

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E APROVEITAMENTO DA
LIGNINA PROVENIENTE DE BIOMASSA VEGETAL**

Ana Paula Salve

Trabalho de Graduação apresentado
ao Departamento de Engenharia
Química da Universidade Federal de
São Carlos

Orientador: **Prof. Felipe Fernando Furlan**

São Carlos – SP

2020

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no 14 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Felipe Fernando Furlan, Universidade Federal de São Carlos

Convidado: Ediane de Sá Alves, Universidade Federal de São Carlos

Professor da Disciplina: Paulo Waldir Tardioli, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à minha mãe, Emília Teresa Zambon, que me encorajou e me deu todo o suporte para que eu pudesse realizar meu sonho de cursar Engenharia Química, sei que estaria orgulhosa;

À minha família, que têm sido suporte durante toda essa jornada;

Ao meu noivo, por sempre me apoiar e ensinar;

Ao professor orientador, por toda a dedicação e mentoria durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, por todos os ensinamentos e parceria durante o curso;

Aos meus colegas de faculdade;

RESUMO

A lignina é um dos biopolímeros de maior disponibilidade na natureza, sendo menos abundante apenas quando comparado à celulose. Sua forma é tridimensional, com uma estrutura fenólica complexa e altamente ramificada. A formação da lignina se dá pelo processo de polimerização enzimática e sua estrutura sofre forte influência das características da biomassa de origem, bem como do processo de separação empregado, sendo essa variabilidade na estrutura o principal entrave para sua utilização. A agroindústria, com destaque para a produção de etanol e de papéis gera grande quantidade de biomassa rica em lignina, que por sua vez é utilizada na geração de energia ou aditivos, já que possui baixo valor agregado. A constante busca por polímeros, combustíveis e químicos de fonte renovável tem impulsionado nos últimos anos a pesquisa por aplicações para a lignina oriunda de biomassa vegetal. Este trabalho discorre sobre os métodos de extração de lignina através do pré-tratamento da biomassa, bem como as rotas para transformação da lignina extraída em produtos com maior valor agregado, sendo esta última aplicação o foco da análise. Como resultado, analisou-se os principais métodos de extração de lignina oriunda de biomassa vegetal disponíveis no mercado: Kraft, Lignosulfonato, Polpação Soda e Organosolv, o que permitiu a comparação entre tais processos em relação às condições de operação, a massa molecular da lignina isolada e aos principais agentes utilizados no processo. Analisou-se também as principais rotas para a síntese de polímeros a partir de lignina disponíveis na literatura, sendo os polímeros de interesse Poliuretano, Resina Fenol-Formaldeído a base de lignina (LPF), Epóxi, Poliésteres, Resinas Fenólicas e Poliamidas.

ABSTRACT

Lignin is one of the most widely available biopolymers in the nature, being less abundant only when compared to cellulose. It is a three-dimensional shaped molecule, with a complex and highly branched phenolic structure. Lignin is synthesized by the enzymatic polymerization process and its structure is strongly influenced by the characteristics of the source biomass, as well as the extraction process, being the variability in the structure the main obstacle to its use. The agribusiness, with emphasis on the production of ethanol and paper, generates a large amount of biomass rich in lignin, which is used in the generation of energy or additives, since it has low value-added. The constant search for polymers, fuels and chemicals from renewable sources has driven in recent years the research for applications for lignin from lignocelulosic biomass. This work discusses the methods of extracting lignin through the pre-treatment of biomass, as the routes for transforming the extracted lignin into products with greater value-added. As the main result of this work, the four methods of extracting lignin from vegetable biomass available on the industry were analyzed: Kraft, Lignosulfonate, Soda Pulping and Organosolv, comparing their operating conditions, the molecular mass of the isolated lignin and the main chemical agents used in the process. The main routes for the synthesis of polymers from lignin available in the literature were also analyzed, being the polymers of interest Polyurethane, Lignin-Phenol-Formaldehyde (LPF), Epoxy, Polyesters, Phenolic Resins and Polyamides

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ilustração dos componentes da biomassa.	13
Figura 2.1 Representação da molécula de celulose.....	13
Figura 2.2 Representação da molécula de hemicelulose	14
Figura 2.3. Representação da lignina de eucalipto.....	15
Figura 2.4 Processo simplificado de polpação kraft.....	17
Figura 2.5. Componentes extraídos da lignina.	19

LISTA DE TABELAS E QUADROS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Composição da biomassa lignocelulósica por fonte.....	12
--	-----------

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 Métodos de Extração da	
Lignina.....	16
Quadro 2.2 Condições de operação dos processos comerciais para extração de lignina	
.....	27

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	2
AGRADECIMENTOS	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
LISTA DE FIGURAS.....	6
SUMÁRIO	8
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Materiais lignocelulósicos e propriedades da lignina	12
2.1.1 Celulose.....	13
2.1.2 Hemicelulose.....	14
2.1.3 Lignina	14
2.2 Métodos de extração da lignina	15
2.2.1 Processo Kraft	16
2.2.2 Lignosulfonatos.....	18
2.2.3 Polpação Soda	18
2.2.4 Lignina Organosolv.....	18
2.3 Principais produtos produzidos a partir da lignina.....	19
2.4 Materiais poliméricos produzidos a partir da lignina.....	20

2.4.1 Poliuretano	20
2.4.2 Resina Fenol-Formaldeído a base de lignina (LPF).....	21
2.4.3 Epóxis.....	22
2.4.4 Poliésteres	23
2.4.5 Resinas Fenólicas	24
2.4.6 Poliamidas	24
MATERIAIS E MÉTODOS	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

De acordo com (BES e colaboradores, 2019), as reservas gás natural, assim como as de petróleo, são finitas e, atrelado a isso, vive-se situações que causam uma preocupação frequente relacionadas ao aquecimento global e outras problemáticas ambientais, o que tem evidenciado a necessidade de se buscar rotas alternativas que façam uso de recursos renováveis para se produzir energia, materiais e polímeros. Este contexto traz avante a biomassa como uma grande oportunidade para seu aproveitamento e valorização em processos químicos sustentáveis, sejam eles com o objetivo de gerar energia ou de produzir novos produtos.

Analisando a matriz energética do país, a biomassa tem um importante papel, apresentando um aumento de 3,8% na sua participação na geração de energia elétrica brasileira em 2018, correspondendo a 8,5% da oferta interna de energia por fonte, ficando atrás da energia hidráulica (66,6%) e do gás natural (8,6%) (EPE, 2019). O motivo desse destaque se dá por sua origem renovável e pela alta disponibilidade na matriz econômica brasileira (EPE, 2019).

O uso da biomassa para geração de energia se destaca, portanto, como uma forma de resolver problemas relacionados ao uso de combustíveis fósseis, tais como escassez dos mesmos e seu potencial poluidor (KOMURA, 2015).

