



POR MAURO DONIZETI BERNI,

PESQUISADOR DAS ÁREAS DE MEIO AMBIENTE E ENERGIA DO NÚCLEO INTERDISCIPLINAR DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO (NIPE), DA UNIVERSIDADE DE CAMPINAS (UNICAMP-SP).

✉: MAURO_BERNI@NIPEUNICAMP.ORG.BR

FRACIONAMENTO, USO E APLICAÇÃO DA LIGNINA PROVENIENTE DE RESÍDUOS FLORESTAIS

A celulose encontra-se presente nas mais variadas formas de vida terrestre, desde vegetais superiores a organismos primitivos, como bactérias. Sua quantidade, entretanto, varia significativamente, desde 95% a 99% do algodão e de 80% a 85% da fibra de rami até a faixa de 20% a 25% em vários tipos de bactérias, protozoários e algas marinhas. A madeira constitui a maior fonte de celulose na natureza, com proporções da ordem de 45%, tanto em coníferas como em folhosas [1].

O fracionamento e a extração da celulose existente na madeira são bastante complicados, por sua íntima associação com hemicelulose e lignina, razão pela qual processos como os utilizados na indústria de celulose e papel requerem condições operacionais específicas, necessárias e suficientes para produzir fibras que propiciem a produção de papéis de qualidade.

Apesar da existência e da utilização seculares desse material de propriedades únicas, novas aplicações vêm sendo sucessivamente sugeridas na literatura ao longo das últimas décadas. A obtenção de diferentes combustíveis e/ou produtos a partir da madeira requer em downstream o fracionamento de seus principais componentes: hemicelulose, celulose e lignina. A Tabela 1 ilustra algumas das principais alternativas de fracionamento encontradas na literatura [2] [3].

O fracionamento é considerado eficaz quando o produto tem alta recuperação de hidratos de carbono, concentração de sólidos (açúcares) e digeribilidade da celulose na hidrólise subsequente, baixa demanda de energia, mínima formação de subprodutos, poucos investimentos e reduzidos custos operacionais.

As tecnologias convencionais de fracionamento incluem ácido, alcalino e tratamentos enzimáticos, explosão a vapor e processos com líquidos iônicos, água quente líquida e organossolve.

A tecnologia hidrotérmica, que utiliza água a

Tabela 1. Lignina e principais métodos de separação

Tratamento	Tipos de Lignina	Observações
Extração sem reação	Lignina nativa ou de Brauns	Etanol
	Lignina de madeira moída	Moagem e dioxano-água
Digestão enzimática	Lignina obtida enzimaticamente	Fungos
		Glicosidase
Extração com reação	Lignina organossolve	Solvente orgânico/catalisador
	Lignina acetossolve	Ácido acético/catalisador
	Lignina dioxano	Dioxano/HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	HSCH ₂ CO ₂ H
	Lignina fenólica	Fenol/HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
	Lignina aquassolve	Água quente/enzimas
Hidrogenação	Lignina de hidrogenólise	H ₂
Uso de reagentes inorgânicos	Lignina sulfídica	SO ₃ /HSO ₃
	Álcali de lignina	NaOH
	Tiolignina	Na ₂ S/NaHS
	Lignina Kraft	NaOH/Na ₂ S
Hidrólise de polissacarídeos	Lignina Klanson	H ₂ SO ₄
	Lignina Runkel	H ₃ SO ₄ /HBr
	Lignina de Willstatter	HCl
	Lignina fluorídrica	HF
	Lignina trifluoracética	CF ₃ CO ₂ H
	Lignina cuoxan	NaOH/H ₂ SO ₄ /Cu(NH ₃) ₄ (OH) ₂
Oxidação de polissacarídeos	Lignina Purves	Na ₃ H ₂ IO ₆
Extração por vapor	Lignina por explosão a vapor	Vapor em alta pressão

temperaturas e pressões em torno de ou acima das condições críticas, tem demonstrado excelentes resultados, como um pré-tratamento durante decomposição do complexo lignocelulósico, com um rendimento elevado em comparação a tecnologias convencionais [2].

