



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da Costa

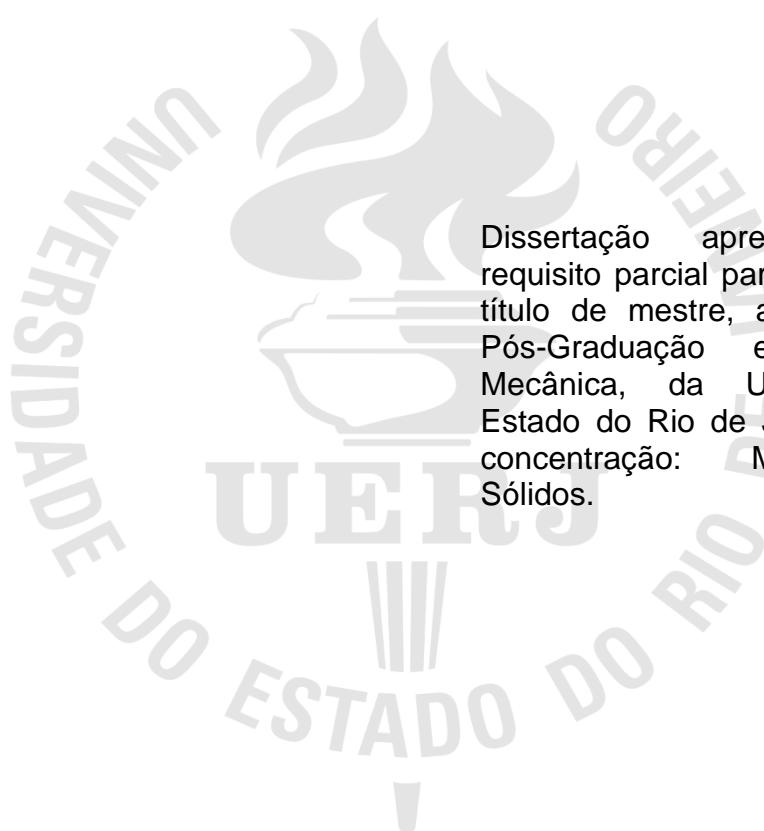
Estudo e caracterização de ligninas pirolisadas para obtenção de carbonos grafíticos

Rio de Janeiro

2018

Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da Costa

**Estudo e caracterização de ligninas pirolisadas para obtenção de carbonos
grafíticos**



Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. José Brant de Campos
Coorientador: Prof. Dr. José Carlos Netto-Ferreira

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

C837 Costa, Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da.
Estudo e caracterização de ligninas pirolisadas para obtenção
de carbonos gráficos / Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da
Costa. – 2018.
89f.

Orientador: José Brant de Campos.
Coorientador: José Carlos Netto-Ferreira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Lignina - Teses. 3.
Carbono - Teses. 4. Calor - Teses. 5. Termoquímica - Teses. I.
Campos, José Brant de. II. Netto-Ferreira, José Carlos. III.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de
Engenharia. IV. Título.

CDU 544.3.032.4

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da Costa

**Estudo e caracterização de ligninas pirolisadas para obtenção de carbonos
grafíticos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos Sólidos.

Aprovado em 28 de setembro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Brant de Campos (Orientador)
Faculdade de Engenharia Mecânica – UERJ

Prof. Dr. José Carlos Netto-Ferreira (Coorientador)
Departamento de Química – UFRRJ

Prof.^a Dra. Suzana Bottega Peripolli
Faculdade de Engenharia Mecânica – UERJ

Prof.^a Dra. Cecília Vilani
Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-RJ

Prof.^o Dr. Juan Lucas Nachez
Instituto de Física – UFF

Rio de Janeiro

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me capacitado e me ajudado nos momentos mais difíceis de toda a minha caminhada, principalmente durante o andamento desse projeto. Ao seu filho Jesus Cristo por estar ao meu lado sempre me acolhendo em cada oração que a ele foi feita, sempre estando presente quando ninguém mais podia estar.

Aos meus pais Sérgio Roberto Itajahy Pinto da Costa e Marli Soares Itajahy Pinto da Costa por cada lição aprendida, pelo amor incondicional e por toda a paciência nos momentos em que me encontrava perdido. Aos meus irmãos Sérgio Alexandre Soares Itajahy Pinto da Costa, Sérgio Eduardo Soares Itajahy Pinto da Costa e Sérgio Roberto Soares Itajahy Pinto da Costa por toda a compreensão e por ajudas sem as quais não conseguiria a paz para tornar mais esse sonho possível. À minha cunhada Denise Freitas Almeida Mulin Itajahy, ao meu sobrinho Gabriel Moulin Itajahy Pinto da Costa tão importantes não apenas nesse trabalho, mas na formação do meu caráter. A todos esses um enorme reconhecimento, pois sem vocês não existiriam trabalhos, vitórias ou sorrisos durante meus projetos.

Ao Centro de Inovação SESI em Higiene Ocupacional e ao Instituto SENAI de Inovação em Química Verde (ISI) pela parceria firmada que resultou neste trabalho, por todo o suporte técnico e instrumental que me foram oferecidos, em particular ao Antônio Augusto Fidalgo e ao Sérgio Noboru Kuriyama pela confiança, pelos bate-papos e seminários realizados.

Aos técnicos do Instituto SENAI de Tecnologia (IST) Wesley Costa da Silva, Savério Martins Correa e principalmente ao Thiago Silva Viana pelo acolhimento e por todo o auxílio na confecção deste trabalho, bem como na coleta de dados e realização de ensaios sem os quais não conseguiria escrever este documento.

Ao professor orientador José Brant de Campos por todo o direcionamento na pesquisa e conselhos fundamentais para meu desenvolvimento pessoal e intelectual. Agradeço da mesma forma ao professor José Carlos Netto-Ferreira sempre disposto a ajudar e balizar a pesquisa para que estivesse sempre dentro dos trilhos e à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), pelo bagaço de cana-de-açúcar que se tornou a matéria prima desse trabalho.

À professora Cecília Vilani por sua contribuição na pesquisa e suporte técnico em muitas áreas deste trabalho, como também ao professor Juan Lucas Nachez e ao laboratório de caracterização de materiais (LCM) da Universidade Federal Fluminense (UFF) por seu auxílio fundamental na pesquisa com análises de caracterização das amostras e por diálogos instrutivos ao projeto.

À professora Suzana Bottega Peripolli e ao Instituto SENAI de Tecnologia Solda pela contribuição nos ensaios de caracterização e em questões relacionadas ao projeto de forma geral.

Ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) por ensaios de caracterização lá realizados e ao pós-doutorando Vitor Santos Ramos por sua disponibilidade na obtenção dos dados e em questões levantadas para o auxílio da pesquisa.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) por ensaios realizados em suas dependências.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT) da UFRJ por sua disponibilidade em realizar ensaios de caracterização de superfícies.

Ao aluno de doutorado Felipe Souto da Silva por suas dicas fundamentais na extração da lignina, por sua paciência nas explicações e por uma amostra de lignina extraída. Ao meu grande amigo Vitor Manoel de Araújo Silva por ter me aconselhado na elaboração da parte escrita, conselhos fundamentais.

Muitíssimo obrigado a todos vocês por fazerem parte da construção desse trabalho, da minha vida, dos meus sonhos e planos, dos meus conhecimentos e, principalmente, do meu caráter. Sem cada um de vocês não haveria sabor em cada passo dado na direção certa. Obrigado!

Um trabalho te dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.

Stephen Hawking

RESUMO

COSTA, Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da. *Estudo e caracterização de ligninas pirolisadas para a obtenção de carbonos grafíticos*. 2018. 89f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A partir de uma demanda da indústria para a melhoria da qualidade laboral, instituições de ensino e de pesquisas se uniram para estudar e caracterizar carbonos grafíticos sintetizados pelo processo de pirólise, usando ligninas como matérias primas, devido à estrutura fenólica coplanar, para utilização como filtros de compostos orgânicos voláteis. Utilizaram-se neste trabalho três amostras em pó de lignina: uma comercial da empresa SIGMA-ALDRICH, com baixo teor de sulfonato, extraída pelo método Kraft e outras duas amostras extraídas do bagaço da cana-de-açúcar pelo método Soda, sendo uma fornecida pelo LADEBIO e outra extraída no Instituto SENAI de Inovação em Química Verde (ISI). Todas as amostras foram caracterizadas antes do início das pirólises, para comparação do efeito térmico nas amostras. Para a obtenção dos carbonos grafíticos todas as amostras foram pirolisadas em duas temperaturas, 400°C e 800°C, com uma taxa de aquecimento fixada em 5°C/min, usando-se um forno convencional, com controlador de temperatura e o resfriamento após pirólise sendo feito ao ar. As temperaturas foram escolhidas após análises térmicas TGA, DTG e DSC realizadas nas amostras como recebidas. As mesmas análises térmicas apresentaram uma perda de massa significativa relacionada à eliminação de compostos com baixo peso molecular e mais voláteis, assim como a quebra de ligações dos compostos e grafitização do material. Esses resultados foram corroborados por análises de espectroscopia na região de comprimento de onda do infravermelho que apresentou uma menor absorção no material pirolisado se comparada com a amostra inicial, o que indica uma perda de grupos funcionais, e por espectroscopia Raman, que apresentou picos característicos de materiais grafíticos amorfos. Mudanças na morfologia das amostras após as pirólises foram determinadas utilizando-se a técnica MEV-FEG. O ensaio de MEV-EDS utilizado para a análise semi-quantitativa dos elementos químicos mostrou a presença de enxofre apenas na amostra comercial e não foram observados contaminantes nas amostras. As pirólises alteraram as estruturas das amostras, transformando-as em carbonos grafíticos.

Palavras chave: Ligninas; Pirólises; Carbonos grafíticos; Caracterizações.

ABSTRACT

COSTA, Sérgio Leandro Soares Itajahy Pinto da. *Study and characterization of pyrolysed lignins to obtain graphite carbons*. 2018. 89f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

From an industry demand for the improvement of the quality of work, teaching and research institutions came together to study and characterize graphite carbons synthesized by the pyrolysis process, using lignins as raw materials, due to the coplanar phenolic structure, for use as filters of volatile organic compounds. Three samples of lignin powder were used: a commercial of the company SIGMA-ALDRICH, with a low sulfonate content, extracted by the Kraft method and two other samples extracted from the bagasse of the sugar cane by the Soda method, by LADEBIO and another one extracted at the SENAI Institute of Innovation in Green Chemistry (ISI). All samples were characterized before pyrolysis was started to compare the thermal effect in the samples. To obtain the graphite carbons all samples were pyrolyzed at two temperatures, 400 ° C and 800 ° C, with a heating rate set at 5 ° C / min, using a conventional oven with temperature controller and cooling after pyrolysis being done in the air. The temperatures were chosen after TGA, DTG and DSC thermal analyzes performed on samples as received. The same thermal analyzes showed a significant loss of mass related to the elimination of compounds with low molecular weight and more volatile, as well as the breakdown of compounds bonds and graphitization of the material. These results were corroborated by spectroscopy analyzes in the infrared wavelength region that presented a lower absorption in the pyrolyzed material when compared to the initial sample indicating a loss of functional groups and by Raman spectroscopy that showed characteristic peaks of amorphous graphitic materials. Changes in the morphology of the samples after the pyrolysis were determined using the MEV-FEG technique. The MEV-EDS test used for the semi-quantitative analysis of the chemical elements showed the presence of sulfur only in the commercial sample and no contaminants were observed in the samples. Pyrolysis altered the structures of the samples, transforming them into graphite carbons.

Keywords: Lignins; Pyrolysis; Graphite carbons; Characterizations.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4CL	Hidroxicinamato CoA-ligase
C3H	4-hidroxicinamato de 3-hidroxilase
C5H	Coniferaldeído-5-hidroxilase
C4H	Cinamato de 4-hidroxilase
CAD	Álcool hidroxicinamílico desidrogenase
COMT	S-adenosil-metionina: Caffeate / 5-hidroxiferulado -O- metiltransferase
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
ISI	Instituto SENAI de inovação
EDS	<i>Energy Dispersion Spectroscopy</i>
FAL	Fenilalanina-amônia-liase
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
G	Guaiacila
H	<i>p</i> -hidroxifenila
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IST	Instituto SENAI de Tecnologia Solda
L	Lúmen
LADEBIO	Laboratório de desenvolvimento de bioprocessos
LCM	Laboratório de Caracterização de materiais
LM	Lamela média
LPD	Lignocelulose parcialmente deslignificada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
Na ₂ S	Sulfeto de sódio
NANOFAB	Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais
FEG	<i>Field Emission Gun</i>

P	Parede primária
S	Siringila
S1	Parede secundária externa
S2	Parede secundária média
S3	Parede secundária interna
UFF	Universidade Federal Fluminense
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
WD	<i>Work Distance</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de lignina apresentada por Freudenberg	18
Figura 2 – Representação de uma célula vegetal	19
Figura 3 – Precursores primários das ligninas	20
Figura 4 – Principais monolignóis presentes na lignina.....	21
Figura 5 – Monolignóis encontrados como grupos terminais ou específicos	21
Figura 6 – Sistema de numeração em unidades de fenilpropanóides.....	22
Figura 7 – Principais ligações entre as unidades da lignina	23
Figura 8 – Outras ligações entre as unidades de fenilpropanóides da lignina	23
Figura 9 – Rota de biossíntese da lignina	25
Figura 10 – Monolignóis estabilizados por ressonância	25
Figura 11 – Reação de formação do álcali de lignina.....	27
Figura 12 – Formação da lignina Kraft	28
Figura 13 – Principais reações que levam à formação de lignina sódica	29
Figura 14 – Mecanismo de clivagem em ligações aril éter em meio alcalino	29
Figura 15 – Esquema simplificado da estrutura do licor negro.....	30
Figura 16 – Bagaço de cana-de-açúcar cedido pela UFRRJ	35
Figura 17 – Solução composta de material lignocelulósico e H ₂ SO ₄ diluído.....	35
Figura 18 – Material lignocelulósico ácido.....	36
Figura 19 – Filtração da lignocelulose ácida para a retirada do hidrolisado.....	36
Figura 20 – Lignocelulose ácida após filtrações e secagem	37
Figura 21 – Solução contendo lignina em suspensão	38
Figura 22 – Lixiviado alcalino contendo a lignina	38
Figura 23 – Coloração do lixiviado alcalino à medida que o pH diminui.....	39
Figura 24 – Indicadores de pH usados na acidificação do lixiviado alcalino	40
Figura 25 – Lignina precipitada após o período de decantação	40
Figura 26 – Filtração a vácuo da lignina precipitada	41
Figura 27 – Lignina depois de seca.....	41
Figura 28 – TGA, DTA e DSC da amostra LSE em atmosfera de nitrogênio	46
Figura 29 – TGA, DTA e DSC da amostra LSE em atmosfera de ar sintético	47
Figura 30 – TGA, DTA e DSC da amostra LSS em atmosfera de nitrogênio	47
Figura 31 – TGA, DTA e DSC da amostra LSS em atmosfera de ar sintético	48

Figura 32 – TGA, DTA e DSC da amostra LSSE em atmosfera de nitrogênio.....	48
Figura 33 – TGA, DTA e DSC da amostra LSSE em atmosfera de ar sintético	49
Figura 34 – Espectro de FTIR da amostra LSE como recebida	51
Figura 35 – Espectro de FTIR da amostra LSE pirolisada a 400°C	51
Figura 36 – Espectro de FTIR da amostra LSE pirolisada a 800°C	51
Figura 37 – Espectro de FTIR da amostra LSS como recebida	52
Figura 38 – Espectro de FTIR da amostra LSS pirolisada a 400°C	52
Figura 39 – Espectro de FTIR da amostra LSS pirolisada a 800°C	52
Figura 40 – Espectro de FTIR da amostra LSSE como extraída.....	53
Figura 41 – Espectro de FTIR da amostra LSSE pirolisada a 400°C.....	53
Figura 42 – Espectro de FTIR da amostra LSSE pirolisada a 800°C	53
Figura 43 – Espectros de FTIR das ligninas não pirolisadas agrupados.....	54
Figura 44 – Espectro Raman da LSE não pirolisada.....	55
Figura 45 – Espectro Raman da LSE pirolisada a 400°C.....	56
Figura 46 – Espectro Raman da LSE pirolisada a 800°C.....	56
Figura 47 – Espectro Raman da LSS não pirolisada.....	56
Figura 48 – Espectro Raman da LSS pirolisada a 400°C.....	57
Figura 49 – Espectro Raman da LSS pirolisada a 800°C.....	57
Figura 50 – Espectro Raman da LSSE não pirolisada	57
Figura 51 – Espectro Raman da LSSE pirolisada a 400°C	58
Figura 52 – Espectro Raman da LSSE pirolisada 800°C	58
Figura 53 – Imagens da amostra LSE não pirolisada.....	59
Figura 54 – Imagens da amostra LSE pirolisada a 400°C.....	61
Figura 55 – Imagens da amostra LSE pirolisada a 800°C.....	62
Figura 56 – Imagens da amostra LSS não pirolisada.....	64
Figura 57 – Imagens da amostra LSS pirolisada a 400°C.....	65
Figura 58 – Imagens da amostra LSS pirolisada a 800°C.....	67
Figura 59 – Imagens da amostra LSSE não pirolisada.	69
Figura 60 – Imagens da amostra LSSE pirolisada a 400°C	70
Figura 61 – Imagens da amostra LSSE pirolisada a 800°C	72
Figura 62 – Região para EDS da amostra LSE não pirolisada.....	75
Figura 63 – Região para EDS da amostra LSE pirolisada a 400°C.....	76
Figura 64 – Região para EDS da amostra LSE pirolisada a 800°C.....	77
Figura 65 – Região para EDS da amostra LSS não pirolisada.....	78

Figura 66 – Região para EDS da amostra LSS pirolisada a 400°C.....	79
Figura 67 – Região para EDS da amostra LSS pirolisada a 800°	80
Figura 68 – Região para EDS da amostra LSSE não pirolisada	81
Figura 69 – Região para EDS da amostra LSSE pirolisada a 400°	82
Figura 70 – Região para EDS da amostra LSSE pirolisada a 800°C	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas iniciais do bagaço como recebido	45
Tabela 2 – Massas iniciais do bagaço após estufa para retirada da umidade	45
Tabela 3 – Teor de umidade calculado para cada amostra	45
Tabela 4 – Tabela apresentando a reprodutibilidade das pirólises	50
Tabela 5 – Análise da amostra LSE não pirolisada.....	75
Tabela 6 – Análise EDS da amostra LSE pirolisada a 400°C	76
Tabela 7 – Análise EDS da amostra LSE pirolisada a 800°C	77
Tabela 8 – Análise EDS da amostra LSS não pirolisada	78
Tabela 9 – Análise EDS da amostra LSS pirolisada a 400°C	79
Tabela 10 – Análise EDS da amostra LSS pirolisada a 800°C	80
Tabela 11 – Análise EDS da amostra LSSE não pirolisada	81
Tabela 12 – Análise EDS da amostra LSSE pirolisada a 400°C	82
Tabela 13 – Análise EDS da amostra LSSE pirolisada a 800°C	83

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	OBJETIVOS	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Lignina	18
2.1.1	<u>Estrutura molecular</u>	20
2.1.2	<u>Classificação</u>	26
2.1.3	<u>Extração</u>	26
2.1.4	<u>Recuperação</u>	30
2.2	Carbonos grafíticos	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Extração	34
3.2	Análises térmicas (TGA/DTG/DSC)	42
3.3	Pirólises	42
3.4	Espectroscopia no infravermelho	43
3.5	Espectroscopia Raman	43
3.6	MEV-FEG	43
3.7	MEV-tungstênio	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Teste de umidade e rendimento	45
4.2	Análises térmicas (TGA/DTG/DSC)	46
4.3	Pirólises	50
4.4	Espectroscopia no infravermelho	50
4.5	Espectroscopia Raman	55
4.6	MEV-FEG	69
4.7	MEV-tungstênio	74
5	CONCLUSÕES	84
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS	86

INTRODUÇÃO

Quaisquer processos industriais ficam limitados pelo uso de matérias-primas não renováveis e, assim sendo, a utilização de biomassa vegetal derivada de plantas de rápido crescimento oriundas de reflorestamento, bem como as gramíneas e os resíduos ou subprodutos da agricultura intensiva, têm se mostrado uma alternativa viável para a obtenção de compostos orgânicos, podendo ser considerados como recursos naturais renováveis. O aumento na busca de novos produtos que não impactem o meio ambiente faz com que a indústria busque desenvolver de forma contínua processos e produtos mais limpos, sustentáveis e saudáveis. A transição para estes novos produtos parte de uma conscientização baseada no fato de que os materiais plásticos atuais vêm de fontes não renováveis e não são biodegradáveis, buscando-se assim uma proteção para as gerações futuras e o meio ambiente (SANTOS e CURVELO, 1999) (SILVA, HARAGUCHI, *et al.*, 2009).

O uso de biomassas vegetais é muito importante devido à enorme variedade de espécies a serem pesquisadas e à sua abundância em diferentes regiões e países, permitindo assim abranger uma grande gama da indústria. A agroindústria gera enormes quantidades de rejeitos que não são devidamente explorados e continuam sem o tratamento adequado. A produção de álcool a partir da cana-de-açúcar de primeira e segunda geração cada vez mais se torna uma excelente alternativa frente ao uso de derivados de petróleo como combustíveis, porém ainda gera muitos rejeitos que impactam negativamente o meio ambiente. Assim, a produção de etanol poderia ser mais lucrativa caso fosse agregado valor aos resíduos industriais que são gerados no processo produtivo (FERREIRA, 2014) (DOMÍNGUEZ, OLIET, *et al.*, 2008).

A partir de uma demanda real da indústria para utilização de carbonos grafíticos como material filtrante e levando-se em consideração os princípios da química verde, o Centro de Inovação SESI em Higiene Ocupacional e o Instituto SENAI de Inovação em Química Verde (ISI), em parceria com a Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), decidiram empregar esforços no estudo de ligninas pirolisadas para confecção de filtros para a captação de compostos orgânicos voláteis presentes no ambiente de trabalho, assegurando assim a qualidade de vida dos trabalhadores, tendo em vista que esses compostos muitas

vezes são carcinogênicos. Outro interesse desse material grafitizado é para remoção de micropoluentes em água de rejeito da indústria têxtil. Além de carbonos grafiticos, diversas outras aplicações são propostas para a lignina como a confecção de fibras de carbono, nanotubos, resinas poliméricas, dispersantes, adesivos e surfactantes, além de materiais compósitos (KUBO e KADLA, 2005) (UPTON e KASKO, 2016).

A lignina é um material de grande potencial econômico, pois é o segundo biopolímero mais abundante da natureza e possui um dos maiores estoques de carbono/energia da natureza, sendo o maior depósito de estruturas químicas aromáticas, transformando-a assim em uma opção de grande interesse para a sintetização de carbonos grafiticos. Sua estrutura molecular aromática, rica em carbonos e coplanar faz com que seja a melhor opção frente a outros possíveis materiais para essa utilização. Contudo, a alta complexidade molecular desse rejeito faz com que sua transformação em produtos de alto valor agregado seja dificultada, necessitando de maiores estudos e investimentos. A implementação de novas biorrefinarias já seria um enorme passo que garantiria viabilidade econômica e a expansão do mercado dessa biomassa. Constantes incentivos a empresas que reduzem os impactos ao meio ambiente, além do crédito de carbono tendem a uma utilização mais nobre da lignina dentro das indústrias deixando de ser utilizada apenas como matriz energética dentro dos processos industriais (FERREIRA, 2014).

1 OBJETIVOS

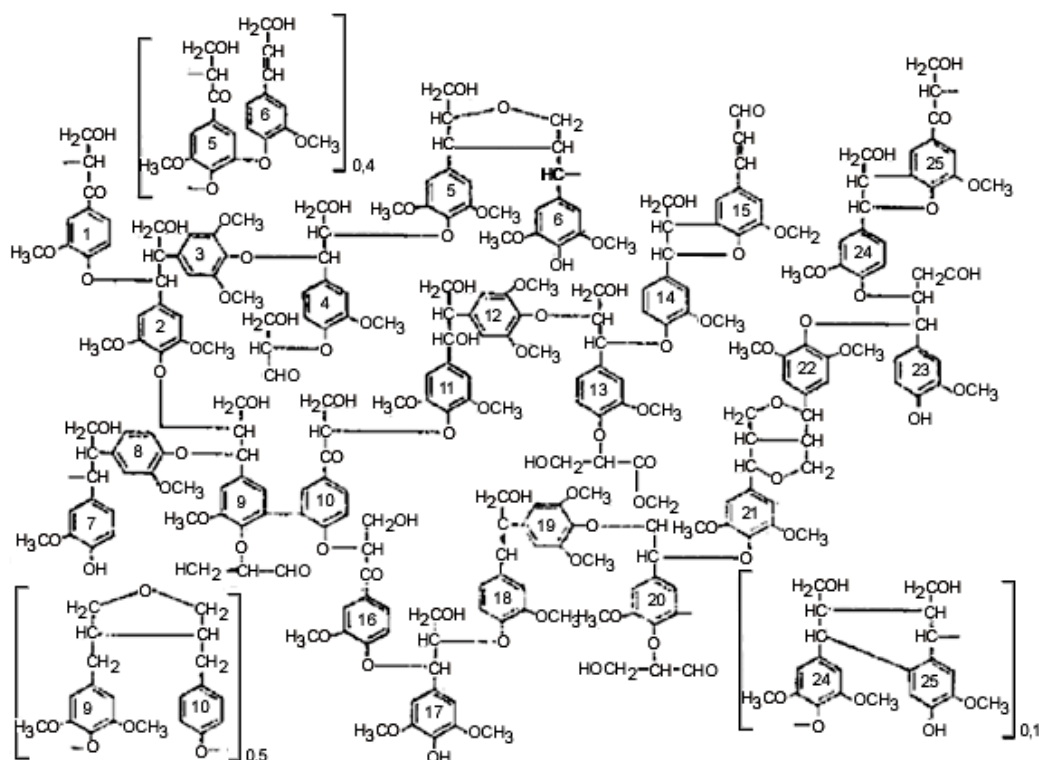
O trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de técnicas laboratoriais como utilização de reagentes para a extração de lignina do bagaço da cana de açúcar pelo método Soda, análises térmicas para determinação das temperaturas de pirólises para grafitação das amostras, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) e espectroscopia Raman para análises das temperaturas dos tratamentos térmicos e sua relação com as quebras de ligações químicas e alterações na estrutura da molécula, respectivamente, imagens de microscopia para observação da morfologia das partículas, análise de *Energy Dispersion Spectroscopy* (EDS) para análise semi-quantitativa dos elementos químicos, e com todas essas informações adquiridas estudadas e correlacionadas ter o embasamento para a confecção de carbonos grafíticos, por pirólise, para a adsorção física de compostos orgânicos voláteis, a partir de diferentes amostras de ligninas, para aplicação industrial como filtros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lignina

A palavra lignina é derivada do latim *lignum*, que significa madeira, com este termo sendo utilizado pela primeira vez por Anselme Payen, em 1838, após a realização de um tratamento de madeira com ácido nítrico (HNO_3), o qual resultou em um resíduo solúvel. Em 1917, Peter Klason observou a lignina como sendo constituída por diversas unidades de álcool coniferílico mantidas unidas por ligações éter, formando assim uma macromolécula. Após maiores estudos, em 1940 foi proposta a constituição da lignina por unidades de fenilpropanóides unidas por ligações carbono-carbono e ligações do tipo éter, essas encontradas em maiores quantidades. Lange, em 1954, utilizando radiação ultravioleta observou a característica aromática da lignina corroborando os estudos realizados em 1940. Somente em 1968 Freudenberg apresentou a primeira fórmula química para a lignina, mostrada na Figura 1 (SANTOS, 2001) (LANGE, DECINA e CRESTINI, 2013) (UPTON e KASKO, 2016).

Figura 1 – Molécula de lignina apresentada por Freudenberg

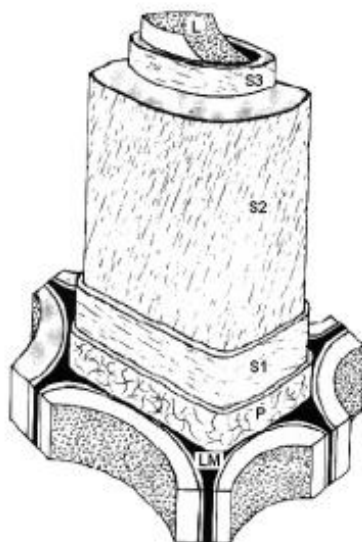


Fonte: Adaptado (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009, p. 919).

