



Extraído de:

PinusLetter nº 48 - Dezembro de 2016

Uma realização:



Autoria: **Celso Foelkel**

Organizações facilitadoras:



ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel



IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores



IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais

Empresas e organizações patrocinadoras:



Fibria



ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel



ArborGen Tecnologia Florestal



CENIBRA – Celulose Nipo Brasileira



CMPC Celulose Riograndense



IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores



Klabin



Lwarcel Celulose



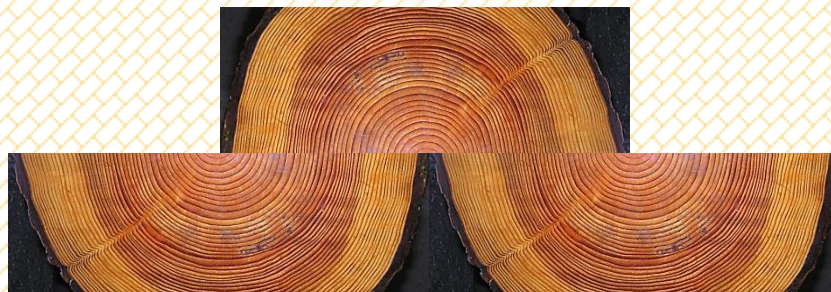
Solenis



Stora Enso Brasil



Suzano Papel e Celulose





Artigo Técnico por Celso Foelkel



A Lignina do *Pinus* e o seu Potencial para as Biorrefinarias Integradas ao Setor de Celulose e Papel

A lignina é a segunda mais abundante substância natural do Reino Vegetal, estando presente na composição química da plena maioria das plantas da Natureza. Em geral, a lignina ocorre em proporções que variam entre 15 a 30% do peso seco dos vegetais, porém seu teor pode variar bastante entre tipos de vegetais, espécies, tecidos, regiões onde crescem as plantas, bem como inclusive dentro de um mesmo órgão ou tecido vegetal.

A primeira descoberta ocasional da lignina tem sido atribuída ao químico francês Anselme Payen, o qual, em 1838, ao estudar a degradação hidrolítica da celulose, realizou um experimento onde uma madeira foi completamente degradada por ação de ácido nítrico concentrado. Payen encontrou um resíduo de cor escura e amorfa, o qual foi também estudado pelo químico alemão Franz Schulze. O nome que foi dado ao resíduo, ou seja, lignina deriva-se da palavra latina *lignum*, que significa madeira.

No início dos anos 1900's, a lignina foi bastante estudada por Peter Klason, que focou em avaliar principalmente lignossulfonatos. Klason concluiu que a lignina era uma substância macromolecular constituída a partir de álcool coniferílico desidrogenado, em geral por ligações de condensação e polimerização do tipo éter (R-O-R). Esses estudos foram realizados em madeiras de coníferas e em licores residuais do processo de polpação sulfito, por isso as conclusões mais relacionadas ao tipo de lignina de origem coniferólica.

Lignina é uma substância amorfa e de natureza aromática, que ocorre principalmente na parede celular dos tecidos lenhosos e não lenhosos de plantas (em geral superiores), em quantidades e concentrações variadas. Apesar de sua maior concentração ocorrer na lamela média das células, a grande proporção da lignina não se situa na lamela média, justamente pela incapacidade dessa fina e delgada camada em conseguir abrigar quase 20 a 30% do peso seco da madeira das árvores.

A lignina consiste em um polímero complexo e único, que ocorre em praticamente todos os tecidos dos vegetais superiores, ficando a maior parte abrigada nas paredes primárias e secundárias das células vegetais.

A lignina é mais abundante nas madeiras de coníferas (Ginospermas), onde pode ocorrer em proporções que atingem 30 a 35% do peso seco do material. Em madeiras de folhosas (Angiospermas Dicotiledôneas) o teor de lignina é ligeiramente menor, entre 20 a 26%. Por outro lado, não é apenas o teor de lignina que distingue as madeiras de coníferas e folhosas, mas também a estrutura molecular distinta de ambas as ligninas.

Apesar de se ter mais de um século de estudos científicos com a lignina, muitos de seus aspectos científicos relacionados ao seu metabolismo de formação e à sua estrutura ainda não são totalmente claros. Isso se deve ao fato que a lignina é um composto praticamente único e extremamente complexo em cada planta.

Pode-se afirmar, *sem medo de errar* que:

- É bem provável que cada planta ou vegetal possua apenas e tão somente uma única macromolécula de lignina, pois essa molécula se forma de maneira contínua, irregular, complexa e indefinida. Aparentemente, os radicais precursores vão-se condensando e polimerizando de forma aleatória, criando uma enorme molécula polimérica, que começa em uma extremidade da planta e se projeta para todas as demais partes, sem que ocorra uma descontinuidade nessa formação.
- Cada planta tem sua própria e única molécula de lignina, que dificilmente conseguiria ser replicada de forma exatamente igual em outras plantas, ainda que da mesma espécie. Cada macromolécula de lignina é formada pela polimerização aleatória dos radicais precursores em uma estrutura que pode ser considerada única e apenas característica dessa planta. Apesar de haver certa organização e orquestração nessa polimerização, o processo privilegia um grande grau de aleatoriedade. Por isso, cada planta ou vegetal apresenta sua própria, única e impar molécula de lignina.

