

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

MICHAELLA SANTOS FERNANDES DE ALMEIDA

**OBTENÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO CAROÇO DO BAGAÇO DA AZEITONA
ORIUNDO DA EXTRAÇÃO DO AZEITE**

Bagé

2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

A447o Almeida, Michaela Santos Fernandes de
Obtenção de lignina a partir do caroço do bagaço da
azeitona oriundo da extração do azeite / Michaela
Santos Fernandes de Almeida.
48 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)-- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA DE ALIMENTOS, 2022.
"Orientação: Catarina Motta de Moura".

1. Resíduos. 2. Olivicultura. 3. Material lignocelulósico.
4. Polpação soda. I. Título.

MICHAELLA SANTOS FERNANDES DE ALMEIDA

**OBTENÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO CAROÇO DO BAGAÇO DA AZEITONA
ORIUNDO DA EXTRAÇÃO DO AZEITE**

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Catarina Motta de Moura

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2022**



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

MICHAELLA SANTOS FERNANDES DE ALMEIDA

**OBTENÇÃO DE LIGNINA A PARTIR DO CAROÇO DO BAGAÇO DA AZEITONA
ORIUNDO DA EXTRAÇÃO DO AZEITE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 16 de março de 2022.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Catarina Motta de Moura
Orientador
(UNIPAMPA)

Profa. Dra. Gabriela Silveira da Rosa
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Marcelo Machado Moraes
(UNIPAMPA)

Dra. Jaqueline Motta de Moura
(Pesquisadora Visitante - UNIPAMPA)

Prof. Dr. Paulo Fernando Marques Duarte Filho
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **CATARINA MOTTA DE MOURA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/03/2022, às 21:19, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **MARCILIO MACHADO MORAIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/03/2022, às 21:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 16/03/2022, às 21:26, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **JAQUELINE MOTTA DE MOURA, PESSOAL VOLUNTÁRIO**, em 16/03/2022, às 21:32, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **PAULO FERNANDO MARQUES DUARTE FILHO, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 17/03/2022, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_confirma&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0754317 e o código CRC C3E7D8C6.

Referência: Processo nº 23100.004328/2022-96 SEI nº 0754317

RESUMO

A produção de 1 L de azeite é responsável por gerar cerca de 4 kg de bagaço que, por conta da alta quantidade de compostos fenólicos presentes na sua composição, pode vir a causar prejuízos ao meio quando descartado de maneira inadequada. Por isso, são estudadas formas de aproveitamento do bagaço de azeitona visando, além da criação de novas aplicações tecnológicas, reduzir o impacto ambiental da destinação incorreta. Dentre os componentes da biomassa lignocelulósica do bagaço de azeitona está a lignina, sendo o caroço a principal fonte deste composto. A lignina possui natureza fenólica e é caracterizada como atóxica, renovável e biodegradável e tem como função atribuir rigidez, força e flexibilidade a parede celular também auxiliando na proteção contra ataques de micro-organismos e no transporte de água e nutrientes. Sua principal aplicação, após a separação da celulose, é a queima para geração de energia. Entretanto, sua abundância e a presença de grupos funcionais que influenciam em suas características e trazem benefícios a diferentes aplicações, possibilitam a ampliação de estudos com foco na pesquisa de métodos de valorização deste composto em processos de maior agregação de valor como substituição do fenol em resinas fenol-formaldeído, dispersante em pesticidas, aditivo no concreto, adição em rações animais, incorporação em resinas termofixas, aplicação em filmes biodegradáveis, entre outras. Sabendo da presença de 26,5 a 39% de lignina presente no caroço de azeitona buscou-se aliar o redirecionamento de resíduos da produção do azeite com a obtenção de lignina para agregação de valor a partir de novas aplicações. Portanto, o objetivo deste estudo foi realizar a obtenção de lignina obtida no caroço do bagaço de azeitona oriundo da extração do azeite. Os resultados mostraram que o caroço do bagaço da azeitona possui fração sólida rica em lignina e apresentaram aumento da eficiência da polpação utilizando concentração de NaOH de 11%. As bandas apresentadas pelo espectro FT-IR comprovaram a presença de lignina no material extraído e a análise termogravimétrica permitiu a observação de pontos de estabilidade térmica da lignina bem o seu comportamento de degradação na presença do calor. Portanto, é possível realizar o isolamento de lignina a partir do caroço do bagaço de azeitona, porém seriam necessárias mais análises do produto obtido a fim de obter mais conhecimento sobre sua estrutura.

Palavras-Chave: Resíduos. Olivicultura. Polpação soda. Material lignocelulósico.

ABSTRACT

The production of 1 liter of olive oil is responsible for generating about 4 kg of pomace that, due to the high amount of phenolic compounds present in its composition, may cause damage to the environment when disposed of improperly. For this reason, ways to use olive pomace are being studied, aiming, besides the creation of new technological applications, to reduce the environmental impact of incorrect disposal. Among the components of the lignocellulosic biomass of olive pomace is lignin, and the pit is the main source of this compound. Lignin has a phenolic nature and is characterized as non-toxic, renewable and biodegradable, and has the function of providing rigidity, strength and flexibility to the cell wall, also helping in the protection against attacks by microorganisms and in the transport of water and nutrients. Its main application, after the separation of cellulose, is burning for energy generation. However, its abundance and the presence of functional groups that influence its characteristics and bring benefits to different applications, allow the expansion of studies focused on the research of methods of valorization of this compound in processes of greater added value as a substitution of phenol in phenol-formaldehyde resins, dispersant in pesticides, additive in concrete, addition in animal feed, incorporation into thermosetting resins, application in biodegradable films, among others. Knowing the presence of 26.5 to 39% of lignin present in the olive pit, it was sought to combine the redirection of waste from olive oil production with obtaining lignin to add value from new applications. Therefore, the objective of this study was to obtain the lignin from the olive pomace from olive oil extraction. The results showed that the olive pomace kernel has a solid fraction rich in lignin and showed increased efficiency of pulping using NaOH concentration of 11%. The bands presented by the FT-IR spectrum proved the presence of lignin in the extracted material and the thermogravimetric analysis allowed the observation of points of thermal stability of lignin as well as its degradation behavior in the presence of heat. Therefore, it is possible to perform the isolation of lignin from the olive pomace kernel, but further analysis of the obtained product would be necessary in order to obtain more knowledge about its structure.

Keywords: Waste. Olive growing. Soda pulping. Lignocellulosic material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processamento do azeite de oliva por prensagem.....	17
Figura 2 – Processamento do azeite de oliva por centrifugação de duas e três fases.....	19
Figura 3 – Equipamento leito de jorro.....	25
Figura 4 – Bagaço de azeitona úmido (A) e seco (B).....	29
Figura 5 – Resultado da análise granulométrica do caroço do bagaço da azeitona moído	30
Figura 6 – Caroço do bagaço de azeitona após padronização granulométrica	30
Figura 7 – Influência da concentração de NaOH na eficiência da polpação da lignina	33
Figura 8 – Licor negro antes (A) e depois (B) da precipitação da lignina utilizando H ₂ SO ₄ ...	34
Figura 9 – Precipitação da lignina após centrifugação	34
Figura 10 – Lignina seca obtida por polpação soda	35
Figura 11 – Espectro FT-IR da lignina isolada do caroço do bagaço de azeitona	35
Figura 12 – Resultado da análise termogravimétrica (TGA) da lignina.....	37

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Teor de lignina presente no bagaço de azeitona com base na literatura.....	21
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de bagaço de azeitona gerado por método de extração	18
Tabela 2 – Teor de cinzas presente no caroço de azeitona em comparação com a literatura...	31
Tabela 3 – Teor de lignina Klason do caroço do bagaço da azeitona	32
Tabela 4 – Bandas do espectro FT-IR da lignina do caroço do bagaço de azeitona	36

LISTA DE SÍMBOLOS

Q ($m^3 s^{-1}$) – Vazão volumétrica do ar

Δh (m) – Leitura do manômetro

U (%) – Umidade

MCA (g) – Massa Amostra

MAS (g) – Massa Amostra Seca

C (%) – Cinzas

MC (g) – Massa Cinzas

TL (%) – Teor de lignina

ML (g) – Massa Lignina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1 Avanços da olivicultura no Brasil	16
3.2 Processamento e subprodutos do azeite.....	17
3.3 Bagaço de azeitona.....	19
3.4 Materiais lignocelulósicos	20
3.5 Isolamento da lignina	22
4 METODOLOGIA.....	25
4.1 Preparo da matéria-prima.....	25
4.2 Caracterização do caroço.....	26
4.2.1 Análise do teor de umidade.....	26
4.2.2 Análise do teor de cinzas.....	26
4.2.3 Quantificação do teor de lignina	27
4.3 Isolamento da lignina	27
4.4 Análises de caracterização da lignina	28
4.4.1 Análise termogravimétrica	28
4.4.2 Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR).....	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
6 CONCLUSÕES.....	39
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europaea* L.) é a árvore responsável pela produção de azeitonas. Esse fruto, caracterizado pelo seu sabor amargo, é muito conhecido pelo produto da sua extração mecânica, o azeite (BIRON, 2016).

Por apresentar versatilidade quando se trata da forma de consumo, em conjunto a seus benefícios relacionados a saúde, como ação antioxidante, o Brasil é destacado como um dos principais importadores de azeite no mundo. O aumento de interesse pelo produto motivou ainda mais a implantação de olivares brasileiros, que ocorreram com sucesso principalmente em solo gaúcho por conta das características climáticas. A produção de azeites no Rio Grande do Sul vem se destacando ao longo dos anos, chegando a atingir a marca de 260 mil litros produzidos em 2019 (COI, 2020; TREVISAN *et al.*, 1990).

O bagaço de azeitona é um resíduo semissólido composto, principalmente, por polpa, caroço e casca. Sabendo que apenas 20% do fruto da oliveira é composto por óleo, a produção de 1 L de azeite é responsável por gerar cerca de 4 kg de resíduo, que por sua vez, pode ser composto por bagaço úmido, bagaço seco e águas ruças (BÖHMER, 2018).

O bagaço de azeitona, principalmente o caracterizado como úmido, possui alta quantidade de compostos fenólicos que podem vir a causar prejuízos ao meio ambiente causando contaminações no solo, quando descartados de maneira inadequada. Por isso, são estudadas formas de aproveitamento do bagaço de azeitona visando, além da criação de novas aplicações tecnológicas, reduzir o impacto ambiental da destinação incorreta (MEDEIROS *et al.*, 2016; SAMPAIO, 2011).

Os componentes da biomassa lignocelulósica do bagaço de azeitona são: celulose, lignina e hemicelulose. A lignina é conhecida como o segundo polímero mais abundante da terra, ficando atrás apenas da celulose. É um composto de natureza fenólica caracterizado como atóxico, renovável e biodegradável que tem como função atribuir rigidez, força e flexibilidade a parede celular também auxiliando na proteção contra ataques de micro-organismos e no transporte de água e nutrientes (ALBUQUERQUE, 2016).

A metodologia industrial mais utilizada para a separação da biomassa lignocelulósica é a polpação Kraft que permite a obtenção da celulose, utilizada para fabricação de papel e da lignina em solução, que é destinada para geração de energia. Esse método faz o uso de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) permitindo a obtenção da lignina na forma de lignossulfonato (ALBUQUERQUE, 2016; KOMURA, 2015).

Entretanto, sua abundância e a presença de grupos funcionais como hidroxilas, carboxilas, carbonilas, éteres, ésteres e metoxilas que influenciam em suas características e trazem benefícios a diferentes aplicações, possibilitam a ampliação de estudos com foco na pesquisa de métodos de valorização deste composto em processos de maior agregação de valor como substituição do fenol em resinas fenol-formaldeído, dispersante em pesticidas, aditivo no concreto, adição em rações animais, incorporação em resinas termofixas, aplicação em filmes biodegradáveis, entre outras (ALBUQUERQUE, 2016; KOMURA, 2015).