Ainda envolvendo alta pressão, existe o fracionamento com dióxido de carbono. Basicamente, duas rotas tecnológicas são utilizadas: explosão com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂-E) e sub-hidrólise da água supercrítica com dióxido de carbono (SCWH-CO₂). Na SC-CO₂-E, o pré-tratamento compreende monossacarídeos e poligossacarídeos de pentoses e hexoses, ácidos orgânicos e aminoácidos de interesse comercial para as indústrias de alimentos, produtos químicos e energia.

A SCWH-CO₂ pode ser utilizada quer como uma hidrólise a favorecer a conversão de biomassa através da utilização de CO₂ como ácido catalisador no meio aquoso sub-supercrítico. Seu tempo de conversão, menor em comparação a outros métodos de hidrólise, aumenta o rendimento de monômero e diminui a necessidade para a hidrólise enzimática subsequente [4]. Um resumo da vasta diversidade de rotas tecnológicas de fracionamento e aplicações da celulose e seus derivados pode ser encontrado em várias publicações da literatura especializada [5] [2] [6].

Na fase upstream da cadeia de valor, os métodos que agregam valor à lignina através de tecnologia comercialmente disponível ainda apresentam um alto custo, a dificultar o grau de competitividade e inviabilizar grande parte dos processos. A lignina isolada, no entanto, pode ser empregada como matéria-prima na produção de inúmeros tipos de biocompósitos e polímeros, bem como outros produtos como os fenóis, benzeno, dispersantes, vanilina, agentes emulsificantes, antioxidantes, pesticidas, fertilizantes, carvão vegetal e aditivos para concreto, entre outros [5].

O cenário ora posto indica elevação dos níveis de produção de lignina, pois o consumo atual de biomassa e o prospectivo só tende a aumentar ao longo dos anos, de forma que são pertinentes estudos para que novos métodos e tecnologias sejam criados a fim de viabilizar a lignina tanto de processo industrial quanto de resíduos florestais. ■

Referências bibliográficas

[1] Ramos, L.P., Maximino, M., Carvalho, M.G., Capítulo VII, *Métodos Analíticos Aplicados à Caracterização Química da Celulose*, disponível em http://www.riadicyp.org/images/libros/pdfs/panorama/capitulo_vii.pdf, acessado em agosto 2016.

[2] Lange, H.; Decina, S.; Crestini, C. *Oxidative upgrade of lignin: Recent routes reviewed*. European, European Polymer Journal, 49, 2013, p. 1151–1173.

[3] Komura, R. K., *Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da Biomassa Lignocelulósica*, Guaratinguetá, UNESP, 2015.

[4] Carneiro, T.F., Timko, M., Prado, J.M., Berni, M.D., *Biomass Pretreatment With Carbon Dioxide*, in: S.I. Mussatto (Ed.), *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, Elsevier, 2016, pp. 385–407.

[5] Vishtal, A.; Kraslawski, A. *Challenges in industrial applications of technical lignins*. Biore-source, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

[6] Batista, D. C., Muñiz, G.I.B., Oliveira, J.T.S., 1, Paes, J. P., Nisgoski, S., *Effect of the Brazilian Thermal Modification Process on the Chemical Composition of Eucalyptus grandis Juvenile Wood, PART 1: Cell Wall Polymers and Extractive Contents, Maderas. Ciencia y tecnologia* 18(2): 273 - 284, DOI: 10.4067/S0718-221X2016005000025 ISSN impresa 0717-3644 ISSN online 0718-221X, 2016.



Construindo valor em celulose e papel

As raízes da Kemira estão na indústria de Celulose e Papel.

Trabalhando em parceria com o cliente, investimos continuamente em P&D para criar valor através do aprimoramento da eficiência de nossos processos, produtividade e qualidade do produto final. Nossos produtos e conhecimento técnico em aplicações cobrem todo o processo, do cavaco ao coater.

Vamos trabalhar juntos para agregar valor à celulose e papel.

www.kemira.com.br

kemira
Where water
meets chemistry™