



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## APROVEITAMENTO DE LIGNINA RESIDUAL PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

**Anita Ribas Avancini**- [anita.avancini@hotmail.com](mailto:anita.avancini@hotmail.com)

Programa de Pós-graduação em Sistemas de Produção Agrícola Familiar da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel- Universidade Federal de Pelotas  
96050-500- Pelotas- Rio Grande do Sul.

**Juliana Silva Lemões**- [julianalemoes@yahoo.com.br](mailto:julianalemoes@yahoo.com.br)

Doutora em Química pelo Instituto de Química- Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
90650-001- Porto Alegre- Rio Grande do Sul.

**Cláudia Fernanda Lemons e Silva**- [lemonsclau@gmail.com](mailto:lemonsclau@gmail.com)

Centro de Engenharias- Universidade Federal de Pelotas  
96010-020- Pelotas -Rio Grande do Sul.

### Resumo:

*Durante a etapa de pré-tratamento alcalino para produção de etanol celulósico é gerado um resíduo denominado licor negro, cujo principal constituinte é a lignina. A lignina possui potencial para ser utilizada como adsorvente na remoção de corantes. O objetivo deste trabalho foi recuperar a lignina contida no licor negro do pré-tratamento de palha de arroz para produção de etanol e avaliar sua eficiência como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. Para obtenção, a lignina foi precipitada, lavada, macerada e peneirada. A lignina obtida foi adicionada em 100ml de solução 20 mg/L do corante azul de metileno e a mistura foi mantida em agitação magnética por 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Foram realizadas três repetições para cada tempo de contato. Os resultados foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Após a precipitação, foram obtidas 21 g/L de lignina e posteriormente as lavagens, 5,3 g/L. Houve uma redução de 75% da massa precipitada após os dois processos de lavagem. A lignina apresentou a taxa máxima de remoção do corante aos 30 minutos de 94,85%, todavia, este valor não diferiu significativamente do encontrado aos 25 minutos, 94,79%. A lignina se mostrou um eficiente adsorvente para remoção de azul de metileno.*

**Palavras-chave:** Licor negro; adsorção; corante.

Realização



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

## UTILIZATION OF RESIDUAL LIGNIN IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE

**Abstract:** During the alkaline pretreatment step of the cellulosic ethanol production it is generated a waste denominated black liquor which the main component is lignin. The lignin has potential to be used as adsorbent in the removal of dyes. The aim of this study was to recover the lignin contained in the black liquor of the pretreatment of rice straw to the ethanol production and evaluate its efficiency as adsorbent in the removal of methylene blue. To obtain, the lignin was precipitated, washed, macerated and sieved. The lignin was added in 100ml of 20 mg/L solution of the methylene blue dye and the mixture was maintained in the magnetic stirrer for 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutes. It was realized three repetitions to each time of contact. The results were compared by the Tukey test at 5% of probability. After the precipitation it was obtained 21 g/L of lignin and posteriorly the washings, 5.3 g/L. There was a reduction of 75% of the lignin mass precipitated after the two washing processes. The lignin showed the maximum rate of dye removal at 30 minutes, 94.79%. The lignin presented itself as an efficient adsorbent to the removal of methylene blue.

**Keywords:** Black liquor; adsorbent; dye.

### 1. INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis, que gera gases do efeito estufa, está diretamente ligada com problemas que o planeta tem enfrentado relacionados ao aquecimento global (ALVIM, et al., 2014). Com base nesse cenário, os biocombustíveis, que podem ser obtidos a partir de diversas biomassas renováveis, aparecem como uma alternativa que pode ter sua representação cada vez maior na composição da matriz energética de diversos países. Materiais desenvolvidos a partir de biomassa são mais capazes de agregar valor na cadeia produtiva agroenergética uma vez que esses produtos tem uma participação estratégica no fornecimento de matérias-primas de diferentes áreas da economia como: petroquímico, farmacêutico, automotivo, construção, agronegócio, cosméticos (GOUVÊA et al., 2017)

Balat (2010) afirma que combustíveis produzidos a partir de biomassa, também conhecidos como biocombustíveis, oferecem muitas vantagens sobre os combustíveis produzidos a partir do petróleo, pois apresentam muitos benefícios para o ambiente, para a economia e para o consumidor.

