

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDA NORONHA PRIMITZ

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, SOLUBILIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO
FENÓLICA DA LIGNINA KRAFT PARA APLICAÇÕES COSMÉTICAS**

PONTA GROSSA

2023

FERNANDA NORONHA PRIMITZ

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, SOLUBILIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO
FENÓLICA DA LIGNINA KRAFT PARA APLICAÇÕES COSMÉTICAS**

**Study of the chemical composition, solubilization and phenolic composition of
Lignin Kraft for cosmetic applications**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Prof^a Dr^a Alessandra Cristine Novak
Sydney

PONTA GROSSA

2023



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

FERNANDA NORONHA PRIMITZ

**ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA, SOLUBILIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO
FENÓLICA DA LIGNINA KRAFT PARA APLICAÇÕES COSMÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: vinte de junho de dois mil e vinte e três

Alessandra Cristine Novak Sydney
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Simone Bowles
Mestra das Ciências
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Kariane Donatti Kachinski
Bacharela
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

PONTA GROSSA

2023

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma
contribuíram e são o suporte nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Certamente algumas linhas não irão descrever todas as pessoas e profissionais que foram fundamentais nessa fase da graduação na minha vida. Pessoas que estiveram envolvidas diretamente no meu crescimento pessoal e profissional e todos estão na minha gratidão.

Gostaria de agradecer em primeiro momento minha família. Particularmente, meu pai e minha mãe, que juntos me apoiaram e me suportaram em todos os momentos da graduação para que eu pudesse aproveitar essa oportunidade.

Agradeço à minha orientadora pelo seu apoio, confiança, orientação, disposição e ideias que fizeram não só parte deste trabalho como de outros durante todo esse período.

Agradeço a todos professores, que acompanharam minha trajetória acadêmica com suporte e apoio dentro e fora de sala de aula.

E, por fim, agradeço a todos os meus amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para minha caminhada até aqui, foram anos longos de estudos, desenvolvimento e aprendizados compartilhados, e que agora vibramos alegres por cada um nessa conquista.

Um muito obrigada à todos.

*People do what they do, at the time they do it, for
reasons that make sense to them at that time.*
(DEKKER, Sidney)

RESUMO

A lignina tem sido sugerida como uma candidata promissora para aplicações cosméticas devido ao seu notável potencial para absorver os raios ultravioleta e a sua atividade antioxidante distinta. Como subproduto gerado a partir do licor negro, a lignina Kraft pode ser reaproveitada, sendo uma oportunidade para o alinhamento de questões ambientais junto à economia para as empresas que a geram. Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho da lignina Kraft, gerada por empresa de papel e celulose, das espécies de eucalipto e pinho, e, a partir da realização das análises, foi proposta sua utilização em outros produtos, como na área cosmética. Para entender o potencial bioativo da lignina realizou-se ensaio exploratório das diferentes solubilidades do material com variação de proporção em relação ao solvente, tipos de solventes, tempo de extração e temperatura. O teor de compostos fenólicos foi realizado por meio do método de Folin-Ciocalteu. O solvente que solubilizou maior concentração de fenólicos foi o etilenoglicol, por um período de extração de 120 minutos, à 40° e em proporção de 0,2g de lignina em 10 ml de solvente, atingindo 339 mgEAG/g lignina. Além do ensaio de FC, a lignina foi analisada através do Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS) para determinação da sua morfologia e composição elementar, apresentando estruturas irregulares com partículas esféricas. A sua composição evidenciou quantidades elevadas de carbono e oxigênio em sua estrutura e menos de 1% de enxofre. Os ensaios evidenciaram uma lignina que possui uma composição fenólica elevada e baixa quantidade de impurezas, o que favorece o seu estudo para a utilização como princípio ativo em cosméticos.

Palavras-chave: lignina Kraft; licor negro; solubilidade; cosmético; atividade antioxidante.

ABSTRACT

Lignin has been suggested as a promising candidate for cosmetic applications due to its remarkable potential to absorb ultraviolet rays and its distinct antioxidant activity. As a by-product generated from black liquor, Kraft lignin can be reused, providing an opportunity for the companies that generate it to align environmental issues with the economy. This study aimed to evaluate the performance of Kraft lignin, generated by a pulp and paper company, from eucalyptus and pine species, and, based on the analysis, its use in other products was proposed, such as in the cosmetics area. In order to understand the bioactive potential of lignin, an exploratory test was carried out on the different solubilities of the material with variation in proportion in relation to the solvent, types of solvents, extraction time and temperature. The content of phenolic compounds was performed using the Folin-Ciocalteu method. The solvent that solubilized the highest concentration of phenolics was ethylene glycol, for an extraction period of 120 minutes, at 40° and in a proportion of 0.2g of lignin in 10 ml of solvent, reaching 339 mgEAG/g lignin. In addition to the FC test, the lignin was analyzed using the Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) to determine its morphology and elemental composition, showing irregular structures with spherical particles. Its composition showed high amounts of carbon and oxygen in its structure and less than 1% of sulfur. The tests showed a lignin that has a high phenolic composition and low amount of impurities, which favors its study for use as an active ingredient in cosmetics.

Keywords: Kraft lignin; black liquor; solubility; cosmetic; antioxidant activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura química da lignina | 16 |
| Figura 2 - Amostra de lignina cedida por empresa de produção de papel e celulose do Paraná..... | 24 |
| Figura 3 - Matriz de determinação das amostras de lignina, em função da proporção vs solvente vs tempo vs temperatura..... | 25 |
| Figura 4 - Imagens do MEV, da esquerda para direita, de 50 μm , 20 μm e 5 μm da lignina Kraft. | 28 |
| Figura 5 - Imagens retiradas a partir da ESD, à esquerda, imagem original de escala 100 μm , à direita, elementos apresentados pela lignina de forma agrupada e, abaixo, os elementos Enxofre, Oxigênio e Carbono apresentados separadamente. | 29 |
| Figura 6 - Gráfico da composição química apresentada pela lignina Kraft em ensaio por EDS..... | 29 |
| Figura 7 - Curva analítica Folin-Ciocalteu para determinação de compostos fenólicos totais. | 30 |
| Figura 8 - Compostos Fenólicos Totais da Lignina Kraft (gEAG/g)..... | 31 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Dados para a construção de curva analítica do método Folin-Ciocalteu..... | 26 |
|--|----|

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----|---------------------------------------|
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| EDS | Espectroscopia por Energia Dispersiva |
| FC | Folin-Ciocalteu |
| SPF | Fator de Proteção Solar |
| UV | Radiação Ultravioleta |
| pH | Potencial Hidrogeniônico |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|----------|
| C | Carbono |
| O | Oxigênio |
| S | Enxofre |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | DESENVOLVIMENTO | 16 |
| 2.1 | Revisão de Literatura | 16 |
| 2.1.1 | Lignina..... | 16 |
| 2.1.2 | Licor Negro..... | 17 |
| 2.1.3 | Solventes na indústria cosmética | 18 |
| 2.1.4 | Utilização da lignina em cosméticos..... | 20 |
| 2.1.5 | Compostos fenólicos e o método de Folin-Ciocalteu..... | 21 |
| 2.1.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva | 22 |
| 2.2 | Metodologia | 23 |
| 2.2.1 | Descrição do processo de obtenção da amostra..... | 23 |
| 2.2.2 | MEV-EDS | 24 |
| 2.2.3 | Solubilidade da Lignina | 25 |
| 2.2.4 | Método de Folin-Ciocalteu..... | 25 |
| 2.3 | Resultados | 27 |
| 2.3.1 | Ensaio no MEV e os elementos químicos da lignina por EDS | 27 |
| 2.3.2 | Concentração de Compostos Fenólicos Totais | 30 |
| 3 | CONCLUSÃO | 34 |
| | REFERÊNCIAS..... | 35 |

1 INTRODUÇÃO

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante da crosta terrestre e o principal componente na biomassa lignocelulósica (MELRO et. al 2018). É composto por unidades de fenilpropano, incluindo álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, formando uma estrutura complexa e heterogênea (ANTUNES, 2023).