O bagaço de azeitona que possui cerca de 45% de lignina em sua composição, sendo o caroço sua fonte principal por apresentar de 26,5 a 39% deste composto. Essa característica permite aliar o redirecionamento de resíduos da produção do azeite com a obtenção de lignina para agregação de valor a partir de novas aplicações (ALBUQUERQUE, 2016; ALBURQUERQUE *et al.*, 2004; CEQUIER *et al.*, 2019; MENDU *et al.*, 2011).

Buscando um método que permita a obtenção da lignina livre de enxofre a partir do caroço do bagaço de azeitona, possibilitando que sua composição química se assemelhe mais a lignina natural em comparação a lignina obtida pelo método Kraft, é utilizada a polpação soda que consiste no cozimento de uma mistura entre a matéria-prima e hidróxido de sódio (NaOH), onde a lignina é separada por processos de acidificação e precipitação ácida (ALBURQUERQUE *et al.*, 2004).

Portanto, o presente trabalho é um estudo teórico-prático que busca dar continuidade aos trabalhos realizados desde 2015 pelos integrantes do Grupo de Pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados e, posteriormente, pela equipe do projeto de Desenvolvimento tecnológico e inovação aplicados aos olivais da Região da Campanha da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, através da realização de processos que possibilitem a aplicação do resíduo proveniente da oleicultura na produção e caracterização de lignina.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar a separação de lignina obtida no caroço do bagaço de azeitona oriundo da extração do azeite.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar o preparo do resíduo da olivicultura através das operações unitárias de secagem em estufa e separação do caroço utilizando o equipamento leito de jorro.
- Caracterizar o caroço do bagaço de azeitona quanto a granulometria e teores de umidade, cinzas e lignina.
- Extrair a lignina do caroço de azeitona pelo método de polpação soda utilizando diferentes concentrações de NaOH.
- Caracterizar a lignina extraída por meio de grupos funcionais (FT-IR) e análise termogravimétrica (TGA).

3 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Avanços da olivicultura no Brasil

O azeite é um produto obtido por extração mecânica do fruto oriundo das oliveiras (*Olea europaea* L.) que, em razão dos seus efeitos benéficos à saúde como ação antioxidante, combate ao mau colesterol e atuação contra doenças cardíacas, vem ganhando popularidade entre os brasileiros. O mercado nacional de importação de azeite de oliva mostra-se em constante crescimento. As análises do ano-safra 2019/20 mostraram um aumento de mais de 56% do volume de importações em relação aos anos de 2016/17 (COI, 2020; TREVISAN *et al.*, 1990).

Segundo levantamentos do ano de 2018, o Brasil mantinha a posição de quinto maior importador do produto no mundo, ficando atrás apenas da Itália, Estados Unidos, Espanha e França. E, sabendo da grande oportunidade de mercado no país, nasce a necessidade da produção e consumo de um produto nacional. Desta forma, após a execução de tentativas prévias, foi realizada a introdução de hectares de oliveira espalhados por diversos estados do Brasil como Santa Catarina, Espírito Santo, São Paulo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul (KIST, 2019; OEC, 2018).

A produção de azeite nacional é um setor novo para a economia brasileira e, ainda no ano de 2018 foram comemorados os 10 anos da primeira extração de azeite nacional que ocorreu no município de Maria da Fé no estado de Minas Gerais. Entretanto, como a oliveira necessita de acúmulo de frio para que possa sair do estado de dormência e atingir o florescimento, é no estado do Rio Grande do Sul, conhecido por suas temperaturas baixas, que a produção se destaca. No ano de 2008 haviam 6 hectares pelo país, em 2016 esse número saltou para 575 e em 2019 já foram contabilizados cerca de 7.000 hectares onde mais de 60% localizam-se em solo gaúcho (COUTINHO *et al.*, 2009; KIST, 2019; TALLMANN, 2018).

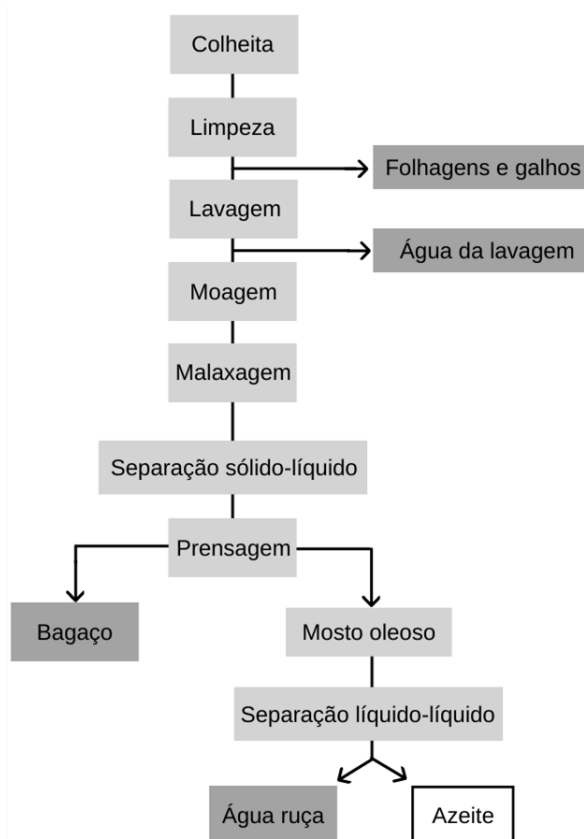
Ainda que a evolução no setor seja visível, segundo o Anuário Brasileiro das Oliveiras (KIST, 2019), a produção de azeites nacionais supre apenas 1% do consumo do produto pelos brasileiros, o restante é fruto das importações. As oliveiras plantadas no Rio Grande do Sul impulsionaram a produção de azeite de oliva nacional chegando a 77% da produção do Brasil em 2019, que foi totalizada em 260 mil litros, tornando o estado referência na produção de azeitonas e azeites nacionais (KIST, 2019).

3.2 Processamento e subprodutos do azeite

A finalidade do processamento da azeitona para a obtenção do azeite resume-se em realizar a separação da fase oleosa dos outros componentes do produto, sabendo que para cada 5 kg de azeitonas produz-se em média 1 L de azeite. E, ainda que existam métodos empíricos e rudimentares ao longo da história para a obtenção do produto, a revolução industrial permitiu a elaboração e construção de novos métodos de processamento que permitem a aplicação em escala industrial tal como a prensagem hidráulica e, posteriormente, a centrifugação (AIRES, 2007; BÖHMER, 2018).

Em ambos os métodos, as etapas iniciais para o preparo da matéria-prima são as mesmas, como é possível observar nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 – Processamento do azeite de oliva por prensagem



Fonte: Adaptado de Silva (2011), Medeiros *et al.* (2016) e Garcia (2004).

Após a colheita, o fruto é destinado a uma esteira passando pelo processo de limpeza com o objetivo de realizar a retirada de pequenos galhos e folhas. A matéria-prima então, é destinada à lavagem e posteriormente a moagem que, a partir do esmagamento, fará com que a

azeitona libere sua fração oleosa. Entretanto, além do azeite, também coexistem no fruto água e outros compostos insolúveis em gordura e, visando favorecer a união das gotículas de azeite e o rompimento da emulsão azeite/água, é realizada a malaxagem ou termobatedura, que consiste em um batimento contínuo de forma lenta por um período de tempo de 15 a 90 minutos mantendo a matéria-prima aquecida a temperatura de até 30°C. Esse procedimento facilita a separação das fases aquosa e gordurosa na etapa seguinte, que pode compreender tanto a prensagem como a centrifugação (AIRES, 2007; BÖHMER, 2018)

Os principais resíduos liberados por ambos os métodos são o bagaço de azeitona (úmido ou seco) e a água ruça. Este último é caracterizado como um líquido de cor castanho-avermelhada, que possui a presença de ácidos graxos de cadeia longa e alta quantidade de compostos fenólicos e, quando realizado o descarte indevido, acaba interferindo negativamente na fertilidade dos solos e na atividade de micro-organismos causando desequilíbrio nas trocas gasosas (MEDEIROS *et al.*, 2016; SAMPAIO, 2011).

O processo de prensagem (Figura 1) é um método tradicional e, ainda que permita produzir um azeite de boa qualidade e que os equipamentos utilizados possuam menor custo, por ser um processo descontínuo, apresenta baixo rendimento e é demorado, quando comparado com o método de centrifugação e, por isso, necessita de maiores gastos com mão-de-obra (RODEGHIERO, 2016; SAMPAIO, 2011).

Os pontos negativos do método descontínuo influenciaram a criação do método de centrifugação de três fases em que, ao final do processo, obtém-se o mosto oleoso, o bagaço seco e a água ruça. Estima-se que o método contínuo para obtenção de azeite de oliva consiga produzir 5 vezes mais a cada dia de operação em comparação ao descontínuo, porém necessita de 50% mais água para o processamento, conseqüentemente aumentando o volume de resíduos gerados (BÖHMER, 2018; STAMATAKIS, 2010).

Segundo o *Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre* (2000) localizado em Paris as quantidades de resíduos variam de acordo com o método de extração como se observa na Tabela 1.

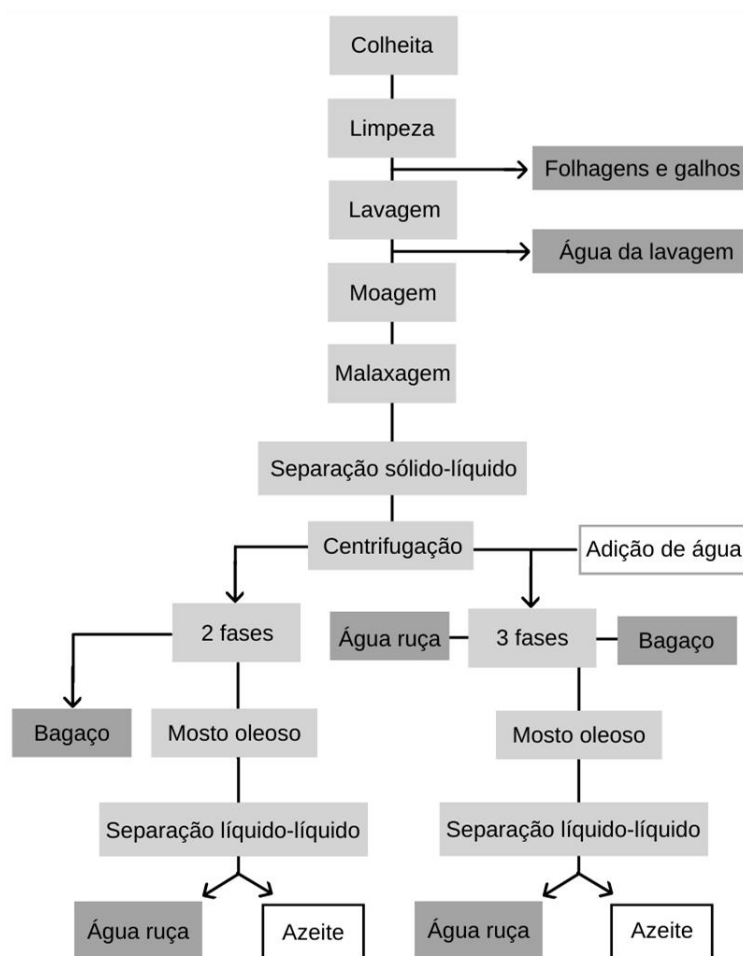
Tabela 1 – Quantidade de bagaço de azeitona gerado por método de extração

Método de Extração	Bagaço (kg)	Águas residuais (L)
Prensagem	40	40
Centrifugação bifásica	70	10
Centrifugação trifásica	55	100

Fonte: Adaptado de CARPP (2000).

