unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ANDRÉ LUIS NUNES DOS SANTOS

Estudo da lignina residual da polpação soda na biorrefinaria do eucalipto para produção de etanol

Guaratinguetá - SP
2021

André Luis Nunes dos Santos

Estudo da lignina residual da polpação soda na biorrefinaria do eucalipto para produção de etanol

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica – Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

Guaratinguetá - SP
2021

Santos, André Luis Nunes dos
S237e Estudo da lignina residual da polpação soda na biorrefinaria do eucalipto para produção de etanol / André Luis Nunes dos Santos – Guaratinguetá, 2021.
60 f : il.
Bibliografia: f. 54-60

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Ventorim

1. Etanol. 2. Energia - Fontes alternativas. 3. Eucalipto. I.Título.

CDU 620.91(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária/CRB-8 3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

ANDRÉ LUIS NUNES DOS SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: MESTRADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. GUSTAVO VENTORIM
Orientador / UNESP/Itapeva
participou por videoconferência

PROF. DR. FABIO MINORU YAMAJI
UFSCAR
participou por videoconferência

PROFA. DRA. CRISTIANE INÁCIO DE CAMPOS
UNESP/Itapeva
participou por videoconferência

Agosto de 2021

DADOS CURRICULARES

ANDRÉ LUIS NUNES DOS SANTOS

NASCIMENTO	25.10.1995 – Itapeva / SP
FILIAÇÃO	Alcídia Ribeiro Nunes dos Santos Paulo César dos Santos
2013/2017	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Madeireira - Nível de Bacharelado. Universidade Estadual Paulista – Câmpus Experimental de Itapeva
2019/2021	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Câmpus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – número do processo 88882.433469/2019-01 (Migrado - SACPAIS).

RESUMO

Com preço crescente dos combustíveis associada ao consequente esgotamento das reservas não renováveis de combustíveis fósseis, são buscadas novas alternativas para suprir a demanda de energia e combustíveis no mundo. Atualmente, a biorrefinaria de eucalipto para produção de etanol vem ganhando espaço, pois se trata de uma alternativa sustentável devido ao uso de madeira de reflorestamento com grande oferta no território brasileiro. Contudo, ainda o custo de produção do etanol é muito elevado, necessitando assim buscar maior eficiência do processo, além de buscar uma destinação de maior valor agregado para os subprodutos desse processo de biorrefinaria de segunda geração. Com isto, este trabalho tem como objetivo estudar a extração da lignina proveniente da polpação soda, visando desenvolver métodos de extração e descontaminação da lignina nas etapas de polpação soda e na hidrólise ácida da polpa celulósica. Foram desenvolvidos dois métodos neste trabalho, onde o primeiro teve como objetivo realizar a extração da lignina da polpação soda, onde realizou a acidificação do licor negro até um pH próximo a 2,0 e precipitação da lignina, formando durante o processo uma "pedra" de lignina. Na segunda etapa realizou-se uma dupla lavagem com água deionizada com extração do sobrenadante para extração dos contaminantes presentes na lignina. Com o método desenvolvido para precipitação da lignina do licor negro foi obtido uma média geral de 14,11g de amostra precipitada, em 100g de cavaco iniciais, com um teor de lignina klason de 86,07%, resultando em uma extração de 44,43% da lignina presente na madeira. Com método desenvolvido para remoção de impurezas obteve-se um resultado de 95% de teor de lignina klason. O teor de lignina Klason presente no resíduo sólido da hidrólise ácida da polpa celulósica foi em torno de 0,2% para as condições estudadas, sendo uma quantidade muito baixa, inviabiliza o trabalho com este resíduo. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os métodos desenvolvidos o para extração de lignina do licor negro proveniente da polpação soda se destaca como um recurso flexível e sustentável, uma vez que foi possível se obter o produto final com 95% de teor de lignina com um processo de curtas etapas e emprego mínimo de reagentes.

PALAVRAS-CHAVE: Lignina. Biorrefinaria. Polpação soda.

ABSTRACT

With the rising price of fuels associated with the consequent depletion of non-renewable fossil fuel reserves, new alternatives are being sought to supply the demand for energy and fuels in the world. Currently, the eucalyptus biorefinery for ethanol production is gaining space, as it is a sustainable alternative due to the use of reforestation wood with a great offer in the Brazilian territory. Still, the cost of producing ethanol is very high, thus needing to seek greater efficiency in the process, in addition to seeking a destination with greater added value for the by-products of this second generation biorefinery process. With this in mind, this work aims to study the extraction of lignin from soda pulping, aiming to develop methods of extraction and decontamination of lignin in the steps of soda pulping and in the acid hydrolysis of cellulose pulp. The lignin production process taking into account a biorefinery plant for ethanol production consisted of a pre-treatment of the chips, followed by a soda pulping for pulp delignification and individualization of the wood fibers and hydrolysis of the pulp obtained, aiming at the treatment of the lignin obtained in the chemical pulping and in the hydrolysis of the pulp. Two methods were developed in this work, where the first aimed to extract the lignin from the soda pulp, where it performed the acidification of the black liquor to a pH close to 2.0 and precipitation of the lignin, forming during the process a "stone" of lignin. In the second method developed, he performed a double wash with deionized water with extraction of the supernatant to extract the contaminants present in the lignin. With the method developed for precipitation of black liquor lignin, a general average of 14.11g of precipitated sample was obtained, in 100g of initial chips, with a klason lignin content of 86.07%, resulting in an extraction of 44.43% of the lignin present in the wood. With a method developed to remove impurities, a result of 95% of klason lignin content was obtained. The content of Klason lignin present in the solid residue from the acid hydrolysis of cellulosic pulp was around 0.2% for the conditions studied, being a very low amount, which makes working with this residue unfeasible. From the results obtained, it can be concluded that the methods developed for the extraction of lignin from black liquor from soda pulping stand out as a flexible and sustainable resource, since it was possible to obtain the final product with 95% content of lignin with a short-step process and minimal use of reagents.

KEYWORDS: Lignin. Biorefinery. Soda pulping,

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Dados do Ibá refrente ao emprego da área de florestas plantadas nos diversos segmentos de mercado. 15
Figura 2: Processo básico de conversão de biomassa em biorrefinarias. 16
Figura 3: Esquema de separação dos principais componentes da biomassa. 18
Figura 4: Processos de pré-tratamento. 21
Figura 5: Representação molecular da unidade repetitiva da celulose (celobiose). 26
Figura 6: Potencial de aproveitamento das hemiceluloses. 27
Figura 7: Ilustração de unidades estruturais (monómeros) constituintes da lignina. 28
Figura 8: Esquema de uma estrutura química da lignina. 29
Figura 9: Integração das plantas químicas 31
Figura 10: Esquema das etapas utilizadas na precipitação da lignina, Kim, Hill e Fricke (1987). 33
Figura 11: Diagrama de blocos do processo LignoBoost 34
Figura 12: Diagrama de blocos do processo LignoForce. 35
Figura 13: Diagrama de blocos do processo SRLP. 36
Figura 14: Lignina precipitada. 40
Figura 15: Fluxograma do processo de precipitação da lignina do licor negro. 41
Figura 16: Sistema de descontaminação da lignina por meio de lavagem da amostra. 42
Figura 17: Sistema de remoção de impurezas da lignina precipitada. 42
Figura 18: Tempos de hidrólise. 43
Figura 19: Resíduo precipitado rico em lignina. 46
Figura 20: Representação ilustrativa do fluxograma das metodologias desenvolvida neste trabalho a esquerda, e a desenvolvida por Kim, Hill e Fricke (1987), a direita. 50
Figura 21: Resíduos sólidos da hidrólise ácida e da polpação. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de materiais lignocelulósicos. 17
Tabela 2: Condições gerais empregadas no pré-tratmento 38
Tabela 3: Condições empregadas na polpação. 39
Tabela 4: Métodos para análise da polpa. 39
Tabela 5: Resultados obtidos no processo de precipitação de lignina. 47
Tabela 6: Resultados obtidos o processo de lavagem da lignina preciptada. 48
Tabela 7: Resultado de lignina klason para processo de descontaminação da lignina. 49
Tabela 8: Resultado de lignina klason para resíduos da hidrólise ácida. 51

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	10
2	**OBJETIVOS**	12
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	13
3.1	BIORREFINARIA	13
3.2	BIOMASSA DE EUCALIPTO	16
3.3	ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL	19
3.3.1	**Pré-tratamento**	19
3.3.2	**Polpação Química**	22
3.3.3	**Hidrólise**	23
3.3.4	**Fermentação**	23
3.3.5	**Destilação**	25
3.4	COMPONENTES DA BIOMASSA E SEUS RESPECTIVOS PRODUTOS	25
3.4.1	**Celulose**	25
3.4.2	**Hemicelulose**	26
3.4.3	**Lignina**	27
4	**MATERIAL E MÉTODOS**	38
4.1	PRÉ-TRATAMENTO	38
4.1.1	**Polpação**	38
4.1.2	**Precipitação da lignina do licor negro**	39
4.1.3	**Remoção de impurezas**	41
4.1.4	**Hidrólise ácida**	43
5	**RESULTADOS E DISCUSSÕES**	45
5.1	POLPAÇÃO	45
5.2	EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA LIGNINA	46
5.2.1	**Lignina proveniente do licor negro**	46
5.2.1.1	Precipitação licor negro	46
5.2.1.2	Lavagem lignina precipitada	48
5.2.2	**Lignina proveniente do resíduo de hidrólise ácida**	51
6	**CONCLUSÕES**	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Atualmente Brasil é o segundo maior produtor de celulose de fibra curta do mundo. As florestas plantadas de eucalipto são as principais fontes de madeira para produção de celulose no Brasil, onde segundo ao IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores) (2017), é também a mais produtiva do mundo.

No Brasil, são produzidos 40 m³ de madeira por hectare no ano, mas existindo locais extremamente favoráveis que chegam a quase 60 m³ de madeira por hectare no ano. O Brasil não possui concorrente entre os cinco maiores produtores de celulose do mundo. Uma vez que na Escandinávia, devido ao inverno rigoroso a produtividade é de 10 m³ de madeira por hectare/ano, já nos Estados Unidos são 12 m³. Devido sua localização geográfica no globo estar basicamente em uma região tropical, o Brasil possui uma grande variabilidade climática, onde uma alternância de sol e chuva que permite colher uma árvore de eucalipto com em média 6 a 7 anos para a produção de celulose.

A madeira como matéria-prima possui diversas finalidades, mas atualmente do ponto de vista econômico sua utilização para a produção de papel e celulose se apresenta como a mais importante aplicação industrial, devido ao mercado superaquecido, ao elevado valor agregado aos produtos e, também, a facilidade de trabalhar com as imperfeições presentes na madeira.

O uso da madeira na área de biorrefinaria vem ganhando espaço, devido ao aumento no preço dos combustíveis associada ao consequente esgotamento das reservas não renováveis de combustíveis fósseis e a ambição da indústria de celulose e papel de ampliar o portfólio para além da produção da commodity impulsionam a busca dos países e empresas por alternativas, estimulando a pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas para ptrodução decombustíveis, tal como o etanol.

A biorrefinaria possui como conceito diversos princípios da química verde sendo muito estudada em todo o mundo, devido a utilização total da biomassa e da energia nela contida além da integração de processos tradicionais de conversão (bioquímicas, químicas e termoquímicas), possibilitando a produção não somente de combustíveis e energia, como também a produção de materiais e compostos químicos.

Sob o contexto da biorrefinaria são produzidos biocombustíveis denominados de segunda geração (2G), isto é, gerados a partir de resíduos, rejeitos ou produtos não comestíveis. Neste cenário grande atenção tem sido dada à celulose, principal polímero natural existente na natureza, onde a madeira tem forte influência para este setor, devido aos produtos florestais não estarem sujeitos a influências sazonais, tendo assim oferta durante o ano todo com elevada

produtividade (FOELKEL, 2016). De acordo com Colodette (2012) a madeira desponta com grande potencial produtivo, verifica-se que 1 hectare de madeira produz 9500L de etanol em comparação a 3400L de milho e 8000L da cana de açúcar.

A lignina é um dos principais componentes presentes na biomassa lignocelulósica que vem tendo grande destaque no mercado, tratando-se do segundo polímero natural mais abundante na natureza, é material um complexo altamente amorfo e heterogêneo de compostos fenólicos substituídos.

Os três principais precussores da lignina são o: siringil, guaiacil, e p-hidroxifenol. Sabe-se que a lignina é responsável pela resistência mecânica dos vegetais, além de proteger os tecidos lignificados contra-ataques de microrganismos.

Muito se tem estudado e investido na extração e uso da lignina proveniente do processo Kraft, devido ao grande mercado de celulose e papel. Mas devido ao emprego do sulfeto no processo Kraft, a lignina extraída deste processo tem como característica a presença do enxofre em sua composição, diminuindo a pureza do produto a ser comercializado.

A lignina soda é livre de enxofre, o que significa que sua composição química está mais perto da lignina natural quando comparada com a lignina proveniente do processo Kraft, com isso, devido ao maior grau de pureza, a lignina obtida a partir deste método é empregada, principalmente, na produção de resinas de fenol, nutrição de animais, dispersantes e na produção de vanilina.

Com um intenso aumento nas buscas por inovações para o uso da madeira, um material renovável e ambientalmente correto, além da grande relevância da biorrefinaria para produção de etanol a partir da celulose presente na madeira, iniciou estudos para um melhor aproveitamento dos subprodutos de uma biorrefinaria com produção de etanol a partir de um processo de polpação soda.

Tomando em conta a necessidade da remoção da lignina presente na polpa para obtenção de uma celulose mais limpa, o presente estudo buscou desenvolvimento de técnicas para extração e separação da lignina residual livre de enxofre extraída durante o processo de produção de etanol na biorrefinaria do eucalipto.

2 OBJETIVOS

Desenvolver um método para extração da lignina residual presente no licor de polpação soda e no estágio de hidrólise ácida da polpa celulósica proveniente da madeira de Eucalyptus urograndis empregada na produção de etanol.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

- Quantificar a lignina retirada do processo de polpação soda;
- Quantificar a lignina retirada do processo de hidrólise ácida;
- Determinar métodos efetivos para extração de lignina em ambos pontos do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIORREFINARIA

Com o objetivo de lidar com uma futura escassez dos combustíveis fósseis (petróleo e carvão), percebe-se cada vez mais nítida à redução da oferta energética mundial, proporcionando consequentemente um aumento no interesse em alternativas para novas fontes de energia, buscando alternativas renováveis que substituam de maneira eficaz os produtos originados do petróleo, em paralelo a intensificação ao uso de energia limpa, consciente e de caráter sustentável (SOUZA, 2011).

A biorrefinaria apesar de ter seu conceito definido de formas distintas por alguns setores, apresenta grande similaridade a uma refinaria de petróleo, realizando a integração de processos de conversão de biomassa, com vistas a produzir combustíveis, energia e produtos químicos a partir de uma matéria-prima renovável (BONDANCIA,2016; MARCONDES,2019).

A biorrefinaria em seu conceito principal vem apontando uma relevância mundial, em virtude da utilização total da biomassa assim como da energia obtida a partir da mesma e, também, pela integração de processos tradicionais de conversão (bioquímicas, químicas e termoquímicas), o que possibilita a produção não somente de combustíveis e energia, mas também de produtos químicos, de outros subprodutos e materiais (MARCONDES, 2019; MAYAKI et. al., 2008; BONDANCIA, 2016).

