

Lignina Kraft: uma revisão de sua obtenção e possíveis métodos de análise como um ingrediente cosmético

Kraft Lignin: a review of its obtaining and possible analysis methods as a cosmetic ingredient

RESUMO

Fernanda Noronha Primitz
fernandaprimitz@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Alessandra Cristine Novak
Sydney
alessandrac@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Trata-se de uma revisão de literatura que compreendesse e descrevesse resultados prósperos da utilização da lignina Kraft em produtos cosméticos. Essa é obtida durante o processo de produção de papel e celulose e é normalmente usada como combustível de caldeiras. Entretanto, suas qualidades caracterizam um subproduto de alto valor. Ao relacionar a lignina na área cosmética, apresenta características antimicrobiana, antifúngica e antioxidante que podem ser utilizadas. Este artigo tem base de estudo identificar a viabilidade desse subproduto mediante métodos analíticos de interesse cosmetológico. Como análise de coloração e teste conservativo para um produto. Para a coleta de dados foi realizada pesquisa no *Science Direct*, em seleção de artigos que mais se assimilaram na descrição prática do estudo que desejava-se realizar. A lignina Kraft apresenta ainda poucos estudos nessa área, porém já é possível a partir destes validar sua utilização com alto potencial de absorção ultravioleta (UV) para introdução em cosméticos de proteção solar.

PALAVRAS-CHAVE: Subproduto. Cosmética. Conservativo. Coloração.

ABSTRACT

It's about a literature review that understands and describes successful results from the use of Kraft lignin in cosmetic products. It is obtained during the pulp and paper production process and is normally used as boiler fuel. However its qualities characterize a high-value by-product. When relating lignin in cosmetic area, it presents antimicrobial, antifungal and antioxidant characteristics that can be used. This article is based on a study to identify the viability of this by-product using analytical methods of cosmetic interest. As a color analysis and conservative test for a product. For data collect, research was carried out in Science Direct, selecting articles that most assimilated into the practical description of the study that was wish to execute. Kraft lignin still has few studies in this area, but it is already possible from these to validate its use with high potential for ultraviolet absorption (UV) for introduction into sun protection cosmetics.

KEYWORDS: By-product. Cosmetology. Preservative. Coloring.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Há uma necessidade de desenvolvimento de produção “mais limpa”, novas tecnologias surgem para técnicas convencionais se aprimorarem no uso de recursos e resíduos. O setor industrial busca aliar a questão econômica com as demandas ambientais para seu crescimento contínuo e pareamento às outras empresas no mercado. A alavanca financeira faz com que essas empresas prosperem em áreas de produtos ecológicos e materiais verdes. Biomateriais, por exemplo, estão se tornando cada vez mais procurados em função das suas propriedades ecológicas e baixos custos de produção (FIGUEIREDO et al., 2018, p.233).

Não diferente disto, a indústria de papel e celulose é um segmento que tem crescimento semelhante. No Brasil, as empresas de base florestal têm um alto desempenho, só em 2018, segundo a Indústria Brasileira de Árvores (Ibá), fecharam com um excedente de US\$ 11,4 bilhões, representando um progresso de 26% em relação ao ano de 2017 (IBÁ, 2019). Todavia, a área industrial ainda conta com desafios em conciliar a produção com questões ambientais em relação aos resíduos produzidos. E, um resíduo comum produzido em grande quantidade nessas indústrias é o licor negro, ainda limitado em sua reutilização. O licor negro é um resíduo que precisará ser tratado para o correto descarte ou, dependendo do valor empregado a ele, um subproduto reutilizável, pois é rico em matéria orgânica e compostos químicos básicos (SILVA et al., 2015). Nos últimos anos, as fábricas de papel e celulose, em busca de uma produção mais limpa, queimam o licor em caldeiras de recuperação química e extraem a lignina Kraft.

A lignina Kraft recebe essa denominação devido à realização do processo Kraft durante a fabricação do papel. Este procedimento, de acordo com Figueiredo et al. (2018), responde por 85% da lignina produzida e tem como princípio a retirada da lignina da madeira, pelo composto proporcionar rigidez à mesma (FIGUEIREDO et al., 2018). A lignina passa por sequências de processos mecânicos e químicos para sua retirada quase completa da madeira e, a partir do licor, pode ser precipitada por acidificação até conseguir um composto em pó, com pequenas quantidades de enxofre e derivados (FIGUEIREDO et al., 2018). Apesar das etapas mecânicas e químicas, o processo Kraft permanece válido por transformar a lignina para ser utilizada em materiais de alto valor (FIGUEIREDO et al., 2018). Assim, grandes quantidades do subproduto podem ser remanejadas para outros fins. Em média, apenas 2% da lignina produzida é incinerada na substituição de combustíveis fósseis e sua utilização pode estar além da queima de recuperação de calor no processo (MENG et al., 2019).