A lignina hoje é caracterizada como uma macromolécula amorfa, tridimensional, com natureza aromática, com caráter hidrofóbico e estrutura bastante complexa, encontrando-se associada à celulose na constituição do vegetal, e possuindo um papel importante na estrutura interna dos vegetais, agindo como um antimicrobiótico, auxiliando no transporte de nutrientes, metabólitos e de água, vedando o sistema de condução, impedindo quedas de pressão durante esse processo, ajudando o solo como um agente complexante de minerais e auxiliando na retenção de umidade. É a principal responsável pela resistência mecânica dos vegetais, sendo formada por meio da reação de fotossíntese (FASANELLA, 2008) (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008) (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009) (OGEDA e PETRI, 2010) (BROUDER, YAU, *et al.*, 2011).

A concentração de lignina não é uniformemente distribuída no vegetal; a maior parte da lignina presente na planta está localizada na parede secundária média (S2), entre 75-85%, devido ao seu grande volume relativo. Porém, a concentração de lignina na lamela média (LM) e na parede primária (P) é maior quando comparada a outras regiões (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008) (LANGE, DECINA e CRESTINI, 2013), as quais estão mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Representação de uma célula vegetal



Legenda: Lamela média (LM); parede primária (P); parede secundária externa (S1); parede secundária média (S2); parede secundária interna (S3); lúmen (L).

Fonte: (CARVALHO, CANILHA, *et al.*, 2009, p. 2191)

Nas gimnospermas e angiospermas o teor de lignina é superior quando comparado às gramíneas, não sendo encontrada em vegetais primitivos. Estima-se

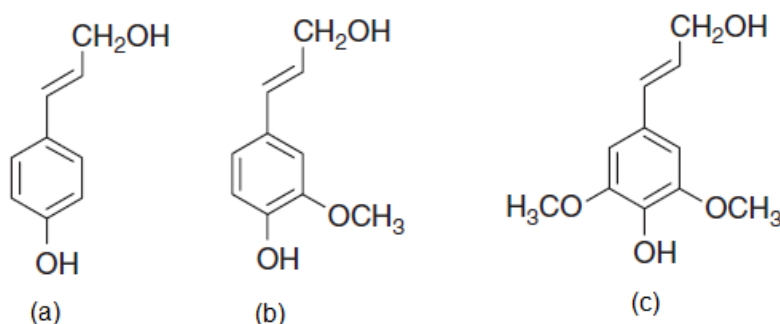
que a produção de lignina anual esteja entre $5\text{-}36 \times 10^8$ toneladas e apenas cerca de 2% dos 50 milhões de toneladas de ligninas isoladas em 2010 foi utilizado como produtos especiais, enquanto o restante foi queimado como combustível de baixo valor, mesmo essa sendo responsável por 30% dos carbonos presentes na natureza (DOMÍNGUEZ, OLIET, *et al.*, 2008) (UPTON e KASKO, 2016). Com o desenvolvimento tecnológico e a implementação de novas biorrefinarias, esse número tende a aumentar consideravelmente. A forma mais comum para obtenção da lignina é a partir da polpação celulósica e da geração de bioetanol (ABREU e OERTEL, 1999). (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008) (JIN, YU e WU, 2012).

Apesar de todo esforço e estudo dedicados ao entendimento deste biopolímero, questões sobre a sua estrutura continuam em aberto, pois sua conformação varia muito entre espécies vegetais ou dentro da mesma espécie, o que é ocasionado por diferentes condições de cultivo e clima, por presença de diferentes nutrientes no solo, como também pela idade do vegetal (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009). Além das dificuldades de caracterização descritas acima, métodos extrativos fragmentam a lignina fazendo com que haja alterações em suas propriedades mecânicas e físico-químicas (SILVA, 2014).

2.1.1 Estrutura molecular

A lignina possui inúmeros grupos alifáticos e aromáticos unidos por meio de diversas ligações, como as ligações do tipo éter ou C-C (BALOGH, 1989) (RAMIRES, 2010) (SANTOS, 2001) (UPTON e KASKO, 2016). A lignina é formada pela condensação oxidativa da unidade fenil-propano de três precursores primários, os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, mostrados na Figura 3.

Figura 3 – Precursores primários das ligninas

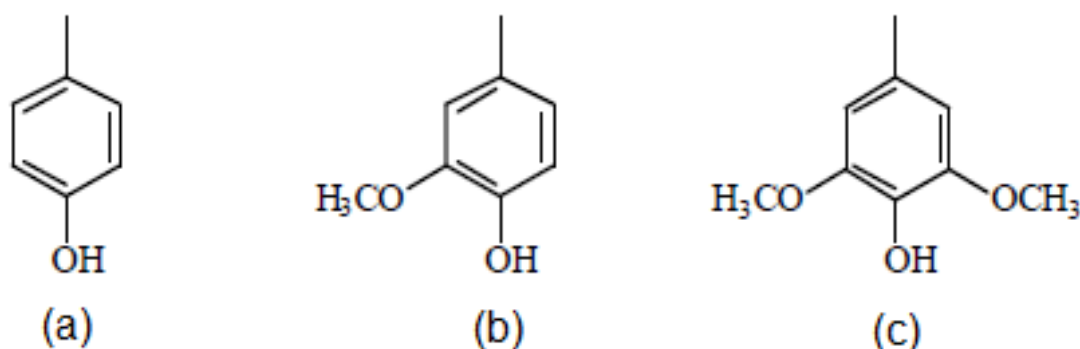


Legenda: (a) álcool *p*-cumarílico; (b) álcool coniferílico; (c) álcool sinapílico.

Fonte: Adaptado (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008, p. 203).

Em outras palavras, a formação da lignina se dá pela polimerização de álcoois cinâmicos. (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008) (UPTON e KASKO, 2016). Os autores (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009) descrevem a lignina como um produto da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico. Os três principais monolignóis e alguns outros menores encontrados na lignina como grupos terminais ou presentes em plantas específicas são mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

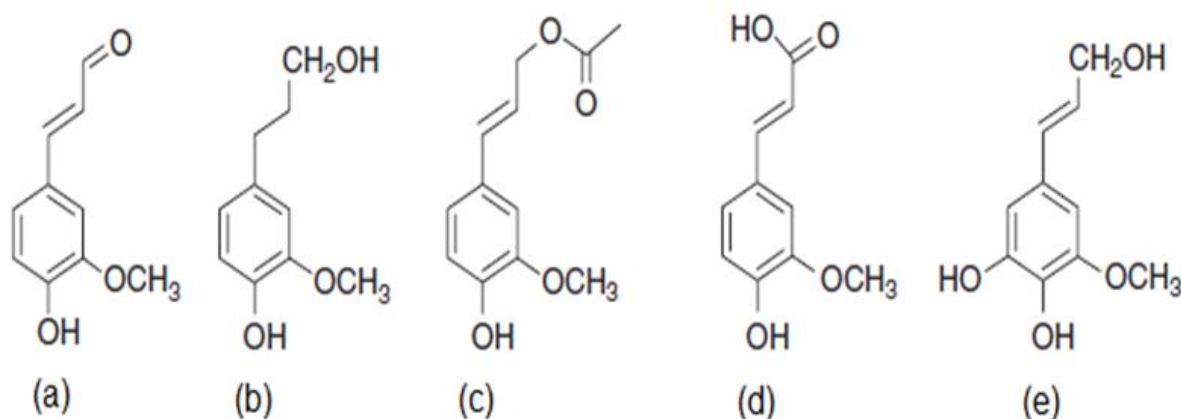
Figura 4 – Principais monolignóis presentes na lignina



Legenda: (a) - *p*-hidroxifenila (H); (b) – Guaiacila (G); (c) – Siringila (S).

Fonte: Adaptado, (SANTOS, 2001, p. 480).

Figura 5 – Monolignóis encontrados como grupos terminais ou específicos



Legenda: (a) coniferaldeído; (b) álcool di-hidroconiferílico; (c) álcool coniferílico-9-acetato; (d) ácido ferúlico; (e) álcool 5-hidroxi coniferílico.

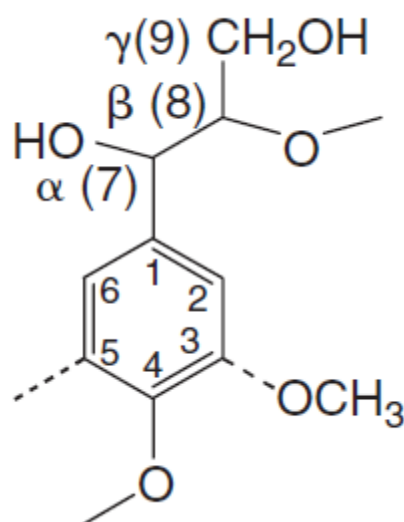
Fonte: Adaptado (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008, p. 203).

A lignina é uma macromolécula de alto peso molecular composta de vários lignóis, que são micromoléculas com estrutura formada pelos grupos fenilpropânicos (C₆C₃)_n, sendo este n restrito a poucas unidades, 1,2,3 etc. (GOTTLIEB e YOSHIDA, 1984). As ligações destas unidades são realizadas de duas maneiras, através do

oxigênio do grupo hidroxila do anel aromático, formando uma ligação do tipo éter, e a outra através de ligações entre carbonos. Com técnicas modernas de caracterização como a ressonância magnética nuclear é possível identificar e caracterizar subestruturas existentes na molécula da lignina (SANTOS, 2001).

A nomenclatura é de suma importância para a caracterização do composto e, para a localização das ligações realizadas, tomam-se como base principal as unidades de fenilpropanóides C_6C_3 , com o anel aromático sendo numerado de 1 a 6, sendo o primeiro carbono aquele ligado à cadeia aberta C_3 , e os carbonos dessa cadeia são denominados como α para o carbono benzílico e β e γ , consecutivamente, para os outros átomos. O sistema de numeração é mostrado na figura 6 (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009) (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008).

Figura 6 – Sistema de numeração em unidades de fenilpropanóides

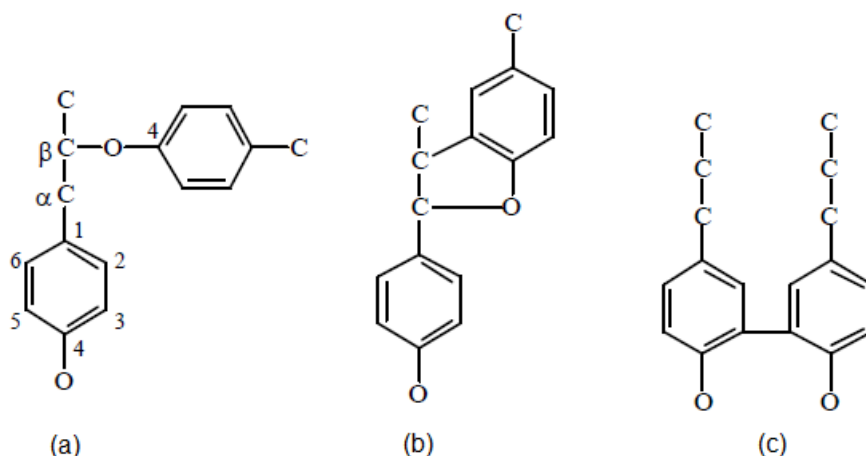


Fonte: (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008, p. 203).

Resíduos oriundos do processo de polpação foram analisados quimicamente e, em geral, a maioria das ligações da lignina são formadas por oligômeros-oligômeros ou oligômeros-monômeros, sendo poucas as ligações entre monômeros-monômeros (UPTON e KASKO, 2016). As principais ligações presentes na lignina foram classificadas como β -O-4, β -5 e 5-5', como mostrado na Figura 7, e suas respectivas porcentagens de incidência são de 50%, 9-21% e 10-11%, fazendo com que as espécies mais estudadas sejam aquelas contendo ligações 5-5' e β -O-4. (BOERJAN, RALPH e BAUCHER, 2003) (BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011) (SANTOS, 2001) (UPTON e KASKO, 2016). Apesar de teoricamente possível, não se observa

em grandes extensões ligações entre dois radicais centrados em C5 ou entre um radical fenoxila e um radical C5. Para o crescimento gradual do polímero, é necessária a adição de um novo radical. Somente as posições da hidroxila fenólica C5 ou C1 presentes no anel aromático estão disponíveis para que se unam. Assim, as ligações majoritárias em quaisquer ligninas são as ligações C- β . As ligações entre os carbonos aromáticos C1 resultam na formação de uma estrutura de espirodienona com uma reação secundária de fragmentação da lignina como alternativa. Outros tipos de ligações entre as unidades e suas nomenclaturas abreviadas encontram-se representadas na Figura 8 (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008) (BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011).

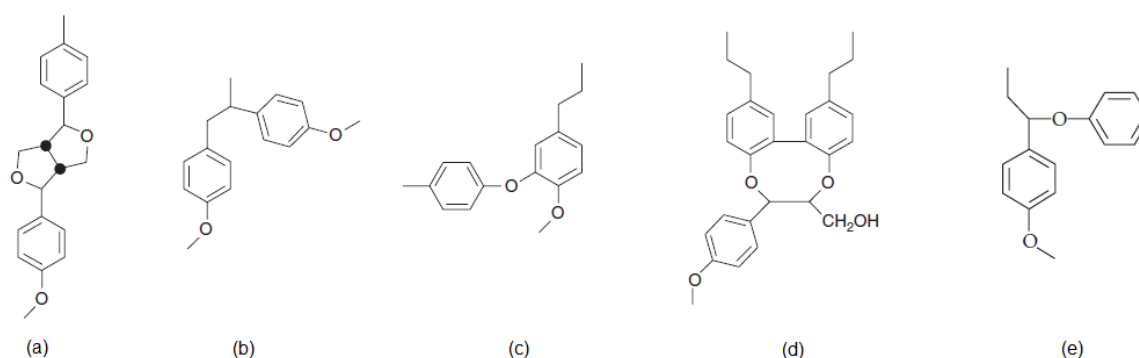
Figura 7 – Principais ligações entre as unidades da lignina



Legenda: (a) ligação β -O-4; (b) ligação β -5; (c) ligação 5-5'.

Fonte: Adaptado (SANTOS, 2001, p. 480).

Figura 8 – Outras ligações entre as unidades de fenilpropanóides da lignina



Legenda: (a) ligação β - β' ; (b) ligação β -1'; (c) ligação 4-O-5'; (d) Dibenzodioxocina; (e) ligação α -O-4'.

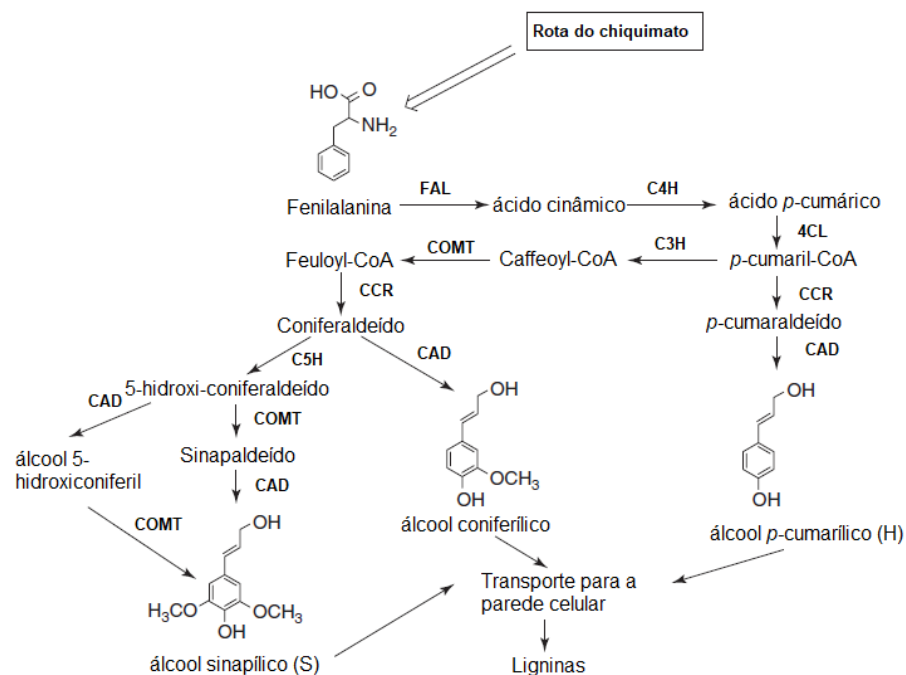
Fonte: Adaptado de (BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011) e (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008).

As ligações do tipo éter permitem a lignina ter uma estrutura mais aberta, enquanto as ligações entre carbonos faz com que a mesma fique mais condensada, pois aproximam mais os monômeros, interferindo diretamente na reatividade da

molécula. A caracterização da composição química do bagaço por processos analíticos pode ser dificultada, assim como a extração do bioetanol, já que substâncias podem se agregar à matriz lignocelulósica (MARABEZI, 2009).

Os três principais monolignóis G, S e H são formados no citoplasma pela rota do ácido chiquímico, tendo como composto intermediário a fenilalanina. Através de outras reações de hidroxilação, redução, desaminação e metilação mediadas por enzimas são obtidos os precursores finais da lignina, como mostrado na Figura 9. Para formação da lignina na parede celular da planta, ocorrem reações adicionais através de uma oxidação inicial catalisada pelas enzimas lacase ou peroxidase, dando origem a um radical fenoxila, que é estabilizado por ressonância como mostrado na Figura 10. Posteriormente, ocorre uma reação de acoplamento somente em unidades de G ou H e o dímero formado se dá através do β -C em uma unidade e da hidroxila fenólica, C5, ou β -C presentes na outra unidade (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008). As ligninas de madeiras duras, ou seja, angiospermas, são formadas principalmente por unidades de G e S, enquanto que as ligninas de madeiras moles, as gimnospermas, são formadas principalmente por unidades G. Finalmente, as gramíneas possuem as três unidades, ou seja, G-S-H, havendo, entretanto casos nos quais gimnospermas e gramíneas podem ter uma abundância de G e S. (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009).

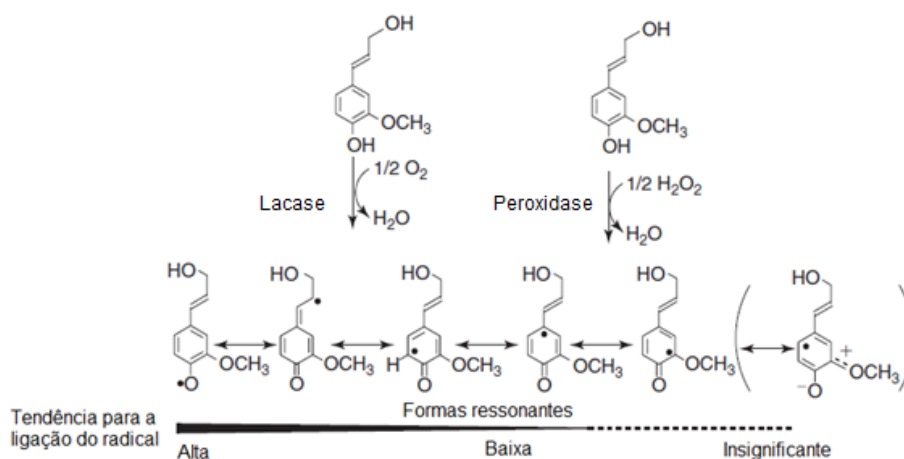
Figura 9 – Rota de biossíntese da lignina



Legenda: As abreviações das enzimas são: fenilalanina-amônia-liase (FAL); cinamato de 4-hidroxilase (C4H); hidroxicinamato CoA-ligase (4CL); 4-hidroxicinamato de 3-hidroxilase(C3H); S-adenosil-metionina: Caffeyate / 5-hidroxiferulado-O-metiltransferase (COMT); álcool hidroxicinâmílico desidrogenase (CAD); coniferaldeído-5-hidroxilase (C5H).

Fonte: Adaptado (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008, p. 204).

Figura 10 – Monolignóis estabilizados por ressonância



Legenda: A reatividade relativa nas reações de ligação é indicada pela linha de intensidade.

Fonte: Adaptado (GELLERSTEDT e HENRIKSSON, 2008, p. 204).

Como visto neste tópico, a estrutura da lignina é de extrema complexidade, ocorrendo em sítios reativos a partir de ligações preferenciais, dependendo do tipo de vegetal e da quantidade de enzimas e metabólitos presentes. Um conhecimento

mais aprofundado das reações químicas ainda requer maiores estudos e por isso foi citado que questões sobre esse biopolímero continuam em aberto.

2.1.2 Classificação

Uma primeira triagem para a identificação e classificação da lignina consiste em saber a origem vegetal à qual ela pertence, ou seja, é dividida em três grandes grupos: as de madeira dura (angiosperma), as de madeira mole (gimnosperma) e as gramíneas, ou seja, os herbáceos não provenientes da madeira (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009)

Como existem diversos tratamentos possíveis para obtenção e isolamento da lignina (SALIBA, RODRIGUEZ, *et al.*, 2009), ela pode ser classificada segundo a sua propensão a sofrer hidrólise. (LAPIERRE, 1993) Classificou as ligninas *em core e não core*. A primeira consiste de polímeros fenilpropanóides da parede celular altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades de *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila em diferentes proporções e variam de acordo com a sua origem, dentre outros motivos. As ligninas *não core* consistem de compostos fenólicos de baixo peso molecular, liberados da parede celular por hidrólise, que é representada por ácidos *para*-hidroxicinâmico ligados através de um grupo éster.

Outra classificação considera as frações mais comuns da estrutura, ou seja, uma lignina composta primariamente por álcool coniferílico recebe o nome de guaiacílica. A lignina formada predominantemente por álcool sinapílico recebe o nome de siringílica. As ligninas de coníferas contêm em sua grande maioria guaiacila, enquanto a lignina das folhosas possui grupos guaiacila e siringila, possuindo baixas quantidades de *p*-hidroxifenila; em comparação aos outros tipos de vegetação, as gramíneas possuem uma quantidade maior das unidades de *p*-hidroxifenila, porém ainda em menor quantidade do que a guaiacila e a siringila (SILVA, 2014).

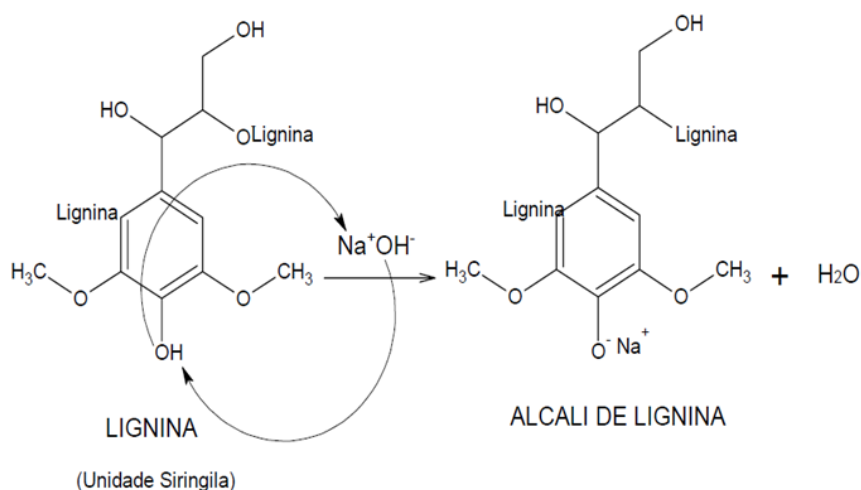
2.1.3 Extração

Os dois principais processos álcali de produção de polpas químicas são o processo Kraft e o Soda (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2008). A polpação

alcalina é utilizada para a remoção de lignina das fibras lignocelulósicas, pois nessa etapa ocorre o inchamento da biomassa, o que facilita a quebra das ligações éter da lignina causando uma diminuição no seu tamanho molecular e permitindo assim que a biomassa possa ser removida. Como ocorrem em meio aquoso, são classificadas como reações de hidrólise (GOMIDE, 1979).

Os processos Kraft e Soda utilizam o hidróxido de sódio (NaOH) como o principal agente químico durante o aquecimento, que por ser uma molécula pouco volumosa afasta pouco as macromoléculas de lignina, não ocorrendo a sua dissolução. A presença de hidroxilas alifáticas e fenólicas permite a incorporação do sódio na estrutura através uma reação ácido-base como mostrado na Figura 11 (SOUZA, 2006).

Figura 11 – Reação de formação do álcali de lignina



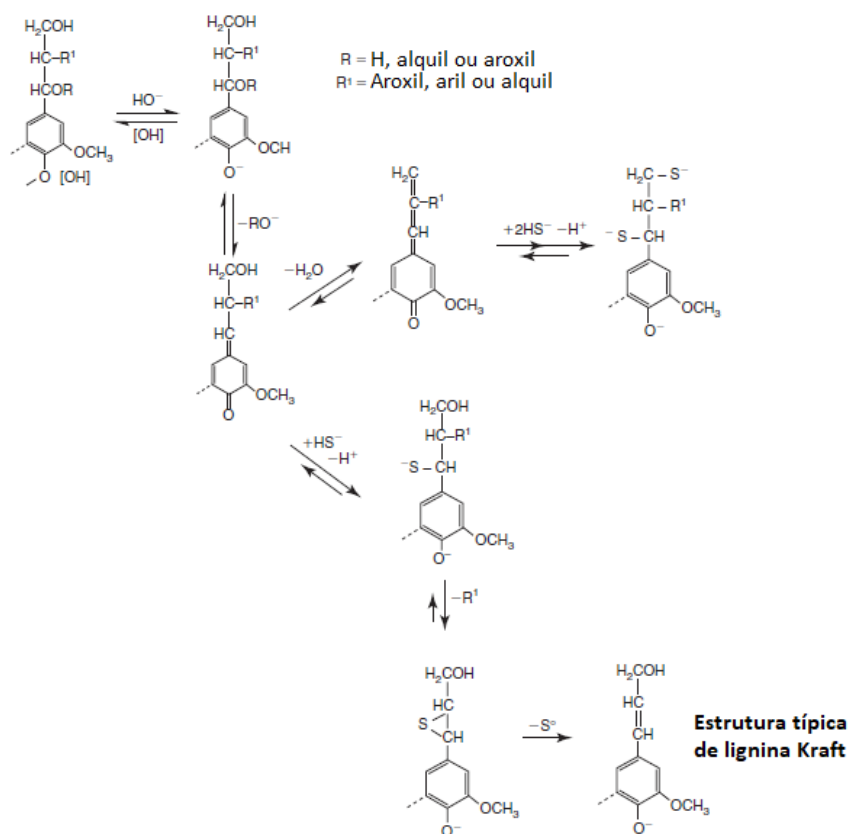
Fonte: Adaptado (SOUZA, 2006, p. 15).

O processo Kraft além do hidróxido de sódio (NaOH) utiliza também sulfeto de sódio (Na₂S), o que faz com que a etapa de deslignificação seja acelerada. As vantagens da incorporação do sulfeto na etapa de polpação, como maior rapidez na etapa de aquecimento e aumento da resistência mecânica, fazem com que o processo Kraft seja o mais utilizado para a produção de polpa celulósica. Os produtos resultantes da etapa de polpação são a polpa de celulose e o licor negro (GOMIDE, 1979) (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2008).

No processo Kraft a matéria-prima é quebrada a aproximadamente 170°C, ocorrendo despolimerização, principalmente pela quebra das ligações α e β aril éter (C-O), primeiro em unidades fenólicas e posteriormente em unidades não fenólicas; clivagem entre lignina-carboidratos; reações com íons de hidrossulfetos e a sua recondensação, etapas muito semelhantes às do processo Soda (Figura 12). A

redução posterior do pH diminui o grau de ionização das moléculas, favorecendo a auto agregação, ou seja, com a diminuição do pH há uma diminuição da solubilidade da lignina (LORA, 2008) (UPTON e KASKO, 2016).

Figura 12 – Formação da lignina Kraft



Fonte: Adaptado (LORA, 2008)

A lignina Kraft possui de 1,5 a 3% de enxofre, que pode ser elementar ou organicamente ligado e possui uma estrutura bem mais fragmentada se comparada à lignina soda (LORA, 2008).

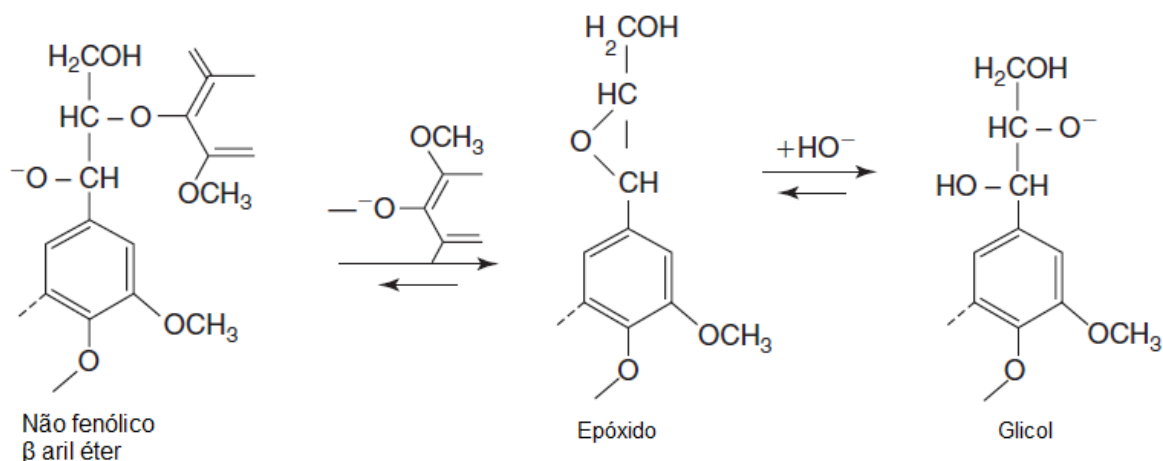
O processo Soda é utilizado, essencialmente, para fibras não madeireiras. As polpas de celulose fabricadas por esse processo são utilizadas para a fabricação de papel e embalagens. A lignina recuperada passa então a ser uma alternativa para o uso dos licores negros gerados, fazendo com que haja uma redução de 50% na demanda química de oxigênio, além de gerar receita a partir do uso de um rejeito (LORA, 2008).

