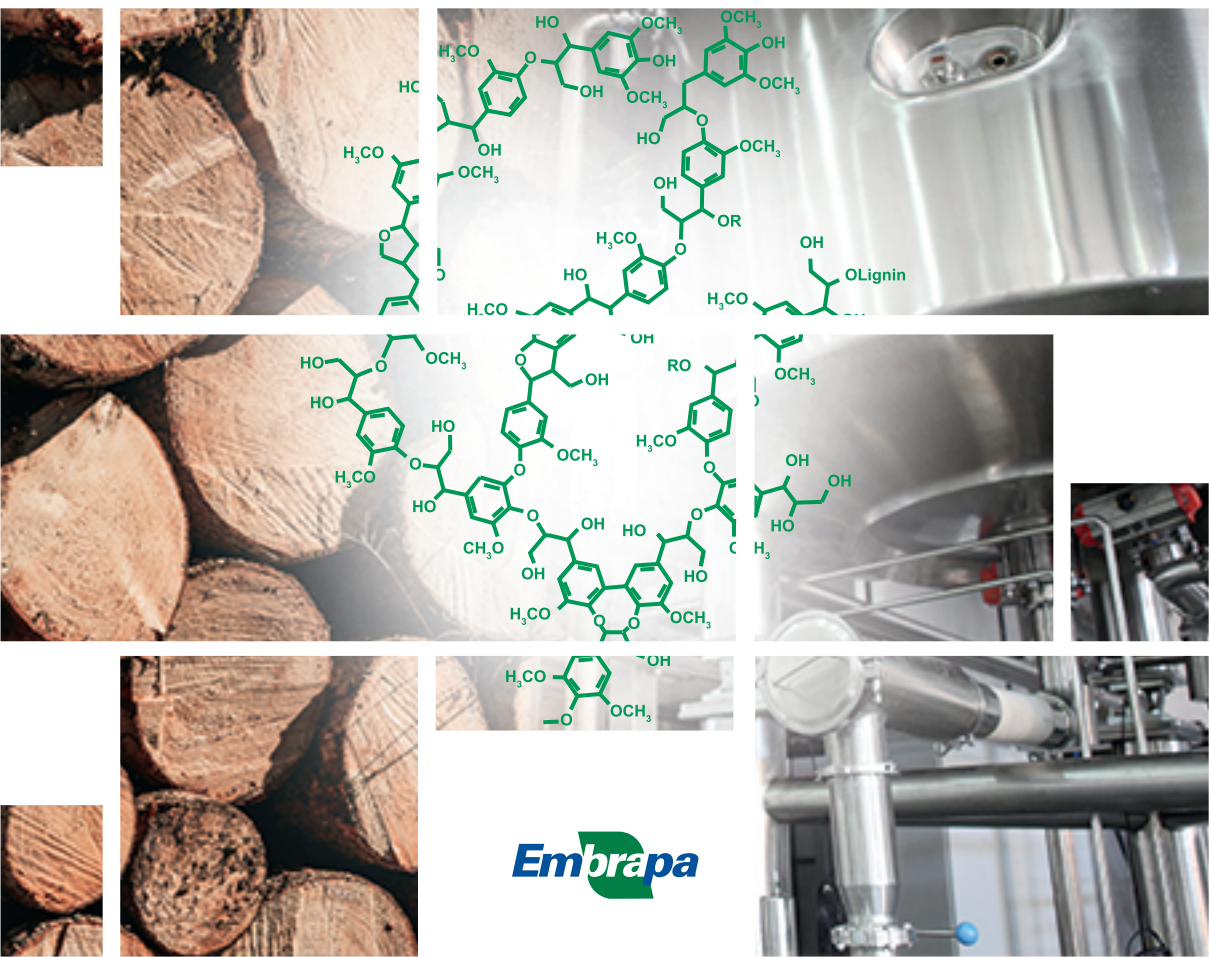


Mapa de rotas tecnológicas da conversão da lignina em intermediários químicos, combustíveis e materiais



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

DOCUMENTOS 45

Mapa de rotas tecnológicas da conversão da lignina em intermediários químicos, combustíveis e materiais

*Emerson Léo Schultz
Douglas Lima Belém
Melissa Braga*

***Embrapa Agroenergia
Brasília, DF
2022***

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroenergia
Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº
Ed. Embrapa Agroenergia
Caixa Postal 40315
CEP 70770-901, Brasília, DF
Fone: +55 (61) 3448-1581
Fax: +55 (61) 3448-1589
www.embrapa.br/agroenergia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroenergia

Presidente
Patrícia Verardi Abdelnur

Secretária-Executiva
Lorena Costa Garcia Calsing

Membros
*Alexandre Nunes Cardoso, Betulia de Moraes
Souto, João Ricardo Moreira de Almeida,
Leonardo Fonseca Valadares, Melissa Braga,
Patricia Abrao de Oliveira Molinari, Priscila
Seixas Sabaini*

Supervisão editorial e revisão de texto
Luciane Chedid Melo Borges

Normalização bibliográfica
Rejane Maria de Oliveira

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica e montagem da capa
Maria Goreti Braga dos Santos

Fotos da capa
Timo C. Dinger e Crystal Kwok

1ª edição
Publicação digital (2022): PDF

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa, Secretaria-Geral

Schultz, Emerson Léo.

Mapa de rotas tecnológicas da conversão da lignina em intermediários
químicos, combustíveis e materiais / Emerson Léo Schultz, Douglas Lima Belém,
Melissa Braga. – Brasília, DF : Embrapa Agroenergia, 2022.

PDF (83 p.) : il. color – (Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177-
-4439 ; 45)

1. Lignina. 2. Mapa de rotas tecnológicas. 3. Matéria-prima renovável. I.
Título. VIII. Série

CDD (21. ed.) 676.5

Autores

Emerson Léo Schultz

Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Douglas Lima Belém

Graduando em Gestão de Agronegócios, colaborador da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF

Melissa Braga

Química, doutora em Tecnologias Química e Biológica, analista da Embrapa Agroenergia, Brasília, DF.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAP/DF, pelo financiamento do projeto sob o número 236/2019, e aos membros do Observatório de Tendências no período de 2017 a 2019: Clenilson Martins Rodrigues (coordenador), Bruno Galveas Laviola, Leonardo Fonseca Valadares, Leticia Jungman Caçado, Patrícia Verardi Abdelnur.

Apresentação

As Linhas de Atuação da Embrapa Agroenergia, as quais correspondem às plataformas industriais de biorrefinarias, são: (i) açúcares C5/C6, (ii) óleos vegetais, (iii) biogás, (iv) algas, v) lignina e vi) bio-óleo/syngas. O presente trabalho está relacionado com a Plataforma Industrial de Lignina e apresenta os resultados de análises prospectivas realizadas sobre lignina, baseadas em bibliometria e patentometria, a partir das quais um mapa de rotas tecnológicas sobre produtos e processos associados à conversão da lignina foi desenvolvido.

O trabalho foi desenvolvido a partir das atividades de inteligência estratégica sobre a Plataforma Industrial de Lignina do Observatório de Tendências em Biocombustíveis e Bioprodutos (OTBB). Estas atividades foram executadas a partir do levantamento de informações contidas em artigos científicos e documentos de patentes, por métodos quantitativos e qualitativos, e seguida pela análise e consolidação dessas informações em um mapa de rotas tecnológicas, com perspectivas de curto, médio e longo prazos sobre o uso da lignina para produção de intermediários químicos, combustíveis e materiais.

Dessa forma, o trabalho apresenta informações estratégicas relacionadas com a Plataforma Industrial de Lignina, incluindo os principais processos aplicados à lignina e os principais produtos em horizontes de curto, médio e longo prazo. Assim, as informações obtidas são importantes para pesquisadores e empresas que atuam no desenvolvimento tecnológico de processos e produtos a partir de lignina, material amplamente disponível nas indústrias de papel

e celulose do Brasil. Por fim, o aproveitamento da lignina irá promover um incremento na sustentabilidade e competitividade das indústrias brasileiras.

Alexandre Alonso Alves
Chefe-Geral da Embrapa Agroenergia

Sumário

Introdução.....	11
Tipos de lignina	14
Lignina kraft.....	16
Lignossulfonatos	18
Lignina soda	20
Lignina organosolv	21
Outros tipos de lignina.....	22
Processos.....	22
Pirólise.....	23
Gaseificação.....	25
Oxidação	25
Redução	26
Biodegradação da lignina.....	27
Métodos e meios não convencionais para a decomposição da lignina	29
Produtos	31

Energia	32
Monômeros aromáticos	32
Macromoléculas	34
Materiais de carbono.....	36
Método para construção do mapa de rotas tecnológicas.....	40
1ª fase: Monitoramento de informações científicas e tecnológicas.....	40
2ª fase: Mapeamento tecnológico dos produtos e processos mais promissores, associados à lignina	41
Resultados e discussão.....	42
Análise bibliométrica	42
Matérias-primas.....	43
Processo	44
Produtos	45
Análise patentométrica.....	46
Áreas tecnológicas	47
Mapas de rotas tecnológicas.....	54
Conclusões.....	60
Referências	62
Apêndice:.....	75

Introdução

A lignina é uma macromolécula que compõe a parede celular de plantas, em conjunto com a celulose e a hemicelulose, conforme ilustrado na Figura 1. O teor mássico de lignina varia entre 5% e 30% em função do tipo de biomassa lignocelulósica (Tabela 1). A lignina possui como função o suporte mecânico às células do xilema condutoras de seiva, o reforço das defesas contra agentes nocivos invasores, o auxílio na dispersão de sementes e na barreira de difusão apoplástica nas raízes (Mckendry, 2002; Welker et al., 2015).

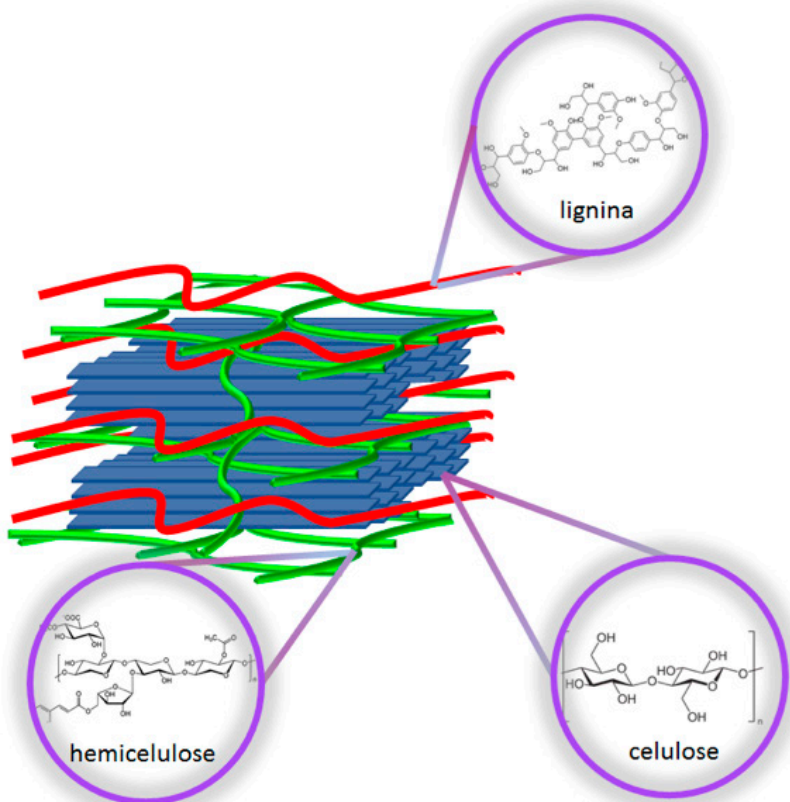


Figura 1. Representação do material lignocelulósico: os feixes de celulose são representados em azul, a hemicelulose em verde e a lignina em vermelho.

Fonte: Adaptado de Li e Takkellapati (2018)

Tabela 1. Percentuais, em massa, de celulose, hemicelulose e lignina em biomassas selecionadas.

Biomassa	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
Coníferas	27-30	35-40	25-30
Folhosas	20-25	45-50	20-25
Palha de trigo	15-20	33-40	20-25
<i>Switchgrass</i>	5-20	30-50	10-40

Fonte: Mckendry (2002)

Quimicamente, o polímero de lignina é constituído por unidades fenilpropano ligadas entre si pelo acoplamento irregular de C–C e C–O. A lignina inclui três monômeros estruturais básicos (Figura 2): p-fenil derivado de álcool cumarílico, guaiacil derivado de álcool coniferílico e siringil derivado de álcool sinapílico, os quais se unem entre si formando uma estrutura complexa tridimensional. Embora os monômeros sejam essencialmente os mesmos, a proporção deles e a forma como se organizam em diferentes espécies vegetais resultam em características peculiares do polímero resultante (Chen, 2014).

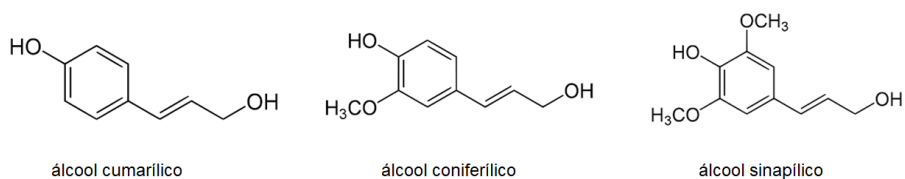


Figura 2. Os três monômeros constitutivos da lignina (monolignóis).

Devido à sua heterogeneidade estrutural intrínseca e consequente falta de processos viáveis tecnicamente e economicamente para a valorização dessa macromolécula em sua plenitude, a lignina é atualmente subutilizada e rotineiramente queimada para gerar calor de processo na indústria de papel e celulose (Wu et al., 2017). No entanto, a composição e as propriedades químicas dessa macromolécula indicam um grande potencial ainda pouco explorado, desde a produção de monômeros fenólicos ou aromáticos, que demandaria

grande desconstrução da lignina, até componente de blendas ou compósitos, que depende de pouca transformação da estrutura original (natural).

Ciente do grande potencial da lignina como insumo para a indústria de transformação, a Embrapa Agroenergia incorporou ao mapa estratégico da Unidade a “Plataforma Industrial da Lignina”, a fim de estruturar os esforços de pesquisa e desenvolvimento para a agregação de valor a essa fração da biomassa (Capdeville et al., 2017).

Nesse contexto tecnológico, o monitoramento de tendências em fontes de informação de ciência e tecnologia é prática da Embrapa Agroenergia, empregada como ferramenta para subsidiar decisões ou priorizar esforços de pesquisa, desenvolvimento e inovação. A razão para isso é que esses dados e informações do ambiente externo permitem identificar e compreender os riscos da inovação tecnológica, explorar as tendências em pesquisas científicas e aplicadas e avaliar essas tendências em face das metas e da missão corporativa da Embrapa.

O formato de consolidação e apresentação desses dados e informações depende da temática, do propósito e, principalmente, do público-alvo a que esse trabalho se destina. As versões gráficas são preferidas por gestores, por consolidarem em uma única figura uma grande densidade de informações sobre o tema de interesse e, por essa razão, são recorrentemente empregadas.

Uma dessas formas gráficas são os mapas de rotas tecnológicas ou *technology roadmaps* – TRM, desenvolvidos por Phaal et al. (2004), cuja arquitetura é empregada tanto para fins de planejamento estratégico (Oliveira et al., 2012), quanto em estudos de identificação e exploração de oportunidades e desafios em um determinado contexto tecnológico (Beeton et al., 2013).

Na busca por integrar as oportunidades de agregação de valor à lignina como insumo de produtos de interesse comercial, este trabalho consolida, na forma de um mapa de rotas tecnológicas, um exercício de prospecção tecnológica fundamentado em estudos de bibliometria e patentometria, e incorpora as perspectivas e o conhecimento de especialistas da Embrapa Agroenergia sobre a conversão de lignina em produtos de maior valor agregado. Para tanto, o trabalho é dividido em duas partes, sendo a primeira delas de caráter introdutório de conceitos e aspectos pertencentes ao estado da arte de produtos

e processos vinculados à lignina. A segunda parte apresenta o método usado no desenvolvimento do trabalho e o mapa de rotas tecnológicas desenvolvido com base nos estudos de bibliometria e patentometria.

Tipos de lignina

A separação da lignina da matriz lignocelulósica pode ocorrer por vários métodos, os quais combinados com a origem vegetal dessa macromolécula determinam as características do produto resultante. Quatro desses métodos se destacam como os mais relevantes, seja pela maior quantidade produzida, seja pela melhor qualidade ou características do produto resultante. São eles: processo kraft, sulfito, soda e organosolv, os quais dão origem a ligninas com esses nomes.

A seguir serão apresentados esses tipos de lignina, os principais fabricantes da atualidade, as características predominantes e suas aplicações potenciais. A Tabela 2 apresenta um resumo das principais características desses quatro tipos de lignina.

Tabela 2. Resumo das principais características dos tipos mais comuns de lignina.

Característica	Kraft	Lignossulfonato	Soda	Organosolv
Processo	Sulfato	Sulfito	Hidróxido de sódio	Solvente orgânico (por ex.: metanol ou etanol) e água
Participação no mercado	85%	6%	9%	0 (escala piloto)
Teor de enxofre (% m/m)	1,0-3,0	3,5-8,0	0	0
Massa molar (g/mol)	<25.000	<150.000	<15.000	<5.000
Teor de cinzas (% m/m)	0,5-3,0	4,5-8,0	0,7-2,3	~1,7
Polidispersidade	2,5-4,0	4,2-9,0	2,5-3,5	1,5-2,4
Pureza	alta	baixa	média-alta	muito alta

Continua...

Tabela 2. Continuação.

Característica	Kraft	Lignossulfonato	Soda	Organosolv
Aplicações	Adesivos, agroquímicos, baterias, plásticos, rações, lubrificantes, elastômeros, sabões e detergentes, asfalto e pavimentos, tintas e recobrimentos, borrachas, têxteis, laminados, compensados, abrasivos, carvão ativado, compósitos, fenóis.	Aglutinantes, agentes dispersantes, modificadores de crescimento de cristais, estabilizadores de emulsões e agentes complexantes, concreto, misturas de cimento, agentes tensoativos, negro de fumo, granulação mineral, emulsões, corantes, ligantes e resinas, aditivos para peletização de ração animal.	Compostos fenólicos em resinas poliméricas, componente de ração animal, agentes dispersantes (todos usos potenciais).	Precursora de compostos fenólicos de elevada pureza (uso potencial).
Escala de produção	Industrial	Industrial	Industrial	Piloto/demonstrativa
Matéria-prima	Madeira	Madeira	Gramíneas	Madeira/bagaço
Carboidrato residual	1-3	10-25	2-4	0,3-1,0
Principais fabricantes	Domtar, Ingevity, Klabin, Stora Enso, Suzano, UPM, Valmet, West Fraser	Borregaard LignoTech, Burgo Group, Domsjo Fabriker, Lignostar, Nippon Paper Chemicals, Sappi, Wuhan East China Chemical	Não determinado	Não determinado
Custo (US\$/t)	250-364	300-350	ND	919

Fonte: Gosselink (2011), Bruijninx et al. (2016), Abbati de Assis et al. (2018), Amezcua-Allieri e Aburto (2018), Köhnke et al. (2019) e Eraghi Kazzaz e Fatehi (2020).

Lignina kraft

A lignina kraft é um coproduto do processo kraft usado na indústria de papel e celulose, resultado do cozimento dos cavacos de madeira tipicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂S), que promovem a dissolução da lignina e a liberação das fibras de celulose. Em razão da severidade das condições de decomposição da estrutura lignocelulósica, a lignina natural sofre grandes modificações químicas e estruturais (Alekhina et al., 2015).