Por outro lado, a lignina vem sendo amplamente pesquisada pelas suas propriedades ecológicas, biocompatíveis e baixa toxicidade, além de ser uma matéria-prima renovável (MENG et al., 2019). Importantes matérias-primas derivadas de petroquímicos, que são não renováveis, possuem grupos aromáticos, e a lignina uma matéria-prima com essa característica pode ser uma alternativa (MENG et al., 2019). Também, pode ser convertida em outros tipos de materiais, como resinas, plásticos da engenharia, compostos bioativos e fibras de carbono (MENG et al., 2019) (PADILHA et al., 2019).

Explorando suas características, a lignina absorve radiação ultravioleta (UV), considerando-se uma alternativa na indústria cosmética de ingredientes que

realiza a proteção UV, na troca de compostos sintéticos encontrados em protetores solares. Além de, suas propriedades antioxidantes, antimicrobianas e antifúngicas (FIGUEIREDO et al., 2018) (PADILHA et al., 2019). Industrialmente começou a ser incorporada em produtos por ter essa estrutura com grupos funcionais absorventes da radiação (LEE et al., 2019). Uma pesquisa realizada por Zhang et al. (2019) comprova a aplicação da lignina em protetor solar de FPS 15 onde o mesmo obteve um aumento de proteção de 15,3 para 75,2 quando foi incorporada em quantidade de 8% do total, obtendo satisfatória estabilidade sob irradiação UV (ZHANG et al., 2019). Diante disso, é uma substância que tem grande potencial para substituir ativos sintéticos nessa área.

Então, tem-se um subproduto possível de valorização. Para analisar um segmento de valorização, a pesquisa teve como base a incorporação da lignina Kraft em um produto cosmético e suas vertentes metodológicas. Devido a pandemia do COVID-19, a pesquisa conferiu caráter de revisão de literatura. Com objetivo de embasar pesquisas futuras relacionadas ao tema. Nesse sentido, a revisão buscou conhecer sobre a lignina e sua obtenção e, analisar possíveis ensaios laboratoriais relevantes para a área cosmética e não realizados até o momento com esse insumo proveniente de um resíduo. Justificado pelos benefícios proporcionados pela lignina, além de um viés ecológico. Com isso, tem-se o questionamento, há a possibilidade de um resíduo industrial ser reaproveitado em sua totalidade na área cosmética?

MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo baseia-se em uma revisão de literatura de caráter analítico a nível de compreensão e conhecimento a respeito da lignina Kraft e sua obtenção, sua introdução em um cosmético e posterior análise de métodos conservativos e de coloração, relevantes à respectiva área. Foi realizada uma coleta de dados no período de maio a setembro de 2020 utilizando para pesquisa o *Science Direct* e o *Scientific Eletronic Library Online* (SciELO). Para o estudo foi definido publicações a partir de 2018 até artigos publicados recentemente por ser um assunto relativamente novo, considerando que a busca de reutilização de subprodutos da indústria para produção “mais verde” é um pensamento de tempos atuais. No SciELO, a pesquisa só teve um artigo de retorno o qual não foi utilizado porém, no *Science Direct*, obtiveram-se 710 resultados a partir da pesquisa “*cosmetic kraft lignin*”, dos quais pela ordem cronológica em anos, apresentada pelo *site* de busca, foi possível observar um crescimento a partir de 2015 com pico em 2020. E, delimitando a busca a partir de 2018, obteve-se 299 artigos dos quais 12 foram selecionados com maior afinidade de objetivo do estudo.

Após pesquisa foram tomados os seguintes estágios de leitura exploratória, escolha do material e seleção de dados pertinentes. Para agrupar temas em categorias como obtenção da lignina Kraft, incorporação cosmética, nuances de cor e fotoproteção, foi constatado a falta de análises da lignina Kraft em relação ao *Challenge test* (teste do desafio). Um ensaio realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária para avaliar o sistema conservativo de um produto cosmético. E, a lignina possuindo características que favorecem esse sistema, identificou-se uma compreensão mais profunda da análise para entendimento da mesma. Além de pesquisas *online*, foram utilizados outros recursos metodológicos. Uma

empresa foi contatada para auxílio no detalhamento de processos na recuperação da lignina em uma indústria de papel e celulose e, um artigo base de técnicas utilizadas na empresa para esse processo. Da mesma maneira, buscou-se recursos didáticos para explicação do teste do desafio a partir de um guia da Associação Brasileira de Cosmetologia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como resultados da revisão de literatura, temos as categorias de discussões a seguir para o conhecimento da utilização da lignina em um cosmético.