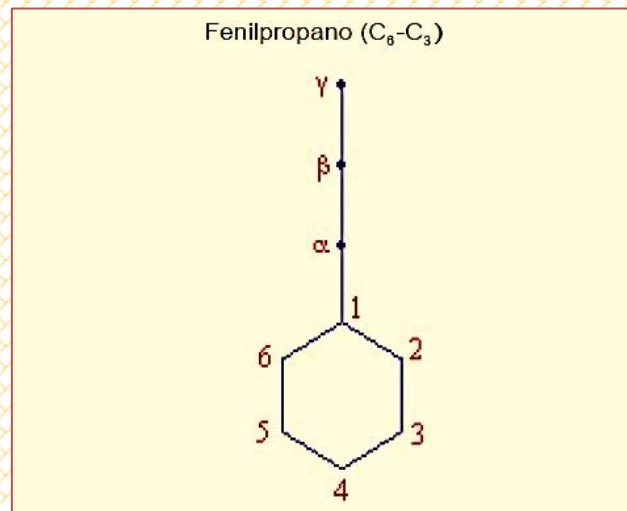
A lignina desempenha papéis muito importantes para a vida vegetal. Suas principais funções são as seguintes:

- Aumento da rigidez e resistência da parede celular, o que confere resistência mecânica à madeira do tronco, galhos, raízes, etc.;
- "Cimentação" das células vegetais uma às outras - uma espécie de colagem entre células, protagonizada pelas finas lamelas médias das células maduras das plantas;
- Redução da permeabilidade da parede celular à penetração da água, em função do caráter hidrofóbico da lignina;
- Proteção dos tecidos vegetais contra a deterioração microbiológica e climática, já que sua natureza fenólica reduz a capacidade dos efeitos deletérios dos organismos predadores e do clima (sol, chuva, etc.);

- Proteção das plantas contra a herbivoria, pois sua lenta digestibilidade torna os vegetais ricos em lignina menos atrativos aos animais herbívoros;
- Aumento da resistência dos canais que promovem a circulação das seivas (mineral e orgânica);
- Aumento da resistência mecânica dos troncos e hastes vegetais, que precisam se manter eretos e verticais na busca dos raios solares na grande competição que se estabelece nas matas, florestas e cultivos agrícolas;
- Controle do efeito negativo dos raios ultravioleta sobre os constituintes celulares, graças à ação de sua natureza polifenólica.

A estrutura da lignina é altamente irregular, mesmo sendo formada a partir da polimerização de apenas três tipos de radicais precursores.

A lignina é formada pela polimerização desidrogenativa de alguns álcoois precursores, em geral pela ação metabólica de enzimas desidrogenativas, como as peroxidases. Durante esse tipo de polimerização, ocorre a remoção do átomo de hidrogênio da parte fenólica do radical e a polimerização acontece principalmente através da ação do "oxigênio liberado" para buscar ligações com outros radicais.



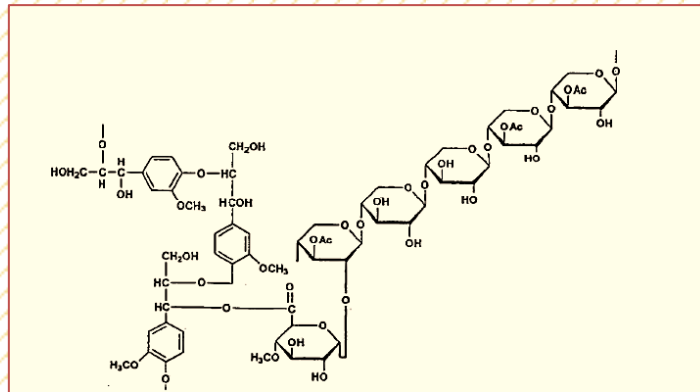
Unidade básica das ligninas: o radical C₆-C₃ do Fenil Propano
Fonte da figura: Francisco Carrapiço, 2001

A unidade fundamental e básica da lignina é o Fenil Propano, que toma três formas distintas conforme o tipo de álcool precursor utilizado durante a biossíntese da lignina. O fenil propano é também denominado de radical C₆-C₃, por ser constituído de uma parte fenólica de seis carbonos e outra propânica com três.

As unidades de fenil propano formam a espinha dorsal ("backbone") da molécula da lignina, através de ligações cruzadas entre si, em uma ordem de aparente aleatoriedade em seus arranjos. Portanto, não existem moléculas repetidas de lignina, apenas arranjos aleatórios formados a partir de polimerizações de um a três desses radicais precursores.

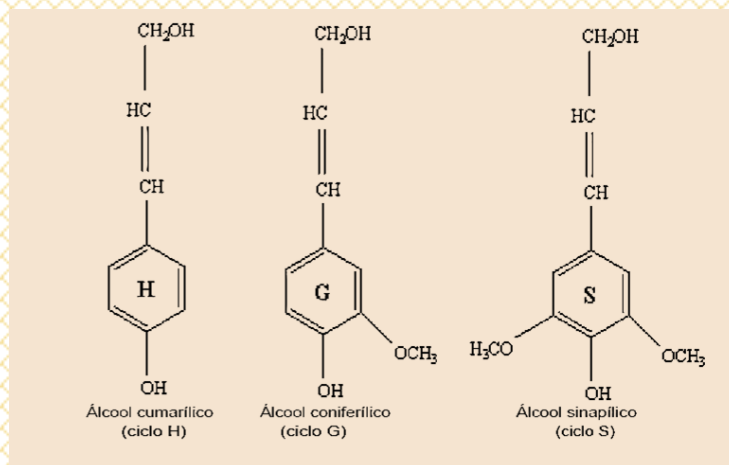
Entretanto, é comum a ocorrência de ligações covalentes entre a molécula de lignina e moléculas de carboidratos, como as de hemiceluloses. Apesar de existirem

moléculas de hemiceluloses ligadas quimicamente à lignina, essas hemiceluloses não devem ser consideradas como partes da molécula de lignina. São apenas enxertos químicos ou moléculas híbridas, formadas pela proximidade topoquímica na parede vegetal.



Condensação simples ("enxertia") da molécula da lignina com molécula de hemicelulose
 Fonte: Jie Luo, 2010

As moléculas de lignina são criadas nas plantas pelo acoplamento químico (condensação e polimerização) de três radicais básicos e fundamentais, que são derivados de três álcoois precursores que participam do processo de biossíntese da lignina em sua rota metabólica nos vegetais.