Enxergando a necessidade de diminuir o percentual de efluentes líquidos, na década de 90, foi criado o sistema de processamento contínuo de duas fases, que por sua vez, gera o mosto oleoso e o bagaço de azeitona úmido, que retem a água-ruça auxiliando no redirecionamento do descarte. Esse procedimento se diferencia em pelo menos 70% do método tradicional em relação aos efluentes gerados. O fluxograma do processo contínuo pode ser observado na Figura 2 (BÖHMER, 2018; MAASS, 2015).

Figura 2 – Processamento do azeite de oliva por centrifugação de duas e três fases



Fonte: Adaptado de Silva (2011), Medeiros *et al.* (2016) e Garcia (2004).

3.3 Bagaço de azeitona

O bagaço de azeitona é um subproduto originado nos processos em sistemas clássicos e contínuos para a obtenção do azeite de oliva. Constitui-se de água, óleo, polpa e caroços das azeitonas. Em média, 1 kg de bagaço úmido pode possuir aproximadamente 60% de polpa e 40% de caroço, porém este resíduo pode possuir diferentes composições que variam da forma

de extração, tempo de maturação, condições climáticas, variedade da oliva, teor de óleo residual, quantidade de água e caroço, entre outros (GUILHERME, 2012; MEDEIROS *et al.*, 2016; SOARES, 2019).

Cerca de 20% do fruto é composto por óleo, portanto a produção de 20 L de azeite pode levar a geração de cerca de 80 kg de bagaço, de acordo com os diferentes métodos de extração. Tendo em vista que no ano de 2019 foram produzidos aproximadamente 260 mil litros de azeite no Brasil, pode-se realizar uma estimativa da quantidade de bagaço de azeitona gerado, chegando a um valor de aproximadamente 1040 toneladas/ano somente em território nacional, podendo atingir 2.881.500 toneladas/ano contabilizando a produção mundial de azeite (ALCAIDE *et al.*, 2011; CARPP, 2000; KIST, 2019; RAVINDRAN; JAISWAL, 2016).

Atualmente, este resíduo vem sendo utilizado como adubo, herbicida, combustível sólido, pesticida e principalmente para a nutrição animal. Entretanto, as águas-ruças não possuem grande viabilidade de uso apesar de todos os estudos empregados, isso ocorre por conta da imprevisibilidade de sua composição influenciada por diversos fatores que vão desde a variedade da azeitona até o método de extração e composição do solo (FERRAZ, 2012; MEDEIROS *et al.*, 2016).

O sistema de centrifugação de duas fases mostra-se ambientalmente mais amigável, pois reduz a quantidade de águas ruças obtidas com a produção do azeite, diminuindo o impacto ambiental. O subproduto sólido obtido por esse método é chamado de bagaço seco e, em alguns casos, é vendido para fábricas de extração de óleo do bagaço que, utilizando-se de produtos-químicos, realizam a obtenção do azeite de bagaço de azeitona refinado. Entretanto, o bagaço úmido não possui o mesmo valor comercial, pois seu alto percentual de água dificulta o armazenamento e transporte, sendo necessário realizar o processo de secagem anteriormente à extração (SOARES, 2019).

3.4 Materiais lignocelulósicos

O caroço de azeitona é uma das principais fontes de lignina entre os elementos que compõem o bagaço de azeitona. Os componentes centrais do material lignocelulósico presente no caroço de azeitona são a celulose, hemicelulose e lignina (BIRON, 2016; CEQUIER *et al.*, 2019).

A celulose é o material natural e renovável mais abundante que compõem as biomassas lignocelulósicas existentes, podendo ser encontrada na maioria das estruturas vegetais. É um componente estrutural que pode atingir milhares de unidades de glicose de comprimento unidas

por ligações β -1,4. As microfibrilas, originadas pela união das fibras celulósicas, são responsáveis por atribuir compactação à molécula além de possibilitarem a interligação com a lignina, conseqüentemente aumentando a força estrutural (BAÊTA, 2016; KIZILTAS *et al.*, 2011; LIMAYEM; RICKE, 2012; SCREMIN, 2014).

A hemicelulose pode ser caracterizada como um heteropolímero, pois dependendo da matéria-prima pode ter variações na composição. É composta por pentoses, hexoses e ácidos urônicos possuindo estrutura ramificada, entretanto, assemelhando-se mais à celulose do que à lignina. Sua principal função estrutural é, a partir da interação de suas ramificações com a celulose, promover maior estabilidade e flexibilidade ao agregado (GONÇALVES *et al.*, 2018; LIMAYEM; RICKE, 2012).

De estrutura molecular complexa que varia conforme a espécie da planta, modo de cultivo e processamento, a lignina é um composto amorfo e ramificado que atua como “cola” ou “cimento” celular, atribuindo maior força compressiva que garante a parede celular maior rigidez, conseqüentemente, aumentando a resistência à deformação. Além disso, atua contra ataques de micro-organismos, aumenta a impermeabilidade e auxilia no transporte de metabólitos (ALBUQUERQUE, 2016; BAÊTA, 2016; CHUNG; WASHBURN, 2016; LOURENÇON; MAGALHÃES, 2020; OLIVEIRA, 2015).

A lignina possui natureza fenólica e é composta por diferentes proporções de *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila conforme a sua origem. Possui arquitetura tridimensional que, somada à diversidade de ligações químicas e baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos, tem seu isolamento e caracterização dificultados (ALBUQUERQUE, 2016; CHUNG; WASHBURN, 2016; GREGOROVA *et al.*, 2011).

O caroço de azeitona possui lignina em sua composição e é dessa estrutura que provém a maior fração de lignina presente no bagaço. Estudos realizados apresentaram o percentual de lignina contida no bagaço de azeitona entre 26,2 e 45,8% conforme o Quadro 1. A diferença entre os percentuais se dá pela metodologia experimental utilizada por cada autor, incluindo a variedade do fruto, o método de extração do azeite, entre outros (MIRANDA *et al.*, 2019).

Quadro 1 – Teor de lignina presente no bagaço de azeitona com base na literatura (continua)

Teor de lignina no bagaço de azeitona (%)	Referência
31,2	MIRANDA <i>et al.</i> (2019)
26,2	MATOS; BARREIRO; GANDINI (2010)

Quadro 1 – Teor de lignina presente no bagaço de azeitona com base na literatura (conclusão)

Teor de lignina no bagaço de azeitona (%)	Referência
29,7	HEREDIA-MORENO et al. (1987)
43,2	RIBEIRO et al. (2020)
39,0	CEQUIER et al. (2019)
29,4	BENÍTEZ et al. (2002)
45,8	ALBURQUERQUE et al (2004)

Fonte: Autora, 2022.

A quantificação da lignina pode ser realizada por métodos não gravimétricos ou gravimétricos (GIGER, 1985). Os métodos não gravimétricos se baseiam nas propriedades óticas da lignina como o método de brometo de acetila (LBA), que se utiliza da espectrofotometria para quantificar a lignina solúvel em solução de brometo de acetila a 25% em ácido acético glacial (FUKUSHIMA *et al.*, 2000).

Entre os métodos gravimétricos, os mais utilizados são: lignina em detergente ácido (LDA), Lignina Klarson (LK) e lignina permanganato de potássio (LPer). Ambas as quantificações LDA e LK recorrem à hidrólise ácida utilizando solução de ácido sulfúrico a 72%. Entretanto, na LDA, buscando reduzir ou eliminar a contaminação proteica ocorre a preparação da amostra objetivando a retirada desse composto, enquanto no método LK o risco da existência de contaminação proteica nos resíduos de lignina é maior (VELASQUEZ, 2013).

Segundo Soest e Wine (1968) o método LPer considera a oxidação da lignina utilizando permanganato de potássio para realizar a quantificação através da medição do ponto final da descoloração por titulação ou pela determinação de excesso do reagente após um tempo pré-determinado de reação.

3.5 Isolamento da lignina

Existem diferentes metodologias que objetivam o isolamento da lignina, entretanto, por conta de sua estrutura, não é possível obter o composto mantendo sua forma original. Todos os métodos de extração conhecidos causam modificações estruturais (QUINELATO, 2016).

Os principais fatores de influência no isolamento são o pH do sistema, solubilidade da lignina e reações de oxidação e condensação, dificultando a determinação da sua composição. O produto da extração é afetado por esses fatores podendo ser único em massa molecular,

estrutura química e propriedades térmicas conforme o tratamento químico empregado. Sabendo que a lignina pode ser obtida como extrativo, resíduo ou derivado, os métodos mais utilizados para sua obtenção incluem Kraft, Soda e Organossolv (QUINELATO, 2016; SALVE, 2020; XING *et al.*, 2017).

Com o método Kraft obtém-se uma lignina com baixo teor de enxofre (<3%) e, para isso, a amostra vegetal é colocada em uma combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) conhecido como licor branco que, a uma temperatura que varia de 150-180°C e pH inicial entre 13 e 14, forma o licor negro. Esse licor passa por processo de abaixamento de pH seguido de precipitação para obtenção da lignina (SALVE, 2020; WANG *et al.*, 2020).

A polpação Soda tem metodologia semelhante à polpação Kraft com a diferença que se utiliza apenas hidróxido de sódio (NaOH) no processo de cozimento, entretanto a lignina também é obtida por processos de acidificação e precipitação. A lignina obtida é livre de enxofre e, de acordo com Wörmeyer *et al.* (2011), esse é o tipo de lignina mais adequado para a síntese de polímeros (KOMURA, 2015).

Brizzi (2017) realizou a extração da lignina a partir de bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de sódio 0,1 mol/L utilizando dois sistemas (1) aberto, utilizando béquer com solução aquecida em agitação constante, e (2) fechado, utilizando condensador. As ligninas foram analisadas em espectroscopia na região do infravermelho médio e ambas apresentaram bandas características do composto vegetal.

No processo organossolv utiliza-se um licor de cozimento composto por solventes, água e catalisadores que, por sua vez, podem ser ácidos ou bases como HCl, H₂SO₄ e NaOH. O objetivo da desta mistura é realizar a quebra da lignina em fragmentos menores atuando diretamente no seu grau de solubilização. O licor obtido é diluído com quatro vezes o seu volume de água, a lignina precipita e pode ser separada por centrifugação (KOMURA, 2015; NOGUEIRA, 2016; ROSA, 2015; WANG *et al.*, 2020).

É considerado um método de menor impacto ambiental por conta da fácil recuperação dos reagentes e menor consumo de água e energia. As ligninas obtidas por este método apresentam pureza elevada acompanhada pela baixa massa molecular e, ainda que apresentem insolubilidade em água demonstram alta solubilidade em solventes orgânicos (NOGUEIRA, 2016; ROSA, 2015).

Cequier *et al.* (2019) realizou a extração da lignina de bagaço de azeitona utilizando tratamento com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 75% a 40°C em agitação por 2 h. O pH foi ajustado utilizando hidróxido de sódio (NaOH), e o resíduo filtrado seguido de lavagem com

ácido fórmico 1%. Esse processo possibilitou um percentual elevado de recuperação de lignina em relação à quantidade total do mesmo composto presente no bagaço de azeitona.