Por definição, entende-se por biomassa qualquer matéria de origem orgânica cuja transformação gere energia mecânica, térmica ou elétrica (EPE, 2019). Somente a biomassa da cana-de-açúcar representou 17,4% da oferta interna de energia brasileira no ano de 2018 (EPE, 2019).

A transição para uma economia de baixo carbono dependerá não somente de fontes de energia renováveis, mas também de matérias-primas renováveis para os principais produtos industrializados. Para a obtenção de produtos e combustíveis a partir da biomassa é preciso empregar métodos de extração e separação dos seus componentes, que em sua maioria são celulose, lignina e hemicelulose (THAKUR, 2014). Uma vez separados, esses compostos podem ser empregados individualmente em uma grande variedade de rotas para produção, por exemplo, de químicos e de polímeros (LAURICHESSE et al., 2014).

Os compostos lignocelulósicos são objeto do presente estudo pela sua disponibilidade na natureza e por não afetarem a segurança alimentar, ampliando as

possibilidades para suas aplicações (AZADI et al., 2013). Destes compostos pode-se extrair a lignina, sendo este o polímero aromático de maior disponibilidade na terra, sendo menos disponível apenas que a celulose (DIXON et al., 2019). A lignina tem como função o suporte mecânico na biomassa, além de facilitar o transporte de solutos e de água pelas fibras na biomassa. Este polímero também contribui com a recalcitrância da biomassa, o que se reflete em uma alta resistência a processos que visam sua separação (DIXON et al., 2019). Os processos de valorização da lignina são menos desenvolvidos quando comparados aos processos de valorização das demais frações da biomassa, o que faz com que a maioria da lignina presente na biomassa gerada pela indústria atualmente seja destinada para a geração de energia (AZADI et al., 2013). Essa limitação se dá pela complexidade estrutural da lignina, sua baixa solubilidade e alta polidispersão, bem como o fato de que a hemicelulose, a celulose e a lignina encontram-se fortemente ligadas à biomassa lignocelulósica (HUANG et al., 2020). Tais características impactam em fatores como a eficiência da hidrólise enzimática, limitando a utilização da lignina para produção de produtos químicos e para geração de energia elétrica, fazendo com que a mesma seja subutilizada. Segundo Huang et al. (2020), apenas 2% da lignina disponível é utilizada na indústria ou na agricultura.

Este trabalho consiste em uma revisão dos métodos de extração de lignina por meio do pré-tratamento da biomassa, bem como das rotas para transformação da lignina extraída em produtos com maior valor agregado, focando na sua utilização como matéria-prima para produção de polímeros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais lignocelulósicos e propriedades da lignina

A biomassa lignocelulósica pode ser entendida como um material composto por celulose, hemicelulose e lignina sendo que sua composição varia de acordo com a biomassa de origem. Atualmente, a biomassa lignocelulósica representa a maior fonte de carboidratos naturais do planeta, sendo que a maior dificuldade de aproveitar tal recurso para a produção de químicos e outros produtos de valor agregado são suas características morfológicas e químicas (SANTOS et al., 2012).

A biomassa lignocelulósica, por sua vez, é composta especialmente de celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%), e lignina (5-30%) (ZHANG et al., 2004). Na Figura 1.1 observa-se um corte transversal da parede de uma célula vegetal, na qual podemos observar a celulose, se apresentando em feixes, envolta pela hemicelulose. A estrutura tridimensional do material é gerada pela conexão entre a lignina e a hemicelulose. Ressalta-se que para demonstrar com exatidão a composição da biomassa, deve-se considerar a planta e o resíduo recolhido. Esta composição determinará como a biomassa poderá ser convertida em produtos úteis ou intermediários, afetando a funcionalidade do produto (KOMURA, 2015).

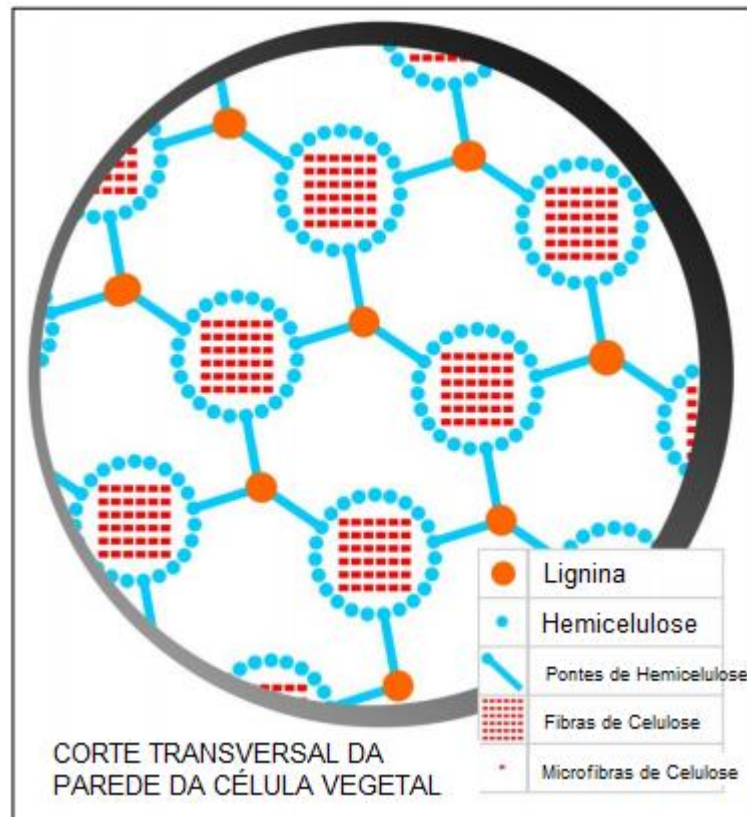
A Tabela 1.1 apresenta um comparativo da composição de celulose, hemicelulose e lignina de acordo com a fonte de biomassa.

Tabela 1.1: Composição da biomassa lignocelulósica por fonte

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3

Fonte: Adaptado de SANTOS et al. (2012).

Figura 1.1 Ilustração dos componentes da biomassa.

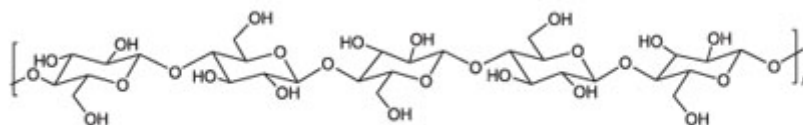


Fonte: LEITE (2016)

2.1.1 Celulose

A celulose é o biopolímero de maior abundância no mundo, sendo constituída de monômeros de glicose ligados por ligações β -1,4-glicosídicas, conforme visto na Figura 2.1 (ZHANG et al., 2004).