Unidades alcoólicas precursoras das ligninas
 Fonte: Francisco Carrapiço, 2001

Álcoois Precursores	Unidades ou Radicais Básicos da Lignina
Álcool trans coniferílico	Guaiacila (G)
Álcool trans sinapílico	Siringila (S)
Álcool para cumarílico	p-Hidróxifenil (H)

As ligações entre os radicais básicos podem ocorrer entre os carbonos da porção propano ou da porção fenil. Podem ser reações Carbono-Carbono ou ligações de éter (C-O-C).

Só costuma se considerar como composto a molécula da lignina as frações que possuem esses três tipos fundamentais de radicais (G, S, H), embora possam existir carboidratos e outros compostos parentes da lignina também associados, como as lignanas. O fato de existirem frequentes enxertos de carboidratos à lignina, apenas significa que eles coexistem na parede celular. Essa química e biossíntese conjunta são importantes serem conhecidas, pois podem ajudar no melhor aproveitamento industrial e químico desses materiais.

As xilanas costumam estar frequentemente associadas à molécula de lignina, quer seja nos próprios tecidos vegetais, como nas ligninas extraídas por hidrólise ácida ou por processos de polpação (alcalinos ou ácidos).

Como já visto, existem três tipos básicos de radicais presentes nas moléculas de lignina nas plantas. Conforme a espécie, idade, local e ambiente de crescimento, tecido, órgão e genética podem existir diferentes arranjos entre esses três radicais (G, S, H).

O exemplo de arranjos mais frequentes consiste no seguinte:

Angiospermas: predominância de S, seguido de G;

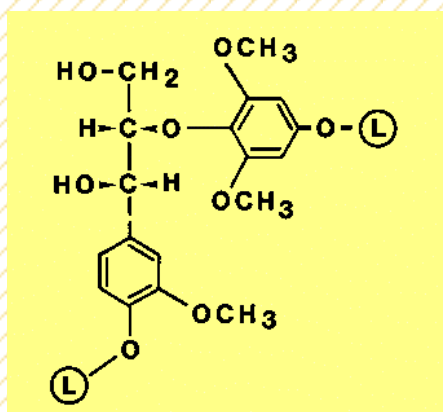
Ginospermas: predominância quase absoluta de G, com eventuais aparecimentos de S;

Gramíneas: proporções variadas de H, G e S, com maior participação de H.

Em função desses modelos, diz-se que as ligninas de coníferas são do tipo G; as de folhosas do tipo S-G e as de gramíneas do tipo H-G-S.

As ligninas do tipo G em coníferas são consideradas as mais primitivas na escala evolutiva, da mesma forma que a evolução do xilema, que aconteceu em um processo de desenvolvimento evolutivo, que se iniciou nas ginospermas e depois evoluiu para as angiospermas.

Costuma-se dizer que a lignina tipo G é uma espécie de "vilã" para os processos de polpação alcalina (kraft e soda). Isso porque essa lignina é mais condensada e condensável, mais difícil de ser fragmentada em constituintes de menor peso molecular para serem dissolvidos no licor de cozimento. Entretanto, essa mesma lignina G tem menor potencial de gerar gases de mau odor, como o caso das mercaptanas e outros sulfetos orgânicos.



Estrutura β -0-4 em lignina contendo radicais S e G parcialmente modificados

A relação S/G é considerada hoje como um dos melhores indicadores de qualidade de madeira de folhosas (eucaliptos, por exemplo) visando à produção de celulose kraft. Madeiras com baixos teores de lignina e altas relações S/G (acima de 3,5) são consideradas mais adequadas para os processos de obtenção de celulose em condições alcalinas, pois a maior proporção de siringila S permite algumas vantagens importantes:

- A velocidade de deslignificação da madeira é melhorada pela maior acessibilidade da molécula de lignina mais rica em siringila;
- A lignina rica em siringila é mais facilmente fragmentada em unidades menores, inclusive do fenil propano monomérico, o que permite fácil e rápida dissolução desses fragmentos pequenos no licor de cozimento;
- A quebra da ligação β -aril-éter (C β Propano – O – Radical Fenil Lignina) é facilitada em caso de se dispor de lignina do tipo S;
- Há menor potencial de condensação de fragmentos de lignina durante o cozimento, pois tanto os carbonos 3 e 5 da unidade fenólica estão comprometidos pela presença de seus respectivos grupos metoxílicos;

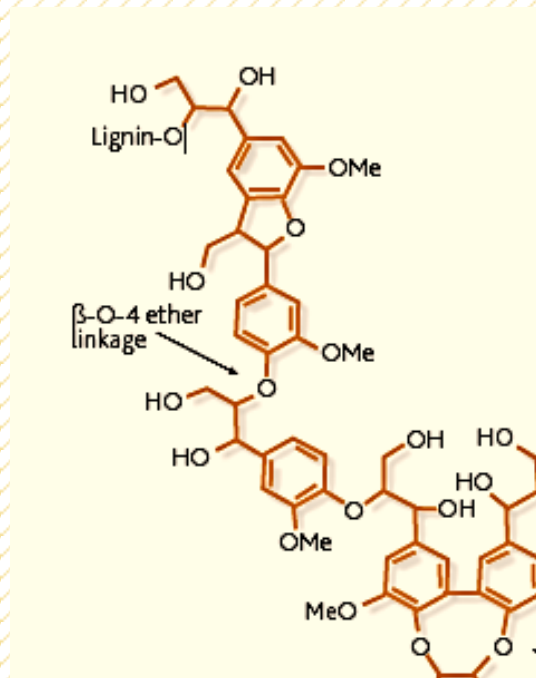
Existem algumas características que precisam ser lembradas para os grupos metoxílicos dos carbonos 3 e 5:

- Eles tornam o processo mais propenso a ter mau odor pela desmetoxilação e formação de mercaptanas e sulfetos orgânicos;
- A desmetoxilação durante o cozimento libera os carbonos 3 e 5 para outros tipos de ligações na lignina remanescente.