Para otimização da eficiência do isolamento, também podem ser realizados pré-tratamentos na matéria-prima. A auto hidrólise é um dos métodos utilizados para essa finalidade e promove a hidratação da celulose e a solubilização das hemiceluloses em água fazendo uso de temperaturas e pressões elevadas na faixa de 100 a 200°C e 0,1 a 2,8 Mpa. A celulose hidratada permite maior acessibilidade e susceptibilidade a tratamentos posteriores, facilitando o isolamento do composto de interesse (BAËTA, 2016).

Após o processo de obtenção, a lignina pode vir a ser purificada objetivando a retirada de compostos alheios a sua composição como proteínas, cinzas e polissacarídeos. Mansouri e Salvadó (2006) e Doherty *et al.* (2008) utilizaram como método de purificação a precipitação da lignina em ácido sulfúrico, entretanto, em busca da obtenção de melhores resultados na redução do teor de cinzas e açúcares residuais, o primeiro estudo realizou também lavagem com água deionizada a alta temperatura.

As principais aplicações de lignina compreendem nutrição animal, fibras de carbono, produtos de borracha e baterias além do uso em dispersantes, tintas e vernizes. Entretanto, sua maior aplicação, enquanto fonte renovável, é a queima para cogeração de energia elétrica em razão de seu elevado poder calorífico, de forma a substituir o uso de combustíveis fósseis (KOMURA, 2015; POMPEU, 2019; WANG *et al.*, 2020).

4 METODOLOGIA

O bagaço de azeitona utilizado foi cedido pela empresa Azeites Batalha localizada na região de Pinheiro Machado (31°30'01.1"S 53°30'37.0"W). Este material foi mantido congelado a temperatura de -18°C até o momento de seu uso.

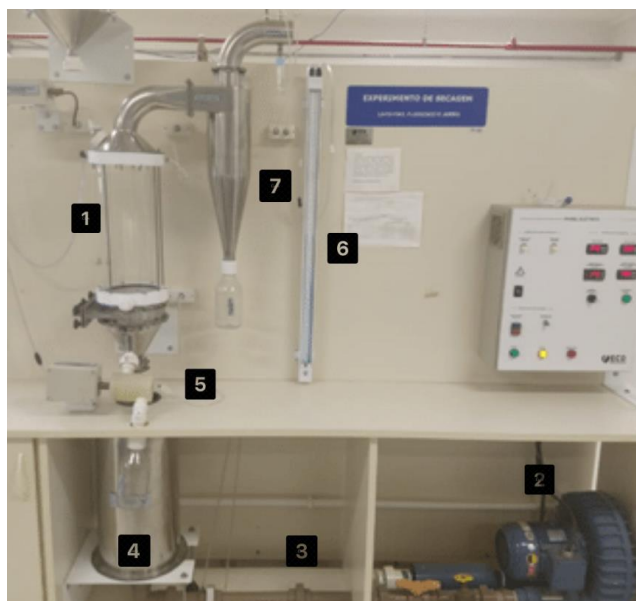
A execução das metodologias aqui apresentadas ocorreu nos laboratórios de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé.

4.1 Preparo da matéria-prima

A matéria-prima foi descongelada sob refrigeração (4°C) por 24 h e seca em estufa a 40°C por 24 h. A obtenção do caroço presente no bagaço foi realizada através de separação pneumática no equipamento leito de jorro (Figura 3).

O leito de jorro (1) possui uma câmara cilíndrica de 20 cm de diâmetro e 50 cm de altura contendo a base cônica com ângulo incluído de 60° e altura de 15 cm. O diâmetro do orifício de entrada de ar é de 5 cm. Essa estrutura é acompanhada de soprador centrífugo (2) responsável pelo fornecimento de ar de arraste, placa de orifício (3) para a medida da vazão do ar, resistências elétricas (4), termopares de entrada (5), manômetro (6) de tubo em U acoplado à placa de orifício e ciclone tipo *Lappe* (7) a partir do qual as partículas arrastadas foram coletadas.

Figura 3 – Equipamento leito de jorro



Fonte: Autora, 2021

Devido a diferença entre as massas específicas do caroço e da polpa que compõem o bagaço, a separação das mesmas ocorreu por arraste pneumático conforme a vazão de ar fornecida pelo soprador foi aumentada, de forma que as partículas de caroço foram retidas majoritariamente no ciclone.

A vazão volumétrica do ar (Q) no processo foi obtida pela Equação 1 a partir da observação da leitura do Δh (m) do manômetro tubo em U.

$$Q \text{ (m}^3\text{s}^{-1}\text{)} = 0,0029\sqrt{\Delta h} - 0,0026 \quad (1)$$

O caroço foi triturado em moinho analítico (IKA A11 Basic Analytical Mill) a fim de aumentar sua área superficial específica facilitando a execução das etapas posteriores.

O peneiramento foi realizado utilizando um jogo de peneiras da série *Tyler* de 12, 24, 32 e 35 mesh em conjunto a um agitador eletromagnético da marca Bertel, a fim de realizar a distribuição granulométrica e utilizar as amostras de menor diâmetro médio para o isolamento da lignina.

4.2 Caracterização do caroço

4.2.1 Análise do teor de umidade

O teor de umidade será obtido em triplicata pela secagem em estufa a 105°C por 24 h, utilizando balança analítica, segundo método do Instituto Adolfo Lutz (2008). A Equação 2 será utilizada para o cálculo do teor de umidade (U).

$$U \text{ (\%)} = \frac{MA - MAS}{MA} \times 100 \quad (2)$$

4.2.2 Análise do teor de cinzas

O teor de cinzas (C) foi determinado gravimetricamente em triplicata por meio de carbonização da amostra seguida de incineração em mufla a 525°C utilizando-se da metodologia apresentada por Instituto Adolfo Lutz (2008). A Equação 3 foi utilizada para o cálculo do teor de cinzas da amostra.

$$C (\%) = \frac{MC}{MAS} \times 100 \quad (3)$$

4.2.3 Quantificação do teor de lignina

A quantificação teor de lignina presente na matéria-prima foi realizada conforme o método padrão TAPPI T 222 om-02 (2006) utilizando, aproximadamente, 5 g de caroço. A fim de evitar a ação de interferentes, foram retirados os extrativos da amostra utilizando 200 mL de hexano a partir do método de extração em *soxhlet* pelo tempo de 10 h. Em seguida, a amostra livre de extrativos foi seca em estufa a 40°C por 24 h antes de passar para a etapa de determinação do teor de lignina.

O material livre de extrativos foi transferido gradativamente para um béquer de 100 mL contendo 15 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/v). O sistema permaneceu em banho de gelo até que a amostra se apresentou dispersa na solução. Em seguida, o béquer foi retirado do gelo, tampado e mantido a temperatura de 20°C por 2 h. A mistura foi agitada periodicamente com o auxílio de um bastão de vidro para auxiliar no processo de dissolução.

Após esta etapa, a mistura foi transferida para um balão, adicionada de água até a marca de 575 mL de solução e levada à ebulição por 4 h com condensador acoplado. Em seguida, o sistema ficou em repouso por 2h a temperatura ambiente até que a lignina precipitasse.

A solução foi filtrada em filtro a vácuo utilizando papel filtro com auxílio de água quente. Os processos seguintes consistiram na secagem em estufa a 105°C por 3 h da lignina e sua posterior pesagem. O teor de lignina (TL) foi calculado de conforme a Equação 4, fazendo uso da massa de lignina (ML) e da massa do caroço de azeitona (MCA).

$$TL (\%) = \left(\frac{ML}{MCA} - C \right) \times 100 \quad (4)$$

4.3 Isolamento da lignina

O pré-tratamento do caroço foi realizado a partir da mistura com água em um erlenmeyer na proporção de 1:2 (m/v) e inserido em autoclave horizontal analógica (Stermax) a 121°C por 1 h. Após o procedimento, a solução foi transferida para um béquer onde foi adicionada a solução de NaOH nas concentrações de 0,4, 2, 4, 11 e 15% e na proporção de 6:1

(m/v) de acordo com a massa inicial de sólido seco. Por fim, mistura foi mantida por 90 min em agitador magnético (BAËTA, 2016; ISOGAI *et al.*, 1987).

A mistura foi filtrada a vácuo possibilitando a obtenção do licor negro que posteriormente recebeu H₂SO₄ gota a gota mantendo agitação até que apresentou o pH de aproximadamente 1, permitindo a observação da mudança de cor de preto para marrom claro e precipitação da lignina isolada. Para 400 mL de licor negro foram adicionados 33 mL de H₂SO₄ (CEQUIER *et al.*, 2019).

A lignina obtida foi inserida em tubos Falcon de 50 mL a fim de realizar a separação do precipitado por meio de centrifugação (Excelsa, modelo Fanem 280) por 10 min a 2500 rpm após essa etapa, o sobrenadante foi descartado e a lignina foi lavada 8 vezes com aproximadamente com 40 mL de água até que o pH se apresentou próximo a neutralidade.

Após a obtenção da lignina, a mesma foi inserida em placas de Petri e levadas à estufa com circulação de ar para a realização do processo de secagem a 40°C por 24h.

4.4 Análises de caracterização da lignina

4.4.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento TGA-50 (Shimadzu) a fim de obter os resultados de perda de massa (TGA) e sua derivada (DTG) em função da temperatura experimental. Utilizou-se 6,205 mg de material em atmosfera de nitrogênio a 50 cm³.min⁻¹. A lignina foi aquecida de 16 a 600 °C com taxa de aquecimento de 15°C.min⁻¹.

4.4.2 Espectroscopia no infravermelho médio (FT-IR)

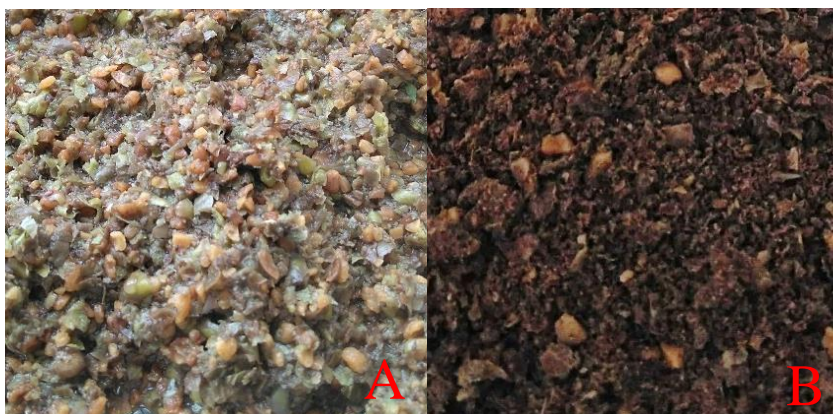
A espectroscopia por infravermelho médio (FT-IR) foi conduzida em espectrômetro Perkin-Elmer (Sprectum Two). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ com tempo de varredura de 32 s e resolução de 4 cm⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico estão abordados os resultados obtidos com o projeto de obtenção da lignina proveniente do bagaço da extração de azeite de oliva.

A Figura 4 mostra o aspecto visual obtido antes (A) e depois (B) da operação de secagem foi que realizada com o objetivo de retirar a umidade da polpa do bagaço de azeitona.