Figura 2.1 Representação da molécula de celulose



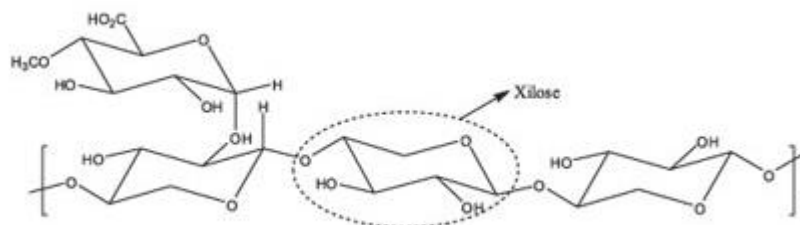
Fonte: SANTOS et al. (2012)

A unidade repetitiva presente na celulose, a celubiose, apresenta seis grupos hidroxila que, ao formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares fazem com que a celulose tenha uma forte tendência a formar cristais insolúveis em água e em grande parte dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009).

2.1.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos polimerizados, como D-xilose, D-glucose, D-galactose, D-manose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico. (SANTOS et al., 2012). Em biomassas que tem como origem a lenha, por exemplo, o componente mais comum é a xilose, unidas por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4 (Figura 2.2). (SILVA et al., 2009). A hemicelulose possui uma estrutura ramificada de fácil interação com a celulose (Figura 2.2), o que confere estabilidade à biomassa lignocelulósica (SANTOS et al., 2012).

Figura 2.2 Representação da molécula de hemicelulose



Fonte: SANTOS et al. (2012).

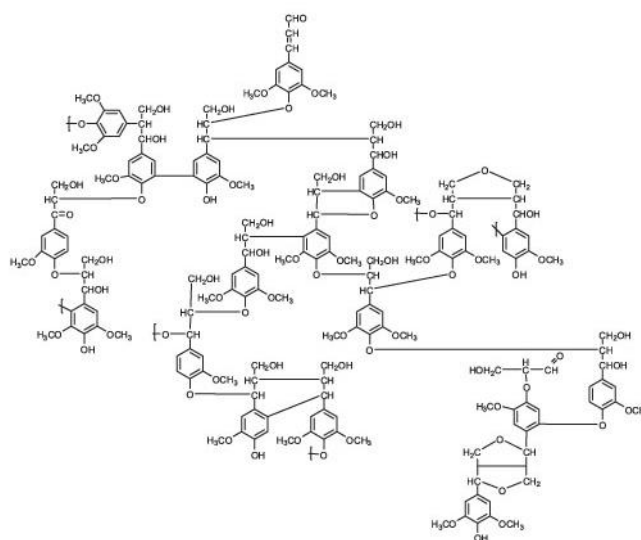
2.1.3 Lignina

A lignina é o segundo polímero natural mais abundante do globo terrestre, representando um total de 30% de todo carbono orgânico não fóssil (SANTOS et al., 2012). Este polímero é considerado um resíduo em diversos processos, como na produção de etanol e na produção de papel e celulose. Isso ocorre devido à sua variedade e complexidade estrutural, o que juntamente com seu alto poder calorífico faz com que a lignina seja comumente destinada à geração de energia.

A lignina representa uma fração de 5-30% da biomassa lignocelulósica (ZHANG et al., 2004), definida por BES e colaboradores. (2019) como “material amorfo e polifenólico derivado da polimerização desidrogenativa de três estruturas fenilpropanoides”, sendo estas três estruturas álcool p-cumarílico, álcool sinapílico e álcool coniferílico. A ligação entre estes três monômeros ocorre de forma aleatória com aproximadamente dez tipos de diferentes ligações entre si, originando a lignina na sua forma tridimensional (LEITE, 2016).

A lignina atua nas fibras da biomassa lignocelulósica como um “cimento”, devido à adesão entre celulose e lignina (SILVA et al., 2009). A estrutura da lignina não é homogênea, sendo que sua composição varia de acordo com sua fonte de biomassa (SANTOS et al., 2012). A Figura 2.3 representa a molécula de lignina de eucalipto.

Figura 2.3. Representação da lignina de eucalipto.



Fonte: SANTOS et al. (2012).

2.2 Métodos de extração da lignina

A lignina é extraída da biomassa lignocelulósica a partir de tratamentos físicos e/ou químicos e bioquímicos. Todos os métodos de isolamento têm como objetivo a degradação química da estrutura da lignina polimérica até que os fragmentos resultantes se tornem solúveis. (WANG et al., 2020).

As propriedades da lignina isolada dependem do método empregado, sendo que o sucesso de cada processo depende de fatores como o pH do sistema, a capacidade do solvente e/ou soluto para atuar na fragmentação da lignina, impedir condensação da lignina e de dissolver a lignina (WANG et al., 2020).

Na atualidade são utilizados quatro processos industriais para isolar a lignina pura, sendo estes categorizados com base na presença de enxofre no produto resultante, conforme Quadro 2.1. A lignina resultante de qualquer um destes quatro métodos é chamada de lignina técnica (WANG et al., 2020).

Quadro 2.1. Métodos de Extração da Lignina

Classificação	Processo de extração	Agentes	pH	Temperatura
Processo com enxofre	<i>Kraft</i>	$NaOH + Na_2S$ (licor branco)	13	170°C
	<i>Lignosulfonatos</i>	HSO_3	1-13	120°C - 180°C
Processo sem enxofre	<i>Lignina Organosolv</i>	Ácido Acético/Ácido Fórmico/ Água	-	150°C - 200°C
	<i>Soda</i>	$NaOH$	11-13	160°C

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de LAURICHESSE et al. (2014).

2.2.1 Processo Kraft

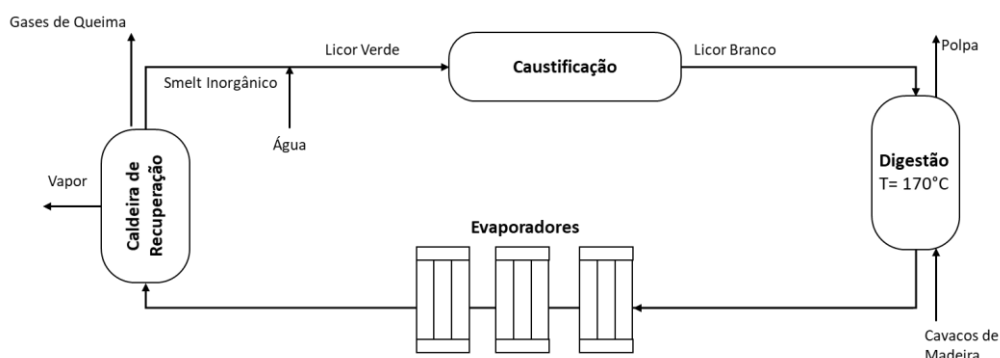
O processo Kraft é o processo mais utilizado globalmente para extração de lignina, sendo responsável por 90% da capacidade de produção global (AZADI et al., 2013). Neste processo, usa-se uma mistura de hidróxido de sódio ($NaOH$) e sulfeto de sódio (Na_2S) (licor branco), sendo a mistura aquecida a 150-180°C (WANG et al., 2020). O pH inicial é ajustado entre 13 e 14, mas diminui gradualmente ao longo da digestão como resultado da liberação ácidos orgânicos da hemicelulose e da lignina (AZADI et al., 2013).

