



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI – UFSJ
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA

**LIGNINA: UMA FONTE RENOVÁVEL PARA A OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE
INTERESSE INDUSTRIAL**

Raissa Hellen da Silva Florindo

Orientador: Prof. Dr. Boutros Sarrouh

Ouro Branco
Junho/2016

LIGNINA: UMA FONTE RENOVÁVEL PARA A OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE INTERESSE INDUSTRIAL

Raissa Hellen da Silva Florindo

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado em cumprimento às exigências
do Curso de Bacharelado em Engenharia de
Bioprocessos da Universidade Federal de
São João Del Rei.

Orientador: Prof. Dr. Boutros Sarrouh

Ouro Branco - MG
Junho/2016

“O próprio Senhor irá à sua frente

E estará com você;

Ele nunca o deixará;

Nunca o abandonará.

Não tenha medo! Não desanime”

Deuteronômio 31:8

DEDICATÓRIA

Ao Senhor Deus, por estar sempre comigo.

Aos meus familiares e amigos, pelo encorajamento e afeição.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, a Deus, primeiramente pelo dom da vida e por ter possibilitado a realização de mais um sonho.

Aos meus pais Neiva e Sebastião, que sempre estiveram ao meu lado, pelo esforço que fizeram para que este sonho se tornasse possível. Aos meus irmãos, Sávio e Larissa por sempre estarmos juntos e pelos momentos de alegria que me proporcionaram.

Muito obrigada também, aos meus familiares que estiveram presentes nesta jornada. Às minhas primas e primos, em especial a Jéssica, porque sem você jamais teria conhecido o quão maravilhoso é a Engenharia de Bioprocessos.

Ao professor Boutros, pelo esforço sem medida para me auxiliar na elaboração deste trabalho e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos companheiros de universidade, Thais, Paula, Leonardo e Vinícius. Sem vocês estes 5 anos não teriam nenhuma graça. Obrigada por tudo, pelo companheirismo, amizade, sinceridade, pelos momentos difíceis, porque também sem eles eu não seria a pessoa que sou hoje.

As minhas amigas Nathalia e Ingrid, que mesmo longe sempre me deram apoio. A Larissa e Jéssica pelos momentos inesquecíveis que passamos juntas desde o Ensino Fundamental. Aos demais amigos que aqui não citei, o meu muito obrigada, esta conquista também é de vocês.

RESUMO

O Brasil possui uma elevada produção agrícola e florestal, consequentemente, é um dos maiores produtores de resíduos agrícolas do mundo. Com a atual preocupação ambiental devido às alterações climáticas tem-se buscado um destino adequado para esses resíduos. Assim, os resíduos lignocelulósicos formados por celulose, hemicelulose e lignina, estão sendo extensivamente estudados, e o interesse pelas aplicações destes nas indústrias tem despertado a atenção de vários pesquisadores. Dessa forma, a lignina é considerada de grande interesse científico e econômico devido à sua natureza aromática composta por substâncias fenólicas derivadas. No entanto, em consequência da sua estrutura fibrosa complexa faz-se necessário o emprego de processos de pré-tratamento (deslignificação), sendo estes, processos físicos (moagem de biomassa, aplicação de radiação), processos químicos (pré-tratamento hidrotérmico - *Wet Oxidation*, pré-tratamento em meio ácido ou em meio alcalino), processos físico-químicos (explosão a vapor) e processos biológicos (por meio de micro-organismos ou enzimas) ou até mesmo a combinação dos mesmos. Estes métodos visam à fragmentação da estrutura da lignina resultando em compostos de interesse como, por exemplo, a vanilina, os fenilpropanoides, os ácidos fenólicos, os flavonoides e taninos. Tais moléculas possuem ação antioxidante, antimutagênica, antialérgicos, efeitos anti-inflamatórios e antimicrobiana, além de promover a redução na incidência de doenças degenerativas.

Palavras-chaves: Resíduos lignocelulósicos, lignina, pré-tratamento, produtos obtidos da lignina.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos	14
3. Revisão Bibliográfica	15
3.1 Lignina	15
3.2 Localização e função da lignina nas plantas	16
3.3 Estrutura da lignina	18
3.5 Pré-tratamento dos resíduos lignocelulósicos	26
3.6 Produtos obtidos da lignina	33
4. Conclusão	42
5. Referências Bibliográficas	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil de 1990 a 2007.	12
Figura 2. Representação da estrutura de um material lignocelulósico, evidenciando os polímeros de celulose, hemicelulose e lignina.....	13
Figura 3. Estrutura de uma lignina de eucalipto..	15
Figura 4. Estrutura simplificada da cadeia de celulose.....	16
Figura 5. Composição da parede celular vegetal formada pela lamela média, parede primária e parede secundária que é dividida em S1 (parede secundária externa), S2 (parede secundária média) e S3 (parede secundária interna).	17
Figura 6. Estrutura da unidade de fenilpropano, evidenciando o anel aromático e sua cadeia alifática composta por 3 carbonos, α , β e γ	19
Figura 7. Estrutura do fenol.	19
Figura 8. Álcoois precursores da molécula de lignina com seus sítios ativos (*).	20
Figura 9. Estrutura de uma lignina com os precursores, álcoois cumárico, coniferílico e sinapílico, evidenciados.....	21
Figura 10. Ligações presentes na estrutura da lignina. β -aril-éter (I: β -O-4, II: β -5 e α -O-4, V: β -1); aquilas (III: β - β'); grupos terminais (IV: álcoois cinamílicos); bifenila (VI: 5-5'); diaril-éter (VII: 5-O-4)..	22
Figura 11. Biossíntese dos precursores da molécula de lignina.....	24
Figura 12. Principais unidades aromáticas da estrutura da lignina e seus respectivos precursores..	25
Figura 13. Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos.	27
Figura 14. Hidrólise das ligações β -O-4 durante a explosão a vapor.	29
Figura 15. Efeito de um álcali sobre as ligações ésteres existentes entre a lignina e a hemicelulose.	30
Figura 16. Reação de saponificação, utilizando como base o NaOH.....	31
Figura 17. Mecanismo da reação de saponificação.	31
Figura 18. Mecanismo da fragmentação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono alfa.....	31
Figura 19. Mecanismo da fragmentação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono gama.	32
Figura 20. Reação de condensação entre os fragmentos solubilizados da lignina produzidos na polpação Organosolv.	33

Figura 21. Fluxograma dos produtos obtidos a partir da lignina.....	35
Figura 22. Aldeídos aromáticos obtidos a partir da lignina.	35
Figura 23. Precursores da lignina e seus respectivos produtos quando a mesma passa por processos de despolimerização. Onde lemos Me está subentendido CH ₃	37
Figura 24. Estrutura de ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinâmicos.....	38
Figura 25. Estrutura genérica dos flavanoides.	39
Figura 26. Estrutura química dos flavanoides.....	40
Figura 27. Ácido tânico, exemplo de um tanino hidrolisável.....	41
Figura 28. Exemplo de um tanino condensado.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de diferentes resíduos agrícolas.	13
Tabela 2. Composição (%) de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular e espessura de cada camada.	18
Tabela 3. Teores de carbono, hidrogênio e oxigênio da lignina de coníferas e de folhosas.	18
Tabela 4. Massa molar e grupos funcionais de ligninas obtidas com alguns processos de obtenção.	28
Tabela 5. Principais monômeros e dímeros encontrados depois do pré-tratamento com explosão a vapor.	28
Tabela 6. Fontes de lignina e possíveis aplicações.	34

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é conhecido, mundialmente, como o “Celeiro do mundo”, uma vez que, o mesmo tem uma elevada produção agrícola e florestal. Junto com essa produção, geramos uma grande quantidade de resíduos que estão fortemente ligados às questões ambientais (Paula, 2010).

Entre tais resíduos, os resíduos lignocelulósicos surgem como uma alternativa para a produção de energia limpa e renovável como, no caso do etanol de segunda geração e na produção de calor, vapor ou de eletricidade em grupos geradores ou termoelétricos (Chemnés *et al.*, 2013; Horst, 2013). Da mesma forma, a biomassa vegetal é empregada na obtenção de produtos biotecnológicos, como a enzima lacase (Moldes *et al.*, 2003) e o xilitol, um adoçante natural (Sarrouh, 2009) e etc..

A Figura 1 é um gráfico que representa a geração de alguns dos resíduos lignocelulósicos no produzidos no Brasil de 1990 a 2007.

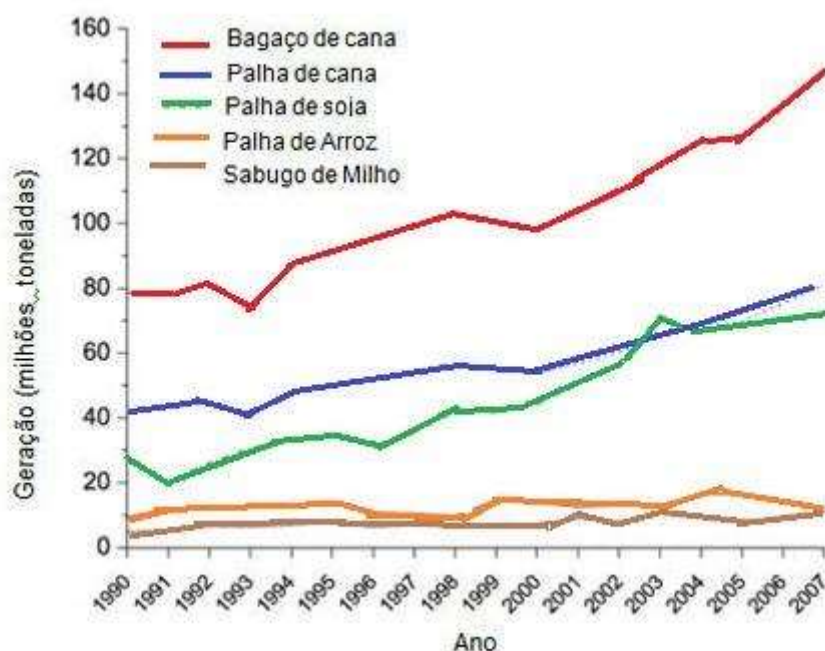


Figura 1. Geração de resíduos lignocelulósicos no Brasil de 1990 a 2007. FONTE: Castro e Júnior (2010).

A biomassa vegetal é constituída de três polímeros diferentes: celulose ($C_6H_{10}O_5$)_x, hemicelulose ($C_5H_8O_4$)_m e lignina ($C_9H_{10}O_3(OCH_3)$)_n (Chemnés *et al.*, 2013). A Figura 2 é uma representação da estrutura lignocelulósica.

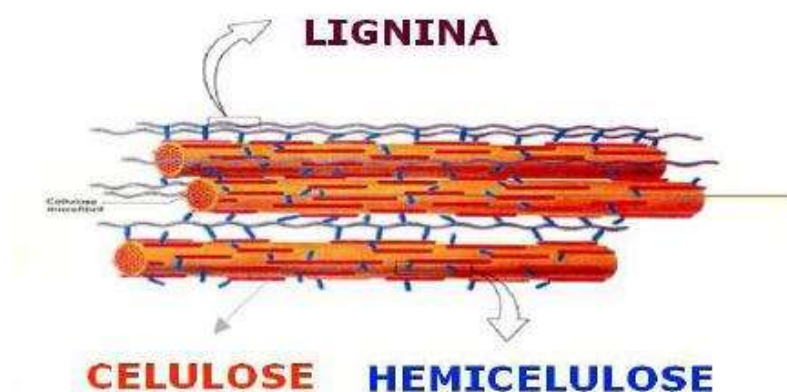


Figura 2. Representação da estrutura de um material lignocelulósico, evidenciando os polímeros de celulose, hemicelulose e lignina. FONTE: Damasceno *et al.* (2010).

A composição dos resíduos lignocelulósicos varia de uma espécie vegetal para a outra, como podemos observar na Tabela 1. No entanto, estima-se que eles são compostos por aproximadamente 36-61% de celulose, 13-39% de hemicelulose e 6-29% de lignina. É importante ressaltar que eles ainda apresentam extratos e cinzas (Nunes *et al.*, 2014).

Tabela 1. Composição de alguns resíduos lignocelulósicos de origem agrícola.

Resíduos	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
Farelo de cevada	32,7	23	24,4
Bagaço de cana-de-açúcar	27,5	47	20,3-26,3
Sabugo de milho	34,7	31,7	20,3
Palha de arroz	22	43,5	17,2
Palha de sorgo	44	34	20
Palha de trigo	25-32	33-42	16-23
Semente de algodão	13,1	20	17,6

FONTE: adaptado de Kuhad e Singh (1993).