Figura 4 – Bagaço de azeitona úmido (A) e seco (B)

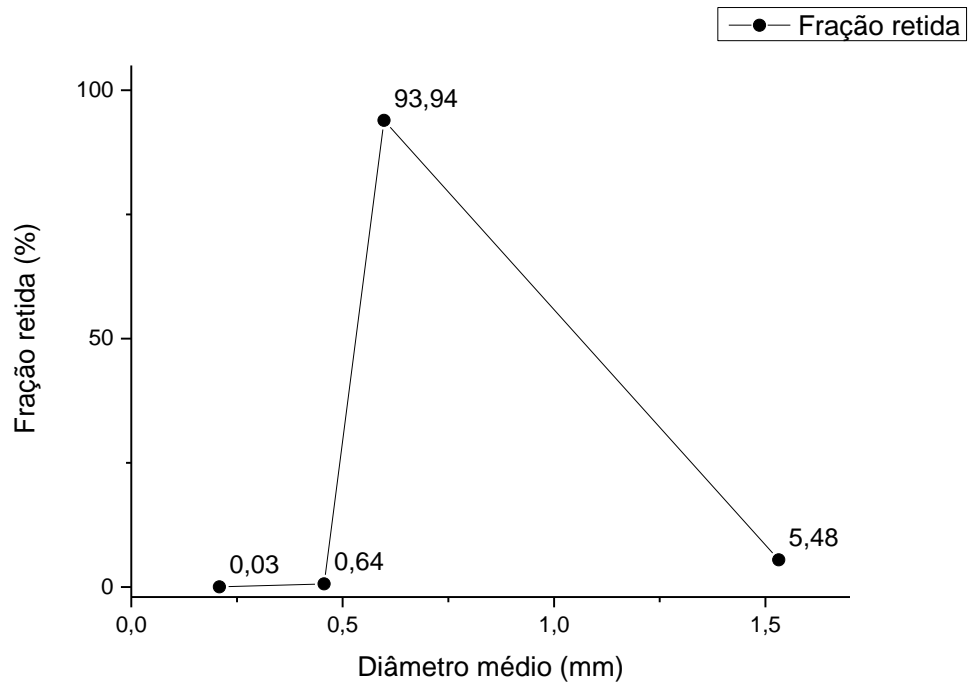


Fonte: Autora, 2022.

O caroço obtido a partir da separação pneumática possui diferentes granulometrias e, a fim de realizar a padronização do diâmetro de partícula e auxiliar a etapa de extração da lignina, foi encaminhado para as etapas de moagem e peneiramento. Entende-se que partículas menores tenham maior área superficial em comparação às demais, o que deveria facilitar o processo de extração da lignina, entretanto experimentos realizados por Silva (2019) mostraram essa característica também acompanha menor grau de inchamento na presença dos solventes utilizados na reação portanto, quanto menor a granulometria do material mais difícil é a extração da lignina e este fato justifica a escolha das peneiras utilizadas para a análise de distribuição granulométrica.

A Figura 5 apresenta o resultado da análise de distribuição granulométrica do caroço após a moagem. A maior porcentagem de massa retida foi observada no diâmetro médio de 0,598 mm obtido a partir das partículas passantes na peneira de 12 mesh e retidas na de 32 mesh.

Figura 5 – Resultado da análise granulométrica do caroço do bagaço da azeitona moído



Fonte: Autora, 2022.

A Figura 6 mostra o caroço do bagaço de azeitona após padronização granulométrica com aproximadamente 0,6 mm de diâmetro médio, sendo esse o material utilizado para as posteriores análises e para a extração da lignina.

Figura 6 – Caroço do bagaço de azeitona após padronização granulométrica



Fonte: Autora, 2022.

O teor de umidade encontrado para o caroço do bagaço de azeitona foi de $11,36 \pm 0,21$ % que está de acordo com o teor de $7,40 \pm 0,36$ % encontrado por Biron (2016), porém apresentando uma pequena variação que pode ser atribuída a condição de secagem estabelecida (110°C por 24 h) e a granulometria do caroço, pois no estudo utilizado para comparação a autora realizou a secagem do caroço em pó. O caroço utilizado por Biron (2016) possui maior área superficial em comparação ao caroço utilizado no presente estudo possibilitando que o material perca mais umidade.

A Tabela 2 compara o teor de cinzas no caroço obtidos no presente trabalho e comparados com a literatura.

Tabela 2 – Teor de cinzas presente no caroço de azeitona em comparação com a literatura

Cinzas (%)	Referência
1,03±0,5	Autora (2022)
1,5	HEREDIA-MORENO et al. (1987)
0,57	HERNÁNDEZ et al. (2014)
0,78	MATA-SÁNCHEZ et al. (2014)
3,75	SILVA (2021)
3,3	DEMIRBAS (2002)

Fonte: Autora, 2022.

O teor de cinzas encontrado foi superior ao descrito por Hernández et al., (2014) e se distancia pouco dos resultados encontrados por Heredia-Moreno *et al.* (1987) e Mata-Sánchez *et al.*, (2014). Entretanto, tem uma diferença de mais de 100% quando comparado aos teores encontrados Silva (2021) e Dermibas (2002) que encontraram valores superiores. A diferença apresentada pode ocorrer devido a as variedades de cultivares da planta, condições de cultivo e tipo de solo, porém, sabendo que este é um resíduo industrial, contaminação com materiais inorgânicos também é um dos fatores que pode elevar o valor de cinzas no caroço (SILVA, 2021; SOARES, 2019).

O teor de cinzas presente no caroço podem ser adquiridos pela lignina no momento da polpação e, ligninas com alto teor de cinzas (acima de 1,4%) podem agir como interferentes dependendo da aplicação (PEREIRA *et al.*, 2016; QU *et al.*, 2017).

O teor de lignina do bagaço de azeitona foi realizado com a remoção prévia dos extrativos e o desconto do valor de cinzas. O valor encontrado, em conjunto a outros presentes na literatura, é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor de lignina Klason do caroço do bagaço da azeitona

Teor de Lignina (%)	Referência
43,9±0,35	Autora (2021)
39,6	SOARES (2019)
46,9	RODRIGUES (2021)
38,8	HERNÁNDEZ et al. (2014)
48,4	DEMIRBAS (2002)

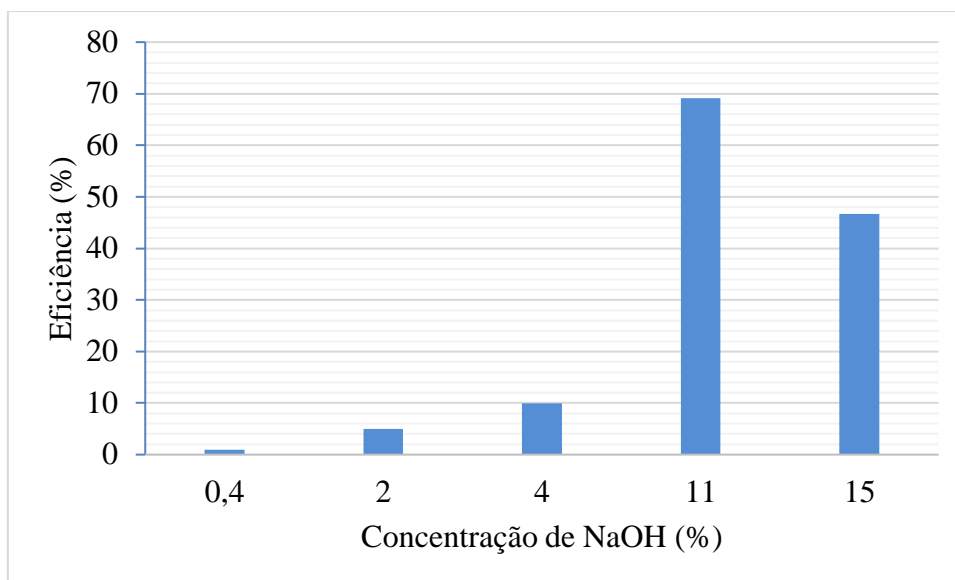
Fonte: Autora, 2022.

O teor de lignina encontrado no presente estudo mostrou-se de acordo com os valores encontrados por outros autores se distanciando menos dos resultados apresentados por Soares, (2019) e Rodrigues (2021) comprovando que o caroço do bagaço da azeitona possui fração sólida rica deste material.

A Figura 7 apresenta as diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) utilizadas para a reação de isolamento de lignina e suas respectivas eficiências. Nota-se que à medida que a concentração de NaOH aumenta a eficiência do processo de polpação também aumenta passando de 0,9% na concentração de 0,4% para 69% na concentração de 11%, porém apresenta diminuição ao chegar na concentração de 15% de NaOH atingindo apenas 47% de eficiência. Esse comportamento permite a identificação de 11% como a concentração ótima de álcali para a realização da reação de polpação soda em caroço do bagaço de azeitona.

A reação de deslignificação funciona de forma que o NaOH ataca a lignina e rompe a molécula em unidades de baixa massa molecular que permanecem solúveis no licor, entretanto para que o álcali consiga atingir a lignina, este deve passar por barreiras incluindo a presença de extrativos (compostos orgânicos de baixa massa molecular), neutralização de grupamentos acetila e absorção pela fibra. Somente cerca de 20 a 25% da alcalinidade consumida na reação consegue realizar a degradação da lignina e posterior dissolução de seus fragmentos enquanto que o restante é consumido nas reações citadas anteriormente, justificando o uso de concentrações de NaOH mais altas para obter eficiências mais satisfatórias (BASSA, 2002; OLIVEIRA, 2015).

Figura 7 – Influência da concentração de NaOH na eficiência da polpação da lignina



Fonte: Autora, 2022.

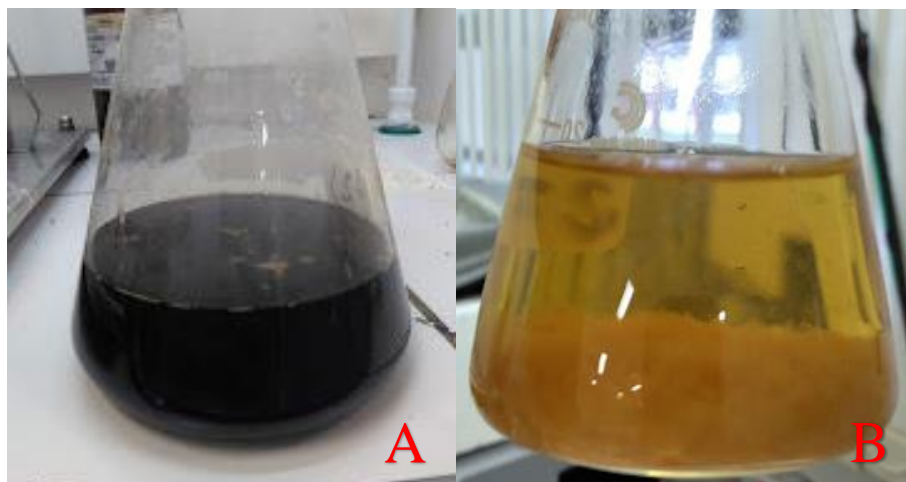
A diminuição da eficiência na concentração de 15% também pode ser explicada pelo mesmo princípio, pois como a lignina precisa ser dividida em unidades de baixa massa molecular pela ação da alcalinidade, quando essa concentração é muito alta acaba por levar a degradação da lignina, conseqüentemente diminuindo a eficiência da reação (BASSA, 2002; OLIVEIRA, 2015).

Com relação ao pré-tratamento, foi realizado um ensaio com o caroço do bagaço da azeitona utilizando uma autoclave a temperatura de 121°C durante o tempo de 1 h. Os resultados mostraram uma eficiência de 60,3% para o isolamento de lignina sem pré-tratamento e de 74,6% quando aplicada a auto hidrólise.

Resultados semelhantes foram encontrados por Teixeira *et al.* (2018) que utilizaram como material a fibra de coco utilizando temperaturas de 205 a 215°C. Ainda que para este tipo de material foi necessário o uso de temperaturas mais elevadas, foi observada a solubilização da hemicelulose e desestruturação lignocelulósica.

