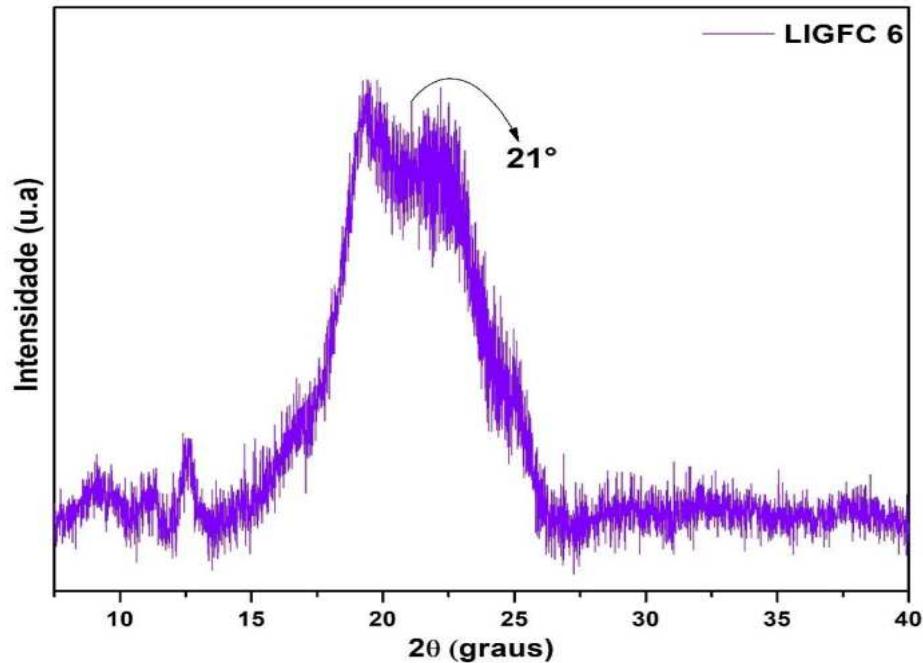
Fonte: Autoria própria.

Figura 48 – Difratograma de XRD da extração três de lignina extraída da fibra de coco.



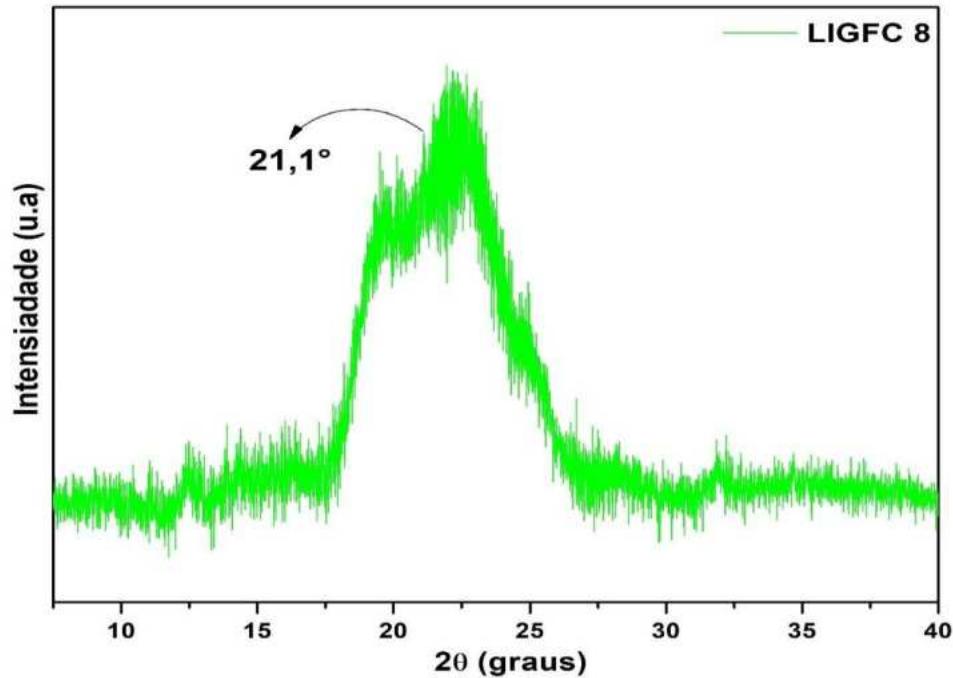
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 – Difratograma de XRD da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.