O etanol de segunda geração (2G) é um importante biocombustível e aparece como uma das principais fontes de energia alternativa. Este é mais ambientalmente recomendável uma vez que é produzido a partir de biomassa lignocelulósica, ou seja, é feito a partir do aproveitamento de resíduos que não teriam uma utilidade adequada. A biomassa lignocelulósica se refere à parte vegetal que constitui a parede celular, formada por agrupamentos de macromoléculas de natureza heterogênea, com composição química muito diversificada (CORREIA et al., 2011). Entretanto, o etanol de segunda geração também gera resíduos durante seu processo de produção. Durante a etapa do pré-tratamento alcalino da biomassa gera-se um resíduo denominado licor negro cujo principal constituinte é a lignina. Dessa forma, é de grande importância buscar alternativas para a utilização desta molécula.

A lignina é um polímero fenólico presente em grande escala nas paredes celulares de plantas, especialmente em tecidos lenhosos (BOERIU et al., 2004). Segundo Watkins et al. (2014) a lignina é insolúvel na água, estável na natureza além de conectar a celulose com a hemicelulose. Os autores ainda afirmam que as áreas nas quais a lignina é aplicável incluem: corantes, pisos sintéticos, adsorção, agentes dispersantes, tintas e combustíveis.

Águas residuais provenientes de indústrias de tintas e têxtil, contêm produtos químicos perigosos como corantes e metais pesados, os quais poluem os corpos d'água (NAIR, 2014). Nair (2014) ainda afirma que a lignina é composta de subunidades de fenilpropano contendo grupos fenol,

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



hidróxido, carbono, metóxi e aldeído que servem como um potente adsorvente de metais e corantes. A resolução CONAMA nº 357/2005 que estabelece os padrões de lançamento de efluentes condiciona que corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar visualmente ausentes.

Dessa maneira, faz-se necessária uma busca por alternativas que reduzam, de uma forma mais simplificada, a quantidade de corantes contidos nos efluentes a fim de diminuir o impacto ambiental causado por estes quando dispostos. Vasques et al. (2011) afirmam que a adsorção é uma das técnicas para remover corantes de efluentes industriais empregada com efetividade e sucesso. Sendo de fácil acesso e baixo custo de obtenção, a lignina aparece como uma promissora opção de uso como adsorvente.

O objetivo deste trabalho foi recuperar a lignina contida no licor negro, e avaliar sua eficiência como adsorvente na remoção do corante azul de metileno em diferentes tempos de contato.

## 2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado o resíduo proveniente da etapa de pré-tratamento alcalino (NaOH 0,5 M, 127°C, 30 minutos) gerado durante o processo de produção de etanol de segunda geração. A biomassa submetida ao processo foi a palha de arroz cultivar Puitá INTA CL.

O processo desenvolvido neste trabalho está ilustrado na Figura 1, onde se podem observar as etapas, desde a obtenção da lignina até a determinação das concentrações de corante por espectrofotometria, para determinar a taxa de remoção do corante pela lignina.

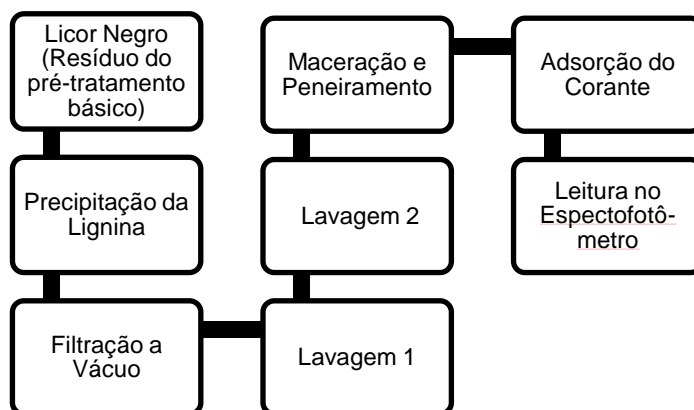


Figura 1- Fluxograma das etapas desenvolvidas.