O processo de aquecimento pode ser inferior a 160°C, tendo em vista que as fibras não madeireiras possuem estruturas mais acessíveis e menor teor de lignina quando comparadas às lascas e cavacos madeireiros. Durante o processo ocorre a clivagem das ligações lignina-carboidratos, a despolimerização da lignina, e recondensação. Os carboidratos são dissolvidos e transformados em ácidos de

baixa massa molar (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2008) (LORA, 2008) (UPTON e KASKO, 2016).

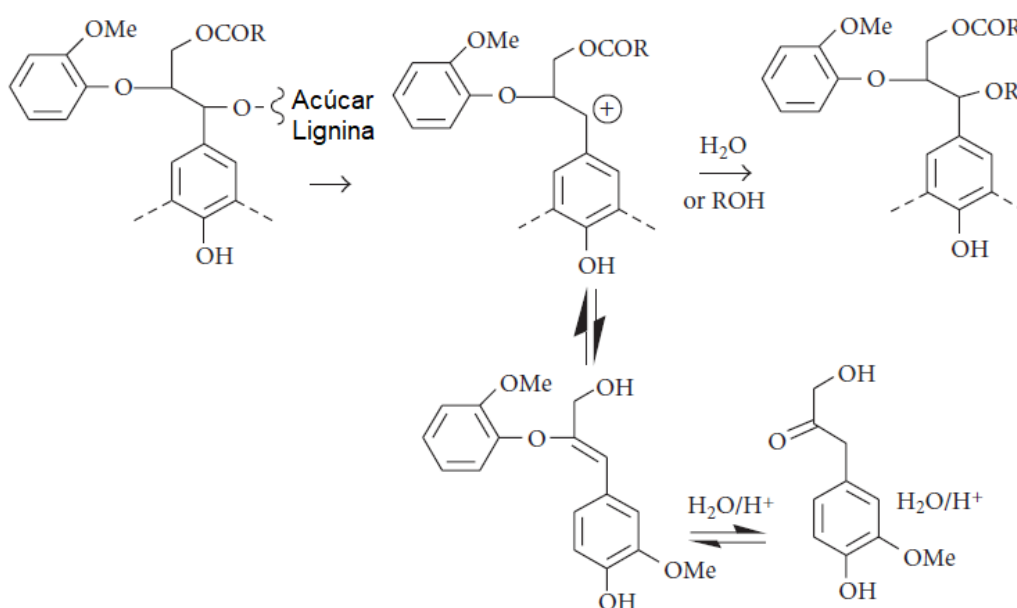
Pode ocorrer a clivagem entre as ligações α e β dos grupos aril éter, primeiro nas unidades fenólicas e depois em unidades não fenólicas. A geração de grupos fenólicos livres resulta em fragmentos solúveis no ambiente alcalino, como mostrado nas Figuras 13 e 14 (BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011) (LORA, 2008) (UPTON e KASKO, 2016).

Figura 13 – Principais reações que levam à formação de lignina sódica



Fonte: Adaptado (LORA, 2008).

Figura 14 – Mecanismo de clivagem em ligações aril éter em meio alcalino



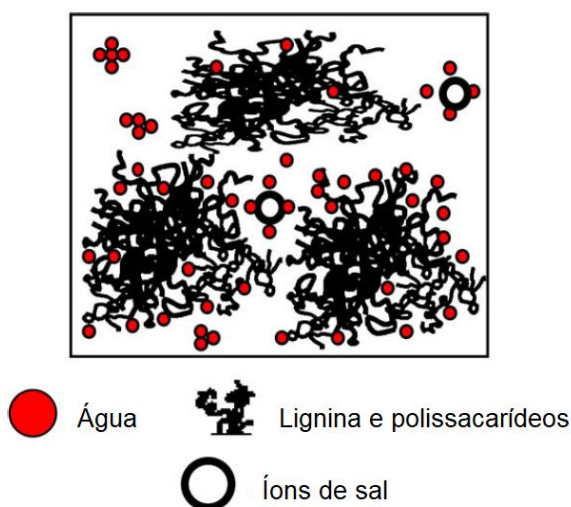
Fonte: Adaptado (BROSSE, IBRAIM e RAHIM, 2011, p. 4)

As ligninas Soda são insolúveis em água, apresentando baixo peso molecular e baixas quantidades de açúcares e contaminantes. São livres de enxofre e consideradas como as ligninas mais próximas daquelas encontradas na natureza.

A diferença principal entre os processos Soda e Kraft são os licores negros obtidos, pois no licor obtido pelo processo soda não há presença de nucleófilos fortes, como enxofre ou hidro sulfureto, que podem atuar impedindo a formação de produtos intermediários na digestão, e, com isso, a condensação da lignina é maior no processo Soda. (CHÁVEZ-SIFONTES e DOMINE, 2013) (LORA, 2008).

A composição química do licor depende das condições operacionais do processo e também da matéria-prima utilizada, sendo composto por materiais orgânicos da madeira ou fibra, tais como lignina, polissacarídeos e compostos resinosos de baixo peso molecular, além de espécies inorgânicas tais como íons de sais solúveis. A Figura 15 apresenta de forma esquemática a estrutura de um licor negro (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2008).

Figura 15 – Esquema simplificado da estrutura do licor negro



Fonte: Adaptado de (CARDOSO, OLIVEIRA e PASSOS, 2008, p. 757)

2.1.4 Recuperação

A lignina pode ser recuperada para futuras aplicações e obtenção de compostos orgânicos em uma gradativa substituição ao petróleo. Quando em solução alcalina, ela fica inchada, em uma suspensão, pois suas macromoléculas carregadas negativamente se repelem. A reação é deslocada no sentido dos produtos como mostrado na Figura 11.

Sua precipitação é baseada na lenta acidificação do meio, licor negro, com isso as macromoléculas são reprotonadas, tornando-se neutras novamente e a precipitação então ocorre. É observada uma mudança visual no lixiviado alcalino, pois à medida que o pH diminui ocorrem reações de condensação passando para um marrom claro, ratificando a precipitação da lignina. Após a precipitação da lignina, realiza-se uma filtragem para a sua remoção e uma lavagem para a retirada de componentes indesejáveis e impurezas (SILVA, 2014).

Após a recuperação da lignina uma possível aplicação para a mesma é aplicação como agente adsorvente e, com isso, têm-se que ligninas obtidas por diferentes métodos de extração influenciam diretamente na capacidade de sorção. Fatores como aumento do pH, tamanho de partículas e temperatura são diretamente proporcionais ao aumento da capacidade de adsorção do material que é devido a grupos fenólicos e outros grupos funcionais na superfície da lignina. A capacidade de adsorção da lignina não ativada em geral é menor do que as dos carvões ativados para a remoção de íons metálicos em fase aquosa. Outros materiais também podem ser removidos a partir do mesmo princípio, como corantes, ácidos biliares, colesterol, surfactantes, pesticidas e fenóis, o que faz com que se aproxime cada vez mais do objetivo de utilização como filtros na indústria após pirólise para formação de carbonos grafíticos (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006).

2.2 Carbonos grafíticos

Carbonos ativados, ou carbonos grafíticos, são os adsorventes mais antigos conhecidos, com estrutura porosa e grande superfície interna, sendo utilizados para adsorção de várias substâncias. São utilizados para a remoção e/ou separação de substâncias orgânicas e inorgânicas das fases líquida ou gasosa, recuperação de solventes e remoção de poluentes em água. Com a crescente poluição nas cidades e o uso de substâncias nocivas no ambiente doméstico e de trabalho, um método eficaz de captação desses agentes nocivos necessita ser elaborado. Os materiais lignocelulósicos tornam-se uma alternativa para esse fim, tendo em vista um maior e melhor aproveitamento tecnológico e econômico das biomassas extraídas (GONUGUNTA, 2012) (HAYASHIA, KAZEHAHA, *et al.*, 2000) (JIN, YU e WU, 2012) (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006).

Esses materiais podem se encontrar em duas formas principais, carvão ativado granular e em carvão ativado em pó, sendo este formado por partículas finas, apresentando maior área superficial e pequena resistência difusional e, conseqüentemente, a sua taxa de adsorção é bastante alta. O carvão ativado granular possui partículas de carbono maiores e são geralmente usados para adsorção de gases e vapores e para sistemas de filtração de leito fixo, pois sua forma granular é mais adaptável ao contato contínuo (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006).

Uma aplicação importante para aumento do valor agregado dos carbonos grafíticos é o armazenamento de hidrogênio para alimentação de veículos elétricos, que é feito de forma segura e barata por método eletroquímico e é considerado como um substituto da eletrossorção de hidrogênio. Materiais com capacidade de sorção entre 1,5-2,0% em peso poderiam ser adequados para tal aplicação, pois podem competir com a liga de lantânio-níquel que é a mais utilizada frequentemente como material de eletrodo negativo em baterias comerciais de hidretos. A vantagem do uso desses materiais é seu ciclo de vida e por ser ecologicamente correto (BABEŁ e JUREWICZ, 2008).

A sorção física dos materiais carbonosos é proporcional ao volume dos poros. Os materiais carbonosos dependem em grande parte de sua composição estrutural e química, uma vez que o processo de eletrossorção de hidrogênio é mais complicado do que a sorção física do hidrogênio molecular. A eletrossorção é controlada pelo potencial do eletrodo que, por sua vez, requer que a dupla camada elétrica seja formada na superfície total do material do catodo e, portanto, também dentro dos poros. Esta camada imobiliza moléculas de água e cátions eletrolíticos. Se a estrutura do material não for adequada, particularmente se incluir muitos poros profundos e estreitos com alta densidade de adsorção, os processos de transporte dos substratos e produtos que são indispensáveis para a reação eletroquímica podem ser bloqueados (BABEŁ e JUREWICZ, 2008).

Existem, basicamente, dois métodos para a preparação de carbonos grafíticos mesoporosos ou carvões ativados. A ativação física que consiste em duas etapas: a carbonização do material que envolve a conversão do precursor em carbono, geralmente não poroso e o processo de pirólise ocorre na faixa entre 600-900°C em uma atmosfera inerte, geralmente, nitrogênio. O segundo passo é a ativação do carbono utilizando gases oxidantes como dióxido de carbono ou vapor e

ocorre em faixas de temperaturas que variam entre 600-1200°C. Durante essa reação, os átomos de carbono desordenados são removidos formando uma estrutura de porosa bem desenvolvida (GONUGUNTA, 2012) (HAYASHIA, KAZEHAYA, *et al.*, 2000) (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006)

A ativação química é um processo de etapa única para a preparação de carvão ativado, A ativação química envolve a impregnação do precursor com produtos químicos, seguido de um aquecimento em atmosfera inerte em temperaturas na faixa de 450-900°C, dependendo da impregnação utilizada Os agentes de ativação funcionam como agentes desidratantes, influenciando diretamente no processo de carbonização, inibindo a formação de alcatrão e aumentando o rendimento do carbono. Os carvões ativados com alta área superficial foram preparados por ativação química sendo preferidos para aplicações em fase líquida (GONUGUNTA, 2012) (HAYASHIA, KAZEHAYA, *et al.*, 2000) (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006).

A lignina é uma excelente opção para a preparação de carbonos grafíticos devido à sua estrutura fenólica, estrutura rica em carbonos coplanares e comprovada capacidade de sorção. O desenvolvimento de métodos para a produção de carbonos grafíticos que aproveitem rejeitos de biomassa é de importância fundamental para o meio ambiente. A lignina, geralmente usada por sua capacidade calorífica nas grandes indústrias de celulose, pode se tornar uma biomassa chave para esse processo de desenvolvimento. Um estudo das características físicas do carbono grafítico obtido a partir de lignina deve ser desenvolvido, pois parâmetros como temperatura, ligações químicas e grupos funcionais interferem diretamente nas áreas livres da superfície, que nesse caso deve ser a maior possível (HAYASHIA, KAZEHAYA, *et al.*, 2000) (SUHAS, CARROTT e CARROTT, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho utilizou três amostras lignocelulósicas diferentes: uma adquirida pelo ISI comercializada pela SIGMA-ALDRICH, com baixo teor de sulfonato, extraída pelo método Kraft, com ref.: 471003-100g, lote: 04414PEV, produzida em 30/11/2006 com validade até 30/11/2018 e foi denominada no estudo como LSE. A segunda amostra foi cedida pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), extraída pelo método álcali pelo aluno de doutorado Felipe Souto da Silva do Laboratório de Desenvolvimento de Bioprocessos (LADEBIO), gerada no processo de pré-tratamento alcalino para remoção da fração lignina do complexo lignocelulósico do bagaço de cana-de-açúcar pelo método Soda, denominada LSS. A terceira amostra foi extraída no próprio ISI do bagaço de cana-de-açúcar cedida pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), também utilizando o método Soda, para desenvolvimento da técnica de extração desde o bagaço da cana. Essa amostra foi denominada LSSE. Após a extração, foram realizados ensaios de caracterização nas amostras como recebidas, e em seguida realizou-se a pirólise nos materiais extraídos, utilizando uma temperatura inicial e taxa de aquecimento constante, para efeitos comparativos. O objetivo da pirólise foi a obtenção de carbono grafítico. Novas caracterizações foram realizadas nos materiais já pirolisados por técnicas que serão expostas a seguir.

3.1 Extração

A lignina (LSSE) foi extraída no ISI, seguindo a metodologia descrita em (SILVA, 2014) pelo aluno Felipe Souto da Silva em sua dissertação de mestrado, que forneceu a amostra de lignina (LSS). O bagaço de cana foi fornecido pela UFRRJ já cominuído, ou seja, já foi realizada uma etapa de pré-tratamento físico no material para aumento da superfície de contato, podendo já ter havido uma quebra do complexo lignocelulósico. A Figura 16 apresenta como esse bagaço foi recebido. Retirou-se, então, 51,15g de amostra de pontos distintos, para que pudesse ser realizado o pré-tratamento ácido com ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4) 1% (v/v) para a retirada da hemicelulose da biomassa. Para o favorecimento da cinética da reação, o bagaço tratado foi então transferido para um frasco autoclavável, o frasco foi fechado e o sistema submetido a uma pressão manométrica de $1Kgf/cm^2$ ($121^\circ C$)

por 40 minutos, em autoclave, após o que o frasco foi resfriado no próprio equipamento. O resultado é mostrado na Figura 17. O equipamento utilizado foi uma autoclave vertical, modelo CS, fabricada por Prismatec Indústria e comércio LTDA EPP, com capacidade para 5 litros e potência de 3KV.

Figura 16 – Bagaço de cana-de-açúcar cedido pela UFRRJ



(a)

(b)

Legenda: (a) e (b) bagaço de cana-de-açúcar como recebido.

Fonte: O autor, 2018.

Figura 17 – Solução composta de material lignocelulósico e H₂SO₄ diluído



Fonte: O autor, 2018.

Após essa etapa de acidificação, o material passou por um processo de filtração a vácuo onde o material sólido denominado material lignocelulósico ácido foi separado, o qual é mostrado na Figura 18, e a fase líquida foi obtida como hidrolisado hemicelulósico. Foram realizadas 10 filtrações, utilizando água Mili-Q, para auxiliar na remoção da hemicelulose, sendo cinco filtrações utilizando água ultrapura a temperatura ambiente e cinco usando água ultrapura aquecida a cerca de 60°C. Esse aumento na temperatura foi para auxiliar na retirada da hemicelulose. As etapas inicial e final das filtrações são apresentadas na Figura 19. O sólido é rico

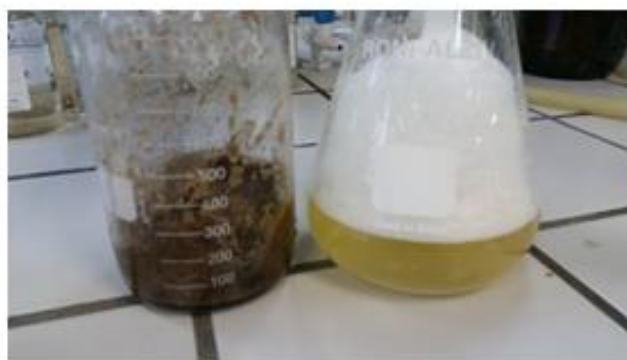
em lignina e celulose, enquanto o hidrolisado da fase líquida contém a hemicelulose. O líquido foi descartado e o material retido foi levado a uma estufa para secagem a uma temperatura de 110°C durante 15 horas, para a remoção de qualquer água retida. O material seco é apresentado na Figura 20. A estufa utilizada foi fabricada por Guimib aparelhos científicos LTDA, modelo Q317M-53, com potência de 1600W.

Figura 18 – Material lignocelulósico ácido



Fonte: O autor, 2018.

Figura 19 – Filtração da lignocelulose ácida para a retirada do hidrolisado



(a)



(b)

Legenda: (a) imagem da primeira filtração para a retirada da hemicelulose; (b) imagem da última filtração realizada após retirada da hemicelulose

Fonte: O autor, 2018.

Figura 20 – Lignocelulose ácida após filtrações e secagem



Fonte: O autor, 2018.

Para a remoção da lignina do material lignocelulósico ácido, agora com massa de 32,08g depois da retirada da hemicelulose, foi realizado um pré-tratamento alcalino. Para isso usou-se uma solução básica contendo NaOH 2%

(m/v). A amostra foi então homogeneizada e novamente colocada em um frasco autoclavável e a tampa do frasco foi fechada. O sistema mais uma vez foi levado à mesma autoclave em pressão manométrica de 1Kgf/cm^2 (121°C) por mais 40 minutos e o resultado está mostrado na Figura 21.

Figura 21 – Solução contendo lignina em suspensão



Fonte: O autor, 2018

Realizou-se mais uma filtração a vácuo, o sólido retido foi denominado de lignocelulose parcialmente deslignificada (LPD) com a fase líquida correspondendo ao lixiviado alcalino, a qual contém a lignina dissociada gerada na degradação da lignina durante o processo de alcalinização. O líquido após filtragem para a retirada da fibra que continha a celulose é apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Lixiviado alcalino contendo a lignina



Fonte: O autor, 2018.

O lixiviado alcalino é um efluente de coloração preta e apresenta pH em torno de 13. Para a extração da lignina usou-se H_2SO_4 concentrado adicionado lentamente ao lixiviado alcalino, para que fosse possível a reprotonação das macromoléculas de lignina dissolvidas, conseqüentemente a neutralização da mesma e sua precipitação. À medida que o pH foi sendo reduzido, observou-se uma mudança na coloração do licor como mostrado na Figura 23.

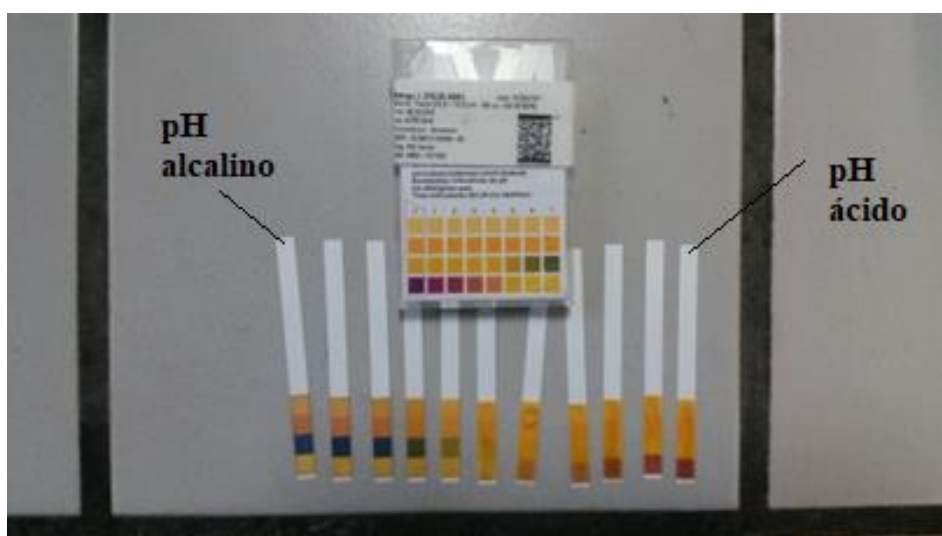
Figura 23 – Coloração do lixiviado alcalino à medida que o pH diminui



Fonte: O autor, 2018.

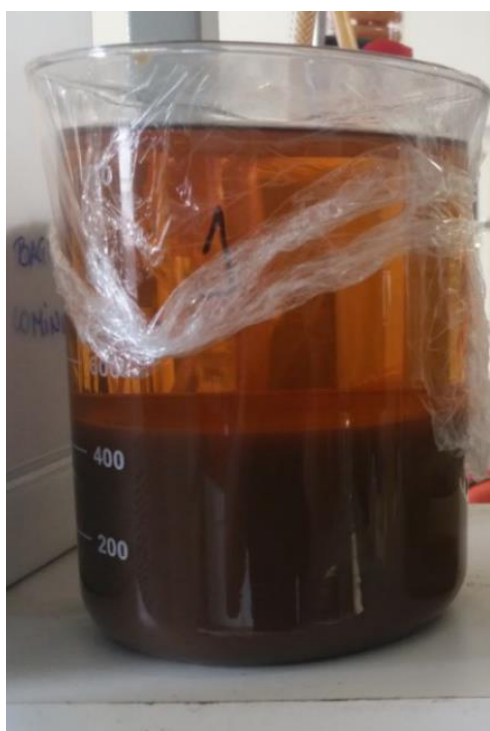
No início da reprotonação não houve uma alteração significativa do pH, pois estava ocorrendo a neutralização das hidroxilas livres em excesso no meio alcalino, com os hidrogênios da solução ácida formando água. Após essa primeira etapa os hidrogênios do ácido começam enfim a serem incorporados à macromolécula. Essa reação é apresentada na Figura 11, o que faz com que a reação se desloque no sentido dos reagentes. Quando o pH atinge um valor próximo de 2, onde ocorre uma grande redução de lignina solúvel, ocasionada por sua precipitação, os prótons seguem sendo incorporados à lignina, e é gerado um excesso dos mesmos na solução. No início do processo de acidificação surgem os sítios preferenciais para a nucleação da lignina e, na medida em que a solução é reprotonada, é possível ocorrer a precipitação. Os indicadores de pH utilizados no acompanhamento na etapa de acidificação do lixiviado alcalino são mostrados na Figura 24 e a lignina precipitada na Figura 25.

Figura 24 – Indicadores de pH usados na acidificação do lixiviado alcalino



Fonte: O autor, 2018.

Figura 25 – Lignina precipitada após o período de decantação



Fonte: O autor, 2018.

Após a retirada da lignina, a massa seca da fibra foi medida, tendo sido encontrado um valor de 15,54g. O processo de recuperação da lignina foi feito com filtração a vácuo, tendo sido realizado um aquecimento prévio do lixiviado alcalino para melhorar a etapa de filtração.

Após a filtração a vácuo da lignina precipitada, mostrada na Figura 26, foram realizadas lavagens consecutivas com água ultrapura para a retirada de quaisquer

impurezas ou compostos inorgânicos que por ventura estivessem presentes no material de interesse, mantendo-se a filtração.

Figura 26 – Filtração a vácuo da lignina precipitada



Fonte: O autor, 2018.

A secagem da lignina foi feita na mesma estufa das secagens anteriores, também por um período superior a 8 horas, a uma temperatura constante de 110°C, para a retirada de qualquer umidade do material, e o resultado dessa etapa está mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Lignina depois de seca



Fonte: O autor, 2018.

O material, então, foi removido do filtro, resultando em um pó com massa final de 4,1791g e coloração marrom clara.

Para a determinação da lignina solúvel, utilizou-se a técnica de espectrofotometria utilizando medidas de absorvância dada de forma direta pelo aparelho. O equipamento utilizado foi um UV-1800, UV spectrophotometer da marca

Shimadzu. Uma alíquota de 2,0 mL foi retirada do licor negro, em sua etapa final de extração, e diluída para 25,0 mL com água ultrapura Mili-Q. Após essa etapa uma segunda alíquota também de 2,0 mL foi retirada da solução diluída e novamente diluída com água ultrapura Mili-Q até um volume total de 25,0 mL, pois ainda se encontrava muito concentrada. Seguindo a metodologia descrita por (GONÇALVES, 1995) utilizou-se espectros de absorção na região do ultravioleta com comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm, pois é o comprimento de onda absorvido pelos anéis aromáticos, assim sendo, a quantificação da lignina foi realizada a partir dos grupos fenólicos. A solução referência foi H₂SO₄ com uma concentração final de 0,024 mol.L⁻¹. A concentração de lignina na solução, em g.L⁻¹, foi calculada utilizando-se a equação.

$$C_{lig} = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{299,1}$$

Onde:

C_{lig} = concentração de lignina em g. L⁻¹ na solução diluída

A₂₁₅ = valor da absorvância a 215 nm

A₂₈₀ = valor da absorvância a 280 nm

3.2 Análises Térmicas (TGA/DTG/DSC)

As análises térmicas foram realizadas em quatro amostras: no bagaço como recebido, na amostra LSE (comercial), LSS (cedida pela UFRJ) e LSSE (extraída no ISI) em duas atmosferas distintas, sendo uma oxidante (ar sintético) e uma inerte (nitrogênio). O aparelho usado foi um Simultaneous Thermal Analyzer, fabricado pela PerkinElmer, modelo STA 6000. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min para todas as amostras e o resfriamento das mesmas foi realizado no próprio aparelho.

3.3 Pirólises

As três espécies de amostras foram pirolisadas em um forno convencional, com controlador Novus modelo N480D com temperaturas pré-definidas como 400°C e 800°C, definidas a partir das análises térmicas realizadas nas amostras, o que nos

indicou um bom parâmetro de análise e comparação das amostras. As amostras foram resfriadas da mesma maneira, sendo esse resfriamento realizado fora do forno com o cadinho tampado e posteriormente levado a um dessecador para final da etapa de resfriamento, evitando-se assim a presença de umidade.

3.4 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento FT-IR Spectrometer, modelo Spectrum Two, fabricado pela Perkin-Elmer, usado em modo de transmitância na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} para todas as amostras como recebidas (extraídas) e pirolisadas a 400°C e a 800°C , visando à observação das quebras de ligações dos grupos funcionais, bem como a análise da grafitização do material. Os resultados aqui observados serão comparados com os resultados de espectroscopia Raman, para determinação das alterações impostas no material pela introdução de energia térmica no sistema.

3.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos através de um microscópio Raman Confocal modelo alpha300 SR da empresa Witec ®. O laser utilizado como fonte de excitação foi de Nd:YAg com comprimento de onda de 532 nm e potência máxima de 100 mW. O instrumento foi operado com lentes de 50x e rede de difração de 600 ranhuras/mm, com os espectros sendo obtidos a partir de 300 acumulações de 0,5 s. A espectroscopia Raman é uma técnica pontual, porém foram analisados diversos pontos distintos nas amostras e todos esses forneceram espectros com as mesmas características, podendo essa amostragem ser interpretada ser representativa da amostra como um todo. Esses experimentos foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal Fluminense (UFF).

3.6 MEV-FEG

As imagens foram obtidas em um microscópio da JEOL, modelo JSM-7100F com canhão por emissão de campo, *Field Emission Gun* (FEG), no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais (NANOFAB) da UERJ, tanto para as amostras LSE (comercial) quanto para as amostras LSS,

ambas como recebidas, e após pirólise. Utilizou-se uma aceleração de feixe de 10 KeV, LED e uma distância de trabalho, *Work Distance* (WD), variando entre 9,4 e 9,8 mm. Para as amostras LSSE, após extração utilizou-se uma aceleração de feixe menor que 5 KeV, pois a amostra sensibilizava e ficava carregada, dificultando a obtenção das imagens. A distância de trabalho também foi alterada passando para 14,6 mm. No caso das amostras pirolisadas pôde-se manter as condições iniciais de 10 KeV, a fim de se manter o caráter comparativo entre elas.