De acordo com, Eriksson e Prior (1990) apud Chrisostomo (2011), os resíduos lignocelulósicos podem ser classificados de três maneiras diferentes:

- *Resíduos agrícolas:* são os resíduos produzidos no campo, no momento da colheita da safra. Por exemplo, a palha dos cereais;
- *Resíduos florestais:* são aqueles gerados na exploração florestal, como folhas e galhos;

- *Resíduos agroindustriais*: são produzidos durante o beneficiamento de grãos, gramíneas e madeira, como casca de arroz e café, bagaço de cana-de-açúcar e serragem de madeira.

A lignina tem despertado grande interesse nas áreas científicas e econômicas devido à sua natureza aromática e complexa. Segundo Higuchi (1980) e Adachi (1992), qualquer substância, contendo lignina pode ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de aldeídos aromáticos, mas o grande potencial das ligninas não é satisfatoriamente aproveitado.

O interesse nesta se justifica pelo fato de que, quando sua estrutura é desmembrada (através de processos de pré-tratamentos), ela produz alguns compostos fenólicos de grande interesse industrial. Estes, em sua grande maioria, são compostos bioativos que podem ser utilizados para promover benefícios a saúde humana, tais como a redução na incidência de doenças degenerativas, como câncer e diabetes (Kim *et al.*, 2009), possuem atividades antioxidante, antimutagênica, antialérgica, efeitos anti-inflamatória e antimicrobiana (Ham *et al.*, 2009; Parvathy *et al.*, 2009).

No entanto, uma das limitações para o aproveitamento da lignina é a própria estrutura do material lignocelulósico. Geralmente, é necessária a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose ou a remoção de cada fração por técnicas de pré-tratamento e deslignificação. Sem esse tratamento dificilmente a biomassa será aproveitada em processos industriais, uma vez que, a associação de suas frações constituintes confere grande resistência ao ataque de agentes químicos, enzimáticos ou microbianos (Saha *et al.*, 2003).

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo a realização de um levantamento bibliográfico sobre a lignina, sua estrutura, métodos de extração e potencial de uso para a obtenção de substâncias ativas de interesse industrial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lignina

A palavra lignina é derivada do latim, *lignum*, e significa madeira (Saliba *et al.*, 2001). Ela é conhecida por ser um biopolímero tridimensional, com estrutura polifenólica e também por ser o segundo polímero de maior abundância na natureza, ficando somente atrás da celulose (Souza, 2006). É uma substância amorfa, insolúvel em água, heterogênea, de alto massa molecular, de estrutura irregular, recalcitrante e constituída por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Ela está ligada covalentemente à celulose e a outros polímeros da parede celular vegetal (Aguiar, 2010; Garcia e Carril, 2011). A Figura 3 apresenta, de maneira simplificada, a estrutura de uma lignina de eucalipto.

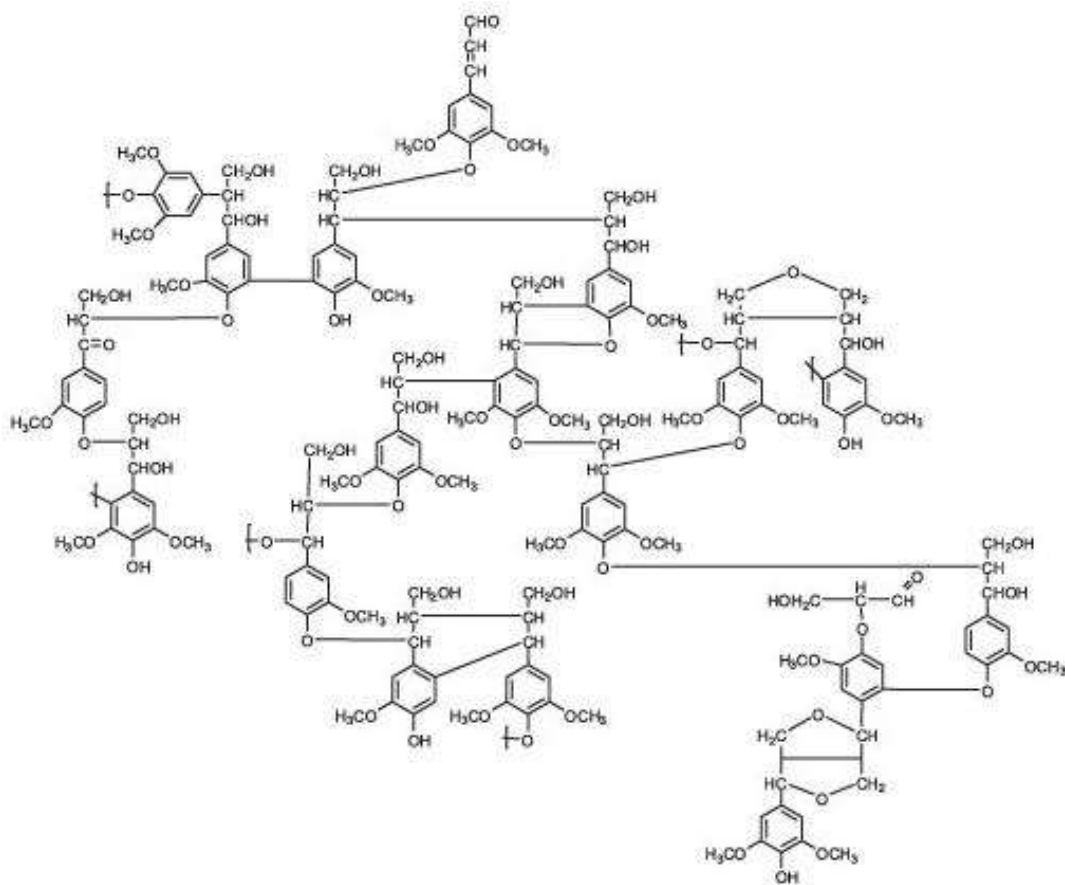


Figura 3. Estrutura de uma lignina de eucalipto. FONTE: Santos *et al.* (2012).

Diferencia-se da celulose, uma vez que, esta última, é caracterizada por sua cadeia linear, não possui compostos aromáticos em sua estrutura e é regular, ou seja, formada por repetições de monômeros de D-glicose, Figura 4 (Ogata, 2013).

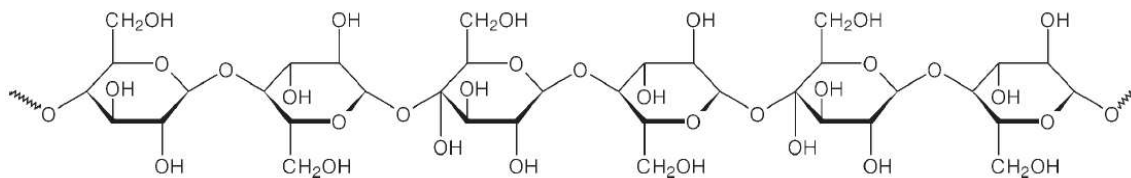


Figura 4. Estrutura simplificada da cadeia de celulose. FONTE: Santos *et al.* (2001).

Na biomassa vegetal, a estrutura da lignina está associada à celulose e à hemicelulose, formando os resíduos lignocelulósicos. As cadeias laterais e as ramificações da hemicelulose interagem com a celulose, fornecendo estabilidade, elasticidade e flexibilidade à estrutura. Dessa maneira, a hemicelulose age como uma ponte entre a celulose e a lignina, já que suas cadeias laterais permitem a interação entre elas (Araújo *et al.*, 2013).

A hemicelulose é um complexo heterogêneo de polissacarídeos, dos quais podemos citar as xilanas (principal grupo de polissacarídeos da estrutura da hemicelulose), xiloglucanas, mananas, glicomanas entre outras. A xilana, presente na estrutura, é responsável pela interação entre a hemicelulose e a lignina através de ligações ésteres (Silva, 2014a).

Na natureza há variações na estrutura da lignina entre diferentes espécies do mundo vegetal. Essa característica da lignina acaba sendo um dos motivos pelos quais existem dificuldades no aprofundamento dos estudos referentes à sua estrutura e composição (Saliba *et al.*, 2001). Segundo Carvalho *et al.*, (2009), madeiras de coníferas (gimnospermas) possuem um maior teor de lignina (25-35%) que em madeiras de folhosas (angiospermas) (18-25%). Outros fatores como localização, idade da planta e estação do ano também exercem uma influência considerável na estrutura da lignina (Hernández, 2007).

3.2 Localização e função da lignina nas plantas

A lignina está presente na parede celular das plantas vascularizadas, ou seja, na maioria das plantas terrestres (Barbosa *et al.*, 2008). Segundo Klock *et al.* (2005), a lignina é um composto final do metabolismo da planta, uma vez que, no momento em que o processo de lignificação é encerrado, ocorre a morte celular, gerando o que é chamado de tecido de resistência.

Dentre as principais funções da lignina, citam-se: (i) favorecer a união das células; (ii) aumentar a rigidez da parede celular; (iii) reduzir a permeabilidade da parede celular à água; (iv) conduzir água através do tecido vascular vegetal (xilema); (v) fornecer uma estrutura resistente ao impacto (vi) aumentar a resistência da planta à compressão e, (vii) proteger a madeira contra microrganismos, tendo em vista que, a mesma é constituída, principalmente, por fenóis que agem como fungicida (Saliba *et al.*, 2001; Damasceno *et al.*, 2010; Zanuncio e Colodette, 2011).

A lignina, nas plantas, é um dos compostos responsáveis pela adaptação das mesmas à vida terrestre (Monteiro *et al.*, 2004). A mesma é considerada um componente subestrutural da parede celular vegetal junto com a hemicelulose (García e Carril, 2011). A parede celular vegetal é formada pela lamela média, parede primária e parede secundária, sendo esta última dividida em S1 (parede secundária externa), S2 (parede secundária média) e S3 (parede secundária interna) (Carvalho *et al.*, 2009). A Figura 5 representa essa parede celular vegetal e suas camadas.

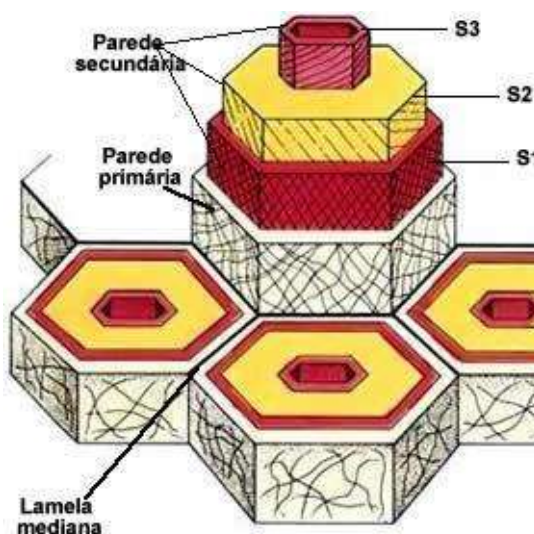


Figura 5. Composição da parede celular vegetal formada pela lamela média, parede primária e parede secundária que é dividida em S1 (parede secundária externa), S2 (parede secundária média) e S3 (parede secundária interna). FONTE: Raven *et al.* (2001).

A acumulação da lignina inicia-se na região da lamela média e na parede primária, ocorrendo durante o espessamento da parede celular secundária. A lignificação da parede secundária começa quando a formação dos polissacarídeos da matriz na camada S2 é concluída. Portanto, o processo de lignificação se inicia na parede primária e na lamela média, desenvolvendo-se através da parede

secundária em direção ao lúmen. A maior quantidade de lignina é depositada quando a celulose e a hemicelulose são colocadas na camada S3 (Donaldson, 2001; Oliveira, 2015).

A Tabela 2 apresenta uma estimativa da concentração dos polímeros nas camadas da parede celular. Essa Tabela também indica que temos uma maior concentração de lignina na lamela média e uma menor concentração na parede secundária (Hernández, 2007).

Tabela 2. Composição (%) de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular e espessura de cada camada.

Camada	Espessura (µm)	Composição (%)		
		Celulose	Hemicelulose	Lignina
Lamela média	0.2-1.0	0	10	90
Parede primária	0.1-0.2	10	20	70
S1	0.2-0.3	35	25	40
S2	1-5	55	30	15
S3	0.1-0.25	55	40	5

FONTE: adaptada de Klock *et al.* (2005).

3.3 Estrutura da lignina

A estrutura da lignina não é totalmente elucidada pelo fato de que a mesma pode sofrer modificações por causa dos métodos de separação, já que durante o processo, reações de oxidação e condensação podem ocorrer (Saliba *et al.*, 2001; Oliveira, 2015). Ao ser extraída, ela possui uma cor escura e pode ser oxidada facilmente, já que tem uma alta quantidade de compostos aromáticos (Hernández, 2007).