Atualmente, esse processo responde por mais de 90% da produção de polpa celulósica por processo químico (Tran; Vakkilainen, 2008). O licor negro é o licor residual do processo kraft e compreende uma solução aquosa de lignina, hemicelulose e produtos químicos inorgânicos (De Blasio et al., 2019). A obtenção de lignina a partir do licor negro kraft é viável comercialmente. Um total de 10% a 15% da lignina, dissolvida no licor negro, pode ser precipitada sem afetar o processo de recuperação dos produtos químicos (Jardim et al., 2022). No ano de 2018, a produção de lignina kraft foi de 265 mil toneladas, e em um cenário otimista a produção poderia atingir 2,5 milhões de toneladas em 2025 (Dessbesell et al., 2020).

Segundo Sun et al. (2018), trata-se de um material abundante em ligações de carbono recalcitrantes e grande número de unidades fenólicas. Em termos de contaminantes, além de carboidratos, destacam-se os ácidos graxos e o enxofre (1,5% a 3%). A presença do enxofre na composição da lignina kraft limita sua aplicação em processos termoquímicos, pois pode levar à geração de gás sulfídrico (H₂S), que pode causar problemas ocupacionais e ambientais. Além disso, a presença de enxofre representa uma dificuldade adicional no uso de catalisadores geralmente usados para a fragmentação do polímero, uma vez que esse elemento químico pode levar à redução da atividade de metais nobres (Sun et al., 2018).

Apesar de ser empregada especialmente na geração de energia (De Jong et al., 2020), inúmeras são as potencialidades desse material, modificado ou não quimicamente, a exemplo de dispersantes para corantes ou agroquímicos, de aditivo para concreto, de emulsificante de asfalto, de filtros solares ou mesmo de intermediários químicos aromáticos para indústrias de transformação (Lora, 2008).

Os principais atores na atualidade relacionados a produção industrial e comercialização da lignina kraft são os seguintes:

- Domtar (EUA): emprega pinheiro como matéria-prima para a produção de cerca de 75 toneladas diárias do produto, por meio da tecnologia Valmet LignoBoost®¹ (ver Valmet, abaixo) (Dontar, 2022a). Atua nesse segmento desde o ano de 2013. Apresenta uma proposta de lignina em pellet como alternativa a plásticos (Hu et al., 2016; Domtar, 2022b).
- Ingevity (EUA): comercializa cerca de 22 produtos a partir da lignina kraft de pinus purificada ou modificada quimicamente, sob os nomes de Indulin, Kraftperse, Polyfon e Reax, destinados aos mercados de adesivos, agroquímicos, baterias, plásticos, alimentos, tintas, lubrificantes, elastômeros, sabões e detergentes, asfalto e pavimentos, recobrimentos, borrachas, têxteis, etc. Estima-se em 60 mil toneladas por ano a produção dessa lignina pela empresa (Mastrolitti et al., 2021).
- Klabin (Brasil): opera com o processo Valmet LignoBoost® em escala Piloto, com capacidade de produção de até 1 tonelada de lignina por dia. A lignina extraída do licor negro utilizado nos processos de cozimento da madeira busca aplicações em linerboards, compensados, abrasivos e em plásticos (Klabin, 2022).
- Stora Enso (Finlândia): lignina produzida a partir de madeira macia nórdica, pinho e abeto, usando a tecnologia Valmet LignoBoost®, é comercializada com as marcas Lineo (resina), Lignode (componente de bateria), NeoFiber (fibra de carbono com lignina) e NeoLigno (adesivo, agente de ligação) (Stora Enso, 2022). A capacidade da Stora Enso, autointitulada como a maior planta de extração de lignina kraft do mundo, é de 50 mil toneladas por ano.
- Suzano (Brasil): a família de produtos à base de lignina leva o nome de Ecolig e tem sido apresentada pela empresa como uma solução alternativa aos insumos de origem fóssil em aplicações industriais de alta performance, em especial resinas fenólicas para o segmento de laminados

¹ LignoBoost: processo de quatro etapas desenvolvido pela Valmet que consiste na acidificação do licor negro com dióxido de carbono, seguida da filtração da lignina recuperada e sua lavagem após redispersão (Bajpai, 2013).

e compensados, abrasivos, impregnação, refratários, fricção, fundição, pós moldagem entre outros (Ecolig, 2022). Em 2016, estimou-se a recuperação e comercialização dessa lignina em cerca de 20 mil toneladas por ano (A lignina..., 2016).

- UPM (Finlândia): comercializa produtos à base de lignina kraft purificada de madeira macia, sob a marca UPM BioPiva™, para uso em resinas fenólicas, adesivos, plásticos e agro, na fabricação de madeira compensada, placa de fio orientado, isolamento em lã mineral, laminados de alta pressão, MDF (do inglês - Medium Density Fiberboard, placa de fibra de densidade média) e aditivo para agroquímicos (UPM.COM, 2022).
- Valmet (Finlândia): emprega a sua tecnologia proprietária LignoBoost® para a recuperação da lignina Kraft a partir do licor negro produzido nas indústrias de celulose e papel. Atualmente a maior planta da Valmet tem capacidade produtiva instalada de 75 mil toneladas por ano e situa-se na Finlândia. A tecnologia, contudo, é licenciada e utilizada por outras empresas, a saber, Stora Enzo, Domtar, RISE LignoDemo (Suécia) e Klabin (Brasil) (Valmet, 2022).
- West Fraser (Canadá): emprega o processo de recuperação da lignina chamado de LignoForce™² para a produção dos produtos Amalin HPH (lignina kraft não lavada) e Amalin LPH (lignina kraft lavada com ácido) (Wells, 2021). Resinas para madeira compensada, espumas, dispersantes, compósitos com termoplásticos, agentes floculantes, monômeros, carvão ativado e fenóis são algumas destinações de mercado para esses produtos.

Lignossulfonatos

Os lignossulfonatos são coprodutos do cozimento da madeira com sulfito, em que a deslignificação é realizada por íons HSO_3^- e SO_3^{2-} . O produto é caracte-

² LignoForce: processo desenvolvido pela FPInnovations and NORAM Engineering no qual o licor negro é oxidado sob condições controladas antes da etapa de acidificação dos processos convencionais de recuperação de lignina (Kouisni et al., 2014) followed by filtration and washing. During this process, many researchers previously reported a high filtration resistance which affects lignin purity, cost, and productivity. To improve lignin filterability, FPInnovations developed the LignoForce System™, a patent-pending process in which the BL is oxidized under controlled conditions before the acidification step of conventional lignin recovery processes. Based on the data obtained, BL oxidation improves the filterability of the acid-precipitated lignin by providing suitable conditions with respect to pH (leads to a lower pH).

rizado por conter grupos sulfonatos na posição alfa da cadeia propila lateral. A lignina sulfonada, degradada e dissolvida possui massa molecular média maior que a das ligninas kraft, e a presença de grupos sulfonatos na cadeia tornam o polímero resultante em polieletrólitos aniônicos solúveis em água. Essas características conferem aos lignossulfonatos propriedades coloidais únicas, responsáveis pelo seu uso como estabilizantes, agentes dispersantes, tensoativos e adesivos (Bruijninx et al., 2016).

A grande diversidade de usos coloca os lignossulfonatos como os principais produtos explorados comercialmente a partir da lignina, produzidos em de cerca de 1 milhão de toneladas por ano em 2018 (Bajpai, 2018). Os principais atores relacionados à produção desse produto são:

- Borregaard LignoTech (Noruega): na produção comercial, os lignossulfonatos, que podem ser customizados de acordo com a demanda do cliente, são usados como aglutinantes, agentes dispersantes, modificadores de crescimento de cristais, estabilizadores de emulsões e agentes complexantes. Em 2009, estimava-se a produção anual total desses produtos pela Borregaard em 785 mil toneladas (Silva et al., 2009), sendo a maior parte composta pela lignina sulfito (Borregaard, 2022).
- Burgo Group (Itália): os lignossulfonatos são produzidos inteiramente a partir de abeto da Noruega e são usados em misturas de cimento, como agentes tensoativos, em negro de fumo, na granulação mineral, em emulsões, em corantes, em ligantes, em resinas, entre outros mercados. A capacidade instalada da planta é de 45 mil toneladas por ano para a produção de lignossulfonatos na forma de pó, pellet ou na forma líquida (Wertz et al., 2019).
- Domsjo Fabriker (Suécia): empresa intitula-se como o segundo maior produtor mundial de pó de lignina. Entre as características apontadas por este fabricante como diferencial, está o reaproveitamento do biogás da própria estação de tratamento biológico no processo de secagem. A principal aplicação da lignina é como agente dispersante em concreto, como aglutinante em peletização de diversos materiais, como ração animal e como dispersante e agente complexante na produção de negro de fumo, de cerâmicas e de composições para agroquímicos e curtumes (Domsjo Fabriker, 2022).

- Lignostar (Holanda): produz lignossulfonatos de sódio, de magnésio, de cálcio e de amônio, comercializados na forma de pó ou líquido, sob a marca SartLig, para aplicações químicas, e StarBond, para aplicações zootécnicas, como aditivos para peletização de ração animal (Lignostar, 2022).
- Nippon Paper Chemicals (Japão): único fabricante de lignina no Japão, produz e comercializa lignossulfonatos de sódio e magnésio sob as marcas SAN X®, VANILLEX® e PEARLLEX® para uso como dispersantes, ligantes e quelantes (Nippon Paper Group, 2022). A capacidade produtiva anual desses lignossulfonatos está em 100 mil toneladas por ano (Dessbesell et al., 2020).
- Sappi (Bélgica): lignina usada como ligante, dispersante, emulsificantes, sequestrante, para a indústria de controle de poeira, de mistura de concreto, de peletização, de briquetagem, de dispersão de pigmentos, de tratamento de água, de cerâmica, de embalagem reciclável, de tingimento de couro, de gesso cartonado, de alimentação animal, de fertilizante, de agrotóxicos, de resinas e de polióis. A capacidade produtiva anual é de 25 mil toneladas do produto na forma sólida (em pó) e 35 mil toneladas na forma líquida (Sappi, 2022).
- Wuhan East China Chemical (China): compõem o portfólio da empresa os lignossulfonatos de amônio, magnésio, sódio, além da lignina alcalina. Segundo a empresa, todos esses produtos são derivados de madeiras específicas para cada tipo de lignossulfonato e comercializados sob a marca ECCH (Wuhan East China Chemical, 2022).

Lignina soda

Essa lignina é obtida a partir do cozimento em solução de hidróxido de sódio ou, em certos casos, acrescenta-se antraquinona, para aumentar a estabilidade dos carboidratos. Embora o teor de cinzas tenda a aumentar, em razão da introdução do hidróxido de sódio, em relação às demais ligninas discutidas anteriormente, contém um menor número de impurezas (Gillet et al., 2017). Por essa razão, tem sido apontada como potencial substituta de compostos fenólicos em resinas poliméricas, como componente de ração animal e, em menor grau, como componente de agentes dispersantes (Lora, 2008).

O processo de obtenção encontra-se em escala laboratorial ou piloto e é geralmente utilizado em resíduos lignocelulósicos provenientes de culturas anuais, como, por exemplo, cana-de-açúcar, linho e algumas madeiras, sendo estas matérias-primas consideradas de fácil deslignificação (Azadi et al., 2013; Gillet et al., 2017).

Duas empresas são mencionadas na literatura científica recente como produtoras de lignina soda: a GreenValue SA e a Northway Lignin Chemical (Tribot et al., 2019). Entretanto, existe a informação de que a GreenValue SA passou por processo de falência em 2020 (Moneyhouse, 2020). Enquanto para a Northway Lignin Chemical não há informações públicas disponíveis sobre a atividade no momento.

Lignina organosolv

No processo de polpação organosolv, uma mistura de solventes orgânicos e água constitui o meio reacional. Os solventes orgânicos mais empregados são etanol e metanol, misturados em água geralmente na proporção de 50%. Ácidos como ácido acético e ácido fórmico podem catalisar reações de hidrólise (Li et al., 2016). Tal processo geralmente é utilizado na extração de carboidratos para a produção de etanol de segunda geração e pode ganhar espaço à medida que os processos associados às biorrefinarias apresentem maior viabilidade econômica. A lignina organosolv resultante é insolúvel em água, hidrofóbica e possui alta pureza, baixo peso molecular e polidispersidade (Lora; Glasser, 2002).

A maior vantagem desse processo é a obtenção da hemicelulose e lignina separadas da celulose, permitindo a exploração desses componentes da biomassa lignocelulósica quase em sua forma intacta (Brosse et al., 2017). Quando utilizada apenas a mistura de solventes, sem catalisadores, a lignina resultante se aproxima mais da sua forma no ambiente natural, mais pura e, portanto, permite obter fenóis de maior valor agregado em razão da ausência de contaminantes (Azadi et al., 2013). Por essa razão, é apontada por especialistas como a lignina técnica de maior potencial de crescimento, especialmente com o advento da biorrefinaria e aproveitamento de todos os componentes da biomassa (Bajwa et al., 2019). Em contrapartida, para viabilizar

economicamente o processo, o solvente (e catalisador) deve ser recuperado, o que consome tempo e energia.

Atualmente, não há produção comercial; porém, as seguintes iniciativas em escala piloto destacam-se:

- Compagnie Industrielle de la Matière Végétale (França): capacidade produtiva de 50-70 kg/h, operante desde 2007 (Benjelloun, 2014).
- Fraunhofer CBP, Leuna (Alemanha): cavacos de madeira de faia e álamo processados usando processo organosolv (Fraunhofer Center, 2013).

Outros tipos de lignina

Os quatro tipos de lignina apresentados acima são os mais empregados em processos que visam agregar valor à lignina residual. Entretanto, a literatura apresenta outros tipos de lignina, de baixa a alta qualidade, fato este influenciado pelo processo de obtenção. Entre os processos alternativos em fase de pesquisa e desenvolvimento para obtenção de lignina, pode-se citar tratamentos alternativos com ácidos, amônia, γ -valerolactona ou líquidos iônicos (Liao et al., 2020). Todos esses processos encontram-se em baixa escala de maturidade tecnológica, em prova de conceito ou desenvolvimento e, por essa razão, não serão abordados neste trabalho.

Processos

A lignina é uma macromolécula bastante versátil, capaz de ser transformada, em maior ou menor grau de despolimerização funcional, em intermediários da indústria química de transformação, em polímeros ou em materiais. Com o propósito de estabelecer rotas comerciais de produção desses compostos, viáveis tecnicamente e economicamente, a literatura científica propõe processos, destacadamente termoquímicos, para promover a quebra sistemática da estrutura da lignina, a fim de obter o produto desejado em concentrações e rendimentos desejáveis.

A seguir, serão apresentados os processos mais consolidados e promissores, suas principais características, seus produtos, além das vantagens, desvantagens e estágio de desenvolvimento tecnológico.

Pirólise

Trata-se de um processo que envolve o tratamento térmico da lignina (ou outro material orgânico), em temperaturas variando entre 300 °C e 600 °C, na ausência de oxigênio para evitar a combustão e formação de CO₂. O produto é composto por frações sólida, líquida e gasosa, sendo a fração sólida designada como carvão vegetal ou “biochar”, e a fração líquida como bio-óleo (Mu et al., 2013). O teor e a proporção desses produtos pirólíticos dependem do tipo de lignina de partida, da temperatura, do tipo de reator e do uso ou não de catalisadores. Entre os parâmetros do processo, a taxa de aquecimento também é crucial, caracterizando a pirólise como rápida e lenta. Dada a importância desse parâmetro nos produtos obtidos, esses dois tipos de pirólise serão detalhados a seguir.

A pirólise lenta é conduzida em temperaturas menores (300 °C a 400 °C), tempos de residência maiores (horas ou dias), produzindo maior quantidade de “biochar” e gases não condensáveis, em quantidade de *c.a.* 35% e 40% cada, sendo a quantidade restante de bio-óleo (Lee, 2013; Xu; Ferdosian, 2017). Além de demandar maior tempo de processamento, resulta em produtos de menor variedade e valor comercial. O carvão resultante, atualmente o principal produto desse processo, embora seja altamente funcionalizado em razão de grupos carbonilas, carboxilas e hidroxilas em sua superfície, tem uma área superficial limitada, demandando tratamento posterior para ser usado como carvão ativado, por exemplo (Liu et al., 2015). A pirólise lenta tradicional é uma das indústrias mais antigas da humanidade, muito usada para carbonização da madeira, sendo o carvão vegetal obtido bastante empregado como agente redutor na indústria siderúrgica (Virgens et al., 2017).

A pirólise rápida de biomassa tipicamente é conduzida a 500 °C com tempos de residência inferiores a 2 segundos (Azadi et al., 2013). É capaz de produzir até 70% em massa de bio-óleo, 10% em “biochar” e 20% em espécies gasosas, tais como CO, CO₂, CH₄ e H₂ (Lee, 2013). A maior atratividade desse processo reside no fato de o bio-óleo resultante ser constituído de compostos

aromáticos oxigenados, como fenol, cresóis, guaiacol, siringol, catecol, entre outros. Em teoria, essa fração líquida pode ser fracionada em processos similares aos das refinarias de petróleo (Patwardhan et al., 2011), porém até o momento, dada a baixa seletividade para um determinado componente do bio-óleo, esse processo de separação dos componentes não é viável.

Para superar tal deficiência, trabalhos científicos propõem a introdução de um catalisador no processo. Nesse sentido, duas são as possibilidades: a introdução do catalisador no reator de pirólise (“in situ”) e, se o interesse for em produtos gasosos, os vapores resultantes da pirólise são enviados para um segundo reator que contém catalisador (“ex situ”). Em geral, nesse processo há um aumento na seletividade dos produtos obtidos, bem como, dependendo do catalisador, são obtidos hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos (Kim et al., 2017; Shafaghat et al., 2017).

Existem outras variações no processo de pirólise visando à produção de um bio-óleo de melhor qualidade. Uma dessas variações é a pirólise oxidativa, que conduzida em baixas concentrações de oxigênio melhora a qualidade do óleo, por aumentar a quantidade de monômeros, reduzindo a de oligômeros (Dongbing Li et al., 2015). Outro processo é a hidropirólise, no qual hidrogênio gasoso é adicionado no processo de pirólise, para ajudar na clivagem das ligações, promovendo a formação de fenóis líquidos devido à redução da temperatura do reator (Welker et al., 2015).

Adicionalmente, processos *a posteriori* de melhoramento da qualidade, especialmente do bio-óleo, são usados para aumentar a seletividade para um determinado composto de interesse. Os mais importantes são:

- Craqueamento catalítico: pode ser empregado como uma fase que sucede à pirólise para a retirada de funções oxigenadas por meio da remoção de moléculas como H_2O , CO_2 ou CO . Zeólitas são muito utilizadas para este processo, como ZSM-5, Beta e Y (Fan et al., 2017). Os produtos principais são hidrocarbonetos.
- Hidrodesoxigenação: processo catalítico que emprega hidrogênio para remoção do oxigênio dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo, na forma de H_2O , CO ou CO_2 , por um grande número de reações químicas (Saidi et al., 2014).

Gaseificação

Trata-se de um processo que opera em temperaturas maiores que a pirólise, entre 700 °C e 1000°C. Apesar de já existirem plantas comerciais de gaseificação, operando com carvão mineral e biomassa, o processo de gaseificação aplicado à lignina ainda requer ajustes para tornar-se comercial (Gillet et al., 2017).

A gaseificação converte a lignina em gases, como CO₂, CO, CH₄ e H₂, de interesse industrial para geração de eletricidade, intermediários químicos, combustíveis líquidos ou produtos químicos em geral (Triantafyllidis et al., 2013). A composição do gás obtido pode ser ajustada por meio do processo de reforma, oxidação seletiva e metanação (*methanation*), o que confere ao processo certa versatilidade. Os produtos obtidos a partir desse processo possuem menor valor agregado, comparativamente aos obtidos pela pirólise descrita anteriormente (Azadi et al., 2013).