Além do grande apelo ambiental, uma das oportunidades com a implementação do conceito de biorrefinaria é de diversificar o portfólio de produtos de uma empresa já existente, que por meio de mudanças na mentalidade e no modelo de negócio tradicional adotado por essa, auxilia np desenvolvimento econômico sustentável e inovação das economias rurais, uma vez que inserem uma grande quantidade de bioprodutos no mercado, gerando a partir de resíduos, eletricidade, materiais e combustíveis (MARIANO, 2015; TATONI, 2012).

Biomassa representa qualquer matéria orgânica com conteúdo de energia química que possibilite a sua transformação em energia mecânica, térmica ou elétrica. Sua origem engloba matéria orgânica florestal, agrícola, rejeitos urbanos, industriais ou animais, e seus derivados podem ser obtidos por intermédio das biorrefinarias, a depender tanto da matéria-prima utilizada quanto da tecnologia de processamento para obtenção dos energéticos (NALI, RIBEIRO, HORA, 2016).

A classificação das biorrefinarias se dá basicamente pelo tipo de biomassa utilizada e pela tecnologia empregada, sendo usualmente classificada em 1ª ou 2ª geração (BAÊTA, 2016). As

classificadas como de 1ª geração utilizam como matéria-prima biomassa rica em açúcar ou amido, as quais são comumente empregadas na alimentação humana, gerando um conflito entre o uso dessa biomassa, seja na produção de bioprodutos (em especial combustíveis) ou no seu uso como alimentos (RODRIGUES, 2011). Um exemplo de biorefinaria de 1ª geração seria a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, sorgo, milho, trigo, mandioca e o biodiesel a partir de óleos vegetais (soja, mamona, dendê).

As biorrefinarias de 2ª se caracterizam pelo emprego de biomassa de culturas não alimentares, tal como a biomassa lignocelulósica (ALVIM et al., 2014). Nesse contexto enquadram-se os resíduos de outros processos, rejeitos ou produtos não comestíveis, que minimizam a competição entre alimentos e a produção de compostos de diversas aplicações (RODRIGUES, 2011).

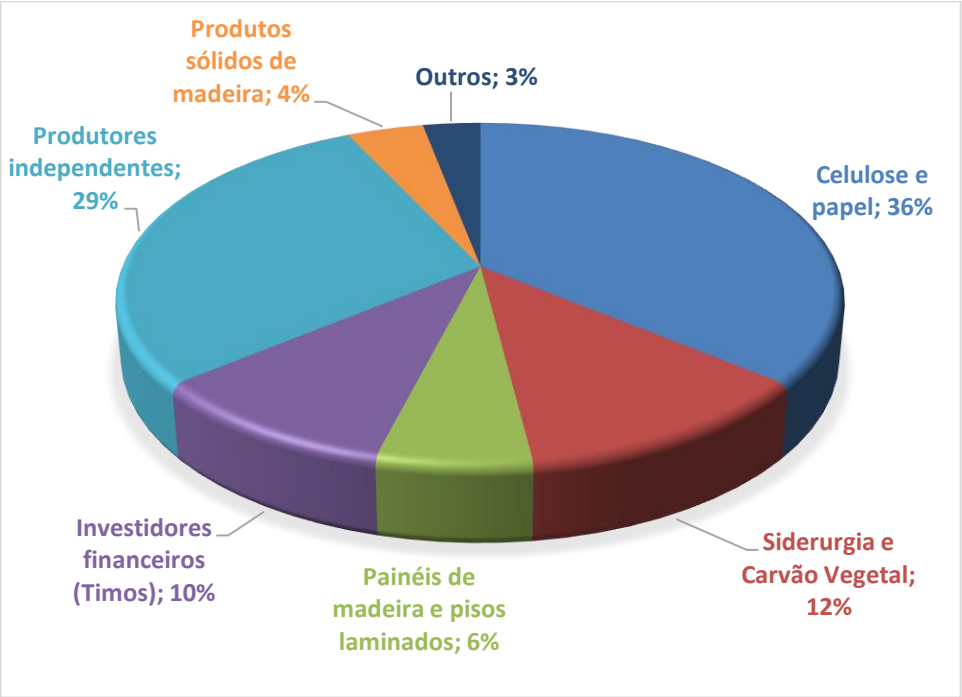
No Brasil a biomassa lignocelulósica tem ganhado muito mercado como matéria-prima para biorefinarias, devido seu extenso emprego em diversas indústrias como a de produção de celulose e papel, a fim de elevar o valor de mercado de alguns sub-produtos gerados. De acordo com Foelkel (2015), destaca-se o interesse na biomassa florestal como matéria-prima para as biorrefinarias no Brasil em função de:

(i) As florestas brasileiras serem certificadas como cultivos sustentáveis, muitas vezes realizados em áreas degradadas, o que significa que competem muito pouco por terras destinadas aos cultivos agrícolas de alimentos; e
(ii) Os produtos florestais não estarem sujeitos a influências sazonais e poderem ser colhidos durante o ano todo com elevada produtividade.

O Brasil possui 7,83 milhões de hectares plantados de eucalipto, pinus e demais espécies para a produção de painéis de madeira, pisos laminados, celulose, papel, produção energética e biomassa. As árvores plantadas são responsáveis por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no País − os demais 9% vêm de florestas naturais legalmente manejadas. Os 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas absorvem 1,7 bilhão de toneladas de CO_2eq[1] da atmosfera.

Segundo dados da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), em 2018, foram produzidos, a partir de energia limpa, 73,0 milhões de giga joules, o que representa 73% do consumo energético do setor. A Figura 1 apresenta a distribuição do uso da madeira em cada seguimento no ano de 2018.

Figura 1: Dados do Ibá referente ao emprego da área de florestas plantadas nos diversos segmentos de mercado.



Fonte: Ibá (2018).

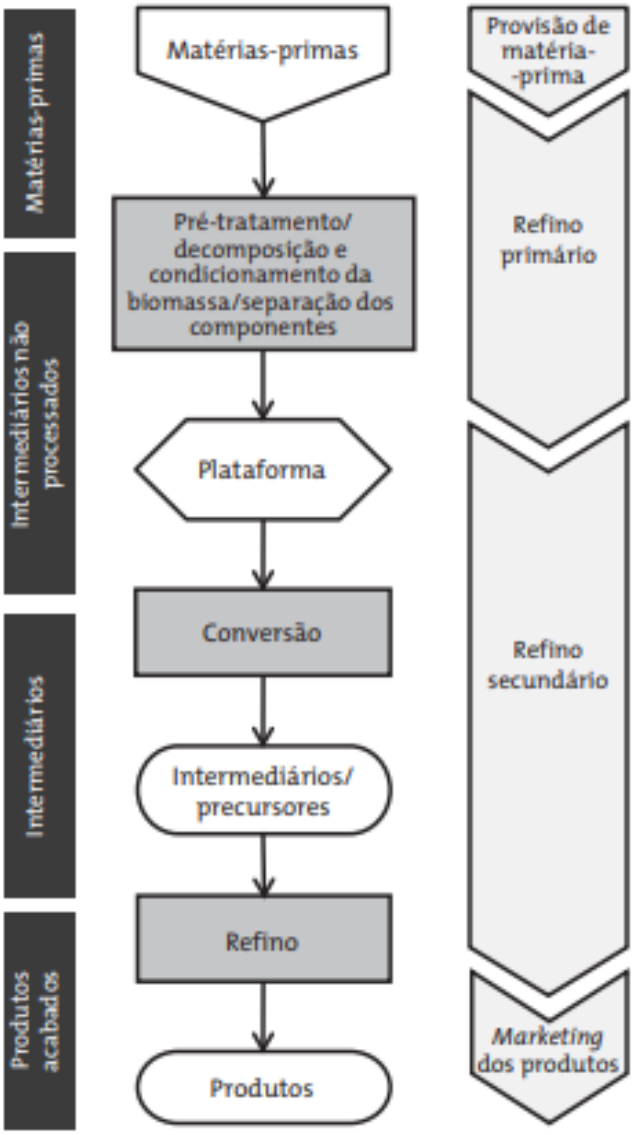
Para biorrefinarias com o emprego de material lignocelulósicos, pode se utilizar diversas rotas para o processamento da biomassa, como na associação entre rotas termoquímicas e bioquímicas na produção de etanol, a rota química para produção de biodiesel e física para briquetagem e peletização. A variedade de processos e suas combinações permitem a expansão do número de produtos que se podem obter a partir dessa mesma matéria-prima (ROCHA, 2009).

A tecnologia empregada em uma biorrefinaria segundo Biorefenery Roadmap (FNR, 2012), consiste basicamente em processos destinados ao tratamento, desagregação dos componentes da biomassa, e em sua subsequente conversão, onde se divide em dois refinos da biomassa até a obtenção do produto ou produtos principais.

O refino primário consiste na separação dos componentes da biomassa em intermediários (celulose, amido, açúcar, óleo vegetal, lignina, biogás, gás de síntese etc.) necessitando (etapa diretamente ligada a origem da biomassa empregada) de um pré-tratamento e condicionamento da biomassa. Já o refino secundário condiz ao processo de conversão e processamento dos elementos intermediários gerados durante o refino primário. A Figura 2 apresenta esquematicamente as etapas descritas.

Figura 2: Processo básico de conversão de biomassa em biorrefinarias.

.



Fonte: FNR (2012).

Os produtos gerados por uma biorrefinaria poderiam ser agrupados em: 1) biocombustíveis sólidos (“coque”, lignina e bagaço), líquidos (etanol, metanol e óleo combustível) e gasosos (gás de síntese, metano e hidrogênio); 2) bioquímicos (carvão ativado, aditivos de combustíveis, fenóis, furfural, óleos, ácido acético, surfactantes e agroquímicos); e ainda, 3) biomateriais (óleos, pigmentos, tintas, vernizes, detergentes, desinfetantes, adesivos, biopolímeros e filmes) (Colodette, 2012; Martins, 2012).

3.2 BIOMASSA DE EUCALIPTO

A produção de etanol no Brasil é totalmente realizada a partir da biorrefinaria de 1ª geração, tendo como matéria-prima principal a cana de açúcar, porém levando em consideração o conflito entre o uso deste modelo de biorrefinaria e o emprego desta matéria-prima para a alimentação, propõe-se a importância da produção de etanol por outras fontes de biomassa, devido também à grande diversidade de matéria-prima presente no país, além agregar valor e propor outro destino a grande quantidade de resíduos gerados principalmente pela indústria madeireira (Machado, Zangirolami e Adriano, 2009).

Os materiais lignocelulósicos são derivados de fontes naturais e renováveis, caracterizam pelo baixo custo, baixas densidades, contudo possuem alta resistência mecânica e alta reatividade química o que lhes permite amplas aplicações. São comumente chamados de "materiais lignocelulósicos" por apresentarem matriz básica de celulose, hemicelulose e lignina.

O teor dos constituintes do material pode variar de acordo com a fonte lignocelulósica, idade da planta, diferentes regiões de uma mesma planta, condições climáticas e do solo e localização geográfica onde foi cultivada (Rowell, Han e Rowell, 2000) e seu respectivo crescimento (BAÊTA, 2016). A Tabela 1 a seguir apresenta os teores de celulose, hemicelulose e lignina de alguns materiais lignocelulósicos.

Tabela 1: Composição química de materiais lignocelulósicos.

Fibra	**Celulose (%)**	**Hemicelulose (%)**	**Lignina (%)**
Algodão	85 - 96	1 – 3	0,7 - 1,6
Arroz	28 - 38	23 – 28	12 - 16
Aveia	31 - 48	27 – 38	16 - 19
Bagaço de cana	32 - 48	27 – 32	19 - 24
Bambu	26 - 43	15 – 26	21 - 31
Madeira (folhosa)	45 - 50	20 – 34	20 - 30
Sisal	43 - 62	21 – 24	7 - 9

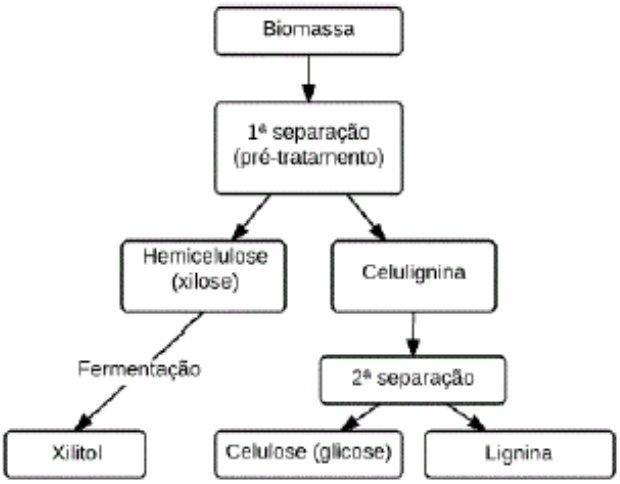
Fonte: Adaptado de Rowell, Han e Rowell (2000) e Collodette e Gomes (2015).

A biomassa lignocelulósica é altamente recalcitrante devido a esta complexa estrutura de lignina e uma matriz de polissacarídeos, cuja função é proteger a celulose de ataques químicos, enzimáticos e de microorganismos. Outros fatores como a cristalinidade também contribuem para recalcitrância da celulose, sendo necessários pré-tratamentos para aumentar a digestibilidade celulósica (Zhao, Zhang e Liu, 2012).

Os componentes da biomassa precisam ser separados antes da sua transformação em produtos químicos. Primeiramente, devem ser separados os frutos, as sementes, as folhagens e a casca, e depois extraídos os óleos essenciais, vegetais e os carboidratos não estruturais. A forma de separação mais utilizada industrialmente é a polpação química, através da qual se obtém a celulose, em indústrias de papel e celulose, para produção de etanol como em biorrefinaria de segunda geração, e a lignina na forma solúvel. Uma parte das hemiceluloses é incorporada na polpa, outra parte é perdida (KOMURA,2015)

Na separação é necessária uma etapa de pré-tratamento, que pode ser feita através de processos químicos, físicos ou biológicos. Os mais adequados são uma pré-hidrólise ou a explosão a vapor, com despolimerização e dissolução quase completa das hemiceluloses, como demonstrado na primeira separação exemplificado na Figura 3, onde pode ser realizada através de diversos métodos, porém as mais utilizadas nas indústrias são hidrólise ácida e hidrólise alcalina. Na segunda etapa pode ser separado ou a celulose, pela dissolução da lignina com álcali, ou a lignina pela hidrólise da celulose com ácidos fortes ou ácidos diluídos a temperaturas elevadas.

Figura 3: Esquema de separação dos principais componentes da biomassa.



Fonte: Adaptado de Gonçalves (2000).

Para o obtenção de etanol a partir de biorrefinaria de segunda geração a partir de compostos lignocelulósicos encontra-se na literatura a necessidade de 4 etapas fundamentais no processo, sendo: O pré-tratamento, que é feito a fim de remover as hemiceluloses da madeira e tornar a fração de celulose susceptível a hidrólise; a hidrólise enzimática, que utiliza enzimas

para realizar a quebra do polissacarídeos; a fermentação, que realiza a fermentação da glicose em etanol; e a destilação para a obtenção do etanol (COHEN, 2010; RABELO, 2011).