A estrutura da lignina é composta, basicamente, por carbono, hidrogênio e oxigênio. No entanto, os teores destes elementos mudam, dependendo se a planta é conífera ou folhosa. A Tabela 3 fornece uma estimativa desses teores, de acordo com o fato exposto.

Tabela 3. Teores de carbono, hidrogênio e oxigênio da lignina de coníferas e de folhosas.

Elementos	Gimnospermas (%)	Angiospermas (%)
C	63-67	59-60
H	5-6	6-8
O	27-32	33-34

FONTE: Klock *et al.* (2005).

A unidade básica da estrutura da lignina é o fenilpropano que por sua vez é constituído de um anel aromático e uma cadeia alifática de 3 carbonos, denominados α , β e γ (Klock *et al.*, 2005). A Figura 6 mostra uma representação detalhada dessa unidade.

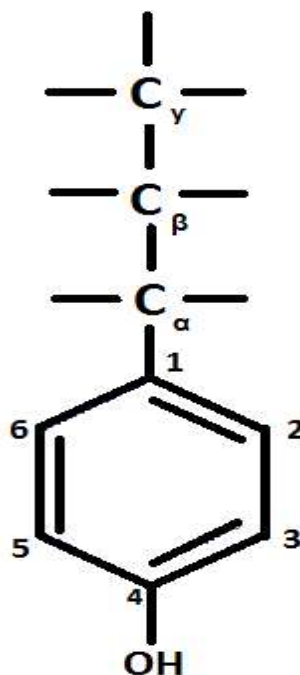


Figura 6. Estrutura da unidade de fenilpropano, evidenciando o anel aromático e sua cadeia alifática composta por 3 carbonos, α , β e γ . FONTE: adaptado de Klock *et al.* (2005).

Estas unidades de fenilpropano são substâncias que derivam do fenol (Figura 7), que por ser um grupo muito diverso, está presente em moléculas com estruturas mais simples e também em moléculas com a estrutura mais complexa, que é o caso da lignina (García e Carril, 2011).

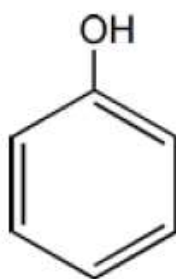


Figura 7. Estrutura do fenol. FONTE: Amanda, 2016.

A lignina tem como precursores três tipos de álcoois: cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 8). Esses compostos possuem sítios ativos que são capazes de

ligarem entre si, envolvendo os átomos de carbono do anel aromático nas posições 3, 4 e 5 ou 3/5 e sobre a cadeia lateral (Monteiro *et al.*, 2004).

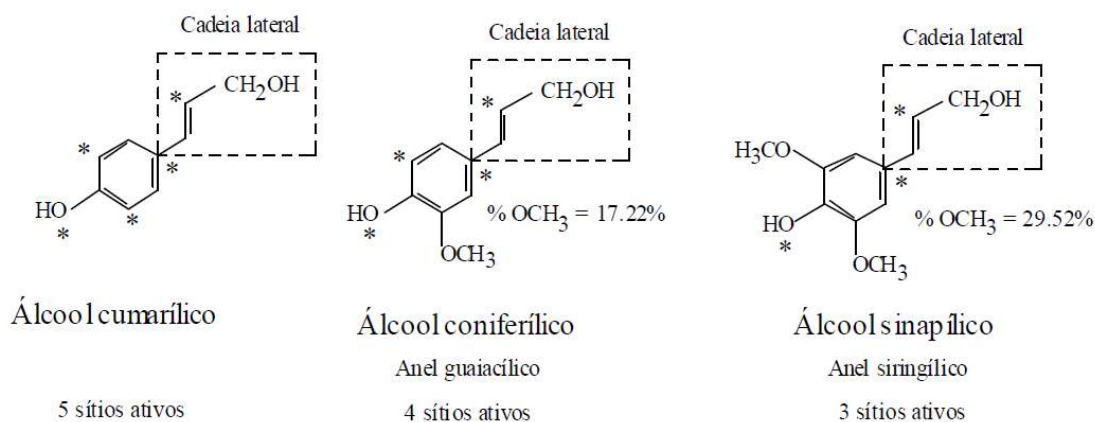


Figura 8. Álcoois precursores da molécula de lignina com seus sítios ativos (*). FONTE: Monteiro *et al.* (2004)

Analisando a Figura 8, observa-se que o álcool cumarílico não possui agrupamentos metoxílicos, o álcool coniferílico possui uma metoxilação no carbono 3 e, por último, o álcool sinapílico possui duas metoxilações, uma no carbono 3 e outra no carbono 5 (Fukushima e Hatfield, 2003). A Figura 9 mostra a estrutura de um tipo de lignina, evidenciando os precursores citados.

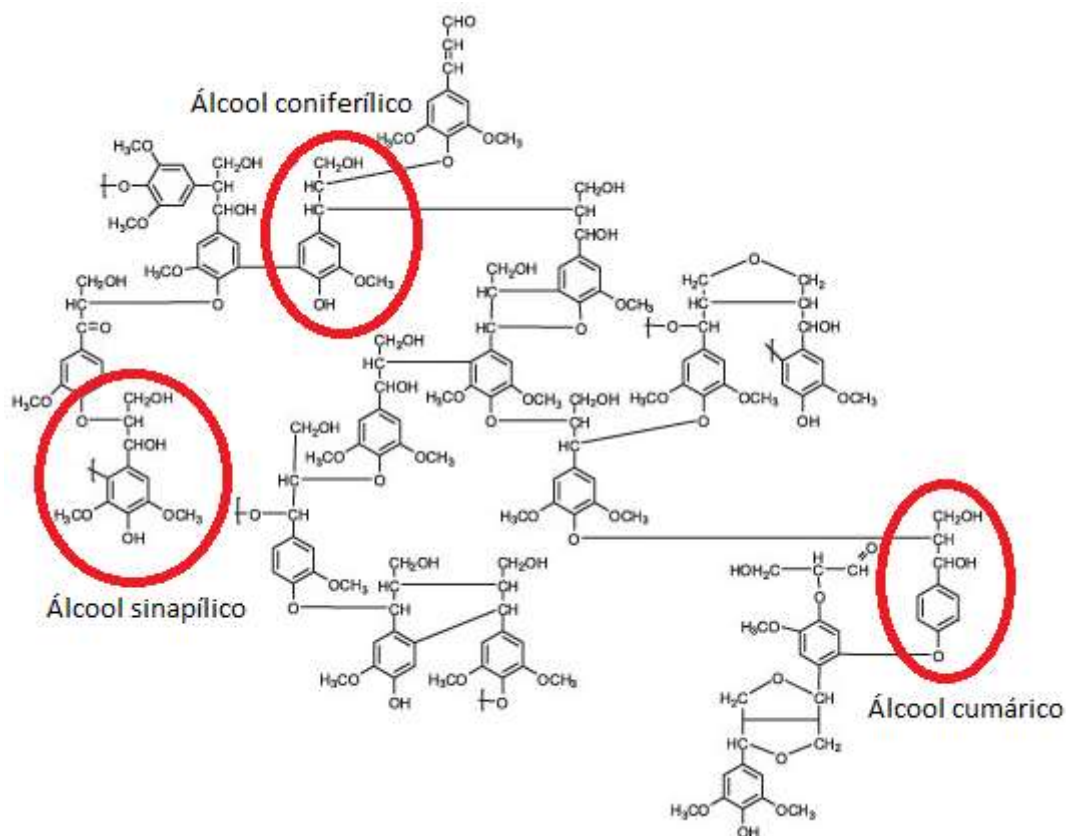


Figura 9. Estrutura de uma lignina com os precursores, álcoois cumárico, coniferílico e sinapílico, evidenciados. FONTE: adaptado de Santos *et al.* (2012).

A lignina é formada a partir da oxidação desidrogenativa (retirada de hidrogênio) dos três álcoois precursores (monômeros de fenilpropano), processo conhecido como lignificação (Boerjan *et al.*, 2003). Dessa forma, ocorrem ligações covalentes carbono-carbono entre as cadeias alifáticas (β - β') e entre a cadeia alifática e o anel aromático (5-5'). Há, também, ligações do tipo éter que incluem cadeias alifáticas e anéis aromáticos do tipo β -O-4 e α -O-4 e entre os anéis aromáticos (4-O-5) (Piló-Veloso *et al.*, 1993; Boerjan *et al.*, 2003), conforme mostrado na Figura 10.

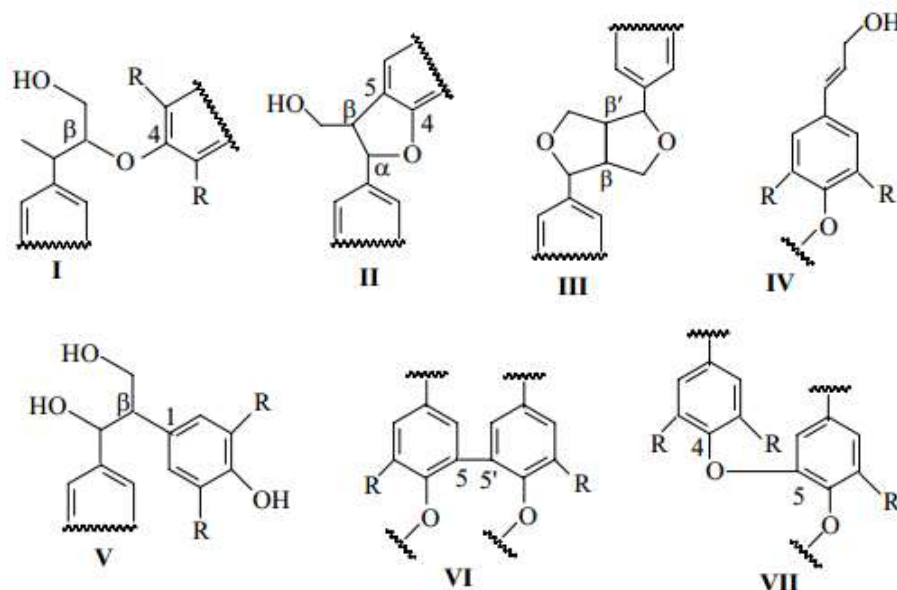


Figura 10. Ligações presentes na estrutura da lignina. β -aril-éter (I: β -O-4, II: β -5 e α -O-4, V: β -1); aquilas (III: β - β'); grupos terminais (IV: álcoois cinâmicos); bifenila (VI: 5-5'); diaril-éter (VII: 5-O-4).
 FONTE: Kuroda e Nakagawa-Izumi (2005).

Segundo Oliveira (2015), a lignina é mais condensada, dependendo da quantidade de ligações do tipo C-C, uma vez que, estas aproximam os monômeros entre si e, ainda, as ligações do tipo éter permitem a lignina uma estrutura mais aberta.

A lignina, na madeira, é formada por uma série de reações enzimáticas complexas acompanhadas de algumas rotas metabólicas (García e Carril, 2011). A biossíntese da lignina compreende uma adequação coordenada de três etapas biossintéticas: a pré-corísmica, a fenilpropanoídica e a polimerização da lignina (Souza e Abreu, 2007). Os ácidos chiquímicos e corísmico são formados na etapa pré-corísmica e são indispensáveis em uma série de produtos essenciais (Herrmann, 1995).

A sequência de reações que incluem a conversão da fenilalanina para ativar o ácido cinâmico é conhecida como metabolismo dos fenilpropanoides (Souza e Abreu, 2007). O mesmo inicia com a presença da fenilalanina, incluindo reações de hidroxilação de anéis aromáticos, salvo a O-metilação fenólica e a formação do álcool a partir da conversão do grupo carboxílico (Barber e Mitchell, 1997). Primeiro, ocorre uma reação que é catalisada pela fenilalanina amônia-liase que é responsável por regular o metabolismo fenólico nas células vegetais. A exclusão do grupo NH_3 da fenilalanina ou do ácido orogênico, nesta reação, forma os

monolignóis. Assim, ocorre a conversão da fenilalanina a ácido cinâmico que, por sua vez, é o precursor do ácido *p*-cumárico (Camm e Towers, 1973; Brunow *et al.*, 1998; Ramos *et al.*, 2001). A Figura 11 ilustra a biossíntese dos precursores da lignina.

Estes precursores dão origem às principais unidades aromáticas presentes na lignina, denominadas, unidade *p*-hidroxifenila, unidade guaiacila e unidade siringila. O álcool cumarílico sofre uma hidroxilação dando origem à unidade *p*-hidroxifenila. Assim como ele, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico também sofrem uma hidroxilação, originando a unidade guaiacila e a unidade siringila, respectivamente (Silva, 2014b), conforme mostrado na Figura 12.