A variedade de grupos funcionais na estrutura da lignina fornece uma ampla gama de propriedades com aplicação em diferentes campos. Suas vantagens como alta estabilidade térmica, biodegradabilidade e atividade antioxidante, em conjunto com a alta demanda por produtos fabricados a partir de fontes renováveis e sustentáveis, impulsiona a aplicação da lignina como matéria-prima de produtos com alto valor agregado (MELRO et. al 2018). No entanto, a produção de produtos derivados de lignina de alto valor ainda é um desafio devido à complexa estrutura da lignina, polidispersidade, natureza recalcitrante, dependência do tipo de biomassa, entre outros (ANTUNES, 2023).

Estudos recentes elucidam a importância da lignina para biomedicina e aplicações biotecnológicas, materiais, energia e cosméticas. Temos, por exemplo, a aplicação da lignina como carreador de substâncias ativas em biomedicina, para sistemas de administração de fármacos e regeneração de tecidos, bem como para controle de liberação, devido à sua baixa solubilidade, química responsiva ao pH, efeito de bloqueio de UV e alta estabilidade (ANTUNES, 2023). Sua baixa solubilidade pode ser explicada pela sua estrutura complexa e altamente reticulada (WATKINS, 2015).

Além disso, a lignina tem atraído o interesse devido às suas propriedades antioxidantes e bloqueadoras de UV (ANTUNES, 2023). As propriedades de eliminação de radicais livres da lignina são principalmente atribuídas à existência de grupos hidroxila fenólicos livres e substituição de orto metoxila em anéis aromáticos em sua estrutura enquanto os grupos cromóforos UV (fenólicos, grupos hidroxila, dupla ligações e grupos carbonila) são responsáveis por sua capacidade de absorção nas regiões UV/visível. A aplicação de lignina como bloqueador solar é considerada vantajosa não apenas por sua capacidade de melhorar o valor do fator de proteção solar (SPF) em

formulações, mas também por conferir fotoestabilidade a filtros UV convencionais (ANTUNES, 2023).

Apesar do potencial econômico e sustentável desse polímero, o entendimento físico ainda é escasso em comparação a outros devido a sua complexidade (SUN, 2016). Sua baixa solubilidade é uma das principais dificuldades na sua aplicabilidade. Segundo Melro (2018) a extração e purificação da lignina afetam o comportamento da dissolução. O comportamento físico e químico da lignina é fortemente dependente da planta originária e do método utilizado na extração (WATKINS, 2015). Para se obter a celulose pura, o processo de separação da biomassa lignocelulósica é extremamente prejudicial e degradante para a lignina, a qual só pode ser usada como produto de baixo valor (MELRO, 2018). No entanto, nos últimos anos, há estudos direcionados para simplificar os métodos de isolamento visando preservar a estrutura original da lignina e torná-los mais sustentáveis (RADOTIC, 2016).

Atualmente a lignina tem sua maior parte destinada à queima em caldeiras de recuperação nas fábricas para geração de energia, e apenas de 1-2% é destinado à produção de produtos com valor agregado (MELRO, 2018). Uma de suas grandes fontes é a indústria de papel e celulose, que gera um grande volume de subprodutos e resíduos, incluindo o licor negro que tem em sua composição a lignina. Esse setor é um dos que mais crescem no atual cenário brasileiro, colocando o país como um dos principais exportadores desses produtos no mundo. Só em 2017 foi registrado um aumento de 25,5% em relação ao ano anterior do valor negociado dos produtos no Brasil (SUPRIVIX, 2019). As projeções mundiais para 2030 são de uma produção de papel de 482 milhões de toneladas em volume (SILVA, 2016).

Com o crescente desenvolvimento do setor, as fábricas de papel e celulose precisam adaptar-se ao novo contexto de produção sustentável para se adequar às tendências de mercado. O nível de competitividade mundial entre as empresas ultrapassa os conceitos apenas de produção e economia. Atualmente, o encontro desses dois conceitos com as demandas ambientais é uma questão a ser enfrentada, técnicas convencionais devem ser atualizadas e aprimoradas para um melhor manejo do uso de água, terra, energia e demais recursos, além do tratamento e reaproveitamento dos resíduos que o processo possa gerar.

Também a busca de alternativas naturais seguras e sustentáveis aos ingredientes sintéticos para produtos cosméticos é uma preocupação que tem crescido em função de impactos ambientais associados e risco à saúde humana. O potencial cosmético da lignina decorre de sua estrutura única e complexa. Diversos grupos funcionais na molécula de lignina, como hidroxilas fenólicas e alifáticas, têm um efeito benéfico nas propriedades da pele, como propriedades fotoprotetoras, antienvhecimento e clareadoras. A aplicação da lignina Kraft é bastante explorada, principalmente, como filtro solar natural na tentativa de substituir os protetores físicos e químicos. Em termos de potencial biológico, a atividade antioxidante aparece como uma das mais promissoras, além da capacidade da lignina de proteger da radiação UV, o que podem ser passos significativos no seu uso como um ingrediente cosmético.

Diante das possíveis empregabilidades da lignina, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar esse composto, que foi cedido de uma empresa de papel e celulose do Paraná, visando sua aplicação na área cosmética. As propriedades da composição da lignina Kraft devem ser analisadas em cada unidade das empresas que a produzem, devido as suas variações como na produção do papel, extração e mesmo a variação das espécies vegetais utilizadas. Deste modo, a justificativa do ensaio dá-se pelas particularidades das espécies vegetais a serem definidas, bem como o processo Kraft no entendimento da morfologia, composição química, solubilização e a concentração de compostos fenólicos.

2 DESENVOLVIMENTO

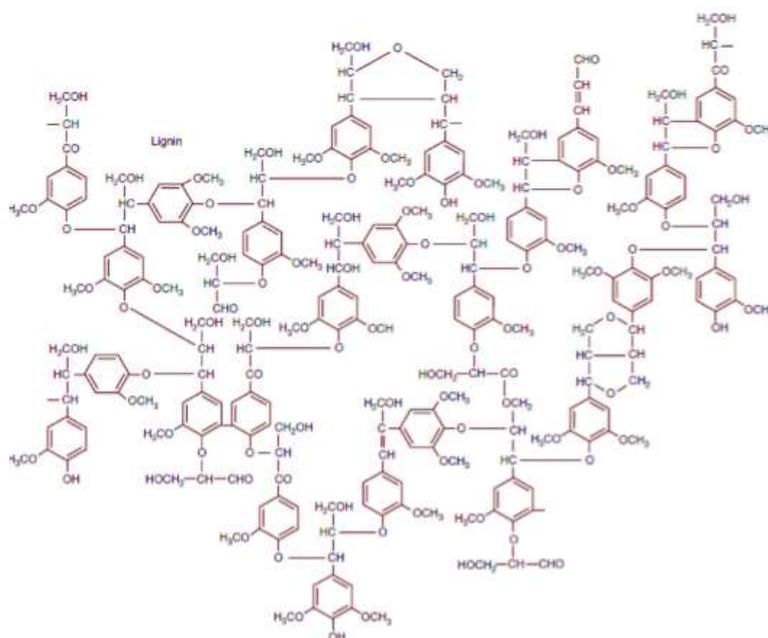
Para dar embasamento ao presente trabalho, o referencial teórico abordou características e modo de obtenção da lignina Kraft. Posteriormente, breve descrição sobre as análises que foram realizadas para sua caracterização e os resultados obtidos.