As ligninas provenientes de diferentes fontes e processos de extração contêm compostos inorgânicos e enxofre incorporados em sua estrutura ou composição. Entre os mais problemáticos para a gaseificação, estão os compostos à base de enxofre, pois durante o processo, pode haver a formação do H₂S e outros gases indesejáveis e poluentes, o que requer o uso e a limpeza frequente de filtros de gases resultantes para remover esse e outros compostos problemáticos, antes do uso do produto e emissão na atmosfera (Azadi et al., 2013).

Oxidação

A despolimerização oxidativa da lignina é uma estratégia que se concentra na produção de compostos aromáticos polifuncionais, aliada à fácil separação do produto geralmente por meio de uma simples etapa de filtração (Behling et al., 2016). A reação de craqueamento oxidativo consiste na clivagem das ligações éter-arila, ligações C-C, anéis aromáticos, ou outras ligações da lignina. Os métodos tradicionais de oxidação da lignina e os agentes mais empregados com essa finalidade são (Liu et al., 2019):

- Deslignificação oxidativa para branqueamento de celulose: i) com cloro, empregando Cl₂; branqueamento sem cloro elementar, empregando

ClO^- , ClO_2 ; ii) com H_2O_2 , O_2 e O_3 , geralmente realizado em condições alcalinas; e iii) com peroxiácidos, como o ácido peracético.

- Oxidação alcalina com nitrobenzeno: promove a quebra da estrutura polimérica, seguida da oxidação dos monolignóis resultantes em sirinaldeído, ácido siríngico, vanilina, ácido vanílico, 4-hidroxibenzaldeído e ácido 4-hidroxibenzoico.
- Oxidação (catalítica) com ar úmido: opera em temperaturas e pressões elevadas, variando de 180 °C a 315 °C, de 2 MPa a 15 MPa, respectivamente, em tempos variando de 15 min a 120 min. Os principais produtos são ácidos carboxílicos alifáticos e aldeídos aromáticos, por exemplo, vanilina, sirinaldeído e p-hidroxibenzaldeído. Esses aldeídos aromáticos são de alto valor agregado, especialmente a vanilina. Catalisadores metálicos na forma de óxidos ou íons são usados para essa finalidade, a exemplo dos derivados de Cu, Fe, Mn, Ce, Bi, Co, Zn, Mg e Ni.

Redução

Caminho oposto ao da oxidação, a redução da lignina por meio de agentes, como hidrogênio gasoso ou solventes doadores de hidrogênio (como álcoois e ácido fórmico), também tem sido usada para sua despolimerização para obtenção de compostos aromáticos. Nas condições operacionais normalmente usadas nesse processo (250-400 °C, 30-200 bar), é relativamente fácil de ocorrer a ruptura de ligações éter, como β -O-4. As principais reações que ocorrem no processo incluem hidrogenação, hidrogenólise, descarboxilação, desmetoxilação, desmetilação e hidrodessoxigenação (Bourbiaux et al., 2021).

Diferentes catalisadores têm sido usados neste processo, como catalisadores suportados contendo metais nobres (Pt, Ru) ou outros metais (Ni, Mo e Cu) (Van Den Bosch et al., 2018). Os produtos obtidos no processo incluem compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos, dependendo das condições reacionais e operacionais (Li et al., 2015).

Por exemplo, a lignina organosolv foi despolimerizada usando etanol como solvente, em temperaturas de 300-400 °C, 10-50 bar, com e sem hidrogênio gasoso e com e sem catalisador (Pd/C). Os produtos obtidos do processo estão em diferentes frações: líquida, chamada de bio-óleo, gasosa e sólida.

O bio-óleo é um líquido viscoso marrom, que contém compostos monoaromáticos, oligômeros e fragmentos maiores de lignina. O uso do catalisador no processo aumentou o rendimento de compostos monoaromáticos, bem como de gases e compostos voláteis. A 300 °C, nas pressões de 10 bar e 50 bar, usando catalisador e hidrogênio, o principal composto obtido no bio-óleo foi 4-propil siringol, ou 2,6-dimetoxi-4-propil fenol (Hakonen et al., 2018).

Em geral, os produtos obtidos do processo de redução da lignina são monômeros aromáticos, os quais podem ser desoxigenados para benzeno, tolueno e xilenos (BTX), dependendo da severidade do processo de redução e/ou do catalisador empregado. Já o processo de oxidação resulta em compostos altamente funcionalizados de alto valor agregado. Dessa forma, os produtos obtidos do processo de redução possuem aplicações e valores de mercado diferentes dos produtos obtidos do processo de oxidação (Bourbiaux et al., 2021).

Biodegradação da lignina

A degradação biológica de materiais lignocelulósicos é um fenômeno recorrente na natureza, especialmente graças à atuação de fungos de podridão-branca. Por essa razão, o fenômeno é investigado com vistas ao desenvolvimento de soluções biotecnológicas como biopolpação, biobranqueamento, tratamento de efluentes de fábricas de celulose, biorremediação de solos, assim como na decomposição da biomassa lignocelulósica para fins de biorrefinaria (Hatakka, 2005).

São principalmente fungos de podridão-branca basidiomicetos os responsáveis pela degradação eficiente da lignina nos processos de deterioração da madeira. A produção de enzimas extracelulares conhecidas como enzimas modificadoras de lignina (LMEs) facilitam o processo de degradação e, por essa razão, essas enzimas são mais atraentes por suas potenciais aplicações biotecnológicas na remoção de lignina, como em processos de biopolpação, e por fornecer um carboidrato desprotegido para uso posterior, como em ração animal e/ou insumo para a indústria química de transformação. As LMEs são compostas de duas famílias de enzimas ligninolíticas; i) fenol oxidase (lacase) e ii) peroxidases (lignina peroxidase, manganês peroxidase e versátil peroxidase). Além dessas, enzimas acessórias, como as oxidases

que geram o H_2O_2 requerido pelas peroxidases, estão envolvidas na degradação da lignina. O peróxido de hidrogênio é usado por muitos fungos de podridão-branca e marrom para produzir radicais hidroxila livres ($\bullet OH$) que atacam polissacarídeos, bem como a lignina nas paredes das células vegetais de uma maneira não específica, criando alguns locais de clivagem que permitem uma penetração mais fácil por enzimas lignocelulolíticas (Dashtban et al., 2010).

A rota bioquímica mostra-se atrativa por demandar menos energia e não empregar catalisadores metálicos de alto custo. Contudo, possui velocidade lenta de reação, o que torna a utilização de (micro)organismos que ocorrem na natureza pouco atrativa sob o aspecto econômico (Wu et al., 2017).

Entre os produtos passíveis de serem obtidos a partir da bioconversão, estão os principais constituintes da lignina, como os ácidos siríngico, vanílico, ferúlico e cumárico (Margesin et al., 2021). Os (potenciais) mercados para esses produtos, comparativamente ao da lignina, estão representados na Figura 3.

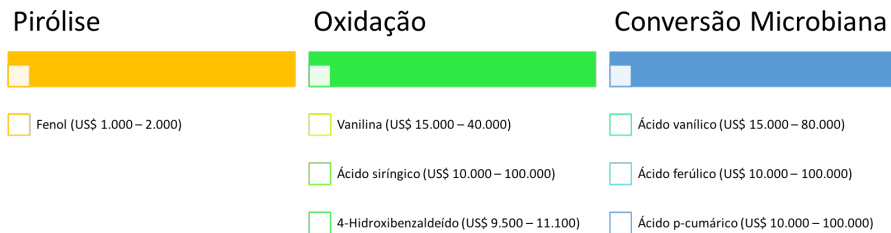


Figura 3. Métodos de fragmentação, seus produtos e preços.

Fonte: Ludmila et al. (2015).

Sabe-se ainda que vários tipos de bactérias também degradam a lignina, notadamente os *Actinomycetes*, como *Streptomyces viridosporus*, e cepas de *Nocardia* e *Pseudomonas*. Os produtos de decomposição iniciais são dímeros de fenilpropanoídeos que podem ser degradados por bactérias do solo, como *Sphingomonas* e *Pseudomonas*, por meio de vias de metaclivagem aromáticas (University of Warwick, 2020).

Métodos e meios não convencionais para a decomposição da lignina

a) Mecanoquímica

O método consiste no uso de energia mecânica para induzir a transformação química. A síntese geralmente é feita principalmente em moinhos de bolas, o que leva a uma mistura eficiente de todos os reagentes somada à energia acrescida. Estudos recentes demonstraram que esse processo promove a formação de radicais HO \cdot e H \cdot capazes de promover a decomposição da lignina, especificamente nas ligações β -O-4, mesmo na ausência de atmosfera inerte, catalisador ou solventes (Behling et al., 2016).

b) Sonoquímica

A técnica está baseada na radiação de baixa frequência, na presença de catalisadores e/ou reagentes para promover a quebra das estruturas poliméricas da lignina. Rearranjos na estrutura polimérica, polimerização da lignina kraft e a formação de nanopartículas de lignina foram reportadas na literatura por meio de utilização dessa técnica (Wells et al., 2013; Gilca et al., 2015). Contudo, até o momento, a técnica não tem se mostrado viável em razão do baixo controle da reação de oxidação, levando à degradação da lignina.

c) Eletrocatalise (ou oxidação eletrocatalítica)

Rotas eletroquímicas fornecem uma medida de controle sobre a oxidação de compostos orgânicos complexos, tais como a lignina, com a capacidade de restringir os produtos de oxidação até uma faixa específica de peso molecular, controlando o potencial de oxidação (portanto, reações energéticas) e/ou tempo de oxidação.

Além disso, a conversão eletroquímica da lignina é potencialmente mais ecológica do que alguns outros processos, porque a conversão ocorre em soluções moderadamente alcalinas a temperaturas e pressões baixas a moderadas, e os elétrons que conduzem a reação podem ser descritos como reagentes não poluentes (Yang et al., 2021).

Embora a oxidação eletroquímica seja uma tecnologia potencialmente promissora para a oxidação ou modificação da lignina, o alto custo e a incrustação do eletrodo causada pela polimerização restringem sua aplicação.

Trabalhos futuros nessa área devem se concentrar no desenvolvimento de eletrocatalisadores com alta atividade, longa vida útil e baixo custo da oxidação da lignina (Li et al., 2015).

d) Fotocatálise

O princípio da fotocatálise reside no uso de fótons em vez de energia térmica para conduzir reações químicas. O comprimento de onda para promover a degradação de lignina é, geralmente, de baixa energia (entre 300-400 nm). Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento e instalação de plantas solares que possam atuar como reatores. A catálise pode ser homogênea, empregando íons metálicos como Ru, Rh e Ir e ligantes orgânicos, como fosfina, para formar complexos organometálicos; ou heterogênea, com o emprego de óxidos metálicos, sulfetos de metais ou materiais (nanométricos) de carbono como os grafenos e fulerenos (Xiang et al., 2020).

e) Micro-ondas

As micro-ondas podem penetrar nas moléculas orgânicas, fazendo com que as moléculas dipolares ou componentes polares de moléculas orgânicas de cadeia longa oscilem com uma frequência extremamente alta e, assim, gerem uma fonte de calor massiva. Em comparação com o aquecimento convencional, o aquecimento assistido por micro-ondas apresenta várias vantagens, que incluem (Wang et al., 2016): (1) adequado para tecnologias industriais de grande escala; (2) processo rápido, altamente eficiente e seletivo, no qual apenas componentes ou materiais polares são diretamente aquecidos; (3) pode ser ligado ou desligado instantaneamente; (4) aparelhos de micro-ondas baratos e fáceis de operar em comparação com outros modos de aquecimento.

A utilização de micro-ondas vem sendo apresentada na literatura de forma complementar aos outros processos, destacadamente os de pré-tratamento, pois aumenta significativamente a taxa de reação. Exemplos de processos que estão associados são: pirólise, solvólise, hidrogenólise e tratamento alcalino. Os produtos majoritários obtidos por meio desse processo são os fenóis monoméricos, tais como o guaiacol.

Embora a tecnologia de conversão assistida por micro-ondas tenha sido apontada como sendo mais promissora do que o processo convencional de

conversão, o alto custo de capital especializado e a baixa maturidade de aplicação específica do processo de conversão assistida por micro-ondas são os principais obstáculos à sua ampla aplicação. Desenvolvimentos futuros em catalisadores de baixo custo e processos e sistemas de conversão assistidos por micro-ondas para alcançar a produção em larga escala de combustíveis renováveis e produtos químicos de valor agregado são promissores (Wang et al., 2016).

Produtos

A literatura científica e patentária apresenta uma grande diversidade de potenciais produtos oriundos da desconstrução da lignina. Esses produtos podem ser agrupados, por tipo, em:

- Energia, por meio da combustão direta ou pela produção de combustíveis renováveis e gás de síntese.
- Compostos aromáticos mono ou oligoméricos, destacadamente fenóis.
- Macromoléculas, com ou sem algum tipo de funcionalização.
- Materiais de carbono, oriundos das diferentes conformações dos átomos de carbono, como carvão ativado e fibras de carbono.

Atualmente, o maior consumo da lignina ocorre na combustão para geração de energia. Esse processo desconsidera o potencial econômico dessa macromolécula abundante e renovável como precursora de uma série de outros produtos capazes de atender diversos campos industriais. Apenas cerca de 2% da lignina possui utilização direta na indústria, como ligantes, surfactantes, resinas cargas, entre outras aplicações (Ganewatta et al., 2019).

A seguir, serão descritos diversos produtos que podem ser obtidos da lignina. A relação de produtos apresentados não é exaustiva e há uma série de outros produtos que ainda estão em pesquisa incipiente. No entanto, constata-se que muito se busca para substituição direta dos petroquímicos, destacadamente os compostos fenólicos, os quais possuem maior valor agregado que a as energias térmica e elétrica, obtidas por processos de combustão.

Energia

A lignina e seus derivados podem ser empregados como combustíveis nas formas sólida e gasosa, conforme discutido a seguir:

- Lignina residual da indústria de papel e celulose: atualmente, mais de 98% da lignina residual é queimada como fonte de energia. Se extraída do licor negro, em um teor de 35% de sólidos, chega a atingir 26 MJ/kg de poder calorífico. Cerca de 800.000 t/ano de lignina pode gerar 5,8 TWh (terawatt-hora) de energia elétrica (Wallmo et al., 2009). Estima-se que o valor da lignina para queima é de US\$ 0,18/kg (Sun et al., 2018).
- Carvão (char): obtido a partir do processo de pirólise, embora tenha uma elevada funcionalização na superfície, sua área superficial é baixa, além da elevada reticulação e, portanto, vem sendo utilizado somente para a queima ou para a redução de Fe_2O_3 na indústria siderúrgica (Sharma et al., 2004; Mousa et al., 2016).
- Gás de síntese: é a mistura gasosa de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) obtida por processo de gaseificação, e sua aplicação depende da razão H_2/CO . Gás de síntese rico em H_2 , ou seja, com elevada razão H_2/CO , é usado para a produção de hidrogênio. Entretanto, gás de síntese com maior proporção de monóxido de carbono é mais indicado para produção de metanol e combustíveis por meio da síntese de Fischer-Tropsch, como diesel (Azadi et al., 2013; Koido et al., 2014).

Monômeros aromáticos

A lignina é uma das matérias-primas em potencial para a produção de aromáticos, tais como fenóis, benzeno e tolueno. Entretanto, a maioria desses produtos encontra-se em escala de bancada, especialmente por não ter preços competitivos com os mesmos produtos de origem petroquímica. O grande desafio está em desenvolver novos produtos cujo valor seja alto o suficiente para tornar o processo vantajoso do ponto de vista econômico (Smolarski, 2012; Liu et al., 2020).

Uma planta piloto de despolimerização de lignina até aromáticos encontra-se em construção na Bélgica, dentro do projeto Piloto LignoValue da iniciativa

Biorizon. A responsabilidade pela planta é do instituto VITO (*Flemish Institute for Technological Research*), em conjunto com outros parceiros, sendo que a engenharia da planta foi realizada pela empresa Zeton. A planta foi entregue em janeiro de 2022 e estava passando por testes finais do seu funcionamento no mês de março (Biorizon, 2021, 2022a).

A seguir, serão apresentados alguns exemplos de produtos derivados da lignina com processos em desenvolvimento e o estágio de maturidade deles, segundo fontes bibliográficas recentes.

Benzeno, tolueno e xilenos (BTX)

Atualmente, esses compostos aromáticos são produzidos exclusivamente a partir do petróleo, representando em conjunto, quase 24% do mercado petroquímico global. O preço médio para BTX é apresentado, juntamente com seus derivados, para referência, na Figura 4.

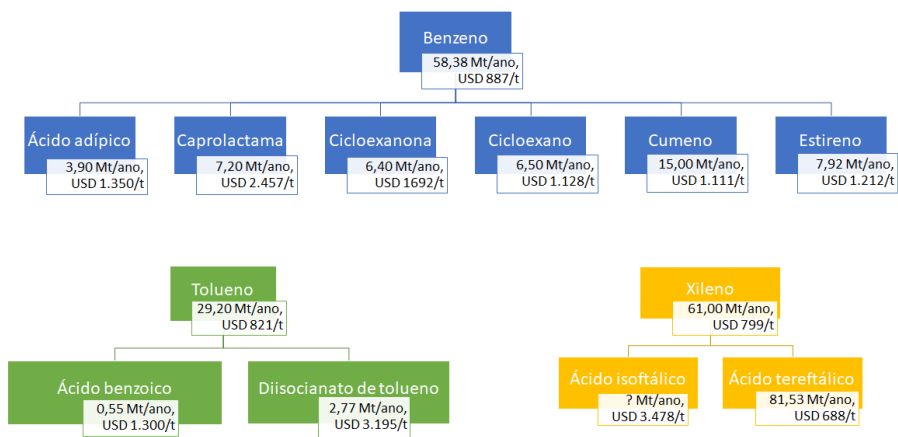


Figura 4. Benzeno, tolueno, xileno e derivados.

Fonte: Grand View Research (2018), Chemanalyst (2021), Mordor Intelligence (2021), Statista (2022a, 2022b, 2022c, 2022d, 2022e, 2022f, 2022g, 2022h).

De fato, trata-se de um mercado altamente atrativo para a lignina, pelo volume e valor. BTX à base de lignina pode ser um substituto perfeito para BTX à base de petróleo. A tecnologia para converter lignina em BTX requer duas

etapas: (I) decomposição em monômeros e (II) hidrodessoxigenação (Bajwa et al., 2019). De fato, a atmosfera redutora tem sido apontada como a condição mais propícia para a obtenção desses aromáticos (Bourbiaux et al., 2021). No entanto, o desenvolvimento de BTX de lignina está atualmente em fase de P&D e não há previsão de aumento de escala para até a produção industrial.

Compostos fenólicos

Fenol é o principal composto fenólico, sendo considerado uma *commodity* cujo preço é diretamente afetado pelo preço do petróleo. É utilizado principalmente na produção de resinas e poliuretanos. O uso direto da lignina em substituição ao fenol não é novo e já acontecia comercialmente antes do declínio dos preços do fenol. À medida que o petróleo se torna mais caro, essa tendência tende a crescer (Smolarski, 2012).

A fragmentação da lignina forma um óleo, difícil de ser aplicado diretamente devido à presença de grupos metoxi e de outros grupos funcionais contendo oxigênio. Esses monômeros contêm de zero a dois grupos metoxi na posição “orto” do grupo hidroxila e grupos alquil como metil, etil ou propil na posição “para” (Tang et al., 2021).

O uso do processo de hidrodessoxigenação na lignina é uma forma específica de reação de hidrogenólise, referindo-se a uma reação na qual esses grupos são removidos por meio da clivagem na ligação C-O na estrutura da lignina. Trata-se de uma estratégia para tornar o produto com menos oxigênio, menos grupos funcionais e quimicamente mais estável. Pode ocorrer de duas formas: desmetoxilação, na qual há a clivagem das ligações CAr-O, promovendo a saída de um álcool (ou água); ou desalquilação, em que há a remoção da cadeia alquílica, conforme apresentado na Figura 5.