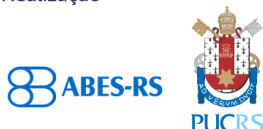
### 2.1. Precipitação da Lignina

Para recuperação da lignina foram utilizados 500 mL de licor negro obtidos no pré-tratamento alcalino de palha de arroz para produção do etanol celulósico. O licor negro (pH inicial 13,5) foi acidificado com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 50% v/v até pH 2 (BES, 2010), sendo o volume de ácido sulfúrico necessário de 18,5 mL para se obter o pH desejado. Logo após a precipitação, a lignina foi separada através do método de filtração a vácuo, e seca em estufa a 40°C até se obter massa constante (adaptado de SCIBAN et al., 2011). Ao final da secagem a massa de lignina obtida foi registrada.

### 2.2. Processo de Lavagem

O processo de lavagem foi realizado com a lignina seca e previamente macerada. A proporção de lignina foi de 1,5 g para 80 mL de água deionizada. A solução ficou sob agitação magnética por 15

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



horas (Figura 2) e então foi filtrada a vácuo novamente. A lignina lavada foi novamente seca a 40°C até massa constante. O processo de lavagem foi realizado duas vezes (adaptado de GUO et al., 2008).

Depois das duas etapas de lavagem a lignina foi macerada e peneirada em peneira 0,25 mm para dar uniformidade e aumentar a área de contato da amostra (SCIBAN et al., 2011).

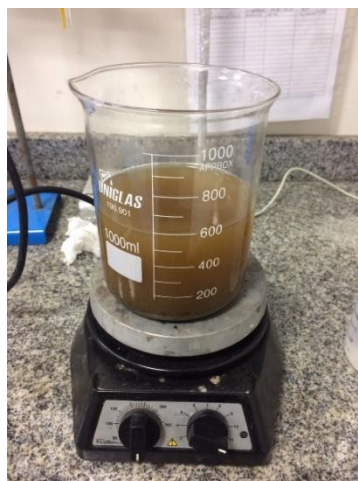


Figura 2- Processo de lavagem da lignina.

### 2.3. Adsorção do Corante Azul de Metileno pela Lignina

Os ensaios de adsorção foram realizados a partir de 100 ml de solução 20 mg/L do corante azul de metileno em contato com 0,5 g de lignina. A solução de corante em contato com a lignina foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos. A cada cinco minutos, nos tempos 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, uma alíquota de dois mililitros foi retirada e centrifugada a 10000 rpm por 60 segundos, no sobrenadante foi determinada a concentração de azul de metileno em espectrofotômetro UV-VIS em comprimento de onda 660 nm. A concentração inicial do corante e a concentração após a adsorção pela lignina foram calculadas a partir de curva de calibração. Foram realizadas três repetições para os seis tempos de contato.

Para os tempos de contato, foi feita uma análise de regressão linear, a qual foi confirmada através do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

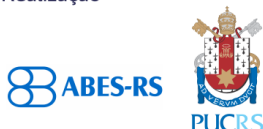
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Obtenção da Lignina

A partir de 500 mL de licor negro utilizados para precipitação da lignina foram obtidos em média 10,5 g de lignina, ou seja, 21 gramas de fração sólida para cada litro de licor negro. Ao total, foram precipitados cinco litros de licor negro sendo obtida uma massa total de 105,2 g de lignina precipitada.