3.7 MEV-tungstênio

As imagens e análises das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura do modelo Quanta 450, fabricado pela FEI, utilizando um filamento de tungstênio, utilizando a técnica de EDS modelo X-Flash 5010, fabricado pela Bruker. O ensaio foi realizado no Instituto SENAI de Tecnologia Solda (IST), onde se obteve de forma semi-quantitativa os espectros relativos aos elementos químicos presentes em cada amostra. Houve uma variação dos parâmetros utilizados no ensaio devido a questões como tamanhos diferentes para as amostras e maior ou menor carregamento das mesmas. A distância de trabalho utilizada variou entre 10,0 e 10,5 mm e a aceleração do feixe utilizada foi de 20 KeV, possibilitando uma melhor captura do sinal pelo equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Teste de umidade e rendimento

Realizou-se um teste de umidade para que fosse estimado o rendimento da extração da lignina não solúvel a partir da massa inicial e final do bagaço de cana-de-açúcar como recebido. As amostras foram levadas a uma estufa pelo período de uma hora e então o teste foi realizado. As tabelas 1 e 2 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 1 – Massas iniciais do bagaço como recebido

Amostras	Massa do cadinho (g)	Massa do bagaço (g)	Massa total (g)
1	28,76	0,57	29,33
2	29,36	0,55	29,91
3	20,49	0,52	21,01

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 2 – Massas iniciais do bagaço após estufa para retirada da umidade

Amostras	Massa do cadinho (g)	Massa do bagaço (g)	Massa total (g)
1	28,76	0,51	29,27
2	29,36	0,49	29,85
3	20,49	0,47	20,96

Fonte: O autor, 2018.

Tabela 3 – Teor de umidade calculado para cada amostra

Amostras	Teor de umidade
1	9,72
2	9,41
3	9,20

Fonte: O autor, 2018.

O teor de umidade na amostra está entre 9-10%, com esse valor sendo descontado no cálculo do rendimento da extração da lignina.

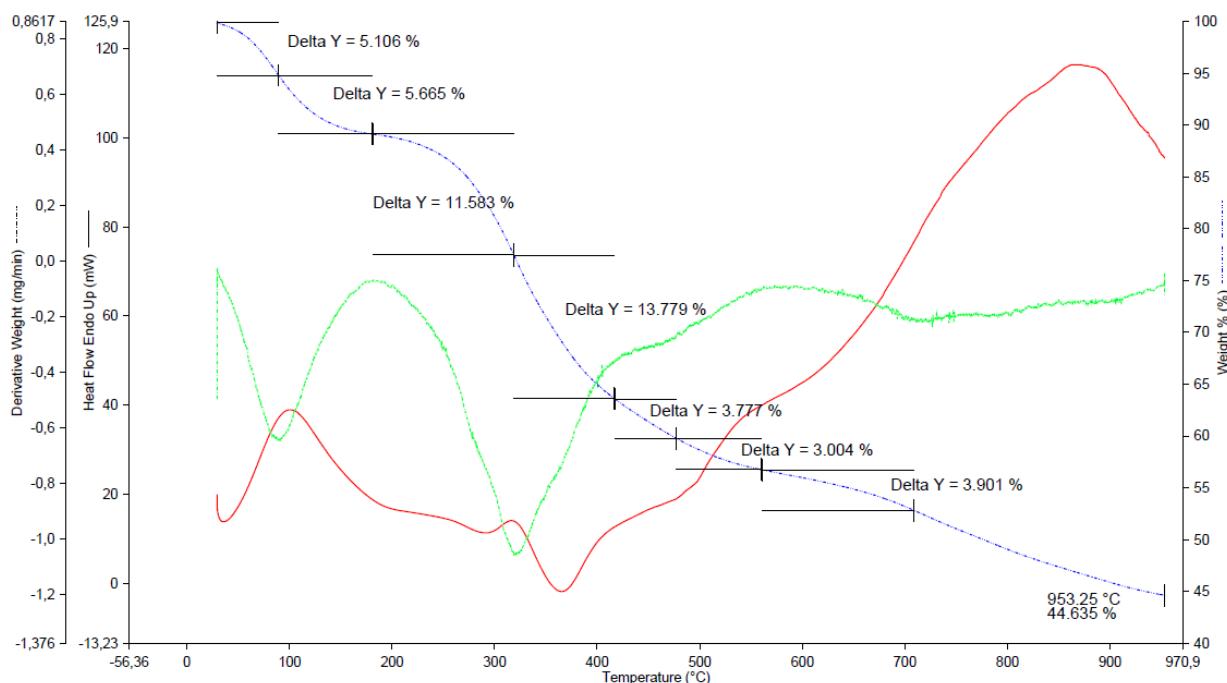
Para a análise de rendimento da biomassa extraída, usou-se a média dos três valores encontrados no teor de umidade, ou seja, 9,45% umidade no bagaço como recebido. A massa inicial do bagaço utilizado na extração da lignina foi de 51,15g, descontando-se a umidade presente no bagaço a massa inicial passa a ser de 46,32g. A massa da lignina seca extraída foi de, aproximadamente, 4,2g; com esses

dados é possível observar que o rendimento da extração da lignina foi próximo de 9%. A concentração final de lignina na solução foi calculada à partir da equação mostrada na página 31, os valores, medidos diretamente no equipamento, para absorvância com comprimento de onda de 215 nm e 280 nm foram de 0,531 e 0,465, respectivamente, o que resultou em uma concentração de lignina diluída de 0,1135 g. L⁻¹.

4.2 Análises térmicas (TGA/DTG/DSC)

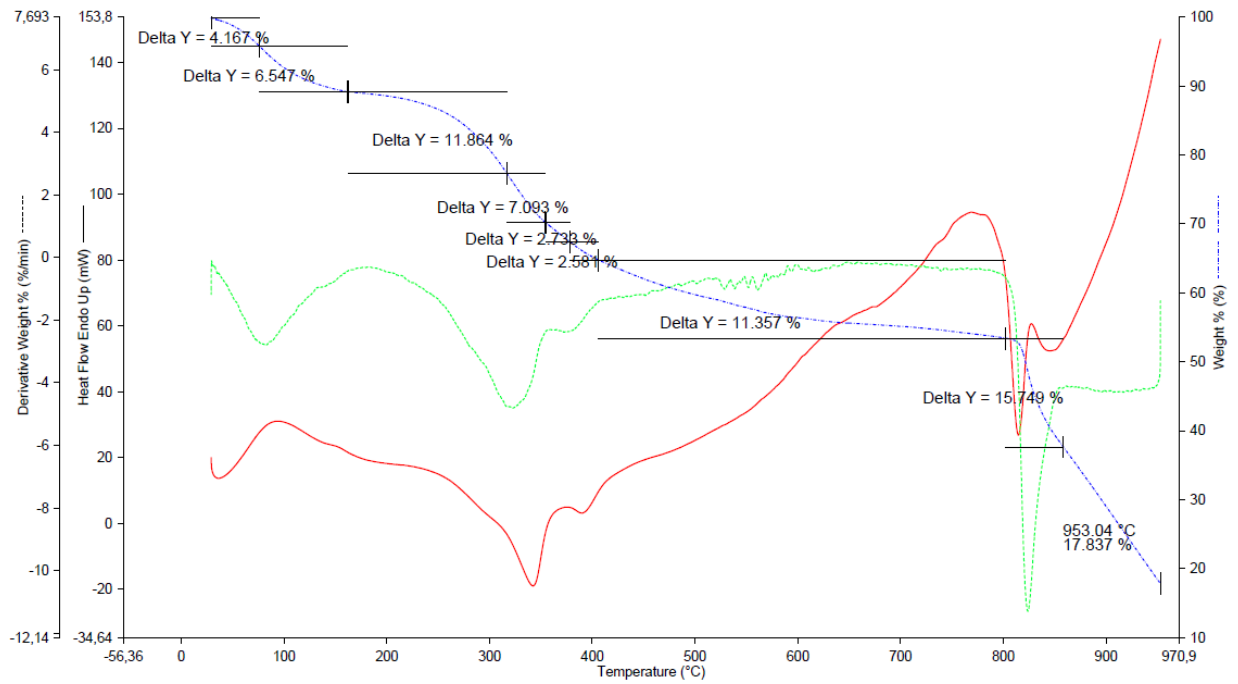
Os resultados das análises térmicas são apresentados nas Figuras 28-33, onde a linha azul é o método *Thermogravimetric Analysis* (TGA), a linha verde o *Derivative Thermogravimetry* (DTG) e a linha vermelha o *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Analisou-se o bagaço de cana-de-açúcar como recebido e as amostras LSE (Kraft), LSS (Soda) e LSSE (Soda). Utilizaram-se dois tipos de atmosfera a fim de observar o comportamento oxidativo das amostras. A taxa de aquecimento utilizada foi de 20°C/min e a temperatura de ensaio de 30 a 950°C.

Figura 28 – TGA, DTA e DSC da amostra LSE em atmosfera de nitrogênio



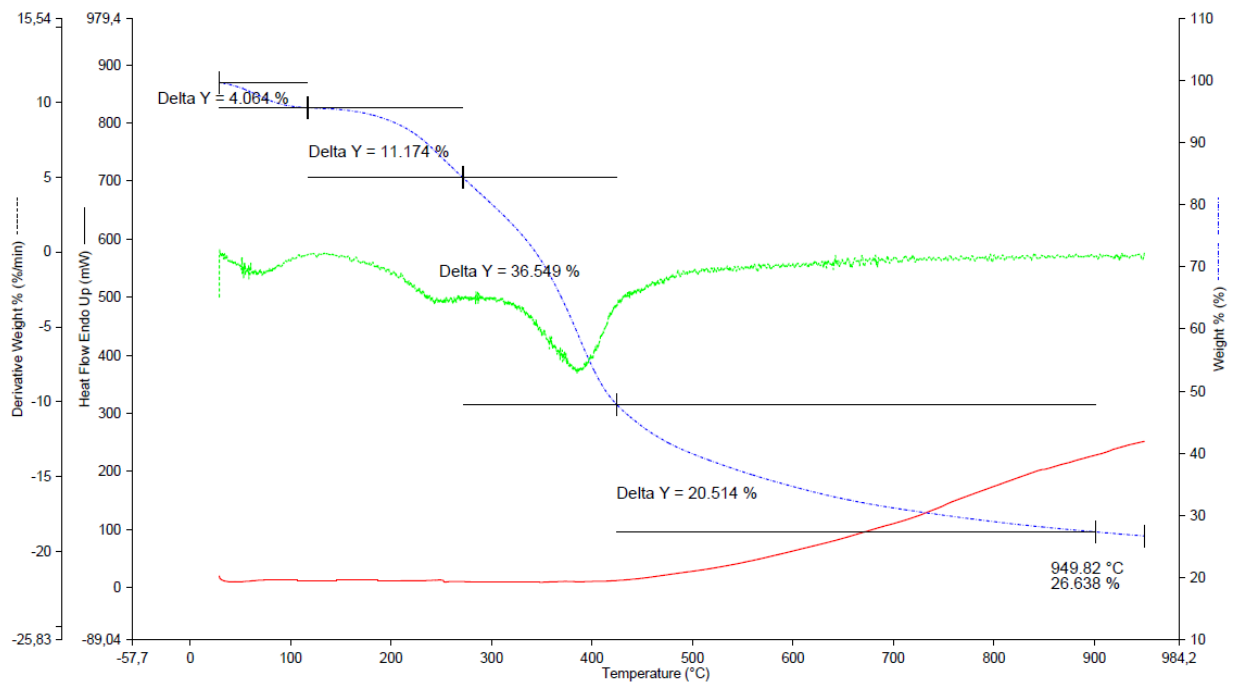
Fonte: O autor, 2018.

Figura 29 – TGA, DTA e DSC da amostra LSE em atmosfera de ar sintético



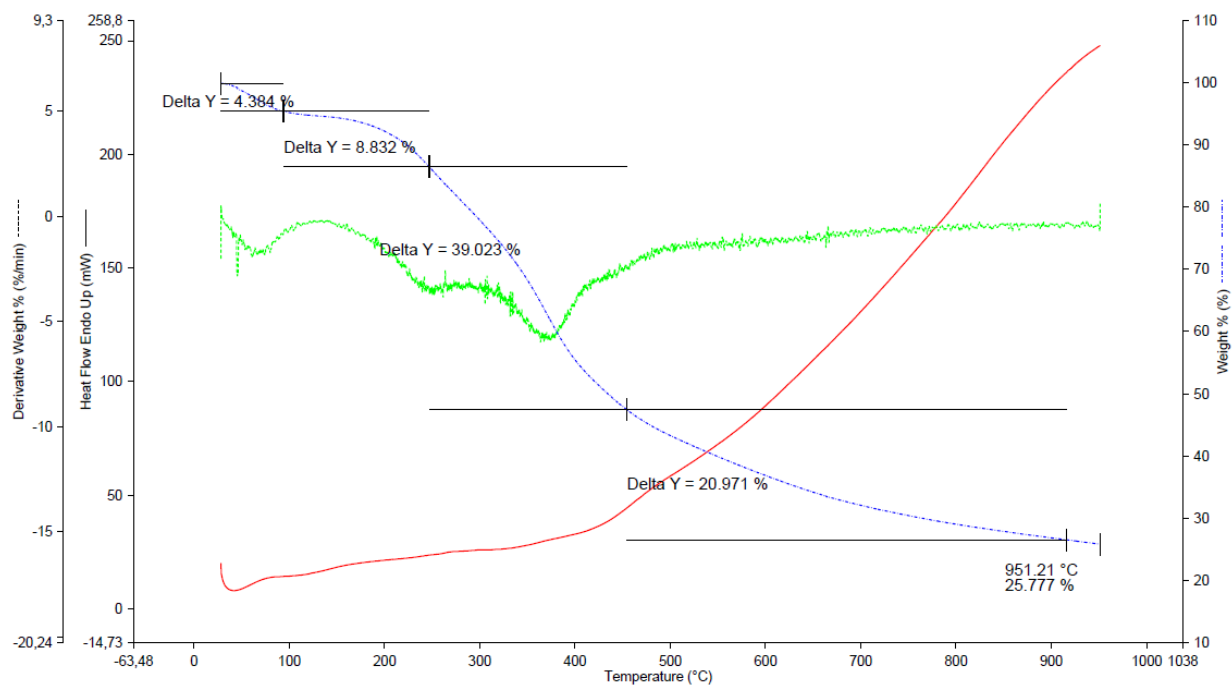
Fonte: O autor, 2018.

Figura 30 – TGA, DTA e DSC da amostra LSS em atmosfera de nitrogênio



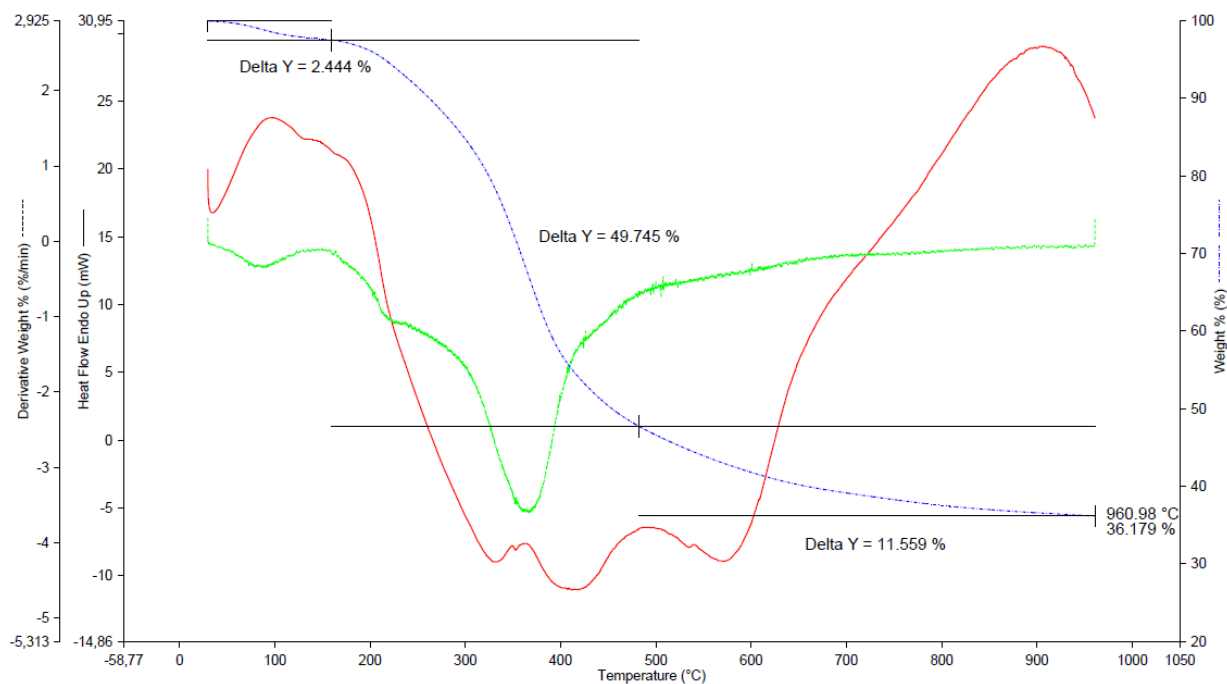
Fonte: O autor, 2018.

Figura 31 – TGA, DTA e DSC da amostra LSS em atmosfera de ar sintético



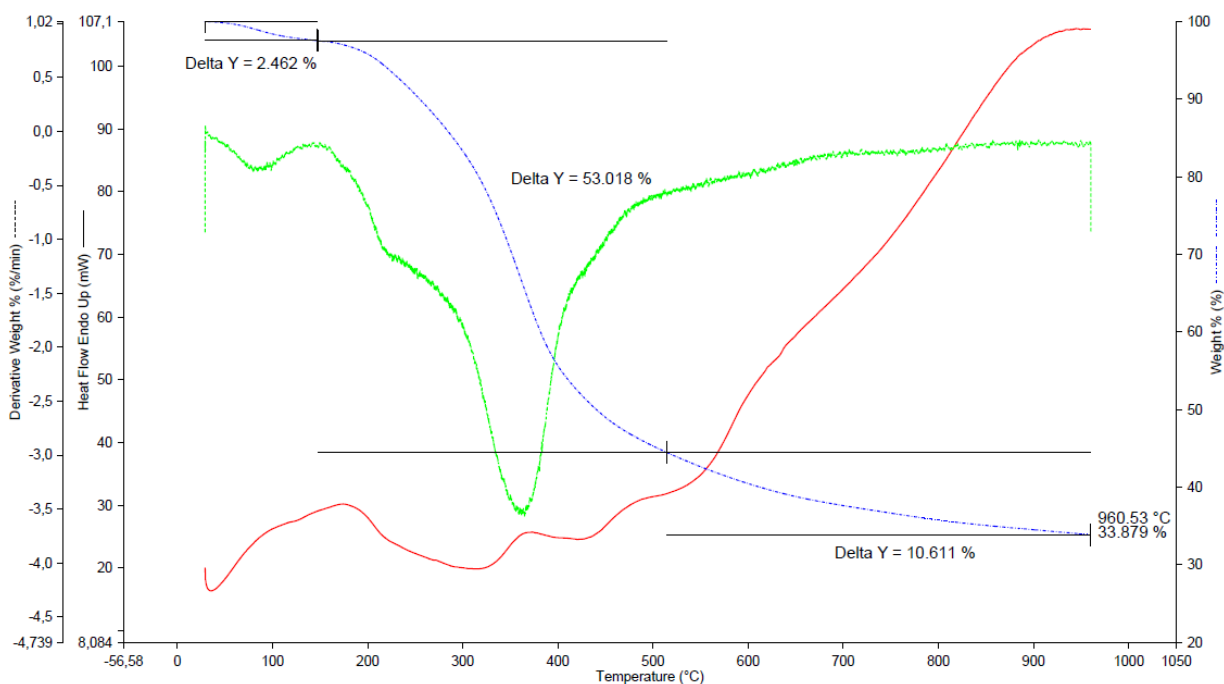
Fonte: O autor, 2018.

Figura 32 – TGA, DTA e DSC da amostra LSSE em atmosfera de nitrogênio



Fonte: O autor, 2018.

Figura 33 – TGA, DTA e DSC da amostra LSSE em atmosfera de ar sintético



Fonte: O autor, 2018.

Entre as temperaturas de 30-200°C ocorre a saída de umidade residual e a eliminação de compostos alifáticos voláteis das amostras. A lignina Kraft por seu processo de extração mais agressivo sofre uma maior fragmentação quando comparada à lignina Soda, ou seja, a lignina Kraft possui compostos de menor massa molar e sua perda de massa nesse primeiro estágio é maior. A perda de massa nesse estágio da amostra LSE foi de aproximadamente 10%, enquanto nas amostras LSS e LSSE foi de 4 e 2% respectivamente (MARABEZI, 2009) (QUINELATO, 2016).

Entre 200-400°C ocorre a decomposição de carboidratos, álcoois alifáticos, éteres e ácidos, também compostos com baixa massa molar. Na amostra LSE a perda de massa nesse estágio foi de aproximadamente 31% em ambas as atmosferas, enquanto nas amostras LSS e LSSE foram de 47 e 50%, aproximadamente. Muitas reações de degradação ocorrem simultaneamente durante a pirólise da lignina, pois esta macromolécula é muito complexa, contendo muitos grupos funcionais. (QUINELATO, 2016).

A partir de 400°C inicia-se a terceira etapa da decomposição, na qual ocorre a degradação das estruturas aromáticas. A partir destas análises foram estabelecidas as temperaturas finais das pirólises, sendo estas 400°C e 800°C (MARABEZI, 2009).

4.3 Pirólises

Os dados obtidos das pirólises, como temperatura inicial e final, tempos medidos e, com isso, a taxa de aquecimento do forno estão apresentados na Tabela 4. Foram pirolisadas as três amostras em duas temperaturas, 400 e 800°C, e resfriadas ao ar dentro de cadinhos fechados.

Tabela 4 – Tabela apresentando a reprodutibilidade das pirólises

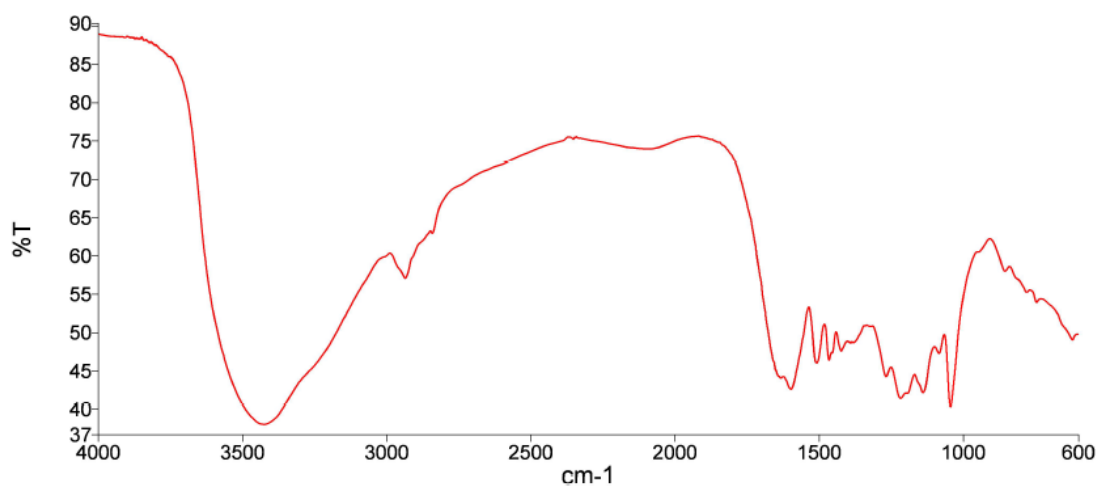
Amostras	Temp. inicial (°C)	Temp. final (°C)	Tempo	Taxa (°C/min)
LSE_400	40.0	402.1	1h11min58s	5.07
LSE_800	40.0	801.2	2h33min18s	4.97
LSS_400	40.0	402.6	1h13min29s	4.97
LSS_800	40.0	800.5	2h32min20s	5.00
LSSE_400	40.0	401.7	1h11min46s	5.09
LSSE_800	40.0	800.6	2h31min04s	5.04

Fonte: O autor, 2018.

4.4 Espectroscopia no infravermelho

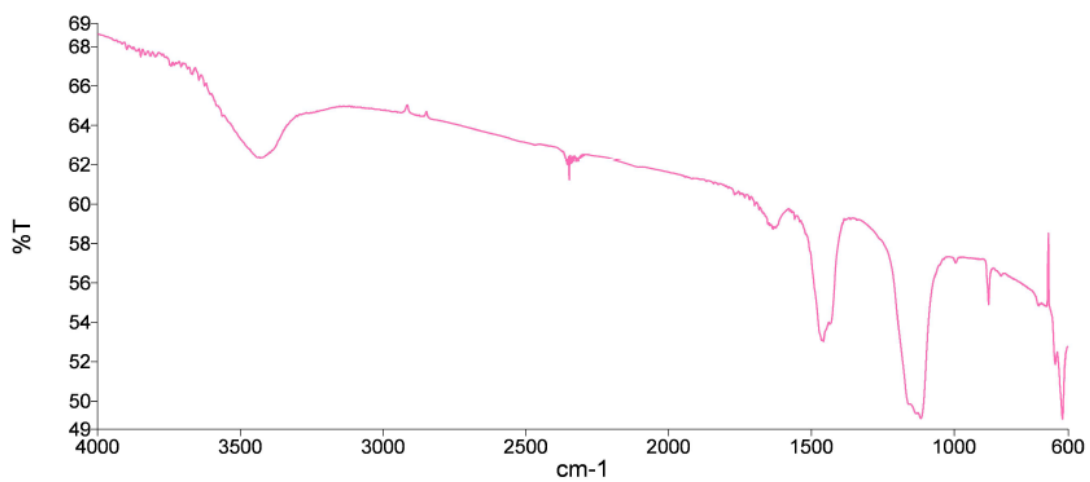
Para a verificação dos processos de pirólise foram realizados ensaios de espectroscopia na região do infravermelho, a fim de que pudessem ser observadas as quebras das ligações químicas das macromoléculas, bem como a saída dos componentes voláteis das amostras, o que resultou na grafitização das ligninas. Os resultados obtidos no ensaio por espectroscopia no infravermelho estão apresentados nas Figuras 34-45, com o objetivo de se estudar os grupos funcionais que são afetados pela pirólise, enquanto a Figura 46 reúne todas as amostras não pirolisadas para efeito comparativo dos métodos de extração.

Figura 34 – Espectro de FTIR da amostra LSE como recebida



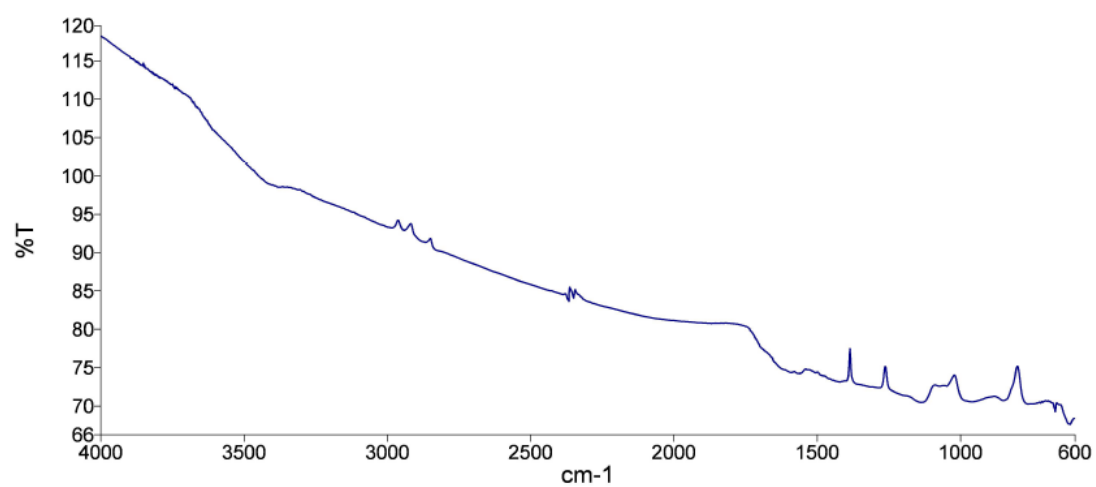
Fonte: O autor, 2018.