Macromoléculas

A lignina, naturalmente, é uma macromolécula fortemente associada com a hemicelulose e a celulose, cuja estrutura no ambiente natural ainda não foi completamente elucidada, em razão da diversidade natural da composição, a depender da biomassa e das modificações químicas resultantes do processo de extração. Sabe-se que, a depender da forma de extração, pode ter características distintas, conforme discutido anteriormente e resumido na Tabela 2.

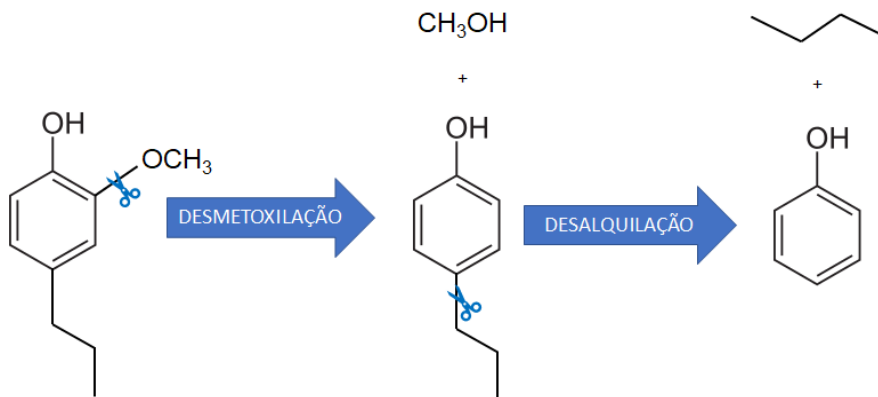


Figura 5. Ilustração da desmetoxilação e desalquilação de um dos produtos fenólicos resultantes da despolimerização da lignina, derivado do álcool coniferílico.

Dois fatores predominantes favorecem o uso da lignina e de seus derivados, sendo o primeiro deles o fato de que polímeros produzidos de biomassa estão ganhando interesse diante da perspectiva do esgotamento dos recursos petroquímicos. O segundo fator é que a lignina isolada de biomassa lignocelulósica é a segunda macromolécula natural mais abundante depois da celulose e com características físico-químicas que a torna atrativa especialmente no campo da ciência de materiais.

Quanto às aplicações, pode ser empregada diretamente, tal como extraída e isolada da biomassa lignocelulósica, ou modificada quimicamente para conferir alguma propriedade ou característica desejável (funcionalizada). Alguns exemplos da funcionalização são a inserção na cadeia de grupos funcionais, como fosfato, uretânicos, amina, amino fenol, etc.; ou poliméricos, como poli(metilmetacrilato) e amido (Naseema et al., 2016). Os polímeros passíveis de serem obtidos a partir da lignina e suas características estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de materiais poliméricos passíveis de serem obtidos a partir da lignina.

Tipo	Grau de modificação em relação ao material de partida	Principais aplicações
Enxertada ⁽¹⁾	Baixo	termoplásticos, termorrígidos, elastômeros, cargas, compósitos, biomateriais, materiais inteligentes ⁽²⁾
Quimicamente modificada	Médio	dispersantes, surfactantes, espumas, adesivos, ligantes
Monômeros	Alto	termoplásticos, termorrígidos, elastômeros, materiais inteligentes ⁽²⁾

⁽¹⁾ Modificação da lignina para a formação de ligação covalente entre a lignina e o polímero (geralmente sintético).

⁽²⁾ Biologicamente compatíveis, com finalidades médicas, como carreadores para liberação controlada de medicamentos.

Fonte: Adaptado de Ganewatta et al. (2019).

Materiais de carbono

A lignina consiste em cerca de 50% a 60% de átomos de carbono e pode ser usada diretamente como precursor para materiais carbonáceos, cuja composição é carbono em (quase) sua totalidade. Entre as aplicações mais atrativas em termos econômicos estão o carvão ativado, a fibra e o nanotubo de carbono, conforme apresentado e discutido a seguir.

Carvão Ativado

São materiais carbonáceos porosos de elevada área superficial, variando de 500 m².g⁻¹ a 2000 m².g⁻¹ e, por essa razão possuem características adsorventes (Supanchaiyamat et al., 2019). A preparação do carvão ativado convencionalmente compreende duas etapas: carbonização e processo de ativação. A ativação pode ser física ou química. A ativação física acontece por aquecimento a temperaturas de ativação variando entre 400 °C e 800 °C, em atmosfera de vapor de água ou CO₂, que gera porosidade, por meio da retirada de voláteis da estrutura carbonizada. A ativação química geralmente é feita com compostos inorgânicos, como H₃PO₄, KOH, ZnCl₂ e K₂CO₃, associada a temperaturas variando de 400 °C a 900 °C (Suhast et al., 2007). O agente ativador atua como

agente desidratante para remover oxigênio e hidrogênio da matéria-prima lignocelulósica na forma de água e, conseqüentemente, introduz a porosidade no carbono. Entre os tipos de lignina apresentados e discutidos anteriormente, a lignina kraft e Organosolv são os tipos que tem se demonstrado mais adequados para a produção do carvão ativado (Smolarski, 2012).

Entre as vantagens do uso da lignina como precursora de carvão ativado, está o fato de ela ser altamente inerte. Em condições apropriadas de ativação, é possível obter materiais com áreas superficiais e volumes de poros próximos a $2.000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, e esses materiais possuem capacidade de adsorção em fase aquosa de poluentes metálicos comparáveis aos dos carvões ativados comerciais (Suhas et al., 2007). Esses materiais carbonáceos porosos são úteis para purificação de gases, água para consumo humano e industrial e efluentes industriais, pela adsorção de poluentes orgânicos ou de íons de metais pesados. Os grupos funcionais de superfície dos materiais funcionais à base de lignina, incluindo os grupos COOH , NH_2 e SO_3H , apresentam propriedades catalíticas interessantes e têm sido empregados como catalisadores em muitas reações químicas (Liu et al., 2015).

Preço de mercado de materiais de carvão ativado depende das propriedades e da aplicação. Carvões ativados com maior área superficial e volume dos poros apresentam preços mais elevados, pois apresentam maior capacidade de adsorção. Nos Estados Unidos, no ano de 2020, o preço médio do carvão ativado importado foi de US\$ 2.318/t, enquanto o preço médio do carvão ativado exportado foi de US\$ 3.968/t. Existe a estimativa que a demanda por carvão ativado nos Estados Unidos irá crescer nos próximos anos, principalmente pelo seu uso em processos de filtração de água e tratamento de efluentes, mas também em processos de captura e coleta de emissões de gases do efeito estufa (Indexbox, 2021). No Brasil, o preço de carvão ativado para tratamento de água é em torno de R\$ 15,00/kg, ou em torno de US\$ 3.200/t (Filtros Curitiba, 2022).

Fibras de carbono

As fibras de carbono são empregadas como elemento de reforço em materiais poliméricos, sendo, atualmente, o principal destino da fibra produzida industrialmente. Atualmente, são produzidas à base de polímero poliácridonitrila (PAN), de pirólise de piche, polietileno (PE) ou de fibra celulósica (rayon).

Possuem aplicações em uma ampla gama de indústrias, incluindo energia eólica, aeroespacial e automotiva devido à sua alta relação resistência-peso.

Não há, na atualidade, fibras de carbono à base de lignina produzidas industrialmente com fins comerciais. Uma das razões para isso é a heterogeneidade na composição química da lignina, seja pela estrutura natural, seja pela forma de extração, resultando em uma grande variedade de produtos com diferentes características. Os seguintes fatores são os que mais impactam negativamente as propriedades e o processo de produção da fibra de lignina:

- Contaminantes: dada a diversidade da matéria-prima de origem e dos diferentes modos de extração da lignina, os carboidratos, as proteínas, os materiais particulados, as cinzas, a água, e os compostos voláteis podem estar contidos na lignina e são considerados compostos indesejáveis, portanto devem ser removidos do material de partida. Neste caso, quanto menor o teor desses compostos, melhor a qualidade da fibra resultante (Souto et al., 2018).
- Polidispersidade: especialistas acreditam em um índice de polidispersidade ideal que permita a fiação e resulte em fibras com as propriedades desejadas; se, por um lado, polímeros de cadeias curtas podem atuar como plastificantes, por outro lado, cadeias longas podem requerer temperaturas mais altas para a fusão e fiação da lignina. A faixa e composições ideais ainda demandam maior investigação científica para serem melhores definidas (Souto et al., 2018).

Alguns trabalhos já provaram que as ligninas são capazes de produzir fibras de alta qualidade. Nesse aspecto, o alinhamento das cadeias poliméricas é um fator que impacta positivamente o desempenho da lignina, e a linearidade da lignina pode ser melhorada pela polimerização de monômeros/oligômeros de lignina ou pela copolimerização de lignina com outros monômeros. Os tipos de cadeias laterais, os tipos de ligações intermoleculares, a quantidade de hidroxilas fenólicas e a razão dos monômeros constitutivos da lignina também desempenham papéis importantes na processabilidade e qualidade das fibras. É preciso mais investigação quantitativa tanto na produção de copolímeros de lignina, quanto nos métodos analíticos que elucidam as propriedades da lignina, caso contrário o processo permanecerá em grande parte desconhecido e, conseqüentemente, pouco controlado (Qu et al., 2021).

Em termos de matéria-prima, a lignina possui vantagem competitiva, pois é uma matéria-prima renovável e de baixo custo em relação aos polímeros provenientes do petróleo, como o PAN (Qu et al., 2022). De fato, a diferença no custo das matérias-primas é uma vantagem que impulsiona novos desenvolvimentos, diferença que pode ser aumentada à medida que o preço do petróleo aumenta. Somado a isso, a origem natural e renovável dessas fibras também é um fator que pode conferir ao material um apelo sustentável e promover a autossuficiência desse insumo em países ou regiões que dependem do petróleo para a produção desses materiais.

Nanotubos

Os nanotubos de carbono são materiais de nanocarbono com formato tubular composto de folhas de grafite cilíndricas enroladas, chamadas de grafeno. Os nanotubos de carbono são classificados quanto ao número de camadas de grafeno: camada simples (“single-wall carbon nanotubes” – SWCNTs), formado por uma única camada de grafeno, e multicamadas (“multi-walled carbon nanotubes” – MWCNTs), com mais de uma camada de grafeno. Possuem diversas aplicações, como nos campos biotecnológicos e farmacêuticos, assim como em eletrônica, elétrica, óptica e mecânica (Aqel et al., 2012; Gupta et al., 2019).

Os nanotubos estão relacionados à lignina em três formas principais: i) nanotubos de carbono, associados a fibras de lignina, a fim de conferir a essas fibras estabilidade térmica e hidrofobicidade (Teng et al., 2013a; Wang et al., 2016); ii) nanotubos de lignina formados sobre uma estrutura inorgânica (Al_2O_3 , TiO_2), cuja base pode ou não ser removida, formando assim uma estrutura oca de lignina cilíndrica (Ten et al., 2014), iii) enxertia da lignina em nanotubos de carbono (Thulluri et al., 2016; Li et al., 2017). e estabilização dos nanotubos empregando lignina como dispersantes (Teng et al., 2013b).

Embora tais aplicações ainda se encontrem no campo experimental, esses nanotubos baseados em lignina podem apresentar uma variedade de novas aplicações, especialmente em razão de sua “biofuncionalização”, que, além da liberação controlada de medicamentos, permite o rastreamento de substâncias em células vivas (Ten et al., 2014).

Os fatos e dados apresentados até este momento esboçam o panorama atual das principais matérias-primas à base de lignina, os processos e produtos

mais promissores em termos tecnológicos. Na próxima fase deste trabalho, estes e outros dados e informações contidos em bases de dados estruturadas de patentes e publicações patentárias serão metodicamente avaliados para a construção do mapa de rotas tecnológicas.

Método para construção do mapa de rotas tecnológicas

A construção do Mapa de Rotas Tecnológicas (*Technology Roadmap – TRM*) para produtos e processos associados à conversão da lignina envolveu duas fases, sendo a primeira o levantamento de informações na literatura científica e patentária, por métodos quantitativos e qualitativos, e a segunda a análise e consolidação das informações da primeira fase nas perspectivas de curto, médio e longo prazos, pelos componentes do observatório de tendências da Embrapa Agroenergia.

1ª fase: Monitoramento de informações científicas e tecnológicas

Artigos científicos e documentos de patente foram usados como ponto de partida do trabalho prospectivo. Diante da grande quantidade de documentos recentes acerca da agregação de valor à lignina, foram empregadas análises quantitativas, bibliometria e patentometria, para identificar os temas ou áreas tecnológicas mais proeminentes, seja pela alta incidência ou pelo crescimento no período de 2007 a 2017.

Análise bibliométrica: A base de dados escolhida para a realização da busca por publicações científicas foi a *Web of Knowledge – Web of Science (Clarivate Analytics)* disponibilizada por meio do Portal Capes³. Para recuperar o maior número possível de publicações associadas exclusivamente à lignina, dissociada de outros componentes ou processos relacionados à biomassa, como a xilose, a glicose, os açúcares, o pré-tratamento, a hidrólise, a celulose, a hemicelulose ou a fermentação, a seguinte estratégia de busca foi elaborada na base *Web of Science*: **Tópico:** (*lignin*) **NOT Tópico:** ((xylose

³ Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>.

OR glucose OR sugar OR pretreatment OR hydrolys* OR cellul* OR hemicellul* OR ferment*). O escopo temporal da busca foi entre 2007 e 2017. Desta forma e por meio dos operadores booleanos OR, agruparam-se os termos indesejados, e o NOT excluiu os documentos que continham esses termos. O elemento de truncagem asterisco (*) foi usado em alguns desses termos para incluir palavras derivadas, também indesejadas. Os dados brutos recuperados foram salvos em extensão no formato de texto sem formatação (.TXT) e analisados, posteriormente, no software *VantagePoint* (*Search Technology*).

Análise patentométrica: levantamento de documentos de patentes na base de dados Derwent Innovations Index (DII), também disponibilizada no portal Capes no endereço www.periodicos.capes.gov.br, buscando a palavra *lignin* no campo “Tópico” da base. O tratamento desses dados foi realizado de forma análoga ao descrito para a análise bibliométrica, acima.

Em um trabalho conjunto dos membros do OTBB, esses documentos foram analisados e os temas ou tecnologia mais representativos foram consolidados na forma de um Mapa de Rotas Tecnológicas.

2ª fase: Mapeamento tecnológico dos produtos e processos mais promissores, associados à lignina

Na construção do mapa, foram identificadas as classes de produtos oriundos da lignina que, segundo as buscas realizadas na primeira fase, se mostraram mais promissores em número de ocorrências.

O mercado desses produtos químicos em termos de volume e valor foi estabelecido, como forma de identificar a importância deles no contexto internacional e nacional. Para tanto, utilizaram-se as informações contidas em artigos científicos especializados, que serão identificados ao longo da apresentação dos resultados, sites de análise de mercado, entre outros.

Os processos e produtos associados a partir da lignina foram identificados e classificados de acordo com a maturidade das tecnologias, especialmente os processos para a obtenção dos produtos almejados. Essas foram as bases para a distribuição temporal no mapeamento, conforme descrito a seguir:

- Presente: produtos atualmente produzidos em escala comercial.

- Curto prazo: tecnologias passíveis de serem adotadas em escala industrial entre 3 e 5 anos, atualmente em escala piloto.
- Médio prazo: tecnologias passíveis de serem adotadas em escala industrial entre 6 e 10 anos, atualmente parcialmente desenvolvidas.
- Longo prazo: tecnologias passíveis de serem adotadas em escala industrial no horizonte acima de 10 anos.

Resultados e discussão

Análise bibliométrica

A busca de documentos científicos publicados entre 2007 e 2017 resultou em 13.175 documentos, predominantemente artigos científicos, distribuídos ao longo dos 10 últimos anos, conforme mostra a Figura 6. A distribuição dessas publicações científicas mostra que há um crescimento modesto ao longo dos anos, cerca de 100 ao ano.

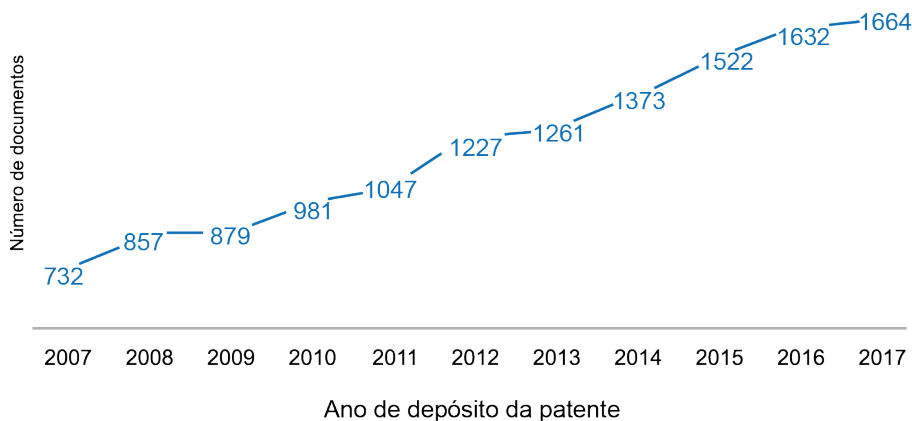


Figura 6. Evolução das publicações científicas associadas à lignina entre os anos de 2007 e 2017.

A Figura 7 apresenta a evolução das áreas de conhecimento dos documentos recuperados. A partir do ano de 2009, a área de Química começou a se destacar em relação às demais áreas, sugerindo um avanço nos métodos de despolimerização e a consequente utilização dos compostos químicos resultantes dessa fragmentação (Deepa; Dhepe, 2015; Ren et al., 2018).

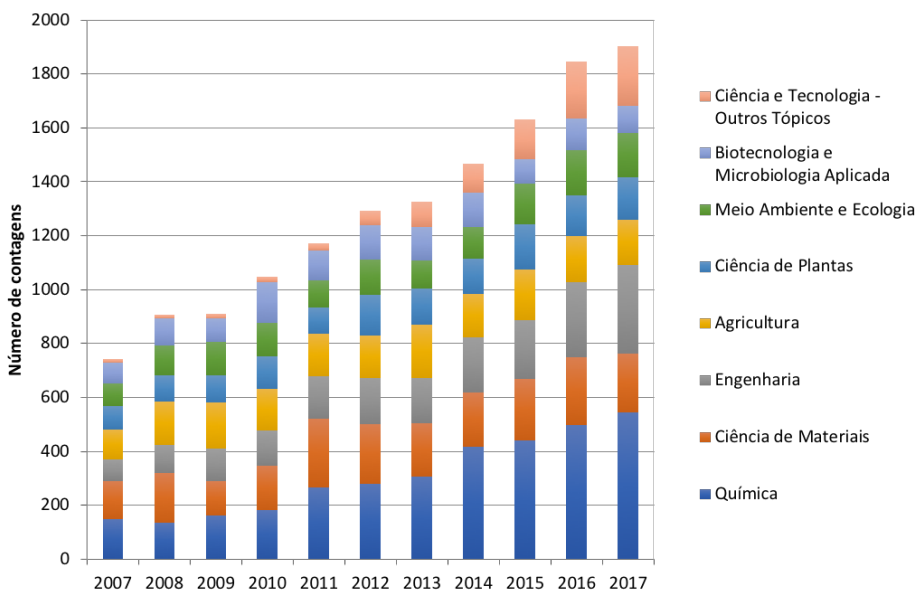


Figura 7. Evolução das áreas de conhecimento associadas à lignina de 2007 a 2017.