A lignina é despolimerizada, podendo ser isolada através de acidificação do licor negro e precipitação. O resultado de tal combinação é a dissolução da lignina e a liberação das fibras que resultam na celulose marrom ou massa marrom (KOMURA, 2015). Além disso, o teor de enxofre residual na lignina extraída é baixo, normalmente menos de 1,5 a 3%. A lignina isolada pela polpação Kraft raramente é utilizada na produção de químicos ou materiais, sendo destinada para geração de energia nas fábricas de celulose (WANG et al., 2020).

A Figura 2.4 apresenta um fluxograma simplificado do processo de polpação kraft no qual a polpa celulósica obtida no processo de digestão é o produto de interesse, sendo a lignina queimada para geração de energia para o processo (AZADI et al., 2013).

Neste exemplo, os cavacos de madeira são alimentados no digestor juntamente com a mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, conhecida como licor branco. A digestão ocorre a uma temperatura média de 170°C e em pH entre 13 e 14. As reações que acontecem no digestor são de degradação da lignina e de condensação. O produto resultante da digestão é o licor negro, que é concentrado em evaporadores, indo de 15 a 75% em teor de sólidos. Na maioria dos processos Kraft encontrados na indústria, o licor negro é queimado para geração de energia e recupera-se o licor branco no processo de Caustificação (conforme Figura 2.4). Já para a extração da lignina, o licor negro passa por um processo de acidificação seguido de precipitação para obtenção da lignina isolada, que passa ainda por uma etapa adicional de sulfonação para que se torne solúvel em água (AZADI et al., 2013).

Figura 2.4 Processo simplificado de polpação kraft



Fonte: Elaborado pela autora.

2.2.2 Lignosulfonatos

O processo de sulfito é extremamente flexível em termos de faixa de pH, podendo ser operado entre pH 1 a 13 ao se alterar o componente químico utilizado na polpação, bem como sua dosagem (AZADI et al., 2013). Neste processo, utiliza-se uma solução aquosa de dióxido de enxofre na presença de espécies como sódio, amônio, magnésio ou Cálcio. Opera-se o digestor na faixa de 120 a 180°C, com um tempo de digestão que varia de 1 a 5 horas (AZADI et al., 2013). A depender do cátion e da sua solubilidade, o pH resultante pode variar entre 1 e 13,5. Ocorre então a sulfonação da lignina a partir da ação de ácido sulfônico nos carbonos alfa, levando à hidrólise da lignina (AZADI et al., 2013) A lignina resultante deste processo pode ser usada como estabilizador em suspensões coloidais, colas, detergentes, alimentos, dentre outros (KOMURA, 2015).

2.2.3 Polpação Soda

É um processo utilizado normalmente para biomassas diferentes de madeira, como por exemplo, cana-de-açúcar ou linho. Durante este processo, adiciona-se à biomassa uma solução aquosa de hidróxido de sódio, aquecendo-se a 160°C e permitindo a despolimerização (WANG et al., 2020). Como produto deste processo tem-se fragmentos de lignina solúveis em água, que podem ser isolados via acidificação. O produto é livre de enxofre e apresenta maior pureza quando comparado a lignina lignosulfonato, entretanto, possui menor peso molecular (WANG et al., 2020). Sua aplicação se dá na nutrição animal, resinas de fenol e dispersantes. A lignina soda também é a mais adequada para a síntese de polímeros (KOMURA, 2015).

2.2.4 Lignina Organosolv

Neste processo de polpação o cozimento é feito misturando-se solventes orgânicos com baixa temperatura de ebulição e água. Comumente, os solventes utilizados são ácido acético, ácido fórmico, etanol, e ácidos peroxiorgânicos. Pode-se utilizar solventes com temperatura de ebulição mais elevadas, permitindo a operação a pressão atmosférica, entretanto, a recuperação do solvente seria dificultada (AZADI et al., 2013). A lignina é

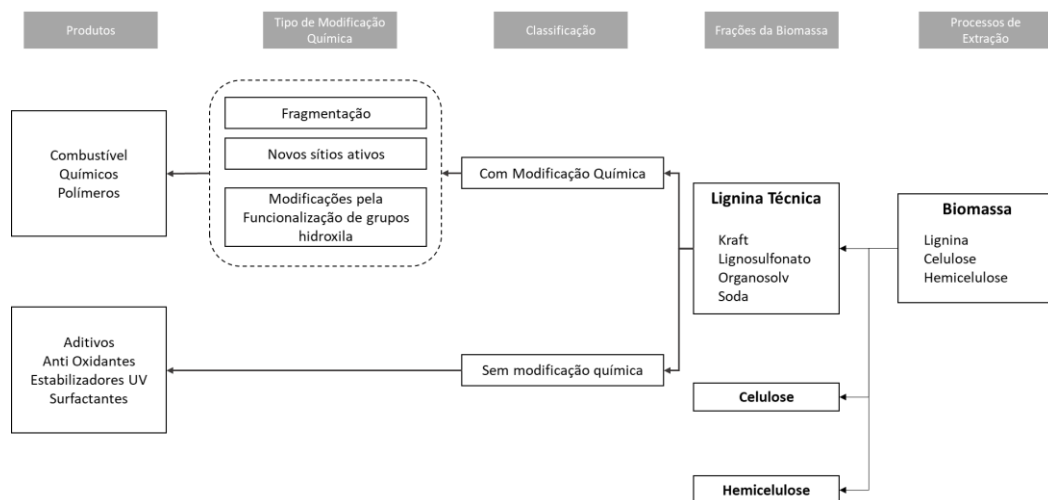
separada dos solventes por precipitação, ajustando-se parâmetros como concentração, temperatura e pH (LAURICHESSE et al., 2014). Trata-se de uma lignina com maior pureza e mais homogênea, em relação aos lignosulfonatos.

2.3 Principais produtos produzidos a partir da lignina

O sucesso na introdução da lignina na produção de novos materiais de base biológica depende em grande parte de sua estrutura e pureza, que por sua vez dependem do método de extração empregado, juntamente com as características da biomassa de origem (LAURICHESSE et al., 2014). Apesar dessas limitações, a grande quantidade de lignina disponível tem motivado pesquisas no sentido de desenvolver seu uso em aplicações industriais (LAURICHESSE et al., 2014).

Os principais usos da lignina foram classificados em dois grupos diferentes, conforme a Figura 2.5: (i) sem modificação química, no qual a lignina é incorporada diretamente para acrescentar ou modificar propriedades, como em aditivos e surfactantes, e (ii) com modificação química para preparar uma grande variedade de produtos químicos, combustíveis e polímeros (LAURICHESSE et al., 2014).

Figura 2.5. Componentes extraídos da lignina.



Fonte: Elaborado pela autora

2.4 Materiais poliméricos produzidos a partir da lignina

Um dos usos da lignina oriunda de biomassa vegetal se dá na síntese de materiais poliméricos. Isso porque, apesar de apresentar variações na estrutura a depender da biomassa de origem, após o processo de extração a lignina apresentará grupos fenólicos e alifáticos, independentes de sua fonte, permitindo seu uso na síntese de polímeros (UPTON et al., 2015).