2.1 Revisão de Literatura

2.1.1 Lignina

O segundo componente encontrado em maior quantidade em um vegetal é a lignina, ficando somente atrás da celulose. Sua importância é atribuída à rigidez proporcionada nas células e tecidos das plantas. E, além de função fisiológica, é apresentada como uma barreira de defesa, protegendo a mesma de microrganismos infecciosos, insetos, assim como fatores ambientais que possam prejudicar esse vegetal. Classificada como um polímero fenólico possui uma estrutura molecular complexa de constituição irregular que é o que confere rigidez à planta, como pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química da lignina



Fonte: Bes (2015)

Na indústria de papel e celulose a lignina é retirada por esse mesmo motivo, a rigidez agregada ao vegetal, pois os produtos almejados devem possuir maleabilidade, como papel. Assim, buscam-se diversos métodos para a extração desse composto da madeira, até mesmo há o interesse e desenvolvimento de manipulação genética de árvores para produzir menos lignina ou um tipo variante que possa ser extraída com maior facilidade e menores custos. Para as empresas, esse composto ainda não tem tanto valor econômico após retirado, sua utilização se dá apenas na sua queima para produção de energia na própria fábrica. Porém, pesquisas atuais mostram possibilidades de um destino na utilização em bioprodutos, como copolímeros, solventes, resinas, fármacos, fibra de carbono, entre outros destinos que possam agregar valor para esse subproduto (BES, 2015).

2.1.2 Licor Negro

O licor negro é um resíduo da indústria de papel, obtido através do processo químico Kraft que tem como princípio o cozimento da madeira com componentes químicos, como hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que promovem a separação da celulose do restante da madeira, nisso tem-se a dissolução da lignina e a liberação das fibras. A lignina removida fica dissolvida no licor negro. Atualmente o licor é caracterizado como subproduto pelas empresas pelo seu alto valor energético, é empregado nas caldeiras do procedimento para gerar vapor superaquecido para o processo que é utilizado na geração de energia térmica e elétrica, deste modo eliminando as descargas para o meio ambiente, mas em contrapartida, contribuindo para descargas atmosféricas que necessitam de tratamento.

No licor negro podem ser encontrados materiais sólidos, matéria orgânica e compostos de sódio provenientes do processo de cozimento (ANDREUCETTI, 2010), por esse fator, parte dele pode ter seu retorno para o processo na indústria e outra pode seguir para recuperação que utiliza novamente os resíduos químicos contidos no licor. Para o reaproveitamento do licor é necessário separar a lignina contida nele o que pode ser realizada facilmente através de dois métodos: filtração e precipitação, sendo o segundo o mais utilizado até os dias atuais (JÖNSON & WALBERG, 2009). Normalmente a precipitação é realizada em dois processos de acidificação. No primeiro, o licor

negro é acidificado com dióxido de carbono, obtendo como resultado 75% da lignina. No segundo processo, a lignina é suspensa em água e purificada com a adição de ácido sulfúrico, que aumenta o conteúdo de enxofre. Depois dos dois procedimentos, é feita uma filtração para separar a lignina. A partir disso, tem-se lignina, água e compostos voláteis, que podem ser retirados por meio de secagem, mas que ainda não são eliminados por completo.

Jönsson e Walberg (2009) conduziram um estudo de recuperação da lignina Kraft por ultrafiltração, que tem como vantagens em relação a precipitação a flexibilidade, podendo ser realizada em qualquer etapa do processo, e a possibilidade de separar a lignina sem alterar o pH ou a temperatura.

2.1.3 Solventes na indústria cosmética

De acordo com Martins e seus colaboradores (2013)

A solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo). Geralmente, os compostos apolares ou fracamente polares são solúveis em solventes apolares ou de baixa polaridade, enquanto que compostos de alta polaridade são solúveis em solventes também polares (MARTINS, 2013).

O processo de solubilização se estabelece quando se deseja solubilizar uma substância em outra, a partir de uma determinada quantidade de soluto que seja possível dissolver-se completamente no solvente. Logo, é um termo quantitativo e uma propriedade física que revela o comportamento de substâncias químicas. No conceito de solubilização total, a lignina é quase totalmente insolúvel em solventes orgânicos comuns, porém é possível sua extração com pouca degradação a partir de soluções de ácidos minerais e bases aquosas quentes (SILVA, 2009). Nos procedimentos de solubilização é possível determinar solventes e métodos em que a lignina consiga ser mais bem solubilizada, a fim de um uso de recursos aprimorado, por exemplo, quando é realizada sua extração no processo Kraft. Assim como quando utilizada em composições de produtos onde sua incorporação espera-se ser completa, como resinas, copolímeros, bioprodutos, entre outros, os quais resquícios sólidos, ou seja, não solubilizados, podem não ser desejados.

A indústria cosmética e farmacêutica são setores em que mais se utilizam solventes em suas formulações. Só a indústria cosmética chega a utilizar por ano 246 mil toneladas de solventes na Europa (BENAZZOUZ, 2014). Seu uso nessa área tem como objetivo dissolver componentes, assim como extrair, transportar, separar, dar textura a produtos, entre outros fins que possam ser utilizados, apresentando característica aquosa ou não. Os mais utilizados na área cosmética são os solventes orgânicos, que majoritariamente têm sua origem na indústria petroquímica, como glicóis (por exemplo, o polietileno glicol) e glicerina (BOM, 2019). Estudos recentes mostram sua possibilidade de substituição por solventes considerados “mais verdes”. Um exemplo de solvente mais sustentável ao polietilenoglicol, derivado do petróleo, é o 1,3-propanodiol, um glicol resultado da biofermentação do açúcar do milho (BOM, 2019). Porém, ainda faltam análises de todo processo e seu rendimento como solvente “verde” para realmente serem considerados como tal. Há, também, estudos para a utilização de solventes eutéticos em substituição, estes nomeados como promissores da indústria farmacêutica (TORREGROSA-CRESPO, 2019). Mas, ainda assim, os derivados petroquímicos seguem como favorecidos na lista de principais solventes, por conhecimento de suas características e aplicabilidades.

Os solventes utilizados para solubilizar a lignina podem ser orgânicos, Líquidos Iônicos (IL's) ou Solventes Eutéticos (MELRO, 2018). De acordo com Melro (2018), os solventes que apresentam polaridade média são capazes de solubilizar quantidades consideráveis de lignina e ao comprimento da cadeia de álcool presente no solvente. Sua solubilidade em solventes orgânicos é bastante variável pois depende de fatores como estrutura química, peso molecular, e a presença de porções hidrofílicas na molécula de lignina (SHUKRY, 2008).

Desta forma, os solventes orgânicos que apresentam melhor desempenho na solubilização da lignina, em comparação com outros álcoois simples, são etilenoglicol e glicerol, sendo capazes de dissolver 310 g/kg e 250 g/kg de lignina, respectivamente (MELRO, 2018). Além desses, o ácido fórmico, 1-metilimidazol e piridina também apresentam bom desempenho na solubilização da lignina, mas as condições para que isso ocorra são mais extremas (MELRO, 2018).

Os Líquidos Iônicos apresentam grande potencial para substituir os solventes orgânicos por apresentarem baixa toxicidade relativa e alta

estabilidade térmica (MELRO, 2018). Dentre eles, o metilsulfato de 1,3-dimetilimidazol e o acetato de piridínio solubilizam quantidades consideráveis de lignina em temperatura ambiente (MELRO, 2018).

Considerados como “solventes verdes”, os solventes eutéticos Profundos (SED's), surgiram como uma alternativa sustentável e acessível. São formadas a partir de uma mistura contendo um aceptor e um doador de ligação de hidrogênio e comumente encontrados na forma sólida. De acordo com Soares (2017), o SED que melhor solubilizou a lignina foi o ácido propiônico: ureia (2:1).

2.1.4 Utilização da lignina em cosméticos

Industrialmente a lignina passou a ser incorporada em produtos por ter sua estrutura com grupos funcionais que são absorventes da radiação ultravioleta (UV) (LEE, 2018). Para a indústria cosmética é uma alternativa a sua utilização em cosméticos, que tem por finalidade a proteção solar. Uma pesquisa realizada por Zhang (2019) comprova a aplicação da lignina em protetor solar de FPS 15 onde o mesmo obteve um aumento de proteção de 15,3 para 75,2 quando foi incorporada em quantidade de 8% do total, obtendo satisfatória estabilidade sob irradiação UV. Logo, é uma substância que tem grande potencial substituindo ativos sintéticos nessa área. Além do seu potencial de coloração, podendo ser empregada em outros produtos cosméticos, como cor de sombras, bases, até mesmo em protetores solares que possuam cor.