Figura 35 – Espectro de FTIR da amostra LSE pirolisada a 400°C



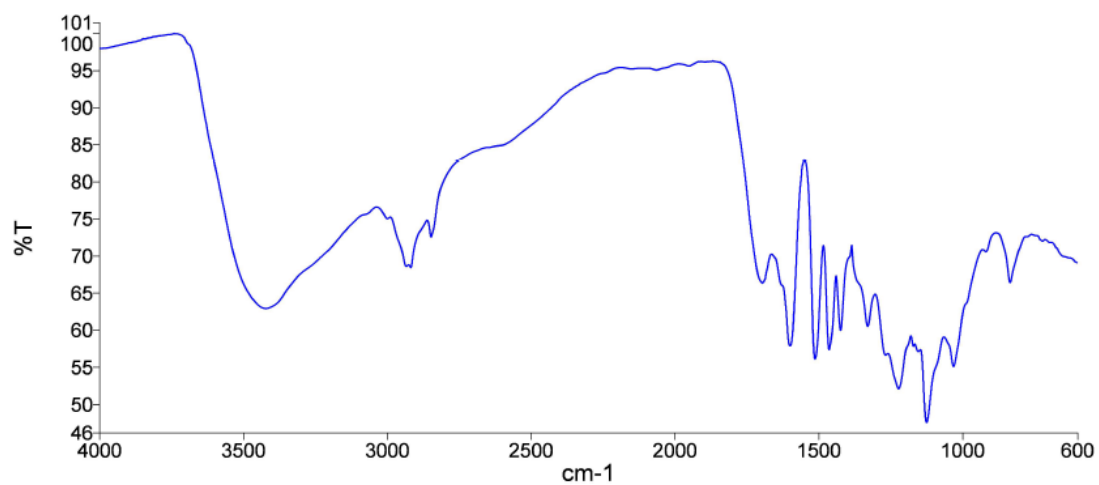
Fonte: O autor, 2018.

Figura 36 – Espectro de FTIR da amostra LSE pirolisada a 800°C



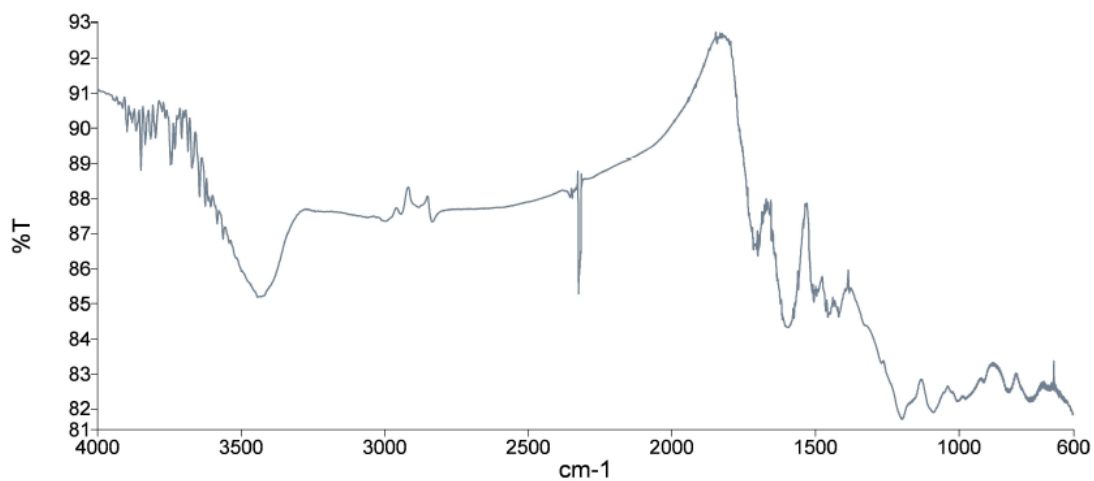
Fonte: O autor, 2018.

Figura 37 – Espectro de FTIR da amostra LSS como recebida



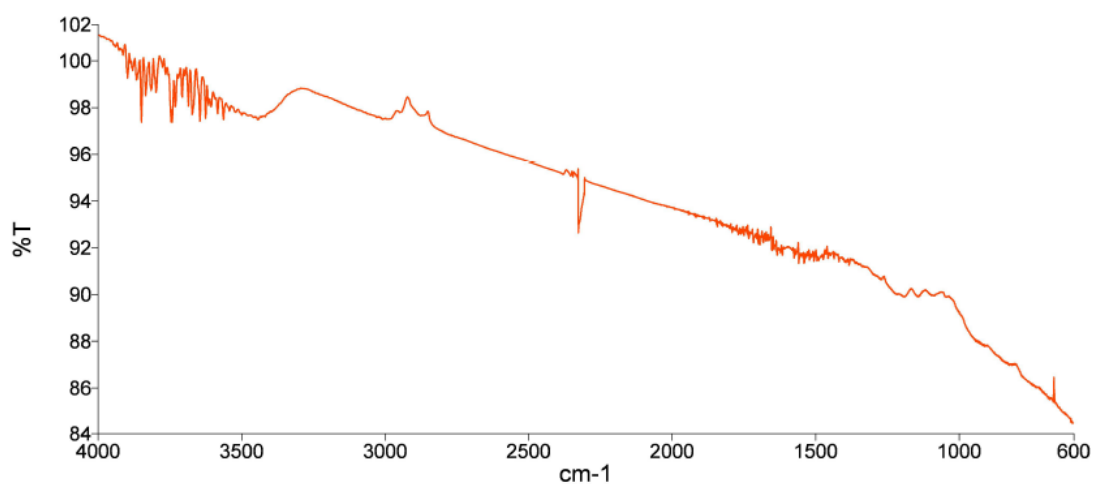
Fonte: O autor, 2018.

Figura 38 – Espectro de FTIR da amostra LSS pirolisada a 400°C



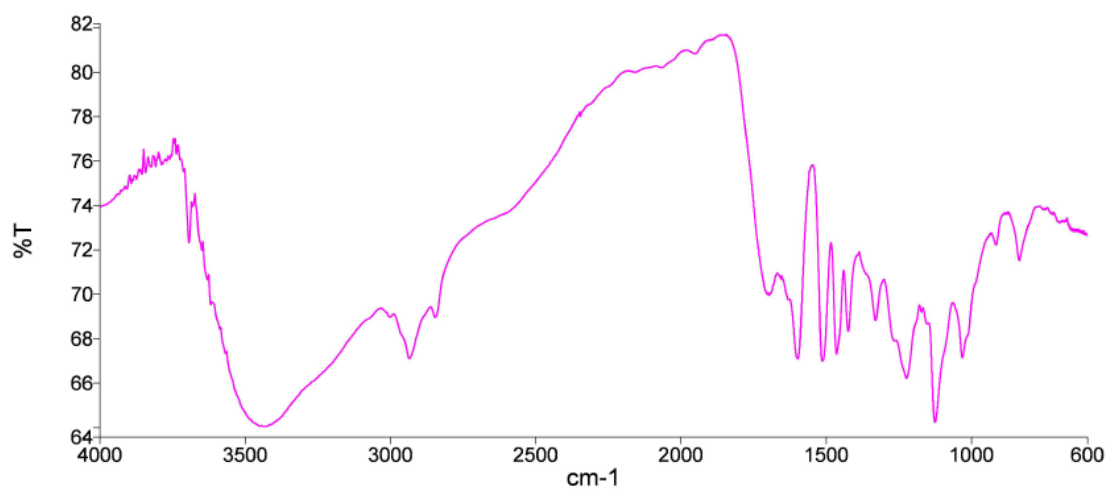
Fonte: O autor, 2018.

Figura 39 – Espectro de FTIR da amostra LSS pirolisada a 800°C



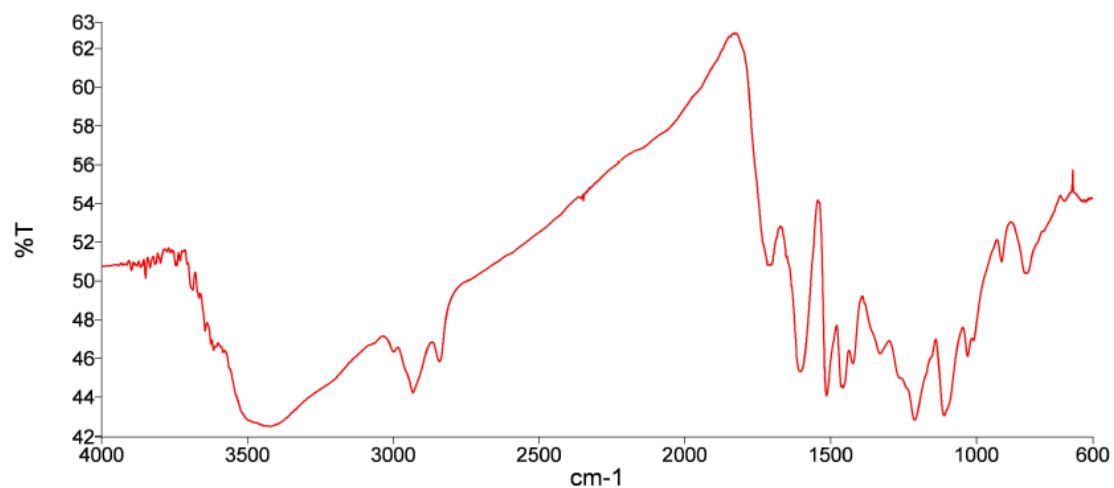
Fonte: O autor, 2018.

Figura 40 – Espectro de FTIR da amostra LSSE como extraída



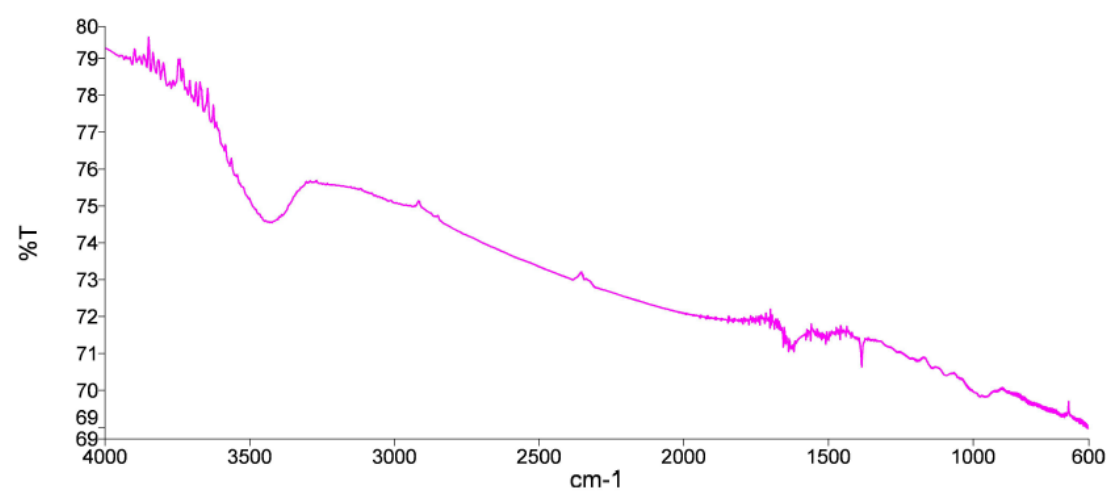
Fonte: O autor, 2018.

Figura 41 – Espectro de FTIR da amostra LSSE pirolisada a 400°C



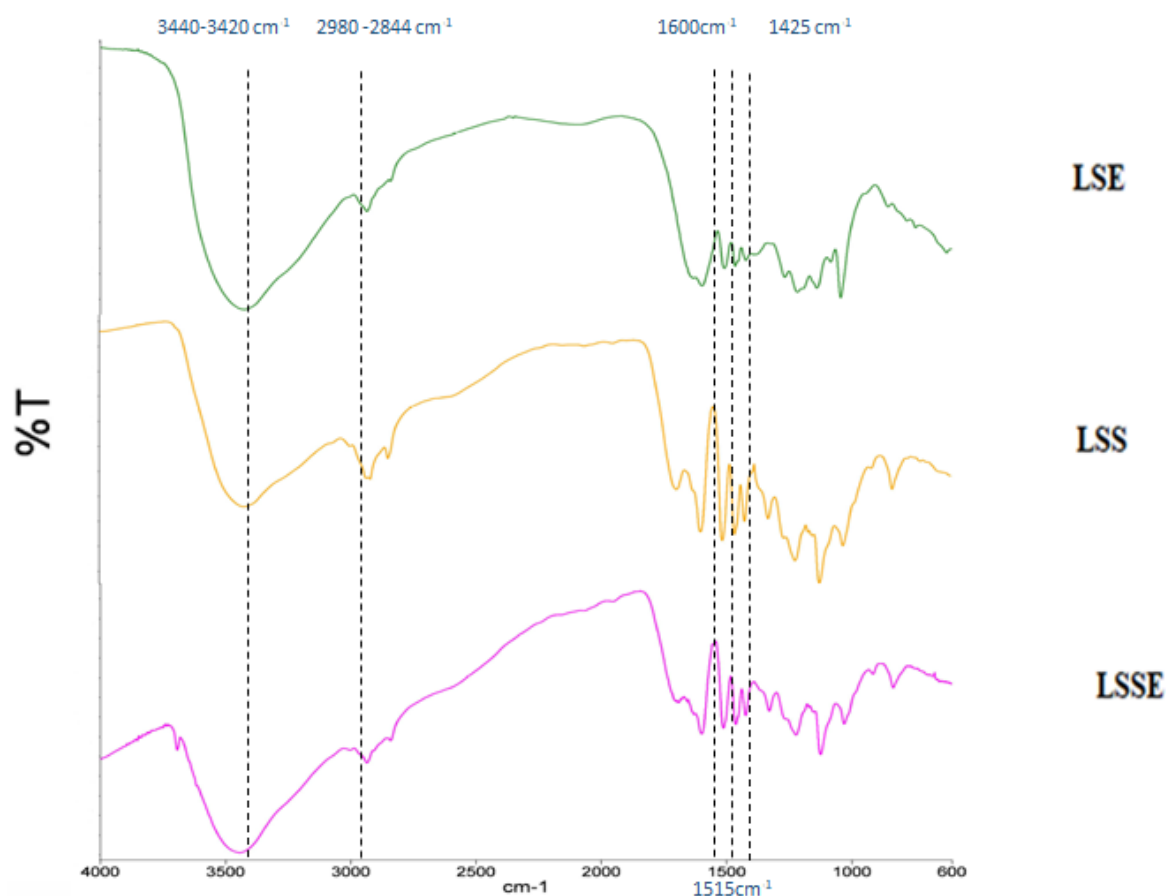
Fonte: O autor, 2018.

Figura 42 – Espectro de FTIR da amostra LSSE pirolisada a 800°C



Fonte: O autor, 2018.

Figura 43 – Espectros de FTIR das ligninas não pirolisadas agrupados



Fonte: O autor, 2018.

A partir dos espectros obtidos observa-se a presença de lignina em todas as amostras, pois todas apresentam bandas características desse biopolímero. As diferenças observadas entre os espectros são devidas aos diferentes métodos de extração para cada lignina.

Para a obtenção e caracterização das alterações dos grupos funcionais, foram medidos os espectros de FTIR das amostras não tratadas e tratadas termicamente. Como mostrado na Figura 43, todas as amostras de lignina mostraram uma banda em torno de 3440 cm^{-1} , o que representa o estiramento dos grupos hidroxila em estruturas fenólicas e alifáticas. As bandas em 2930 e 2844 cm^{-1} referem-se ao alongamento C-H em grupos metoxila, metileno e metila.

A faixa de absorção a 1705 cm^{-1} representa o estiramento de grupo CO, incluindo carboxilas, carbonilas e quinonas. As absorções características das ligninas aos anéis aromáticos foram identificadas em 1600 , 1515 e 1425 cm^{-1} .

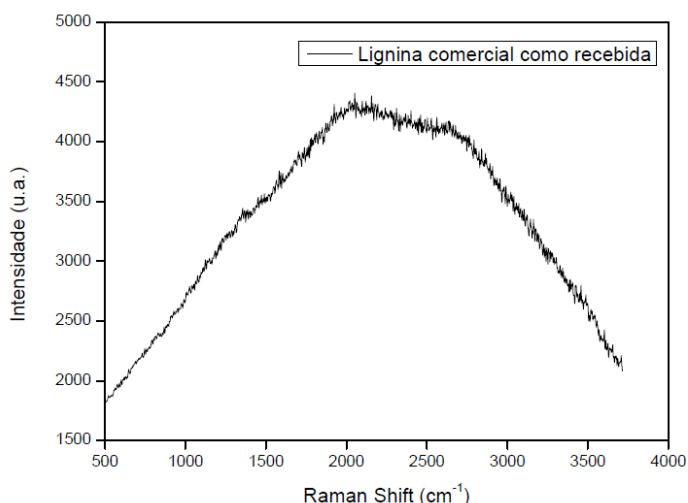
As bandas em 1270, 1032 cm^{-1} são correspondentes às unidades guaiacila da lignina, enquanto as bandas em 1220, 1120 cm^{-1} podem ser atribuídas às unidades siringila da lignina.

As pirólises das amostras foram realizadas visando a obtenção de carbono grafítico, logo foi importante o estudo da degradação dos compostos presentes na macromolécula. À medida que a pirólise alcança maiores temperaturas, os grupos funcionais são degradados e alguns produtos volatilizados. As últimas ligações a serem quebradas são as ligações aromáticas existentes nas macromoléculas de lignina. Para maiores caracterizações dos produtos formados, realizaram-se estudos por espectroscopia Raman nas amostras, com o intuito de corroborar os resultados observados na análise por FTIR.

4.5 Espectroscopia Raman

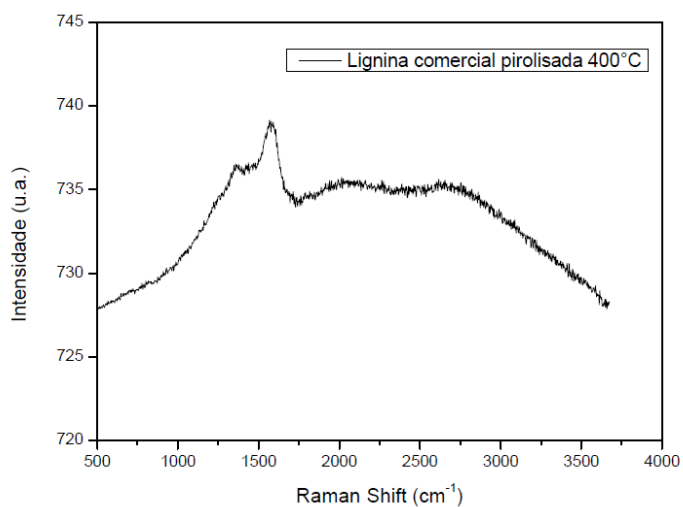
A espectroscopia Raman foi utilizada visando a caracterização do carbono grafítico obtido pelos processos de pirólise nas temperaturas indicadas acima, tendo as análises por espectroscopia de FTIR como ponto de partida para a interpretação dos dados coletados. As Figuras 44-52 apresentam os espectros resultantes desses experimentos.

Figura 44 – Espectro Raman da LSE não pirolisada



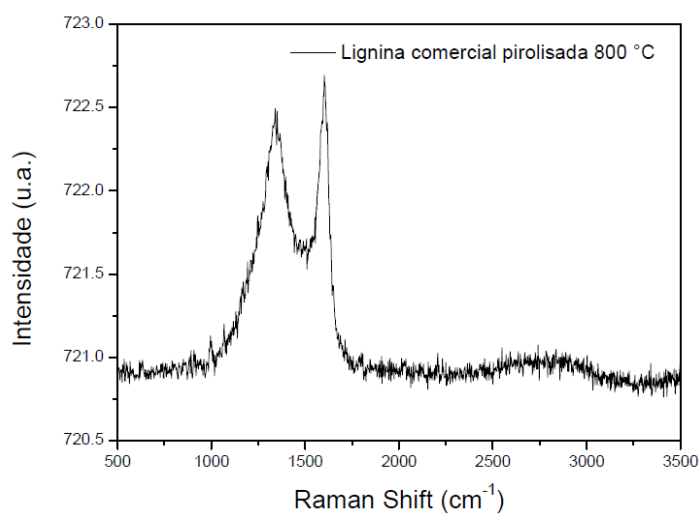
Fonte: O autor, 2018.

Figura 45 – Espectro Raman da LSE pirolisada a 400°C



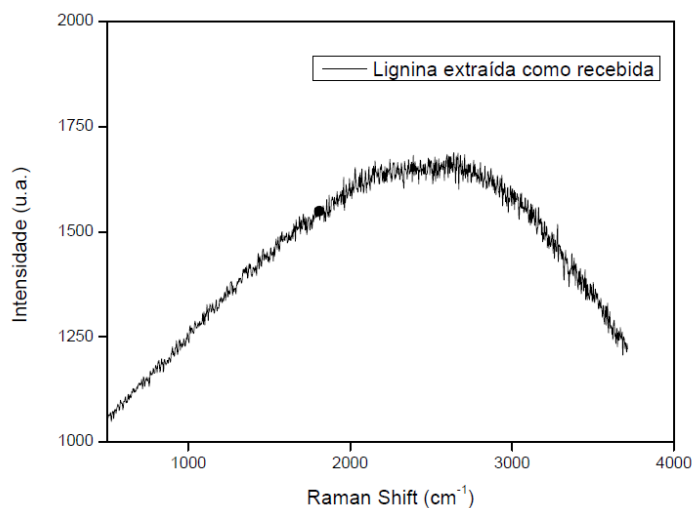
Fonte: O autor, 2018.

Figura 46 – Espectro Raman da LSE pirolisada a 800°C



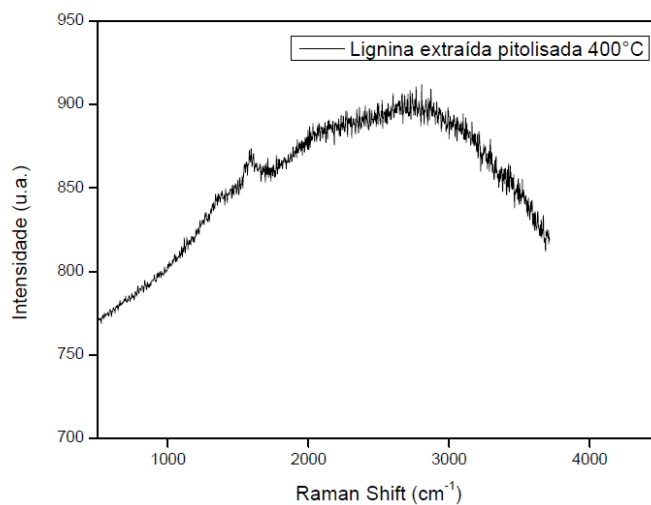
Fonte: O autor, 2018.

Figura 47 – Espectro Raman da LSS não pirolisada



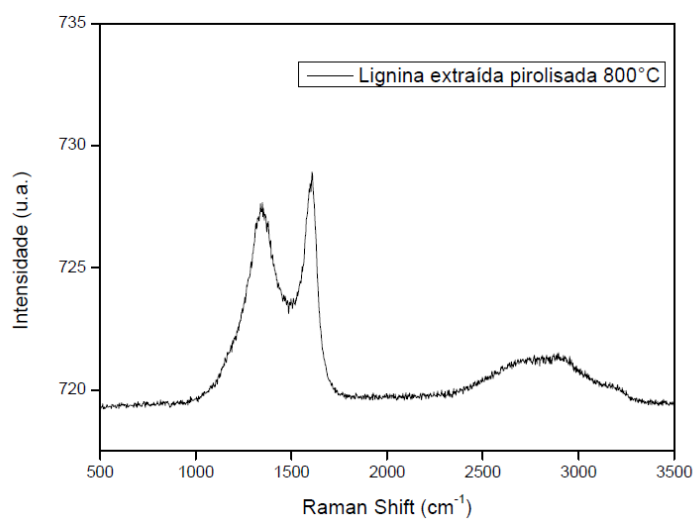
Fonte: O autor, 2018.

Figura 48 – Espectro Raman da LSS pirolisada a 400°C



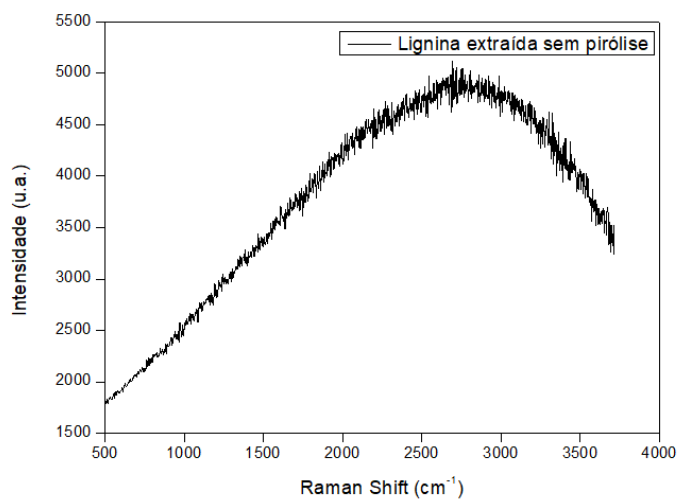
Fonte: O autor, 2018.

Figura 49 – Espectro Raman da LSS pirolisada a 800°C



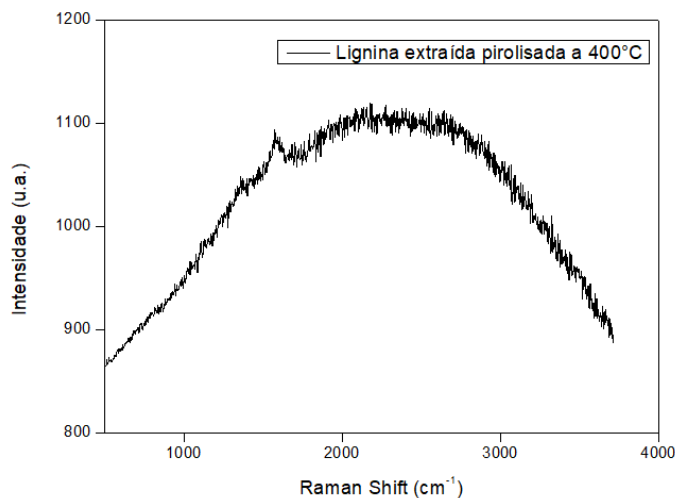
Fonte: O autor, 2018.

Figura 50 – Espectro Raman da LSSE não pirolisada



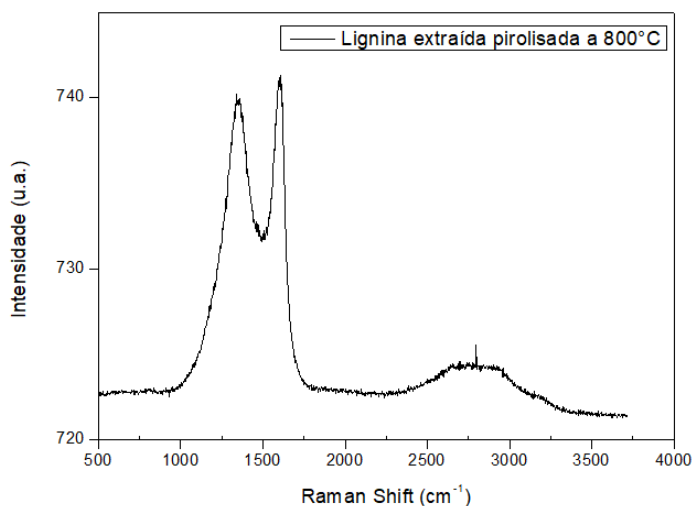
Fonte: O autor, 2018.

Figura 51 – Espectro Raman da LSSE pirolisada a 400°C



Fonte: O autor, 2018.

Figura 52 – Espectro Raman da LSSE pirolisada 800°C



Fonte: O autor, 2018.

Para a verificação da grafitação da lignina, realizou-se espectroscopia Raman para a identificação dos picos característicos nas amostras pirolisadas. O ensaio foi realizado em diversos pontos das amostras e foram obtidos os mesmos resultados. Os materiais carbonosos exibem picos característicos na região compreendida entre 1000 e 1800 cm⁻¹. Para os materiais gráficos as regiões referentes à banda D encontram-se entre 1200 a 1400 cm⁻¹, enquanto para a banda G entre 1500 e 1600 cm⁻¹. (LOBO, MARTIN, *et al.*, 2005) Esse resultado foi obtido em todas as amostras pirolisadas, sendo a sua melhor visualização na pirólise a 800°C. Nas não pirolisadas, a visualização dos picos fica dificultada pelo fenômeno de fluorescência do material. Nas amostras pirolisadas a 800°C observa-se a presença de outra banda (2D ou G') na região entre 2500 e 3000 cm⁻¹, considerada

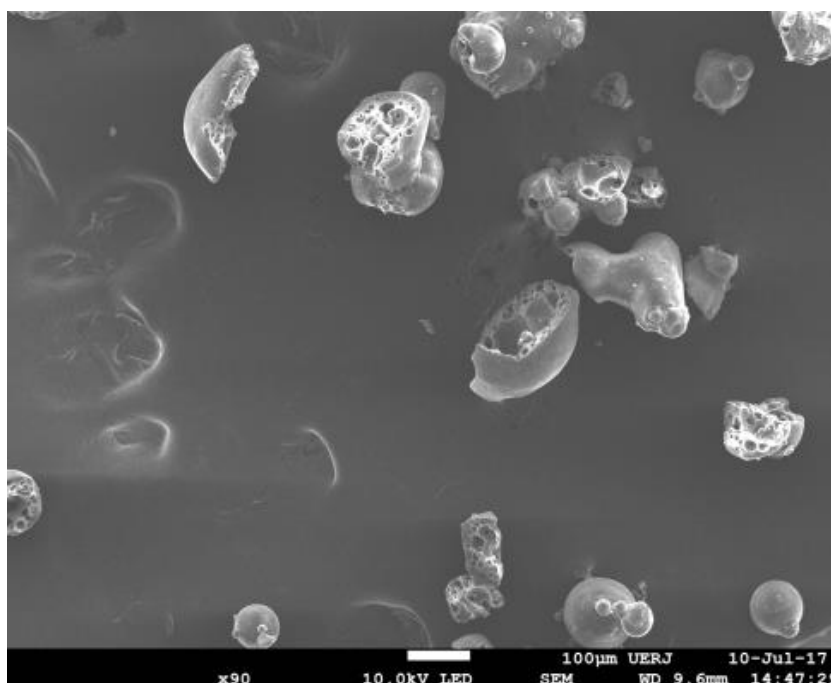
uma banda de segunda ordem da banda D, a qual também é característica de carbonos grafíticos, com a sua largura a meia altura estando associada à grafitação do material, e sendo o somatório das bandas D e G (GONÇALVES, REZENDE, *et al.*, 2009).