Em seu trabalho de conclusão de curso, Bes (2015) encontrou um valor de 11,07 gramas de lignina por litro de licor negro. Cada biomassa tem suas particularidades, diferenças na estrutura e variação em relação as proporções de lignina, hemicelulose e celulose dependendo de diversos fatores como modo de cultivo, tipo de cultivar, idade da planta (SANTOS, et al., 2013) o que pode refletir em diferenças na obtenção de lignina a partir do licor negro.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375

### 3.2. Lavagem da Lignina

O processo de lavagem é muito importante, pois retira os sais formados durante a precipitação da lignina. Sobrinho et al., (2014) enfatiza que a lignina depois de precipitada pode conter compostos solúveis em água, deste modo a lavagem se faz necessária para a retirada desses elementos indesejados. Os autores também enfatizam a importância da lavagem para o preparo do adsorvente uma vez que em seu estudo, o adsorvente lavado foi mais efetivo na remoção da cor da solução de corantes do que utilizando o adsorvente não lavado.

A Figura 3 apresenta a lignina precipitada antes e após o processo de lavagem. É possível observar a diferença de coloração da lignina recém-obtida para a lignina submetida aos dois processos de lavagem. A lignina, antes da primeira lavagem, se encontra esbranquiçada, já após a segunda lavagem possui uma cor uniforme. Este processo de dupla lavagem é necessário para a obtenção de lignina mais pura.



Figura 3- Lignina precipitada (1) e lignina após o processo de lavagem (2).

Ao submeter a lignina precipitada a lavagem pôde-se observar que há redução de massa durante o processo. A Figura 4 expressa a quantidade de lignina em gramas por litro de licor negro precipitado e suas conseqüentes perdas após as lavagens.

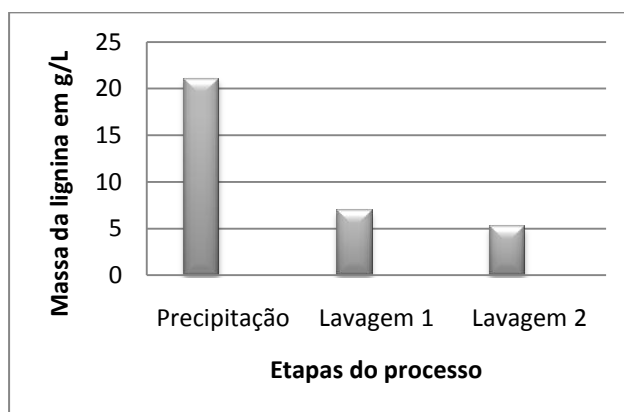


Figura 4- Quantidades de lignina obtida partir de licor negro nas diferentes etapas do processo.

Na primeira lavagem foi observada uma redução de massa média de 67,19%. Após a segunda lavagem, a redução de massa média foi de 24% em relação a massa da primeira lavagem. A quantidade final de lignina lavada pronta para ser utilizada como adsorvente foi de 26,25 gramas para os 5 L de licor negro precipitado. Esses valores indicam que a redução de massa total das lavagens da lignina precipitada para a lignina final foi de, em média, 75%.

Resultados semelhantes foram encontrados por Fávero (2016) que obteve, em média, 10% a menos de redução de massa na primeira e na segunda lavagem obtendo os valores de 57,83% e 35%,



respectivamente utilizando as mesmas metodologias, porém a partir de licor negro da biomassa de arundo.

### 3.3. Remoção de Corante em solução

A Figura 5 apresenta a solução inicial de azul de metileno (20 mg/L) e a solução após adsorção por 30 minutos, na qual a taxa de remoção foi de 94,85%.