A lignina pode ser usada para produzir produtos de alto valor agregado devido à sua estrutura química distinta e às suas propriedades de interesse industrial, como resistência à absorção de raios UV, alta rigidez e propriedades antioxidantes (BEISL, 2017). Beisl e seus colaboradores (2017) afirmam que, além das estruturas químicas complexas da lignina, muitas vezes, a variedade de tecnologias utilizadas na obtenção da lignina pode resultar em um aumento da complexidade combinado com uma redução da homogeneidade, o que resulta em obstáculos a serem enfrentados para a valorização da lignina. Porém, a lignina enriquecida com grupos multifuncionais parece ser promissora para uma variedade de aplicações. Assim, a preparação de lignina pode fornecer uma nova maneira de obter-se um alto valor agregado. Na área de fármacos, há aplicações potenciais para melhorar a barreira UV, propriedades antibacterianas,

antioxidantes, anticancerígenas, antibióticas e reforço de polímeros (QUIAN, 2016).

2.1.5 Compostos fenólicos e o método de Folin-Ciocalteu

O segundo grupo de compostos orgânicos mais comumente encontrados nas plantas são os compostos fenólicos, que está logo atrás da celulose. Desempenham uma variedade de funções para as plantas, e podem fornecer suporte estrutural e proteger as plantas da radiação ultravioleta (UV), fatores biótico ou abiótico, organismos patogênicos, herbívoros, entre outras funções (ROSA, 2019). Por meio de suas funções antioxidantes, os compostos fenólicos protegem contra doenças não transmissíveis persistentes por meio da inibição enzimática, modificação da expressão gênica, fosforilação de proteínas e outros processos celulares (ROSA, 2019). As ligninas são não-flavonoides formadas por duas unidades fenilpropanoides, amplamente distribuídas.

Alguns compostos fenólicos não aparecem livremente nos tecidos vegetais, os quais são polímeros compostos por taninos e ligninas. As ligninas são polímeros complexos com alta resistência mecânica e rigidez. A hidrólise alcalina das ligninas libera uma ampla gama de derivados dos ácidos benzóico e cinâmico (SOARES, 2002). Ao agir tanto na fase de iniciação quanto na propagação do processo oxidativo, os antioxidantes fenólicos atuam como sequestradores de radicais e ocasionalmente como quelantes de metais. Devido a ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias, os produtos intermediários produzidos pela ação destes antioxidantes são relativamente estáveis. Como resultado, os compostos fenólicos e alguns de seus derivados funcionam bem para impedir uma oxidação lipídica; no entanto, devido principalmente à sua toxicidade, poucos são usados em alimentos (SOARES, 2002). Os sequestradores de radicais livres, como butil-hidroxi-anisol (BHA), o butil-hidroxi-tolueno (BHT), o tércio-butil-hidroxiquinona (TBHQ), o tri-hidroxi-butilfenona (THBP) e o propil galato são alguns dos compostos mais comuns usados nesse contexto (SOARES, 2002).

A atividade antioxidante da lignina é atribuída principalmente à ação de eliminação de suas estruturas fenólicas sobre os radicais livres reativos contendo oxigênio. Existem vários métodos antioxidantes para avaliar a atividade antioxidante (ANTUNES, 2023). O método Folin-Ciocalteu é

amplamente utilizado para determinar o conteúdo total de fenólicos em produtos naturais (CHEN, 2014). Este método é um ensaio comum no estudo sobre antioxidantes fenólicos, pois foi demonstrado que o conteúdo fenólico e a capacidade antioxidante de produtos naturais estão correlacionados.

Um estudo realizado por Rumpf (2023) evidencia que quatro ensaios são apropriados para determinar a capacidade antioxidante de polímeros complexos como ligninas, o 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH), 3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico (ABTS), método de redução do ferro (FRAP) e o método de Folin-Ciocalteu (RUMPF, 2023). Também, nesse trabalho as ligninas de *Paulownia tomentosa* e *Silphium perfoliatum* foram estudadas pela primeira vez quanto à sua capacidade antioxidante, a primeira se refere a uma espécie de madeira e a segunda de gramínea, mostrando que as ligninas de madeira possuem maiores valores de capacidade antioxidante equivalente e de teor de fenóis totais do que as ligninas de gramíneas. Todos os quatro ensaios combinados mostram que todas as ligninas de madeiras possuem boas capacidades antioxidantes e, portanto, são candidatas para futuras investigações (RUMPF, 2023).

2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), também conhecida como *Scanning Electron Microscopy* (SEM), tem sido amplamente utilizada para caracterizar materiais. As imagens fornecidas pelo MEV são virtuais porque o que é mostrado no monitor do dispositivo é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons de um filamento capilar de tungstênio por meio da aplicação de uma diferença de potencial (ANDRADE, 2010).

Assim como outros microscópios, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) torna visível para o olho humano o que não é possível de analisar por seu tamanho reduzido. É um instrumento que pode fornecer informações sobre a morfologia, estruturas superficiais ou abaixo da superfície. Quando acoplado a outros instrumentos pode até mesmo identificar elementos químicos de uma amostra. As imagens obtidas têm alta profundidade de foco, são tridimensionais e de alta resolução (MILÉO, 2015).

Seu princípio de funcionamento tem como um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos

tipos de sinal que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra.

Andrade (2010), em seu estudo com lignina Kraft, observou grande heterogeneidade nas dimensões e formatos difusos das micropartículas de lignina obtidas. Essas irregularidades e espaços vazios conferem alta porosidade e área superficial que são prováveis para um processo de adsorção (OLIVEIRA, 2017). Ainda segundo Oliveira (2017), uma estrutura superficial com muitos defeitos em sua superfície busca a estabilidade, assim interações químicas e físicas podem ocorrer. Na análise de solubilidade, a interação dessa área superficial porosa deve ser levada em consideração, já que a característica adsorvente seria um obstáculo a ser avaliado para a escolha de solventes.

A técnica de espectroscopia por energia dispersiva, *Energy Dispersive X-ray Detector* (EDS ou EDX), foi usada para realizar uma análise elementar das amostras de ligninas. Os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes de um material são excitados quando um feixe de elétrons entra em contato com eles, causando uma mudança nos níveis de energia do material. A energia que adquiriram é liberada em comprimento de onda do espectro de raios-x quando voltam para sua posição inicial. A energia associada a esse elétron é medida por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV. Como as energias dos elétrons do átomo são diferentes, é possível identificar quais elementos químicos estão presentes no ponto de incidência do feixe ou em uma área específica, analisando os espectros gerados por meio de programas computacionais (ANDRADE, 2010).

2.2 Metodologia

Esta seção tem como propósito a definição das etapas que foram seguidas na realização das análises estabelecidas nos objetivos específicos, servindo de base para o estudo.

2.2.1 Descrição do processo de obtenção da amostra

Foram realizadas as análises com amostra de lignina Kraft cedida por uma empresa de fabricação de papel, com conhecimento que sua obtenção ocorreu a partir de cinco tipos diferentes de licor negro (*Euca A, Euca B, Pinho*

A, *Pinho B* e *Pinho C*). O licor passou pelo processo de precipitação para separação da lignina, similar a revisão de Jönson e Walberg (2009) abordada. Em primeiro momento tem o aquecimento do licor negro em 60°C e, em seguida, seu ajuste de pH para 9,0 com ácido sulfúrico (H₂SO₄). Após essa etapa, essa mistura acidificada é deixada em repouso por 10 minutos e bombeada para uma prensa de filtro. A torta obtida da prensa é dispersada em água a 60°C e tem seu pH ajustado novamente com H₂SO₄ para 2,0. Depois dessa segunda acidificação, a torta de lignina é lavada com água ácida. Antes da sua retirada da prensa, é seca com ar comprimido entre 50 e 60% de secagem, seguindo para um fogão a 60°C para secar até 95%. Ao final é preciso moer a lignina para obter um pó homogêneo como mostrado pela Figura 2.