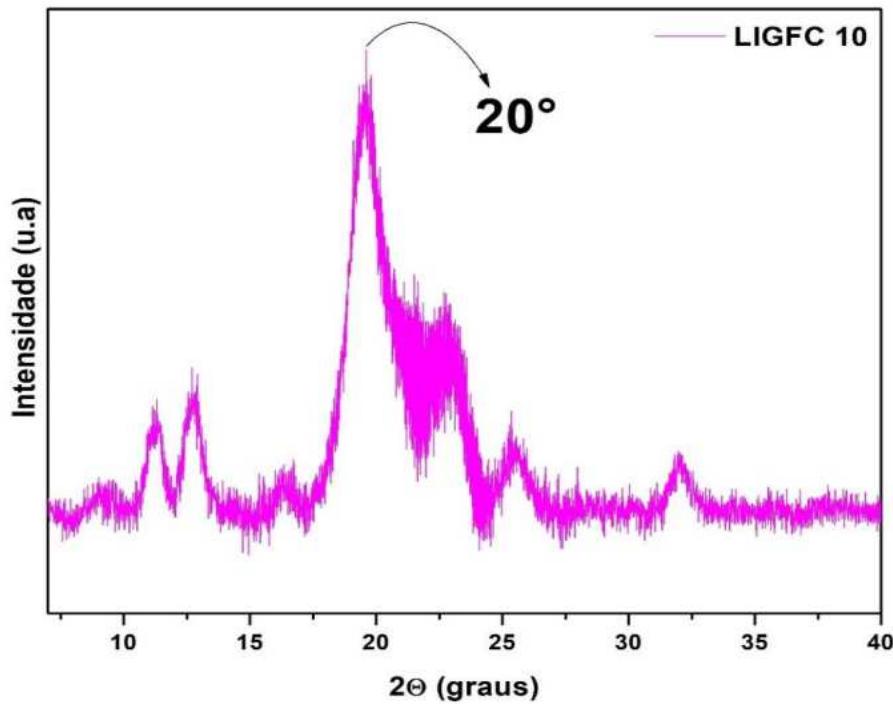
Fonte: Autoria própria

Figura 50 – Difratograma de XRD da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

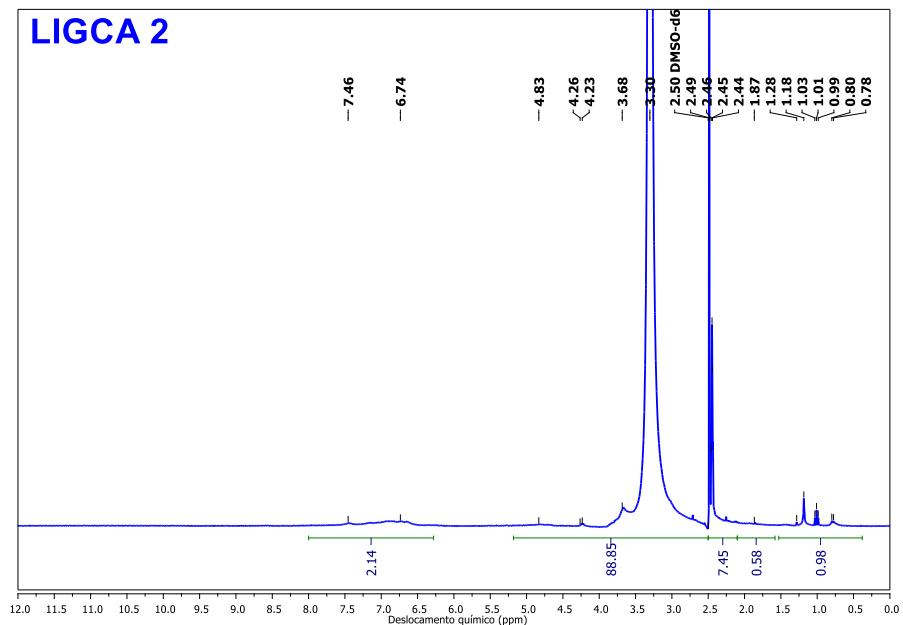
Figura 51 – Difratograma de XRD da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.



Fonte: Autoria própria.