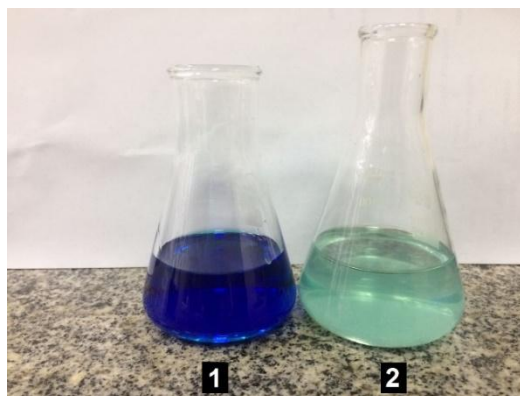


Figura 5- Solução 20 mg/ L do corante azul de metileno (1) e solução após 30 minutos de contato com 0,5 g de lignina (2).

O percentual de remoção aos 30 minutos não diferiu significativamente do encontrado aos 25 minutos (94,79%), portanto, como se pode observar na análise de regressão linear apresentada na Figura 6, o corante azul de metileno estabiliza a taxa de remoção aos 25 minutos de contato.

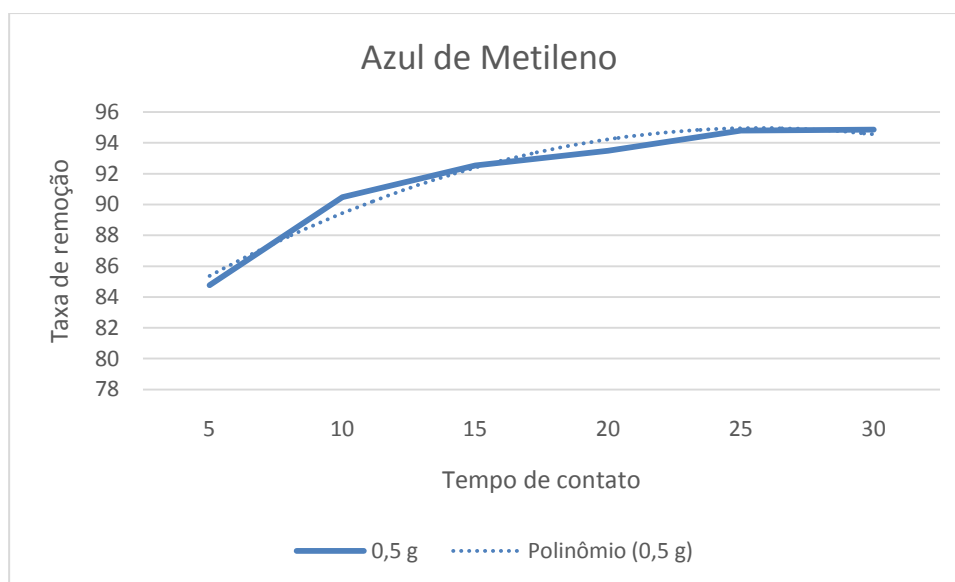


Figura 6- Regressão linear dos tempos de contato entre lignina e o corante azul de metileno

Oliveira (2009) confirma que o tempo influencia na capacidade de adsorção do azul de metileno. Em sua tese a autora destaca que com maior tempo de contato da casca de noz com o azul de



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

metileno há um aumento da zona de transferência de massa, o que resulta em uma maior taxa de remoção do corante.

Barka et al. (2011) ao colocar o azul de metileno em contato com *Scolymus hispanicus* encontrou estabilização somente após 60 minutos, obtendo menores taxas de remoção comparadas com as encontradas nesse trabalho, mostrando o potencial da lignina como adsorvente.

Para confirmar os resultados observados na análise de regressão linear foi feita uma análise de variância ANOVA, e os fatores foram comparados pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade (Tabela 1). A análise apresentou resultados significativos mostrando que há diferença estatística entre os tempos até os 25 minutos, o qual não se diferenciou dos 30 minutos.

Tabela 1- Teste de comparação de médias para soluções de azul de metileno com 0,5 g/100ml de lignina

Tempo (minutos)	Remoção (%)
30	94,85 a
25	94,79 ab
20	93,48 bc
15	92,54 c
10	90,47 d
5	84,77 e

¹médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A lignina pode ser recuperada do licor negro residual do pré-tratamento do processo de etanol de segunda geração através do método de precipitação.