O processo de obtenção de uma amostra de lignina em pó enfrenta diversos tratamentos e as suas características são atribuídas a isso. Durante sua extração do vegetal existem variáveis como o tipo de vegetal e a forma que a empresa realiza a fabricação do produto, o que gera a diferença de material orgânico da amostra (JORGE, 2018). A partir de uma pesquisa na região dos Campos Gerais, no Paraná, é sabido que a lignina de determinada empresa passa pelo processo Kraft e sua obtenção ocorre a partir de cinco tipos diferentes de licor negro (Euca A, Euca B, Pinho A, Pinho B e Pinho C). O licor passa pelo processo de precipitação para separação da lignina. De acordo com Muguet (2017), nas dependências da referida indústria, o licor negro em primeiro momento passa por um aquecimento a 60°C, e teve ajustado seu pH para 9,0 com uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Após essa acidificação, deixa-se em repouso um tempo e é bombeada para uma prensa de filtro. A torta de lignina obtida da prensa é dissolvida em água, em uma temperatura de 60°C e tem seu pH novamente ajustado com H₂SO₄ em 2,0 (MUGUET, 2017). Depois da segunda acidificação, é lavada com água ácida e antes da sua retirada da prensa, é seca com ar comprimido entre 50 – 60% de secagem, seguindo para um fogão a 60°C para secar até 95% (MUGUET, 2017). Ao final é preciso moer a lignina para obter um pó homogêneo como mostrado pela Figura 1, forma a ser utilizada em um cosmético para o aproveitamento do subproduto.

Figura 1 – Amostra de Lignina Kraft

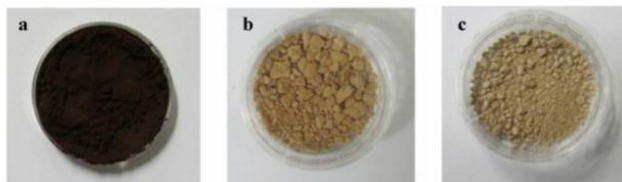


Fonte: Autoria própria (2020).

De acordo com Lee et al. (2019), a amostra de lignina proveniente de um processo e de dois tipos vegetais distintos foi adicionada na sua forma em pó em um uma loção de protetor solar da marca BIOTHERM de FPS 15, para análise de coloração e atividade de absorção UV. Os três tipos de lignina estão ilustrados na Figura 2 para sua análise de cores. Uma amostra de um procedimento Organosolv (OL), um tratamento que busca extrair o enxofre da lignina, e duas amostras extraídas de tipos de vegetais *Miscanthus sacchariflorus* (MWL-M) e *Pinus*

densiflora (MWL-P). Logo, é possível averiguar que dependendo de como essa lignina foi tratada e processada ela obterá tonalidades diferentes. Como é possível observar a lignina obtida pelo processo Kraft tem tom mais claro em relação a lignina OL, cujos processos são distintos.

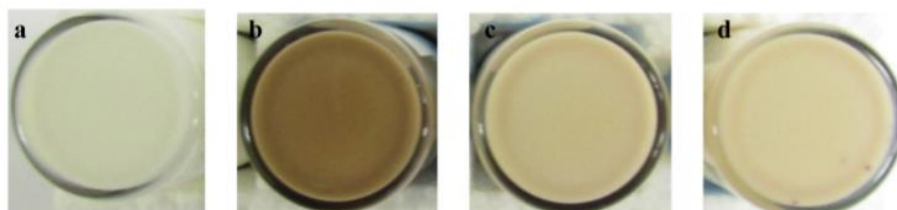
Figura 2 – Cores lignina (a) OL, (b) MWL-M e (c) MWL-P



Fonte: Lee (2019).

A diferença nas tonalidades se dá pelo fato de o tipo (a) ser proveniente de madeira de característica rígida, a (b) lignina retirada de grama e a amostra (c) de uma madeira considerada mais macia. Em sua pesquisa, Lee et al. (2019), analisando os testes do fotoprotetor com cada tipo de amostra foi notado a alta atividade de absorção UV nos três ensaios e que quanto maior a coloração da amostra consequentemente tem-se maior absorção, o que significa um desempenho superior em relação a proteção solar quanto mais intensa for a cor da amostra. Na Figura 3, pode-se averiguar como fica a coloração do protetor solar com adição de lignina.