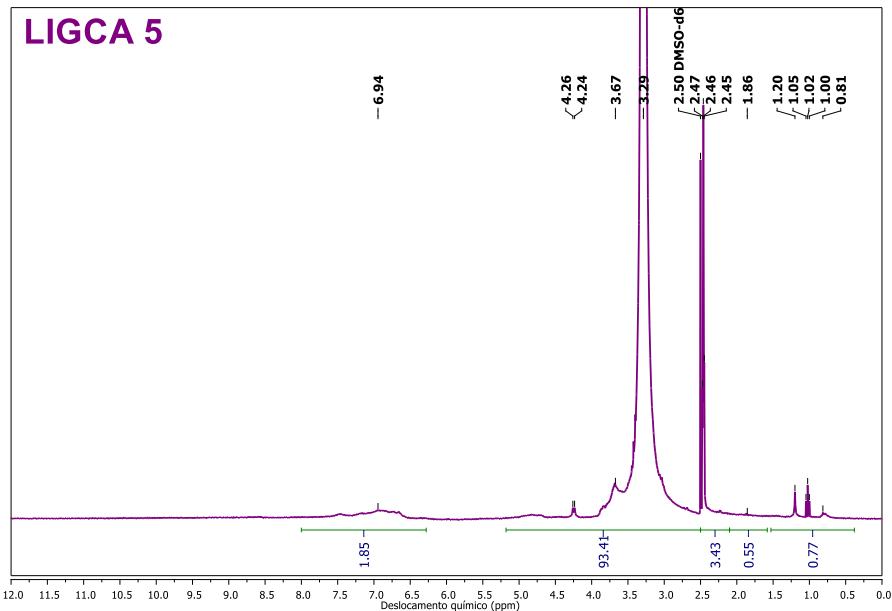
APÊNDICE C – ESPECTROS DE $^1\text{H-NMR}$ DE LIGNINA EXTRAÍDA DAS BIOMASSAS

Figura 52 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração dois de lignina extraída da casca de arroz.



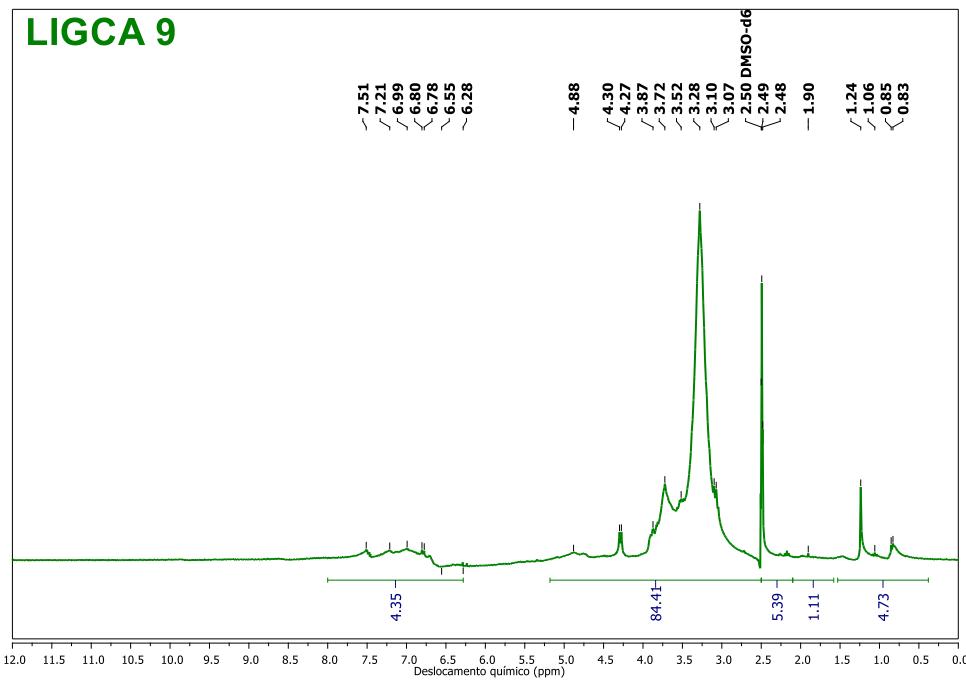
Fonte: Autoria própria.

Figura 53 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração cinco de lignina extraída da casca de arroz.