A Figura 8 apresenta imagens fotográficas do licor negro antes e depois da reação de precipitação da lignina. Segundo Al-kaabi *et al.* (2018) o licor contém de 10 a 50% de lignina em sua composição conjuntamente com água, materiais orgânicos e inorgânicos como carbono, oxigênio, sódio, enxofre e hidrogênio. A cor escura que se pode observar na Figura 8A é devido a grupos funcionais cromóforos, ácidos carboxílicos e grupos fenólicos que são solúveis em meio alcalino (ALMEIDA, 2020; BES *et al.*, 2019).

Figura 8 – Licor negro antes (A) e depois (B) da precipitação da lignina utilizando H_2SO_4



Fonte: Autora, 2022.

Na presença de pH próximo a 14, os grupos fenólicos das moléculas de lignina tendem a manter-se ionizados mantendo a lignina solúvel no licor negro. Para que ocorra sua precipitação é necessária a protonação desses grupos a fim de reduzir a força repulsiva entre as moléculas. E, para isso, é utilizado como agente protonador utilizado o H_2SO_4 e nesse momento já é possível perceber a mudança de cor de preto para marrom claro como apresentado na Figura 8B (BES *et al.*, 2019; FERREIRA, 2019).

Foi realizada a centrifugação para a obtenção da lignina. A Figura 9 mostra a imagem fotográfica da lignina precipitada e centrifugada.

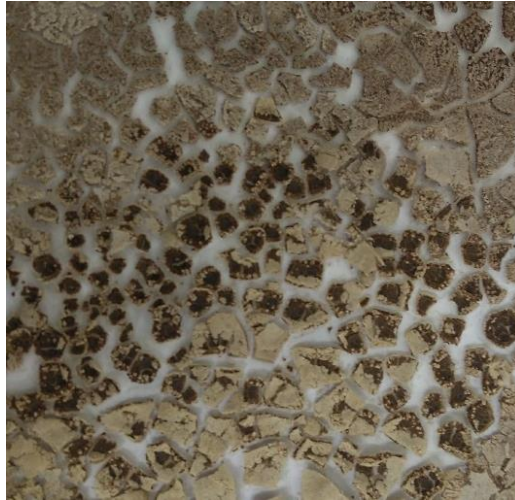
Figura 9 – Precipitação da lignina após centrifugação



Fonte: Autora, 2022.

Após a centrifugação e subseqüentes lavagens com água a fim de atingir o pH próximo a neutralidade, a lignina foi seca em estufa a 40°C por 24 h permanecendo como mostra a Figura 10.

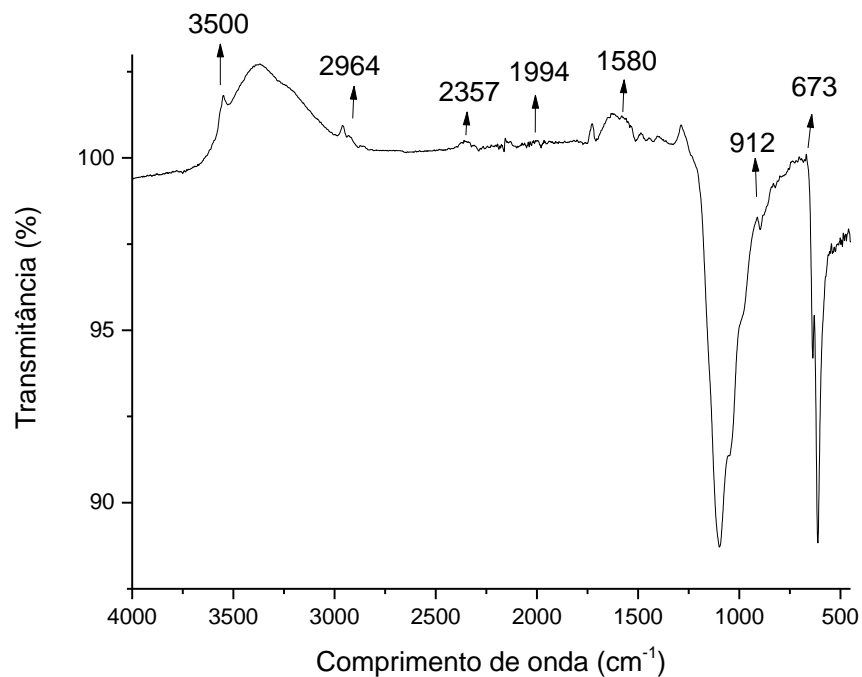
Figura 10 – Lignina seca obtida por polpação soda



Fonte: Autora, 2022.

Para a caracterização da lignina foi realizada a análise de grupos funcionais. O espectro FT-IR da lignina isolada do caroço do bagaço de azeitona é apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Espectro FT-IR da lignina isolada do caroço do bagaço de azeitona



Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 4 apresenta os números de onda das bandas mais relevantes observado no espectro tal como suas descrições e referências na literatura.

Tabela 4 – Bandas do espectro FT-IR da lignina do caroço do bagaço de azeitona

Comprimento de onda (cm⁻¹)	Atribuição	Referências
3400 - 3500	-OH vibração de alongamento	ROSA (2015) e SHI <i>et al.</i> (2019)
2930 - 2970	Vibração simétrica do grupo metileno (-CH ₂) das unidades S e G	REYES-RIVERA; TERRAZAS (2017) e SHI <i>et al.</i> (2019)
2800	Ligações C-H em grupamentos CH ₃ e CH ₂	ROSA (2015)
1703 - 1710	Vibrações de alongamento de carbonila não conjugada e carbonato conjugado	LIU <i>et al.</i> (2014) e SHI <i>et al.</i> (2019)
1421 - 1512	Deformação C-H nos anéis de G e S no plano	LIU <i>et al.</i> (2014) e REYES-RIVERA; TERRAZAS, (2017)
1091 - 1095	Estiramento C-O em álcoois secundários ou éteres alifáticos	ROSA (2015)
821 - 839	Unidades p-hidroxifenilpropano (H), siringil (S) e guaiacil (G).	REYES-RIVERA; TERRAZAS (2017) e SHI <i>et al.</i> (2019)

Fonte: Autora, 2022.

A banda observada entre 3400 e 3500 cm⁻¹ representa as vibrações do grupo -OH enquanto que em 2940 cm⁻¹ temos a vibração da ligação C-H do grupo metileno (-CH₂) das unidades de guaiacila e siringila (ROSA, 2015; SHI *et al.*, 2019).

Como já apresentado anteriormente, a lignina é formada pela polimerização de unidades de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) em diferentes combinações e pode manifestar diferenças na sua estrutura conforme a matéria-prima utilizada para o isolamento. Em gramíneas, as ligninas são do tipo H-G-S por serem compostas pela polimerização das três unidades monoméricas, enquanto que nas madeiras de coníferas está presente a lignina do tipo

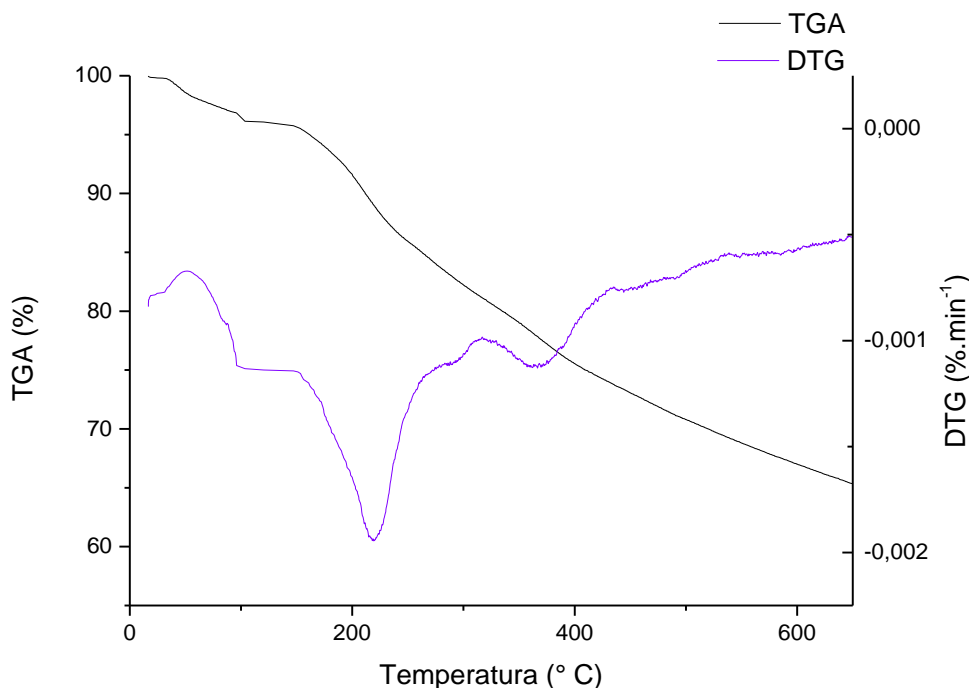
G-H. Semelhante a composição da encontrada em em madeira de eucaliptos, a oliveira possui a lignina do tipo G-S justificando a presença de vibrações em unidades de guaiacila e siringila (BARBOSA *et al.*, 2008; RENCORET *et al.*, 2019).

Os picos apresentados em 2800 a 3000 cm^{-1} representam a vibração de alongamento de grupamentos metil e metileno. Em 1707 cm^{-1} apresenta-se a vibração da carbonila não conjugada em unidades de G. Nos comprimentos de onda de 1421 a 1512 cm^{-1} são representadas vibrações provenientes de ligações de anéis aromáticos presentes em unidades de S e G (LIU *et al.*, 2014; REYES-RIVERA; TERRAZAS, 2017; SHI *et al.*, 2019).

De 1901 a 1905 cm^{-1} está presente a vibração do estiramento C-O em álcoois secundários ou éteres alifáticos. A vibração de 820 a 913 cm^{-1} representa uma deformação fora do plano C-H em unidades de G e S (REYES-RIVERA; TERRAZAS, 2017; ROSA, 2015; SHI *et al.*, 2019).

A Figura 12 apresenta a curva termogravimétrica da amostra de lignina.

Figura 12 – Resultado da análise termogravimétrica (TGA) da lignina



Fonte: Autora, 2022.

A partir do gráfico da Figura 12 podemos observar que o início da degradação ocorreu na temperatura de 33°C representando perda de menos de 5% de umidade em sua primeira etapa de degradação. Valores semelhantes são encontrados por Hoffmann *et al.* (2021). Já a segunda etapa de degradação ocorre entre 95 e 220°C. Essa variação se dá por conta da estabilidade

térmica oferecida pela estrutura da lignina que, por conta de macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas, necessita de maior quantidade de energia para realizar a decomposição, tal como hidroxilas fenólicas, grupos carbonila e hidroxilas benzílicas (SIQUEIRA, 2018).

O pico que representa a taxa de perda máxima de massa é observado na temperatura de 218°C e a decomposição da lignina ocorre sob toda faixa de temperatura experimental que vai de 16 a 650°C. Resultado semelhante foi encontrado por Zanatta *et al.* (2013) que apresentou taxa de perda máxima de massa a 263°C.

Segundo Siqueira (2018) a degradação observada de 380 a 425°C indica liberação de fenóis para fase de vapor e, acima de 500°C ocorre a decomposição de anéis aromáticos gerando como produto o carvão. A lignina apresenta decomposição na faixa de temperatura até 900°C, isso justifica a degradação de apenas 65% de massa até a temperatura de 650°C (HOFFMANN *et al.*, 2021).

Portanto, foi possível realizar a identificação do comportamento de degradação térmica da lignina, porém é necessário pontuar que os tipos de ligninas e os processos de obtenção são variáveis que podem gerar comportamentos diferentes nas análises termogravimétricas resultando em diferentes resultados quanto a estrutura e composições (TEJADO *et al.*, 2007).