Figura 2 - Amostra de lignina cedida por empresa de produção de papel e celulose do Paraná.



Fonte: Autoria própria (2019)

2.2.2 MEV-EDS

No MEV a morfologia a ser analisada será de estrutura irregular, como propõe Lopes (2018), as imagens em escala de 100, 50, 2 e 1 µm evidenciam a superfície do material com grande profundidade de foco. Para o ensaio ser possível de visualização é necessário a secagem completa da amostra, a qual foi submetida em estufa a 60 °C um dia antes da realização do ensaio. O intuito da realização do MEV foi detectar se havia presença em grande escala de enxofre na lignina e se suas características de superfície facilitariam ou não a sua solubilidade.

O equipamento utilizado foi um MEV Vega3 Tescan com fonte de elétrons de filamento de tungstênio acoplado com o EDS da Oxford Instruments com foco em nanoanálises.

2.2.3 Solubilidade da Lignina

De acordo com Melro (2018) os solventes orgânicos como etilenoglicol e glicerol são os que apresentam melhor desempenho na solubilização da lignina, sendo capazes de dissolver 310 g/kg e 250 g/kg de lignina, respectivamente, quando submetido a vórtex por 10 minutos e a temperatura de 20°C. A partir do estudo de Melro (2018) foram selecionados para as análises três tipos de solventes mais comumente utilizados na área cosmética. As condições foram estabelecidas para testes em temperaturas de 40 e 55°C, variando o tempo entre 60 e 120 minutos no banho ultrassônico. As amostras foram divididas em duas proporções todas para 10 mL de cada solvente, 1:10 e 1:50, como demonstra a Figura 3. No total foram 24 combinações, que em seguida foram submetidas por 20 minutos na centrífuga a 20°C e 5000 rpm.

Figura 3 - Matriz de determinação das amostras de lignina, em função da proporção vs solvente vs tempo vs temperatura.

| | | Proporção (g/ml) | | | | | |
|----------|-----------------------|------------------|------|------|------|------------------|-------------|
| | | 1:10 | 1:50 | 1:10 | 1:50 | | |
| Solvente | metanol | 1 | 2 | 13 | 14 | 60 | Tempo (min) |
| | | 7 | 8 | 19 | 20 | 120 | |
| | glicerina bidestilada | 3 | 4 | 15 | 16 | 60 | |
| | | 9 | 10 | 21 | 22 | 120 | |
| | etilenoglicol | 5 | 6 | 17 | 18 | 60 | |
| | | 11 | 12 | 23 | 24 | 120 | |
| | | 40 | 40 | 55 | 55 | Temperatura (°C) | |

Fonte: Autoria própria (2023)

2.2.4 Método de Folin-Ciocalteu

A determinação dos compostos fenólicos totais da lignina Kraft se deu pelo método Folin-Ciocalteu como descrito por Granato & Nunes (2016). Para o

preparo das soluções foram utilizadas três soluções, a primeira de carbonato de sódio 10%, de 1:10 (mL/mL) de amostra de carbonato em água destilada, a segunda de ácido gálico 200 mg/L, com 5 mg de ácido gálico monoidratado, diluído em 5mL de etanol em um balão de 25 ml completo com água destilada. E, a última solução de Folin-Ciocalteu 0,25 N, 1:2 (mL/mL) de reagente 2 N de Folin em água destilada.

O método tem como preparo a adição de 150 μ L da amostra extraída a 2400 μ L de água destilada e 150 μ L de Folin-Ciocalteu 0,25 N, com um repouso de três minutos, adiciona-se 300 μ L da solução de carbonato de sódio 10% e seguindo para agitação em vórtex. Depois, as soluções permanecem em temperatura a 25°C por sessenta minutos em ambiente escuro, na sequência é realizada a leitura no espectrofotômetro em 725 nm. E, o resultado é expresso em mg de ácido gálico equivalentes por litro de amostra.

Todas as amostras com extrato, após realizada a solubilidade, foram diluídas em 1:10 (μ L/mL). E, para o método de Folin-Ciocalteu, a fim de adequar a curva analítica ao material, foram utilizadas duas diluições a partir das soluções de amostras 1:10 (μ L/mL), uma de 150 μ L de solução de amostra com extrato, como descrito acima, e outra de 30 μ L em 120 μ L de água.

A curva analítica foi preparada com a solução-mãe de Folin e as diluições propostas na Tabela 1 abaixo, para a obtenção da equação da reta.

Tabela 1 - Dados para a construção de curva analítica do método Folin-Ciocalteu.

| Solução-mãe (μL) | Água destilada (μL) | Concentração (mg/L) |
|--|---|----------------------------|
| 0 | 150 | 0 |
| 30 | 120 | 40 |
| 45 | 105 | 60 |
| 60 | 90 | 80 |
| 75 | 75 | 100 |
| 90 | 60 | 120 |
| 105 | 45 | 140 |
| 120 | 30 | 160 |

Fonte: Adaptação Granato e Nunes (2016)

Considerando a curva analítica e as proporções das diluições utilizadas na amostra, temos a equação 1, onde Abs são os resultados de absorvância de cada amostra analisada de lignina e C a concentração de compostos fenólicos totais em ácido gálico.

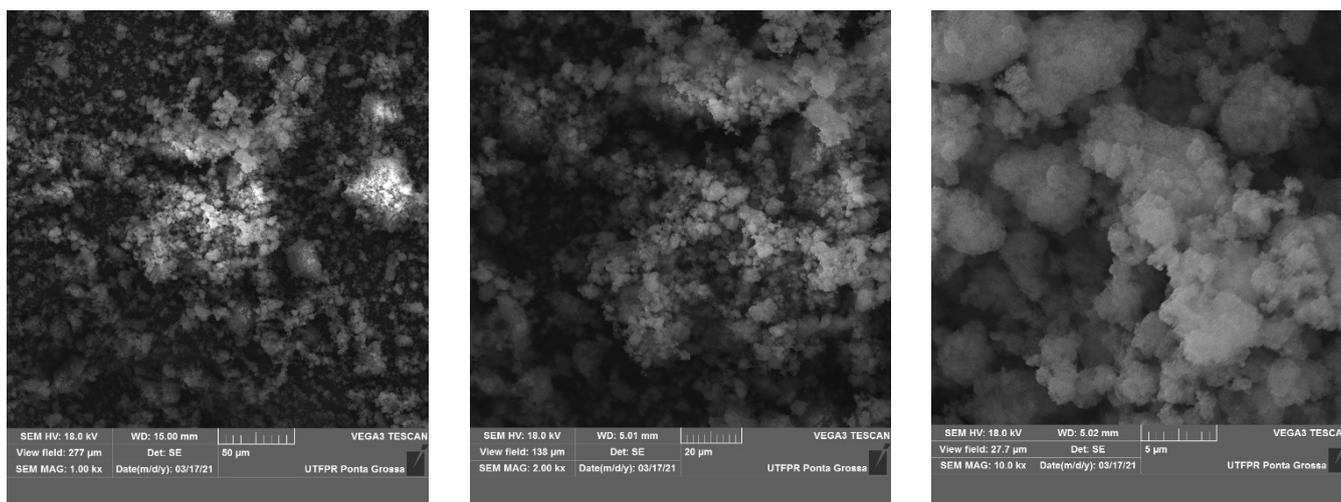
$$C \left[\frac{gEAG}{g} \right] = \left(\frac{Abs - 0,0038}{0,0041} \right) \quad (1)$$

2.3 Resultados

2.3.1 Ensaio no MEV e os elementos químicos da lignina por EDS

A partir dos resultados do ensaio no MEV, foi possível analisar que a lignina Kraft possui estrutura micrométrica, de morfologia irregular e partículas esféricas, como é possível evidenciar na Figura 4. Estas estruturas possuem superfície relativamente lisa com muitas cavidades arredondadas. Ao analisar estes aglomerados, foi possível observar que estes são formados por partículas que se encontram em escala nanométrica. Resultado semelhante descrito por Lopes (2018) que ressaltou que esta é uma característica de lignina Kraft, possuir partículas esféricas em maior quantidade do que em outras ligninas. Ainda segundo Lopes (2018), nas regiões de degradação, em função do processo Kraft, esta lignina apresentou-se como um agregado de microesferas compactas. Muitas destas “partículas levemente esféricas”, que formam este aglomerado, chegam a ter menos de 1 μm de diâmetro.