Dependendo, portanto, do grau de metoxilação na unidade básica podemos ver algumas definições na literatura, como lignina guaiacila e lignina siringila. A unidade guaiacila constitui a maior parte da lignina guaiacila, por outro lado, na lignina guaiacila-siringila tem-se uma proporção igual da unidade guaiacila e siringila. A unidade *p*-hidroxifenila está presente em ambas às ligninas, contudo em menores proporções (Paiva e Frollini, 1999). Madeiras de folhosas possuem, em sua maioria, ligninas com alto teor de unidades siringila, no entanto, madeiras de coníferas são caracterizadas pela predominância das unidades de guaiacila (Carvalho *et al.*, 2009).

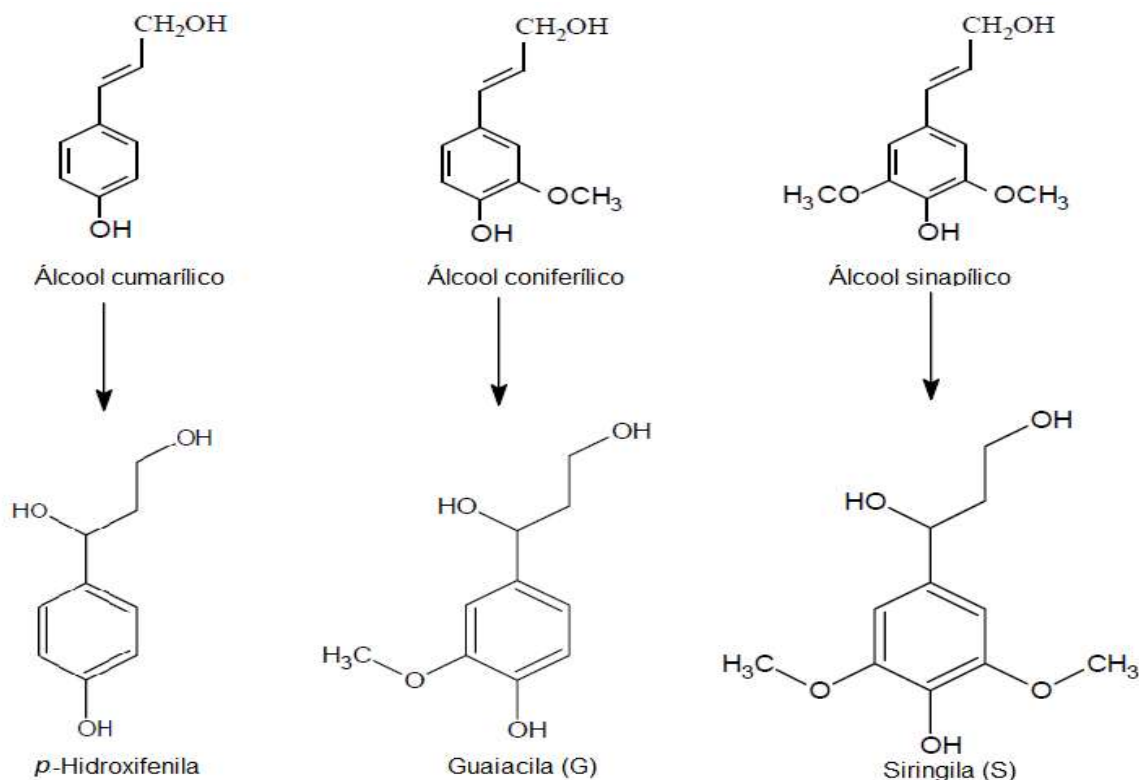


Figura 12. Principais unidades aromáticas da estrutura da lignina e seus respectivos precursores.
 FONTE: adaptado de Budziak *et al.* (2004).

Assim, a lignina pode ser dividida de duas maneiras: lignina core e lignina não core. A definição lignina core é referente aos polímeros de fenilpropanoides (constituídos de unidades *p*-hidroxifenila, guaiacila e siringila em quantidades diferentes) da parede celular, sendo estes altamente condensados e resistentes à degradação. Já a lignina não core é aquela constituída de compostos fenólicos com baixa massa molecular, estes são hidrolisados mais facilmente da parede celular e são representados por ácidos *p*-hidroxicinâmicos éster-ligados (Saliba, 2001).

Todavia, a estrutura da lignina não é constituída somente por esses compostos aromáticos, uma vez que, a mesma possui alguns grupos funcionais que serão mencionados a seguir. Estes grupos estão presentes em quantidades e proporções variadas já que dependem da origem genética do material estudado e dos processos de extração aplicados (Ugartondo *et al.*, 2009).

Grupos Metoxílicos (OCH_3)

Na madeira, 90% dos grupos metoxílicos estão na lignina. A análise desse grupo é muito importante para a compreensão da macromolécula como um todo,

uma vez que, eles são considerados parte integrante da estrutura mínima da lignina, porque estão presentes nos 3 álcoois precursores (Saliba *et al.*, 2001). De acordo com Saliba *et al.* (2000) apud Saliba *et al.* (2001), em coníferas, a porcentagem destes grupos na lignina é de 12 a 16% e nas folhosas é de 18 a 22%.

Grupos Hidroxilas (OH)

A proporção, tanto para lignina de coníferas quanto para de folhosas, de hidroxilas é de 10% do peso. No polímero da lignina existem dois tipos de hidroxilas: as fenólicas e as alifáticas (Saliba *et al.*, 2001). As hidroxilas fenólicas são de grande relevância, uma vez que, influenciam nas propriedades físicas e químicas da lignina, assim como as hidroxilas alifáticas (Hernández, 2007).

Grupos Carbonila (CO)

Exposto pela primeira vez, na estrutura da lignina, por Klason em 1922, este grupo existe em todos os tipos de lignina e está presente na estrutura em uma proporção de 0,1 a 0,2 por unidade de fenilpropano (Saliba *et al.*, 2001).

Grupos carboxilas (COOH)

A presença deste grupo na lignina é mais notada quando a molécula de lignina passa por tratamentos oxidantes, onde os anéis fenólicos são quebrados, gerando resíduos que contem tal grupo. Estão presentes na proporção de 0,05 por unidade de fenilpropano. Medindo a presença desses grupos na estrutura podemos obter informações sobre o grau de degradação da lignina por tratamento biológico ou químico, bem como sobre a sua solubilidade, já que os mesmos podem formar pontes de hidrogênio (Hernández, 2007).

3.5 Pré-tratamento dos resíduos lignocelulósicos

A associação dos componentes dos materiais lignocelulósicos confere grande resistência aos ataques químicos, enzimáticos e microbianos. Desta maneira, um pré-tratamento se faz necessário para que o acesso à biomassa seja facilitado (Saha, 2003).

As técnicas de pré-tratamento envolvem processos físicos (moagem da biomassa, aplicação de radiação), químicos (pré-tratamento hidrotérmico, oxidação úmida – *Wet Oxidation*, pré-tratamento em meio ácido ou em meio básico),

biológicos (micro-organismos decompositores da matéria) ou a combinação destes (Oliveira, 2010; Ogata, 2013). A Figura 13 ilustra o resultado obtido depois que estes materiais passam pelo pré-tratamento.

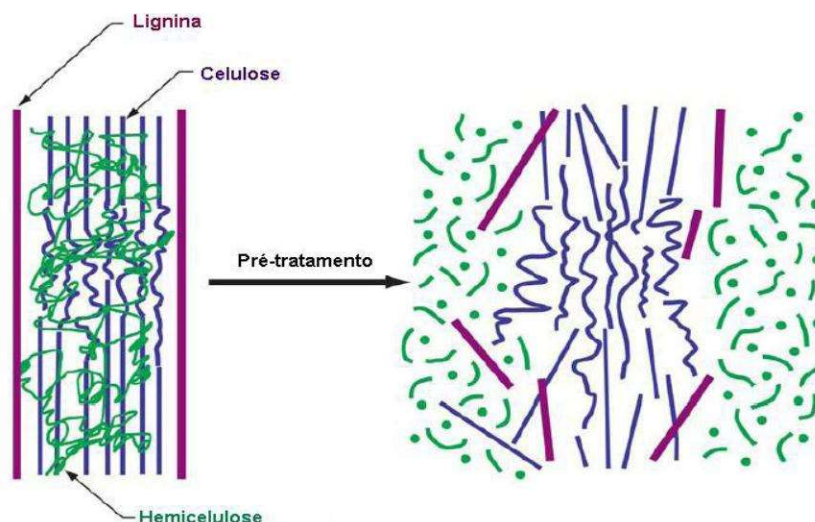


Figura 13. Efeito do pré-tratamento em materiais lignocelulósicos. FONTE: Wolf (2011).

Os objetivos mais relevantes do pré-tratamento são: amplificar a área superficial da biomassa; limitar o grau de cristalinidade da celulose; separar o complexo lignina-celulose; evitar a formação de compostos inibidores do processo tanto na etapa de hidrólise quanto na etapa de fermentação e conservar as pentoses (hemicelulose), maximizando os rendimentos em açúcares (Rabelo, 2010).

No trabalho de Oliveira (2010), são apresentadas algumas técnicas de deslignificação (solubilização de lignina) de materiais lignocelulósicos, a citar:

- Explosão a vapor;
- Pré-tratamento hidrotérmico;
- Polpações do tipo soda, soda-antraquinona, sulfito, Organosolv e Kraft;
- Deslignificação em meio alcalino;
- *Wet oxidation*;
- Método enzimático.

A Tabela 4, a seguir, exhibe a massa molar e os grupos funcionais que existem em alguns tipos de lignina, de acordo com o processo de obtenção.

Tabela 4. Massa molar e grupos funcionais de ligninas obtidas com alguns processos de pré-tratamento.

Tipo de processo de obtenção da lignina	Massa molar (g.mol⁻¹)	COOH (%)	OH fenólico (%)	Metoxila (%)
Soda (bagaço)	2160	13,6	5,1	10
Organosolv (bagaço)	2000	7,7	3,4	15,1
Soda (palha de trigo)	1700	7,2	2,6	16
Organosolv (madeira dura)	800	3,6	3,7	19
Kraft (madeira mole)	3000	4,1	2,6	14

FONTE: Oliveira (2015).

A seguir serão abordados às técnicas de pré-tratamento mais citadas na literatura, como a explosão a vapor, a deslignificação em meio alcalino e a polpação do tipo Organosolv.

Explosão a vapor

Este pré-tratamento envolve a aplicação de uma descompressão súbita de um sistema pressurizado que contem vapor d'água saturado e biomassa vegetal. A explosão ocorre devido a uma evaporação rápida da água contida no interior das fibras devido à descompressão rápida do sistema (Oliveira, 2010).

O resultado dessa técnica é a liberação de polissacarídeos e a degradação da lignina. As reações de despolimerização que ocorrem na estrutura da lignina são catalisadas por ácidos orgânicos formados durante o processo de hidrólise dos componentes da madeira. Estudos comprovam que o aumento do tempo de pré-tratamento favorece as reações de condensação (Chua e Wayman, 1979).

A Tabela 5 apresenta os principais monômeros e dímeros encontrados depois do processo de explosão a vapor.

Tabela 5. Principais monômeros e dímeros encontrados depois do pré-tratamento com explosão a vapor.

Fração Monomérica	Fração Dimérica
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico	Siringaresinol
Hidroximetilfurfural	Episiringaresinol
Vanilina	Resinol
Siringaldeído	Estilbeno e seus análogos
Coniferaldeído	
Sinapaldeído	
Ácido vanílico	
Ácido siringílico	
Aril propanas	

FONTE: adaptado de Bardet *et al.* (1985).

Segundo Bardet *et al.*, (1985), a presença do ácido *p*-hidroxibenzóico é justificada pela hidrólise das ligações éster que existem entre a lignina e a hemicelulose. Os mesmos autores sugeriram que, a hidrólise favorecia a liberação dos grupos fenólicos, já que ocorre a clivagem das ligações aril éter em estruturas β -O-4, Figura 14.

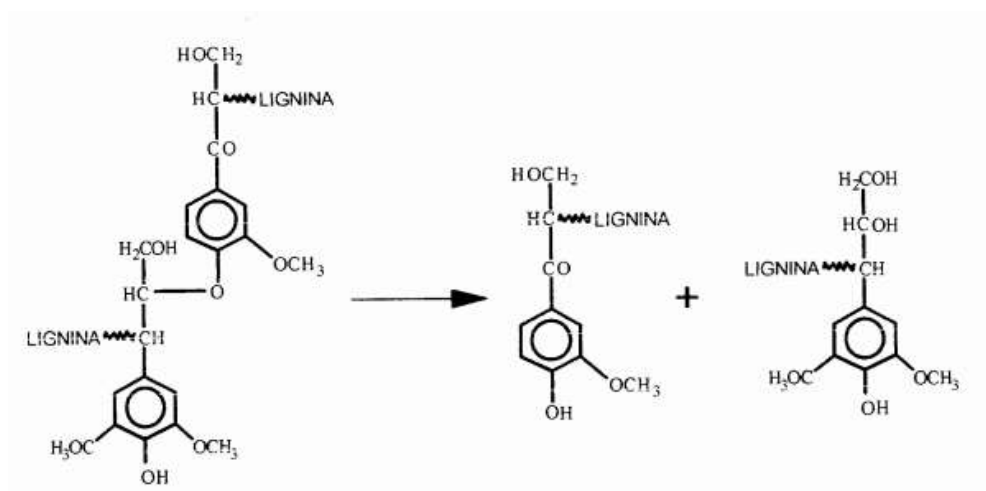


Figura 14. Hidrólise das ligações β -O-4 durante a explosão a vapor. FONTE: Emmel (1999).