Com a finalidade de identificar as principais matérias-primas, os processos e os produtos associados à lignina nos trabalhos científicos, foi realizada a mineração textual no campo “resumo” de todas as publicações científicas recuperadas. Os resultados são apresentados a seguir.

Matérias-primas

A nuvem de palavras da Figura 8 mostra que os tipos de ligninas mais estudados são subprodutos do processo de tratamento químico da indústria de papel e celulose, representadas por termos como lignina kraft (“kraft lignin”),

licor negro (“black liquor”) e polpa kraft (“kraft pulp”), motivados pelo subaproveitamento e pelo passivo ambiental que esses subprodutos representam.



Figura 8. Palavras-chave das matérias-primas de maior incidência relacionadas à lignina, nas publicações patentárias de 2007 a 2017.

Processo

A nuvem de palavras (Figura 9) apresenta os termos mais recorrentes no que concerne a componentes de processo. A pirólise (“pyrolysis”) é o termo mais recorrente, seguido do termo decomposição (“decomposition”), mostrando que a maioria dos esforços está na fragmentação da macromolécula para obtenção de compostos químicos com menor massa molecular e seus derivados. Outros processos de conversão da lignina incluem hidrodeseoxigenação (“hydrodeoxygenation”) e catálise heterogênea (“heterogeneous catalysis”).

Na busca por processos mais brandos e menos onerosos que agreguem valor à lignina, são identificados os bioprocessos. Dentro deste tópico, observou-se que os “White rot fungi” ou fungos lignolíticos vêm sendo empregados para essa finalidade.

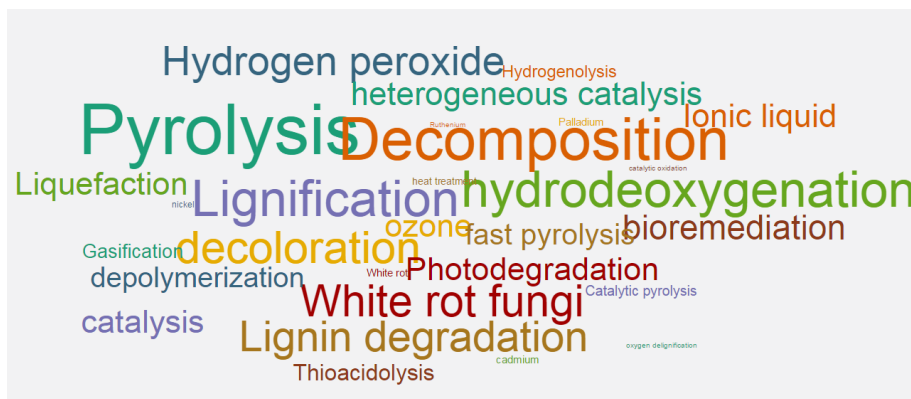


Figura 9. Palavras-chave dos processos de maior incidência relacionadas à lignina nas publicações patentárias de 2007 a 2017.

Produtos

A Figura 10 revela que várias classes de substâncias podem ser produzidas a partir de lignina, as quais podem ser classificadas em três grupos principais, apresentados abaixo com os respectivos exemplos:

- Energia e combustíveis: bio-óleo (“bio oil”), carvão vegetal (“biochar”), biocombustível (“biofuel”), hidrogênio (“hydrogen”).
- Macromoléculas: compósito (“composite”), fibra (“fiber”), resina (“resin”), fibra de carbono (“carbono fiber”), nanocompósito (“nanocomposite”), poliuretano (“polyurethane”), lignossulfonato (“lignosulfonate”).
- Compostos químicos: fenol (“phenol”), carvão ativado (“activate carbon”), vanilina (“vanilin”), antioxidante (“antioxidant”), guaiacol, hidrogênio (“hydrogen”), aromático (“aromatic”), monolignol, dispersante (“dispersant”).

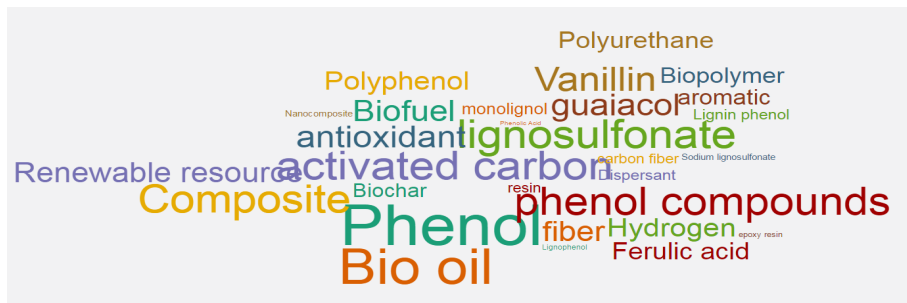


Figura 10. Palavras-chave dos produtos de maior incidência obtidos da lignina nas publicações patentárias de 2007 a 2017.

Análise patentométrica

Os depósitos de pedidos de patentes relacionados à lignina no período de 2007 a 2017 tiveram crescimento significativo a cada ano do período analisado, especialmente no período entre 2011 e 2015, conforme mostra a Figura 11. Isso demonstra o interesse crescente pelo tema por instituições de pesquisa e empresas.

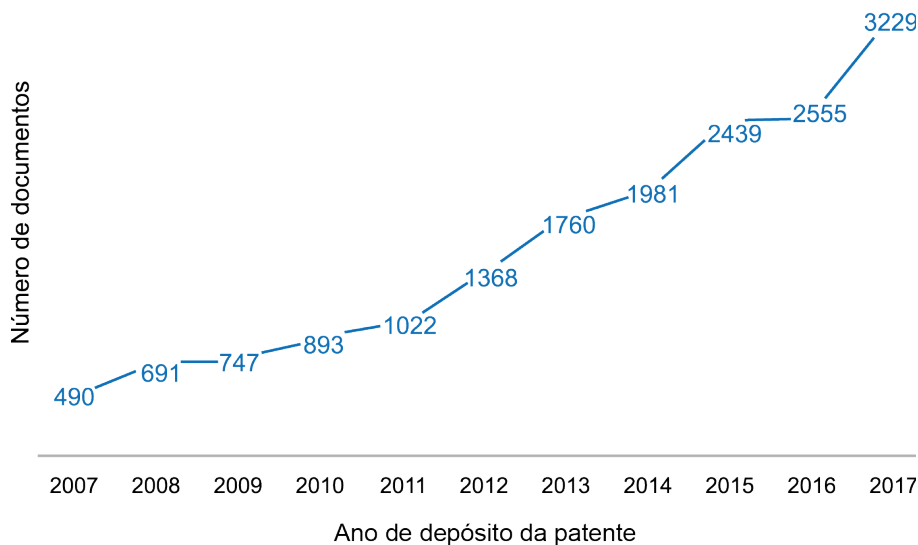


Figura 11. Evolução dos depósitos de patente associados à lignina entre anos de 2007 e 2017.

Áreas tecnológicas

As áreas tecnológicas associadas a um documento de patente podem ser identificadas por meio dos códigos alfanuméricos da Classificação Internacional de Patentes (CIP)⁴. À medida que se aumenta o número de dígitos à direita nessa Classificação, maior é o detalhamento da área tecnológica que descreve a tecnologia. Neste trabalho, para exemplificar as tecnologias, serão empregadas CIPs até subclasse (4 dígitos) e até subgrupo (8 dígitos). No apêndice deste trabalho, são apresentados os significados de todas as CIPs abordadas neste tópico. A Figura 12 apresenta os códigos de 4 dígitos da CIP mais recorrente nos documentos de patente recuperados de 2007 a 2017, em que se constata a concentração dos documentos de patentes nas áreas temáticas de Química e Metalurgia (C) e Necessidades Humanas (A).

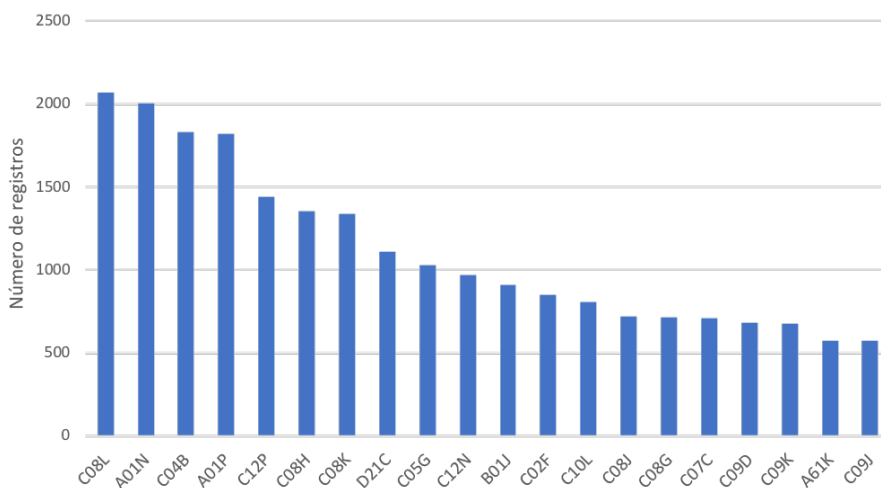


Figura 12. Principais códigos de 4 dígitos da CIP contidos nos pedidos de patente, no período entre 2007 e 2017.

⁴ A Classificação Internacional de Patentes (CIP) é um sistema de classificação do campo tecnológico relacionado com um documento de patente, servindo como uma ferramenta de busca eficaz para a recuperação desses documentos. A CIP foi instituída pelo Acordo de Estrasburgo (1971) e entrou em vigor em 1975. Os códigos ou símbolos possuem uma estrutura hierárquica para diferenciação de uma tecnologia em diversos níveis: seção, classe, subclasse, grupo e subgrupo, em ordem decrescente de hierarquia. A CIP possui 8 seções (de A até H), que correspondem a campos técnicos amplos. As seções são divididas em classes, as quais estão subdivididas em subclasses. Estas subclasses são separadas em grupos, que podem ser grupos principais ou subgrupos. O código A01B 1/16 representa: seção A, classe 01, subclasse B e subgrupo 1/16.

A investigação desses códigos da CIP até subgrupo revela mais detalhes dessas tecnologias mais recorrentes associadas à lignina. Assim, para os três principais códigos de 4 dígitos da CIP, C08L, A01N, C04B, esse detalhamento será realizado a seguir.

C08L

O código da CIP C08L abrange temas relacionados a composições de compostos macromoleculares. Trata-se de um tema que está na 1ª posição, com 2.206 registros, conforme Figura 12.

A avaliação dos níveis hierárquicos menores, ou seja, grupos e subgrupos, permite definir, detalhadamente, os campos do assunto relacionado à C08L. A Figura 13 elenca os códigos de 8 dígitos da CIP majoritários e a evolução deles ao longo dos anos.

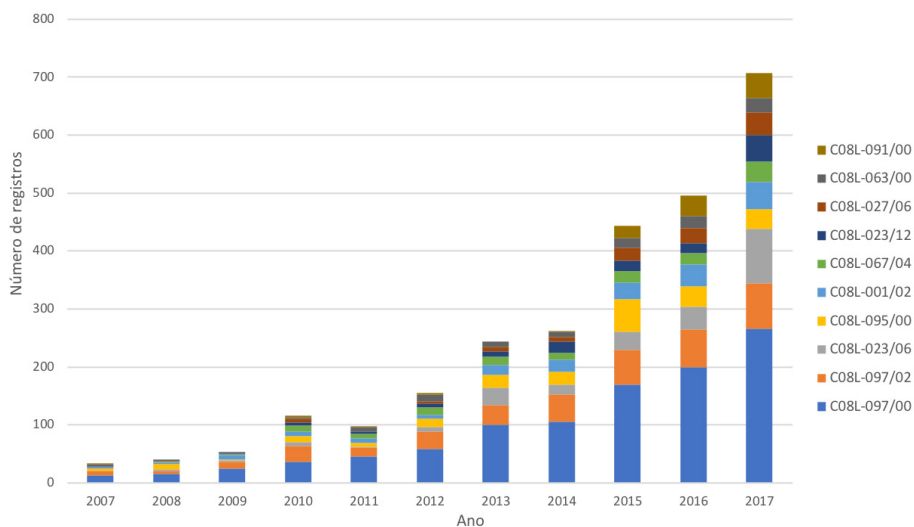


Figura 13. Evolução dos códigos de 8 dígitos da CIP que são grupos/subgrupos do código C08L, no período de 2007 a 2017.

O código da CIP C08L-097/00 apresentou o maior número de documentos, 1036. Esse código da CIP trata de composições de materiais que contêm lignina, nas quais a lignina (fibras, nanométrica) é utilizada como reforço de

materiais (polímeros, membranas) e, também, pode ser modificada para proporcionar maior resistência, dureza, biodegradabilidade, resistência a raios ultravioleta.

Alguns documentos de patente com essa aplicação são exemplificados a seguir:

- WO2017163163-A1: *“Mixture used for obtaining resin that is useful in the manufacture of an engineered wood product e.g. laminate, plywood, particle board, wafer board and structural composite lumber, comprises methanol, lignin and aqueous alkali solution”*. Depositante: Stora Enso Oyj.
- CN106977969-A: *“Antibacterial and mildew-resistant wood fiber cutting board comprises nano-silver and substrate comprising wood fiber, lignin, and aqueous resin”*. Depositante: Guangdong Shanjian Health Ind. Co. Ltd.
- JP5256813-B2: *“Lignin resin composition for molded material, contains lignin compound obtained by decomposing biomass and having specified range of molar ratio of phenolic hydroxyl group and alcoholic hydroxyl group, and crosslinking agent”*. Depositante: Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

A01N

O código da CIP A01N abrange a conservação de corpos de seres humanos ou animais ou plantas ou partes dos mesmos; biocidas; repelentes ou atrativos de pestes; reguladores do crescimento de plantas. Trata-se do segundo tema mais recorrente, com 2.006 registros, de acordo com a Figura 12. A Figura 14, que elenca os códigos de 8 dígitos da CIP majoritários e mostra a evolução deles ao longo do período estudado.

O código da CIP A01N-025/04 está relacionado com a preparação de agrotóxicos com materiais ou compostos à base de lignina ou nanopartículas de lignina. A lignina atua, na maioria dos casos, como dispersante para produção de composições contendo biocidas. Destacam-se os lignosulfonatos, como tensoativo aniônico. Exemplos de documentos de patente com essa aplicação são mostrados a seguir:

- WO2017134308-A1: *“Lignin nanoparticles used for treating fungal or bacterial infection of plants, comprise crosslinked lignin and hydrophobic active agent. Production of lignin nanoparticles by dissolving modified*

lignin and hydrophobic active agent in organic solvent having low solubility in water; combining the solution with water and surfactant to form pre-emulsion; forming emulsion from the pre-emulsion; and crosslinking the modified lignin to form lignin nanoparticles comprising the hydrophobic active agent, in which the modified lignin is lignin which is chemically modified to comprise at least two functional groups suitable for polymerization and/or crosslinking". Depositantes: 1 - Max-Planck-Gesellschaft Zur Förderung Der Wissenschaften EV; 2 - Institut Für Biotechnologie Und Wirkstoff-Forschung GGMBH.

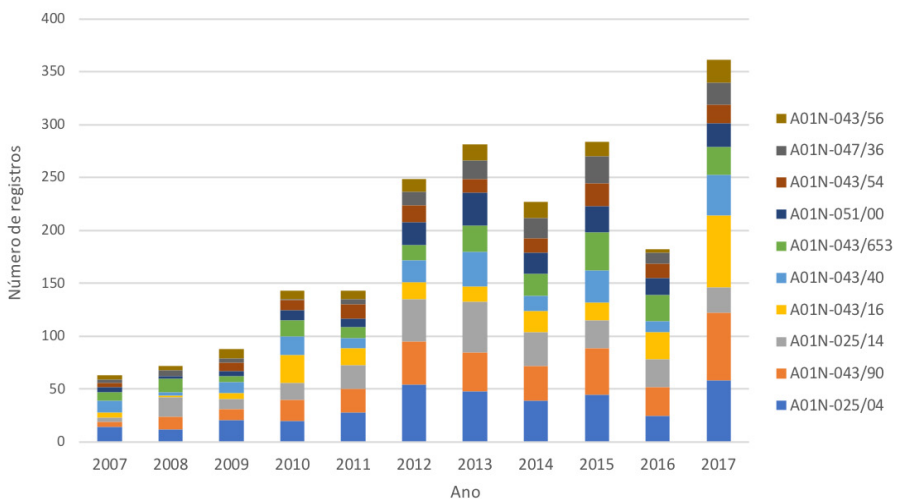


Figura 14. Evolução dos códigos de 8 dígitos da CIP que são grupos/subgrupos do código A01N, no período de 2007 a 2017.

- CN106818728-A: *“Preparing pesticidal microsphere suspension by self-assembling lignin-based materials and pesticide, dissolving in organic solvent, adding water to organic phase under stirring condition, ultrasonically dispersing lignin-based material. The self-assembled lignin-based material is prepared by uniformly mixing aqueous solution of sodium lignosulfonate and cationic surfactant to obtain complex solution, where the aqueous solution of sodium lignosulfonate is obtained by dissolving sodium lignosulfonate in water, and mixed solution of cationic surfactant is obtained by dissolving cationic surfactant in alcoholic water mixed*

solvent, adding water to the complex solution under stirring condition, allowing to stand under static condition to obtain precipitate, and then washing and drying the precipitate". Depositante: South China University of Technology.

- JP2016108246-A: *"Aqueous dispersion agrochemical composition comprises diethofencarb, lignin sulfonate and water. Aqueous dispersion agrochemical composition (100 wt.%) comprises 10-50 wt.% diethofencarb, 2-12 wt.% lignin sulfonate and 40-80 wt.% water in weight ratio of 100:15-100:100. The aqueous dispersion agrochemical composition reduces bubble generation at time of diethofencarb crystal growth, is suitable to use, and has improved storage stability"*. Depositante: Sumitomo Chemical Co., Ltd.

O código da CIP A01N-043/90 abrange a preparação de suspensão de agrotóxicos com materiais à base de lignina. Embora o título desses códigos da CIP remeta à preparação do princípio ativo, nota-se que a lignina é encontrada na forma do tensoativo utilizado na formulação dos biocidas, repelentes ou atrativos de pragas ou reguladores de plantas. Alguns exemplos de documentos de patente encontrados são apresentados a seguir:

- CN106962378-A: *"Pesticide composition used for preventing and treating weeds comprises preventing and treating weeds, pyraclonil and flufenacet. The wetting agent sodium dodecyl benzene sulfonate, sodium dodecyl benzene sulfonate, sodium lauryl sulfate, lignin sulfonate, alkylphenol formaldehyde resin polyoxyethylene ether, fatty alcohol sulfate, phenethyl phenol polyethenoxy ether or nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol"*. Depositantes: Lou Tiancheng, Sun Jinjin.
- CN105010362-B: *"Preparing avermectin microcapsule powder comprises e.g. dissolving amine lignin sodium sulfonate wall material and emulsifying agent in water to obtain aqueous phase, dissolving avermectin drug in organic solvent to obtain organic phase. The microcapsule powder: is environmentally friendly; prevents the original drug photolysis; has higher drug loading and entrapment rate; release regulation can be achieved within a certain pH range and has simple preparation method"*. Depositante: South China University of Technology.

- CN102657192-A: “*Biological bactericide chelerythrine suspending agent for e.g. controlling crop diseases, comprises celandine red base, sodium lignin sulfonate, sodium dodecyl benzene sulfonate, xanthan gum, glycol, silicone and monopotassium phosphate. A biological bactericide chelerythrine suspending agent comprises (in kg) celandine red base (0.3-0.5), sodium lignin sulfonate (4-6), sodium dodecyl benzene sulfonate (7-10), xanthan gum (0.1-0.3), glycol (1-3), silicone (0.1-0.3), monopotassium phosphate (1-3) and water (80-90)*”. Depositante: Wuhu Duowei Agrochemical Co., Ltd.