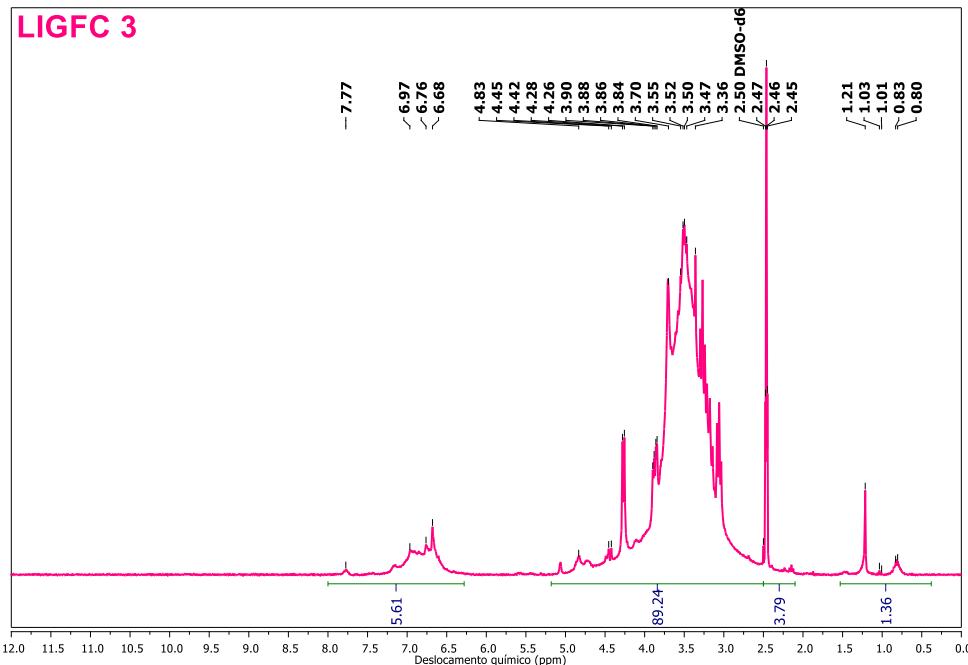
Fonte: Autoria própria.

Figura 54 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração nove de lignina extraída da casca de arroz.



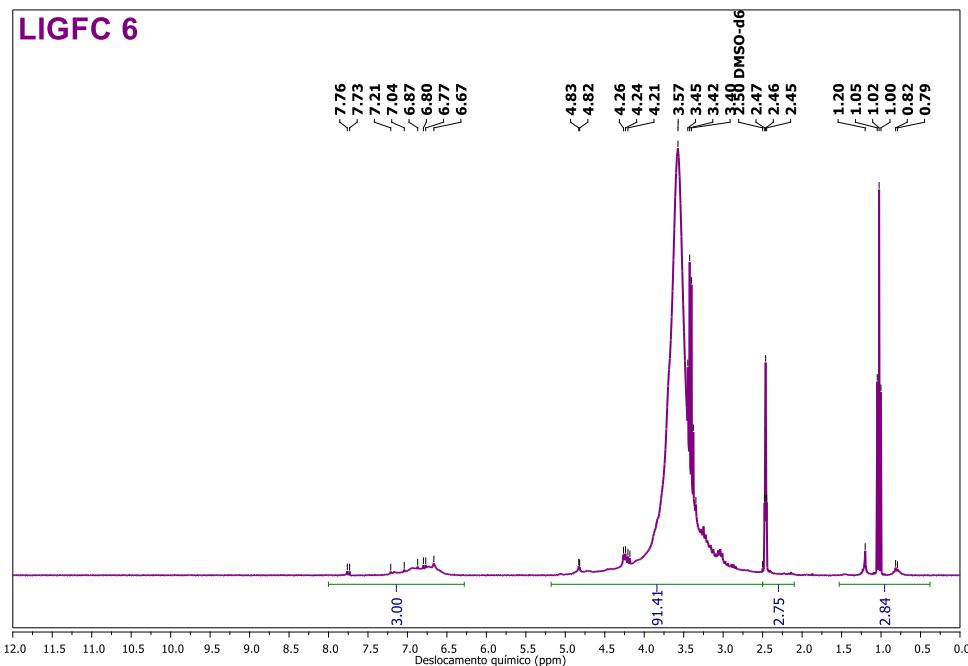
Fonte: Autoria própria.

Figura 55 – Espectro de $^1\text{H-NMR}$ da extração três de lignina extraída da fibra de coco.