Alguns autores observaram, no entanto, que a produção de biocombustíveis celulósicos não é econômica usando tecnologias atuais com enzimas, uma das principais barreiras técnicas para sua produção econômica é o alto custo e a baixa eficiência da sacarificação enzimática de celulose da biomassa, sendo muito difícil conseguir sacarificação de celulose quase completa mesmo em cargas de enzimas elevadas e após um longo período de hidrólise (ZHU; SABO; LUO, 2011). No Brasil, os desafios e as estratégias de desenvolvimento das biorrefinarias passam por gargalos técnico-científicos em produção de matérias-primas, processamento industrial e integração de cadeias produtivas regionalizadas (VAZ JUNIOR, 2011).

3.3 ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIOETANOL

3.3.1 Pré-tratamento

Os materiais lignocelulósicos são grandes fontes de hexoses e pentoses (açúcares contendo seis e cinco carbonos, respectivamente) de elevado potencial na síntese de produtos químicos, dentre eles os biocombustíveis (KARAPAJU et al., 2009). Para que a transformação do material lignocelulósico em biocombustíveis ocorra de maneira eficiente, é necessária uma etapa de pré-tratamento para remoção da hemicelulose e/ou lignina, diminuição do grau de cristalinidade da celulose e consequentemente, um aumento no rendimento de sacarificação, que reflete na etapa subsequente de fermentação (SOUZA, 2011) (RUIZ et al., 2013) (KIM; LEE; KIM, 2015).

Assim, o pré-tratamento da biomassa é necessário para remover e / ou modificar a matriz circundante de lignina e hemiceluloses, ou seja, destrói-se a estrutura celular das plantas quebrando as ligações de lignina, celulose e hemiceluloses, reduzindo associação destes três componentes presentes na parede celular, permitindo a recuperação dos carboidratos na forma monomérica (ROSA; GARCIA 2009; BORGES; TRIERWEILER 2009; ZHENG; PAN; ZHANG, 2009; SOUZA,2011).

Em geral, existem três tipos de pré-tratamentos.

i) físicos: moagem do material bruto;

ii) químicos: utilização de ácidos diluídos (sulfúrico ou clorídrico) ou peróxido de hidrogênio em meio alcalino; e

iii) físico-químicos: explosão a vapor, na qual a biomassa é tratada com alta pressão de vapor saturado, utilizando como catalisador o ácido sulfúrico, sulfatos, dióxido de carbono ou amônia e o tratamento biológico, tais como a enzima de conversão microbiana (BRAGATTO, 2010)

A etapa de pré-tratamento depende do tipo e composição de biomassa e, é a que mais preocupa economicamente, além de que o tipo de pré-tratamento a ser aplicado deve ser escolhido de acordo com o grau de separação entre os componentes que é requerido, assim como do fim proposto após a separação, ou seja, do processo selecionado para realização das etapas de hidrólise e fermentação (DRABER, 2013), uma vez que os demais processos (sacarificação, fermentação e extração de subprodutos) podem ser adaptáveis aos resultados desse processo (KIM; LEE; KIM, 2015) (BAÊTA, 2016).

A Figura 4, apresenta um quadro com o resumo dos processos de pré-tratamento proposto por Hamelinck et al. (2005) apud Rosa e Garcia (2009).

Figura 4: Processos de pré-tratamento.

PROCESSO	DESCRIÇÃO	TEMPO DE REAÇÃO	RENDIMENTO DE XILOSE
Explosão de vapor	A biomassa triturada é tratada com vapor (saturado 160-260) seguido de uma rápida descompressão	1-10 min	45-65%
Termo hidrólise	Utiliza água quente a alta pressão (pressões acima do ponto de saturação) para hidrolisa as hemiceluloses	30 min	88-98%
Hidrólise ácida	Por meio do uso de ácidos sulfúrico, clorídrico ou nítrico, concentrados ou diluídos.	2-10 min	75-90%
Organosolventes	Uma mistura de um solvente orgânico (metanol, bioetanol e acetona por exemplo) com um catalisador ácido (H_2SO_4, HCl) é usada para quebrar as ligações internas da lignina e das hemiceluloses	40-60 min	70-80%
AFEX (*ammonia fiber explosion*)	Exposição à amônia líquida a alta temperatura e pressão por certo tempo, seguida de rápida descompressão	-	50-90%
Polpação	Conversão da madeira em um material "desfribrado" por meio de processos mecânicos, químicos ou combinação de processos.	Variável	Mecânica: 90-95% Kraft: 45-55% Soda: 45-50% Quimiomec.:75-90%

Fonte: Adaptado de Rosa e Garcia (2009).

A maior parte dos pré-tratamentos difere nos tipos de química e mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e químicas da parede celular, que resultam numa acessibilidade melhorada (FERREIRA, 2015). Contudo esta etapa é de suma importância para a viabilidade econômica na produção de etanol a partir da biomassa, por ser a qual apresenta maior custo e tem impacto em praticamente todas as operações posteriores. O pré-tratamento controla os rendimentos de açúcar das hemiceluloses e celulose, possibilita diminuir o tempo necessário para a hidrólise de açúcares anidridos deixados nos sólidos até alguns dias, além de poder afetar as cargas de tratamento de resíduos tais como a quantidade e a qualidade dos sólidos ricos em

lignina que podem ser queimados para produzir calor e eletricidade ou fabricação de outros produtos (MARCONDES,2019)

Segundo Rossi (2012) atualmente os pré-tratamentos químicos têm apresentados resultados mais favoráveis, uma vez que tem como objetivo remover a lignina minimizando a degradação da cadeia celulósica, a qual deve apresentar propriedades adequadas à sua posterior utilização. Já os pré-tratamentos físicos são relativamente ineficientes no aumento da digestebilidade da biomassa e os tratamentos combinados raramente são melhorados quando comparados aos tratamentos simples.

3.3.2 Polpação Química

A polpação química tem por objetivo a remoção de grande quantidade da lignina, a qual age como agente cimentante entre as fibras da madeira, obtendo como resultado fibras celulósicas individualizadas, com elevado rendimento e propriedades adequadas (GOMIDE, 1982). Este processo é realizado através de uso de reagentes apropriados que atuam sobre a lignina em condições específicas de tempo de reação, temperatura e concentração de reagentes. (MAMBRIM FILHO, 1989).

Existem diversos métodos químicos para realizar a remoção da lignina da madeira, como os ácidos, neutros e alcalinos, além de processos à base de solventes orgânicos. Atualmente, a produção de polpa celulósica química utiliza em sua maioria processos alcalinos, tendo como principais o processo soda e o processo Kraft, onde atualmente o processo kraft é muito empregado em indústrias de celulose e papel, utilizado para obtenção de polpa celulósica branqueáveis.

A polpação química pelo processo Kraft utiliza uma solução a quente (170ºC) de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (licor branco), a qual degradam hemicelulose e lignina resultando numa polpa de celulose e licor negro, resíduo rico em lignina, contendo também hemiceluloses e compostos inorgânicos, que normalmente é queimado para recuperação de reagentes, além da geração de energia e vapor (MORGANTE; BONTURI; MIRANDA, 2015).

Apesar de possibilitar alta seletividade de deslignificação, retenção de carboidratos, elevado rendimento no processo e alta qualidade da polpa celulósica, as desvantagens deste processo encontram-se na presença de compostos orgânicos malcheirosos com odores característicos (mercaptanas e sulfetos), principalmente devido ao enxofre empregado no processo, segue no processo junto aos produtos e subprodutos da polpação (D'ALMEIDA, 1988).

O processo soda foi o primeiro método químico de polpação reconhecido com a utilização de uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para deslignificação de cavacos de madeira (KLOCK, 2010), apresentando como desvantagem baixos rendimentos (35% a 65%) e qualidade inferior da polpa celulósica quando destinada a produção de papel, em relação ao processo Kraft, desvantagens as quais poder ser causadas devido ao tempo de deslignificação excessivamente longo, às altas temperaturas e às altas concentrações de soda necessárias para a produção de polpas que possam ser branqueadas.

Contudo este processo seria uma alternativa para substituição do processo Kraft caso se conseguissem melhoras na taxa de deslignificação, rendimento e qualidade da polpa, uma vez que sanaria o problema do odor característico devido ao emprego do enxofre em seu processo, facilitando a trabalhabilidade com subprodutos da polpação, tendo como exemplo a lignina obtida através deste processo, a mesma sendo livre de enxofre pode ser utilizada como aditivos de combustível e polímeros biobaseados (KIM; LEE; KIM, 2015).

3.3.3 Hidrólise

Seguindo o processo de produção de etanol de segunda geração, após a separação da lignina e hemicelulose da madeira, a próxima etapa busca o tratamento da polpa rica em celulose, tendo como objetivo obter, a partir dos polissacarídeos constituintes da biomassa, monossacarídeos, ou seja, açúcares diretamente fermentescíveis, podendo a celulose ser decomposta em glicose por enzimas celulases ou quimicamente por ácidos estando a diferença entre elas apenas no tipo de catalisador utilizado, etapa esta denominada hidrólise (ZHENG; PAN; ZHANG, 2009).

Dentre as reações que ocorrem na hidrólise da celulose há modificação estrutural da molécula (cristalina para amorfa), solubilização da celulose amorfa e maior acesso aos sítios reativos da molécula (SANTOS, 2010).

A hidrólise pode ocorrer com o auxílio de agentes químicos (como o ácido sulfúrico) ou enzimáticos. Normalmente, a escolha pela hidrólise enzimática ocorre pela alta especificidade, o que elimina a ocorrência de furfurais e derivados da lignina, que seriam produzidos na hidrólise ácida da celulose. Justamente pela especificidade das enzimas, a sacarificação pode ser destinada a celulose e/ou a hemicelulose de acordo com o objetivo da pesquisa (SILVA, 2010).

3.3.4 Fermentação

Após a etapa de hidrólise e obtenção dos açúcares devido à quebra das cadeias de glicose, é realizado posteriormente as etapas de fermentação e destilação. O processo de fermentação pode ser representado pela reação química global entre sacarose e água, a qual origina etanol e dióxido de carbono (SOUZA,2011). A reação química segue a baixo.

$$C12H22O11 + H2O \rightarrow 4C2H5OH\ (aq) + 4CO2(g) + energia$$

Na etapa de fermentação, os açúcares podem ser fermentados em etanol com a utilização de microrganismos, que podem ser naturalmente ocorridos ou geneticamente modificados, havendo possibilidade do emprego de leveduras ou fungos unicelulares. (ZHENG; PAN; ZHANG, 2009).

Nas grandes indústrias produtoras de etanol são usadas leveduras de panificação, prensadas e secas ou leveduras selecionadas, com tolerância a altos teores de etanol e com boa velocidade de fermentação, sendo assim, os principais critérios analisados para a escolha da levedura empregada são o alto rendimento e a elevada produtividade, buscando no processo se obter uma rápida conversão de açúcar em álcool, aliado a uma baixa produção de componentes secundários, sendo o microrganismo mais usado neste processo a levedura Saccharomyces cerevisiae (BELLUCO, 2001; CAMILI, 2010; SOUZA, 2011).

As hexoses são convertidas em bioetanol por Saccharomyces cerevisiae e o processo é realizado com alto rendimento, contudo, as cepas selvagens de S. cerevisiae não fermentam pentoses. (KARAPAJU et al., 2009). Porém, o etanol só é formado pelas leveduras a partir de monossacarídeos, sendo necessário decompor o polímero em monômeros de glicose (SOUZA, 2009).

Os fatores que afetam a produção de etanol são: temperatura, concentração de etanol e substrato, pH, oxigênio, viabilidade e contaminação bacteriana que dependendo da concentração podem causar estresse ácido às células ou consumir nutrientes, reduzindo o rendimento (SOUZA, 2009).

A produção industrial de etanol em destilarias ocorre na faixa de 25-35ºC, variando entre as leveduras empregadas no processo, uma vez que a temperatura afeta diretamente as reações bioquímicas da levedura, exercendo influência no crescimento e metabolismo (SOUZA, 2009).

O controle do pH no processo deve ser rigoroso pois afeta a contaminação bacteriana, no crescimento da levedura, além da taxa de fermentação e formação de subprodutos, apresentando valores ótimos de produção entre a faixa de pH de 4 a 5. Com aumento do pH até 7, observa-se

uma diminuição do rendimento em etanol, com aumento da produção de ácido acético (SOUZA, 2009).

De acordo com Lima e Marcondes (2002) o rendimento fermentativo obtido em laboratório (63,33 litros de álcool/100 quilogramas de sacarose) não é atingido nas destilarias industriais, porém representa um máximo ideal. Em unidades tecnicamente bem conduzidas, atinge-se um rendimento de 60 L de álcool por 100 kg de sacarose, alcançando, em alguns casos, 61 litros em destilarias em condições ótimas de funcionamento.

A viabilidade econômica do etanol lignocelulósico está diretamente relacionada com a eficiência da fermentação, isto é, quantos dos açúcares obtidos a partir da biomassa lignocelulósica serão efetivamente transformados em etanol (UNREAN; NHUNG, 2013 apud FARIAS, 2014).

3.3.5 Destilação

A etapa de destilação, é realizada posteriormente a fase de fermentação, uma vez que a ação das leveduras não permite concentração de etanol – em solução aquosa – superior a 10%, assim, é preciso eliminar a água por destilação (ROSA; GARCIA, 2009).

Com isto esta etapa consiste em retirar a mistura hidroalcoólica do fermento e então há uma purificação da mistura. Vapores da substância são condensados, concentrando e purificando a mistura (SOUZA, 2011).

O processo de destilação é realizado em aparelhos indústrias denominados colunas ou torres de destilação. Caracteriza-se por ser continuo e, em linhas gerais, tem três partes básicas constituintes das colunas (coluna propriamente dita, reebulidor e condensador) (LIMA; MARCONDES, 2002).

3.4 COMPONENTES DA BIOMASSA E SEUS RESPECTIVOS PRODUTOS

3.4.1 Celulose

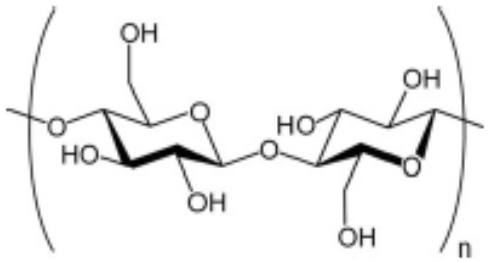
A celulose é um polímero linear, possuindo porções amorfas e cristalinas, formado exclusivamente por moléculas de anidro-glicose unidas por ligações β-(1,4)-glicosídicas (COLODETTE; GOMES, 2015). Duas unidades adjacentes formam uma ligação glicosídica através da eliminação de uma molécula de água, que envolve os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4. Esta estrutura dissacarídica recebe o nome de celobiose. A celobiose é definida

como unidade conformacional mínima da celulose, enquanto a glicose representa tão somente a unidade fundamental das cadeias do homopolímero (ODEGA; PETRI, 2010; ROSA; GARCIA, 2009).

A celulose é a base estrutural das plantas, sendo também encontrada em outros organismos, tais como fungos, algas e bactérias (KLEMM et al., 2005). No ano de 2019 a produção de celulose no Brasil foi estimada na ordem de 19,691 milhões de toneladas (Ibá, 2019). Trata-se de uma substância resistente e insolúvel em água que confere estabilidade a parede celular, a celulose é o polímero de maior quantidade nas fontes vegetais, sendo o principal constituinte químico da madeira, representando de 40 a 45% da matéria seca da maioria das madeiras (PEREIRA et al., 2013).

Ao longo do polímero de celulose, a unidade de repetição é a celobiose, formada por moléculas de glicose que está representada na Figura 5.