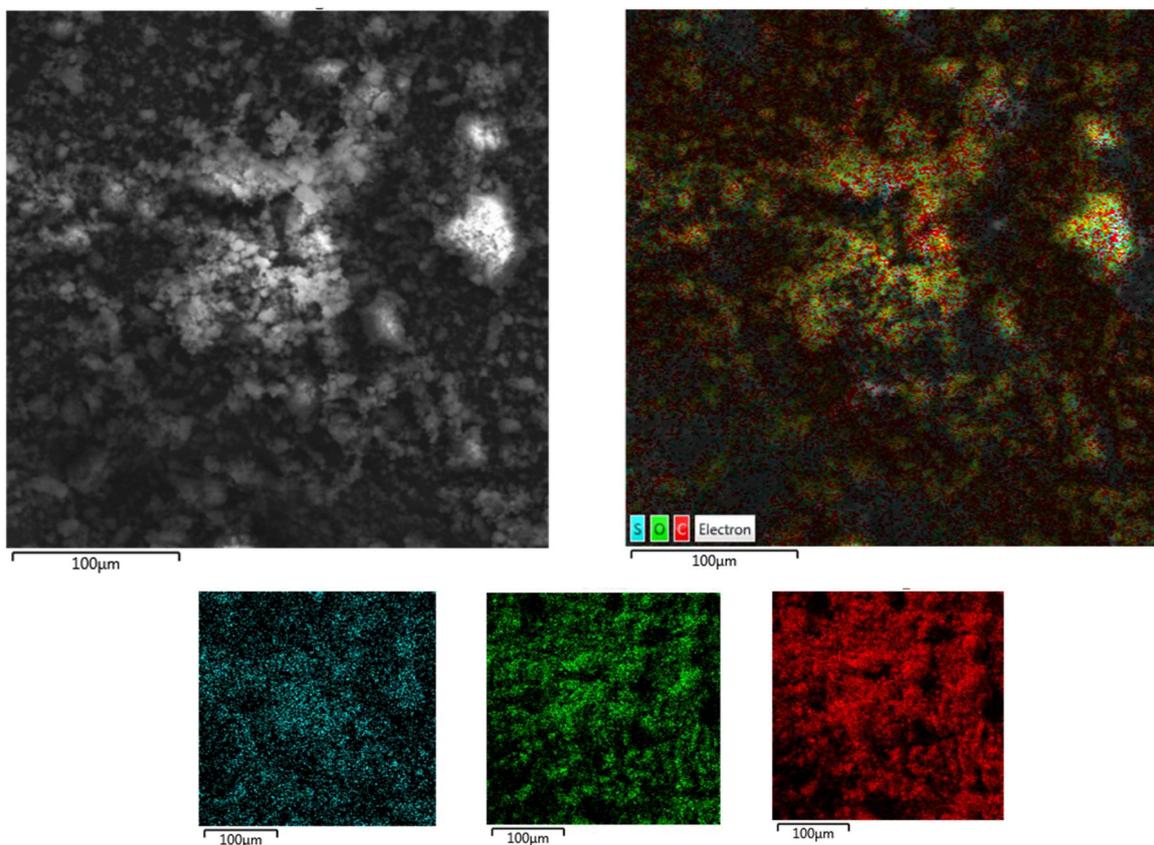
Figura 4 - Imagens do MEV, da esquerda para direita, de 50 μm , 20 μm e 5 μm da lignina Kraft.



Fonte: Autoria própria (2021)

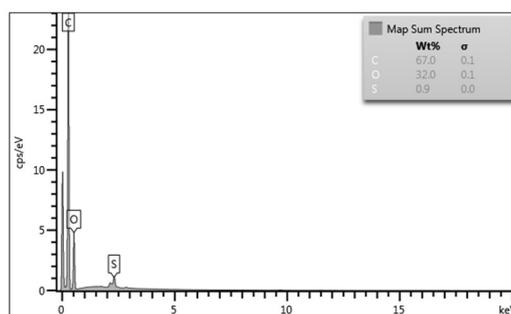
A análise de EDS (Figura 5) demonstrou que o enxofre residual é praticamente nulo, a análise acusou uma contaminação inferior a 1% nas amostras analisadas. A EDS da lignina Kraft demonstrou que 67% do material analisado é carbono (C), 32% oxigênio (O) e 0,9% é enxofre (S), apresentado na Figura 6. Estes resultados confirmam a eficiência do processo Kraft, devido ao baixo teor de enxofre residual encontrado em relação aos demais componentes químicos. Na amostra de lignina Kraft cedida pela empresa de papel e celulose, é possível observar que somente C, O e S obtiveram resultados, não foi evidenciado a presença de outros elementos, como sódio e alumínio, comumente utilizados pelo processo, o que podem ter sido retirados para reutilização na indústria.

Figura 5 - Imagens retiradas a partir da ESD, à esquerda, imagem original de escala 100 μm , à direita, elementos apresentados pela lignina de forma agrupada e, abaixo, os elementos enxofre, oxigênio e carbono apresentados separadamente.



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 6 - Gráfico da composição química apresentada pela lignina Kraft em ensaio por EDS.



Fonte: Autoria própria (2021)

O enxofre é um elemento utilizado desde a antiguidade na produção de produtos cosméticos e farmacêuticos, como o sabonete de enxofre para tratar doenças na pele. Atualmente, ele é utilizado na área cosmética como princípio ativo antisséptico e queratolítico, explorado em aplicações de uso como renovadores de pele (VICTORIA, 2023). Ativos renovadores podem causar hipersensibilidade em determinados tipos de pele, o que reduziria a

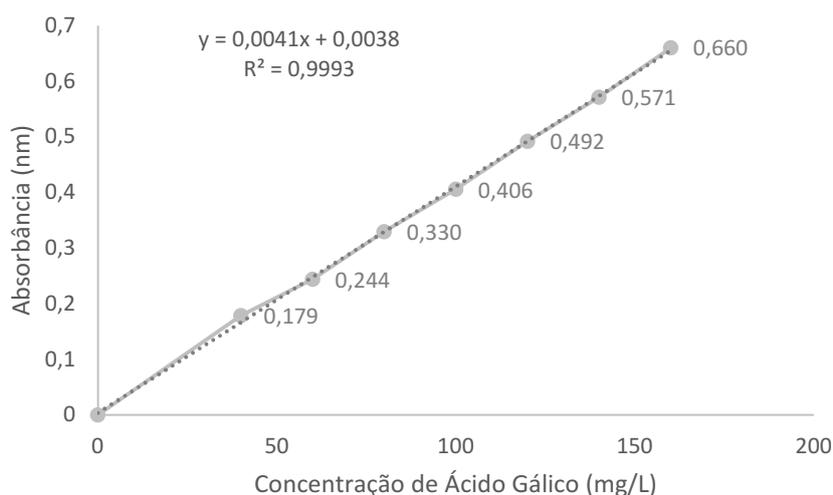
aplicabilidade do uso da lignina Kraft em produtos cosméticos em relação a sua quantidade de enxofre.

Porém, de acordo com o estudo de Lopes (2018), foi evidenciado que quando o licor negro, do processo Kraft, passa por lavagens com água destilada quente e após filtração a vácuo, são removidos contaminantes orgânicos e sais inorgânicos nele contidos, podendo reduzir a concentração de enxofre de 1% para até 0,2% na lignina. Essa redução na concentração do enxofre seria positiva dependendo da finalidade da aplicação cosmética dessa lignina Kraft.