C04B

O código da CIP C04B abrange temas relacionados a cal; magnésia; escória; cimentos; suas composições, p. ex. argamassa, concreto ou materiais de construções similares; pedra artificial; cerâmica, refratários; tratamento da pedra natural. A lignina é usada nestes materiais como um aditivo orgânico, como, por exemplo, um aglutinante. Trata-se de um tema que está na 3ª posição, com 1.830 registros, conforme Figura 12. A Figura 15 elenca os códigos de 8 dígitos da CIP majoritários, a evolução deles ao longo dos anos.

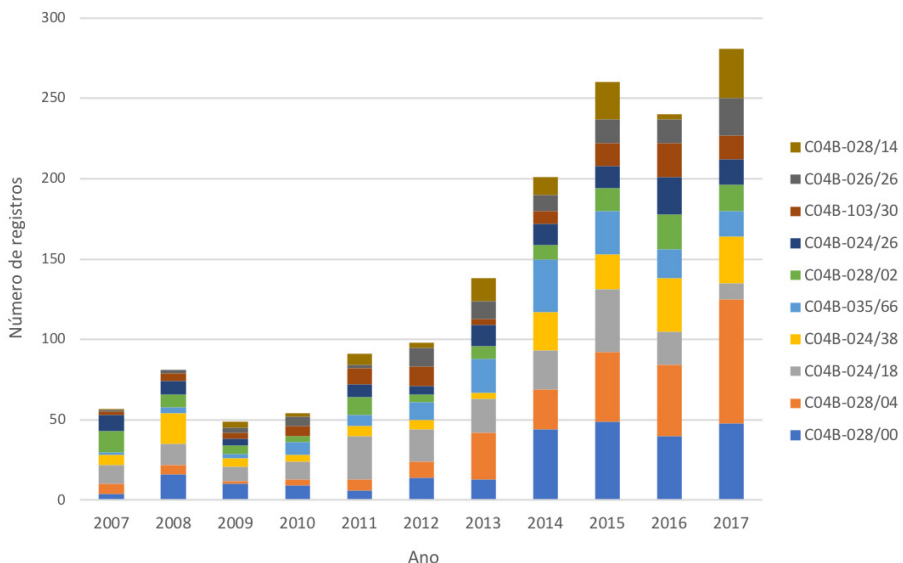


Figura 15. Evolução dos códigos de 8 dígitos da CIP que são grupos/subgrupos do código C04B, no período de 2007 a 2017.

Os códigos da CIP mais recorrentes foram C04B-028/00 e C04B-028/04, com 253 documentos cada. O código da CIP C04B-028/00 abrange a aplicação de aditivos em composições contendo cimento. Já o código da CIP C04B-028/04 está relacionado com a aplicação de aditivos em composições contendo cimentos, exclusivamente do tipo Portland.

Documentos de patente com código C04B-028/00 estão descritos a seguir:

- CN106810141-A: *“Preparation of composite building insulation material involves mixing carbon nanotube-modified polystyrene particles, glass beads, cement, sepiolite fiber, lignin fiber, silica fume, water-reducing agent, defoamer and thickening agent”*. Depositante: Zhejiang Jinghu Construction Group Co.,Ltd.
- CN105967571-A: *“Concrete for foundation construction, comprises pre-set amount of cement, sand and gravel, kaolin, silicon carbide, silica, water reducing agent and water. The water reducing agent is lignin and sawdust with mass ratio of 60-80:1.”*. Depositante: Jurong Lianzhong Science & Tech. Dev. Co., Ltd.
- CN101182163-A: *“Material formulation of enzymatic hydrolysis lignin or its derivatives-concrete composite material comprises enzymatic hydrolysis lignin or its derivatives, organic solution, cement and sandstone type materials, and treating agent. Material formulation of enzymatic hydrolysis lignin or its derivatives-concrete composite material comprises 5-80 parts enzymatic hydrolysis lignin or its derivatives, 10-95 parts organic solution, 5-80 parts cement and sandstone type materials, and 0.05-5 treating agent. It has a reduced cost of modifying concrete, improve the toughness of cement mortar or concrete product, enhance impermeability performance, good modifying effect, simple and convenient to implement, and competitive power of product is improved”*. Depositante: Fuzhou University.

Alguns documentos de patente com código C04B-028/04 estão apresentados a seguir:

- CN107188488-A: *“Cement concrete for pavement, comprises rubber powder, cement, river sand, crushed stone, water, water reducer, phthalate coupling agent, rubber latex, hydrophobically modified cellulose, lignin*

and granulated blast furnace slag powder". Depositante: Guangxi Road Construction Engineer Group Co., Ltd.

- CN107382182-A: "*High-viscosity crack-resistant water-retaining mortar comprises ordinary portland cement, modified river sand, lignin and bisphenol A epoxy resin*". Depositante: Changzou Xiongtai Textile Co., Ltd.
- CN104446244-A: "*Curing agent used for dredging mud, comprises lime, Portland cement and enhanced activate excitant that comprises sodium lignosulphonate, lignin and anhydrous sodium sulfate*". Depositante: Shanghai Maritime University.

Mapas de rotas tecnológicas

As informações dos principais produtos e processos associados à lignina, contidas em estudos recentes que serviram de base para a construção do TRM, são apresentadas a seguir, divididas nos tópicos: i) tipos de lignina, ii) processos e iii) produtos.

As informações e dados apresentados, incluindo as análises bibliométricas e patentométricas, permitiram consolidar os Mapas de Rotas Tecnológicas apresentados nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

Na Figura 16 é mostrado o mapa de rotas tecnológicas de processos e produtos que estão em escala comercial no presente. Os lignossulfonatos são produzidos por diferentes empresas, como Borregaard, Nippon Paper, Domsjö, Burgo e outras, possuindo diferentes aplicações, como retardantes de cimento para a indústria do petróleo, aditivo em concreto e argamassas, substituição parcial do fenol na produção de resinas fenólicas e ração animal (Joensson et al., 2016; Aro; Fatehi, 2017; Borregaard, 2021a, 2021b; Research and Markets, 2021a; Nippon Paper Group, 2022). O uso da lignina em composições contendo cimento, como concreto e argamassas, está relacionado com o código CIP C04B, um dos principais códigos da CIP encontrados na análise patentométrica. A empresa Sumitomo Bakelite Co. Ltd. produz resinas fenólicas modificadas com lignina, possuindo documentos de patente nessa área, conforme a análise patentométrica realizada (Junichi, 2013; Sumitomo Bakelite, 2021). A vanilina é obtida por oxidação de lignosulfonatos pela empresa Borregaard, enquanto outras empresas produzem a vanilina por outros métodos (Pinto et al., 2012). Além disso, a lignina é ampla-

mente usada para geração de energia elétrica, sendo que o mercado mundial de energia elétrica foi de 1.168,3 bilhão de dólares em 2021 (The Business Research Company, 2021).

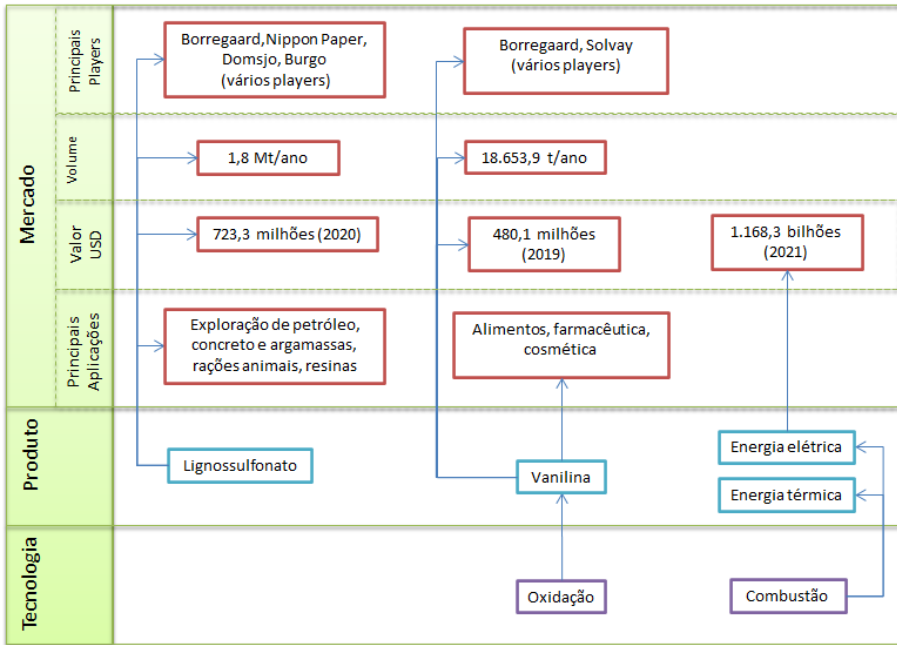


Figura 16. Mapa de rotas tecnológicas dos derivados da lignina no presente.

O mapa de rotas tecnológicas de processos e produtos no curto prazo é apresentado na Figura 17. Os processos usados no curto prazo devem ser processos termoquímicos, como gaseificação e pirólise lenta (carbonização), devido ao fato de serem processos já aplicados atualmente para outras matérias-primas. A gaseificação aplicada ao carvão mineral é uma tecnologia bem estabelecida (Liu et al., 2009; National Energy Technology Laboratory, 2021), enquanto a pirólise lenta (carbonização) é muito aplicada à madeira para produção de carvão vegetal (Vital; Pinto, 2009). Vale destacar que, em termos de mercado, aparentemente existe uma diferenciação entre os termos *biochar* e *charcoal*, sendo que *biochar* é o sólido obtido do processo de pirólise, mas com aplicações na agricultura, como melhorador de solo,

enquanto *charcoal* também se refere ao sólido proveniente da pirólise, mas usado como combustível ou redutor em processos industriais em aquecimento (Chargrow, 2018; Surup et al., 2020).

O produto com maior valor de mercado obtido do gás de síntese é o hidrogênio (Grand View Research, 2021). Metanol é outro produto com elevado valor e volume de mercado, embora menor que o hidrogênio (EMR, 2021; Research and Markets, 2022).

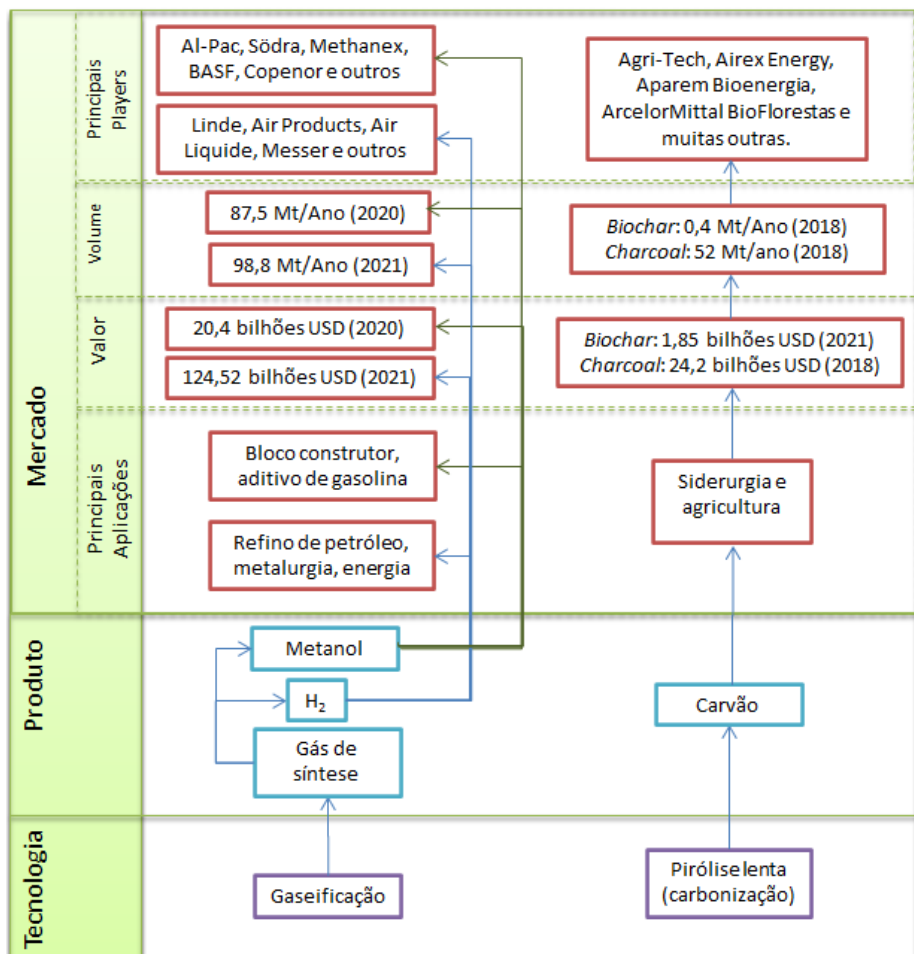


Figura 17. Mapa de rotas tecnológicas dos derivados da lignina no curto prazo.

Os mercados de *biochar* e *charcoal* possuem valores (US\$) e volumes (t/ano) diferentes. O *charcoal* possui valores bem superiores aos do *biochar*: 24,2 bilhões de dólares e 52 Mt/ano para o *charcoal* no ano de 2018 (Global Trade Magazine, 2020), e apenas 1,85 bilhão de dólares (2021) e 0,4 Mt/ano (2018) (Grand View Research, 2019; Research and Markets, 2021b).

Na Figura 18 está o mapa de rotas tecnológicas de processos e produtos no médio prazo. Um dos produtos são as fibras de carbono obtidas de lignina por fiação e carbonização. Estas fibras possuem diversas aplicações, como materiais compósitos, têxteis, microeletrodos, catalisadores e adsorventes. O valor de mercado estimado é de 8,9 bilhões de dólares para 2031, enquanto o volume de mercado estimado para 2025 é de 262.400 t/ano. As principais empresas que atuam neste segmento são Toray, SGL Carbon, Teijin, Solvay e Hexcel Corporation. A produção de fibra de carbono a partir de lignina está sendo desenvolvida pela empresa Stora Enso (Stora Enso, 2020; Markets and Markets, 2021; Statista, 2022i).

O processo de pirólise rápida/pirólise catalítica, que pode ser seguido por processos de fracionamento e melhoramento (*upgrading*), resulta nos produtos: bio-óleo rico em compostos fenólicos; compostos fenólicos obtidos a partir do fracionamento do bio-óleo; e benzeno, tolueno e xilenos (BTX) a partir da pirólise catalítica e/ou de processos de melhoramento. O mercado de compostos fenólicos foi representado pelo fenol, que apresenta um valor e volume de mercado estimados para 2026 de 25,18 bilhões de dólares e 13,1 Mt/ano (Statista, 2022k, 2022j). Já o mercado de BTX foi representado pelo benzeno, que possui um valor e volume de mercado estimados para 2026 de 108 bilhões de dólares e 68,8 Mt/ano (Statista, 2022m, 2022d).

Outro processo que pode ser aplicado à lignina no médio prazo é a redução catalítica (Yuan et al., 2016). Nesse processo é obtido um líquido, muitas vezes chamado também de bio-óleo, rico em compostos fenólicos (Riaz; Kim, 2016). Esse líquido obtido da redução catalítica também pode ser fracionado e/ou melhorado (*upgraded*) para obtenção de compostos fenólicos e BTX. Biorizon (*Shared Research Center Biorizon*) é uma iniciativa entre *Netherlands Organisation for Applied Scientific Research* (TNO) e *Flemish Institute for Technological Research* (VITO), que visa à produção de bioaromáticos, sendo que uma das tecnologias em desenvolvimento é a baseada na redução catalítica da lignina (Biorizon, 2019, 2022b).

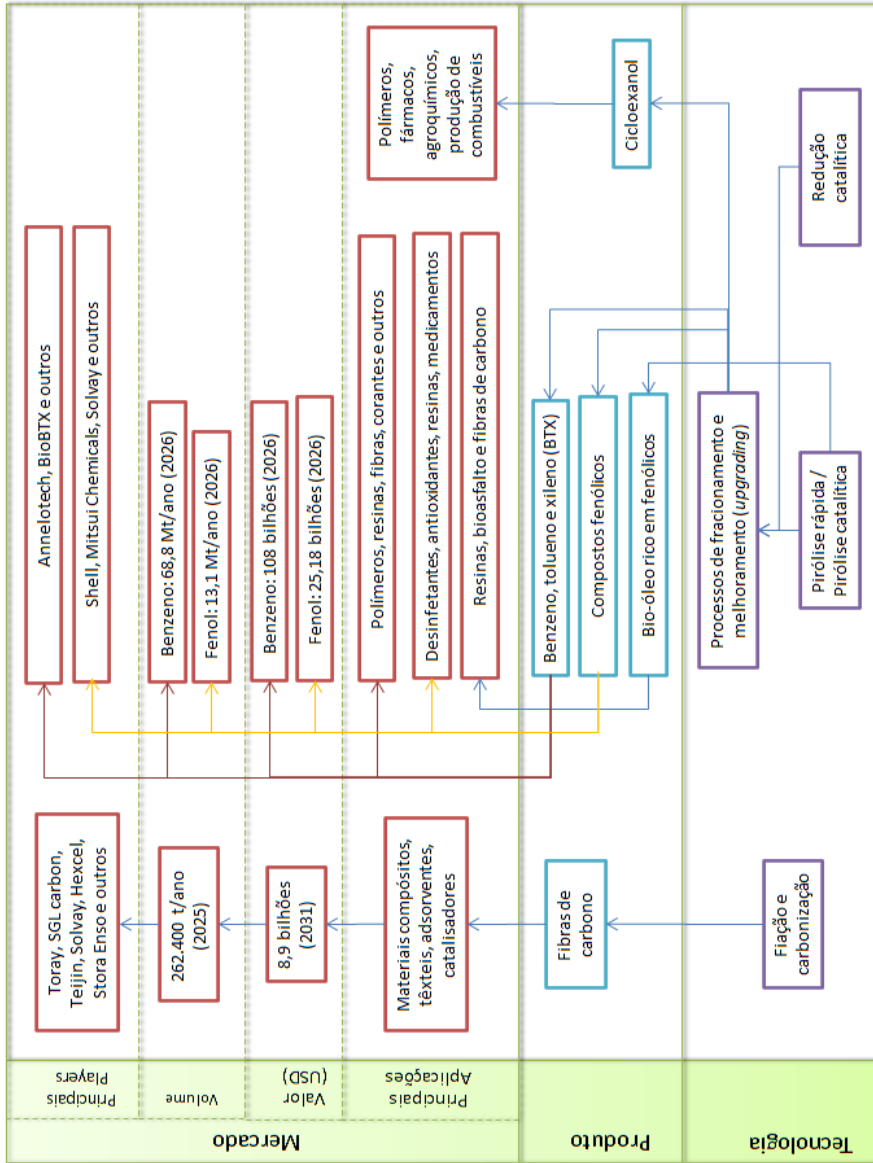


Figura 18. Mapa de rotas tecnológicas dos derivados da lignina no médio prazo.

A partir dos compostos fenólicos obtidos nos processos de pirólise rápida/catalítica e da redução catalítica, cicloexanol pode ser obtido. Uma das formas de obtenção do cicloexanol é pela hidrogenação do guaiacol (Long et al., 2015).

O mapa de rotas tecnológicas de produtos e processos no longo prazo está na Figura 19. Produtos obtidos de processos biotecnológicos ou pela combinação de processos biotecnológicos e processos químicos devem estar disponíveis comercialmente apenas no longo prazo. Processos biotecnológicos, incluindo processos empregando bactérias ou processos enzimáticos, resultam em ácidos aromáticos, como ácido vanílico, síringico e ferúlico. Ácido ferúlico possui um mercado mais consolidado, principalmente na área de cosméticos, que atualmente utiliza ácido ferúlico extraído de óleo de farelo de arroz. O valor do mercado de ácido ferúlico foi estimado em 89 milhões dólares no ano de 2028, e o volume do mercado de ácido ferúlico natural foi estimado em 750 t/ano para 2025 (Global Market Insights, 2019; Market Research Reports, 2022).