Enquanto existem claras vantagens para a polpação alcalina de madeiras com altas proporções de radicais do tipo S, no caso do uso da lignina para biorrefinarias associadas, a lignina do tipo G mostra algumas vantagens, tais como:

- Maior facilidade para a hidrólise ácida da madeira com lignina do tipo G;
- Maior potencial para reações de oxidação e derivação química da lignina (acetilação, sulfonação, etc.) em função da disponibilidade do sítio reativo do carbono 5;
- Maior peso molecular das ligninas G em relação às ligninas S;
- Maior potencial de condensação e aumento da densidade da lignina do tipo G pela reação C5-C5 (condensação fenil-fenil);
- Maior facilidade de estabilização da lignina do tipo G em procedimentos de modificação da estrutura química da lignina. Essa estabilização pode ser em

relação ao calor ou em relação ao ataque de outros reagentes químicos e biológicos.



Estrutura irregular e complexa da lignina vegetal e suas múltiplas ligações
(Fonte: FPIinnovations, S/D)

Os sítios moleculares para reações na lignina podem ser:

Carbonos alfa, beta e gama do propano

Carbonos 1 a 6 do grupo fenil

Grupo OH do carbono 4 do grupo fenil

Grupos metoxílicos dos carbonos 3 e 5 do grupo fenil

Os sítios que mais participam de reações são:

Carbono β

Carbono 5

Carbono 2

Carbono 4

Carbono α

Já as principais ligações são:

$\beta - O - 4$

$\alpha - O - 5$

5 - 5

$\beta - 5$

$\beta - 1$
 $\beta - \beta$
1 - 5
4 - O - 5

Extração da lignina

Nenhum dos processos de extração de lignina permite obter a molécula extraída exatamente da mesma forma como se encontra a lignina naturalmente na planta ou na parte extraída do vegetal (madeira, casca, etc.). Isso acontece tanto nos processos laboratoriais e científicos de extração, como nos processos de extração comercial. Por essa razão, muito do que se conhece cientificamente da lignina são considerações feitas por analogias, evidências, relações ou estudos com base na emissão de ondas pelos radicais da lignina natural e seus grupamentos ativos. Isso se consegue pelo uso do melhor dos conhecimentos científicos e técnicas disponíveis e tenderão a se tornarem mais precisos com a evolução dos mesmos.

Os principais processos comerciais para extração de lignina são os seguintes:

- Hidrólise ácida dos carboidratos, resultando ao final em um resíduo escuro de lignina ácida, que precisa ser lavado e purificado;
- Polpação alcalina kraft, que disponibiliza no licor preto residual uma lignina altamente modificada, semi-desmetoxilada, fragmentada, parcialmente oxidada e degradada, com fragmentos com variados pesos moleculares. Essa lignina precisaria ser precipitada, lavada e purificada para se tornar uma lignina comercial de maior valor. Em geral isso não acontece e a lignina é queimada como licor preto concentrado, junto aos demais constituintes desse licor residual do cozimento kraft.
- Polpação ácida sulfito, que disponibiliza uma lignina sulfonada, em geral comercializada como lignossulfonatos de variadas bases (cálcio, sódio e magnésio), variados teores de carboidratos e distintos e fracionados pesos moleculares.
- Polpação Organosolve, que permite obter uma lignina de maior pureza e menos degradada em função de se usar solventes orgânicos menos agressivos, como o caso do etanol. A lignina Organosolve mostra potencial interessante para usos pela indústria química.

Método Klason de determinação da lignina

Esse método consiste na mais tradicional forma de se determinar teores de lignina em madeiras, cascas, raízes, palhas de cereais e polpas, principalmente pela facilidade de seus procedimentos analíticos e de seu baixo custo.

Entretanto, o método e a própria aplicação do método por analistas não qualificados acaba conduzindo a uma série de problemas práticos e até mesmo de erros conceituais graves. Isso porque a metodologia acaba sendo parcialmente aplicada por simplificações inadequadas ou por desconhecimento de quem avalia.

É muito importante se conhecer quais os problemas mais frequentes:

- O método se baseia na destruição dos carboidratos presentes em uma amostra de material isento de extrativos. A hidrólise dos carboidratos é feita por ácido sulfúrico em duas fases, uma a frio e a outra a quente. O resíduo final é determinado como sendo lignina, após lavagem e desconto das cinzas minerais remanescentes.
- Uma fração variável de lignina pode se solubilizar nas condições ácidas, principalmente compostos fenólicos de baixo peso molecular, que são liberados ou degradados pela ação ácida. Essa lignina solúvel pode e deve ser quantificada e existem métodos baseados em absorvância para isso.
- Uma fração variada dos carboidratos pode não ser totalmente hidrolisada e vai permanecer no resíduo e quantificada como lignina.
- A lignina se modifica quimicamente com as condições drásticas aplicadas para a hidrólise se realizar de forma satisfatória.
- Muitos técnicos realizam a determinação com base em madeira sem a prévia remoção dos extrativos, avaliando assim parte dos extrativos como lignina solúvel e parte como lignina residual. Muitos dos extrativos da madeira são resistentes à hidrólise ácida, enquanto outros se degradam e passam a dar cor ao líquido contendo a lignina solúvel.
- A grande maioria dos analistas não elimina do resíduo a fração de cinzas minerais, que pode interferir nos resultados, principalmente quando o material for rico em elementos minerais, como é o caso das cascas de árvores e resíduos florestais.
- Em geral, existem diferenças importantes quando se usam materiais isentos de extrativos e se expressam os resultados das determinações de composição química de forma confusa, com alguns componentes da madeira expressos com base em serragem original não extraída e outros com base em material previamente extraído para eliminação dos extrativos. Se o teor de extrativos totais for elevado (por exemplo, maior que 5%), já

começamos a ter resultados, que chegam a causar confusão para interpretação correta da composição química do material (no caso, madeira). Quando a composição química for expressa base seca sobre serragem da madeira, casca ou polpa original (contendo os extrativos) há necessidade de corrigir o teor de lignina encontrado base madeira isenta de extrativos. Isso é facilmente realizado de forma matemática (regra de três), bastando se calcular o teor de extrativos removidos durante o processo de produção de material isento de extrativos. A partir daí, basta se converter o resultado para a base de madeira original sem extração.