6 CONCLUSÕES

No presente estudo, a lignina foi isolada a partir do bagaço de azeitona. Para isso, o bagaço previamente seco em estufa foi destinado ao leito de jorro para a separação do caroço. Verificou-se que o método de separação em leito de jorro para a matéria prima em questão é uma alternativa extremamente eficiente.

Após moagem e peneiramento, o diâmetro médio do caroço utilizado para as análises foi de 0,598 mm devido a influência do tamanho de partícula no processo de isolamento. O caroço apresentou $1,03 \pm 0,5\%$ de teor de cinzas e $43,9 \pm 0,35\%$ de teor de lignina.

Avaliou-se o método de pré-tratamento do caroço para o isolamento de lignina utilizando o método da auto hidrólise e, notou-se uma diferença de aproximadamente 24% na eficiência do processo de polpação de lignina quando realizada esta etapa. A fim de verificar a melhor concentração de hidróxido de sódio para a realização da polpação soda, o procedimento foi realizado aplicando quatro diferentes concentrações de álcali: 0,4, 2, 4, 11 e 15%. A concentração de 11% apresentou maior eficiência quando comparada com as anteriores.

O resultado da análise de grupos funcionais de apresentou bandas que partem de 3500 a 839 cm^{-1} mostrando semelhança com espectros encontrados na literatura, inclusive ressaltar a presença de grupamentos de guaiacila (G) e siringila (S) siringila (S) nas bandas entre 1421 e 839 cm^{-1} que, por sua vez, são os principais componentes da lignina.

A análise termogravimétrica permitiu a observação do comportamento de degradação da lignina tal como pontos de decomposição de anéis aromáticos e estabilidade térmica. O início da degradação do material ocorreu na temperatura de 33°C representando perda de menos de 5% de umidade em sua primeira etapa de degradação. A segunda etapa de degradação ocorre de 95 a 220°C com taxa de perda máxima de massa é observado na temperatura de 218°C .

Portanto, é possível realizar o isolamento de lignina a partir do caroço do bagaço de azeitona, porém seriam necessárias mais análises do produto obtido a fim de obter mais conhecimento sobre sua estrutura.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a estrutura da lignina obtida;
- Estudar sobre a influência da granulometria do caroço no isolamento da lignina;
- Fazer a avaliação da influência de diferentes pré-tratamentos no caroço para aumento do rendimento da lignina;
- Avaliar a influência do pH na estrutura da lignina obtida do caroço do bagaço da azeitona;
- Isolar a lignina do caroço do bagaço de azeitona por diferentes métodos de polpação a fim de avaliar sua estrutura e composição;
- Buscar metodologias para a produção de nanopartículas de lignina;
- Aplicar nanopartículas de lignina na composição de filmes biodegradáveis.

REFERÊNCIAS

- AIRES, C. **Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extracção de azeite em solos agrícolas**. 2007. 1–294 f. - Tese (Doutorado em Engenharia Agronómica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agronómica, Universidade Técnica De Lisboa, Lisboa 2007. Disponível em: <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/1160/1/Microsoft Word - tese doutoramento Cristina Sempiterno2.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- AL-KAABI, Z.; PRADHAN, R.; THEVATHASAN, N.; ARKU, P.; GORDON, A.; DUTTA, A. Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. **AIMS Energy**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 880–907, 2018.
- ALBUQUERQUE, M. E. **Avaliação da utilização do processo de explosão a vapor como pré-tratamento para extração de lignina acetosolv do bagaço de cana-de-açúcar**. 2016. - Monografia (Bacharel em Química) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Físico-Química e Analítica, Ceará 2016. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/35656/1/2016_tcc_mepalbuquerque.pdf. Acesso em: 22 fev. 2021.
- ALBURQUERQUE, J. A.; GONZÁLVEZ, J.; GARCÍA, D.; CEGARRA, J. Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 195–200, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852403001779>. Acesso em: 13 fev. 2021.
- ALCAIDE, M.; MARTÍN-GARCÍA, A.; YÁÑEZ-RUIZ, D. Los subproductos del olivar en la alimentación de rumiantes. **Sítio Argentino de Producción Animal**, Granadap. 1–5, 2011. Disponível em: https://www.produccion-animal.com.ar/tablas_composicion_alimentos/43-olivar.pdf. Acesso em: 13 fev. 2021.
- ALMEIDA, C. G. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de lignina kraft e incorporação em aerogéis de nanofibrilas de celulose**. 2020. - Dissertação (Mestrado em Química Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais 2020. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/41512>. Acesso em: 7 fev. 2021.
- ARANCIBIA, M. Y.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P. Release of volatile compounds and biodegradability of active soy protein lignin blend films with added citronella essential oil. **Food Control**, Madridv. 44, n. 1, p. 7–15, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956713514001509>. Acesso em: 6 abr. 2021.
- BAÊTA, B. E. L. **Aproveitamento energético a partir da digestão anaeróbia de hidrolisado hemicelulósico gerado pelo pré-tratamento por auto-hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar considerando o contexto da biorrefinaria**. 2016. - Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais 2016. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/7124>. Acesso em: 24 fev. 2021.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

BASSA, A. **Processos de Polpação Kraft Convencional e Modificado com Madeiras de E.grandis e Híbrido (E.grandis x E.urophylla)**. 2002. 103 f. - Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, [s. l.], 2002. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11149/tde-20191218-123106/publico/BassaAlexandre.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2022.

BES, K.; LEMÕES, J. S.; E SILVA, C. F. L.; E SILVA, S. D. D. A. **Extraction and characterization of lignin from the pre-treatment of biomass for 2 nd generation ethanol production**. 2019. 55–60 f. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/z7rWzwGF9MdDzPYw5MH9K4R/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 1 mar. 2022.

BIRON, C. **Caroço de azeitona (olea europea l.): preparação, caracterização e sua aplicação como bioissorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa**. 2016. 102 f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharias, Universidade Federal do Pampa, Rio Grande do Sul 2016. Disponível em: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNIP_53ac8088bdc91be523fabcabfb0ea63e. Acesso em: 24 fev. 2021.

BÖHMER, B. W. **Potencial antimicrobiano e antitumoral de compostos fenólicos extraídos do bagaço oriundo da obtenção de azeite de oliva (Olea europea L.)**. 2018. 77 f. - Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Rio Grande do Sul 2018. Disponível em: <http://guaiaca.ufpel.edu.br:8080/handle/prefix/4134>. Acesso em: 13 fev. 2021.

BRIZZI, P. da S. **Extração da lignina do bagaço de cana-de-açúcar e seu emprego na melhoria da resistência a compressão do cimento odontológico**. 2017. 64 f. - Monografia (Licenciatura em Química) - Campus Londrina, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina 2017. Disponível em: <http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/12360>. Acesso em: 11 abr. 2021.

CARPP. **Prévention de la pollution dans la Production d'huile d'olive**. Paris: Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2000. 2000. Disponível em: http://www.cprac.org/docs/oli_fr.pdf. Acesso em: 13 fev. 2021.

CEQUIER, E.; AGUILERA, J.; BALCELLS, M.; CANELA-GARAYOA, R. Extraction and characterization of lignin from olive pomace: a comparison study among ionic liquid, sulfuric acid, and alkaline treatments. **Biomass Conversion and Biorefinery**, Lérivad. 9, n. 2, p. 241–252, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-019-00400-w>. Acesso em: 24 fev. 2021.

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Extraction and Types of Lignin. *In*: LIGNIN IN POLYMER COMPOSITES. Flórida: Elsevier Inc., 2016. p. 13–25. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301260126_Extraction_and_Types_of_Lignin#:~:text=The most current types of,%5D%5B101%5D. ... Acesso em: 24 fev. 2021.

COI. **OLIVE OILS: Exports**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2020/12/HO-W901-23-11-2020-E.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2021.

COUTINHO, E. F.; CARLOTTO, F.; THAÍS, R.; CAPPELLARO, H. **Cultivo de Oliveira (Olea europaea L.)**. Rio Grande do Sul: Embrapa Clima Temperado, 2009. 2009. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/783494/1/sistema16.pdf>. Acesso

em: 2 fev. 2021.

DOHERTY, W.; HALLEY, P.; EDYE, L.; ROGERS, D.; CARDONA, F.; PARK, Y.; WOO, T. Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. **Polymers for Advanced Technologies**, Brisbane. 18, p. 229–236, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.879>. Acesso em: 27 mar. 2021.

FERRAZ, M. **Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite**. 2012. - Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Programa de Pós-graduação em Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa 2012. Disponível em: <https://run.unl.pt/handle/10362/8465>. Acesso em: 18 fev. 2021.

FERREIRA, I. D. C. **Preparação e aplicação de membranas de matriz mista para separação da lenhina do licor negro kraft**. 2019. 93 f. [s. l.], 2019. Disponível em: https://eg.uc.pt/bitstream/10316/88129/1/Tese_Final_Inês_Ferreira-lmf.pdf. Acesso em: 5 mar. 2022.

FUKUSHIMA, R. S.; GARIPPO, G.; HABITANTE, A. M. Q.; LACERDA, R. S. Extração da lignina e emprego da mesma em curvas de calibração para a mensuração da lignina em produtos vegetais. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa. 29, n. 5, p. 1302–1311, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-35982000000500007. Acesso em: 27 mar. 2021.

GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de**. 2014. - Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena 2014. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-20112017-153808/publico/BIT14006_O.pdf. Acesso em: 27 mar. 2021.

GARCIA, G. M. **Evolución Temporal Del Alperujo**. 2004. 137 f. - UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA, Córdoba/AR 2004.

GIGER, S. Revue sur les méthodes de dosage de la lignine utilisées en alimentation animale. **Annales de Zootechnie**, Paris. 34, n. 1, p. 85–122, 1985. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/240499378_Revue_sur_les_methodes_de_dosage_de_la_lignine_utilisees_en_alimentation_animale. Acesso em: 27 mar. 2021.

GONÇALVES, F.; AMARAL, E.; JUNIOR, J.; LOPES, B.; JUNIOR, L.; BRABO, D.; AMARANTE, C. Fibras vegetais: Aspectos gerais, aproveitamento, inovação tecnológica e uso em compósitos. **Espacios**, Caracas. 39, n. 6, p. 12–28, 2018. Disponível em: <https://www.revistaespacios.com/a18v39n06/a18v39n06p12.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2021.

GREGOROVA, A.; REDIK, S.; SEDLARIK, V.; STELZER, F. Lignin-containing polyethylene films with antibacterial activity. **NANOCON 2011 - Conference Proceedings, 3rd International Conference**, República Tcheca. 23, n. 9, p. 184–189, 2011. Disponível em: <https://graz.pure.elsevier.com/en/publications/lignin-containing-polyethylene-films-with-antibacterial-activity>. Acesso em: 24 fev. 2021.

GUILHERME, V. R. **Biodegradação anaeróbia do bagaço de azeitona**. 2012. - Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Programa de Pós-graduação em Química Industrial, Universidade da Beira do Interior, Corvillã 2012. Disponível em: <https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/2767/1/Dissertação.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

HEREDIA-MORENO, A.; GUILLÉN-BEJARANO, R.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J.; RIVAS-MORENO, M. Olive stones as a source of fermentable sugars enzymatic hydrolysis. **Biomass**, Sevilha. 14, n. 2, p. 143–148, 1987. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/0144->

4565(87)90016-3. Acesso em: 24 fev. 2021.

HOFFMANN, L. P. M.; LEMÕES, J. S.; MANETTI, A. G. da S.; SCHMITT, P. O.; SILVA, C. F. L. e. Comportamento térmico de lignina residual de pré-tratamento de biomassa lignocelulósica. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 353–363, 2021.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 2008. Disponível em: <https://wp.ufpel.edu.br/nutricaoobromatologia/files/2013/07/NormasADOLFOLUTZ.pdf>. Acesso em: 26 abr. 2021.