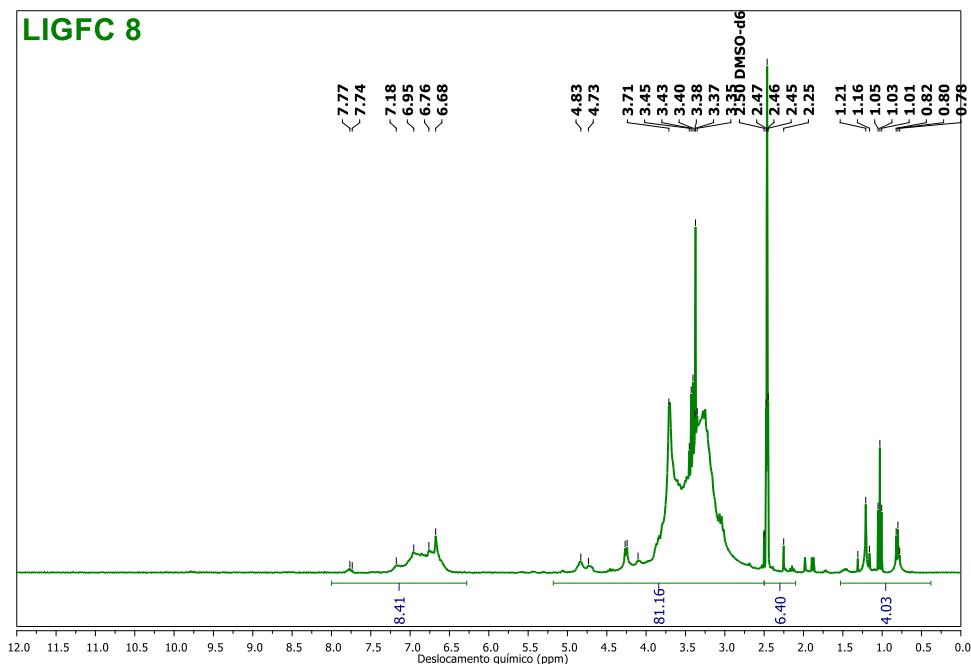
Fonte: Autoria própria.

Figura 56 – Espectro de ^1H -NMR da extração seis de lignina extraída da fibra de coco.



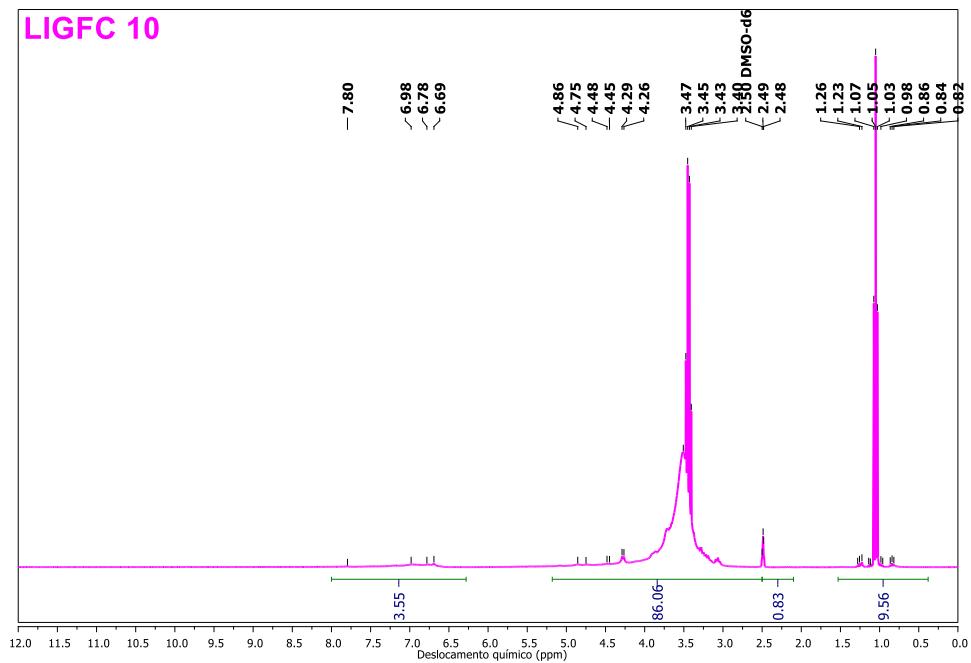
Fonte: Autoria própria.

Figura 57 – Espectro de ^1H -NMR da extração oito de lignina extraída da fibra de coco.

LIGFC 8

Fonte: Autoria própria.

Figura 58 – Espectro de ^1H -NMR da extração dez de lignina extraída da fibra de coco.

LIGFC 10

Fonte: Autoria própria.