Também é muito importante se dispor de amostras representativas dos materiais nos quais se deseja determinar o teor de lignina. Fundamental ainda se ter um número adequado de repetições para minimização dos erros analíticos.

Por isso e por tudo mais, cautela e muita atenção para poder se calcular o teor de lignina de forma a mais correta possível em seus materiais.

A lignina do gênero *Pinus*

As madeiras de *Pinus* se caracterizam por mostrar baixos valores de densidade básica (0,3 a 0,4 g/cm³), fibras longas (2 a 4 mm), altos teores de extrativos e resinas (4 a 8%), teor elevado de lignina do tipo G (acima de 30%) e predominância de hemiceluloses com 6 carbonos no monômero de carboidrato (galactoglucomanas), apesar de também possuírem xilanas com 5 carbonos.

As principais características da lignina dos *Pinus* são muito importantes para seu uso em biorrefinarias, associadas ou não às fábricas de celulose e papel. Isso por que:

- A lignina é uniforme (quase totalmente do tipo G);
- O teor de lignina é alto e praticamente com muito baixo teor de lignina solúvel;
- Maior disponibilidade de pontos de reação no anel fenólico devido ao fácil acesso do carbono 5, que se encontra livre da presença do grupo metoxílico, o que acontece nas ligninas do tipo S (e também H, apesar de não presentes no *Pinus*);
- Muito menor teor de grupos metoxílicos na constituição da lignina G (entre 12 a 17%) comparativamente à lignina S (entre 18 a 23%). Isso significa que em base de seu peso seco, a lignina de *Pinus* apresenta consideravelmente maior proporção de fenil propano do que a lignina de folhosas;
- Maior facilidade de se estabilizar a lignina, o que permite se usar essa lignina em produtos que demandem por maior estabilidade química e estrutural, como é o caso das fibras de carbono e de resinas fenólicas;
- Maior potencial de obtenção de fragmentos de lignina com mais alto peso molecular, o que é muito interessante para diversos derivados químicos da lignina;

- Maior capacidade de resistir bem e de favorecer a hidrólise ácida da madeira.



Lignossulfonato (pó) obtido de lignina de *Pinus* extraída por polpação sulfito ácido da madeira

Apesar de tantos predicados favoráveis, até o presente, a lignina do *Pinus* tem sido muito pouco extraída e aproveitada pela indústria química.

A principal forma de extração dessa lignina tem sido aquela em que cavacos de madeira de *Pinus* são processados pela deslignificação kraft para produção de celulose e papel. A lignina extraída se encontra degradada e quase sempre acaba sendo queimada nas caldeiras de recuperação do licor preto kraft, colaborando para geração de calor, vapor e eletricidade para uso interno nas fábricas de celulose (ou venda de excedentes).

Em caso de polpação sulfito dessa madeira, a lixívia residual é rica de ligninas sulfonadas do tipo G, que acabam sendo destinados à fabricação de lignossulfonatos, atendendo diversos tipos de utilizações mercadológicas.

A principal razão para o uso até então energético dessa lignina está no alto poder calorífico da lignina de *Pinus* (acima de 25 GJ/tonelada seca), cerca de 30% superior ao que se obtém com a queima de iguais quantidades de carboidratos celulósicos (entre 15 a 18 GJ/t). Dessa mistura de constituintes resultará o poder calorífico médio da madeira (18 a 21 GJ/t).

Composição molecular da lignina

Lignina	% Carbono	% Hidrogênio	% Oxigênio	% OCH ₃ Grupos metoxílicos
Coníferas (<i>Pinus</i> e Araucária)	60 - 62	5,6 - 5,9	33 - 35	12 - 17
Folhosas (Eucaliptos, Acácias, etc.)	58 - 60	6 - 6,5	32 - 34	18 - 23
Composição Molecular do Grupo Metoxílico	38,7	9,7	51,6	

A tabela acima é clara em permitir que se perceba que quanto maior for o teor de grupos metoxílicos na constituição da lignina, menor será o teor de carbono, a densidade e o poder calorífico dessa lignina.

A fórmula molecular da lignina varia conforme o seu tipo, já que as quantidades de grupos metoxílicos variam e esses grupos são pobres em conteúdo de carbono em sua constituição molecular.

Diversas fórmulas moleculares têm sido propostas para a lignina, variando as mesmas conforme a espécie estudada.

Por exemplo, podemos mencionar duas fórmulas bastante comuns na literatura:

Para coníferas:

Peso molecular = 182,84 g - Teor de grupo metoxílico = 15,6% - Teor Carbono = 65,2%



Para folhosas:

Peso molecular = 199,06 g - Teor de grupo metoxílico = 21,6% - Teor Carbono = 62,7%



Apesar das diferenças que existem entre os teores e as constituições de ligninas e hemiceluloses entre as madeiras de coníferas e folhosas, quando se avalia apenas a celulose, isso não é tão diferente. A molécula de celulose é a mesma, podendo existir algumas diferenças em proporções de cristalinidade e em teores percentuais, mas nada que seja tão significativo.