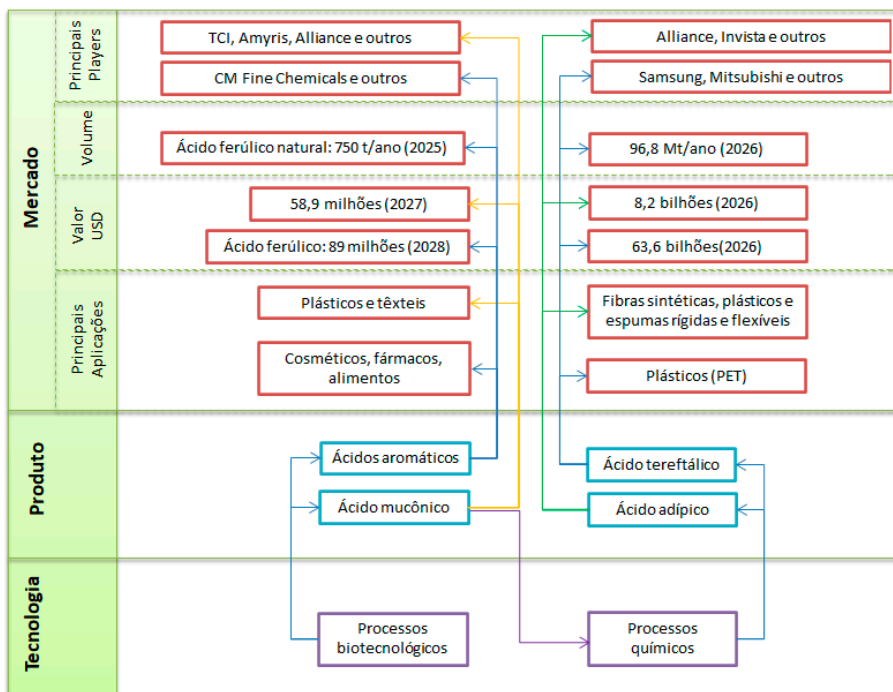


Figura 19. Mapa de rotas tecnológicas dos derivados da lignina no longo prazo.

A empresa Biome Bioplastics fez uma parceria com a Universidade de Warwick, que encontrou novas bactérias que degradam a lignina e avaliou os processos de despolimerização biológica usando essas bactérias. Com isso a empresa encontrou produtos químicos aromáticos que podem ser usados na fabricação de plásticos. No momento, a empresa e a universidade estão avaliando se os produtos químicos podem ser obtidos em quantidades significativas, para, em seguida, avançar no escalonamento da tecnologia (Biome Bioplastics, 2022).

Ácido mucônico também pode ser obtido de processos biotecnológicos usando bactérias geneticamente modificadas (Vardon et al., 2015). Ácido mucônico é usado na produção de plásticos e materiais têxteis. O valor de mercado foi estimado em 58,9 milhões de dólares para 2027 (Globe Newswire, 2020)

Ácido mucônico pode ser transformado em ácido tereftálico e ácido adípico por meio de processos químicos. Ácido adípico pode ser obtido pela hidrogenação catalítica do ácido mucônico, sendo muito usado na fabricação de fibras sintéticas, como o nylon, entre outras aplicações (Vardon et al., 2015). Alliance Sustainable Energy possui um documento de patente relacionado com a obtenção de ácido mucônico a partir de produtos da decomposição da lignina usando *Pseudomonas putida* geneticamente modificada, sendo o ácido mucônico hidrogenado para obtenção de ácido adípico (Beckham et al., 2016a). Enquanto o ácido tereftálico pode ser obtido a partir do ácido mucônico, por processos químicos de isomerização, reação de Diels-Alder com etileno e desidrogenação, o ácido tereftálico é usado para produção de polietileno tereftalato (PET), amplamente usado na produção de garrafas (Beckham et al., 2016b; Lu et al., 2016).

O valor do mercado de ácido adípico foi estimado em 8,2 bilhões de dólares em 2026 (Acumen Research and Consulting, 2022). O valor e o volume do mercado de ácido tereftálico foi estimado em 63,6 bilhões de dólares e 96,8 Mt/ano em 2026 (Statista, 2022I, 2022c).

Conclusões

A produção de energia, compostos químicos e materiais renováveis é um tema importante da atualidade, pois está relacionado com questões de sus-

tentabilidade, incluindo mudanças climáticas. A lignina, em razão de sua origem renovável e por ser um subproduto de cadeias produtivas de papel e celulose, tem sido aplicada para produção desses produtos. A importância do uso da lignina para estes propósitos é refletida no crescimento contínuo do número de publicações e de documentos de patente entre 2007 e 2017.

Diversas informações relevantes foram obtidas a partir das análises bibliométricas e patentométricas, principalmente acerca de processos e produtos. Entre os processos mais promissores, estão pirólise, hidrodessoxigenação e processos catalíticos de despolimerização. Entre os produtos, estão fenol, bio-óleo e materiais compósitos. Este último produto reflete o uso da lignina como reforço em materiais poliméricos e para aumentar a resistência dos materiais resultantes, como resinas. Além disso, a lignina possui aplicações na agricultura e na indústria de argamassa, concreto e cimento, conforme informações encontradas em documentos de patente.

Por meio da análise desses dados e da interpretação deles, os mapas de rotas tecnológicas foram construídos com base nas informações levantadas nas análises bibliométricas e patentométricas, para o presente, curto, médio e longo prazos. Para o presente, o principal uso da lignina é como fonte de energia para processos de combustão para geração de energia térmica e elétrica, seguido do uso de lignossulfonatos em concretos e argamassas, resinas, exploração do petróleo e ração animal, além da produção de vanilina. No curto prazo, vislumbra-se o uso da lignina em processos termoquímicos empregados industrialmente para outras matérias-primas. Esses processos são a gaseificação, obtendo-se hidrogênio e/ou metanol, e a carbonização para produção de carvão vegetal. Para médio prazo, processos químicos e termoquímicos que ainda apresentam desafios tecnológicos, ou de mercado, devem ser aplicados à lignina, como fiação/carbonização, pirólise rápida/catalítica e redução catalítica. Os produtos obtidos desses processos são fibras de carbono, bio-óleo rico em compostos fenólicos, compostos fenólicos fracionados e BTX - benzeno, tolueno e xilenos. Por último, para longo prazo, processos biotecnológicos, associados ou não a processos químicos, devem ser usados para conversão da lignina em diversos produtos, sendo que os principais encontrados em publicações e documentos de patente são ácidos aromáticos, como ácido ferúlico e ácido vanilínico, além de ácido mucônico, ácido adípico e ácido tereftálico.

Dessa forma, conforme os mapas de rotas tecnológicas elaborados, a lignina deverá, no futuro, ser usada não apenas como fonte de energia e como aditivo em composições e materiais, mas também para a produção de compostos químicos, principalmente aromáticos, e materiais avançados, como fibras de carbono, além de combustíveis ou aditivos de combustíveis, como hidrogênio e metanol. Esses processos e produtos citados irão tornar a lignina uma matéria-prima relevante para a produção de compostos químicos, combustíveis e materiais de alto valor agregado.

Referências

ABBATI DE ASSIS, C.; GRECA, L. G.; AGO, M.; BALAKSHIN, M. Y.; JAMEEL, H.; GONZALEZ, R.; ROJAS, O. J. Techno-economic assessment, scalability, and applications of aerosol lignin micro- and nanoparticles. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 9, p. 11853-11868, 4 set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02151>.

A LIGNINA da Suzano. 2016. **O Papel**, p. 43, jun./jul. 2016. Disponível em: <https://www.sinpacel.org.br/informativos/2016/687/a-lignina-da-suzano.pdf>. Acesso em: 4 fev. 2022.

ACUMEN RESEARCH AND CONSULTING. **Adipic acid market surpass \$8.2 billion by 2026 | CAGR 5.0%**. Disponível em: <https://www.acumenresearchandconsulting.com/press-releases/adipic-acid-market>. Acesso em: 17 mar. 2022.

ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 220-228, Apr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.021>.

AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; ABURTO, J. Conversion of lignin to heat and power, chemicals or fuels into the transition energy strategy. In: POLETTI, M. (ed.). **Lignin: trends and applications**. [S.l.]: Intech, 2018. v. 3, p. 16. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.71211>.

AQEL, A.; ABOU EL-NOUR, K. M. M.; AMMAR, R. A. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1-23, Jan. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.

ARO, T.; FATEHI, P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. **ChemSusChem**, v. 10, n. 9, p. 1861-1877, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>.

AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506-523, 2013, May 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>.

BAJPAL, P. **Biorefinery in the pulp and paper industry**. Elsevier, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06724-5>.

BAJPAL, P. **Biermann's handbook of pulp and paper: volume 2: paper and board making**. 3rd ed. Elsevier, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/C2017-0-00530-X>.

BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, article 111526, Nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.

BECKHAM, G. T.; JOHNSON, C. W.; VARDON, D. R.; FRANDEN, M. A. **Biomass conversion to fuels and chemicals**. Int. CI C12P 7/44, CI2N 9/88. US 2016/0017381 A1, 20 July 2015, 21 Jan. 2016a.

BECKHAM, G. T.; JOHNSON, C. W.; KARP, E. M.; SALVACHÚA, D.; VARDON, D. R. Opportunities and challenges in biological lignin valorization. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 42, p. 40-53, Dec. 2016b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.02.030>.

BEETON, D. A.; PHAAL, R.; PROBERT, D. R. Exploratory roadmapping: capturing, structuring and presenting innovation insights. In: TECHNOLOGY roadmapping for strategy and innovation. Berlin: Springer, 2013. p. 225-240. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-33923-3_14.

BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends? **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1839-1854, Mar. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC03061G>.

BENJELLOUN, B. **The CIMV organosolv process**. Brussels: Biorefinery Concept, 2014.

BIOME BIOPLASTICS. **An exploration of lignin**. Disponível em: https://www.biomebioplastics.com/downloads/An_Exploration_of_Lignin.pdf. Acesso em: 17 mar. 2022.

BIORIZON. **Flemish prime minister visits VITO's lignovalue pilot**. 15 mar. 2022a. Disponível em: <https://www.biorizon.eu/news/flemish-prime-minister-visits-vitos-lignovalue-pilot>. Acesso em: 19 abr. 2022.

BIORIZON. **Lignin horizon**. 2022b. Disponível em: <https://www.biorizon.eu/research/lignin-horizon/>. Acesso em: 19 abr. 2022.

BIORIZON. **LignoValue Pilot Projec: Technology Selected & Call for Application Testing**. 26 jun. 2019. Disponível em: <https://www.biorizon.eu/news/lignovalue-pilot-project-technology-selected-call-for-application-testing>. Acesso em: 04 jul. 2022.

BIORIZON. **LignoValue pilot ready to be built: more than 30 interested companies**. 20 abr. 2021. Disponível em: <https://www.biorizon.eu/news/lignovalue-pilot-ready-to-be-built-more-than-30-interested-companies>. Acesso em: 19 abr. 2022.

BOURBIAUX, D.; PU, J.; RATABOUL, F.; DJAKOVITCH, L.; GEANTET, C.; LAURENTI, D. Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: an overview of recent advances. **Catalysis Today**, v. 373, p. 24-37, Aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.027>.

BORREGAARD. **Biopolymer sustainability**. Disponível em: <https://www.borregaard.com/product-areas/lignin-biopolymers/sustainability/biopolymer-sustainability/>. Acesso em: 3 jul. 2022.

BORREGAARD. **Lignosulfonate-based sustainable cement retarders**. Disponível em: <https://www.borregaard.com/markets/oil-gas/applications/cement-retarder/>. Acesso em: 5 ago. 2021a.

BORREGAARD. **Phenol replacement with ammonium lignosulfonate PF resin**. Disponível em: <https://www.borregaard.com/markets/resins-adhesives/applications/sustainable-phenolic->

-resins/content-resources/phenol-replacement-with-ammonium-lignosulfonate-pf-resin/. Acesso em: 5 ago. 2021b.

BOURBIAUX, D.; PU, J.; RATABOUL, F.; DJAKOVITCH, L.; GEANTET, C.; LAURENTI, D. Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: an overview of recent advances. **Catalysis Today**, v. 373, p. 24-37, Aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.027>.

BROSSE, N.; HUSSIN, M. H.; RAHIM, A. A. Organosolv processes. In: WAGEMANN, K.; TIPPKÖTTER, N. (ed.). **Biorefineries**. Cham: Springer, 2017. p. 153-176. DOI: https://doi.org/10.1007/10_2016_61.

BRUIJNINCX, P.; WECKHUYSEN, B.; GRUTER, G.-J.; WESTENBROEK, A.; ENGELEN-SMEETS, E. **Lignin valorisation**: the importance of a full value chain approach. Utrecht : Utrecht University, June 2016. 22 p.

CAPDEVILLE, G. de; ALVES, A. A.; BRASIL, B. dos S. A. F. **Modelo de inovação e negócios da Embrapa Agroenergia**: gestão estratégica integrada de P&D e TT. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2017. 73 p. (Embrapa Agroenergia. Documentos, 24).

CHARGROW. **Biochar vs. charcoal vs. activated carbon**: what they are & how they work. Disponível em: <https://char-grow.com/biochar-vs-charcoal-vs-activated-carbon>. Acesso em: 6 ago. 2021.

CHEMANALYST. **Cyclohexanone market size, share**: global industry report, 2030. Disponível em: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/cyclohexanone-market-653>. Acesso em: 25 fev. 2022.

CHEN, H. Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In: CHEN, H. **Biotechnology of lignocellulose**. Springer, 2014. p. 25-71. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2.

DASHTBAN, M.; SCHRAFT, H.; SYED, T. A.; QIN, W. Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin. **International Journal of Biochemistry and Molecular Biology**, v. 1, n. 1, p. 36-50, 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3180040/>. Acesso em: 24 maio 2022.

DE BLASIO, C.; DE GISI, S.; MOLINO, A.; SIMONETTI, M.; SANTARELLI, M.; BJÖRKLUND-SÄNKIAHOA, M. Concerning operational aspects in supercritical water gasification of Kraft black liquor. **Renewable Energy**, v. 130, p. 891-901, Jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.004>.

DE JONG, E.; STICHNOTHE, H.; BELL, G.; JØRGENSEN, H. **Bio-based chemicals**: a 2020 update. [S.l.]: IEA Bioenergy, mar. 2020.

DEEPA, A. K.; DHEPE, P. L. Lignin depolymerization into aromatic monomers over solid acid catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 365-379, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs501371q>.

DESSBESELL, L.; PALEOLOGOU, M.; LEITCH, M.; PULKKI, R.; XU, C. Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, article 109768, May 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>.

DOMSJO FABRIKER. **Lignin**. Disponível em: <http://www.domsjo.adityabirla.com/en/sidor/Lignin.aspx>. Acesso em: 28 jan. 2022.

DOMTAR. **Lignin development at Domtar takes next step with prisma — Domtar newsroom**. 2018a. Disponível em: <https://newsroom.domtar.com/domtar-lignin-development-prisma/>. Acesso em: 8 fev. 2022.

DOMTAR. **Lignin pellets by Domtar: an exciting bioalternative to plastic — Domtar newsroom**. 2018b. Disponível em: <https://newsroom.domtar.com/lignin-pellets-plastic-bioalternative/>. Acesso em: 8 fev. 2022.

DONGBING LI; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Oxidative pyrolysis of kraft lignin in a bubbling fluidized bed reactor with air. **Biomass and Bioenergy**, v. 76, p. 96-107, May 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.007>.

ECOLIG. **Mercados e soluções: resinas fenólicas**. Disponível em: <https://www.suzanoecolig.com.br/mercados.php>. Acesso em: 28 jan. 2022.

EMR. **Global Methanol Market to Reach 112 Million Tons by 2026**. Disponível em: <https://www.expertmarketresearch.com/pressrelease/global-methanol-market>. Acesso em: 6 ago. 2021.

ERAGHI KAZZAZ, A.; FATEHI, P. Technical lignin and its potential modification routes: a mini-review. **Industrial Crops and Products**, v. 154, article 112732, 15 out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>.

FAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.; LU, Q.; OMAR, M. M.; LIU, Y.; WANG, Y.; DAI, L.; ANDERSON, E.; PENG, P.; LEI, H.; RUAN, R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: effects of process and upgrading parameters. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 1118-1126, Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.129>.

FILTROS CURITIBA. **Carvão ativado vegetal para tratamento de água, saco 25 kg**. Disponível em <https://www.filtrosctba.com.br/loja/carvao-ativado-saco-cr000069>. Acesso em: 19 abr. 2022.

FRAUNHOFER CENTER. **Lignocellulose biorefinery**. Disponível em: <https://www.cbp.fraunhofer.de/en/reference-projects/lignocellulose-biorefinery.html>. Acesso em: 20 jan. 2022.

GANEWATTA, M. S.; LOKUPITIYA, H. N.; TANG, C. Lignin biopolymers in the age of controlled polymerization. **Polymers**, v. 11, p. 44, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11071176>.

GILCA, I. A.; POPA, V. I.; CRESTINI, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 369-375, mar. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.021>.

GILLET, S.; GILLET, S.; AGUEDO, M.; PETITJEAN, L.; MORAIS, A. R. C.; LOPES, A. M. da C.; ŁUKASIK, R. M.; ANASTAS, P. T. Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. **Green Chemistry**, v. 19, n. 18, p. 4200-4233, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>.

GLOBAL MARKET INSIGHTS. **Natural ferulic acid market: industry share projections: 2019-2025**. Jun. 2019. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/natural-ferulic-acid-market>. Acesso em: 17: mar. 2022.

GLOBAL TRADE MAGAZINE. **Global wood charcoal market reached \$24B, buoyed by robust demand in Africa**. 24 fev. 2020. Disponível em: <https://www.globaltrademag.com/global-wood-charcoal-market-reached-24b-buoyed-by-robust-demand-in-africa/>. Acesso em: 6 ago. 2021.

GLOBE NEWSWIRE. **Global muconic acid industry**. 1 ago. 2020. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/01/2071419/0/en/Global-Muconic-Acid-Industry.html>. Acesso em: 11 ago. 2021.

GOSSELINK, R. J. A. **Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry**. 2011. 191 p. Thesis (PhD) — Wageningen University, Wageningen.

GRAND VIEW RESEARCH. **Caprolactam market size worth \$15.74 billion by 2022 | CAGR 5.2%**. Apr. 2018. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-caprolactam-market>. Acesso em: 25 fev. 2022.

GRAND VIEW RESEARCH. **Biochar market size, share & trends analysis report by technology (gasification, pyrolysis), by application (agriculture (farming, livestock)), by region, and segment forecasts, 2019 - 2025**. Apr. 2019. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biochar-market>. Acesso em: 2 mar. 2022b.

GRAND VIEW RESEARCH. **Global hydrogen generation market size report, 2021-2028**. Mar. 2021. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/hydrogen-generation-market>. Acesso em: 6 ago. 2021.

GUPTA, N.; GUPTA, S. M.; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, v. 29, n. 5, p. 419-447, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>.

HAKONEN, K. J.; GONZÁLEZ ESCOBEDO, J. L.; MERIÖ-TALVIO, H.; HASHMI, S. F.; KARINEN, R. S.; LEHTONEN, J. Ethanol organosolv lignin depolymerization with hydrogen over a Pd/C catalyst. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 6, p. 1761-1771, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.201702701>.

HATAKKA, A. Biodegradation of lignin. In: STEINBÜCHEL, A. (ed.). **Biopolymers online**. New York: Wiley, 2005. p. 129-145.