Vários estudos tratam da incorporação de lignina em uma matriz polimérica, como termoplásticos industriais (poliésteres, poliamidas) com o objetivo de reduzir os custos de produção. Por exemplo, os lignossulfonatos fornecem plasticidade e melhor fluidez a alguns polímeros e promovem maior resistência à compressão, durabilidade e melhor uniformidade ao material final (LAURICHESSE et al., 2014). Embora a lignina apresente um potencial de utilização na produção de polímeros, ela só pode ser incorporada em pequenas quantidades, por conta de sua degradação térmica e propriedades mecânicas (LAURICHESSE et al., 2014).

2.4.1 Poliuretano

O poliuretano é um material de ampla aplicação comercial, sendo utilizado na fabricação de espumas e materiais não porosos (adesivos, revestimentos, selantes) (WANG et al., 2020).

A quebra da lignina em produtos fenólicos ou monolignóis é um processo que requer grande quantidade de energia, sendo um dos principais motivos de atualmente sua aplicação industrial ser majoritariamente como combustível em detrimento de sua aplicação como matéria prima (UPTON et al., 2015). Após a extração da lignina, obtém-se na lignina isolada grupos fenólicos e alifáticos, sendo que após a caracterização das proporções desses componentes, estes são utilizados como ligantes para formação de macromônmeros à base de lignina (UPTON et al., 2015). Macromônmeros são macromoléculas formadas a partir de unidades menores constituintes dos polímeros, os monômeros (KHAN ACADEMY, 2020).

A síntese dos poliuretanos ocorre a partir da reação de poliadição de diisocianatos (ou poliisocianatos) e polióis com grupos hidroxila presente nos macromônmeros da lignina

(ENGELS et al., 2019). Uma vez que a lignina contém muitos compostos fenólicos e alifáticos, ela é utilizada para substituir o macropoliol dos poliuretanos. Além disso, os poliuretanos sintetizados a partir da biomassa lignocelulósica são mais biodegradáveis quando comparados aos poliuretanos derivados de polióis à base de petróleo. Na reação de síntese, as hidroxilas fenólicas e alifáticas reagem com o isocianato alifático para formar uretanos (UPTON et al., 2015).

Em um experimento para avaliar a síntese de poliuretano a partir de lignina, foram combinados quatro tipos diferentes de lignina técnica (kraft, alcoólise, lignosulfonato e lignina Organosolv) com polietilenoglicol (PEG) ou polipropilenoglicol (PPG) e reagiu a mistura com diisocianato de difenilmetano. Para os quatro tipos de lignina utilizados, avaliou-se que as características da lignina de origem e os métodos de extração empregados para obtê-las são mais influentes nas propriedades do produto do que quaisquer outros fatores, como o peso molecular dos polióis (PEG ou PPG). Portanto, a estabilidade e a variabilidade das propriedades do poliuretano a base de lignina são um desafio para que este produto seja disponibilizado como matéria prima (ENGELS et al., 2019).

A lignina é frequentemente funcionalizada para gerar novos sítios ativos e auxiliar na síntese de novos produtos, permitindo que esta seja incorporada em novos materiais. Pode-se realizar a funcionalização de diversos sítios ativos, como hidroxilas e fenóis. A funcionalização pode melhorar os problemas relacionados à sua estrutura química, diminuindo sua fragilidade, aumentando a solubilidade em solventes orgânicos, melhorando a processabilidade e melhorando a reatividade (UPTON et al., 2015). Uma das técnicas de funcionalização da lignina se dá a partir da metilação dos grupos metoxil a partir da catálise com ácido de Lewis, aumentando a presença de hidroxilas em 28% (CHUNG et al., 2012). A lignina funcionalizada reagiu então com tolueno-2,4-diisocianato, gerando poliuretano com uma densidade de ligações cruzadas significativamente maior (UPTON et al., 2015).

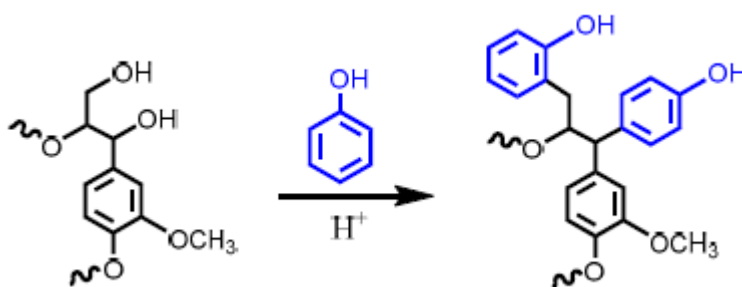
2.4.2 Resina Fenol-Formaldeído a base de lignina (LPF)

Usualmente, as resinas fenol-formaldeído (PF) são sintetizadas por meio da polimerização em etapas entre fenol e formaldeído, sendo aplicadas majoritariamente na fabricação de adesivos para madeiras. Na estrutura fenólica sintetizada a partir da lignina, o formaldeído é substituído na posição orto livre do grupo hidroxila fenólico da lignina. O

grupo hidroximetil formado pode se polimerizar ainda com outro anel aromático através de um metileno ou uma ponte de éter (WANG et al., 2020). Técnicas como metilação, desmetilação, fenolação, sulfonação e despolimerização são utilizadas para aumentar a reatividade de ligninas técnicas para produção de resinas de fenol-formaldeído (WANG et al., 2020).

A fenolação, ilustrada na Figura 2.6, pode ser conduzida tanto em condições ácidas quanto básicas, seguida pela despolimerização; entretanto, para a fenolação conduzida em condições básicas, o número de sítios ativos da lignina técnica aumentou a temperaturas brandas, inferiores a 100°C. A substituição do fenol ocorre nos grupos alifáticos, fazendo com que o grau de fenolação seja influenciado pelo número de hidroxilas alifáticas presentes na lignina de origem (WANG et al., 2020).

Figura 2.6. Fenolação da lignina – Catálise ácida



Fonte: WANG et al. (2020)

2.4.3 Epóxis

As resinas epóxi são um tipo de polímero compostos de monômeros contendo pelo menos um grupo epóxi. Normalmente sua aplicação se dá em revestimentos, adesivos, compósitos e materiais eletrônicos (AURVERGNE et al., 2013).

A adição do grupo epóxi à lignina ocorre através da funcionalização de grupos hidroxila fenólicos através de uma reação de condensação com epiclorigrina em condições básicas. Para melhorar o grau de funcionalização do epóxi com epiclorigrina, a lignina tipicamente passa por uma etapa de pré funcionalização para aumentar o número de unidades de hidroxila presentes através da incorporação adicional de fenóis (UPTON et al., 2015).