Figura 5: Representação molecular da unidade repetitiva da celulose (celobiose).



Fonte: Colodette e Gomide (2015).

Atualmente a celulose possui sua maior na produção para fabricação de papeis, contudo também pode ser empregada na obtenção de fibras naturais como algodão, rayon e tencel.

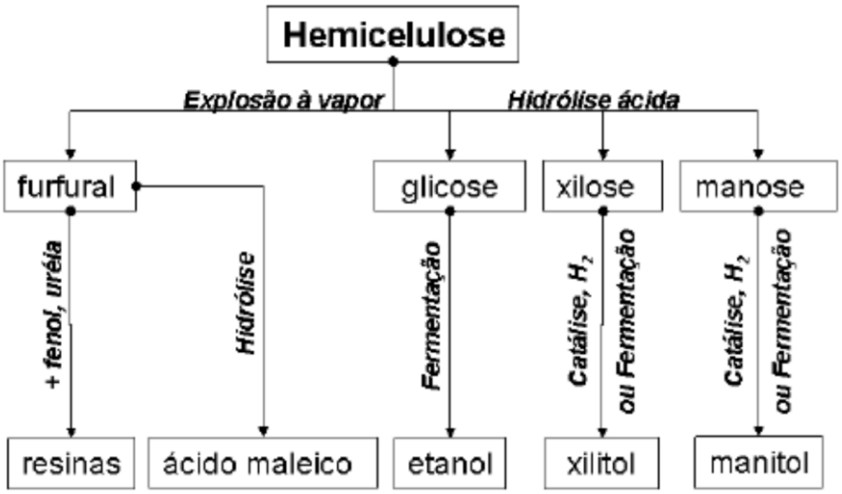
Para sua transformação em insumos químicos é feita uma hidrólise ácida. A glicose obtida dessa hidrólise possibilita a obtenção de uma série de produtos com alto valor agregado, tal como a fermentação da glicose para produção de etanol. De acordo com o tipo de biorrefinaria que se utilize e da matéria-prima utilizada como insumo, é possível obter uma série de combustíveis, compostos químicos e materiais precursores necessários para a produção de tintas, solventes, fibras sintéticas, plásticos entre outros como: etileno, propeno, buteno, propileno, ácidos acrílicos, poliéster.

3.4.2 Hemicelulose

As hemiceluloses representam, em média, 20 a 30% da massa seca da madeira (PEREIRA et al., 2013). As hemiceluloses são heteropolissacarídeos com cadeias menores que as da celulose, porém com muitas ramificações (cadeias laterais). As cadeias hemicelulósicas contêm pelo menos dois tipos de monossacarídeos em sua estrutura primária, que podem corresponder a diferentes tipos de hexoses (glicose, manose e galactose), pentoses (xilose e arabinose) e, em alguns casos, ácidos urônicos.

Devido sua grande quantidade de pentoses, a fração hemicelulósica da madeira pode ser utilizada para produção de uma gama substâncias, como xilitol/arabinol e ácidos itacônico, levulínico e glutâmico, assim como demostrado na Figura 6, a seguir.

Figura 6: Potencial de aproveitamento das hemiceluloses.



Fonte: Adaptado de Cardoso (2009).

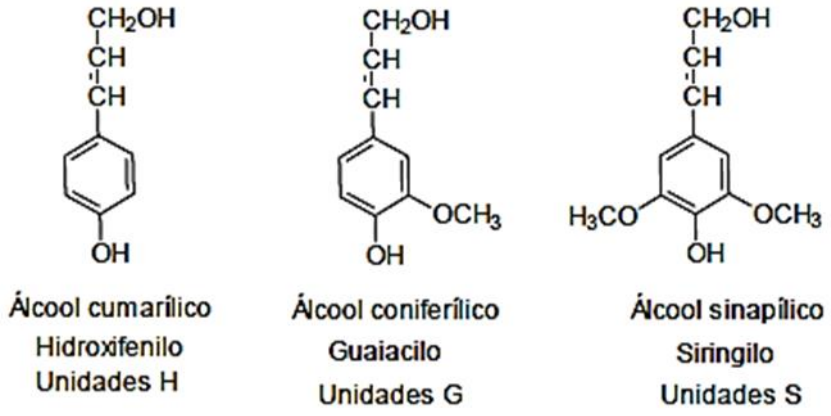
As hemiceluloses são tratadas com uma pré-hidrólise em condições suaves, onde são obtidos açúcares (principalmente pentoses) que podem ser fermentadas, obtendo-se etanol. Se as hemiceluloses forem separadas por explosão a vapor (tratamento com vapor superaquecido e despressurização rápida), obtém-se furfural como produto principal, que forma resinas com fenol ou uréia, ou pode ser hidrolisado para ácido maleico (Gonçalves et al., 2000).

3.4.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa, desordenada e altamente ramificada também presente nas fibras, é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas (madeiras moles) e angiospermas (madeiras duras), representa de 10-30% da biomassa lignocelulósica, é o segundo polímero natural mais abundante. Tem como função conferir resistência mecânica, protegendo a celulose da planta contra-ataques de microrganismos, além de possuir um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos.

A lignina é um complexo altamente amorfo e heterogêneo de compostos fenólicos substituídos, frequentemente compreendendo componentes siringil (álcool Sinapílico), guaiacil (álcool coniferílico), e p-hidroxifenol (álcool cumarílico), estruturas estas apresentadas na Figura 7.

Figura 7: Ilustração de unidades estruturais (monómeros) constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de Gambarato (2010).

Mesmo se tratando de uma substância muito complexa, a estrutura da lignina ainda não é conhecida por completo. A proporção de seus diversos precursores é distinta e varia entre as diferentes espécies de plantas e a razão entre eles tem sido usada para fins taxonômicos (SILVA, 1995). As ligninas de madeiras duras apresentam, em sua composição, além de grupos guaiacil, proporções elevadas de grupos siringil, enquanto em madeiras moles, há quantidades mais elevadas de grupos guaiacil. As ligninas de gramíneas, tais como de bagaço de cana e bambu, apresentam o grupo p-cumaril, além de grupos siringil e guaiacil (FAIX, 1991; FENGEL; WEGENER,1989).

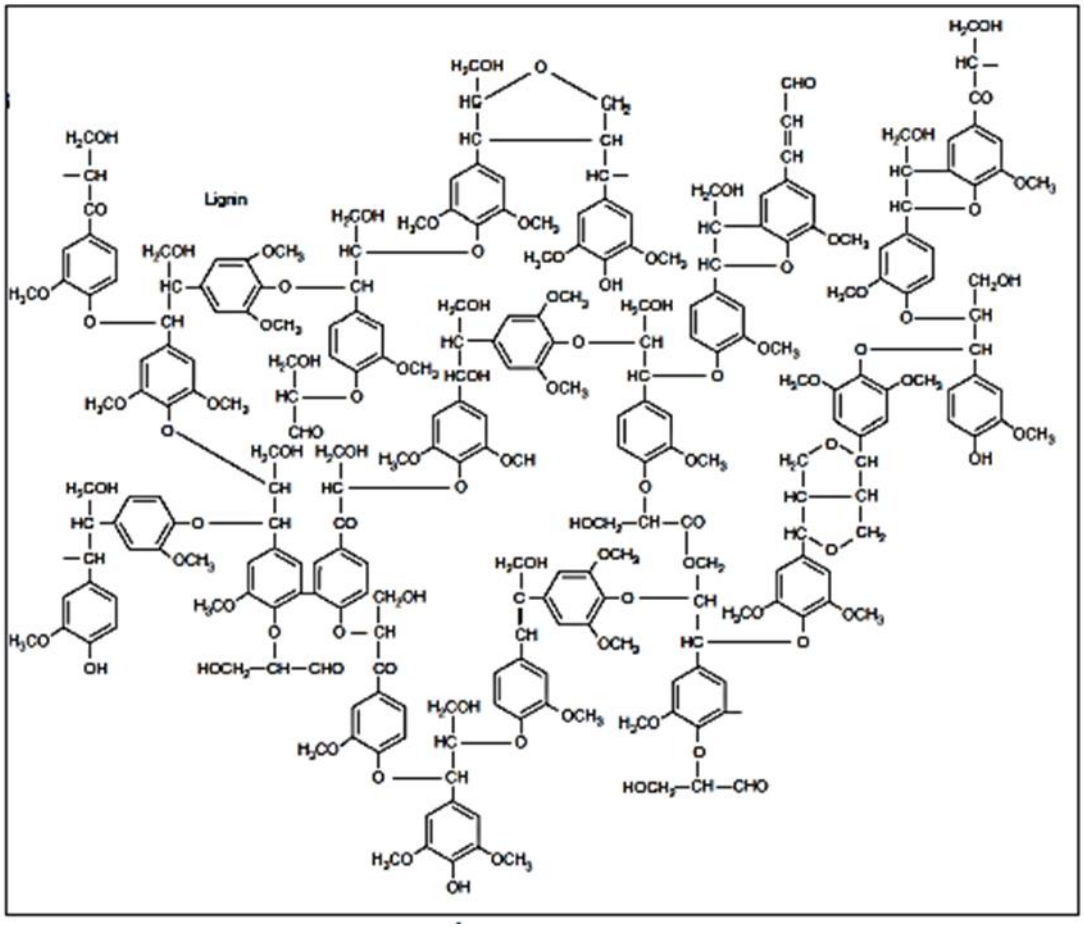
Lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C6C3, ou simplesmente, unidades C9, repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização

desidrogenativa do álcool coniferílico. Lapierre (1993) classificou a lignina em core e não core, com base em sua susceptibilidade relativa à hidrólise.

A lignina não core é formada por compostos fenólicos de baixo peso molecular, os quais desprendem-se da parede celular por intermédio da hidrólise, sendo representada por ácidos p-hidroxicinâmico éster-ligados. Já a Lignina core é constituída de polímeros fenilpropanóides da parede celular, extremamente compactos e de elevada resistência a degradação. Eles são compostos de unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, em proporções diferentes, de acordo com sua origem.

A Figura 8 a seguir exemplifica a estrutura química de uma lignina.

Figura 8: Esquema de uma estrutura química da lignina.



Fonte: Watkings (2014).

Este biopolímero faz parte de um dos maiores estoques de carbono da natureza, sendo uma fonte potencial de importantes insumos para a indústria química, por apresentar um valioso estoque de estruturas químicas aromáticas. Com isso o conhecimento dos componentes da

estrutura química da lignina é de fundamental importância para seu posterior aproveitamento, assim como para a proteção do meio ambiente.

Atualmente as ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto, principalmente, da indústria de polpação em que seu aproveitamento principal é como fonte de energia obtida pela queima, e para da recuperação dos reagentes químicos, que retornam ao cozimento, contudo, parte dela acaba sendo descartada como rejeito (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Partindo da lignina é possível produzir diversos produtos. Atualmente o foco das pesquisas tem se voltado para o uso desse material como fonte de energia.

Em processo de biorrefinaria para produção de etanol, a lignina tem grande parcela de seu emprego na produção de calor pelo processo de combustão realizada para recuperar a energia e/ou calor para reciclagem no sistema. Mesmo que cerca de 40% da lignina seca após a produção de etanol seja empregada para exigência térmica da produção de etanol, os 60% restantes podem ser utilizados como matéria-prima para biogasolina, diesel verde ou para produção de outros produtos (BACOVSKY et al, 2012). Por processos químicos, como hidrodeoxigenação, podem-se obter produtos químicos, como fibra de carbono, adesivos e resinas, e principalmente precursores fenólicos como fenol, vanilol.

A lignina tem sido muito estuda nos termos do conceito de biorrefinaria, devido ao seu potencial para obtenção de novos produtos, agregando um maior valor a algo que antes era apenas queimado e descartado.

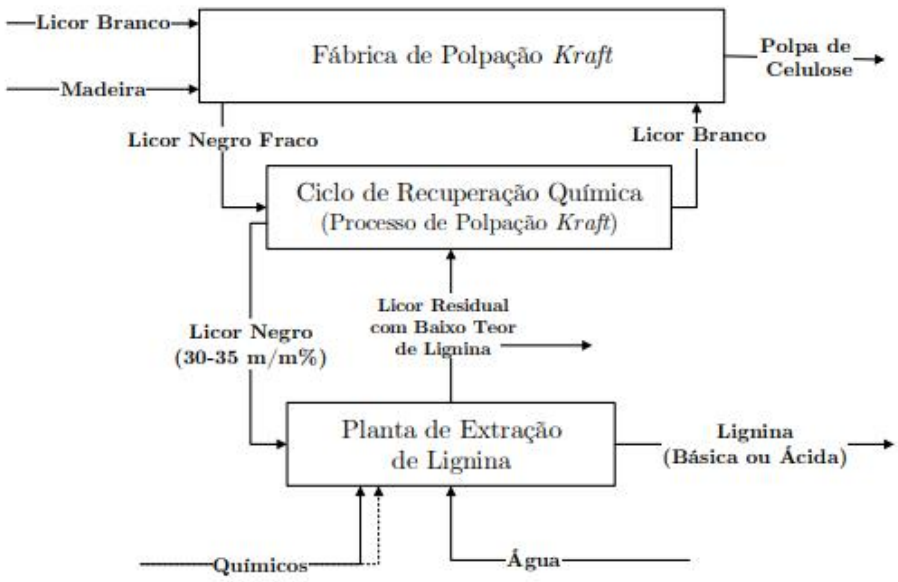
Temos como exemplo o investimento da empresa Suzano em uma planta de extração de lignina em sua fábrica em Limeira-SP, onde apesar da possibilidade de utilização da lignina como combustível no forno de cal, o que reduz a necessidade do emprego de combustíveis fósseis no processo de fabricação de celulose, a extração do produto do licor negro para esse fim não é interessante em termos econômicos, mesmo com a venda da energia excedente, uma vez que pode ser destinada a uso mais nobres, os quais a Suzano vem desenvolvendo estudos, tal como, uso em adesivos, bioplásticos, lignosulfatos (dispersante de concreto e ração animal), e até como antioxidante utilizados em formulações de compostos e artefatos de borracha.

A instalação em Limeira-SP pela Suzano tornou-se a 1ª planta de lignina industrial do mundo, levantando um custo de aproximadamente 70 milhões de reais, onde com o desenvolvimento da tecnologia e tendo alcançado até 700 kg de lignina/dia, viabilizou-se a construção de uma planta em escala industrial cuja partida foi realizada no primeiro semestre de 2019, tendo a capacidade de extrair cerca de 20 mil toneladas/ano (SANTI, 2016).

Com maiores investimentos na extração de lignina de processos de biorrefinarias e produção de celulose, maiores são as possibilidades de emprego para a lignina, tendo como perspectiva que, a médio prazo seja possível obter vanilina, resinas fenólicas, dispersantes, ácidos aromáticos e fibras de carbono para a utilização, principalmente, no setor automobilístico. Um dos principais usos já comprovados para a lignina ocorreu mediante a obtenção de aglutinantes para a substituição de parte da resina ureia-formaldeído na fabricação de painéis de madeira, fruto de uma parceria entre Suzano e Duratex (NALI; RIBEIRA; HORA, 2016).