A lignina da casca das árvores de coníferas e folhosas mostra predominância do tipo G em coníferas; sendo que no caso de folhosas o percentual de S em relação ao de G é menor do que o encontrado na madeira da mesma árvore.

Usos das ligninas de *Pinus* em biorrefinarias

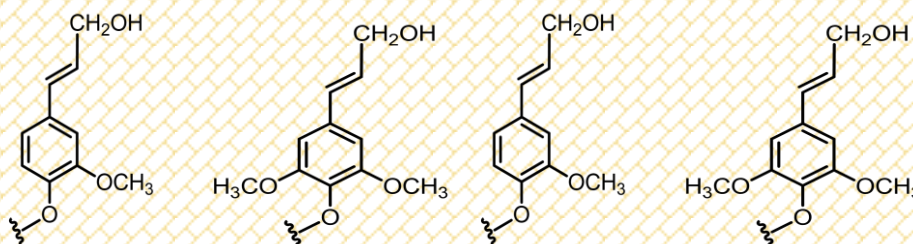
As ligninas obtidas pela extração de madeiras de *Pinus* e *Eucalyptus* são definitivamente distintas. Não se pode e não se deve tratá-las como se fossem apenas e tão somente lignina.

Elas possuem potenciais de utilizações distintos nas biorrefinarias, seja nos processos que usam rotas termoquímicas, químicas ou bioquímicas. Por isso, o uso de ligninas de fontes diferentes precisa ser bem entendido, respeitando as diferenças, comportamentos, limitações e potenciais de cada uma delas.

A lignina do *Pinus*, em função de suas relatadas propriedades e características, tem muito bom potencial para diversos processos de fabricação, sendo matéria-prima interessante para resinas fenólicas, lignossulfonatos, fibras de carbono, adesivos e ligantes, surfactantes, etc.

As principais vantagens das ligninas do tipo G são: capacidade de estabilização, reatividade, capacidade de ligação e condensação, peso molecular, teor de carbono, poder calorífico, facilidade de permitir hidrólise ácida rápida da madeira, etc.

As principais desvantagens dessa lignina G são também conhecidas: maiores dificuldades para polpação kraft e branqueamento da celulose e maior inibição da rota enzimática. No caso da produção de celulose, existem desvantagens grandes como: maiores consumos de reagentes para deslignificação e branqueamento, menores rendimentos em conversão da madeira em celulose e maior geração de sólidos secos para o licor preto formado como residual do cozimento kraft.



Novas rotas para a lignina das madeiras

Conhecidas as principais diferenças e características de cada tipo de lignina nas árvores, pode-se estruturar e engenheirar as biorrefinarias integradas de forma mais eficaz e eficiente. Essa orquestração prévia é importante tanto para uso da lignina em produtos energéticos como para uso como matéria-prima para a indústria química.

Sabe-se que o teor e a composição química da lignina das madeiras são parâmetros que podem ser incorporados com relativo sucesso nos programas de melhoramento genético das árvores, em função da herdabilidade dos mesmos. Isso é válido tanto nos processos de melhoramento clássico, hibridação e clonagem, como até mesmo na transgenia.

Também se conhecem cada vez mais as relações desejadas nas madeiras para produção de celulose e papel e o suprimento de insumos derivados das fábricas de celulose para as biorrefinarias integradas a esse setor.

É bem possível que as fábricas de celulose e papel comecem a se preocupar em diversificar mais suas matérias-primas fibrosas, alternando a utilização de diferentes tipos de madeiras (com ligninas distintas) em uma mesma unidade industrial. Exemplos disso já estão acontecendo no Brasil (Empresa Klabin nas fábricas de Telêmaco Borba e Ortigueira) e no Chile (Empresa Arauco na fábrica de Nueva Aldea).

Enfim, os caminhos e os desafios para o setor florestal estão apenas começando com as mudanças em produtos, matérias-primas, rotas e objetivos empresariais. O crescimento do conhecimento tecnológico de forma acelerada estará oferecendo suporte para essas mudanças acontecerem com qualidade e sem causar impactos negativos sobre a competitividade do setor. É importante lembrar, que nem sempre os novos caminhos conduzem ao sucesso e à felicidade. Portanto, as decisões e os passos devem ser dados com foco em resultados, eficácia e agregação de valor e competitividade.

Cada caso empresarial será quase um caso único e especial, pois os focos podem variar em função das rotas escolhidas:

- Foco no processo kraft para produzir celulose e eletricidade para venda: objetivos para a lignina serão de baixo teor e alta relação S/G nas matérias-primas fibrosas, bem como alta eficiência para sobra e disponibilização de energia para venda.
- Foco na extração de lignina kraft para venda como produto valioso: os objetivos para uma lignina de melhor qualidade e valor poderá resultar em alterações da qualidade da madeira e dos processos industriais. A agregação de valor será do negócio conjugado e não de apenas um dos produtos atuando como “vaca leiteira”.
- Foco na hidrólise ácida da madeira para produção de etanol lignocelulósico e de lignina destinada a usos nobres: a lignina mais indicada seria a do tipo G, devendo assim se desenvolverem unidades industriais usando madeiras ou resíduos lenhosos de outros tipos de industrialização e atuando de forma integrada.

É bem possível que o futuro nos reserve diversos e inusitados novos modelos de fábricas, inclusive com níveis variados de verticalização, seja como fábrica de celulose, de produtos energéticos ou de biomateriais químicos.

Amigos, eu espero que percebam a importância que passamos a ter nesse momento histórico do setor de celulose e papel, onde a eficácia (“fazer as coisas certas”) está se tornando inquestionavelmente mais importante do que a eficiência (“fazer bem as coisas”). Em um setor que sempre teve foco em eficiências e em uso de tecnologias comprovadas, estaremos vivendo momentos desafiadores, algumas vezes angustiantes, e outras vezes, jubilosos.