Outra opção para a síntese de resinas epoxi a partir da lignina é a utilização dos monolignóis. Monolignóis são monômeros, constituídos de fenóis funcionalizados que podem ser utilizados em sistemas poliméricos aromáticos ou à base de fenol (UPTON et al., 2015). Sabe-se que os monolignóis apresentam a mesma estrutura aromática sem apresentar os problemas de solubilidade observados ao usar lignina como macromonômero, utilizada na rota anterior (funcionalização). Isso faz com que rotas utilizando monolignóis se apresentem como uma alternativa para a síntese de resina epóxi (UPTON et al., 2015).

É possível utilizar-se de ácido cinâmico modificado em duas etapas (alilação e depois epoxidação) para gerar um monômero de epóxi bifuncional. Este monômero foi então curado com derivados de anidrido maleico para gerar uma série de resinas. Destaca-se que para esta rota, as propriedades de cura das resinas epóxi a base de lignina resultante são semelhantes às de resinas à base de petróleo (XIN et al., 2014)

2.4.4 Poliésteres

Poliésteres são materiais poliméricos contendo ligações éster. O uso de lignina como um macromonômero para síntese de poliéster normalmente limita as reações de polimerização às reações de condensação (UPTON et al., 2015). Como exemplo, têm-se a síntese de poliésteres a partir de lignina Kraft e Dicloreto de ácido sebácico sob condições básicas em uma reação de condensação, levando à síntese de um poliéster com potencial uso comercial devido às propriedades apresentadas (alto peso molecular, temperatura de fusão entre 120-140 ° C sem apresentar mudanças na cor ou a formação de um odor) (THI et al., 2012).

Embora a obtenção de poliésteres se dê majoritariamente a partir de reações de condensação, a utilização de monolignóis para a síntese de poliésteres é uma alternativa devido à alta funcionalização de seus grupos hidroxila. Tem-se como exemplo a reação de ácido p-cumarílico com Cloreto de Adipoila, formando um macromonômero que é então condensado com 1,6-hexanodiol, obtendo o poliéster de alto peso molecular (NAGATA et al., 2003).

2.4.5 Resinas Fenólicas

Análogo às resinas epóxicas, as resinas fenólicas são termofixos criados por meio da polimerização catalisada por ácido ou bases na polimerização em etapas de fenóis e aldeídos (UPTON et al., 2015). A estrutura fenólica da lignina se mostra como um bom substituinte para o fenol nas rotas de síntese tradicionais, sendo que as rotas estudadas buscam incorporar lignina em resinas de fenol-formaldeído, substituindo uma parte do fenol usado por lignina (UPTON et al., 2015). A lignina pode ainda ser hidroximetilada ou fenolada para aumentar a reatividade, produzindo materiais com propriedades mais análogas às daquelas de resinas fenólicas tradicionais (UPTON et al., 2015).

Por sua vez, os monolignóis apresentam funcionalidades hidroxifenólicas, tornando-os adequados para substituir fenóis em resinas fenólicas. Uma das rotas possíveis é a partir da síntese de uma série de benzoxazinas a partir do ácido cumárico e ferúlico, condensando ácido carboxílico com 1,3,5-trifenilhexahidro1,3,5-triazina e formaldeído. Trifluoreto de boro foi adicionado como um catalisador (3%) para diminuir a temperatura de cura, permitindo a formação de vários produtos poliméricos que se mostraram termicamente estáveis e comparáveis aos produtos de origem não renovável (COMÍ et al., 2015).

2.4.6 Poliamidas

As poliamidas são polímeros que estruturalmente são formadas por uma ligação amida. Sua síntese ocorre normalmente pela condensação de um monômero de diácido com um monômero de diamina ou autocondensação de um aminoácido. Materiais conhecidos como Kevlar, Nomex e Nylon apresentam este tipo de polímero (UPTON et al., 2015).

Apenas monômeros modificados foram usados na síntese de poliamidas, uma vez que nem monolignóis nem ácidos carboxílicos precursores têm a bifuncionalidade necessária para formar ligações de poliamida (UPTON et al., 2015).

A síntese ocorre a partir da polimerização de hexametilendiamina com um dímero de ácido ferúlico. Por sua vez o dímero de ácido ferúlico foi sintetizado pela cicloadição 2 + 2 do ácido ferúlico acetilado catalisada por UV para gerar uma espécie de diácido, que foi então polimerizado com a diamina (CASTILLO et al., 2012).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi utilizado, basicamente, como recurso metodológico a pesquisa bibliográfica. Segundo Marconi e Lakatos (2014) a pesquisa bibliográfica é o primeiro procedimento em qualquer tipo de trabalho científico, na medida em que serve para fundamentá-lo teoricamente e justificar os seus limites, podendo, ainda, aliar-se a outros recursos.

Buscou-se artigos e livros no meio eletrônico, utilizando sites como *Scielo*, *Google Acadêmico*, *Scopus* e *Web of Science* a partir do uso de palavras-chave. A partir daí, coletou-se o material de interesse, o qual trata-se de livros, artigos e dissertações, para realização do trabalho. Este material recebeu tratamento analítico, ou seja, o material foi analisado.

Segundo Marconi e Lakatos (2014, p. 20) existem vários tipos de leitura. No caso deste trabalho será utilizada, de início, a leitura denominada *skimming*, com o intuito de selecionar o material necessário, ou seja, a “captação da tendência geral, sem entrar em minúcias, valendo-se dos títulos, subtítulos, ilustrações (se houver). Leitura dos parágrafos, tentando encontrar a metodologia e a essência do trabalho” (Marconi e Lakatos, 2014, p. 20). Após selecionar o material, será feita uma leitura chamada *do significado*, isto é, uma visão abrangente do conteúdo, especialmente do que interessa para a pesquisa, deixando de lado os aspectos secundários.

Desta forma, o trabalho foi estruturado tendo por base a seguinte sequência

- Primeiro identifica, localiza e obtém os documentos necessários ao estudo do tema que foi preestabelecido;
- Elabora um esquema provisório, apresentando os possíveis capítulos e subcapítulos do trabalho;
- Transcreve os dados de leitura;
- Enriquece o texto através das bibliografias que fazem parte dos documentos encontrados, selecionados e analisados e;
- Constrói o sumário, isto é, reorganiza-se o esquema provisório dando início a redação do trabalho.

Conforme verifica-se, inicialmente é preciso identificar, localizar e obter o material

que servirá para fundamentar teoricamente a temática que se pretende trabalhar. Depois disso, é preciso elaborar um esquema provisório, que nada mais é que o projeto de pesquisa, um esboço. A partir do projeto de pesquisa os dados de leitura serão transcritos, utilizando as palavras do próprio autor do texto selecionado ou organizando as suas ideias conforme o entendimento do pesquisador, isto é, realizam-se as paráfrases. O texto é enriquecido com detalhes, conforme os objetivos propostos, o sumário é reorganizado e o trabalho, finalizado.