Poucos são os estudos existentes na literatura sobre a extração da lignina, mas os estudos tem grande foco na extração a partir do licor negro antes da etapa de queima na caldeira, onde a grande parcela de autores (DURRUTY, 2014; KIHLMAN, 2014; ZHU; THELIANDER, 2015) ressaltam que a integração do processo deve ocorrer no ciclo de recuperação química do processo de polpação. Essa condição é justificada pelo fato de que o licor ideal, para a maioria dos processos de remoção de lignina, deve apresentar uma porcentagem de sólidos totais entre 30 % e 40 %. Essa condição de sólidos totais é geralmente obtida entre o 3° e o 2° efeito dos evapores, ou seja, no ciclo de evaporação. A integração entre os processos pode ser melhor observada no fluxograma apresentado na Figura 9.

Figura 9: Integração das plantas químicas



Fonte: Adaptado de Kihlman (2014).

Assim como observado por Cruz (2019) uma vez que ocorra a incorporação de um processo novo de forma integrada à um processo já existente, e em funcionamento, deve ser estudada as causas e efeitos deste novo processo no sistema, antes da sua efetiva implementação. A partir disto, Tomani et al. (2011) afirmaram que a integração do processo de extração da lignina na indústria Kraft afeta não só o balanço energético, mas o balanço de massa e de água, que são fundamentais no processo.

Para a obtenção de ligninas, os processos existentes são: extração, isolamento como resíduo e isolamento como derivado, sendo que a integração da corrente de lignina nos processos de biorrefinaria, para obtenção de produtos de alto valor agregado, exige a determinação da melhor relação custo-eficiência nos métodos de separação da lignina (LORA; VENTURI, 2012).

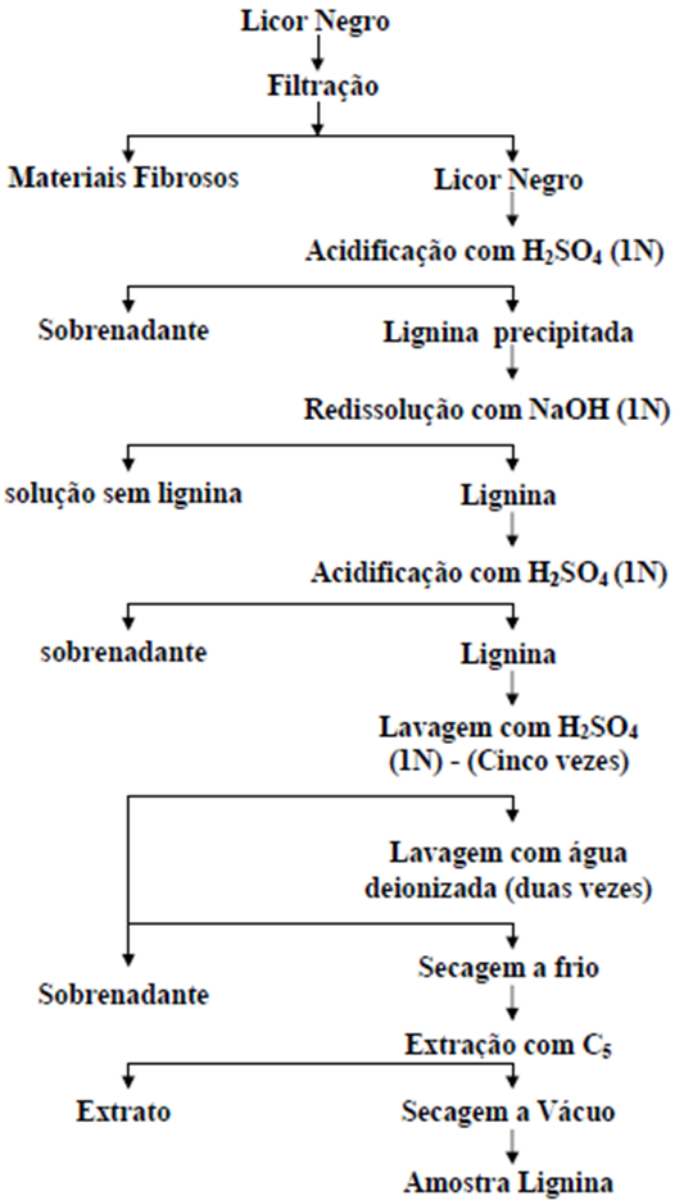
Em termos de lignina como derivado do processo de polpação (licor negro), sua recuperação pode ser realizada pela precipitação ácida, ou pela ultrafiltração, onde o primeiro é considerado apropriado para a extração a partir do licor proveniente de indústrias que utilizam o processo kraft de polpação (LOUTFI; BLACKWELL, 1901 apud BONFATTI JUNIOR; LOPES; LENGOWSKI, 2017). O processo de precipitação ácida é baseado no fato de que a solubilidade da lignina diminui com a diminuição do pH, a partir da protonização dos grupos fenólicos da molécula de lignina (JUNIOR; LOPES; LENGOWSKI, 2017).

Inicialmente a precipitação é realizada em dois processos de acidificação. Onde no primeiro passo, o licor negro é acidificado com dióxido de carbono; no qual 75% da lignina é precipitado como um sal de sódio. Já no segundo passo, a lignina é suspensa em água e purificada com a adição de ácido sulfúrico. Posteriormente a estes dois processos, é realizado uma filtração para separar a lignina (KOMURA, 2015).

Visto que parte da lignina total (cerca de 30%) ainda se encontra em solução, o filtrado é considerado um licor negro com baixo teor de lignina, podendo retornar para a planta de evaporação para a etapa de recuperação de reagentes, devido à grande quantidade dos compostos inorgânicos no filtrado, os quais essenciais para o balanço do processo (KOUISNI et al., 2014).

Kim, Hill e Fricke (1987) em seus estudos sobre “Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor” propuseram uma metodologia para separação da lignina insolúvel do licor negro da polpação kraft, o qual é composto por etapas de acidificação intercaladas com redissolução da lignina. O método proposto por Kim, Hill e Fricke (1987) está melhor exemplificado na Figura 10, a seguir.

Figura 10: Esquema das etapas utilizadas na precipitação da lignina, Kim, Hill e Fricke (1987).



Fonte: Adaptado de Cardoso et. al. (2000).

Terminadas todas as etapas apresentadas na Figura 10, a concentração da lignina no licor negro é determinada dividindo-se a massa da lignina precipitada pela massa da amostra de licor negro seco utilizado na etapa de precipitação.

O método de extração de lignina por meio de precipitação ácida é a técnica mais empregada no mercado, a qual mesmo tendo pouco estudo aprofundado possui atualmente algumas tecnologias já desenvolvidas, utilizando a mesma premissa e ainda assim sejam diferentes entre si. Consequentemente, cada uma apresenta suas particularidades no processamento do licor negro para recuperar a lignina. Existem três principais tecnologias,

sendo elas integradas principalmente em plantas de polpação kraft, sendo elas: LignoBoost; LignoForce e SRLP (TOMANI et al., 2011).

- LignoBoost

O processo do LignoBoost tem por finalidade a extração da lignina presente no licor negro a partir de dois principais etapas de precipitação da lignina. Este processo pode ser divido em quatro principais etapas, as quais são: Precipitação; filtração; ressuspenção e lavagem.

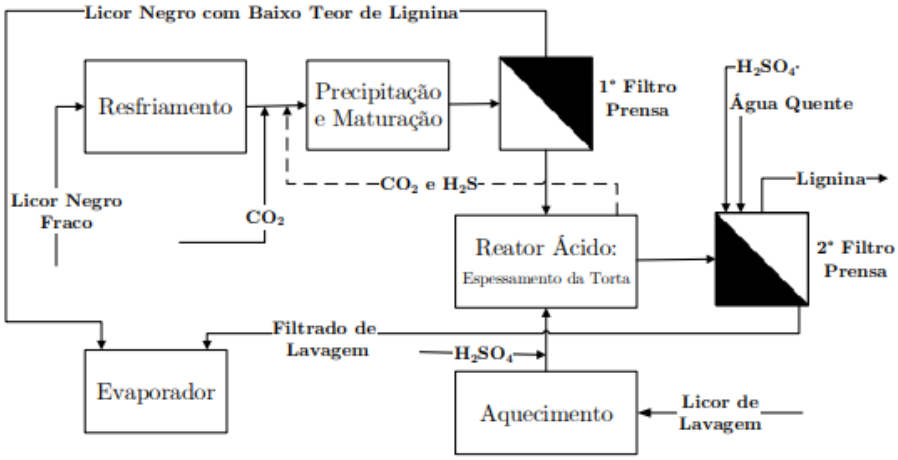
Na etapa de precipitação o uma corrente de licor negro é retirada da corrente do evaporador quando o mesmo atinge a concentração de 30 ~ 40 % de sólidos secos totais, a uma 70 °C, com um leve resfriamento da mistura, o pH reduzido à 9,0 ~ 10, por meio da adição de CO_2, em seguida direcionado ao tanque de precipitação e maturação (TOMANI, 2010). No tanque de maturação, cerca de 70 % da lignina são precipitados uma vez que ocorre a redução do pH para 9,0 ~ 10 com a adição de CO_2 (TOMANI et al., 2011; CRUZ, 2019).

A partir da precipitação a mistura passa pelo processo de filtração a qual ocorre em um filtro tipo prensa. O filtrado obtido no processo é armazenado e posteriormente reenviado para evaporação, buscando evitar uma diminuição na concentração de lignina devido a diluição.

A lignina obtida no primeiro processo de filtração então é encaminhada para um processo de ressuspenção na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) até o pH 2 – 3, onde uma quantidade maior de lignina é precipitada e é continuamente agitada no tanque de ressuspenção.

Para finalização do processo a mistura é encaminhada para uma segunda etapa de filtração, realizada em um filtro tipo prensa utilizando o método de lavagem por deslocamento, com o uso de uma mistura de água e H_2SO_4 como líquido de lavagem.

Figura 11: Diagrama de blocos do processo LignoBoost



Fonte: Adaptado de Kihlman (2014 *apud* CRUZ, 2019).

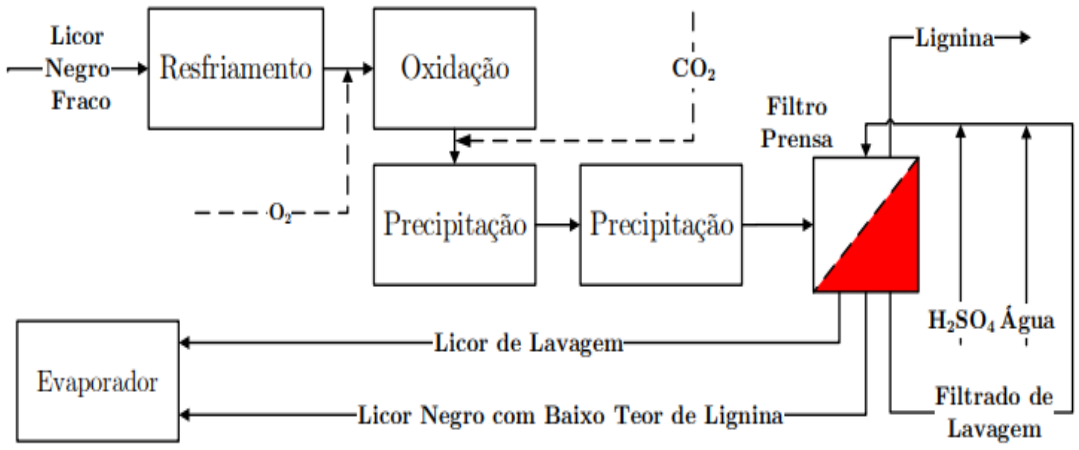
- LignoForce

O processo de extração LignoForce foi desenvolvido com objetivo de melhorar os processos de obtenção de lignina tradicionais, os quais continham alguns problemas principalmente nos processos de filtração, onde mesmo com a extração e acidificação do licor negro, apresentavam baixa qualidade na lignina obtida (KOUISNI et al., 2012). Com isso, este processo utiliza o oxigênio (O_2), antes da etapa de acidificação, buscando executar a oxidação do licor negro, consequentemente reduzir o pH da mistura, uma vez que realiza a oxidação dos compostos alcalinos, facilitando a etapa de filtração, pois a lignina apresenta uma estrutura menos esférica em baixo álcali residual (CRUZ, 2019).

Reduzindo a taxa de alcalinidade residual, consequentemente se reduz o pH, facilitando a acidificação da mistura, com isso diminui a carga de aplicação de CO_2 para se obter o pH na faixa de 9,5 a 10,0 e a uma faixa de temperatura entre 70 °C - 75 °C no processo de precipitação da lignina.

Após a etapa de precipitação é realizado a etapa de filtração da mistura obtida, realizada seguindo a mesma metodologia da segunda filtração do LignoBoost, empregando no processo um filtro prensa, onde um licor de lavagem (mistura de água e H_2SO_4) é utilizado para garantir o pH ácido durante toda a filtração. A Figura 12 apresenta uma visão esquemática do processo LignoForce em um digrama de processos.

Figura 12: Diagrama de blocos do processo LignoForce.



Fonte: Adaptado de Kihlman (2014 *apud* CRUZ, 2019).

- SLRP

O processo Sequential Liquid-Lignin Recovery and Purification (SLRP) realiza a

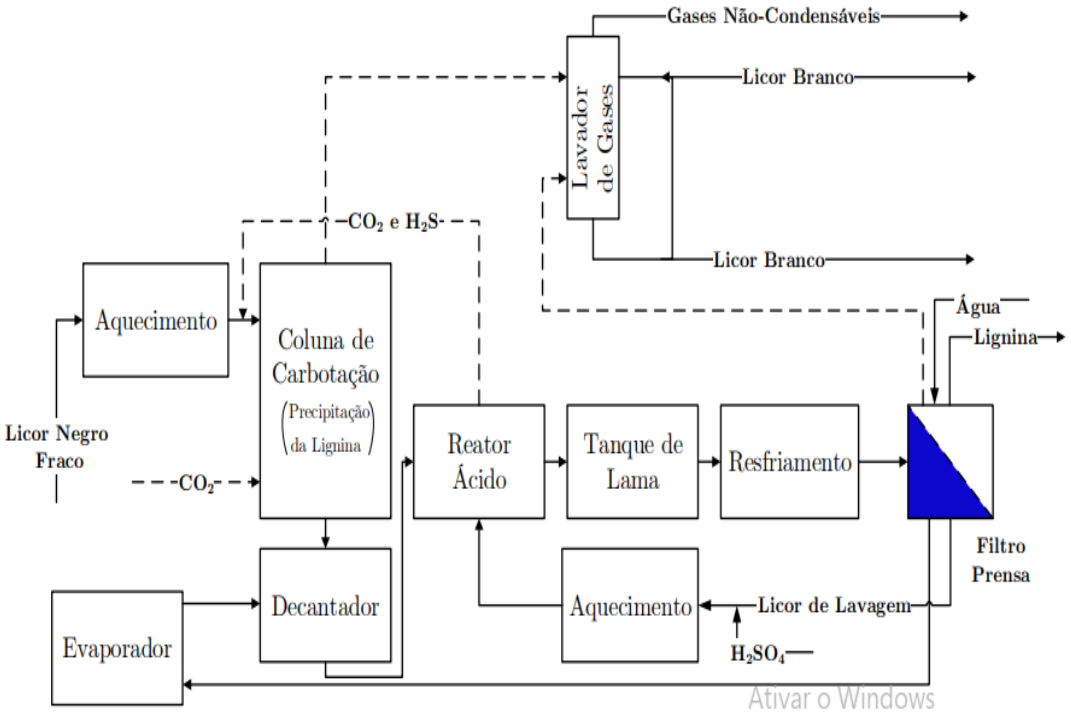
precipitação da lignina do licor negro como uma fase líquida que se separa por gravidade, diferentemente dos outros processos apresentados anteriormente, os quais precipitam a lignina como em sua forma sólidas que precisam ser filtradas da mistura obtida, por isso deu-se o nome do processo, o qual traduzido ao português de "Recuperação e Purificação Sequencial de Lignina Líquida-RPSLL" (LAKE; BLACKBOURN, 2014).