Deslignificação em meio alcalino

Na indústria sucroalcooleira, este processo tem como objetivo remover a lignina e tornar a estrutura celulósica mais acessível a ação enzimática, visando a produção de glicose e posterior conversão em etanol (Boopathy e Dawson, 2008).

Neste processo, a solubilização de hemicelulose e celulose é menor do que em processos ácidos. Desse modo, a deslignificação em meio alcalino tem como objetivo remover a lignina, grupos acetil e diferentes ácidos urônicos que possam dificultar o acesso da enzima à celulose para que a mesma sofra a sacarificação (Neto *et al.*, 2015).

Diversos reagentes podem ser utilizados na hidrólise alcalina como hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, amônia e ureia, mas o efeito de cada álcali irá depender do conteúdo de lignina do material (Rabelo, 2010). O composto mais utilizado no tratamento alcalino é o hidróxido de sódio (NaOH), resultando na liberação de fenol, siringol e guaiacol, considerados como produtos principais de hidrólise da lignina (Gonzaga, 2014).

Rabelo (2010) em seu trabalho, ressalta que muitos estudiosos acreditam que a ação das bases nos resíduos lignocelulósicos ocorre através da saponificação intermolecular das ligações cruzadas de ésteres que ligam a xilana, presente na hemicelulose, à estrutura da lignina. Dessa maneira, acontece a separação da hemicelulose e, como consequência, a celulose da estrutura da lignina (Figura 15).

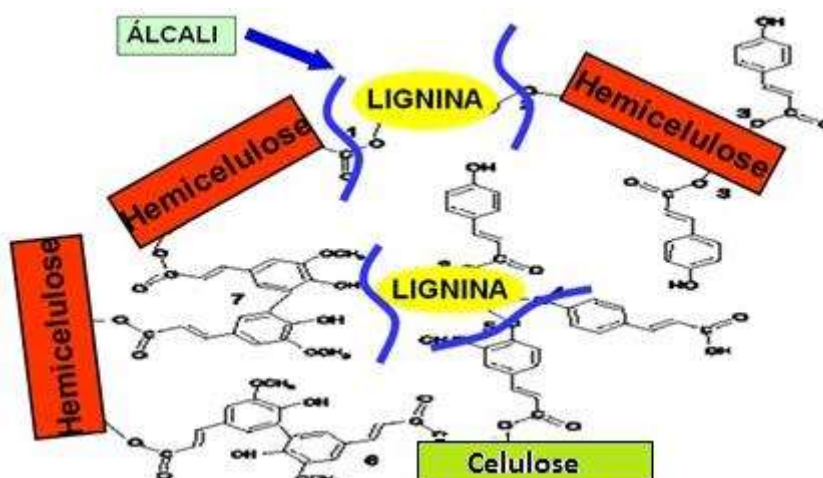


Figura 15. Efeito de um álcali sobre as ligações ésteres existentes entre a lignina e a hemicelulose.
FONTE: Cruz (2011).

A saponificação consiste em uma hidrólise promovida por base, em que a mesma reage com o éster, formando um álcool e um sal de sódio, por exemplo, quando a base utilizada é o NaOH (Solomons e Fryhle, 2009). A Figura 16 ilustra esta reação.

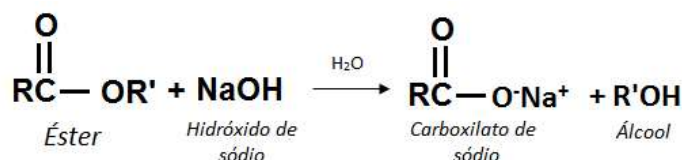


Figura 16. Reação de saponificação, utilizando como base o NaOH. FONTE: adaptado de Solomons e Fryhle (2009).

Nas reações de saponificação o íon hidróxido da base ataca o átomo de carbono da carbonila por meio de uma reação lenta, produzindo um intermediário tetraédrico que expelle um íon alcóxido. Em seguida, a transferência de um próton leva ao produto da formação, Figura 17 (Barber e Mitchell, 1997).

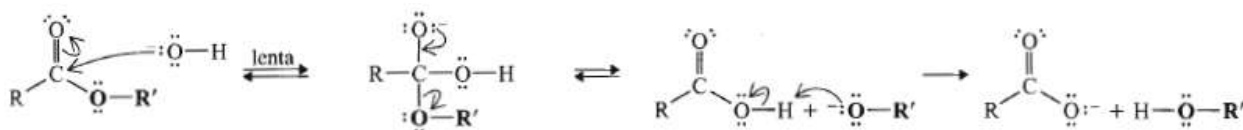


Figura 17. Mecanismo da reação de saponificação. FONTE: adaptado de Barber e Mitchell (1997).

Dessa forma, segundo Oliveira (2015), o mecanismo envolvido no rompimento das ligações éteres na estrutura da lignina (Figura 18), baseia-se na desprotonação de uma hidroxila fenólica, originando uma estrutura metileno quinona, por decorrência da clivagem que acontece no carbono alfa. Similarmente, ocorre a formação de uma estrutura estilbeno (Figura 19), por eliminação do carbono gama.

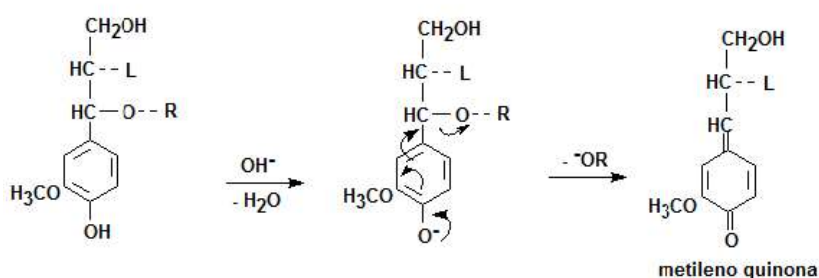


Figura 18. Mecanismo da fragmentação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono alfa. FONTE: Oliveira (2015).

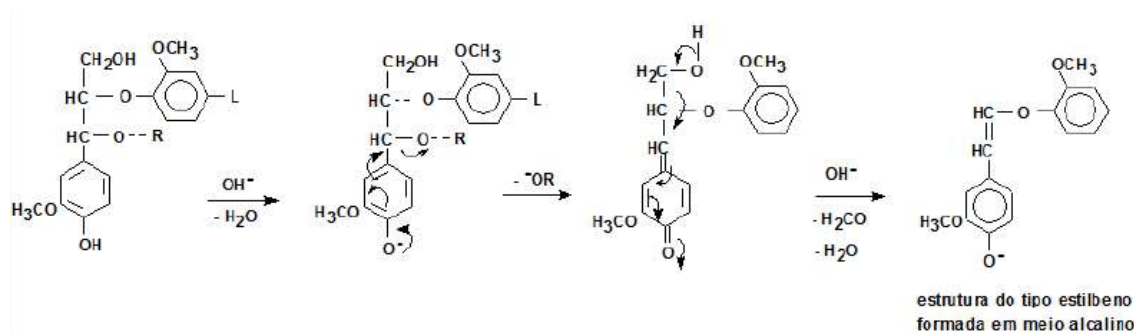


Figura 19. Mecanismo da fragmentação da lignina em meio alcalino com eliminação no carbono gama. FONTE: Oliveira (2015).

Esse tipo de pré-tratamento é interessante, porque ao contrário do pré-tratamento ácido, por exemplo, onde tem-se, somente, a hidrólise da lignina não core, podemos ter a hidrólise da lignina core e não core, diversificando a quantidade de produtos que pode ser obtida (Saliba, 2001).

Polpação Organosolv

A técnica de polpação tem como objetivo principal a remoção da lignina, mas sem que a cadeia de celulose seja comprometida. Nesta etapa, os solventes orgânicos, que podem ser recuperados, são utilizados com o intuito de remover a lignina, tendo como uma das vantagens a não utilização de reagentes químicos agressivos como o hidróxido de sódio e o sulfito (Soares e Rossell, 2004; Gambarato, 2010; Wolf, 2011).

A primeira vez em que se usou a polpação Organosolv foi no Canadá, utilizando a acetona como solvente. Desde então, melhorias neste método estão sendo realizadas e atualmente empregam-se como solventes orgânicos metanol e etanol (Soares e Rossell, 2004).

Correia (2011) afirma que, espécies folhosas são deslignificadas por esse processo mais rapidamente que as espécies de coníferas, alcançando dessa forma uma alta taxa de recuperação de hemicelulose e lignina. A fração celulósica obtida pode ser usada no processo de produção de papel ou na conversão de açúcares.

A solubilização da lignina se deve à hidrólise das ligações éter, por exemplo, β -O-4 e α -O-4 (Ruzene, 2005; Wolf, 2011). Considera-se também que a quebra do complexo formado por lignina-carboidrato é catalisada por ácidos liberados durante o processo de polpação (Ruzene, 2005).

As etapas limitantes desse processo é a concentração do solvente orgânico na lavagem da polpa, uma vez que, este causa a diminuição na solubilidade da lignina, levando a sua precipitação na superfície das fibras (Correia, 2011). Tal fato justifica pela formação de ligações intermoleculares entre os fragmentos produzidos, promovendo a sua condensação (Wolf, 2011), Figura 20.

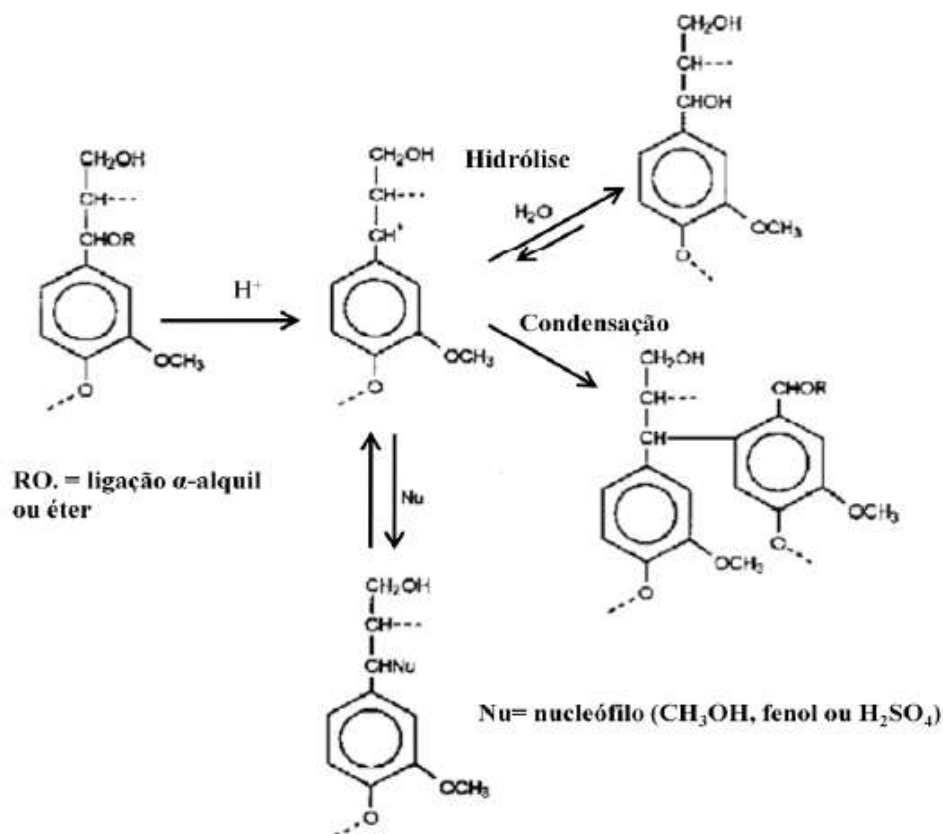


Figura 20. Reação de condensação entre os fragmentos solubilizados da lignina produzidos na polpação Organosolv. FONTE: Wolf (2011).