2.3.2 Concentração de Compostos Fenólicos Totais

Para a curva de calibração do ensaio de Folin, os resultados obtidos para a lignina Kraft apresentaram valores de inclinação 0,0041 e de interceptação da curva em 0,0038, como apresentados pela Figura 7. No coeficiente angular foi obtido um valor de 0,9993 e, mostrou-se bem próximo a 1, que é o desejado para uma reta de regressão linear. De acordo com o estudo de Rumpf (2023), o método de Folin-Ciocalteu apresentou uma das melhores correlações positivas entre quatro ensaios testados para atividade antioxidante na lignina de madeira ($R^2=0,99972$). Similar ao valor encontrado para a curva analítica da lignina Kraft utilizada no ensaio.

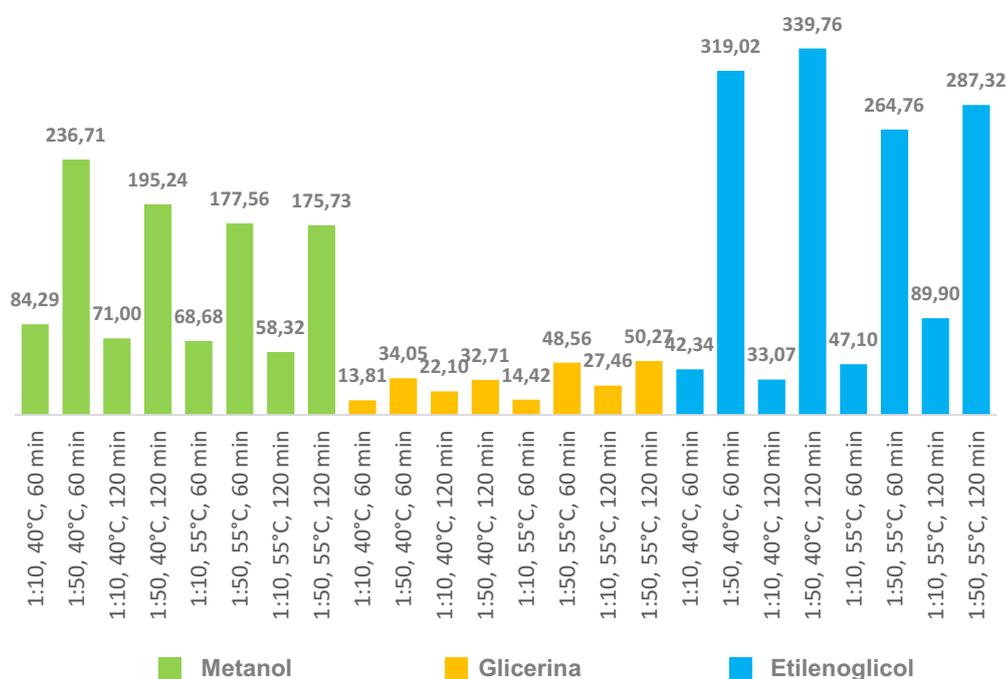
Figura 7 - Curva analítica Folin-Ciocalteu para determinação de compostos fenólicos totais.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados da quantificação dos compostos fenólicos da lignina Kraft nos diferentes tipos de concentrações de lignina e solvente, tempo no ultrassônico e temperatura estão discriminados na Figura 8. Avaliando os vinte e quatro tipos de extratos quanto aos compostos fenólicos, observou-se que o extrato em solvente na proporção de 1:50, à 40°C e deixado por 120 minutos no ultrassônico destacou-se apresentando um valor de 339,76 mgEAG/g, seguido pela mesma proporção e temperatura, porém por 60 minutos, com um valor de 319,02 mgEAG/g. Os dois seguintes extratos seguiram a sequência dos dois primeiros, com um valor maior apresentado no tempo de 120 minutos, seguido do total para 60 minutos, porém a uma temperatura mais elevada de 55°C, obtendo um valor respectivamente de 287,32 mgEAG/g e 264,76 mgEAG/g. Avaliando os três tipos de solventes, observou-se que o etilenoglicol apresentou as maiores concentrações totais de compostos fenólicos, seguido pelo metanol e a glicerina, respectivamente.

Figura 8 - Compostos Fenólicos Totais da Lignina Kraft (mgEAG/g)



Fonte: Autoria própria (2023)

Apesar das diferenças claras entre todos os sistemas de solventes, a lignina compartilha algumas características com outras macromoléculas,

principalmente em termos de propriedades de direção estrutural (MELRO, 2018). Além disso, Melro (2018) observa que a dissolução da lignina Kraft é facilitada em pHs altos e baixos, em sistemas compostos por íons altamente assimétricos e na presença de moléculas de polaridade intermediária, como álcoois e etilenoglicol. É possível verificar nos resultados obtidos a partir da determinação de compostos fenólicos totais a paridade ao trabalho realizado por Melro (2018), o etilenoglicol abrange os quatros maiores valores citados anteriormente, com maiores resultados na concentração mais baixa, de 0,2g de lignina para 10 ml de solvente, onde a temperatura, também, seguiu o padrão de determinação na temperatura menos elevada, 40°C, somente o período de extração que os maiores valores foram encontrados quando deixados por mais tempo.

Também, o extrato com metanol apresentou valores significantes de compostos fenólicos totais, a diferença em relação ao etilenoglicol, dá-se pelo tempo de extração onde o maior valor foi encontrado com apenas 60 minutos, na concentração de 1:50 e à 40°C. Os dois maiores valores encontrados para extratos de etilenoglicol são o inverso dos maiores valores para metanol, assim a melhor condição para etilenoglicol e metanol, são observados na concentração de 1:50, à 40°C, porém, respectivamente, por 120 minutos e 60 minutos. A menor performance entre os três solventes analisados foi a glicerina, indicando um total de compostos fenólicos até 10 vezes menor em relação ao etilenoglicol. O que sugere algum tipo de comportamento anfifílico que pode ser importante para racionalizar a dissolução de lignina (MELRO, 2018).

Correlacionando os compostos fenólicos a atividade antioxidante, a polaridade do solvente utilizado, tempo e temperatura de extração são fatores que influenciam na extração dos compostos antioxidantes (FREIRE, 2013). A partir dos dados obtidos, a utilização do solvente etilenoglicol para extração dos compostos fenólicos da lignina Kraft seria o mais passível de utilização em um cosmético como veículo de maiores chances de obtenção das propriedades da lignina Kraft. Os compostos fenólicos possuem como estrutura anéis aromáticos com hidroxilas substituindo parte dos hidrogênios, essas que são responsáveis por doar para o radical livre elétrons e hidrogênio. A atividade antioxidante da lignina é atribuída principalmente à ação de eliminação de suas estruturas fenólicas sobre os radicais livres reativos contendo oxigênio (ANTUNES, 2022),

nos quais grupos hidroxila fenólicos livres e substituição orto-metoxi em anéis aromáticos são essenciais (RUMPF, 2023).

3 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, do MEV e EDS, pode-se perceber que a lignina Kraft, oriunda de cinco tipos diferentes de licor negro (*Euca A, Euca B, Pinho A, Pinho B e Pinho C*), apresentou estrutura irregular e de partículas esféricas, com uma composição química de valor baixo em enxofre e, elevado em oxigênio e carbono, caracterizando como promissor o processo dessa indústria de papel e celulose na extração da lignina Kraft do licor negro, em relação a não apresentação de elementos químicos que poderiam ser prejudiciais a pele.