ISOGAI, A.; ISHIZU, A.; NAKANO, J. Residual lignin in unbleached kraft pulp. Part I -alkali-extracticon of residual lignin from unbleached kraft pulp solution. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 311–324, 1987. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773818708085270>. Acesso em: 1 mar. 2022.

KIST, B. B. **Anuário brasileiro das oliveiras 2019**. Rio Grande do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz LTDA, 2019. 2019. Disponível em: <http://www.editoragazeta.com.br/produto/anuario-brasileiro-das-oliveiras-2019>. Acesso em: 13 fev. 2021.

KIZILTAS, A.; GARDNER, D. J.; HAN, Y.; YANG, H. S. Thermal properties of microcrystalline cellulose-filled PET-PTT blend polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapestev. 103, n. 1, p. 163–170, 2011. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-010-0894-6>. Acesso em: 24 fev. 2021.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. - Monografia (Graduação de Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/139116/000865474.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2021.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. **Progress in Energy and Combustion Science**, Arkansasv. 38, n. 4, p. 449–467, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>. Acesso em: 22 fev. 2021.

LIU, Y.; HU, T.; WU, Z.; ZENG, G.; HUANG, D.; SHEN, Y.; HE, X.; LAI, M.; HE, Y. Study on biodegradation process of lignin by FTIR and DSC. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 21, n. 24, p. 14004–14013, 2014.

LOURENÇON, T. V.; MAGALHÃES, W. L. E. **Lignina frente a fungos apodrecedores de madeira**. Paraná: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/216660/1/CT-455-1872-final-2.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2021.

MAASS, D. **Processos biotecnológicos aplicados à remoção de enxofre e nitrogênio do gasóleo pesado e à produção de surfactantes a partir do resíduo da extração bifásica do azeite de oliva**. 2015. 160 f. - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/159879>. Acesso em: 13 fev. 2021.

MANSOURI, N. E. E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, Tarragonav. 24, n. 1, p. 8–16,

2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669005001159>. Acesso em: 27 mar. 2021.

MEDEIROS, R.; VILLA, F.; FERNANDES, D.; RESENDE, L.; JÚLIO, C. Destinação e reaproveitamento de subprodutos da extração olivícola. **Scientia Agraria Paranaensis**, Marechal Cândido Rondonv. 15, n. 2, p. 100–108, 2016. Disponível em: <http://e-revista.unioeste.br/index.php/scientiaagraria/article/view/11905>. Acesso em: 13 fev. 2021.

MENDU, V.; HARMAN-WARE, A. E.; CROCKER, M.; JAE, J.; STORK, J.; MORTON, S.; PLACIDO, A.; HUBER, G.; DEBOLT, S. Identification and thermochemical analysis of high-lignin feedstocks for biofuel and biochemical production. **Biotechnology for Biofuels**, Texasv. 43, n. 4, p. 1–13, 2011. Disponível em: <https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/track/pdf/10.1186/1754-6834-4-43.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2021.

MIRANDA, I.; SIMÕES, R.; MEDEIROS, B.; NAMPOOTHIRI, K. M.; SUKUMARAN, R. K.; RAJAN, D.; PEREIRA, H.; FERREIRA-DIAS, S. Valorization of lignocellulosic residues from the olive oil industry by production of lignin, glucose and functional sugars. **Bioresource Technology**, Lisboa. 121936, n. 292, p. 1–41, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852419311666>. Acesso em: 24 fev. 2021.

NÚÑEZ-FLORES, R.; GIMÉNEZ, B.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; MONTERO, M. P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin. **Food Hydrocolloids**, Madridv. 30, n. 1, p. 163–172, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X12001257>. Acesso em: 24 fev. 2021.

OEC. **Pure Olive Oil: Product Trade**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://oec.world/en/profile/hs92/pure-olive-oil>. Acesso em: 15 fev. 2020.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. - Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena 2015. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-05082015-153217/publico/BIT15007_C.pdf. Acesso em: 24 fev. 2021.

POMPÊU, G. C. **Estudo do conteúdo calorífico de ligninas extraídas de diferentes fontes de biomassa vegetal**. 2019. 54 f. - Dissertação (Doutorado em Biocombustíveis) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia do Biocombustível, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24830>. Acesso em: 24 fev. 2021.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo**. 2016. 95 f. - Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto 2016. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/138898/quinelato_c_me_sjrp.pdf?sequence=3. Acesso em: 24 fev. 2021.

RAVINDRAN, R.; JAISWAL, A. K. Exploitation of food industry waste for high-value products. **Trends in Biotechnology**, Dublinv. 34, n. 1, p. 58–69, 2016. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26645658/>. Acesso em: 18 fev. 2021.

RENCORET, J.; GUTIÉRREZ, A.; CASTRO, E.; DEL RÍO, J. C. Structural characteristics of lignin in pruning residues of olive tree (*Olea europaea* L.). **Holzforschung**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 25–34, 2019.

REYES-RIVERA, J.; TERRAZAS, T. Lignin analysis by HPLC and FTIR. **Methods in Molecular Biology**, [s. l.], v. 1544, p. 193–299, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28050837/>. Acesso em: 2 mar. 2022.

RODEGHIERO, J. de M. **Caracterização físico-química e atividade antioxidante de azeites de oliva produzidos no Rio Grande do Sul**. 2016. - Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas 2016. Disponível em: <https://docplayer.com.br/55388010-Universidade-federal-de-pelotas.html>. Acesso em: 13 fev. 2021.

ROSA, M. P. da. **Extração de lignina do resíduo de casca de arroz pelo extração de lignina do resíduo de casca de arroz pelo método organossolve**. 2015. 80 f. - Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande 2015. Disponível em: <http://repositorio.furg.br/handle/1/8808>. Acesso em: 17 abr. 2021.

SADEGHIFAR, H.; VENDITTI, R.; JUR, J.; GORGA, R. E.; PAWLAK, J. J. Cellulose-lignin biodegradable and flexible UV protection film. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washingtonv. 5, n. 1, p. 625–631, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b02003>. Acesso em: 23 fev. 2021.

SALVE, A. P. **Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal**. 2020. - Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13702>. Acesso em: 24 fev. 2021.

SAMPAIO, M. A. P. **Água-ruça: tratamento anaeróbio e fotoelectroquímico**. 2011. - Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica, Universidade de Lisboa, Lisboa 2011. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/12428078.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2021.

SCREMIN, L. B. **Controle analítico das perdas ligno(hemi)celulósicas durante a derivatização química do bagaço de cana**. 2014. - Monografia (Bacharelado em Química Tecnológica) - Campus Ecoville, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 2014. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/9099>. Acesso em: 24 fev. 2021.

SHI, Z.; XU, G.; DENG, J.; DONG, M.; MURUGADOSS, V.; LIU, C.; SHAO, Q.; WU, S.; GUO, Z. **Structural characterization of lignin from *D. sinicus* by FTIR and NMR techniques**. [S. l.]: Taylor and Francis Ltd., 2019.

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. - Monografia (Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2011. Disponível em: [https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/38562/000823833.pdf?sequence=1#:~:text=7-,2.2.1 Caracterização dos biofilmes,vapor d'água e gases](https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/38562/000823833.pdf?sequence=1#:~:text=7-,2.2.1%20Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20dos%20biofilmes,vapor%20d%27%C3%A1gua%20e%20gases). Acesso em: 7 mar. 2021.

SIQUEIRA, L. A. de M. **Aromáticos renováveis a partir da pirólise flash da lignina kraft**. 2018. 2–56 f. [s. l.], 2018. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/38306/3/AromaticosRenovaveisLigninaKraft_Siqueira_2018.pdf. Acesso em: 1 mar. 2022.

SOARES, B. M. **Pré-tratamentos aquosos do bagaço e caroço de azeitona para obtenção de compostos de valor acrescentado**. 2019. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa, Lisboa 2019. Disponível em: [https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/18372/1/Dissertação Mestrado Final.pdf](https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/18372/1/Dissertação%20Mestrado%20Final.pdf). Acesso em: 24 fev. 2021.

SOEST, P. . J. V.; WINE, R. H. Determination of Lignin and Cellulose in Acid-Detergent Fiber with Permanganate. **Journal of AOAC INTERNATIONAL**, Beltsvillev. 51, n. 4, p. 780–785, 1968. Disponível em: <https://academic.oup.com/jaoac/article-abstract/51/4/780/5720884>. Acesso em: 27 mar. 2021.

STAMATAKIS, G. Energy and geo-environmental applications for Olive Mill Wastes. A review. **Hellenic Journal of Geosciences**, Atenasv. 45, p. 269–282, 2010. Disponível em: <http://www.hellenjgeosci.geol.uoa.gr/45/Stamatakis.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

TALLMANN, H. **Primeira extração de azeite de oliva no país completa dez anos**. Minas Gerais: [s. n.], 2018. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/21062-primeira-extracao-de-azeite-de-oliva-no-pais-completa-dez-anos>. Acesso em: 7 fev. 2021.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Lignin in Wood and Pulp**. [S. l.: s. n.], 2006. Disponível em: <https://research.cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/T211.PDF>. Acesso em: 19 fev. 2021.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. **Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis**. [S. l.: s. n.], 2007. Disponível em: [http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis.pdf](http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Physico-chemical%20characterization%20of%20lignins%20from%20different%20sources%20for%20use%20in%20phenol-formaldehyde%20resin%20synthesis.pdf). Acesso em: 1 mar. 2022.

TREVISAN, M.; KROGH, V.; FREUDENHEIM, J.; BLAKE, A.; MUTI, P.; PANICO, S.; FARINARO, E.; MANCINI, M.; MENOTTI, A.; RICCI, G. Consumption of olive oil, butter, and vegetable oils and coronary heart disease risk factors. **JAMA: The Journal of the American Medical Association**, Buffalov. 263, n. 5, p. 688–692, 1990. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/2296124/>. Acesso em: 2 fev. 2021.

VELASQUEZ, A. V. **Comparação dos métodos lignina detergente ácido (LDA), lignina permanganato de potássio (LPer), lignina Klason (LK) e lignina brometo de acetila (LBA) na determinação do teor de lignina em plantas forrageiras e correlação com digestibilidade in vitro da m**. 2013. - Dissertação (Mestrado em Nutrição e Produção Animal) - Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, Pirassununga 2013. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/10/10135/tde-10092014-113254/pt-br.php>. Acesso em: 27 mar. 2021.

WANG, Y. Y.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. **Polymers**, Knoxvillev. 12, n. 10, p. 1–24, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/10/2277>. Acesso em: 27 fev. 2021.

WÖRMEYER, K.; INGRAM, T.; SAAKE, B.; BRUNNER, G.; SMIRNOVA, I. Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. **Bioresource Technology**, Hamburgv. 102, n. 5, p. 4157–4164, 2011. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21208799/>. Acesso em: 27 fev. 2021.

XING, Q.; RUCH, D.; DUBOIS, P.; WU, L.; WANG, W. J. Biodegradable and High-

Performance Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-Lignin UV-Blocking Films. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 11, p. 10342–10351, 2017.

YANG, J.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Applications of lignocellulosic fibers and lignin in bioplastics: A review. **Polymers**, Kuala Lumpur. 11, n. 5, p. 1–26, 2019. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6572173/>. Acesso em: 27 fev. 2021.

ZANATTA, E. R.; REINEH, T. O.; SILVA, E. A. da; SANTOS, J. B. dos; GNOATTO, E. Estudo cinético de decomposição térmica da lignina. **Cultivando o Saber**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 31–37, 2013. Disponível em: <https://cultivandosaber.fag.edu.br/index.php/cultivando/article/view/515/427>.