Figura 3 – Ilustração do protetor solar (a) sem adição de lignina e com 1% de adição de (b) OL, (c) MWL-M e (d) MWL-P



Fonte: Lee (2019).

Após tratamentos, a lignina passa a ter uma coloração em tons de marrom mais presentes, que no seu natural é quase sem cor (FIGUEIREDO et al., 2018). Essa coloração escura pode ser um desafio a ser enfrentado na área cosmética ao ser utilizado o subproduto. Como ilustrado na imagem, um protetor solar com coloração escura seria de difícil aceitação pelo consumidor, por exemplo, de pele clara. De acordo com Lee et al. (2019), a formação da cor da lignina é pouco conhecida, porém é possível afirmar que, por conter grandes quantidades de grupos responsáveis por absorção eletrônica e grupos saturados, quando ligados uns aos outros intensificam a cor do composto.

Mas, frente a necessidade da ausência de cor, pode ser modificada quando submetida à processos químicos de oxidação e radiação, porém ainda com algumas perdas de sua composição e menor absorbância na região de luz visível (PADILHA et al., 2019). Sua perda é referente a degradação do anel aromático benzeno que leva a diminuição de absorção UV (LEE et al., 2019). Seu potencial de pigmentação pode, também, ser contornado empregando-o em outras finalidades

cosméticas, como cor de sombras, bases, até mesmo em protetores solares que possuam tonalidade, o que aliaria sua cor e fotoproteção em um mesmo produto.

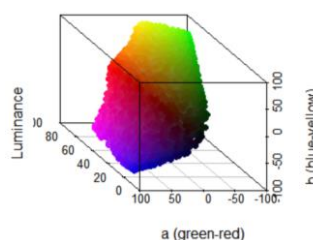
Em função da sua cor, os processos de padronização e sua medição são importantes para estabelecer a concordância de um produto cosmético. Com um objetivo de estabelecer uma padronagem para respectivas quantidades de lignina inseridas em um cosmético, pode ser utilizado o colorímetro para a realização do ensaio. São analisados previamente produtos comercializados para identificar sua coloração para posterior comparação. Em primeiro momento, ocorre o chamado *colour matching* um método útil para a reprodução das cores, a partir da observação direta da amostra de referência e a amostra a ser medida (BEZERRA, 2010). Minimizando erros discrepantes. Posteriormente, ocorre a análise em colorímetro para obtenção de resultados numéricos.

O colorímetro oferece medidas usando o sistema CIELab (ou $L^* a^* b^*$), onde os números próximos a estes representam 0 (branco) < L < 100 (preto), + a direção na cor vermelho, - a cor verde, + b cor amarelo e - b azul. E, a discordância entre o padrão e a amostra é calculado por ΔE , descrito na equação (1) (LEE et al., 2019).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

Na figura 4 é possível observar os parâmetros apresentados pelo sistema CIELab e sua configuração.

Figura 4 – Sistema CIELab



Fonte: Weller (2018).

A partir do experimento de Lee et al. (2019), a lignina representada na Figura 2 acima, apresenta no CIELab os seguintes parâmetros de referência apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Coordenadas de cores lignina

Sample	SCI				SCE			
	L*	A*	B*	ΔE	L*	A*	B*	ΔE
White reference	99.5	- 0.1	- 0.1	0.0	97.3	- 0.1	0.1	0.0
OL	40.6	4.5	4.9	59.4	23.4	8.8	13.3	75.6
MWL-M	70.8	7.0	13.8	32.7	65.1	7.9	16.5	37.0
MWL-P	74.6	6.4	14.1	29.4	68.8	7.2	16.9	33.9

Fonte: Lee (2019).

Outro método de análise de interesse cosmético é o *Challeng test* ou teste do desafio. É aplicado para avaliar a eficácia do sistema de conservantes de um produto. Essa metodologia foi descrita no Guia ABC de microbiologia 3ª edição (2008). De acordo com o Guia ABC, o teste fundamenta-se na contaminação proposital do produto cosmético a partir de determinados microrganismos para assim ser avaliado a eficiência do conservante. São realizados os testes em tempos

pré-definidos e é importante sua execução durante o processo de desenvolvimento de um cosmético até o produto já em fase industrial, assegurando assim a estabilidade das interações dos componentes e sua susceptibilidade à contaminação.