Comparando em diferentes solventes a capacidade de composição fenólica da lignina Kraft, o etilenoglicol utilizado como solvente no estudo, quando submetido a condições proporcionais de lignina com solvente na proporção de 1:50, sob temperatura de 40°C, por um período de 120 minutos, apresentou, pelo ensaio de Folin-Ciocalteu, o maior valor de compostos fenólicos totais. Considerando que a polaridade, tempo de extração e temperatura do solvente são fatores determinantes, o etilenoglicol obteve comportamento satisfatório e alta capacidade de fenólicos, o que demonstra que a combinação dessa lignina Kraft com este solvente, é uma potencial candidata para futuras investigações.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, A. S. **Utilização de micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem.** 2010. 211 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- ANDREUCCTI, M. T. **Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas, 2010.
- ANTUNES, F.; MOTA, I. F.; FANGUEIRO, J. F.; LOPES, G.; PINTADO, M.; COSTA, P. S. A review on the valorization of lignin from sugarcane by-products: From extraction to application. **Biomass and Bioenergy**, v.166, p.106603, 2022.
- ANTUNES, F.; MOTA, I. F.; FANGUEIRO, J. F.; LOPES, G.; PINTADO, M.; COSTA, P. S. From sugarcane to skin: Lignin as a multifunctional ingredient for cosmetic application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.234, p.123592, 2023.
- BES, K. **Extração e caracterização da lignina proveniente da produção de etanol de 2ª geração a partir de Arundo e Arroz.** 2015. 49 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Gadruação em Engenharia Ambiental e Sanitarista) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.
- BEISL, S. FRIELD, A. MILTNER, A. Lignin from Micro to Nanosize: Applications. **Int J Mol Sci**, v. 11, n.18, p. 2367, 2017.
- BLOG SUPRIVIX. Entenda como anda o crescimento da indústria de papel e celulose. Disponível em: <<https://www.suprivix.com.br/blog/industria-de-papel-e-celulose/>>. Acesso em: 20 nov. 2019
- BREBU, M.; VASILE, C. Termal Degradation of Lignin—Review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, p. 353-363, 2010.
- CHEN, L., CHENG, C., LIANG, J. Effect of esterification condensation on the Folin–Ciocalteu method for the quantitative measurement of total phenols. **Food Chemistry**, v.170, p.10-15, 2014.
- FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas.** 2005. 186 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Solos e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.
- FREIRE, J. M., ABREU, C. M. P., ROCHA, D. A., CORREA, A. D., MARQUES, N. R. Quantificação de compostos fenólicos e ácido ascórbico em frutos e

polpas congeladas de acerola, caju, goiaba e morango. **Ciência Rural**, v. 43, n. 12, p. 2291-2296, 2013.

GILARRANZ, M.A., RODRIGUEZ, F., OLIET, M., GARCIA, J., ALONSO, V., Phenolic OH group estimation by FT-IR and UV spectroscopy. Application to organosolv lignins. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.21, p.387–395. 2001.

GRANATO, D, NUNES, D. S. **Análises Químicas, Propriedades Funcionais e Controle de Qualidade de Alimentos e Bebidas**. Uma abordagem Teórico-Prática. 1ª edição. Elsevier. 2016.

JÖNSSON, A. S.; WALBERG, O. **Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration, Desalination**, v. 237, n. 1-3, p. 254-267, 2009.

LEE, S. C.; TRAN, T. M. T.; CHOI, J. W.; WON, K. Lignin for white natural sunscreens. **International journal of biological macromolecules**, Seul, v. 122, p. 549-554, 2018.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina Klason e Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, 2004.

MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochemica Acta**, v. 28, n. 1, p 1-6, 1979.

MALAVOLTA, E. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Ed.2, 319p, 1997.

MARTINS, C. R. LOPES, W. A. ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.36, n.8, 2013.

MAS, A. AMICO, S. C. DICK, T. A. **Graftização de partículas de lignina pelo PLLA**. Trabalho de Graduação – Universidade federal do Rio Grande do Sul, 2014.

MELRO, E.; ALVES, L.; ANTUNES, F.E.; MEDRONHO, B. Uma breve visão geral sobre a dissolução da lignina. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 578 – 584, 2018.

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

MUGUET, M. C. S. The 50th ABTCP International Pulp and Paper Congress: Proceedings of the ABTCP 2017. **EVALUATION OF KLABIN'S TECHNICAL LIGNINS PORTFOLIO**, São Paulo, p. 1-6, 2017.

NADA, A. M. A.; EL-SAKHAWY, M.; KAMEL, S. M. Infra-red spectroscopic study of lignins. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, n. 2-3, p. 247-251, 1998.

QUIAN, Y., QIU, X. ZHU, S. Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 4, p. 4029–4035, 2016.

RADOTIC, K. & MICIC, M. Métodos para extração e purificação de lignina e celulose de tecidos vegetais. **Técnicas de preparação de amostras para amostras de solo, plantas e animais**, p. 365–376, 2016.

ROSA, L. A.; ESCAMILLA, J. O. M.; GARCIA, J. R.; PARRILLA, E. A. CHAPTER 12 PHENOLIC COMPOUNDS. **Postharvest Physiology and Biochemistry of Fruits and Vegetables**, p. 253 – 270, 2019.

ROSSET, A. L. R. M. Determinação de enxofre em amostras vegetais por oxidação via seca em meio alcalino com detecção espectrofotométrica. **Química Nova**, Piracicaba, v. 34, n. 2, p. 341-343, 2011.

RUMPF, J.; BURGER, R.; SCHULZE, M. Statistical evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu assays to assess the antioxidant capacity of lignins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 233, p. 123470, 2023.

OLIVEIRA, C. P. M. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. **Percorso Acadêmico**, Belo Horizonte, v. 7, n. 14, p. 468 - 482, 2017.

SANTOS, L. C. Solubilidade da lignina Kraft em diferentes solventes e sua compatibilidade com adesivo comercial. In: II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, Belo Horizonte, p. 11, 2015. Anais [...]

SHUKRY, N., FADEL, S. M., AGBLEVOR, F.A., EL-KALYOUBI, S.F. Some physical properties of acetosolv lignins from bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v.109, p. 434-444, 2008.

SILVA, C. A. F. JEFFERSON, M. B. NEVES, M. R. A indústria de celulose e papel no Brasil na primeira década do século XXI – Algumas considerações sobre o que poderá ainda acontecer. **Guia ABTCP Fornecedores & Fabricantes**, p. 20-32, 2016.

SILVA, R. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOARES, L. A. Anaerobic bioconversion of sugarcane bagasse in biotechnological products in thermophilic and mesophilic condition. 2017. 237 p. Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. *Revista de Nutrição*, v.1, p.15, 2002.

SUN, J., DUTTA, T., PARTHASARATHI, R., KIM, K.H., TOLIC, N., CHU, R.K., SINGH, S. Rápida solubilização à temperatura ambiente e despolimerização de lignina polimérica em altas cargas. **Green Chemistry**, v.18, p. 6012-6020, 2016.

VICTOR, P. A. Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

VICTORIA, A. M. **Recursos Minerais Farmacêuticos e Cosméticos**, 2023. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substanciasminerais/recursos-industria-farmaceutica/>. Acesso em: 05 mai. 2023

VITTI, G. C. **Assimilação foliar de enxofre elementar pela soja**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.42, n.2, p.225-229, 2007.

TAI, D. S.; CHEN, C. L.; GRATZL, J. S. **Wood Chem Technol**, v.10, p.111, 1990.

TORREGROSA-CRESPO, J., MONTERO, Z., FUENTES, J. L., GARCIA-GALBIS, M., GARBAYO, I., VILCHEZ, C., MARTINEZ-ESPINOSA, R. M. Exploring the valuable carotenoids for the large-scale production by marine microorganisms. **Mar. Drugs**, v. 6, n. 16, p. 203, 2019.

WATKINS, D. **Extraction and characterization of lignin from different biomass resources**. *Journal of Materials Research and Technology*, v.4, n.1, p. 26-32, 2015.

ZHANG, M., ZHANG, J., ZHANG, Y., SUN, J., PRIETO, M. A., GANDARA, J. S., PUTNIK, P., LI, N., LIU, C. The link between the phenolic composition and the antioxidant activity in different small berries: A metabolomic approach. **LWT - Food Science and Technology**, v.182, p.114853, 2023.

ZHANG, X. H., LIU, S. F., CHEN, Y. High-value utilization of kraft lignin: color reduction and evaluation as sunscreen ingredient, **International Journal of Biological Macromolecules**, v.133, p. 86 - 92, 2019.