Neste processo a lignina é precipitada do licor negro, conduzindo primeiramente os gases de combustão em uma direção de contrafluxo em relação ao licor negro através de duas colunas, assim que o licor negro é acidificado e aquecido a uma temperatura de mais de 75°C. Após o resfriamento do licor negro é evaporado, obtendo-se a lignina coagulada a qual é fácil de filtrar.

No processo SLRP, o licor negro é primeiramente aquecido a 100-150°C e pressurizado a 50-200PSI, sem oxidação para remoção de odores. O pH do licor é reduzido de 12-14 para 9-10 pela introdução do licor pressurizado em uma coluna de absorção e tratamento contendo atualmente com CO_2. Como resultado, obtém-se duas fases fluidas em massa: uma fase rica em lignina pesada e uma fase com menor teor de lignina, formadas a temperatura e pressão elevadas.

A Figura 13 exemplifica a primeira etapa de precipitação da lignina até a separação da fase mais densa do sobrenadante (licor negro com baixo teor de lignina) por decantação, antes de ser enviada para o reator ácido.

Figura 13: Diagrama de blocos do processo SRLP.



Fonte: Adaptado de Kihlman (2014 *apud* CRUZ, 2019).

A lignina extraída do processo possui contaminantes, tal como enxofre (principalmente se o processo de polpação utilizado for kraft), sódio, potássio, hemiceluloses, entre outras substâncias. Por essa razão, quanto mais sofisticado for o uso desejado para essa lignina, melhor deve ser o processo de purificação. Sendo assim encontrar um processo de extração e purificação que torne possível a obtenção da lignina com elevado grau de pureza o qual possibilite a ela ser matéria-prima para produtos nobres e valiosos, como a fibra de carbono é uma das maiores dificuldades quando se trabalha com a lignina (FOELKEL, 2015).

A vista disto, a lignina é classificada conforme seu grau de pureza, que influencia diretamente em seu valor de mercado. O uso da lignina para a fabricação de químicos é limitado, devido presença substâncias, como sais, açúcares, partículas, voláteis, os quais contaminam o produto, sendo necessário a obtenção de ligninas mais puras, de melhor qualidade possibilitando o uso em produtos de maior valor agregado (NALI; RIBEIRA; HORA, 2016).

As ligninas com baixo grau de pureza, que contêm compostos de enxofre em sua estrutura, dominam o mercado. Mas mesmo com um baixo grau de pureza são normalmente, comercializadas pelo dobro do valor da tonelada da celulose (NALI; RIBEIRA; HORA, 2016).

De acordo com Bacovsky et al (2012), devido à sua alta capacidade de reatividade e ligação, a lignina pode ser amplamente utilizada em mistura com outros materiais para melhorar as suas propriedades, tal como mistura com polímeros para melhora de resistência mecânica; adição em resinas para reformulação de adesivos; uso em embalagens de alimentos e em aplicações médicas, uma vez que a lignina reduz a permeabilidade em relação aos gases (dióxido de carbono, oxigênio) e água e leva a uma menor taxa de degradação e inflamabilidade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para este estudo foram utilizados cavacos de madeira obtidos a partir de híbridos de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla*, popularmente conhecido como Eucalyptus urograndis, com 7 anos de idade provenientes de uma empresa do ramo de celulose da região de Itapeva. Os cavacos foram caracterizados com relação ao teor de lignina através da análise de lignina Klason.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO

Para essa etapa utilizou-se um digestor rotativo laboratorial com quatro reatores individuais de capacidade de 1,5 litros cada, aquecido eletricamente e dotado de termômetro e manômetro, água e ácido sulfúrico. Foram utilizados 100g de cavacos absolutamente secos (a.s.). A Tabela 2 apresenta as condições empregados no pré-tratamento.

Tabela 2 - Condições gerais empregadas no pré-tratmento

Variável	**Condição**
Relação licor:madeira (m/m)	6:1
Temperatura (ºC)	160
Tempo até a temperatura (min)	90
Tempo de retenção (min)	30

Fonte: Autor.

4.1.1 Polpação

Para a obtenção da polpa química, foi realizada a polpação Soda em 04 repetições. Os cozimentos foram realizados em digestor rotativo laboratorial. Os cavacos foram inseridos nas cápsulas junto com o licor de cozimento e a água. As condições dos cozimentos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições empregadas na polpação.

Variável	Condição
Álcali ativo (% como NaOH)	23
Relação licor:madeira	4:1
Temperatura (°C)	165
Tempo até temperatura (min)	60
Tempo de cozimento (min)	90

Fonte: Autor.

Após o término dos cozimentos, coletou-se o licor negro concentrado para posterior análises e tratamento da lignina. Após a coleta de uma quantidade substancial de aproximadamente 800ml do licor negro, retirou-se a polpa celulósica das cápsulas do reator e lavada com água à temperatura ambiente. Realizou-se apenas a extração do licor concentrado diretamente da polpa antes da lavagem da mesma, a fim de retirar licor com maior teor de lignina possível.

A individualização das fibras foi realizada em liquidificador laboratorial. Para o processo de depuração da polpa celulósica, utilizou-se um depurador laboratorial dotado de placa com fendas de 0,2 mm. Após esse processo, a polpa foi desaguada em centrífuga até uma consistência de aproximadamente 30% e, em seguida, armazenada em sacos plásticos de polietileno. Os cozimentos foram analisados de acordo com os parâmetros da TAPPI, descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Métodos para análise da polpa.

Parâmetro utilizado	Norma
Confecção de folhas	TAPPI 205 sp - 95
Número kappa	TAPPI 236 om - 99
Viscosidade	TAPPI 230 om - 99

Fonte: Autor.

4.1.2 Precipitação da lignina do licor negro

Adicionou-se ácido sulfúrico 49 g/L ao licor negro proveniente da polpação até a amostra atingir aproximadamente um pH = 2,0. Após a adequação do pH manteve-se a amostra em repouso por volta de 24 horas em temperatura ambiente para precipitação da lignina presente

no licor. Após este período de repouso a amostra foi levada a uma chapa de aquecimento com agitação periódica para evaporação da parte líquida até a coagulação da lignina, a qual fora levada para secagem na estufa. A secagem do material foi realizada apenas para melhor estudo do material obtido, tal como massa de matéria seca e também para análise de lignina klason, uma vez que o método de secagem não é interessante na indústria devido ao alto custo. Após a secagem foi realizada a moagem dessa amostra com auxílio de um almofariz para aumentar a superfície de contato, e destinada aos demais tratamentos. A Figura 14 apresenta as formas obtidas da lignina precipitada.

Calculou-se também o teor de lignina insolúvel pela Equação 1.

$$LI = \left(\frac{mC_{AS} - mC_0}{m_{AS0}}\right) x\ 100 \qquad \text{Equação 1}$$

Onde:

- LI : teor de lignina insolúvel na amostra, em base seca, expresso em g/kg de sólidos secos;

- mC_0 (g) é a massa do cadinho vazio(g);

- mC_{AS} é a massa do cadinho com lignina insolúvel seca (g);

- m_{AS0} é a massa inicial da amostra seca (g).

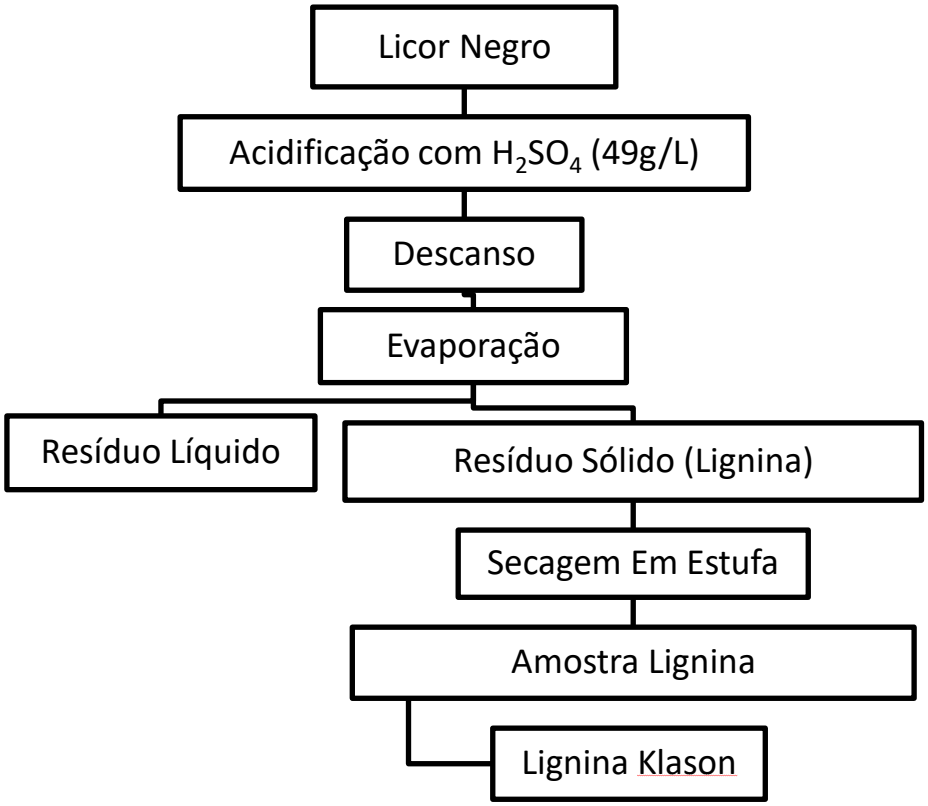
Figura 14: Lignina precipitada.



Fonte: Autor.

A Figura 15 apresenta um fluxograma de cada etapa a qual já foi descrita acima do processo de precipitação da lignina contida no licor negro.

Figura 15: Fluxograma do processo de precipitação da lignina do licor negro.



Fonte: Autor.

4.1.3 Remoção de impurezas

Pesou-se aproximadamente 1g da amostra seca de licor negro, onde adicionou-se a 150 mL de água deionizada, agitou-se com auxílio de bastão de vidro em seguida deixou-se a mistura em repouso por 10 minutos. Após o tempo de repouso retirou-se o máximo de água possível, juntamente com material suspenso (contaminantes) sem perder o material decantado (lignina). Repetiu-se o experimento por uma segunda vez e em seguida a amostra foi levada a estufa a 105°C para secagem até o peso constante para determinação da massa do material decantado, a lignina.

O processo foi analisado por diferença de massa para quantificar a retirada de impurezas e realizou-se também análise de lignina klason do material obtido após a secagem na estufa.

A Figura 16 ilustra o sistema de lavagem da amostra, exemplificando os contaminantes em suspensão e a lignina decantada.

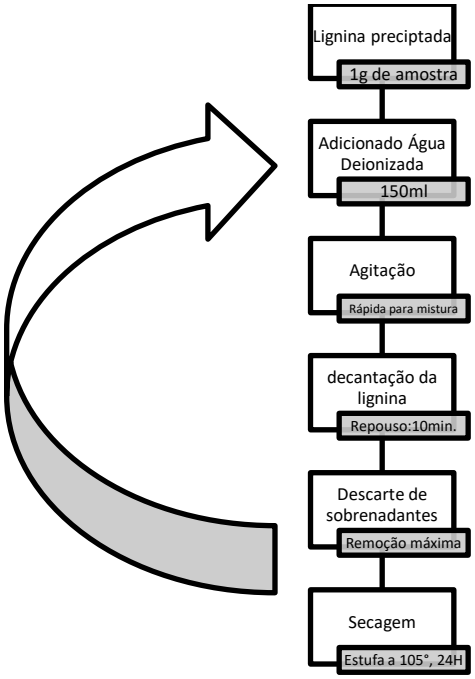
Figura 16: Sistema de descontaminação da lignina por meio de lavagem da amostra.



Fonte: Autor.

Para melhor visualização e entendimento do processo a Figura 17, apresenta um fluxograma de cada etapa a qual já foi descrita acima do processo de remoção de impurezas da lignina.

Figura 17: Sistema de remoção de impurezas da lignina precipitada.



Fonte: Autor.

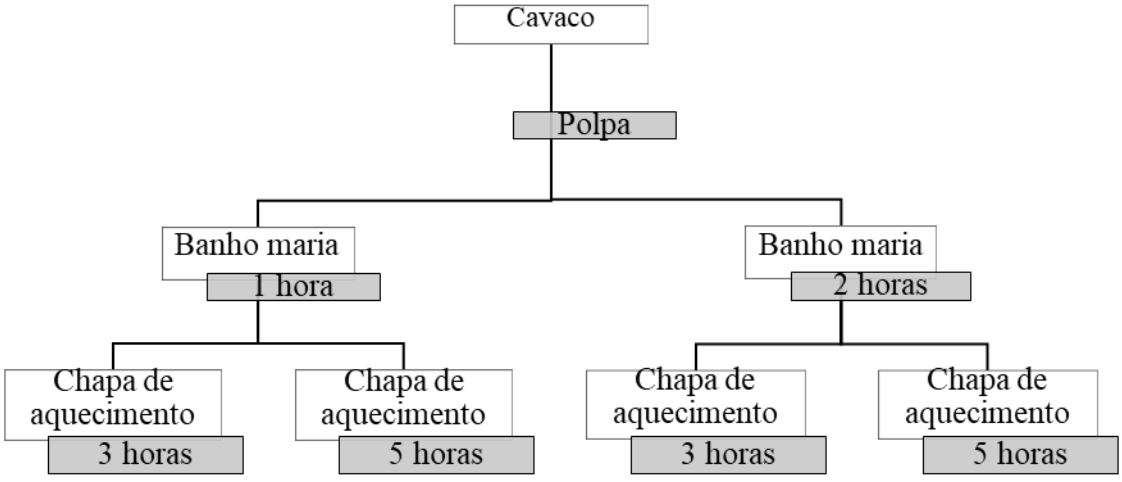
4.1.4 Hidrólise ácida

Para o processo de hidrólise ácida foram utilizadas 50 g a.s. de folhas de celulose que foram secas até uma consistência de aproximadamente 90%. As folhas foram trituradas em um liquidificador para facilitar a dissolução da polpa.

Empregou-se na etapa de hidrólise ácida duas concentrações de ácido sulfúrico diferentes, 70 e 80 ml, mantendo o tempo de hidrólise constante em 1 hora e 30 minutos de banho maria e 4 horas de chapa de aquecimento. Foi realizado uma avaliação com variação no tempo de reação, diversificando em 1 e 2 horas de banho maria e 3 e 5 horas de chapa de aquecimento para ambos os tempos de banho maria, e mantendo assim a quantidade de ácido sulfúrico constante em 60ml.

A Figura 18 apresenta os diferentes tempos utilizados durante a segunda etapa do processo de hidrólise.

Figura 18: Condições experimental de hidrólise ácida com relação ao tempo de banho maria e chapa de aquecimento.



Fonte: Autor.