Ainda, fez-se uma busca nas bibliotecas virtuais citadas, utilizando como palavras-chave como “lignina”, “lignin”, “lignin extraction”, “lignin based polymers”, separando-se artigos em português e em inglês, dos últimos 10 anos. A partir deste material se fez um cruzamento para identificar as formas de extração da lignina e de síntese de polímeros a partir da mesma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os métodos de extração da lignina apresentados na seção 2.2, pode-se avaliar comparativamente as condições de operação e as características de cada um destes processos, conforme Quadro 2.2

Quadro 2.2. Condições de operação dos processos comerciais para extração de lignina

Tipo de Lignina	Principal agente	pH	Temperatura	Massa molecular (g/mol)
<i>Kraft</i>	$NaOH + Na_2S$ (licor branco)	13	170°C	1000-3000
<i>Lignosulfonatos</i>	HSO_3	1-13	120°C - 180°C	15000-50000
<i>Lignina Organosolv</i>	Ácido Acético/Ácido Fórmico/ Água	-	150°C - 200°C	500-5000
<i>Soda</i>	$NaOH$	11-13	160°C	800-3000

Fonte: Adaptado de LAURICHESSE et al. (2014).

A polpação Kraft tem como vantagem o fato de ser um processo amplamente utilizado na indústria de papel e celulose (WANG et al., 2020), possibilitando maior escalabilidade e ampliando as chances da utilização do mesmo para extração de lignina tornar-se uma prática recorrente na indústria. Um outro fator de destaque é o fato de, apesar de envolver enxofre no processo de extração, a lignina Kraft possui um baixo teor de enxofre em sua composição, fazendo com que esta apresente uma pureza elevada (LAURICHESSE et al., 2014).

Entretanto, a massa molecular da lignina Kraft é baixa quando comparada à lignina lignosulfonato e, devido às reações de degradação e condensação durante a digestão, a lignina sofre mudanças químicas e estruturais relevantes, como por exemplo o aumento das ligações C-C entre os monômeros fenil-propanol, dificultando a despolimerização da lignina nas etapas que seguem a digestão (AZADI et al., 2013). Além disso, a lignina Kraft é solúvel

apenas em pH superior a 10, fazendo com que seja necessário a sulfonação da mesma a fim de torná-la solúvel (AZADI et al., 2013).

Embora a lignina Kraft possa ser recuperada pela acidificação do licor negro, a maioria das indústrias que utiliza o processo Kraft não opta pela extração da lignina e a sua comercialização, optando por utilizar o licor negro para geração de energia (AZADI et al., 2013). Isso se dá por conta do poder calorífico da lignina presente no licor negro no processo Kraft ser relevante (De 14 a 16 MJ/kg em base seca), o que implica que para que a mesma não seja queimada para a geração de energia, os produtos obtidos a partir da lignina Kraft devem se mostrar economicamente viáveis e justificar os custos de instalação e transporte, entre outros, comparados à alternativa de uso da lignina para geração de energia (AZADI et al., 2013).

A lignina lignosulfonato tem como destaque sua flexibilidade de operação em uma faixa ampla de pH, além de possuir uma massa molar maior quando comparada à lignina Kraft. Entretanto, possui um teor maior de enxofre em sua composição quando comparada à última (De 4% a 8%), o que por sua vez a torna solúvel em quase toda a faixa de pH (AZADI et al., 2013). Ademais, a lignina lignosulfonato apresenta menor pureza comparativamente à lignina Kraft, devido à contaminação pelos cátions utilizados durante a digestão e durante a recuperação da lignina (LAURICHESSE et al., 2014).

A lignina Organosolv apresenta a maior pureza em relação às demais ligninas, sendo solúvel em solventes orgânicos e de baixa solubilidade em água. A lignina obtida por meio deste processo apresenta massa molecular relativamente baixa quando contrastada com a lignina lignosulfonada (LAURICHESSE et al., 2014). O processo requer a recuperação de solventes por meio de um tambor flash, o que demanda a utilização de solventes com baixo ponto de ebulição (AZADI et al., 2013). Por não demandar a utilização de enxofre, o processo Organosolv se mostra como uma alternativa ambientalmente mais amigável para a extração de lignina. O processo Organosolv também permite a adaptação do processo de acordo com a fração de celulose, hemicelulose e lignina que se deseja extrair, aumentando sua viabilidade econômica. Embora este processo não tenha sido adotado de forma ampla em escala industrial, nota-se um aumento crescente em publicações a respeito do mesmo (AZADI et al., 2013).

A lignina soda apresenta maior pureza e menor peso molecular quando comparada à lignina Kraft (WANG et al., 2020). Por não conter enxofre em sua composição e por ser empregado para a extração de lignina em materiais lignocelulósicos tais como bagaço, o processo de polpação soda torna-se relevante para a utilização em biorrefinarias, já que a

lignina extraída não apresentará enxofre residual, além da maior facilidade de extração da lignina neste tipo de biomassa (AZADI et al., 2013).

Um dos grandes desafios para a utilização da lignina na indústria é tornar as rotas para sua transformação em produtos como polímeros economicamente viáveis, com produtos de qualidade comparáveis aos obtidos através das rotas convencionais. Sabe-se que a lignina pode ser utilizada como substituinte parcial para síntese de resinas fenol-formaldeído, além de que outros estudos avaliam a utilização da lignina na obtenção de poliuretano, epoxi, poliésteres, resinas fenólicas e poliamidas (WANG et al., 2020).

Como as rotas para obtenção de polímeros a partir de lignina se encontram em fase preliminar de estudo, existem poucas informações na literatura sobre as condições de operação em que as mesmas são conduzidas. Porém, com as informações levantadas, vê-se que a variabilidade na estrutura da lignina técnica em função da biomassa de origem, bem como do método de extração empregado é um dos principais desafios para que se obtenham materiais poliméricos com propriedades estáveis (UPTON et al. 2015).

As rotas para obtenção de polímeros a partir de lignina analisadas neste trabalho se centram na utilização da lignina na forma de macromonômero, podendo realizar ainda a funcionalização dos mesmos para aumento de sua reatividade e conseqüentemente melhor rendimento na reação de síntese. Entretanto, a funcionalização da lignina envolve custos adicionais ao processo, sendo que a utilização da lignina como macromonômero traz como vantagem a diminuição do custo total do processo (WANG et al., 2020).

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Considerando o cenário de crescente preocupação e esgotamento de recursos não renováveis, o estudo de técnicas de extração e aproveitamento da lignina se tornam cada vez mais relevantes, tendo em vista sobretudo sua disponibilidade no meio industrial como subproduto de indústrias como a de papel e celulose e a de etanol.

Embora apresente oportunidades para o desenvolvimento de materiais de alto valor agregado, atualmente a lignina é subutilizada na indústria, sendo empregada majoritariamente como fonte de energia. Isso se deve ao seu alto poder calorífico, fazendo com que se tornar economicamente viável seja o principal desafio para que polímeros e químicos se tornem aplicações competitivas no aproveitamento da lignina.