A lignina é eficiente como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. Para que a solução estabilize são necessários 25 minutos de contato entre solução 20 mg/L do azul de metileno com 0,5 g de lignina.

#### Agradecimentos

Agradeço a Universidade Federal de Pelotas e a EMBRAPA Clima Temperado pela viabilização da realização desse estudo.

#### REFERÊNCIAS

ALVIM, J. C.; ALVIM, F. A. L. S.; SALES, V. H. G.; SALES, P. V. G.; OLIVEIRA, E. M.; COSTA, A. C. R.. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias primas e produtos. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v.1, n.3 p. 61-77, 2014.

BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n.2, p. 858 – 875, 2010.

BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.42, p.320-326, 2011.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J.A. VAM DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n.2 p. 205–218, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2015.-In: Resoluções, 2015. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 28 julho 2017.

CORREIA, D. S., SANTOS, F. H. R.; SOARES, L. H. B.; CORREIA, M. E. F. Enzimas oxidativas microbianas envolvidas na biodegradação da lignocelulose: produção, características bioquímicas e importância biotecnológica. Documentos, 284. Embrapa Agrobiologia, 2011.

FAVERO, Camila. Lignina residual do pré-tratamento da biomassa lignocelulósica como adsorvente na remoção de cobre e zinco. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária), Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias, Pelotas, 2016.

GOUVÊA, A. F. G.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Estudo da Adição da Lignina Kraft nas Propriedades Mecânicas dos Briquetes de Resíduos da Indústria Moveleira. **Ciência Florestal**. v.27, n.3, p.1029-1036, 2017

GUO, X.; ZHANG S.; SHAN X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, n. p.134 – 142, 2008.

NAIR, V.; PANIGRAPHY, A.; VINU, R. Development of novel chitosan–lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.254, n.15, p. 491–502, 20014.

OLIVEIRA, P. S. A Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada. Tese de Mestrado (Engenharia Química). Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Porto, 2009.

SANTOS, F. A.; QUEIROZ, J. H.; COLODOTTE, J.; SOUZA, C. J. A.; GOMES, F. J. B. Produção de Etanol Celulósico a Partir da Cana-de-Açúcar. In: SANTOS, F.; COLODOTTE, F.; QUEIROZ, J. H.; (Eds). Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-açúcar e Espécies Florestais. Viçosa: UFV - Universidade Federal de Viçosa, 2013 p.59-104.

SCIBAN, M. B.; KLASNJA, M. T.; ANTOV, M. T. Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin. **Ecological Engineering**, v.37, n.12 p. 2092– 2095, 2011.

SOBRINHO, O. P. L.; SILVA, L. N. B.; PEREIRA, A. I. S.; CANTANHEDE, E. K. P.; CARLOS, M. A. S.; SILVA, J. R.; SIQUEIRA, L. F. S. Uma proposta de aula experimental utilizando mesocarpo de babaçu (*Orbignyaspeciosa*) na remoção do azul de metileno de soluções aquosas. **Educación Química**. v.26, p. 314-318, 2015.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALE, J. A. B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.16, n.3, p. 245-252, 2011.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

[qualidadeambiental.org.br](http://qualidadeambiental.org.br)  
[abes-rs@abes-rs.org.br](mailto:abes-rs@abes-rs.org.br)  
(51) 3212.1375





11º SIMPÓSIO  
INTERNACIONAL  
DE QUALIDADE  
AMBIENTAL

02 A 04 DE  
OUTUBRO  
PORTO ALEGRE-RS  
TEATRO DA PUCRS



TEMA  
meio ambiente,  
política & economia

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S.. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v.4, n.1, p. 26-32, 2015

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br  
abes-rs@abes-rs.org.br  
(51) 3212.1375