A solução foi resfriada e centrifugada, havendo formação de duas fases. Uma fase sólida, chamada de resíduo (precipitado) e uma fase líquida, rica em açúcares. A fase líquida foi transferida para um balão volumétrico de capacidade para 1L e teve o volume aferido com água

destilada. Com o resíduo deste processo realizou-se a análise de lignina Klason para verificar a quantidade de lignina disponível ao final do processo de hidrólise ácida da polpa celulósica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 POLPAÇÃO

As polpações soda realizadas obtiveram um rendimento médio geral de 44,2%, com pH 13,4±0,061 e residual 14,6±0,6801g/L de NaOH. De acordo com Gomide (1979) e D'Almeida (1988) a polpação química da madeira de folhosa por processo alcalino apresenta rendimentos na faixa de 40 a 50%, enquanto o processo químico para polpa solúvel obtém-se valores de 30-40%. Marcondes (2019) em seu trabalho de biorrefinaria da madeira do hibrido *Eucaliptus grandis* x *Eucaliptus urophylla*, em seu processo de polpação soda, obteve um rendimento de 41,86% para um álcali ativo de 23%. Caraschi et al. (2007) em seu estudo sobre o efeito de antraquinona no processo de polpação soda e kraft de *Eucalyptus grandis*, obteve um rendimento de 31,31% para 20% de álcali ativo. Almeida (2014) em seu estudo da polpação soda com aditivos e cinética da deslignificação kraft, obteve um rendimento de 49,5% na polpação soda com 25% de álcali ativo. Partindo de um rendimento de 44,2% obtido neste trabalho, verificamos que se apresenta similar ao encontrado por outros autores.

A viscosidade em cento-Poise da polpa é um outro parâmetro que nos proporciona uma indicação do grau de degradação que a polpa sofreu durante o processo de cozimento. O valor de viscosidade encontrado foi de 43,5 cP.

O número kappa é um método indireto para determinação da lignina remanescente em polpas de celulose. Conceitua-se também como o número de equivalentes da oxidação com uma solução de permanganato de potássio ($KMnO_4$) consumidos em reação com a polpa sob condições ácidas rigorosamente definidas (TAPPI T-236, 2000), com isso, espera-se que após um processo de deslignificação, menor seja o número kappa obtido na polpa, indicando menor quantidade de lignina residual e, consequente, mais eficiente foi a deslignificação, obtendo maior concentração de lignina no licor negro. O número kappa obtido após a polpação soda foi 22,5, o qual se apresentou elevado em comparação aos encontrados na literatura para eucalipto, uma vez que Cardoso (1998) obteve número kappa de aproximadamente 17 para *Eucalyptus grandis.* O menor kappa obtido por Cardoso (1998) refere-se ao emprego da polpação kraft em seu trabalho a qual devido a presença de sulfeto, promove uma maior deslignificação da biomassa.

5.2 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA LIGNINA

5.2.1 Lignina proveniente do licor negro

5.2.1.1 Precipitação licor negro

Como descrito pela metodologia, primeiramente foi realizado o estudo da lignina presente no resíduo da etapa de deslignificação da madeira pelo método de polpação soda, visando à obtenção de lignina livre de enxofre, partindo de um processo de biorrefinaria de eucalipto para produção de etanol.

Durante o processo de evaporação do material precipitado observou-se a formação de uma espécie de “pedra”, coagulando a lignina, possivelmente este efeito foi proporcionado devido à característica hidrofóbica da lignina, o que facilitou o manuseio do material precipitado pós-evaporação. A Figura 19 exemplifica o resíduo precipitado rico em lignina após a finalização do processo de polpação.

Figura 19: Resíduo precipitado rico em lignina.



Fonte: Autor.

Após a secagem as amostras foram pesadas determinando assim a massa seca total de material precipitados, levando em consideração as 04 polpações realizadas, a massa seca média para cada respectivamente foram de 15,72g, 13,54g, 11,81g e 15,36g, tendo como média geral 14,11g de amostra precipitada.

Aumentando a área de contato das amostras com auxílio um almofariz, primeiramente foi realizado o método de determinação do teor de lignina klason, o qual consiste em degradar carboidratos e outras impurezas que possam ter sido precipitadas junto com a lignina. A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de lignina Klason, as impurezas contidas na amostra e o teor de lignina insolúvel.

Tabela 4: Resultados obtidos no processo de precipitação de lignina.

Polpação	Precipitado (g)	Lig. Klason (%)	Impurezas (%)	LI (g/kg)
1	15,72	84,85	15,15	848,53
2	13,54	86,33	13,67	863,30
3	11,81	83,30	17,08	833,01
4	15,36	89,80	10,20	898,05
Média Geral	14,11	86,07	14,02	860,72

Fonte: Autor.

Analisando os resultados da Tabela 4, obteve-se um teor de lignina klason de 86,07% presente na amostra estudada, com isso podemos determinar que em 100g de cavaco utilizado no processo, 12,14g (12,14% da massa total de cavaco) corresponde a lignina extraída no processo e precipitada. Gerando a possibilidade de se obter por volta de 121,4kg de lignina por tonelada. Com isso, verificou-se que a porcentagem de lignina extraída da polpação e precipitada foi de apenas 44,43% do total presente na madeira, onde os 55,57% correspondem à lignina residual presente na polpa e, também, a lignina presente no licor negro não coletado, a qual poderá ser destinada a geração de energia e recuperação de reagentes. A porcentagem de lignina precipitada se apresentou superior à encontrada por Lopes (2018) em seu método desenvolvido de extração que foi de 30% aproximadamente.

Neste estudo obtive-se um teor médio de lignina insolúvel de 860,72g/kg, o que se apresentou superior aos 644g/kg encontrados por Lopes (2018) em seu estudo com lignina proveniente de polpação kaft.

Estes valores obtidos demonstram a flexibilidade que este método desenvolvido para a precipitação proporciona ao processo, pois menos de 50% da lignina presente na madeira é extraída do processo para purificação e destinação com um maior valor agregado, permitindo o uso da lignina nas demais operações aos quais já era empregada.

5.2.1.2 Lavagem lignina precipitada

No processo de lavagem da lignina precipitada, tendo como a principal finalidade a retirada de impurezas. Os valores médios obtidos estão apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5: Resultados obtidos o processo de lavagem da lignina precipitada.

Polpação	Massa inicial (g)	Massa Lavada (g)	Lignina (%)	Impurezas (%)
1	1,01	0,8972	89	11
2	1,04	0,9543	91	9
3	1,02	0,9342	92	8
4	1,03	0,9115	89	11
Média Geral	1,02	0,9243	90	10

Fonte: Autor.

Realizando uma lavagem dupla apenas com água destilada observa-se uma perda de massa da lignina precipitada, em torno de 10%, apresentando uma média de 90% do material precipitado, uma vez que realiza a remoção de contaminantes orgânicos e sais inorgânicos contidos no licor negro, assim como citado por Lopes (2018), Cardoso (1998) e Cruz (2019) em seus respectivos trabalhos.

Pode-se verificar uma diferença nos valores obtidos nos dois métodos empregados, uma vez que no método Klason a quantidade de impurezas extraídas, 14,02%, se apresentou maior do que a quantidade extraída pelo método de lavagem, o qual foi de 10% o que pode ser consequência do emprego dos reagentes empregados nos métodos utilizados, uma vez que no método klason faz-se o uso de ácido sulfúrico 72%, atacando mais agressivamente os compostos presentes nas amostras, efetuando consequentemente maior remoção de material, além de poder solubilizar mais facilmente ligninas de baixa massa molecular, o que não ocorre durante o processo de lavagem da amostra com água.

Para melhor análise dos resultados obtidos na descontaminação da lignina com o processo de lavagem, foi realizado o teste de lignina klason do precipitado obtido após o processo de lavagem. Os resultados estão expressos na Tabela 6, a seguir.

Tabela 6: Resultado de lignina klason para processo de descontaminação da lignina.

Polpação	Precipitado (g)	Lignina klason (%)	Impurezas (%)
1	15,72	95	5
2	13,54	95	5
3	11,81	94	6
4	15,37	98	2
Média Geral	**14,11**	**95**	**5**

Fonte: Autor.

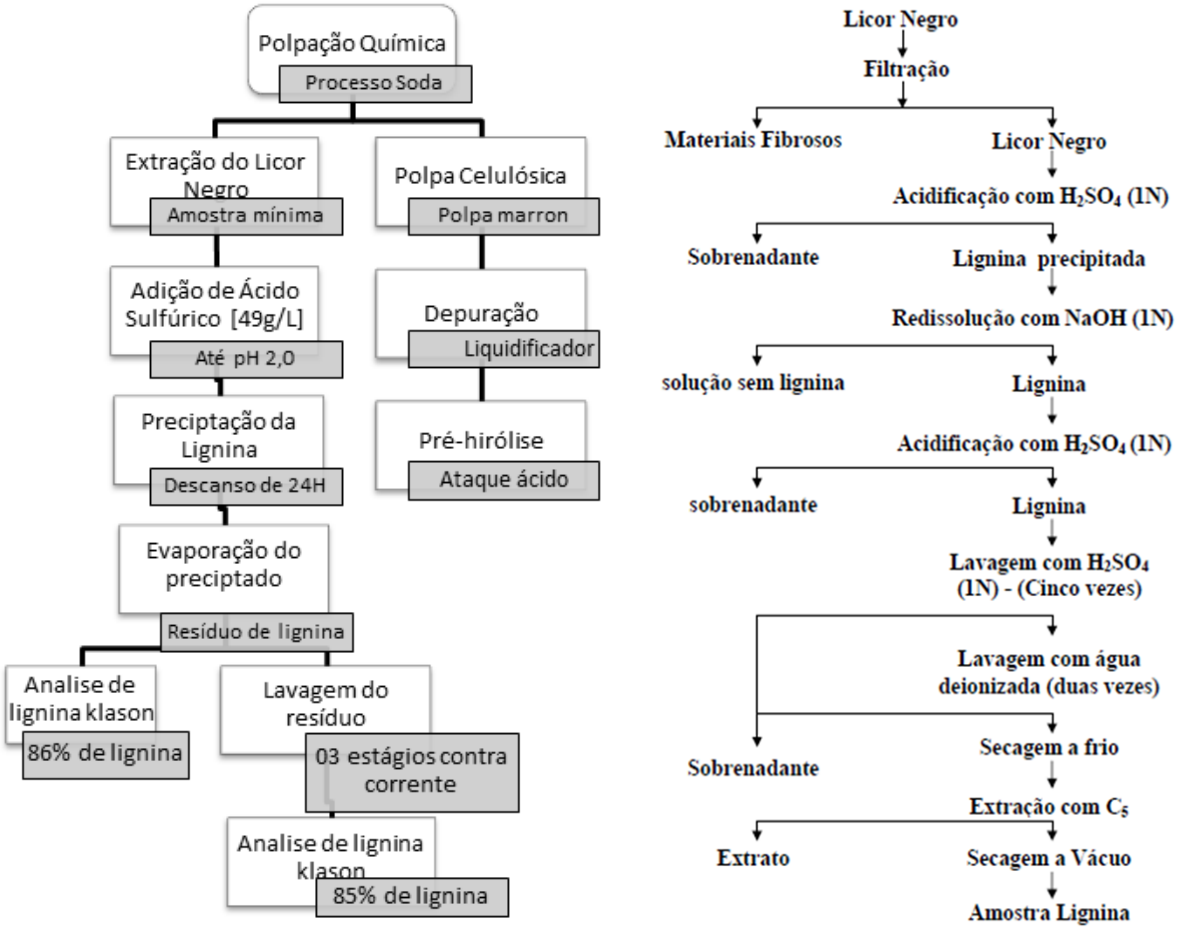
De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5 e 6, verificou-se que com o processo de descontaminação por meio de lavagem com água deionizada pode-se retirar um total de 15% de contaminantes do material precipitado, referente a compostos inorgânicos removidos na lavagem e possíveis compostos orgânicos degradados durante a análise de lignina klason, portanto a lignina precipitada possui aproximadamente 85% de lignina klason.

Com isso observou-se que a lavagem se faz efetiva para remoção de impurezas uma vez que a quantidade média de 85% de lignina klason obtida é próximo a quantidade de lignina klson obtida na análise da lignina sem passar pelo processo de lavagem, que foi de 86%, o que em análise estatística com a aplicação do teste de comparação de médias (Teste Tukey), os valores obtidos não apresentaram diferença significativa em grau de 5% de significância. Portanto a lavagem remove em torno de 15% de impurezas, produzindo assim uma lignina com menor grau de contaminantes, possibilitando destina-la para um mercado com maior valor agregado.

Cardoso (1998) em seu estudo de precipitação de lignina kraft visando obter um grau de pureza de 98% por meio da metodologia proposta por Kim, Hill e Fricke (1987), obteve um teor de lignina klason de 82% aproximadamente. Vale ressaltar que a lignina precipitada trabalhada neste estudo, por ser proveniente de um processo de polpação Soda, possui mínima possibilidade de conter em sua constituição o enxofre, um dos principais contaminantes da lignina proveniente do processo kraft.

A Figura 20 ilustra a diferença da metodologia desenvolvida e proposta com a metodologia desenvolvida por Kim, Hill e Fricke (1987), ressaltando o número de etapas realizadas em ambas, além da quantidade de reagentes empregados no processo.

Figura 20: Representação ilustrativa do fluxograma das metodologias desenvolvida neste trabalho a esquerda, e a desenvolvida por Kim, Hill e Fricke (1987), a direita.



Fonte: Autor.

Analisando os resultados obtidos observou-se que este processo de coleta, evaporação e precipitação da lignina como viável para obtenção de lignina proveniente do processo de polpação soda, uma vez que foi possível a obtenção de lignina com alto grau de pureza, constatando a obtenção de 95% após o processo de lavagem, possibilitando destinar o seu uso há um produto com maior valor agregado uma vez que segundo Sigma-Aldrich (2021) o preço da lignina livre de enxofre no mercado é de R$ 2.870,00 cada 500g de lignina alcalina,. Levando em consideração que se buscou realizar um processo de obtenção de lignina com alto rendimento, a fim de extrair e precipitar do licor negro a maior quantidade possível, mas em contrapartida com a implementação de um processo simplificado e sustentável, empregando a menor quantidade possível de reagente e etapas.

5.2.2 Lignina proveniente do resíduo de hidrólise ácida

Este trabalho buscou estudar também a lignina não solúvel residual da etapa de hidrólise ácida realizada no processo de produção de etanol na biorrefinaria do eucalipto.

Para o resíduo obtido na hidrólise ácida a determinação da lignina foi realizada a partir do método de lignina klason descrito na metodologia no tópico 5.2.4. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultado de lignina klason para resíduos da hidrólise ácida.

Amostra	**Massa Resíduo (%)**	**Lignina Klason %**
80	17,14	0,15
70	30,39	0,14
1:00/3:00	33,77	0,20
1:00/5:00	36,16	0,11
2:00/3:00	28,34	0,2
2:00/5:00	27,29	0,31

Fonte: Autor.

Analisando os resultados de lignina klason apresentados na tabela acima, o estudo e utilização da lignina residual da hidrolise ácida torna-se inviável devido ao baixo teor lignina presente na amostra, seno o máximo obtido de 0,31%, o que dificultou até para a obtenção dos resultados.

Durante o tratamento dessas amostras percebeu-se a elevada presença de material carbonizado, possivelmente carboidratos, açucares oxidados a carvão durante o processo de hidrólise ácida, pois quando comparada com a amostra precipitada do resíduo da polpação, apresentou uma coloração negra, já o resíduo da polpação apresentou uma coloração marrom e devido a maior quantidade de lignina.