E vamos em frente, com determinação, coragem e muito embasamento tecnológico e científico. Afinal, temos que aprender a conviver nesse novo mundo que está chegando até nós.

Seleção de alguns artigos relacionados à lignina de madeiras de coníferas, entre as quais a do *Pinus*:

Grupo de Pesquisa em Química e Bioquímica da Lignificação. UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Florestas. Acesso em 30.11.2016:

<http://www.if.ufrj.br/biolig/> (Website do grupo de pesquisa)

e

http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados.php (Artigos citados)

e

http://www.if.ufrj.br/biolig/art_publicado.php (Artigos publicados)

e

<http://www.if.ufrj.br/biolig/teses.php> (Teses e dissertações)

e

<http://www.if.ufrj.br/biolig/livro.php> (Livros)

Lignin. Wikipedia. The Free Encyclopedia. Acesso em 30.11.2016:

<https://en.wikipedia.org/wiki/Lignin> (em Inglês)

Lignin structure: recent developments. J. Ralph. U.S. Dairy Forage Research Center. USDA - Agricultural Research Service. 16 pp. Acesso em 30.11.2016:

<https://pdfs.semanticscholar.org/8b6a/7222a2ac69229f123a353c918e96a4fc2d12.pdf> (em Inglês)

As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto. C. Foelkel. Eucalyptus Online Book. Capítulo 29. Revisão 07. (2016)

http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT29_BiorrefinariasCelulosePapel.pdf

Production of biofuels and chemicals from lignin. Z. Fang; R.L. Smith Jr. Springer Science. 435 pp. (2016)

<https://books.google.com.br/books?id=eZooDQAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false> (em Inglês)

Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. M. Ghorbani; F. Liebner; H.W.G. van Herwijnen; L. Pfungen; M. Krahofer; E. Budjav; J. Konnerth. BioResources 11(3): 6727 - 6741. (2016)

https://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_11/BioRes_11_3_6727_Ghorbani_LHPKBK_Lignin_Phenol_Formaldehyde_Resol_Adhesives_9085.pdf (em Inglês)

RESUMO DE LIVRO. Bioinformação do processo de lignificação. R.P.W. Pereira; M.B.O. Monteiro; H.S. Abreu. EDUR – Editora da Universidade Rural do Rio de Janeiro. 124 pp. (2012)

<http://www.if.ufrj.br/biolig/livro/Capa%20bioinformacao.pdf> (Capa do livro)

e

<http://institucional.ufrj.br/editora/?wpsc-product=bioinformacao-do-processo-de-lignificacao> (Editora da EDUR para aquisição)

e

<http://www.editora.ufrj.br/informacoes/apresent%20bioinf.pdf> (Apresentação do livro)

Carbon fibres from kraft lignin. I. Norberg. Tese de Doutorado. KTH Royal Institute of Technology. 69 pp. (2012)

<https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:513032/FULLTEXT01.pdf> (em Inglês)

Lignin-based carbon fiber. J. Luo. Dissertação de Mestrado. University of Maine. 179 pp. (2010)

http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/LIGNIN-BASED%20CARBON%20FIBER.pdf (em Inglês)

Lignin and biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees. E. Novaes; M. Kirst; V. Chiang; H. Winter-Sederoff; R. Sederoff. *Planta Physiology* 154: 555 – 561. (2010)

<http://www.plantphysiol.org/content/154/2/555.full.pdf+html> (em Inglês)

Chemical and thermal characterization of three industrial lignins and their corresponding lignin esters. S.C. Fox; A.G. McDonald. *BioResources* 5(2): 990 - 1009. (2010)

https://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_05/BioRes_05_2_0990_Fox_McDonald_Chem_Therm_Charac_3_Lignins_Esters_760.pdf (em Inglês)

Lignosulfonatos obtidos a partir da lignina do *Pinus*. E. Foelkel. *PinusLetter* nº 27. (2010)

http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_27.html#quatorze

Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii*. C.J.V. Balloni. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Trabalho de Conclusão de Curso. 42 pp. (2009)

http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Caracterização%20física%20e%20química%20da%20madeira%20de%20Pinus%20elliottii.pdf

Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. A. Tejado; C. Peña; J. Labidi; J.M. Echeverria; I. Mondragon. *Bioresource Technology* 98: 1655 – 1663. (2007)

http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Physico-chemical%20characterization%20of%20lignins%20from%20different%20sources%20for%20use%20in%20phenol-formaldehyde%20resin%20synthesis.pdf (em Inglês)

Test Methods: T 222 om – 02. Acid insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 14 pp. (2006)

<http://www.tappi.org/content/SARG/T222.pdf> (em Inglês)

Optical properties in biopolymers: lignin fragments. P. J. Salazar-Valencia; S. T. Pérez-Merchancano; L. E. Bolívar-Marinéz. *Brazilian Journal of Physics* 36(3B): 840 - 843. (2006)

<http://www.scielo.br/pdf/bjp/v36n3b/a10v363b.pdf> (em Inglês)

Análise da madeira do *Pinus oocarpa* - Parte II – Caracterização estrutural da lignina de madeira moída. S.A.L. Morais; E.A. Nascimento; D.C. Melo. *Revista Árvore* 29(3): 471 – 478. (2005)

<http://www.scielo.br/pdf/rarv/v29n3/a15v29n3.pdf>

Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. F.S. Chakar; A.J. Ragauskas. *Industrial Crops and Products* 20: 131 – 141. (2004)

http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/47403817/j.indcrop.2004.04.01620160721-14116-k97zd0.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1484238632&Signature=JPPZ6sZY7Vsi0Wg6N%2FG5%2FLOdUME%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DReview_of_current_and_future_softwood_kr.pdf (em Inglês)

Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. E.O.S. Saliba; N.M. Rodriguez; S.A.L. Morais; D. Pilós-Veloso. *Ciência Rural* 31(5): 917 – 928. (2001)

<http://www.scielo.br/pdf/cr/v31n5/a31v31n5.pdf>

A estratégia evolutiva de ocupação do meio aéreo e o aparecimento de novas vias bioquímicas. F. Carrapiço. Departamento de Biologia Vegetal. Seção de Biologia Celular e Biotecnologia Vegetal. 05 pp. (2001)

https://www.academia.edu/attachments/42104797/download_file?st=MTQ4NDIzNDU4OCwxNzkuMTA5LjYyLjE1Miw0NDc5MzI1Mw%3D%3D&s=swp-toolbar

Amostragem de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus* para determinação de lignina Klason e extrativos totais. A. Guarienti; C.A.B. Rosa; C. Pedrazzi; G.V. Cardoso; M.C.H. Souza; C.E.B. Foelkel; S.M.B. Frizzo. 33º Congresso Anual. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. 11 pp. (2000)

<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/ABTCP/abtcp.%20para%20site%202000a.pdf>

Lignin. D. Argyropoulos; S.B. Menachen. In: "Biotechnology in the Pulp and Paper Industry". Springer. p.: 127 – 158. (1997):

<http://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0102073> (Capítulo - em Inglês)

e

<http://link.springer.com/book/10.1007/BFb0102070> (Livro completo - em Inglês)

Variation in lignin content and composition. Mechanisms of control and implications for the genetic improvement of plants. M.M. Campbell; R.R. Sederoff. *Plant Physiology* 110: 03 – 13. (1996)

<http://www.plantphysiol.org/content/110/1/3.full.pdf> (em Inglês)

RESUMO DE LIVRO. Biossíntese da lignificação. H.S. Abreu. Editora da UFRRJ. 63 pp. (1994)

<http://www.if.ufrrj.br/biolig/livro/Biossintese%20de%20Lignificacao.pdf>

Introdução à biossíntese, ocorrência, estrutura e reações da lignina. A. Munteer; J.L. Colodette; J.L. Gomide. Primeiro Congresso Latino-Americano de

Deslignificação. ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. Anais: 01 – 20. (1994)

http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/1994_Congresso_Deslig.pdf

A relação guaiacil/siringil como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. D.E.D. Pereira; B.J. Demuner; F.L.G. Bertolucci; S.M. Pasquali. 1º Congresso Latino Americano de Deslignificação. 11 pp. (1994)

http://www.eucalyptus.com.br/artigos/outros/1994_Relacao_guaiacil_siringil.pdf

Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* e *Pinus strobus* var. *chiapensis*. Composição química. M.Tomazello Filho; L.E.G.Barrichelo; J.C.Costa. IPEF 31: 69 – 73. (1985)

<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr31/cap08.pdf>

Estudo de parâmetros físicos e químicos de madeiras de pinheiros tropicais. L.E.G. Barrichelo; J.O. Brito; H.T.Z. Couto. 4º Congresso Florestal Brasileiro. Revista Silvicultura 28: 745 – 748. (1983)

http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/1983_Brito+Barrichelo_Madeiras_Pinheiros_Tropicais.pdf

***Pinus caribaea* var. *hondurensis* – Principais características da madeira sob o ponto de vista tecnológico.** L.E.G.Barrichelo. IPEF Circular Técnica nº 85. 10 pp. (1980)

<http://www.ipef.br/publicacoes/ctecnica/nr085.pdf>

Estudo das características físicas, anatômicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* para a produção de celulose kraft. L.E.G. Barrichelo. Tese Livre Docência. USP – Universidade de São Paulo. 173 pp. (1979)

<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/Estudo%20das%20caracteristicas.pdf>

A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel. L.E.G. Barrichelo; J.O. Brito. PRODEPEF/BRA 45 Série Divulgação nº 13. 149 pp. (1976)

<http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/A%20madeira%20das%20especies%20de%20eucalipto%20m p1.pdf>

Folder: Lignin adhesives for plywood, LVL, OSB, MDF, and particleboard. M. Feng; X.-M. Wang; G. He; Z. Huang. FPIInnovations. 01 pp. (S/D = Sem referência de data)



PinusLetter é um informativo técnico, com artigos e informações acerca de tecnologias florestais e industriais e sobre a Sustentabilidade das atividades relacionadas ao **Pinus** e a outras coníferas de interesse comercial

Coordenação e Redação Técnica - **Celso Foelkel**

Editoração - **Alessandra Foelkel**

GRAU CELSIUS: Tel.(51) 9947-5999

Copyrights © 2012-2016 - celso@celso-foelkel.com.br

A **PinusLetter** é apoiada por uma rede de empresas, organizações e pessoas físicas.

Conheça-os em http://www.celso-foelkel.com.br/pinusletter_apoio.html

As opiniões expressas nos artigos redigidos por **Celso Foelkel** e por outros autores convidados e o conteúdo dos websites recomendados para leitura não expressam necessariamente as opiniões dos patrocinadores, facilitadores e apoiadores.

Caso você queira **conhecer mais sobre a PinusLetter**, visite o endereço <http://www.celso-foelkel.com.br/pinusletter.html>

Descadastramento: Caso você **não queira continuar recebendo a PinusLetter**, envie um e-mail de cancelamento para foelkel@via-rs.net

Caso esteja interessado em **apoiar ou patrocinar** a PinusLetter, envie uma mensagem de e-mail demonstrando sua intenção para foelkel@via-rs.net

Caso queira se cadastrar para passar a receber as próximas edições da **PinusLetter** - bem como do **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, clique em **Registrar-se**

Para garantir que nossos comunicados cheguem em sua caixa de entrada, adicione o domínio **@abtcp.org.br** ao seu catálogo de remetentes confiáveis de seu serviço de mensagens de e-mail.