3.6 Produtos obtidos da lignina

Mundialmente, 50 milhões de toneladas de lignina são geradas por ano como resultado dos produtos agrícolas e florestais, devido à alta demanda das indústrias de papel e celulose, sendo que a grande maioria é queimada para gerar energia dessas mesmas indústrias. Porém, com os avanços dos estudos sobre a estrutura da lignina, percebeu-se que esta proporciona várias possibilidades quanto ao seu uso, já que oferece uma gama de compostos de alto valor agregado com inúmeras aplicações na indústria (Ogata, 2013).

Conforme mostrado na Tabela 6, existem várias aplicações para a lignina de acordo com sua fonte, dentre as quais podemos citar: aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos; como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo; como agente dispersante em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes; como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos e como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes (Hernández, 2007).

Tabela 6. Fontes de lignina e possíveis aplicações.

Fonte de Lignina	Produtos
Resíduos industriais (licor negro, lignina Kraft, lignosulfonatos) e resíduos agroindustriais (bagaço e palha de cana-de-açúcar)	Resina Fenólica
Licor negro de madeira, lignina Kraft e lignosulfonatos	Quelante
Resíduos industriais (lignosulfonatos, lignina Kraft)	Compósitos
Lignosulfonatos	Emulsificantes
Lignosulfonatos	Matriz para fertilizantes
Resíduos agroindustriais (bagaço e palha de cana-de-açúcar), madeira e lignina Kraft	Matriz para liberação controlada de herbicidas
Resíduos industriais (licor negro, lignina Kraft, lignosulfonatos) e resíduos agroindustriais (bagaço e palha de cana-de-açúcar)	Vanilina e aldeídos aromáticos

FONTE: adaptada de Oliveira (2015).

Segundo Wolf (2011), a diversidade dos produtos obtidos depende da fonte de lignina e também do processo de deslignificação. A Figura 21 exibe um fluxograma que associa os principais produtos obtidos da lignina utilizando diferentes pré-tratamentos.



Figura 21. Fluxograma dos produtos obtidos a partir da lignina. FONTE: Alves e Macri (2013).

Dos produtos que mais se destacam existem alguns que se sobressaem tanto pelas suas aplicações quanto pela quantidade obtida após os processos de pré-tratamento da lignina. A seguir, serão citados alguns desses produtos.

Aldeídos aromáticos

A degradação da molécula de lignina por processos já descritos resulta na obtenção de diferentes moléculas, entre elas são os compostos aromáticos. Particularmente, podemos citar a vanilina, o *p*-hidroxibenzaldeído e o siringaldeído que são aldeídos aromáticos. Estes possuem diferentes aplicações como, aromatizantes, intermediários químicos para medicamentos e defensivos agrícolas, Figura 22 (Oliveira, 2015).

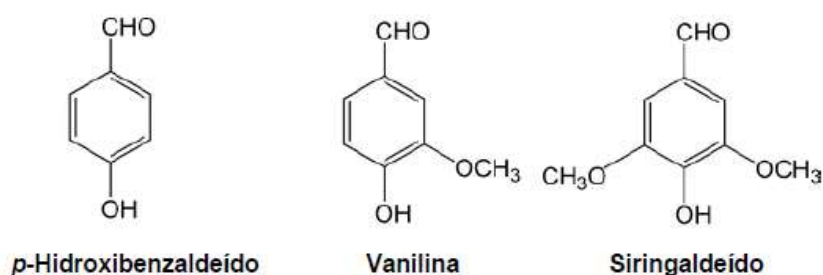


Figura 22. Aldeídos aromáticos obtidos a partir da lignina. FONTE: Oliveira (2015).

A vanilina ou 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído é um composto de estrutura cristalina, cor branca, solúvel em clorofórmio ou éter. Sua estrutura (Figura 22) possui grupos funcionais como fenol, aldeído e um éter ou grupo metóxido (Pacheco e Damasio, 2010).

A vanilina é um composto natural proveniente da orquídea *Vanilla planifolia*, sendo o maior produtor mundial Madagascar (África). No entanto, para a produção desse composto prevalece a síntese química, sendo a vanilina sintética responsável por 99% do mercado mundial. A extração natural tem um custo muito elevado e baixo rendimento quando comparado com a via sintética (Daugusch e Pastores, 2005).

Dessa forma, a vanilina oriunda da lignina destacou-se como uma alternativa inovadora para a obtenção deste composto com valor agregado. Todavia, a técnica de obtenção ainda precisa ser melhorada para que se consiga um rendimento considerável sem que aumente o impacto ambiental, posto que, para cada tonelada produzida de vanilina são produzidas 160 toneladas de soda cáustica como resíduo. Entretanto, a preocupação com esse rejeito é de menor relevância quando comparada com os resíduos produzidos por outras vias sintéticas (Mathias, 2012).

A vanilina se destaca entre os produtos obtidos a partir da lignina, por causa da sua ampla aplicação, já que 60% da mesma é usada na indústria alimentícia, 33% na indústria de perfumes e cosméticos e 7% nas indústrias químicas e farmacêuticas (Oliveira, 2015).

Ácidos carboxílicos

Uma ampla variedade de compostos fenólicos é formada devido às modificações que a lignina sofre durante os processos de pré-tratamento e solubilização. Na Figura 23, observa-se que as moléculas precursoras da lignina sofrem uma despolimerização, formando monofenóis que se diferenciam por substituições existentes em sua cadeia (Kleinert e Barth, 2008).

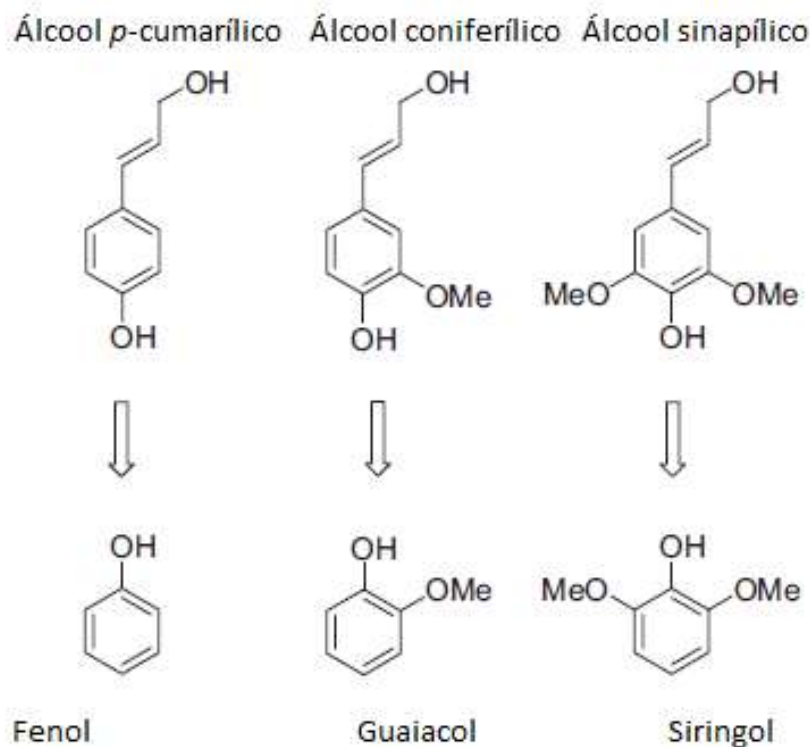


Figura 23. Precursores da lignina e seus respectivos produtos quando a mesma passa por processos de despolimerização. Onde lemos Me está subentendido CH₃. FONTE: Kleinert e Barth (2008).

Nas plantas, os compostos fenólicos são de extrema importância, já que exercem funções importantes no crescimento e na reprodução das plantas, posto que protegem as mesmas contra a ação de predadores e patógenos. São responsáveis pelas cores e pelos odores característicos que a biomassa vegetal possui. Os fenóis são conhecidos por representar a maior classe de agentes fitoquímicos, ou seja, compostos não nutrientes, mas que possuem atividades biológicas de interesse para os seres vivos como atividades antioxidantes, antialérgicas, antimicrobianas, antitrombótica, anti-inflamatórias, hipocolesterolêmica, cardioprotetores e vasodilatadores (Balasundram *et al.*, 2006).

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos está intimamente ligada com os benefícios para a saúde quando se consome frutas e verduras. Isso se deve, sobretudo, à sua estrutura e às propriedades redutoras, já que, estes atributos permitem a neutralização ou sequestro de radicais livres e a quelação de metais, atuando na etapa de iniciação e continuação do processo oxidativo (Sousa *et al.*, 2007).

Estes compostos podem ser classificados em grupos distintos, devido ao grande número de anéis de fenol e, também, da forma como estes anéis estão ligados entre si. Em vista disso existem três grupos principais: ácidos fenólicos, flavonoides e taninos (Manach *et al.*, 2004).

Os ácidos fenólicos podem ser classificados, ainda, em dois subgrupos: os ácidos hidroxibenzóicos e os ácidos hidroxicinâmicos, conforme mostrado na Figura 24 (Balasundram *et al.*, 2006).

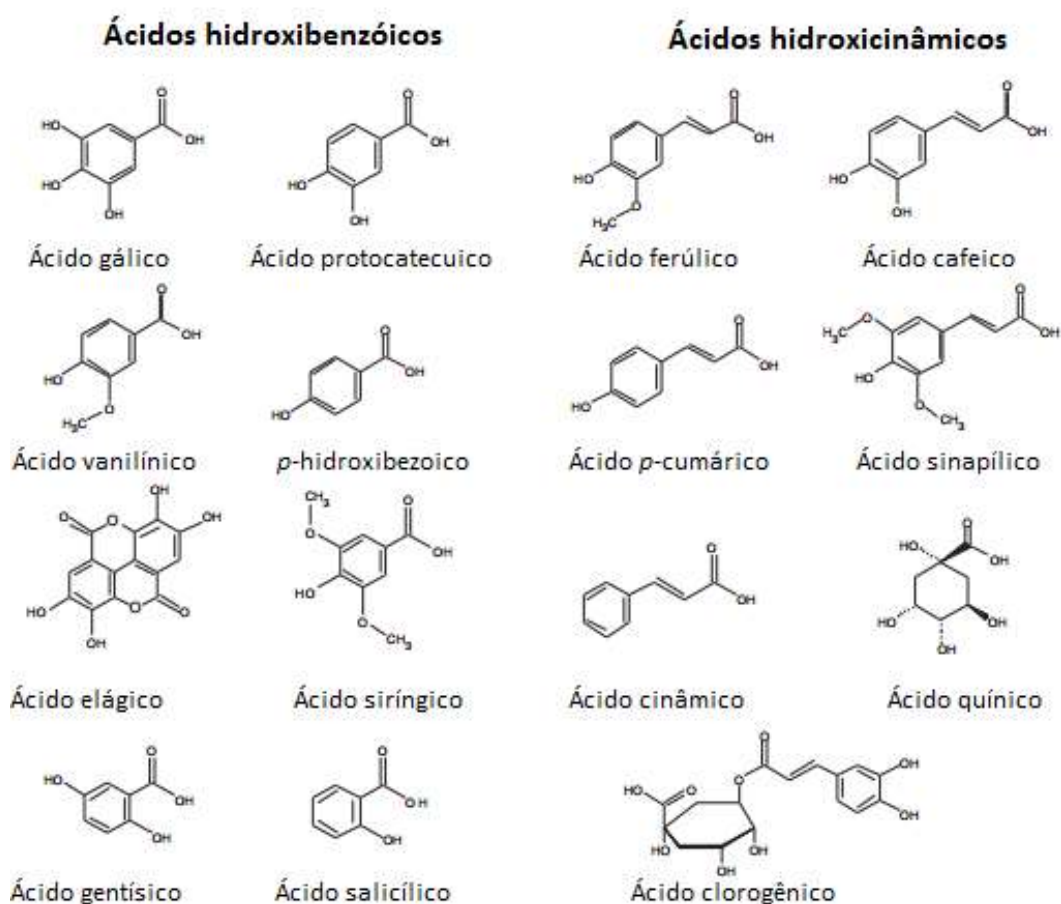


Figura 24. Estrutura de ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos. FONTE: Martins *et al.* (2011).

Os ácidos hidroxibenzóicos são encontrados em vegetais que são utilizados para o consumo humano, como por exemplo, o ácido gálico, o *p*-hidroxibenzóico, o ácido vanílico, o siríngico e o protocatecuico. Ao passo que, os hidroxicinâmicos estão presentes em vários alimentos e bebidas de origem vegetal como o café, erva mate e cereais, entre eles, os ácidos caféico, ferúlico, *p*-cumárico e sinápico (Manach *et al.*, 2004).

Saija *et al.* (1999), evidencia que os ácidos fenólicos, ácido *p*-cumarílico e o ácido ferúlico são responsáveis por proteger a pele contra danos causados pela radiação UV. Segundo Soares (2004), os mesmos possuem uma importante aplicação na indústria alimentícia, uma vez que, a propriedade antioxidante dos ácidos fenólicos é utilizada na conservação de alimentos, aumentando a vida útil de 15 a 200%.