A Figura 21 ilustra os resíduos sólidos da hidrólise ácida e da polpação soda (licor), respectivamente, onde nota-se a diferença de coloração entre as amostras.

Figura 21: Resíduos sólidos da hidrólise ácida e da polpação.



Fonte: Autor.

Observando a Figura 21 pode-se analisar visualmente as diferenças entre as amostras, onde a esquerda está apresentada o resíduo sólido obtido na hidrólise ácida com uma cor negra, e a direita, com uma cor marrom o resíduo da polpação soda.

O baixo teor de lignina residual a presente na polpa durante a hidrólise ácida já era esperado, uma vez que o processo de deslignificação alcalina (processo Soda) tem por objetivo remover a maior quantidade de lignina presente na madeira, a fim de facilitar etapas posteriores. Com isto o material residual pode ser destinado à queima para geração de energia.

6 CONCLUSÕES

A partir do exposto acima podemos concluir que:

O método desenvolvido para precipitação da lignina apresentou resultados satisfatórios para obtenção da lignina, uma vez que necessita de etapas curtas com emprego de poucos reagentes, além de não utilizar toda quantidade de lignina presente na madeira, possibilitando a destinação para processos de geração de energia e recuperação de reagentes no processo kraft.

O método desenvolvido para retirada de impurezas presentes na lignina também apresentou resultados satisfatórios, sendo um processo, uma vez que ao final do processo se obteve a amostra com 95% de lignina a partir um método de fácil aplicação e poucas etapas, mas com um alto rendimento para remoção dos contaminantes da lignina precipitada.

Observou-se também o baixo teor de lignina presente no resíduo sólido da hidrólise ácida inviabilizando a extração, sendo mais viável o uso deste resíduo para geração de energia.

Com isso, os métodos desenvolvidos e apresentados neste trabalho para extração de lignina do licor negro proveniente da polpação soda se apresentaram como um recurso flexível e de resultado satisfatório para melhor aproveitamento da lignina gerada num processo de produção de etanol de biorrefinaria de segunda geração, possibilitando proporcionar a este subproduto uma destinação com maior valor agregado, auxiliando na diluição dos custos na produção do etanol, viabilizando assim o comércio deste biocombustível no mercado.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L.; BATALHA, L. A. R. Seção V: branqueamento de polpas químicas para papel. Extração alcalina convencional e oxidativa. *In*: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. (ed). **Branqueamento de polpa celulósica**: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: UFV, 2015. v. 1, cap. 5, p. 437-460.

ALVIM, J.C. *et al*. Biorrefinarias: conceitos, classificação, matérias-primas e produtos. **Journal of bioenergy and food science**, v. 1, n. 3, p. 61-77, out/dez, 2014. Disponível em: http://periodicos.ifap.edu.br/index.php/JBFS. Acesso em: 20 mar. 2021.

BACOVSKY, D. *et al*. Status of advanced biofuels demonstration facilities in 2012: a report to IEA bioenergy task. **IEA Bioenergy Task,** v. 39, 2013.

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. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental – Tecnologia ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

BAJPAI, P. **Biermann's handbook of pulp and paper**. 3rd ed. Kanpur: Elsevier, 2018.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Materials from vegetable oils: major sources, properties and applications. *In*: **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 1. cap. 3 p. 39-66. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008045316300003X. Acesso em: 20 out. 2020.

BELLUCO, A. E. S. **Alterações fisiológicas e de composição em *Saccharomyces cerevisie* sob condições não proliferantes**. 2001. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

BONDANCIA, T. J. **Biorrefinaria florestal:** uma proposta para integração dos processos de obtenção de nanocelulose e etanol 2G a partir da polpa de celulose de eucalipto. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8766. Acesso em: 20 nov. 2020.

BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol**. 2010. Tese (Doutorado em Fisiologia e Bioquímica de Plantas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11144/tde-13122010-104913/pt-br.php. Acesso em: 20 out. 2020.

BRAZ, D. S. **Produção de combustível de aviação em biorrefinarias anexas a fábricas kraft de celulose de eucalipto:** avaliação técnico-econômica, de ciclo de vida e tomada de decisão por múltiplos critérios. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

Disponível em: http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/331225. Acesso em: 3 set. 2018.

CARASCHI, J. C. *et al*. Efeito da antraquinona na polpação soda e kraft de Eucalyptus grandis. *In:* COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, 3., 2007, Belo Horizonte. **Anais** [...] Belo Horizonte, 2007. 7 p.

CARDOSO, A. L. **Biorrefinaria**: investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para o aproveitamento da serragem de eucalipto. 2009. 110 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009. Disponível em: https://repositorio.ufsm.br/handle/1/4183. Acesso em: 22 out. 2021.

CARDOSO, M. **Analise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "Kraft", avaliando alternativas de processamento**. 1998. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267308. Acesso em: 24 jul. 2020.

CARDOSO, M. *et al.* Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras. *In*: CONGRESSO IBEROAMENRICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA Y PAPEL, CIADICYP, 2000, Puerto Iguazú. **Anais** [...]. Puerto Iguazú, 2000.

COLODETTE, J. L. Biorrefinaria da madeira: o novo foco da pesquisa em celulose e papel. *In:* SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, 2012, Viçosa. **Anais** [...]. Viçosa: UFV, 2012.

COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica:** da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa, MG: Editora UFV,2015. 816p.

COHEN, J. *et al*. Critical analysis of emerging forest biorefinery (FBR) technologies for ethanol production. **Pulp & Paper,** Canada, v. 111, n. 3, p. 24-30, 2010.

CORREIA, F. M.; D'ANGELO, J. V. H.; JÚNIOR, F. G. da S. Revisitando número Kappa: conceitos e aplicações na indústria de celulose. **O Papel**: revista mensal de tecnologia em celulose e papel, São Paulo, v. 80, n.7, p. 77-89, 2019. Disponível em: https://pt.scribd.com/document/436210406/Revisitando-Numero-Kappa-1-Conceitos-e-Aplicacoes-na-2-Industria-de-Celulose. Acesso em: 15 nov. 2020.

CRUZ, V. M. V. **Estudo do comportamento químico e físico do licor negro de eucalipto no processo de extração da lignina**. 2019. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2019. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/335403. Acesso em: 05 dez 2020.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação do papel. 2. ed. São Paulo: SENAI-IPT, 1988. v. 2. 964 p.

DRABER, K. M. M. **Etanol de segunda geração já é realidade**. 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

DURRUTY, J. **On the local filtration properties during cake filtration**: studies on Ligno-Boost lignin and the influence of ionic strength.2014. 74 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Engenharia Biológica) – Universidade Técnica Chalmers, Gotemburgo, 2014.

FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, p. 21-27, 1991.

FARIAS, D. **Produção de etanol de segunda geração por Scheffersomyces stipitis a partir de pentoses em processo extrativo à vácuo**. 2014. 233 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2014. Disponível em: http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/256559. Acesso em: 25 ago. 2018.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FOELKEL, C. **As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto**. Porto Alegre, RS: Eucalyptus Online Book & Newsletter, 2012. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT29_BiorrefinariasCelulosePapel.pdf. Acesso em: 25 out. 2020.

FUZETO, A. P. **Determinação do teor de lignina em amostras vegetais através de três métodos analíticos e correlação com digestibilidade in vitro**. 2003. Dissertação. (Mestrado em Medicina veterinária) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas**. 2010. Dissertação. (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GELLERSTEDT, G. *et al.* Lignin recovery and lignin-based products. *In:* Christopher, L. **Integrated Forest Biorefineries:** challenges and opportunities, Londres: Royal Society of Chemistry, 2012. v. 18, cap. 8, p. 180-210, 2013

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose:** química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1979. 50 p.

GONÇALVES, A. R.; GUIMARÃES, R. C. O. Abstracts *In:* INTERNATIONAL SYMPOSIUM ANALYTICAL AND APPLIED. PYROLYSIS, 14., 2000, Sevilha. **Anais** […]. Sevilha, 2000.142 p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Cenários Ibá**, 50. ed. São Paulo, 2020. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Cenarios/43_cenarios.pdf. Acesso em: 20. jun. 2020.

KARAPAJU, P. *et al.* Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in

biorefinery concept. **Bioresource technology**, v. 100, p. 2562-2568, jan. 2009.

KIHLMAN, J. **Acid precipitation lignin removal processes integrated into a kraft mil**l, p. 402–410, n. June 2014.

KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 42-48, ago. 2015.

KIM, H.; HILL, M. K.; FRICKE, A. L. Preparation of kraft lignin from black Liquor. **Tappi Journal**, v. 70, n. 12, p. 112-116, 1987.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**: International Edition, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005.

KLOCK, U. **Nota de aula expositiva disciplina polpa e papel**. UFPR - DEIM. Disponível em: www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock. Acesso em: 8 maio 2020.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/139116. Acesso em: 18 set. 2019.

KUMAR, P. *et al*. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 8, p. 3713-3729, 2009.

LAKE, M. A.; BLACKBURN, J. C. SLRP-an innovative lignin-recovery technology. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 9-10, p. 799-804, 2014.

LAPIERRE, C. Application of new methods for the investigation of lignin structure. *In:* JUNG, H. G. *et al.* **Forage cell wall structure and digestibility**. Madison: American Society for Agronomy, 1993. p. 133-163.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante:** uma estratégia brasileira. Curitiba: Editora UFPR, 2002.

LITTORIN, A. *et al*. **Method for precipitating lignin from black liquor by utilizing waste gases.** U.S. Patent n. 9,067,959, 30 jun. 2015. Disponível em: https://www.freepatentsonline.com/9067959.html. Acesso em: 19 set. 2019.

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. Disponível em: https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/55219. Acesso em: 10 dez. 2020.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis.** Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 1200 p.

MACHADO, A. T.; ZANGIROLAMI, T. C.; ADRIANO, W. S. Obtenção de etanol a partir de derivados do processamento do eucalipto para produção sacarificação e fermentação simultâneas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Anais** [...]. São Carlos: Blucher/Universidade Federal de Goias, 2009.

MAMBRIM FILHO, O. **Processo hibrido de polpação etanol-soda de madeira de eucalipto, com baixo teor alcoólico**. 1989. 236 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

MARCONDES, C. J. **Biorrefinaria para produção de furfural, lignina e etanol através da polpação soda com pré-hidrólise da madeira de eucalipto urograndis**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na Área de Materiais Lignocelulósicos). Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/181840. Acesso em: 08 maio 2020.

MARIANO, A. P. How Brazilian pulp mills will look like in the future? **O Papel**, v. 76, n. 6, p. 55-61, 2015.

MARTINS, A. F. **Biorrefinarias**. Biomassa e energia. Santa Maria: INEE, 2012. Disponível em: http://www.inee.org.br/down_loads/biomassa/Apres%20INEE.pdf. Acesso em: 08 abr. 2020.

MAYAKI, I. A. *et al.* **Sustainable bioenergy development in UEMOA member countries**. Rural Hub Report, 2008.

MORGANTE, C. M.; BONTURI, N.; MIRANDA, E. A. Extração da fração hemicelulósica de cavacos de madeira visando sua aplicação em biorrefinarias. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Campinas. **Resumo dos trabalhos** [...]. Campinas: COBEQIC, 2015.

MORIYAMA, A. T. P. **Estudo da influência de carga alcalina na polpação Soda com pré-hidrólise de eucalyptus urograndis para produção de etanol, lignina e furfural**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na Área de Materiais Lignocelulósicos). Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2019. Disponível em: http://hdl.handle.net/11449/181764. Acesso em: 26 maio 2019.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M; HORA, A. B. **Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil:** oportunidade ou necessidade? Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Rio de Janeiro, v. 43, n. 43, p. 257-294, 2016. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/9434. Acesso em: 26 jan. 2021.

NELSON, D. L.; COX, M. **Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Editora Omega, 2002.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549-1558, 2010.

PEREIRA, B. L. C. *et al*. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta**, v. 46, n.2, p. 235-242, 2016.

PEREIRA, C. S. Biorrefinaria de matérias-primas ricas em suberina: o reacender do interesse num biopolímero antigo. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 39-41, abr. 2013.

QUINELATO, C. **Métodos da extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do estado de São Paulo**. 95 f. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, 2016.

RABELO, S. C. *et al*. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource technology**, v. 102, p. 7887-7895, 2011.

ROCHA, J. D. **Biorrefinarias integrarão novas rotas para aproveitamento integral da biomassa florestal**. Brasília: EMBRAPA, 2009. p. 1-3.

RODRIGUES, J. A. R. Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, Campinas, v. 34, n. 7, p.1242-1254, maio 2011.

ROSA, S. S. da; GARCIA, J. L. F. O etanol de segunda geração: limites e oportunidades. **Revista do BNDES**, n. 32, p. 117-156, dez. 2009.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. **Characterization and factors affecting fiber properties**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000. Disponível em: https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2000/rowel00b.pdf. Acesso em: 20 jun. 2020.

RUIZ, H. A. *et al.* importância dos pré-tratamentos no conceito das biorrefinarias. **Boletim de Biotecnologia**, v. 2, n. 3, p. 3-6, abr. 2013.

SANTI, T. Brasil avança em tecnologia e projetos de biorrefinarias. **O Papel**, v. 77, n. 7. São Paulo: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Disponível em: http://www.revistaopapel.org.br/edicoes_impressas/114.pdf. Bibliografia: p. 41-48. Acesso em: 26 nov. 2020.

SANTOS, E. L. **Hidrólise e degradação química da celulose empregando catalisadores magnéticos**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SIGMA-ALDRICH. **Lignin, álcali**. 2019. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=lignin&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt&region=BR&focus=product. Acesso em: 18 jun. 2020.

SILVA, F.T. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana**. 1995. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995.

SOUZA, A. C. de. **Utilização de celulases de leveduras para produção de bioetanol de segunda geração**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SOUZA, C. S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de S. cerevisiae**. 2009. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Instituto Butantan (IPT), São Paulo, 2009.

SOUZA, J. L. U de; MONTEIRO; R. A. B. Fatores interferentes na fermentação alcoólica para a produção de etanol. **Cadernos de Pós-graduação da Fazu**, Uberaba, v. 2, p.1-8, fev. 2011.

TOMANI, P. E. R. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 1–3, p. 53–58, 2010a.

TOMANI, P. E. R. *et al.* Integration of lignin removal into a kraft pulp mill and use of lignin as a biofuel. **Cellulose Chemistry and Technology.,** v. 2, n. 5, p. 533–540, 2011.

TATONI, W. M. **Avaliação de projetos de investimento em cogeração de energia utilizando bagaço de cana-de-açúcar em biorrefinarias a partir do uso da teoria das opções reais**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) – Curso de Agroenergia, Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2012.

VAZ JUNIOR, S. **Biorrefinarias**: cenários e perspectivas. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011. 176 p.

WYMAN, C. E. Ethanol from lignocellulosic biomass - technology, economics and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 50, n. 1, p. 3-16, 1994.

ZHENG, Y; PAN, Z; ZHANG, R. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production**. International Journal Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 3, p. 51-68, set. 2009.

ZHU, J. Y.; SABO, R; LUO, X. Integrated production of nano-fibrillated cellulose and cellulosic biofuel (ethanol) by enzymatic fractionation of wood fibers. **Green Chemistry**, p. 1339-1344, mar. 2011.

ZHU, W.; THELIANDER, H. 2015, Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin, **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1696-1714, 2015.