O carbono grafítico obtido após as análises dos espectros pode ser considerado amorfo, devido a baixa resolução entre as bandas D e G, ou seja, elas não estão separadas na linha de base, essa observação ocorre para todas as amostras.

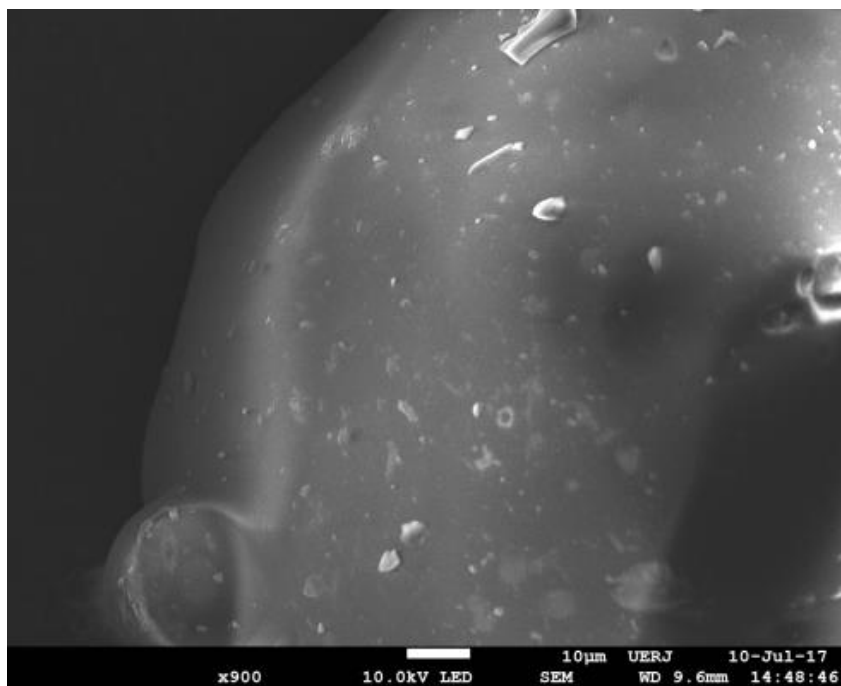
4.6 MEV-FEG

Devido à sua alta resolução, a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo foi utilizada para a obtenção de imagens das amostras após a realização das pirólises, a partir da captação dos elétrons secundários oriundos da amostra, para que fossem observadas mudanças nas morfologias da lignina. As imagens geradas para essas amostras estão mostradas nas Figuras 53 – 63.

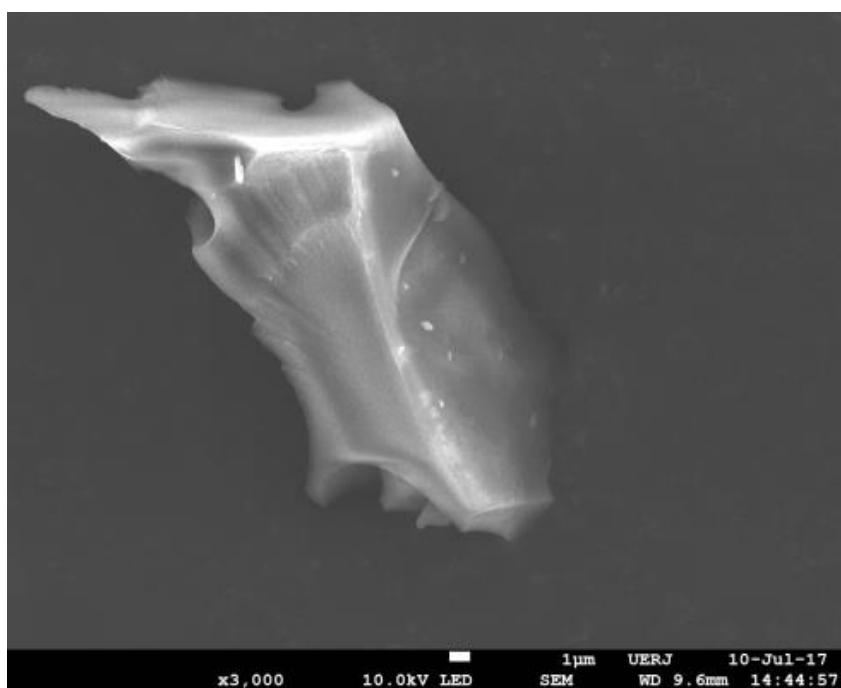
Figura 53 – Imagens da amostra LSE não pirolisada



(a)



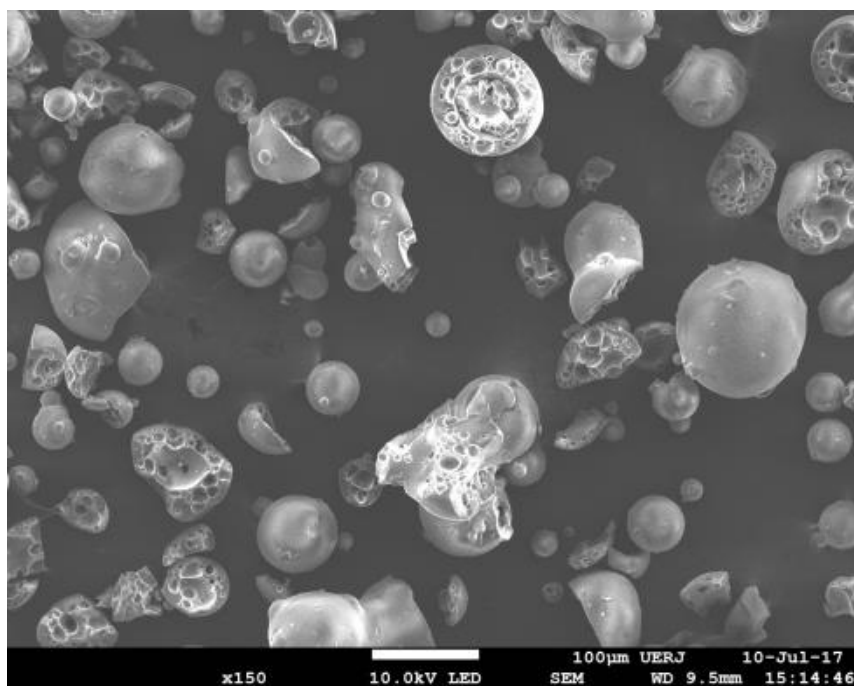
(b)



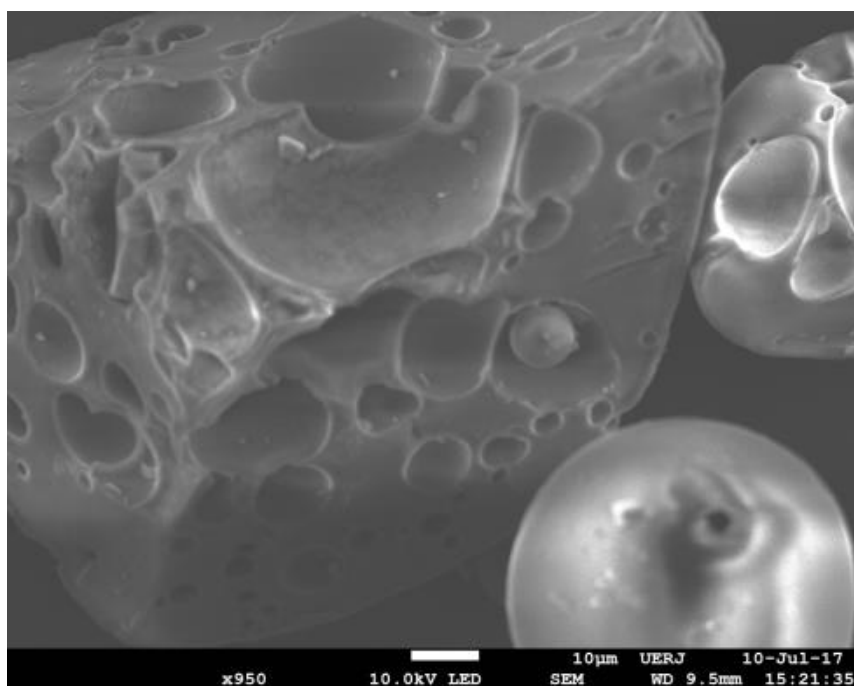
(c)

Fonte: O autor, 2018.

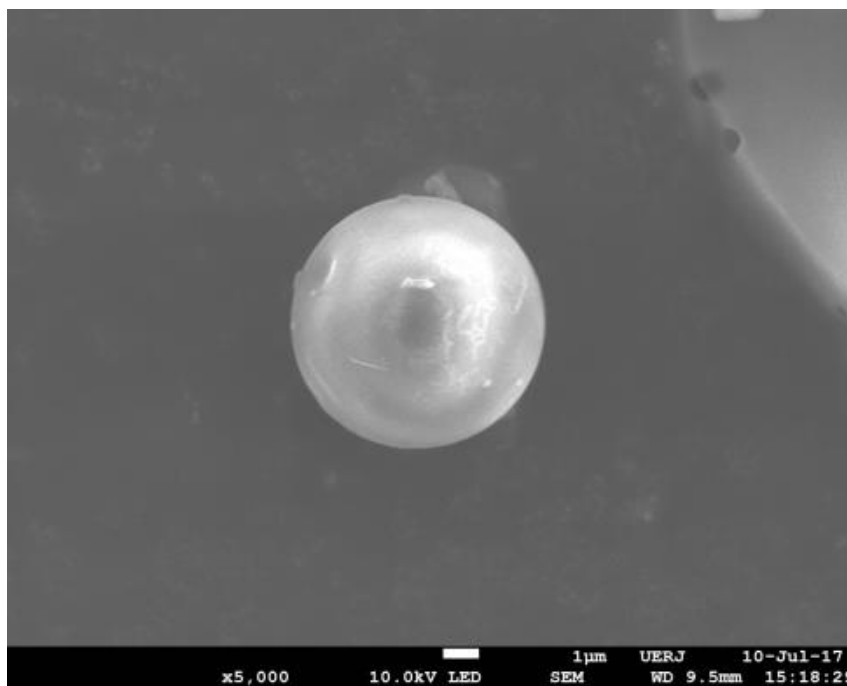
Figura 54 – Imagens da amostra LSE pirolisada a 400°C



(a)



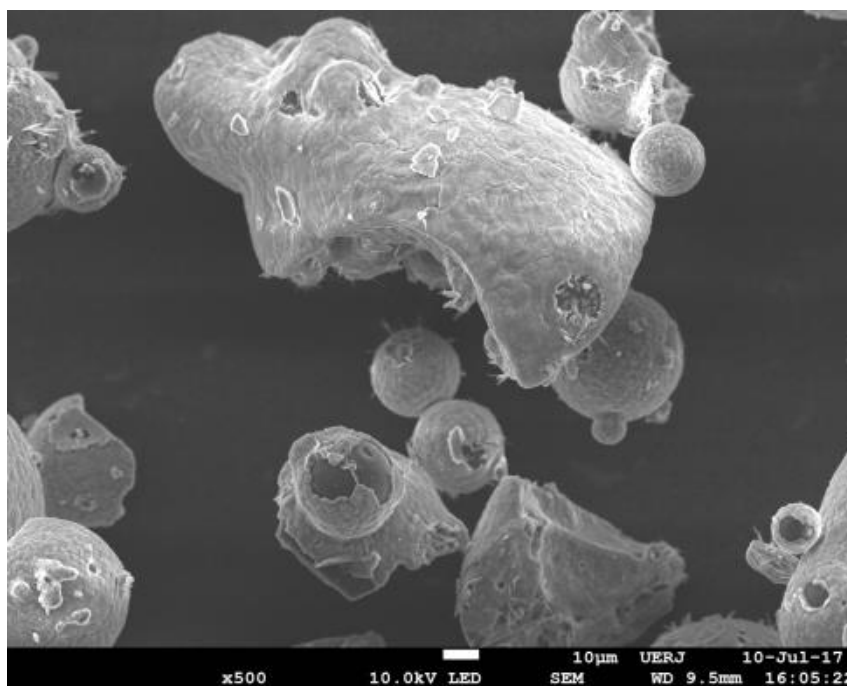
(b)



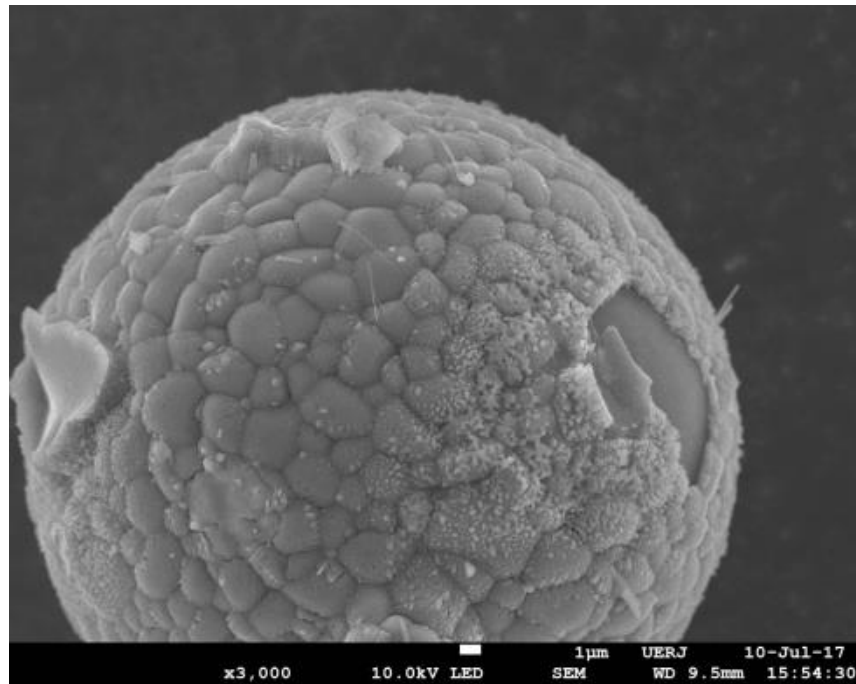
(c)

Fonte: O autor, 2018.

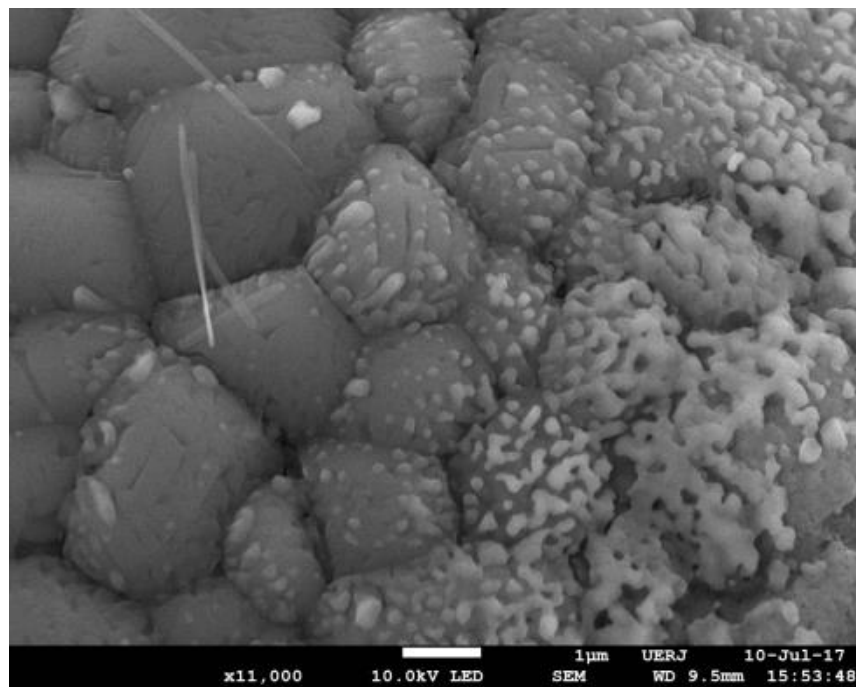
Figura 55 – Imagens da amostra LSE pirolisada a 800°C



(a)



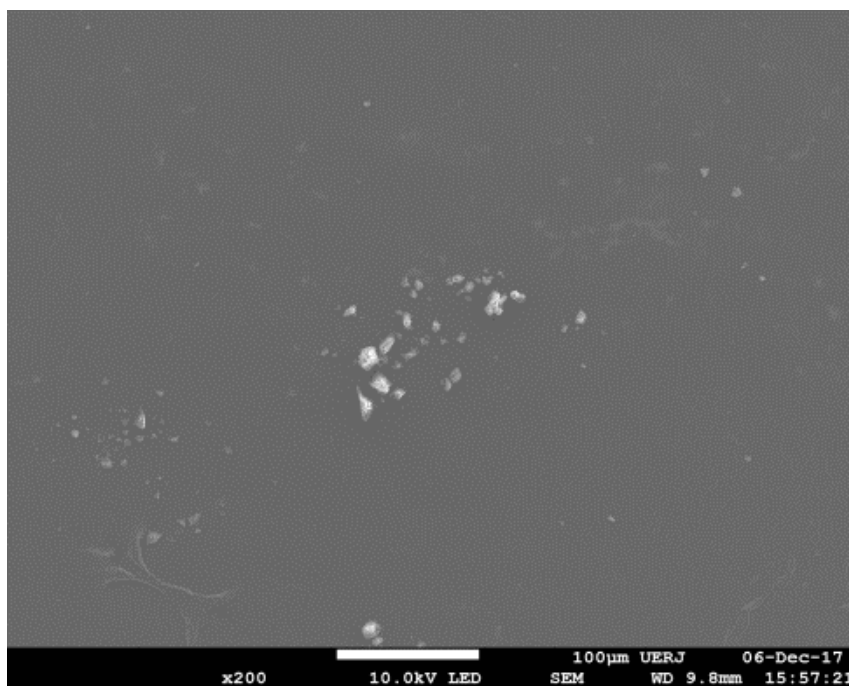
(b)



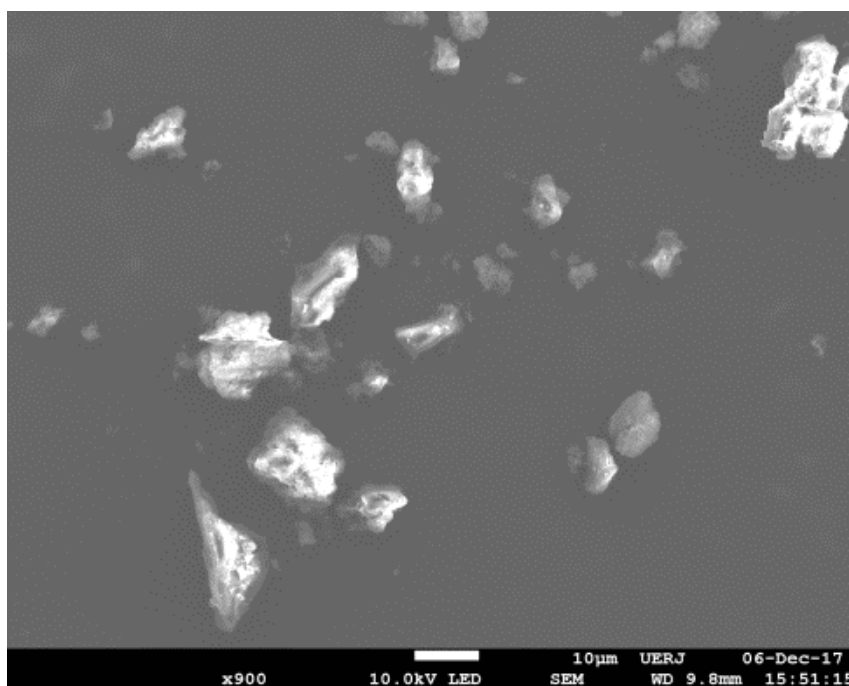
(c)

Fonte: O autor, 2018.

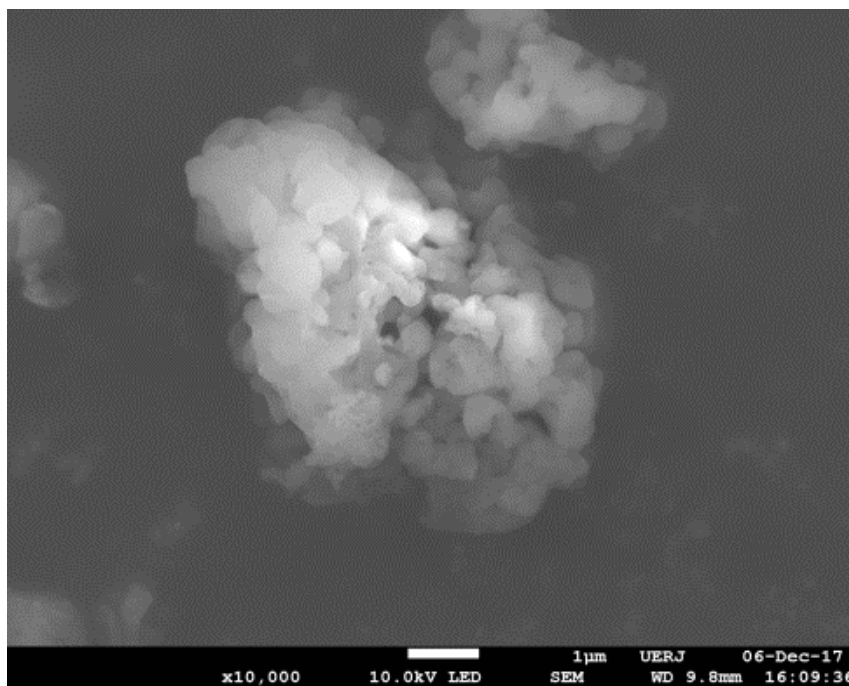
Figura 56 – Imagens da amostra LSS não pirolisada.



(a)



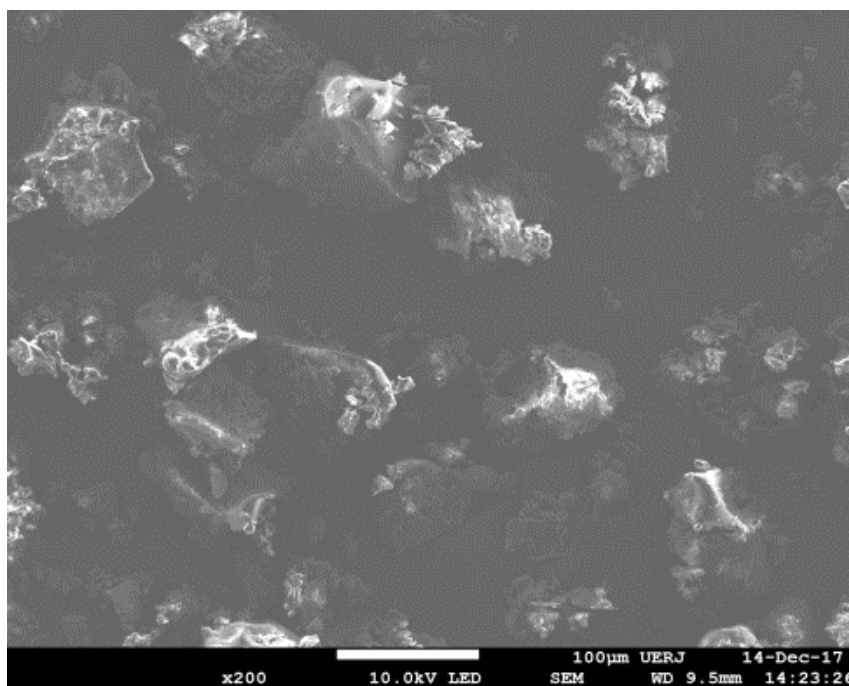
(b)



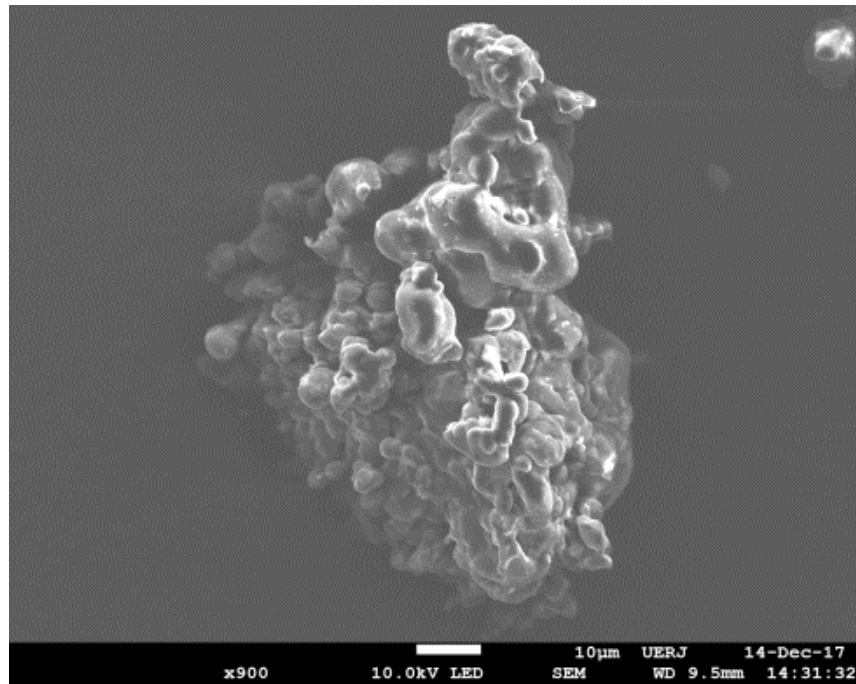
(c)

Fonte: O autor, 2018.