Os flavanoides são os maiores grupos de fenóis livres nas plantas. Participam do mecanismo de defesa das plantas e são sintetizados a partir dos fenilpropanoides e acetato. São precursores de alguns grupos de substâncias como aminoácidos alifáticos, terpenoides, ácidos graxos dentre outros (King e Young, 1999). Possuem atividade contra alergias, hipertensão, viroses, inflamações, artrites, mutações e carcinogênese, câncer e AIDS (Rockenbach, 2008).

Os flavonoides são compostos fenólicos com baixa massa molecular e sua estrutura é composta por 2 anéis aromáticos, A e B que são unidos por uma “ponte” de 3 átomos de carbono, formando um anel heterocíclico oxigenado, Figura 25 (Rockenbach, 2008).

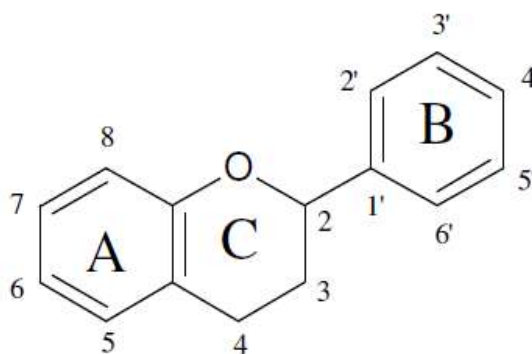


Figura 25. Estrutura genérica dos flavanoides. FONTE: Rockenbach (2008).

O anel aromático A é decorrente da rota do acetato/malonato, já o anel B é derivado da fenilalanina por intermédio da via do chiquímicos. O anel C é responsável pela grande variedade de compostos que se encontram nesse grupo (Manach *et al.*, 2004).

A Figura 26 apresenta as seis subclasses de flavonoides: flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavanois, flavonois e antocianinas.

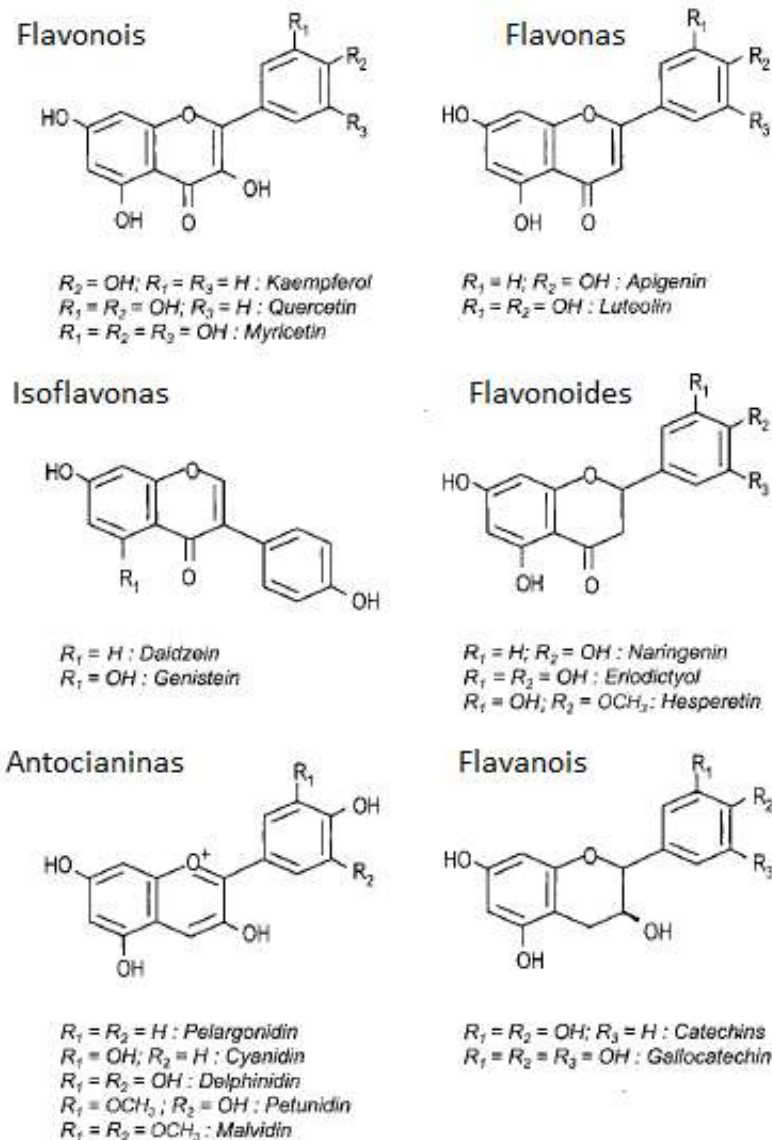


Figura 26. Estrutura química dos flavanoides. FONTE: Manach *et al.* (2004).

A presença de grupos hidroxilas nas posições 3, 4 e 5 do anel B provoca um aumento na atividade antioxidante dos flavonoides em comparação com as moléculas com apenas um grupo hidroxila. Da mesma forma, a substituição, no anel B, dos grupos hidroxilas para grupos metoxilas, acarreta uma alteração no potencial redox e, conseqüentemente, prejudica a capacidade de captura dos radicais livres dos flavonoides (Rockenbach, 2008).

Os taninos são considerados como extratos associados às fibras do material lignocelulósico, se encontram nas cascas dos vegetais, nas raízes, folhas, na seiva e nas sementes (Battestin *et al.*, 2008). Tradicionalmente, os taninos são utilizados para a curtimento de couro de animais. No entanto, atualmente, são frequentemente

utilizados em produtos farmacêuticos, dado a sua ação antiviral, antibactericida, moliscida e antihelmíntica, antihepatotóxica, inibição de xantina oxidase e mono-amino oxidase e inibição de glicosiltransferases (Almeida *et al.*, 2010).

Os taninos são compostos fenólicos de alta massa molecular, formados por monômeros de flavanoides e caracterizados por serem solúveis em água. São substâncias com capacidade de interação com proteínas, aminoácidos e polissacarídeos, caracterizando a função de agentes coagulantes naturais. São classificados em dois grupos: os hidrolisáveis e os condensados (Brígida e Rosa, 2003; Battestin *et al.*, 2008).

Os taninos hidrolisáveis possuem ligações éster-carbonila que são facilmente rompidas em condições ácidas e básicas dando origem a carboidratos e ácidos fenólicos. A unidade básica dos taninos hidrolisáveis é o polioliol, geralmente, a D-glucose ligada a grupos hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico e pelo ácido hexadiidroxifênico (Costa *et al.*, 2008). A Figura 27 exemplifica um tanino hidrolisável, o ácido tânico.

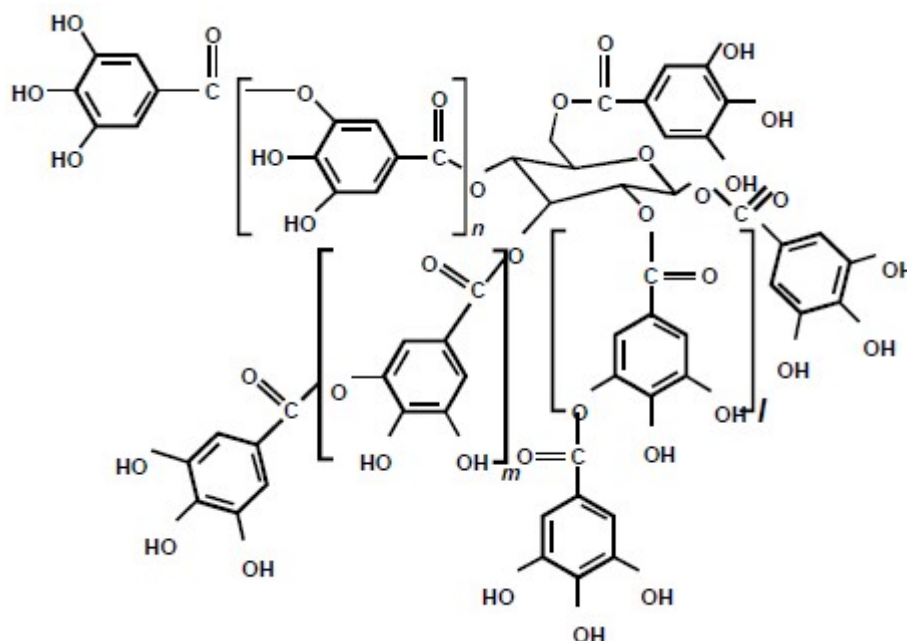


Figura 27. Ácido tânico, exemplo de um tanino hidrolisável. FONTE: Costa *et al.* (2008).

Finalizando, os taninos condensados são oligômeros e polímeros obtidos por ligações de dois ou mais monômeros de flavan-3-ol (catequina) ou flavan-3,4-diol. As interações dos mesmos com as proteínas são classificadas como reversíveis e

irreversíveis. Nos complexos reversíveis, as proteínas se ligam aos taninos através de pontes de hidrogênio, ao passo que nos irreversíveis essa interação é dada por ligações covalentes em condições oxidativas (Costa *et al.*, 2008; Iara e Macedoi, 2011). A Figura 28 mostra um exemplo de tanino condensado.

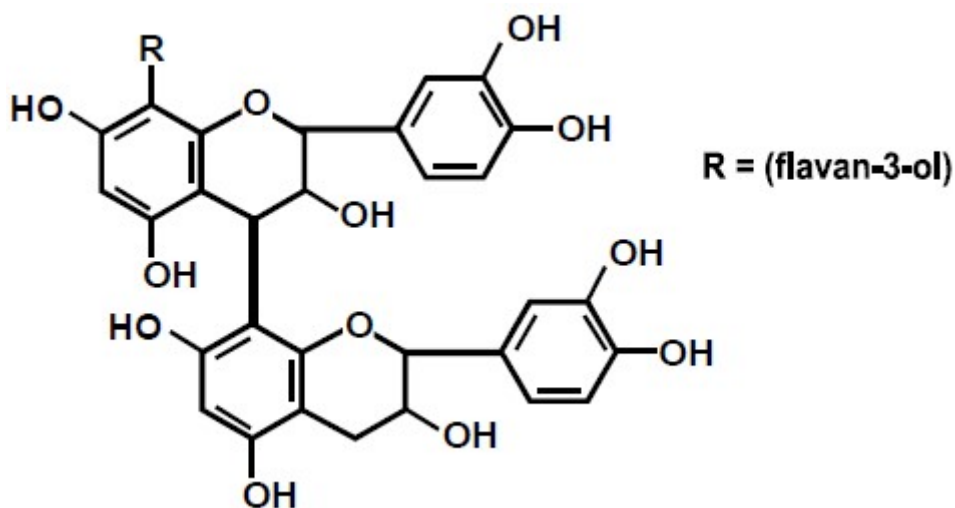


Figura 28. Exemplo de um tanino condensado. FONTE: Battestin *et al.* (2008).

4. CONCLUSÃO

A lignina desperta grande interesse tanto na área acadêmica quanto na área industrial por ser um polímero aromático. Esse interesse se dá, principalmente, pelo fato dela ser utilizada como matéria-prima para a obtenção de compostos aromáticos bioativos. No entanto, dado a sua estrutura complexa, o principal uso da mesma é na produção de energia através de sua queima. Por outro lado, existem diversos processos para o isolamento/remoção da lignina que podem ser utilizados para fins industriais. Tais técnicas apresentam vantagens e desvantagens de caráter operacional e econômico que devem ser verificadas quando da escolha do melhor método. A hidrólise alcalina tem se mostrado um tratamento eficiente, uma vez que, por esse método é possível a hidrólise da lignina core e da lignina não core, aumentando a possibilidade de diferentes produtos serem encontrados no hidrolisado. Finalmente, observou-se que alguns compostos que podem ser extraídos da lignina são de grande interesse industrial como a vanilina, os flavonoides e outros ácidos fenólicos que apresentam um potencial para serem utilizados nas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, S.; TANIMOTO, M.; TANAKA, M.; MATSUNO, R. **Kinetics of the alkaline nitrobenzene oxidation of lignin in rice straw**. Chemical Engineerig Journal, v. 49, n. 2, p. 17-21, 1992.
- AGUIAR, C. M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2010.
- ALMEIDA, N. F.; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L. M. **Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**. Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 401-408, 2010. ISSN 2318-1222.
- ALVES, J. M. B.; MACRI, R. D. C. V. **Etanol de Segunda Geração: Estudo de Materiais Lignocelulósicos e Aplicações da Lignina**. Ciência & Tecnologia, v. 5, n. 1, 2013. ISSN 2178-9436.
- AMANDA, L. **Fenol e fenóis, suas utilizações**. 2012. Disponível em: <http://quibid.blogspot.com.br/2016/01/fenol-e-fenois-suas-utilizacoes-parte-i.html> Acesso em 20 de junho de 2016.
- ARAÚJO, C. R.; GARRIDO, C. V. S.; SANTOS, J. M. G. M.; LEAL, S. C. S.; CAMPOS, L. M. A. **Estudo das Rotas de Hidrólise Química e Biológica para a Produção de Etanol de Segunda Geração a partir de Resíduos Lignocelulósicos**. Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, v. 12, n. 1, 2013. ISSN 1517-2112.
- BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. **Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses**. Food chemistry, v. 99, n. 1, p. 191-203, 2006. ISSN 0308-8146.
- BARBER, M. S.; MITCHELL, H. J. **Regulation of phenylpropanoid metabolism in relation to lignin biosynthesis in plants**. International review of cytology, v. 172, p. 243-293, 1997. ISSN 0074-7696.
- BARBOSA, L. C.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L. **Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM)**. Química Nova, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.
- BARDET, M.; ROBERT, D. R.; LUNDQUIST, K. **On the reactions and degradation of the lignin during steam hydrolysis of aspen wood**. Svensk Papperstidning, v. 88, n. 6, p. 61-67, 1985.
- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. **Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos**. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 15, n. 1, p. 63-72, 2008. ISSN 2179-4448.
- BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. **Lignin biosynthesis**. Annual review of plant biology, v. 54, n. 1, p. 519-546, 2003. ISSN 1040-2519.