O ensaio tem como ponto de partida quatro tipos de culturas, três bactérias, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, e um fungo, *Candida parapsilosis*. Com uma contaminação inicial de 10^6 – 10^8 unidades formadoras de colônia por grama padronizado pela escala de McFarland. Os intervalos de contagem são pré-definidos em um período de mínimo 28 dias. Nesse intervalo de tempo os microrganismos devem sofrer uma redução de 99,9% em 7 dias, seguido de uma redução contínua até o final de 28 dias em relação as bactérias, e o fungo uma redução de 90,9% em 7 dias e, também, redução até o final do experimento (ABC, 2008). No tempo pré-determinado, retira-se certa quantidade de produto e dilui-se em solução salina para contagem em placas dos microrganismos.

Diante das propriedades definidas pela literatura da lignina (antimicrobiana, antifúngica e antioxidante) seria teoricamente possível manter preservado um sistema cosmético quando inserida como ingrediente do produto em função dos conservantes sintéticos. Mas, ainda faltam estudos que utilizem este tipo de método de análise para um produto com lignina, nenhuma pesquisa foi encontrada. Logo, é uma área a ser explorada no campo da pesquisa cosmetológica.

CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado, a lignina apresenta grande potencial de introdução em diversos segmentos. Com foco na área cosmética, a valorização da mesma devido suas características como antioxidantes, antimicrobianas e proteção UV, podem desenvolver produtos de alto valor, de matéria prima-renovável e, por se tratar de um subproduto da indústria, econômica.

Então, nas pesquisas realizadas foi possível perceber que a lignina, como ingrediente cosmético, ainda não é muito desenvolvida quanto seu potencial, são poucos estudos que abordam a área cosmética, além da proteção solar, e esse subproduto. Os testes propostos na revisão contribuem para um desenvolvimento industrial, visto que o teste do desafio, assim como a padronização de cores estão ligados diretamente a questões do público consumidor. É uma área muito inovadora e relacionada a uma produção mais verde que pode ser estudada e desenvolvida em proporções industriais.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao projeto, ao Departamento de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela utilização das dependências e materiais laboratoriais e à empresa que cedeu a amostra industrial.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE COSMETOLOGIA. **Guia ABC de Microbiologia**. 3. Ed. São Paulo, 2008. 76 p.

BEZERRA, A. L. F. **As cores das fachadas de edificações históricas pintadas a cal**. 2010. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93795> . Acesso em: 18 jun. 2020.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, Helsinque, v. 93, p. 233–269, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642517301421> . Acesso em: 20 mai. 2020.

IBÁ. Indústria Brasileira de Árvores. Disponível em: <https://iba.org/historico-de-desempenho> . Acesso em: 28 mar. 2020.

JORGE, I. E. **Estudo sobre a extração de lignina do licor negro, seu impacto no processo de recuperação e geração de energia e seu potencial uso em novas aplicações**. 2018. Monografia (Especialização em Energias Renováveis) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/15452/1/CT_CEER_IV_2018_06.pdf . Acesso em: 20 mai. 2020.

LEE, S. C.; TRAN, T. M. T.; CHOI, J. W.; WON, K. Lignin for white natural sunscreens. **International journal of biological macromolecules**, Seul, v. 122, p. 549-554, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813018339266> . Acesso em: 15 jun. 2020.

MENG, Y.; LU, J.; CHENG, Y.; LI, Q.; WANG, H. Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. **International Journal of Biological Macromolecules**, Dalian, v. 135, p. 1006–1019, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813019309997?via%3Dihub> . Acesso em: 28 mar. 2020.

MUGUET, Marcelo Coelho dos Santos. The 50th ABTCP International Pulp and Paper Congress: Proceedings of the ABTCP 2017. **Evaluation of Klabin's technical lignins portfolio**, São Paulo, p. 1-6, 2017.

PADILHA, C. E. A.; NOGUEIRA, C. C.; OLIVEIRA FILHO, M. A.; SOUZA, D. F. S.; OLIVEIRA, J. A.; SANTOS, E. S. Valorization of cashew apple bagasse using acetic

acid pretreatment: Production of cellulosic ethanol and lignin for their use as sunscreen ingredients. **Process Biochemistry**, Natal, v. 91, p. 23-33, 2020.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359511319307974> .

Acesso em: 16 jun. 2020.

SILVA, D. A. L.; PAVAN, A. L. R.; OLIVEIRA, J. A.; OMETTO, A. R. Life cycle assessment of offset paper production in Brazil: hotspots and cleaner production alternatives. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 222-233, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652615000347> . Acesso em: 18 jun. 2020.

WELLER, Hannah. **Color Spaces**. 2018. il. color.

ZHANG, H.; LIU, X.; FU, S. e CHEN, Y. High-value utilization of kraft lignin: Color reduction and evaluation as sunscreen ingrediente. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 133, p. 86–92, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813019317465?via%3Dihub> . Acesso em: 28 mar. 2020.