Nesse sentido, é necessário investimento para desenvolvimento e melhoria dos processos existentes para extração da lignina da biomassa lignocelulósica, fazendo com que se haja um menor custo com a utilização e recuperação de reagentes nos processos na mesma medida em que a qualidade da lignina extraída é maximizada. Analisando a utilização da lignina na síntese de polímeros, é necessário o aprofundamento e expansão dos estudos de rotas que permitam a obtenção de polímeros com propriedades equivalentes aos obtidos pelas rotas convencionais, encontrando condições ótimas de operação para obtenção do produto de interesse.

Recomenda-se para trabalhos futuros um aprofundamento da análise de trabalhos disponíveis na literatura a respeito das rotas para obtenção de produtos a partir da lignina. Sugere-se que a busca seja realizada de acordo com o tipo de modificação, direcionando a análise para a obtenção de produtos de maior valor agregado em rotas específicas. Sugere-se também um estudo da aplicação da lignina na obtenção de combustíveis, visto que devido ao alto poder calorífico da lignina tal aplicação possui grande oportunidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AURVERGNE, Rémi et al. *Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future*. *Chem. Rev.*, v. 114, ed. 2, p. 1082-1115, 14 out. 2013. DOI <https://doi.org/10.1021/cr3001274>.
- AZADI, P., INDERWILDI, O. R., FARNOOD, R., & KING, D. A. (2013). *Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21, 506–523. doi:10.1016/j.rser.2012.12.022
- BALANÇO Energético Nacional 2019 – Relatório Síntese 2019**. [S. l.], 30 nov. 2020. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>. Acesso em: 14 out. 2020.
- BES, Káren et al. **Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração**. *Eng. Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 24, n. 1, p. 55-60, 1 fev. 2019. DOI <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522019156352>.
- CASTILLO, Erika A. et al. *Synthesis of novel polyamides starting from ferulic acid dimer derivative*. *Designed Monomers and Polymers*, v. 7, ed. 2004, p. 711-725, 2 abr. 2012. DOI <https://doi.org/10.1163/1568555042474185>.
- CHUNG, Hoyong et al. *Improved Lignin Polyurethane Properties with Lewis Acid Treatment*. *American Chemical Society*, v. 4, ed. 6, p. 2840-2846, 10 maio 2012. DOI <https://doi.org/10.1021/am300425x>.
- COMÍ, Marc et al. *Renewable Benzoxazine Monomers from "Lignin-like" Naturally Occurring Phenolic Derivatives*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, p. 4894-4903, 1 nov. 2013. DOI <https://www.researchgate.net/deref/http%3A%2F%2Fdx.doi.org%2F10.1002%2Fpola.26918>.
- DIXON, Richard A. et al. *Lignin biosynthesis: old roads revisited and new roads explored*. *Open Biology*, v. 9, ed. 190215, 30 out. 2019. DOI <http://dx.doi.org/10.1098/rsob.190215>.

ENGELS, Hans-Wilhelm et al. *Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges*. *Angewandte Chemie*, v. 52, ed. 2013, p. 2-22, 1 set. 2019. DOI: 10.1002/anie.201302766.

HUANG, Danlian et al. *The cornerstone of realizing lignin value-addition: Exploiting the native structure and properties of lignin by extraction methods*. *Chemical Engineering Journal*, ed. 402, p. 2-2, 14 jul. 2020. DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126237>.

INTRODUÇÃO às macromoléculas: Tipos de grandes moléculas biológicas. Monômeros, polímeros, síntese por desidratação e hidrólise. [S. l.], 1 nov. 2016. Disponível em: [https://pt.khanacademy.org/science/biology/macromolecules/introduction-to-macromolecules#:~:text=Mon%C3%B4meros%20e%20pol%C3%ADmeros,blocos%20de%20constru%C3%A7%C3%A3o%2C%20chamados%20mon%C3%B4meros.&text=tamanho%2C%20eles%20s%C3%A3o%20classificados%20como,da%20jun%C3%A7%C3%A3o%20de%20subunidades%20menores](https://pt.khanacademy.org/science/biology/macromolecules/introduction-to-macromolecules/a/introduction-to-macromolecules#:~:text=Mon%C3%B4meros%20e%20pol%C3%ADmeros,blocos%20de%20constru%C3%A7%C3%A3o%2C%20chamados%20mon%C3%B4meros.&text=tamanho%2C%20eles%20s%C3%A3o%20classificados%20como,da%20jun%C3%A7%C3%A3o%20de%20subunidades%20menores). Acesso em: 14 out. 2020.

LAURICHESSE, Stéphanie et al. *Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers*. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1266-1290, 14 nov. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.

LEITE, ROGÉRIO FAGUNDES. **Fracionamento de lignina de bagaço de cana: caracterização e eletrofiação.** 2016. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17655>. Acesso em: 17 nov. 2020

MARCONI, Marina; LAKATOS, Eva Maria. **Fundamentos de Metodologia Científica.** oitava edição. ed. [S. l.]: Atlas, 2017. 368 p.

NAGATA, Minoru et al. *Synthesis and Characterization of Photocrosslinkable Biodegradable Polymers Derived from 4-Hydroxycinnamic Acid*. *Macromolecular Bioscience*, p. 412-419, 22 jul. 2003. DOI <https://doi.org/10.1002/mabi.200350011>.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. **Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química.** *Cienc. Rural*, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, Oct. 2001.

SANTOS, Fernando A.; QUEIRÓZ, José H. de. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol: Potential of sugarcane straw for ethanol production.** *Química*

Nova, Viçosa, ano 5, v. 35, p. 1-1, 1 fev. 2012. DOI <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.

SILVA, Rafael et al. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**. Química Nova, v. 32, n. 3, 2 abr. 2009. DOI <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.

THAKUR, V. K., THAKUR, M. K., RAGHAVAN, P., & KESSLER, M. R. (2014). *Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1072–1092. doi:10.1021/sc500087z

THI, Nguyen et al. *Synthesis of Lignin-Based Thermoplastic Copolyester Using Kraft Lignin as a Macromonomer*. *Composite Interfaces*, v. 16, p. 923-935, 2 abr. 2012. DOI <https://doi.org/10.1163/092764409X12477479344485>.

UPTON, B. M., & KASKO, A. M. (2015). *Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective*. *Chemical Reviews*, 116(4), 2275–2306. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00345

WANG, Yu-Yan et al. *Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials*. *Polymers*, p. 2-25, 3 out. 2020. DOI 10.3390/polym12102277.

XIN, Junna et al. *Study of green epoxy resins derived from renewable cinnamic acid and dipentene: synthesis, curing and properties*. *RSC Advances*, ed. 4, p. 8525-8532, 16 jan. 2014. DOI <https://doi.org/10.1039/C3RA47927G>.

ZHANG, Yi-Heng Percival et al. *Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems*. *Wiley InterScience*, 10 nov. 2004. DOI 10.1002/bit.20282.

ZHANG, Ning et al. *Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall*. *IOP Science*, p. 2-2, 20 out. 2015. DOI 10.1088/0965-0393/23/8/085010.