BOOPATHY, R.; DAWSON, L. **Cellulosic ethanol production from sugarcane baggase without enzymatic saccharification**. BioResources, v. 3, n. 2, p. 452-460, 2008. ISSN 1930-2126.

BRÍGIDA, A. I. S.; ROSA, M. D. F. **Determinação do Teor de Taninos na Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)**. Proc. Interamer. Soc. Trop. Hort, 2003. p.25-27.

BRUNOW, G.; KILPELAINEN, I.; SIPILA, J.; SYRJANEN, K.; KARHUNEN, P.; SETELA, H.; RUMMAKKO, P. **Oxidative coupling of phenols and the biosynthesis of lignin**. In ACS Symposium Series, 697 (Lignin and Lignan Biosynthesis),1998. p.131.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. **Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira**. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CAMM, E. L.; TOWERS, G. N. **Phenylalanine ammonia lyase**. Phytochemistry, v. 12, n. 5, p. 961-973, 1973. ISSN 0031-9422.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. **Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira**. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 1-5, 2009.

CASTRO, A. M. D.; JÚNIOR, N. P. **Produção, propriedades e aplicação de celulasas na hidrólise de resíduos agroindustriais**. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

CHEMMÉS, C. S.; SILVA, F. C.; SOUZA, F. C.; JUNIOR, R. A. A.; CAMPOS, L. M. A. **Estudo de métodos físico químicos no pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos para produção de etanol de segunda geração**. Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, v. 12, n.1, 2013. ISSN 1517-2112.

CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

CHUA, M. G.; WAYMAN, M. **Characterization of autohydrolysis aspen (P. tremuloides) lignins. Part 1. Composition and molecular weight distribution of extracted autohydrolysis lignin**. Canadian Journal of Chemistry, v. 57, n. 10, p. 1141-1149, 1979. ISSN 0008-4042.

CORREIA, V. D. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Pirassununga. 2011.

COSTA, C. T. C.; BEVILAQUA, C. M. L.; MORAIS, S. M.; VIERA, S. L. **Taninos e sua utilização em pequenos ruminantes**. Revista Brasileira de Plantas Medicinai, v. 10, n. 4, p. 108-116, 2008.

CRUZ, R. **Cana-de-açúcar tratada com cal virgem: uma alternativa**. 2011. Disponível em: <http://rehagro.com.br/plus/modulos/noticias/ler.php?cdnoticia=2242>. Acesso em: 04 de maio de 2016.

DAMASCENO, C. M. B.; SOUSA, S. M.; NODA, R. W.; PARRELLAR, A. C.; SCHAFFERT, R. E.; MAGALHÃES, J. V. **A importância da lignina para a produção de etanol de Segunda geração.** Embrapa Milho e Sorgo. Sete Lagoas, 2010.

DAUGSCH, A; PASTORE, G. **Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica.** Química Nova, v. 28, n. 4, p. 642, 2005.

DONALDSON, L. **The contingency theory of organizations.** Sage, 2001. ISBN 0761915745.

EMMEL, A. **CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DA EXPLOSÃO A VAPOR SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA LIGNINA DE *Eucalyptus grandis*.** 1999. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1999.

ERIKSSON, S.; PRIOR, M. **The briquetting of agricultural wastes for fuel.** 1990. ISBN 9251029180.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. **Um novo método analítico para a determinação do teor de lignina em produtos vegetais.** ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, v. 8, 2003.

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas.** 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena. 2010.

GARCÍA, A. A.; CARRIL, E. P-U. **Metabolismo secundario de plantas.** Reduca (Biología), v. 2, n. 3. Madrid, 2011. ISSN 1989-3620.

GONZAGA, F. M. **Estudo da influência do tratamento alcalino/mecânico nas propriedades mecânicas de compósitos de fibras curtas de sisal/epóxi.** 2014. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia dos Materiais) - Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.

HAM, S. S.; KIM, S. H.; MOON, S. Y.; CHUNG, M. J.; CUJ, C. B.; HAN, E. K.; CHOE, M. **Antimutagenic effects of subfractions of Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) extract.** Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, v. 672, n. 1, p. 55-59, 2009.

HERNÁNDEZ, J. A. **LIGNINA ORGANOSOLV.** 2007. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

HERRMANN, K. M. **The shikimate pathway: early steps in the biosynthesis of aromatic compounds.** The Plant Cell, v. 7, n. 7, p. 907, 1995.

HIGUCHI, T. **Lignin structure and morphological distribution in plant cell wall.** In: Kirk, T. K; Higuchi, T.; Chang, H. M. (Ed.). Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications, Boca Raton: CRC Press, cap. 1, p. 1-20, 1980.

HORST, D. J. **Avaliação da produção energética de de ligninas contidas em biomassa**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa. 2013.

IARA, A. L. F. C.-V.; MACEDO, T. F. **Plantas taniníferas e o controle de nematóides gastrintestinais de pequenos ruminantes**. Ciência Rural, v. 41, n. 11, p. 1967-1974, 2011.

KIM G. N.; SHIN J. G.; JANG, H. D. **Antioxidant and antidiabetic activity of Danguyuja (Citrus grandis Osbeck) extract treated with Aspergillus saitoi**. Food Chemistry, v. 117, n. 1, p. 35-41, 2009.

KING, A.; YOUNG, G. **Characteristics and occurrence of phenolic phytochemicals**. Journal of the American Dietetic Association, v. 99, n. 2, p. 213-218, 1999. ISSN 0002-8223.

KLEINERT, M.; BARTH, T. **Phenols from lignin**. Chemical Engineering & Technology, v. 31, n. 5, p. 736-745, 2008. ISSN 1521-4125.

KLOCK, U; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Fupef, Curitiba, 2005.

KUHAD, R. C.; SINGH, A. **Lignocellulose biotechnology: current and future prospects**. Critical Reviews in Biotechnology, v. 13, n. 2, p. 151-172, 1993.

KURODA, K.-I.; NAKAGAWA-IZUMI, A. **Tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis of guaiacyl-syringyl and guaiacyl dehydrogenation polymers**. Organic Geochemistry, v. 36, n. 1, p. 53-61, 2005. ISSN 0146-6380.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. **Polyphenols: food sources and bioavailability**. The American journal of clinical nutrition, v. 79, n. 5, p. 727-747, 2004. ISSN 0002-9165.

MARTINS, S.; MUSSATO, S. I.; MARTÍNEZ-AVILA, C.; MONTAÑEZ-SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. **Bioactive phenolic compounds: production and extraction by solid-state fermentation. A review**. Biotechnology Advances, v. 29, n. 3, p. 365-373, 2011. ISSN 0734-9750.

MATHIAS, A. L. **Produção de vanilina a partir da lenhina: estudo cinético e do processo**. 2012.

MOLDES, D.; GALLEGO, P. P.; RODRÍGUEZ COUTO, S. SANRÓMAN, A. **Grape seeds: the best lignocellulosic waste to produce laccase by solid state cultures of Trametes hirsuta**. Biotechnology Letters, v. 25, n. 6, p. 491-495, 2003. ISSN 0141-5492.

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. **Bioquímica da Lignificação de Células Xilémicas**. Floresta e Ambiente, v. 11, n.2, p. 48 - 57, ago./dez., 2004.

NETO, J. M. S.; JÚNIOR, A. U. A.; LIMA, F. S.; ANJOS, D. A. **Potencial de Fibras Lignocelulósicas para a Produção de Etanol de Segunda Geração**. Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, n. 1, p. 1038-1047, 2015. ISSN 2318-4043.

NUNES, R. M.; GUARDA, E. A.; SERRA, J. C. V.; MARTINS, A. A. **Resíduos agroindustriais: potencial de produção do etanol de segunda geração no Brasil**. Revista Liberato, v. 14, n. 22, p. 135-150, 2014. ISSN 2178-8820.

OGATA, B. H. **Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2013.

OLIVEIRA, F. D. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Lorena. 2015.

OLIVEIRA, F. M. V. D. **Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana**. 2010. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Lorena. 2010.

PACHECO, S. M. V.; DAMASIO, F. **Vanilina: Origem, Propriedades e Produção**. Química e Sociedade, v. 32, n. Novembro de 2010, 2010.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. **Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.

PARVATHY, K. S.; NEGI, P. S.; SRINIVAS, P. **Antioxidant, antimutagenic and antibacterial activities of curcumin- β -diglucoside**. Food Chemistry, v. 115, n. 1, p. 265-271, 2009.

PAULA, L. E. D. R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos**. 2010. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2010.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.; MORAIS, S. D. **Isolamento e análise estrutural de ligninas**. Química Nova, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

RABELO, S. C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração**. 2010. 447 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2010.

RAMOS, R. L. B.; TOVAR, F. J.; JUNQUEIRA, R. M.; LINO, F. B.; SACHETTO-MARTINS, G. **Sugarcane expressed sequences tags (ESTs) encoding enzymes involved in lignin biosynthesis pathways**. Genetics and molecular biology, v. 24, n. 1-4, p. 235-241, 2001. ISSN 1415-4757.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHCHORN, S. E. 2001. **Biologia Vegetal**. 6ª ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro.

ROCKENBACH, I. I. **Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante do bagaço da vinificação de uvas tintas (Vitis vinifera e Vitis**

labrusca). 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2008.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. 151 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena. 2005.

SAHA, B. C. **Hemicellulose bioconversion**. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, v. 30, n. 5, p. 279-291, 2003. ISSN 1367-5435.

SAIJA, A.; TOMAINO, A.; CASCIO, R. L.; TROMBETTA, D.; PROTEGGENTE, D.; PASQUALE, A.; UCCELLA, N.; BONINA, F. **Ferulic and caffeic acids as potential protective agents against photooxidative skin damage**. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 79, n. 3, p. 476-480, 1999. ISSN 1097-0010.

SALIBA, E. ; RODRIGUEZ, N. M.; PILÓ-VELOSO, D. **Estudos de caracterização química das ligninas dos resíduos agrícolas de milho e de soja**. Reunião Anual da SBZ, v.37, 2000.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. **Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química**. Ciência rural, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001. ISSN 1678-4596.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. **Papel: como se fabrica**. Química nova na escola, v. 14, p. 36-39, 2001.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; GUIMARÃES, V. M; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol**. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010. Viçosa, 2012.

SARROUH, B. **Estudo da produção biotecnológica de xilitol em reator de leito fluidizado utilizando bagaço de cana-de-açúcar e células imobilizadas: Avaliação de parâmetros operacionais e viabilidade econômica**. 2009. 185 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena. 2009.

SILVA, C. O. G. ***Emericella nidulans* e bagaço de cana-de-açúcar: ferramentas para produção de endo- β -1, 4-xilanase**. 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Molecular) - Universidade de Brasília, Brasília. 2014a.

SILVA, F. **OBTENÇÃO DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DA LIGNINA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014b.

SOARES, P. A.; ROSSELL, C. **Conversão da Celulose pela tecnologia Organosolv**. NAIPPE/USP, v. 3, p. 5-29, 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, Vol. 2, 9ª edição. LTC: Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, C. M.; SILVA, H. R.; VIEIRA-JR., G. M.; AYRES, M. C. C.; COSTA, C. L. S.; ARAÚJO, D. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; BARROS, E. D. S.; ARAÚJO, P. B. M.;