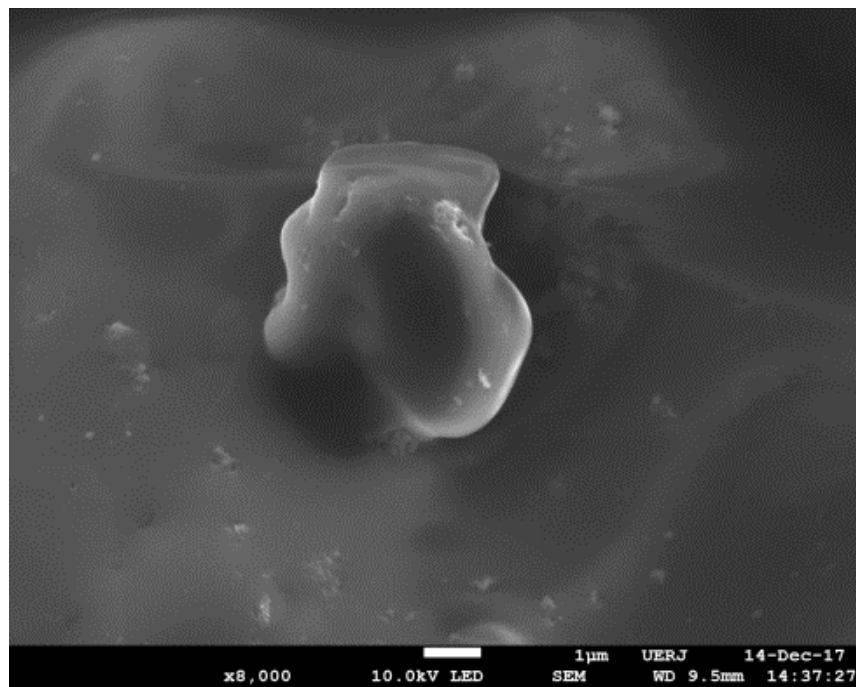
Figura 57 – Imagens da amostra LSS pirolisada a 400°C



(a)



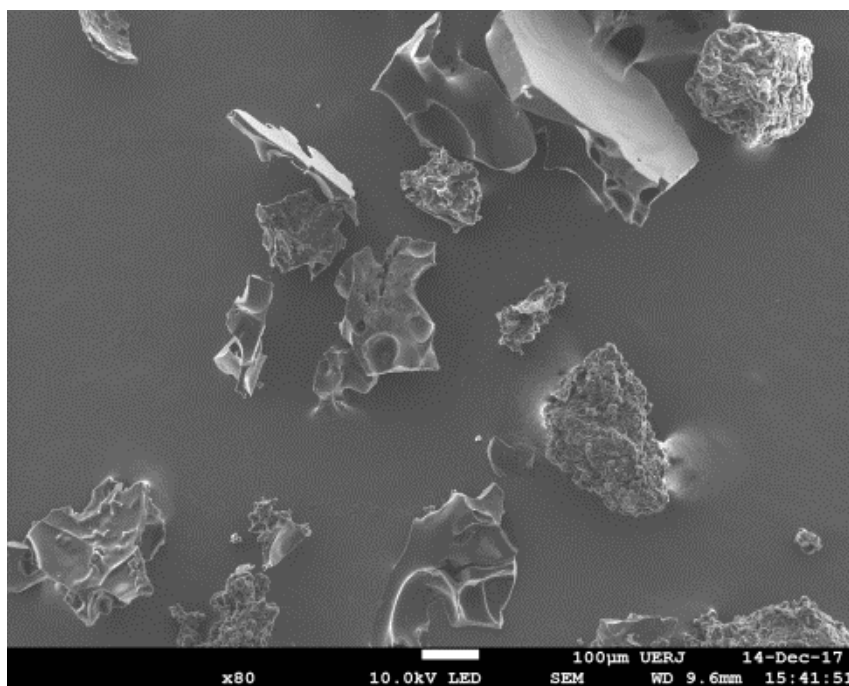
(b)



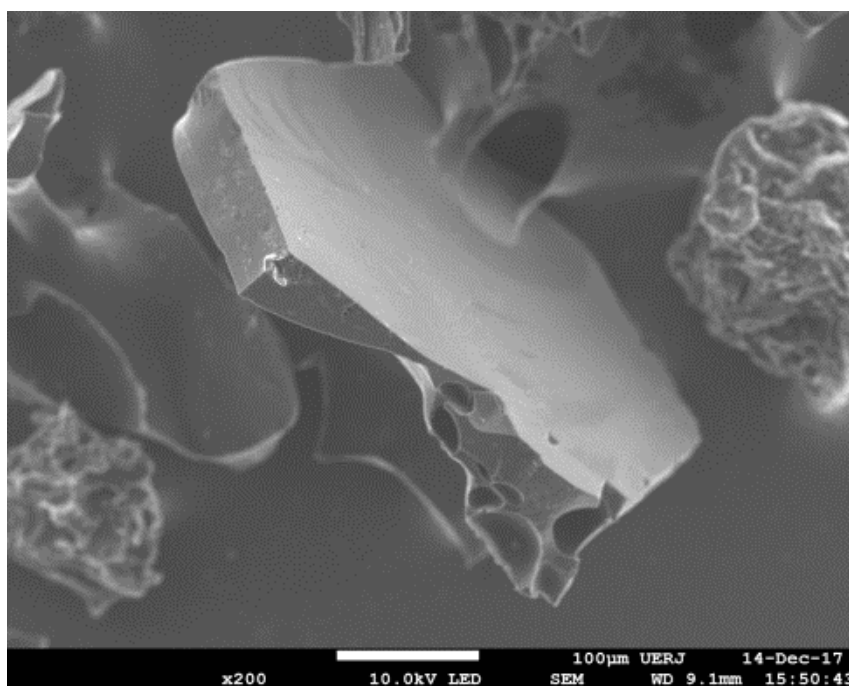
(c)

Fonte: O autor, 2018.

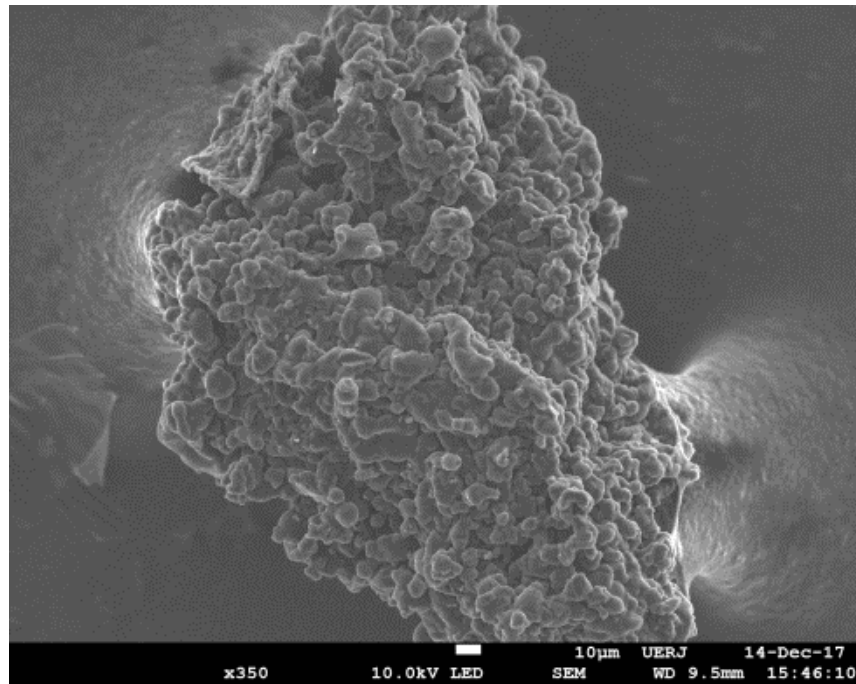
Figura 58 – Imagens da amostra LSS pirolisada a 800°C



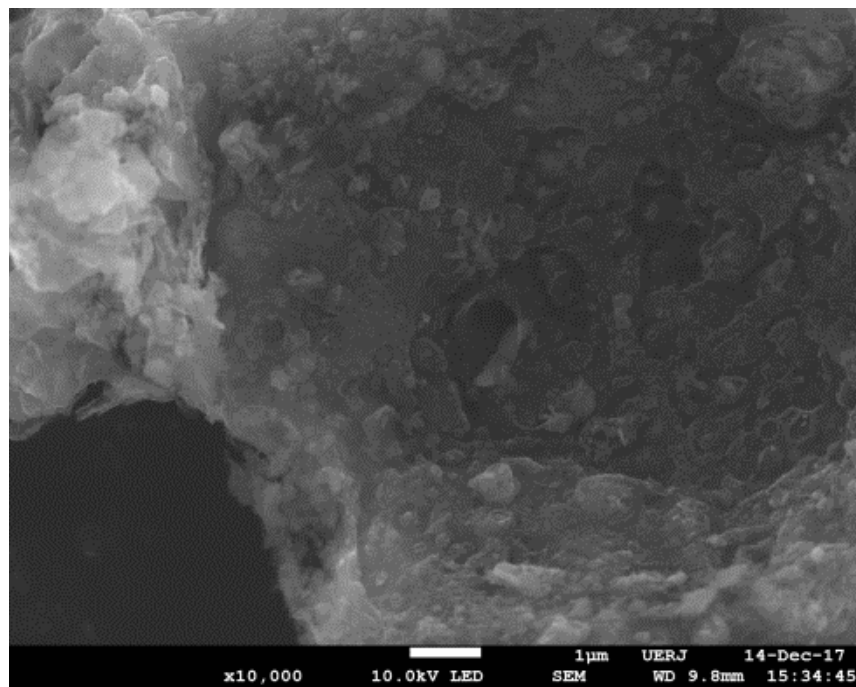
(a)



(b)



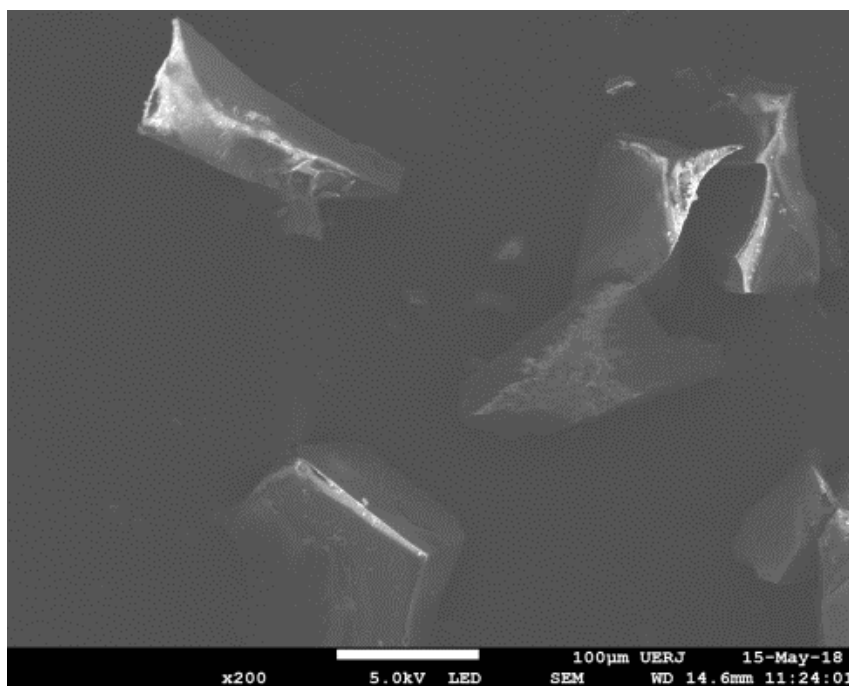
(c)



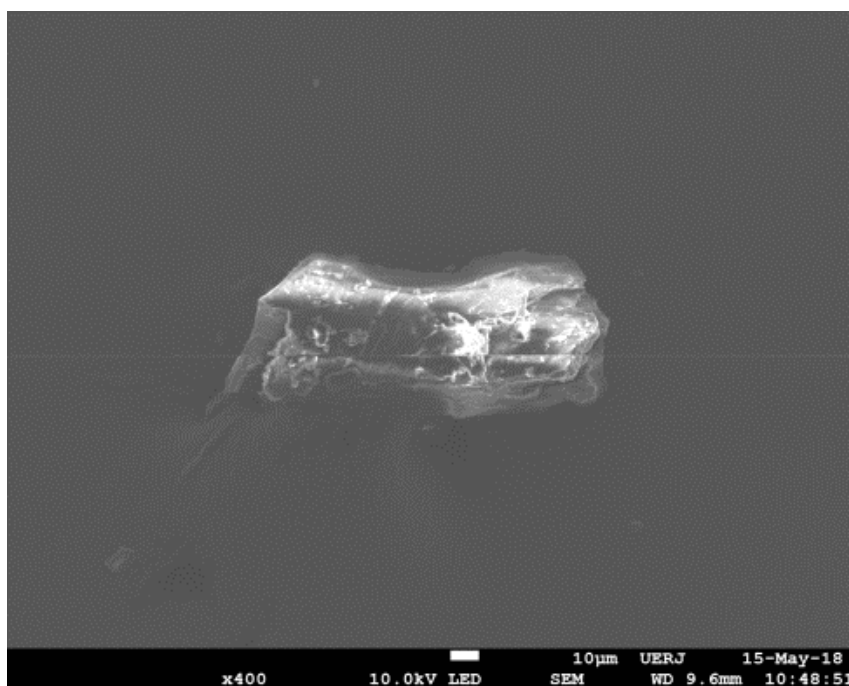
(d)

Fonte: O autor, 2018.

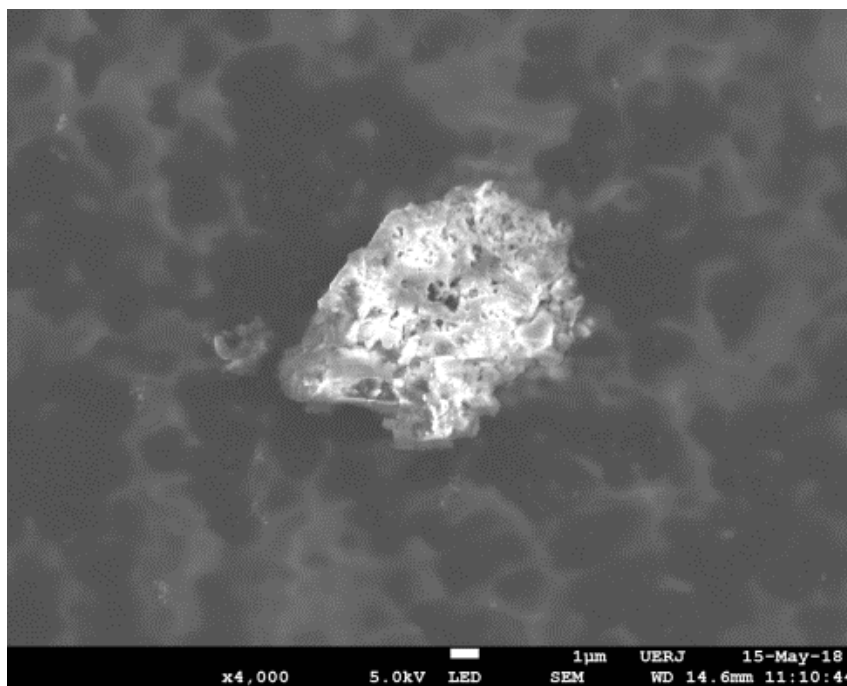
Figura 59 – Imagens da amostra LSSE não pirolisada.



(a)



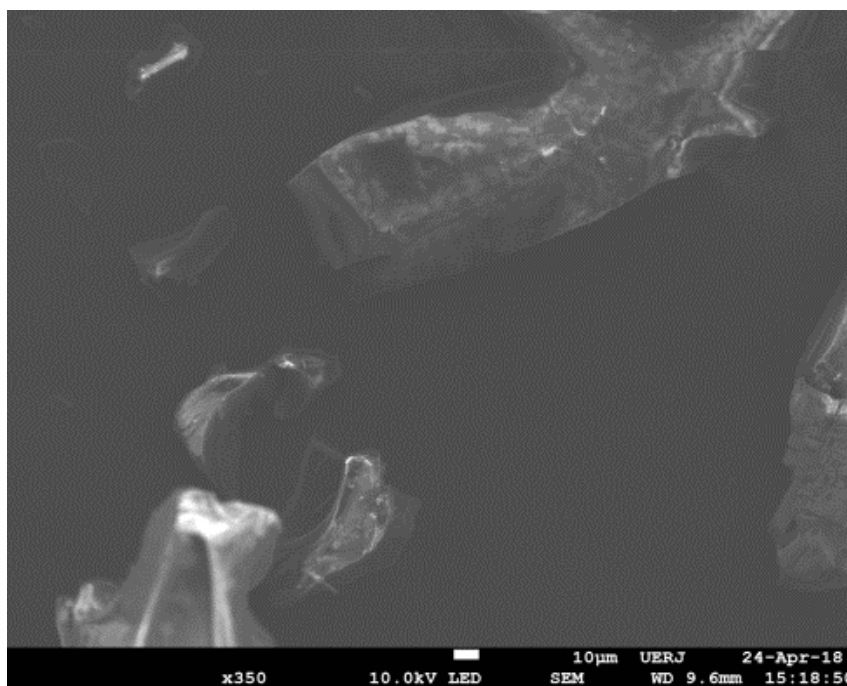
(b)



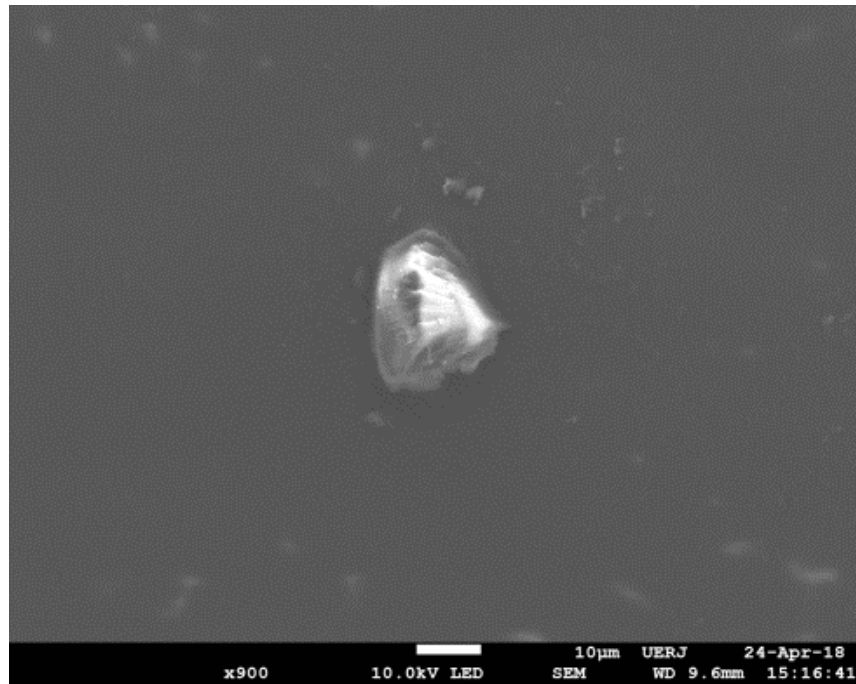
(c)

Fonte: O autor, 2018.

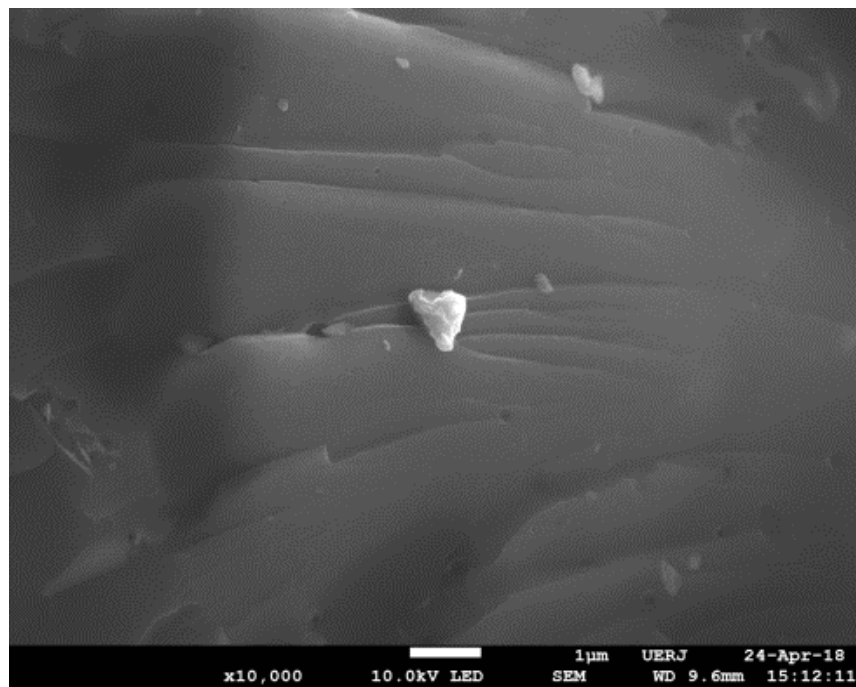
Figura 60 – Imagens da amostra LSSE pirolisada a 400°C



(a)



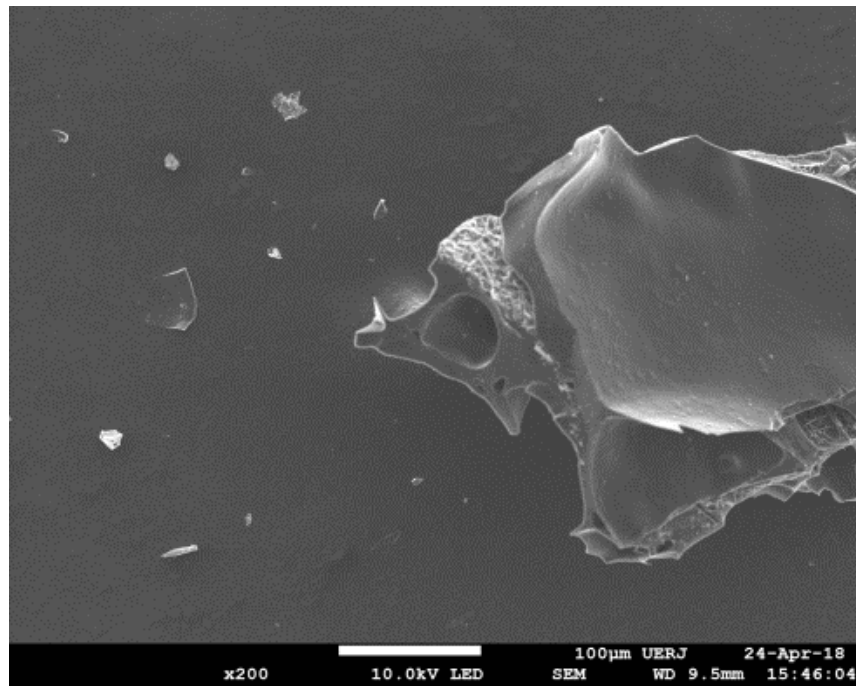
(b)



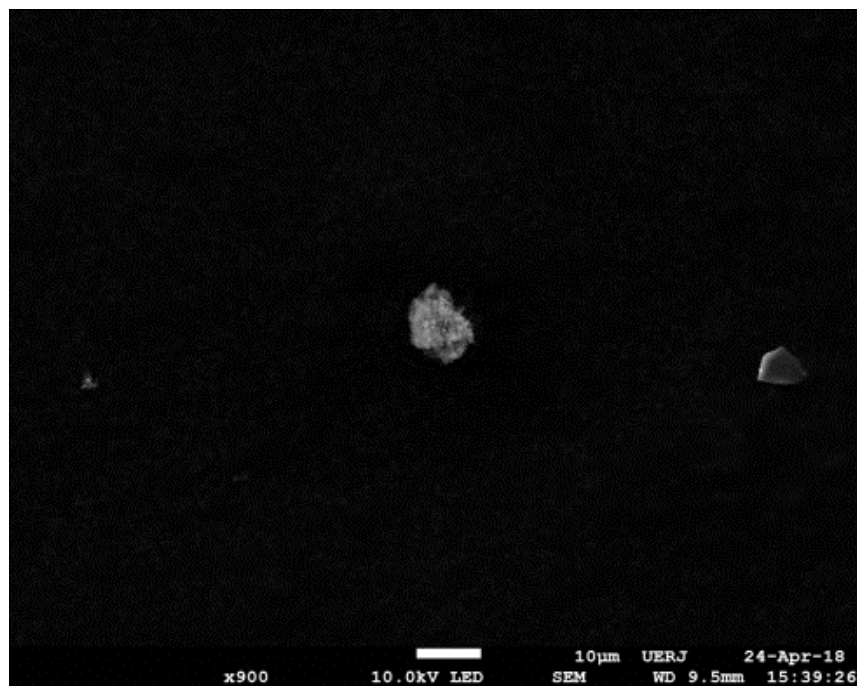
(c)

Fonte: O autor, 2018.

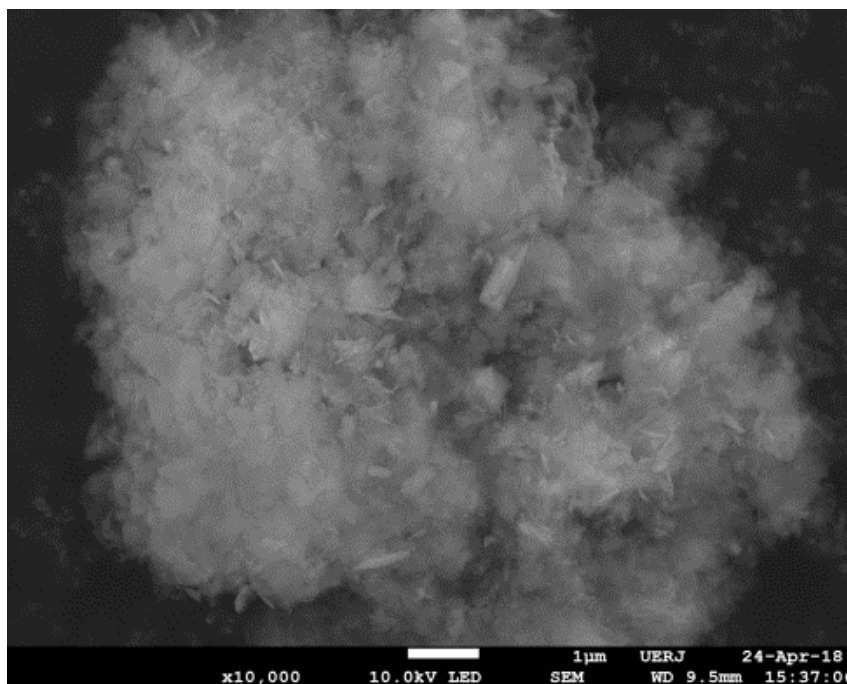
Figura 61 – Imagens da amostra LSSE pirolisada a 800°C



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor, 2018.

A amostra LSE, comercial, extraída via Kraft e não pirolisada possui um caráter heterogêneo do seu particulado, composto de partículas esféricas de diversos tamanhos, inteiras ou quebradas, apresentando assim polimorfismo. A superfície externa dessas partículas não pirolisadas é lisa quando comparadas às partículas pirolisadas a 800°C, que, nessa temperatura, mostram a presença de uma espécie de carapaça contínua envolvendo as partículas. Em determinados pontos há um rompimento dessa carapaça e é possível observar a presença de poros no material logo abaixo da superfície, o que pode ser de extremo interesse para a adsorção de substâncias.

A amostra LSS não pirolisada possui uma estrutura como um aglomerado, as partículas não são arredondadas e a sua superfície externa é bastante rugosa. Quando pirolisada a 400°C, não se observa grande diferença na sua estrutura. Porém, quando a pirólise é realizada a 800°C coexistem partículas como aglomerados e partículas facetadas. As partículas aglomeradas possuem bastantes reentrâncias as quais, em conjunto com as partículas facetadas, podem ser de grande utilidade na adsorção de substâncias.

As amostras LSSE como extraídas são heterogêneas, polimorfas, tendo ocorrido sensibilização maior nessa amostra quando comparada às outras, ou seja, a partir da incidência localizada do feixe de elétrons houve uma queima local do

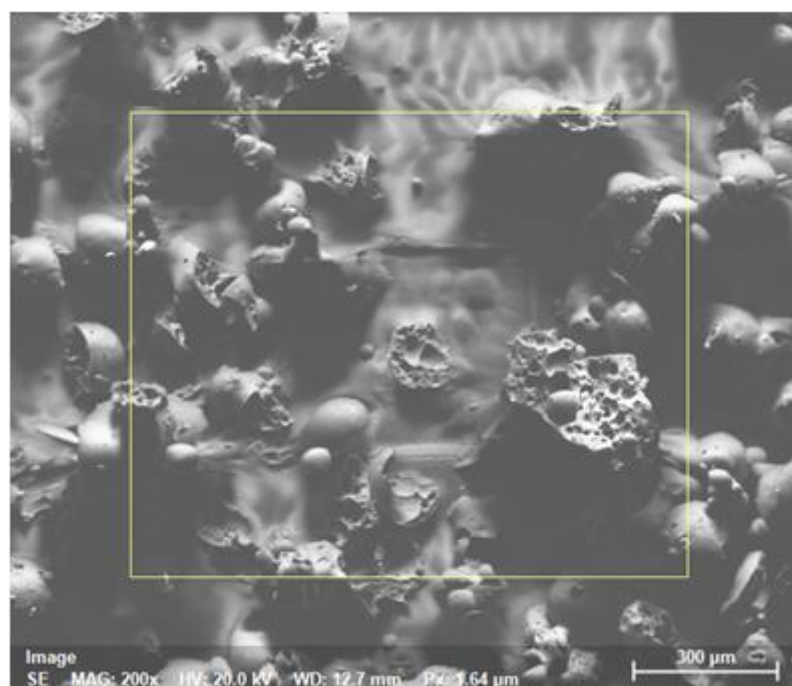
material, o que mostra que o material não está totalmente pirolisado. Algumas partículas possuem uma estrutura bastante amorfa, além de possuir reentrâncias em sua morfologia, enquanto outras se apresentam com estruturas mais sólidas, sem tanta porosidade. Após a pirólise a 400°C as partículas permaneceram com heterogeneidade de tamanhos e formas. A pirólise a 800°C manteve o caráter heterogêneo observado anteriormente, porém houve uma mescla entre partículas facetadas e aglomeradas, mantendo as características observadas nas amostras extraídas pelo processo Soda.

A partir das imagens obtidas em todas as análises, observa-se diferenças morfológica entre as ligninas extraídas pelo método Kraft e pelo método Soda. Enquanto no método Kraft observam-se um material particulado arredondado e a formação de uma camada externa nas partículas, a medida que a temperatura da pirólise aumenta, nas amostras extraídas pelo processo Soda há uma maior heterogeneidade entre as partículas das amostras e, quando a temperatura de pirólise aumenta, estruturas facetadas passam a coexistir com particulados aglomerados, aumentando a área de superfície livre, o que possibilita uma maior adsorção no material. Essas alterações na morfologia após a pirólise podem ocorrer devido ao processo de extração quando da presença de enxofre na amostra Kraft, o qual é volatilizado durante a pirólise, o que pode acarretar mudanças na estrutura do material, como observado. Para analisarmos a presença do enxofre nas amostras Kraft e a presença de impurezas nas amostras Soda, realizou uma análise de EDS para que fosse observado a presença, de formam semi-quantitativa, dos elementos químicos nas amostras.

4.7 MEV-tungstênio

A microscopia eletrônica de varredura com feixe de tungstênio, utilizando a análise de EDS foi realizada para observação dos elementos químicos presentes nas amostras e assim obter verificar a presença, ou não, de contaminantes para a complementação dos estudos das imagens de MEV-FEG. As regiões analisadas resumem bem todas as análises realizadas e são mostradas nas Figuras 62-70 e nas Tabelas 5 – 13.

Figura 62 – Região para EDS da amostra LSE não pirolisada



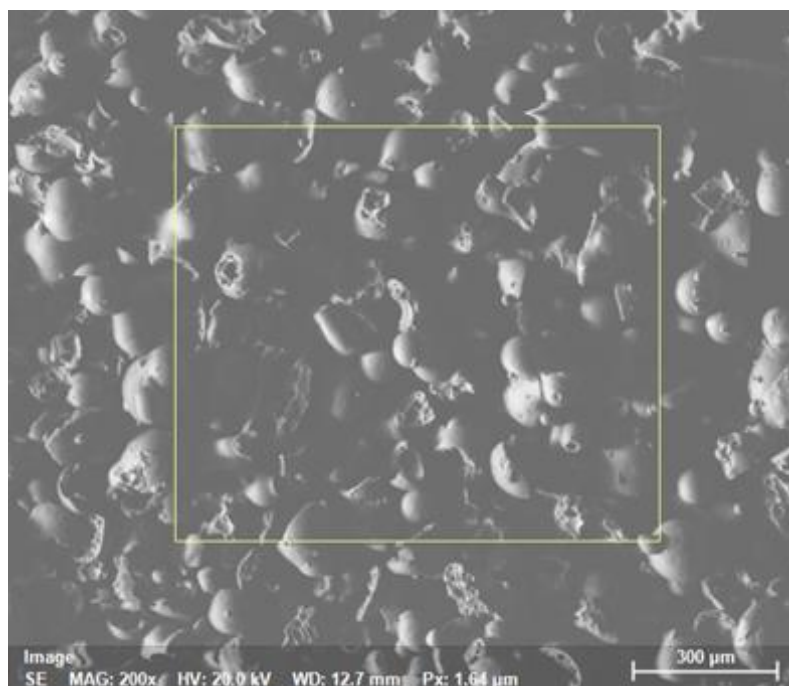
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 5 – Análise da amostra LSE não pirolisada

LSE não pirolisada				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASS NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	63.66	63.75	71.48	21.71
Oxigênio	30.67	30.72	25.86	11.62
Sódio	2.98	2.98	1.75	0.66
Enxofre	1.79	1.79	0.75	0.28
Cobre	0.76	0.76	0.16	0.17
Somatório	99.86	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 63 – Região para EDS da amostra LSE pirolisada a 400°C



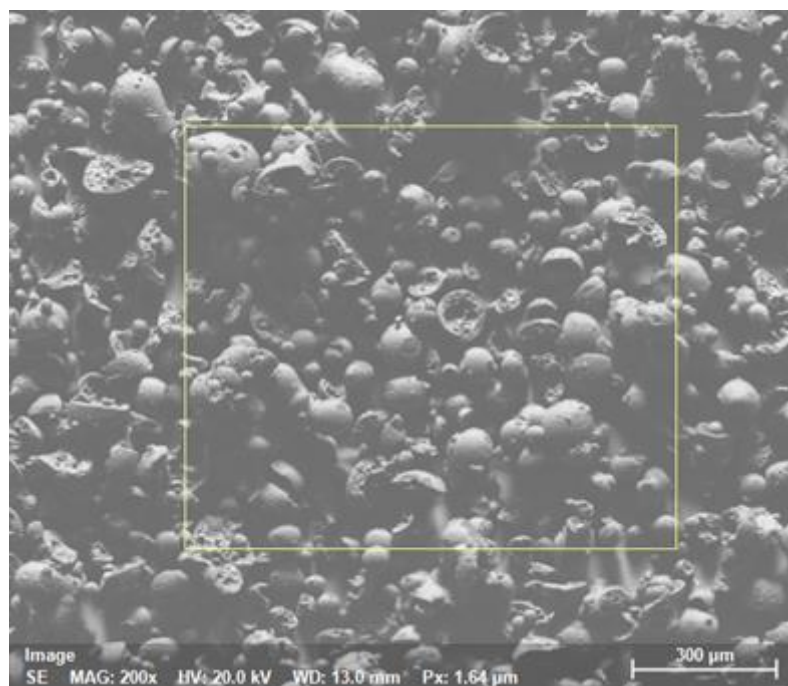
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 6 – Análise EDS da amostra LSE pirolisada a 400°C

LSE pirolisada a 400°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	47.39	54.85	64.87	16.87
Oxigênio	31.43	31.43	27.91	10.32
Sódio	7.96	7.96	4.92	1.42
Enxofre	3.75	4.34	1.92	0.49
Cobre	1.06	1.23	0.27	0.19
Alumínio	0.16	0.19	0.10	0.11
Somatório	86.41	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 64 – Região para EDS da amostra LSE pirolisada a 800°C



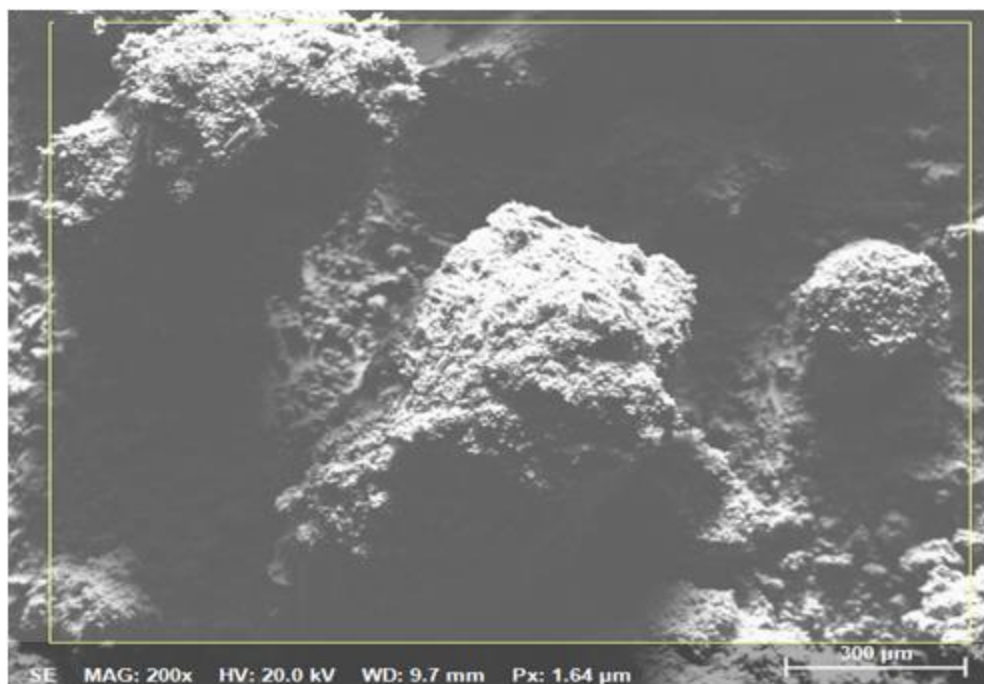
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 7 – Análise EDS da amostra LSE pirolisada a 800°C

LSE pirolisada a 800°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	31.67	36.70	48.01	12.35
Oxigênio	31.86	36.91	36.25	11.82
Sódio	14.43	16.72	11.43	2.88
Enxofre	6.41	7.43	3.64	0.77
Cobre	1.47	1.70	0.42	0.24
Alumínio	0.16	0.19	0.11	0.11
Potássio	0.30	0.34	0.14	0.11
Somatório	86.30	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 65 – Região para EDS da amostra LSS não pirolisada



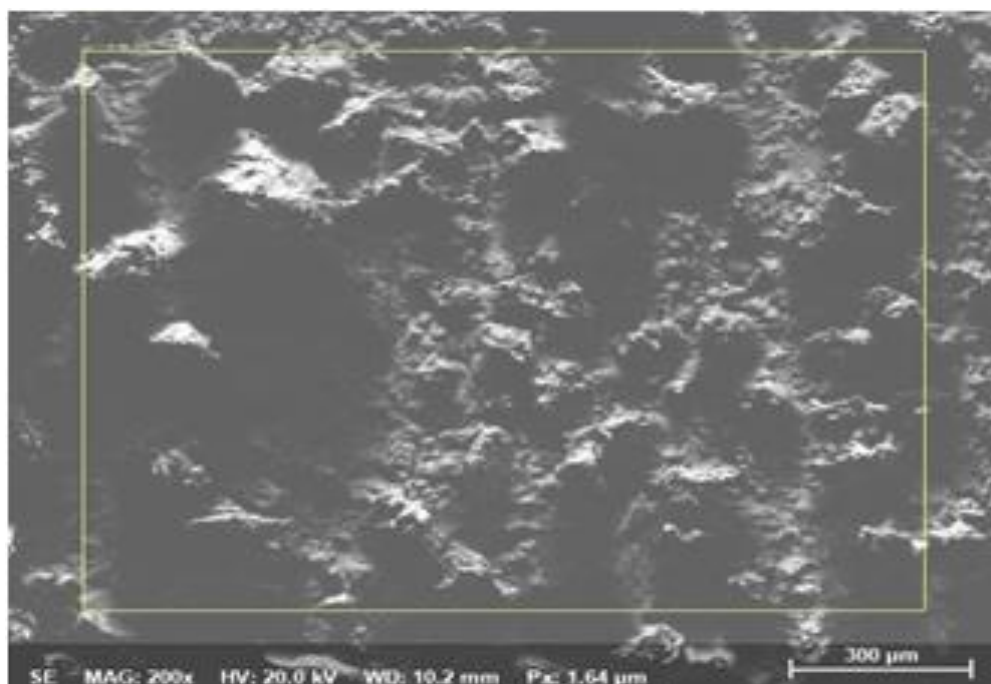
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 8 – Análise EDS da amostra LSS não pirolisada

LSS não pirolisada				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	64.50	64.65	74.83	22.06
Oxigênio	26.01	26.07	22.65	9.98
Silício	1.52	1.52	0.75	0.29
Cobre	7.41	7.43	1.62	0.76
Enxofre	0.33	0.33	0.14	0.13
Somatório	99.77	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 66 – Região para EDS da amostra LSS pirolisada a 400°C



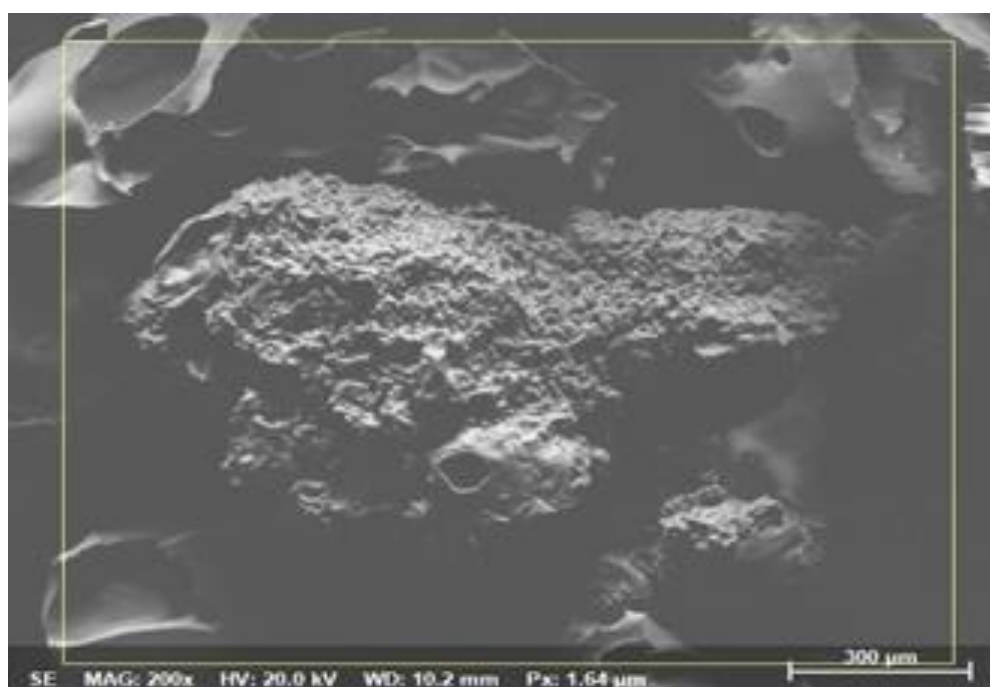
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 9 – Análise EDS da amostra LSS pirolisada a 400°C

LSS pirolisada a 400°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	70.52	70.52	76.39	23.74
Oxigênio	28.42	28.42	23.12	10.85
Silício	1.06	1.06	0.49	0.22
Somatório	100.00	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 67 – Região para EDS da amostra LSS pirolisada a 800°



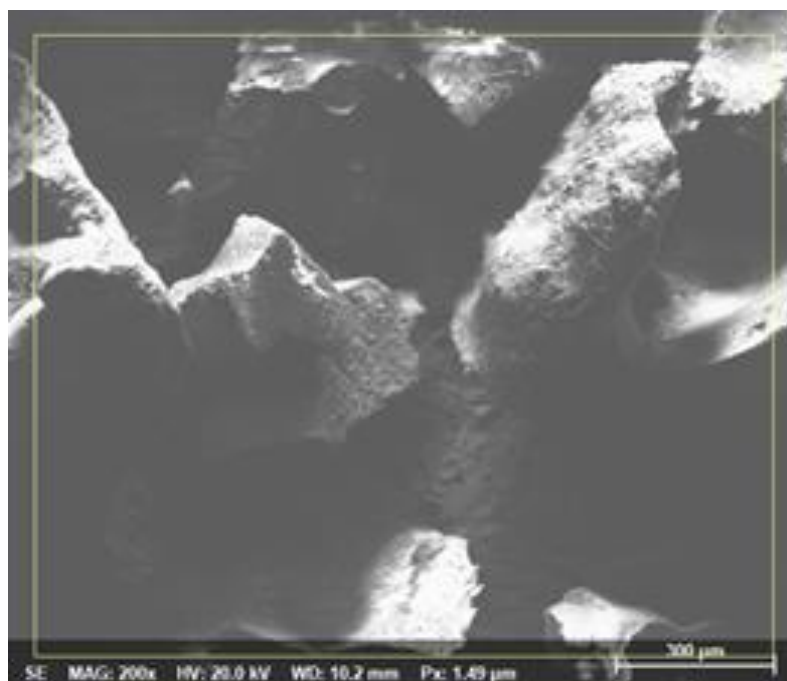
Fonte: O autor. 2018.

Tabela 10 – Análise EDS da amostra LSS pirolisada a 800°C

LSS pirolisada a 800°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	71.34	71.34	76.19	24.34
Oxigênio	13.87	13.87	11.12	6.25
Alumínio	0.27	0.27	0.13	0.13
Silício	1.62	1.62	0.74	0.30
Nitrogênio	12.91	12.91	11.82	7.05
Somatório	100.00	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 68 – Região para EDS da amostra LSSE não pirolisada



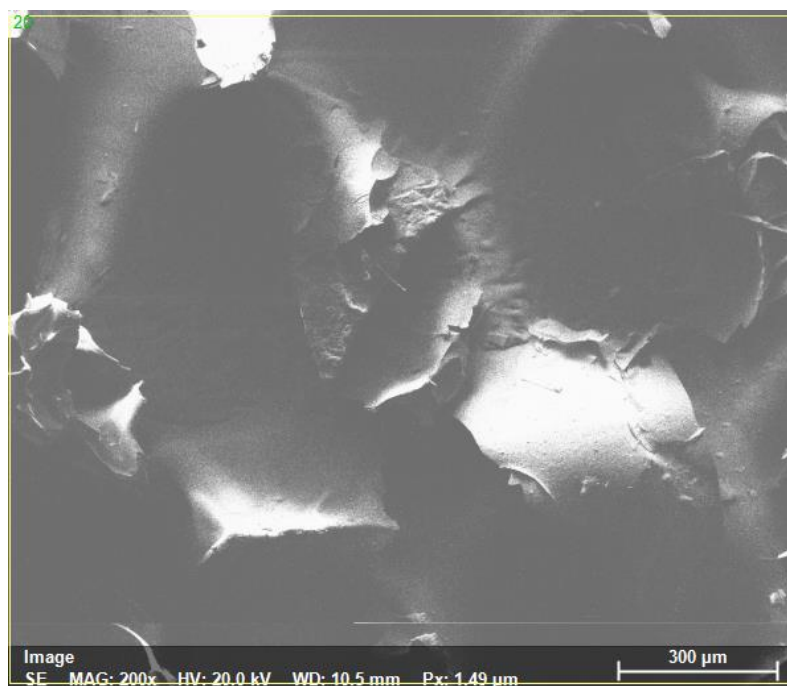
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 11 – Análise EDS da amostra LSSE não pirolisada

LSSE não pirolisada				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	60.89	60.89	67.89	20.59
Oxigênio	37.25	37.25	31.18	13.63
Sódio	0.39	0.39	0.23	0.16
Alumínio	0.58	0.58	0.29	0.17
Silício	0.72	0.77	0.36	0.18
Enxofre	0.13	0.13	0.05	0.10
Somatório	100.00	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 69 – Região para EDS da amostra LSSE pirolisada a 400°



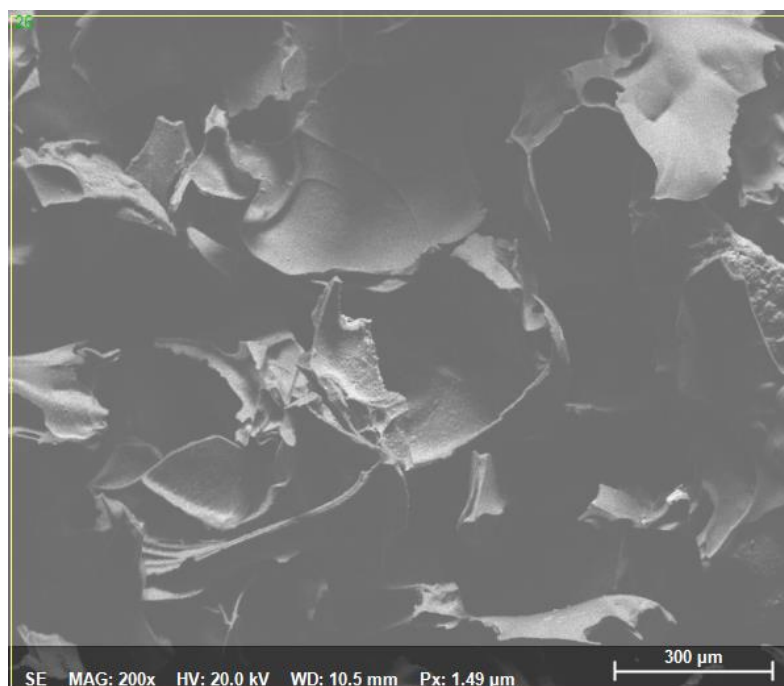
Fonte: O autor, 2018.

Tabela 12 – Análise EDS da amostra LSSE pirolisada a 400°C

LSSE pirolisada a 400°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	63.66	63.66	69.79	21.34
Nitrogênio	7.66	7.66	7.20	4.34
Oxigênio	27.50	27.50	22.63	10.58
Cobre	0.69	0.69	0.14	0.16
Alumínio	0.32	0.32	0.16	0.13
Silício	0.17	0.17	0.08	0.10
Somatório	100.00	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

Figura 70 – Região para EDS da amostra LSSE pirolisada a 800°C



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 13 – Análise EDS da amostra LSSE pirolisada a 800°C

LSSE pirolisada a 800°C				
ELEMENTO	MASSA (%)	MASSA NORM. (%)	ATOM (%)	ERRO ABS. (%)
Carbono	76.52	76.52	82.08	26.16
Oxigênio	20.43	20.43	16.45	8.73
Sódio	0.54	0.54	0.30	0.20
Alumínio	1.20	1.20	0.57	0.26
Silício	1.06	1.06	0.49	0.22
Enxofre	0.26	0.26	0.10	0.11
Somatório	100.00	100.00	100.00	

Fonte: O autor, 2018.

A partir dos dados coletados nas análises de EDS, pode-se observar que nas amostras extraídas pelo método Soda não há presença de contaminantes, ou esses se encontram em baixas quantidades. Nas amostras extraídas pelo processo Kraft observa-se uma flutuação no valor do enxofre assim como no valor do sódio, mas sua quantidade na amostra é significativa e isso se deve ao método de extração, com o processo de pirólise não reduzindo a quantidade de enxofre presente nas amostras, mesmo havendo a sua volatilização.

5 CONCLUSÕES

O estudo comparativo das amostras mostrou que a partir de todas as amostras iniciais obtiveram-se carbonos grafíticos amorfos por sucessivas pirólises em temperaturas pré-definidas pelas análises térmicas de TGA, DSC e DTG, onde também se observou a saída de água retida e compostos voláteis, quebra de ligações e fragmentação da macromolécula. Essa análise foi corroborada pelo FTIR, onde há uma diminuição nas bandas do material indicando que a medida que a energia térmica foi introduzida no sistema as amostras sofreram grafitação, corroborando os resultados das análises térmicas. A espectroscopia Raman foi realizada após o FTIR para que fosse analisado o tipo de carbono grafítico, a partir dos seus picos característicos. As mudanças nas morfologias das partículas foram obtidas por MEV-FEG, as maiores mudanças foram observadas a 800°C, indo de encontro com os resultados de espectroscopia Raman. O aumento da área superficial livre também foi observado nas imagens de MEV-FEG, o que caminha de encontro ao objetivo final deste trabalho que é a confecção de carbonos grafíticos. As análises de MEV-EDS mostraram de forma semi-quantitativa a presença dos elementos químicos nas amostras, e com isso pode se observar que as ligninas Soda não possuem contaminantes, e as ligninas Kraft possuem enxofre e sódio devido ao seu método de extração, podendo estes estar ligados ou não a macromolécula.

Os objetivos primários de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar, o estudo relativos à sua caracterização, assim como a formação de carbonos grafíticos para utilização como filtros industriais foram alcançados, o que possibilita outras formas de aproveitamento da biomassa pela indústria, tendo em vista que o projeto é uma demanda real.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma análise de BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) deve ser realizada para afirmar o aumento da área superficial observado nas imagens de MEV-FEG, mais extrações seguindo a mesma metodologia de extração Soda devem ser realizadas, pois essas amostras não contém enxofre e com isso possam ser obtidos filtros a partir de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) fazendo com que a deposição de carbonos seja mais controlada, permitindo um maior controle do processo de fabricação dos carbonos grafíticos e com isso a análise de eficácia dos filtros seja aumentada. Análise de MET (microscopia eletrônica de transmissão) deve ser realizada para observação da cristalinidade e a porosidade das amostras complementando o BET. Uma análise de C-H-N deve ser realizado para que seja caracterizada a presença dos elementos químicos nas amostras de forma quantitativa e assim quantificar a lignina. A extração da lignina Soda é lenta e ocorrem perdas de material durante o processo, torna-se de suma importância uma otimização do processo, para que haja um aumento na produtividade e que seja viável em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- ABREU, H. D. S.; OERTEL, A. D. C. Estudo químico da lignina de Paulínia rubiginosa. **CERN**, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- ALVIRA, P. et al. Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4851-4861, 2010.
- BABEŁ, K.; JUREWICZ, K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption. **Carbon**, v. 46, p. 1948-1956, 7 ago. 2008.
- BALOGH, D. T. **Efeito de solvente na obtenção de ligninas pelo processo organosolv**. São Carlos: Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1989. 110 p.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, p. 519-546, 2003.
- BROSSE, N.; IBRAIM, M. N.; RAHIM, A. A. Biomass to bioethanol: initiatives of the future for lignin. **ISRN Materials Science**, Junho 2011. 1-10.
- BROUDER, G. et al. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1-17, 2011.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery in Brazil pulp mills. **Fuel**, 88, 2008. 756-763.
- CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, p. 2191-2195, 2009.
- CHÁVEZ-SIFONTES, M.; DOMINE, M. E. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 4, p. 15-46, 2013.
- CHEMMÉS, C. S. et al. Estudo de métodos físico-químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração. **SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, n. 16, 2013.
- DOMÍNGUEZ, J. C. et al. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from Eucalyptus globulus. **Industrial crops and products**, v. 27, p. 150-156, 2008.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço da cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009. 115 p. Dissertação de mestrado.

FASANELLA, C. C. **Simulação das enzimas ligniolíticas produzidas *Aspergillusniger* e *Penicillium sp.* em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2008. 79 p. Dissertação de mestrado.

FERREIRA, N. L. Pirólise de biomassa lignocelulósica utilizando diferentes catalisadores para a produção de bio-óleo. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, 2014. p. 109. Dissertação de mestrado.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major Sources, Structure and Properties. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1ª. ed. [S.l.]: Elsevier, 2008. p. 201-224.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose (química dos processos alcalinos de polpação)**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1979. 50 p.

GONÇALVES, A. R. **Oxidação de Ligninas e Modelos de Lignina com Oxigênio Molecular em Meio Ácido**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de química, 1995. 19 p. Tese de doutorado.

GONÇALVES, E. S. et al. Efeito do tratamento térmico na microestrutura, turbostraticidade e superfície de carbono vítreo reticulado analisado por XPS, espalhamento raman e voltametria cíclica. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 158-164, dez. 2009.

GONUGUNTA, P. **Synthesis and Characterization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin**. Guelph: University of Guelph, 2012. 97 p. Thesis.

GONUGUNTA, P. et al. A Study on Synthesis and Characterization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin. **World Journal of Nano Science and Engineering**, Guelph, 2 jul. 2012. 148-153.

GOTTLIEB, O. R.; YOSHIDA, M. Lignóides - Com Atenção Especial à Química das Neolignanas. **Química Nova**, São Paulo, n. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, p. 250-253, Outubro 1984.

HAYASHIA, J. I. et al. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon 38**, 25 jan. 2000. 1873-1878.

JIN, X.-J.; YU, Z.-M.; WU, Y. Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by KOH and K₂CO₃ chemical activation. **CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**, v. 46, p. 79-85, 2012.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica**. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista, Faculdade de engenharia de Guaratinguetá, 2015. 52 p. Trabalho de conclusão de curso.

KUBO, S.; KADLA, J. F. Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, 13, abr. 2005. 97-105.

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

LAPIERRE, C. Application of new methods for the investigation of lignin structure. **American Society for Agronomy**, p. 133-163, 1993.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LORA, J. Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1^a. ed. [S.I.]: Elsevier, 2008. p. 225-241.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2009. Dissertação de mestrado.

MOOD, S. H. et al. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77-93, 2013.

MULINARI, D. R. et al. Caracterização térmica das fibras de bagaço de cana-de-açúcar tratadas para aplicação em liminária frigorífica. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Foz do iguaçu, 2009. 1-6.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise Enzimática de Biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região nordeste do Estado de São Paulo**. São José do Rio Preto:

Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas , 2016. 95 p. Dissertação de mestrado.

RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e gl.** São Carlos: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010. 262 p. Tese de doutorado.

RODRIGUES, C. et al. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In: RESENDE, R. R. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria.** 5ª. ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, v. 4, 2016. Cap. 8, p. 283-314.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SANTOS, F.; CURVELO, A. A. Utilização de Ligninas em Resinas Fenólicas. 1 - Preparação de Novolacas a Partir de Lignossulfonatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 49-58, Jan 1999.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SARKAR, N. et al. Bioethanol production from agricultural wastes. **Renewable Energy**, v. 37, p. 19-27, 2012.

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar.** Rio de Janeiro: [s.n.], 2014.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, Abril 2009.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana de açúcar.** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, 2006. 79 p. Dissertação de mestrado.

SUHAS; CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, 12 ago. 2006. 2301-2312.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. **Chemical Reviews**, v. 4, n. 116, p. 2275-2306, 2016.