HU, Z.; DU, X.; LIU, J.; CHANG, H.-M.; JAMEEL, H. Structural characterization of pine kraft lignin: BioChoice lignin vs Indulin AT. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 36, n. 6, p. 432-446, 1 nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1214732>.

INDEXBOX. **U.S. - activated carbon - market analysis, forecast, size, trends and insights update: COVID-19 impact**. 7 dez. 2021. Disponível em: <https://www.indexbox.io/blog/u.s.-activated-carbon-market-2021-key-insights/>. Acesso em: 19 abr. 2022.

JARDIM, J. M.; HART, P. W.; LUCIA, L. A.; JAMEEL, H.; CHANG, H. M. The effect of the Kraft pulping process, wood species, and pH on lignin recovery from black liquor. **Fibers**, v. 10, n. 2, p. 16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/fib10020016>.

JOENSSON, B.; GRUNDBERG, H.; GUSTAFSSON, A. **Lignosulfonate of a certain quality and method of preparation of lignosulfonate of a certain quality**. Int. BOID 6/14, BOID 6/58. US9447131B2, 20 Sept. 2016.

JUNICHI, T. **Lignin resin composition and molding material**. Depositante: Sumitomo Bakelite. JP5256813B2. Depósito: 25 mar. 2008. Concessão: 7 ago. 2013. Disponível em: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/041243653/publication/JP5256813B2?q=JP5256813B2>. Acesso em: 16 mar. 2022.

KLABIN. **Centro de Tecnologia**. Disponível em: <https://klabin.com.br/pesquisa-inovacao/centro-de-tecnologia>. Acesso em: 8 fev. 2022.

KIM, Y.-M.; PARK, R.-S.; LEE, E.-H.; JEON, J.-K.; KIM, S. C.; JUNG, S.-C.; KIM, S.; PARK, Y.-K. In-situ catalytic pyrolysis of dealkaline lignin over MMZ-H β . **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, p. 2760-2763, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13347>.

KÖHNKE, J.; GIERLINGER, N.; MATEU, B. P.; UNTERWEGER, C.; SOLT, P.; MAHLER, A. K.; SCHWAIGER, E.; LIEBNER, F.; GINDL-ALTMUTTER, W. Comparison of four technical lignins as a resource for electrically conductive carbon particles. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 1091-1109, 2019.

KOIDO, K.; WATANABE, Y.; NUNOURA, T.; DOWAKI, K. Synthesis gas production via non-catalytic and catalytic gasification of lignin with high-moisture content. **Journal of the Japan Institute of Energy**, v. 93, n. 7, p. 667-674, 2014. DOI: <https://doi.org/10.3775/jie.93.667>.

KOUISNI, L.; HOLT-HINDLE, P.; MAKI, K.; PALEOLOGOU, M. The LignoForce System™: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. **Pulp and Paper Canada**, v. 115, n. 1, p. 18-22, 2014.

KTVN. **Ferulic acid market size worth ferulic acid market was valued at 90 million USD, growing at a CAGR of 1.6%**. Disponível em: <https://bit.ly/3m0f6aB>. Acesso em: 11 ago. 2021.

LEE, J. W. **Advanced biofuels and bioproducts**. Nofork: Springer, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3348-4>.

LI, C.; ZHAO, X.; WANG, A.; HUBER, G. W.; ZHANG, T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11559-11624, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>.

LI, M.-F.; YANG, S.; SUN, R.-C. Recent advances in alcohol and organic acid fractionation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 971-980, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.004>.

LI, Z.; CHEN, J.; GE, Y. Removal of lead ion and oil droplet from aqueous solution by lignin-grafted carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 809-817, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.126>.

LIAO, J. J.; LATIF, N. H. A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HAZWAN, H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 985-1024, Nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.

LIGNOSTAR. **Lignosulfonates — lignostar lignin solutions — the reliable supplier**. Disponível em: <https://www.lignostar.com/en/our-products/lignosulfonates/>. Acesso em: 2 fev. 2022.

LIU, C.; WU, S.; ZHANG, H.; XIAO, R. Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 191, p. 181-201, Aug. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.007>.

LIU, K.; CUI, Z.; FLETCHER, T. H. Coal gasification. In: LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. (ed.). **Hydrogen and syngas production and purification technologies**. American Institute of Chemical Engineers, 2010. p. 156-218. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470561256.ch4>.

LIU, X.; BOUXIN, F. P.; FAN, J.; BUDARIN, V. L.; HU, C.; CLARK, J. H. Recent advances in the catalytic depolymerization of lignin towards phenolic chemicals: a review. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4296-4317, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.202001213>.

- LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4888-4907, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>.
- LONG, J.; SHU, S.; WU, Q.; YUAN, Z.; WANG, T.; XU, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, Q.; MA, L. Selective cyclohexanol production from the renewable lignin derived phenolic chemicals catalyzed by Ni/MgO. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 570-577, Nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.016>.
- LORA, J. Industrial commercial lignins: sources, properties and applications. In: BALGACEM, M. N.; GANDINI, A. (ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, 2008. p. 225-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00010-7>.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 39-48, 2002. DOI <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>.
- LU, R.; CHEN, J.; YU, W.; HUANG, Q.; ZHANG, J. Production of diethyl terephthalate from biomass-derived muconic acid. **Angewandte Chemie**, v. 128, n. 1, p. 257-261, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201509149>.
- L'UDMILA, H.; MICHAL, J.; ANDREA, S.; ALEŠ, H. Lignin , potential products and their market value. **Wood Research**, v. 60, n. 6, p. 973-986, 2015. Disponível em: <http://www.woodresearch.sk/wr/201506/13.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2022.
- MARGESIN, R.; VOLGGER, G.; WAGNER, A. O.; ZHANG, D.; POYNTNER, C. Biodegradation of lignin monomers and bioconversion of ferulic acid to vanillic acid by *Paraburkholderia aromaticivorans* AR20-38 isolated from Alpine forest soil. **Applied Microbiology and biotechnology**, v. 105, p. 2967-2977, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00253-021-11215-z>.
- MARKETSANDMARKETS. **Carbon fiber market global forecast to 2026**. Jul. 2021. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/carbon-fiber-396.html>. Acesso em: 9 ago. 2021.
- MARKET RESEARCH REPORTS. **Global ferulic acid market growth 2022-2028**. 6 jan. 2022. Disponível em: <https://www.marketresearchreports.com/lpi/global-ferulic-acid-market-growth-2022-2028>. Acesso em: 17 mar. 2022.
- MASTROLITTI, S.; BORDELLA, E.; GIULIANO, A.; PETRONE, M. T.; DE BARI, I.; GOSELINK, R.; ERVEN, G. van; ANNEVELINK, E.; TRIANTAFYLIDIS, K. S.; STICHNOTHE, H. **Sustainable lignin valorization: technical lignin, processes and market development**. IEA Bioenergy, 2021. Disponível em: https://task42.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/10/2021/11/Sustainable-Lignin-Valorization_rev22-11-2021.pdf. Acesso em: 17 mar. 2022.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 37-46, May 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).
- MONEYHOUSE. **Greenvalue as in liquidation in alpnach dorf**. 2020. Disponível em: <https://www.moneyhouse.ch/de/company/greenvalue-sa-in-liquidation-14340816461>. Acesso em: 16 mar. 2022.
- MORDOR INTELLIGENCE. **Cumene market | 2022 - 27 | industry share, size**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/cumene-market>. Acesso em: 25 fev. 2022.

MOUSA, E.; WANG, C.; RIESBECK, J.; LARSSON, M. Biomass applications in iron and steel industry: an overview of challenges and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 1247-1266, Nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.061>.

MU, W.; BEN, H.; RAGAUSKAS, A.; DENG, Y. Lignin pyrolysis components and upgrading —technology review. **Bioenergy research**, v. 6, n. 4, p. 1183-1204, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>.

NASEEM, A.; TABASUM, S.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; ALI, M.; NOREENA, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, part A, p. 296-313, Dec. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.030>.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY - NETL. **Gasification introduction**. Disponível em: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification>. Acesso em: 6 ago. 2021.

NIPPON PAPER GROUP. **Chemicals**: products. Disponível em: https://www.nipponpapergroup.com/english/products/chemical/lignin_products/index.html. Acesso em: 4 fev. 2022.

OLIVEIRA, M. G. de; FREITAS, J. S.; FLEURY, A. L.; ROZENFELD, H.; PHAAL, R.; PROBERT, D. **Roadmapping**: uma abordagem estratégica para o gerenciamento da inovação em produtos, serviços e tecnologias. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. 208 p.

PATWARDHAN, P. R.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. Understanding the fast pyrolysis of lignin. **ChemSusChem**, v. 4, n. 11, p. 1629-1636, nov. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201100133>.

PHAAL, R. Technology roadmapping: a planning framework for evolution and revolution. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 71, n. 1-2, p. 5-26, 2004. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-1625\(03\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S0040-1625(03)00072-6).

PINTO, P. C. R.; SILVA, E. A. B. DA; RODRIGUES, A. E. Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. In: BASKAR, C.; BASKAR, S.; DHILLON, R. (ed.). **Biomass conversion**. Berlin: Springer, 2012. p. 381-420.

QU, W.; YANG, J.; SUN, X.; BAI, X.; JIN, H.; ZHANG, M. Towards producing high-quality lignin-based carbon fibers: a review of crucial factors affecting lignin properties and conversion techniques. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 189, p. 768-784, Oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.187>.

QU, W.; HU, P.; LIU, J.; JIN, H.; WANG, K. Lignin-based carbon fiber: a renewable and low-cost substitute towards featured fiber-shaped pseudo capacitor electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 343, article 131030, Apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131030>.

REN, T.; QI, W.; SU, R.; HE, Z. Promising techniques for depolymerization of lignin into value-added chemicals. **ChemCatChem**, v. 11, n. 2, p. 639-654, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201801428>.

RESEARCH AND MARKETS. **Lignosulfonates — global market trajectory & analytics**. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5140403/lignosulfonates-global-market-trajectory-and>. Acesso em: 5 ago. 2021a.

RESEARCH AND MARKETS. **Biochar market research report by row material, by feedstock, by technology, by application, by region - global forecast to 2027 — cumulative impact of COVID-19**. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4857865/biochar-market-research-report-by-row-material>. Acesso em: 6 ago. 2021b.

RESEARCH AND MARKETS. **Methanol market research report by source, by derivatives, by end use industry, by region — global forecast to 2027 — cumulative impact of COVID-19**. Jan. 2022. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4968651/methanol-market-research-report-by-source-by>. Acesso em: 17 mar. 2022.

RIAZ, A.; KIM, J. A complete, reductive depolymerization of concentrated sulfuric acid hydrolysis lignin into a high calorific bio-oil using supercritical ethanol. **KEPCO Journal on Electric Power and Energy**, v. 2, n. 3, p. 447-452, 2016. DOI: <https://doi.org/10.18770/KEPCO.2016.02.03.447>.

SAIDI, M.; SAMIMI, F.; KARIMIPOURFARD, D.; NIMMANWUDIPONG, T.; GATES, B. C.; RAHIMPOUR, M. R. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 1, p. 103-129, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>.

SAPPI. **Tugela mill — sappi global**. Disponível em: <https://www.sappi.com/pt/tugela-mill>. Acesso em: 26 jan. 2022.

SHAFAGHAT, H.; REZAEI, P. S.; DONGHOON, R.; JUNGHO, J.; BEOM-SIK, K.; SANG-CHUL, J.; SUNG, B. H.; YOUNG-KWON, P. In-situ catalytic pyrolysis of lignin in a bench-scale fixed bed pyrolyzer. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, p. 447-453, Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.026>.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, v. 83, n. 11-12, p. 1469-1482, Aug. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>.

SILVA, E. A. B. da; ZABKOVA, M.; ARAÚJO, J. D.; CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; BELGACEM, M. N.; RODRIGUES, A. E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 9, p. 1276-1292, Setp. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.008>.

SMOLARSKI, N. **High-value opportunities for lignin: unlocking its potential**. 2012. Disponível em: <https://renewable-carbon.eu/news/high-value-opportunities-for-lignin-unlocking-its-potential/>. Acesso em: 25 fev. 2022.

SOUTO, F.; CALADO, V.; PEREIRA, N. Lignin-based carbon fiber: a current overview. **Materials Research Express**, v. 5, n. 7, 1 jul. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaba00>.

STATISTA. **Adipic acid market volume global 2018-2023**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1113587/global-market-size-adipic-acid/>. Acesso em: 25 fev. 2022a.

STATISTA. **Benzoic acid global market volume 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245227/benzoic-acid-market-volume-worldwide/>. Acesso em: 25 fev. 2022b.

STATISTA. **PTA global market volume 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245249/purified-terephthalic-acid-market-volume-worldwide/>. Acesso em: 3 fev. 2022c.

STATISTA. **Benzene global market volume 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245172/benzene-market-volume-worldwide/>. Acesso em: 3 fev. 2022d.

STATISTA. **TDI global demand 2022**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/750818/tdi-demand-worldwide/>. Acesso em: 25 fev. 2022e.

STATISTA. **SBR annual production capacity globally 2019-2024**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1063647/styrene-butadiene-rubber-production-capacity-globally/>. Acesso em: 25 fev. 2022f.

STATISTA. **Toluene global market volume 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245224/toluene-market-volume-worldwide/>. Acesso em: 25 fev. 2022g.

STATISTA. **Global xylene demand & capacity 2015-2022**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1246700/xylene-demand-capacity-forecast-worldwide/>. Acesso em: 25 fev. 2022h.

STATISTA. **Carbon fiber demand worldwide by market 2025**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/689198/worldwide-carbon-fiber-demand-by-market/>. Acesso em: 2 mar. 2022i.

STATISTA. **Phenol market volume worldwide 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/979265/global-phenol-market-volume/>. Acesso em: 3 fev. 2022j.

STATISTA. **Phenol market value worldwide 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1244237/global-market-value-phenol/>. Acesso em: 2 mar. 2022k.

STATISTA. **PTA market value worldwide 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1245249/purified-terephthalic-acid-market-volume-worldwide/>. Acesso em: 15 mar. 2022l.

STATISTA. **Benzene market value worldwide 2015-2026**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/1244176/global-market-value-benzene/>. Acesso em: 15 mar. 2022m.

STORA ENSO. **Lignin products**. Disponível em: <https://www.storaenso.com/en/products/lignin>. Acesso em: 20 jan. 2022.

STORA ENSO. **Stora Enso and Cordenka partner to develop bio-based carbon fiber materials**. 6 maio 2020. Disponível em: <https://www.storaenso.com/en/newsroom/press-releases/2020/5/stora-enso-and-cordenka-partner-to-develop-bio-based-carbon-fiber-materials>. Acesso em: 3 fev. 2022.

SUHAS; CARROTT, P. J. M.; RIBEIRO CARROTT, M. M. L. Lignin — from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2301-2312, Sept. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>.

SUMITOMO BAKELITE. **Lignin modified phenolic resin**. Disponível em: <https://www.sumibe.co.jp/english/product/hpp/phenolic/brake/spec/006.html>. Acesso em: 12 ago. 2021.

SUN, Z.; FRIDRICH, B.; SANTI, A. de; ELANGOVAN, S.; BARTA, K. Bright side of lignin depolymerization: toward new platform chemicals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 614-678, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00588>.

SUPANCHAIYAMAT, N.; JETSRISUPARB, K.; KNIJNENBURG, J. T.N.; TSANG, D. C.W.; HUNTA, A. J. Lignin materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities.

Bioresource Technology, v. 272, p. 570-581, Jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>.

SURUP, G. R.; TRUBETSKAYA, A.; TANGSTAD, M. Charcoal as an alternative reductant in ferroalloy production: a review. **Processes**, v. 8, n. 11, p. 1-41, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8111432>.

TANG, D.; HUANG, X.; TANG, W.; JIN, Y. Lignin-to-chemicals: application of catalytic hydrogenolysis of lignin to produce phenols and terephthalic acid via metal-based catalysts. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 190, p. 72-85, Nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.188>.

TEN, E.; LING, C.; WANG, Y.; SRIVASTAVA, A.; DEMPERE, L. A.; VERMERRIS, W. Lignin nanotubes as vehicles for gene delivery into human cells. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 1, p. 327-338, jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm401555p>.

TENG, N. Y.; DALLMEYER, I.; KADLA, J. F. Incorporation of multiwalled carbon nanotubes into electrospun softwood kraft lignin-based fibers. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 33, n. 4, p. 299-316, 2013a. DOI: <https://doi.org/10.1080/02773813.2013.795807>.

TENG, N. Y.; DALLMEYER, I.; KADLA, J. F. Effect of softwood Kraft lignin fractionation on the dispersion of multiwalled carbon nanotubes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 19, p. 6311-6317, 2013b. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie303261z>.

THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. **Global power generation market report 2021: opportunities and strategies, market forecast and trends**. 21 jul. 2021. Disponível em <https://blog.tbrc.info/2021/07/global-power-generation-market-report-2021-opportunities-and-strategies-market-forecast-and-trends/>. Acesso em: 20 abr. 2022.

THULLURI, C.; PINNAMANENI, S. R.; SHETTY, P. R.; ADDEPALLY, U. Synthesis of lignin-based nanomaterials/nanocomposites: recent trends and future perspectives. **Industrial Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 153-160, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1089/ind.2015.0022>.

TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K. **The kraft chemical recovery process**. 2008. 8 p. Tappi Kraft pulping short course. Disponível em: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2021.

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; LAPPAS, A. A.; STÖCKER, M. The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals. **Focus on Catalysts**, v. 2013, n. 11, p. 8, Nov. 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1351-4180\(13\)70431-8](https://doi.org/10.1016/S1351-4180(13)70431-8).

TRIBOT, A.; AMER, G.; ALIO, M. A.; BAYNAST, H. de; DELATTRE, C.; PONS, A.; MATHIAS, J.-D.; CALLOIS, J.-M.; VIAL, C.; MICHAUD, P.; DUSSAP, C.-G. Wood-lignin: supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, Mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.

UNIVERSITY OF WARWICK. **Novel enzymes for lignin degradation and production of renewable chemicals**. Disponível em: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry/research/bugg/bugggroup/research/lignin/>. Acesso em: 16 jul. 2021.

UPM.COM. **UPM biochemicals**. Disponível em: <https://www.upm.com/businesses/upm-biochemicals/>. Acesso em: 8 fev. 2022.

VALMET. **LignoBoost – lignin extraction**. Disponível em: <https://www.valmet.com/pulp/other-value-adding-processes/lignin-extraction/>. Acesso em: 28 jan. 2022.

- VAN DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S.-F.; RENDERS, T.; VAN DEN BOSSCHE, G.; VANGEEL, T.; SCHUTYSER, W.; SELS, B. F. Catalytic strategies towards lignin-derived chemicals. In: SERRANO, L.; LUQUE, R.; SELS, B. (ed.). **Lignin chemistry**. Springer, 2018. p. 129-168. (Topics in current chemistry). DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-00590-0_6.
- VARDON, D. R.; FRANDEN, M. A.; JOHNSON, C. W.; KARP, E. M.; GUARNIERI, M. T.; LINGER, J. G.; SALM, M. J.; STRATHMANN, T. J.; BECKHAM, G. T. Adipic acid production from lignin. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 617-628, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4EE03230F>.
- VIRGENS, I. O.; CASTRO, R. D. de; LOUREIRO, M. B.; FERNANDEZ, L. G. Revisão: *Jatropha curcas* L.: aspectos morfofisiológicos e químicos. **Brazilian Journal of Food Technology**, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.3016>.
- VITAL, M. H. F.; PINTO, M. A. C. Condições para a sustentabilidade da produção de carvão vegetal para fabricação de ferro-gusa no Brasil. **BNDDES Setorial**, v. 30, n. 5, p. 237-297, 2009.
- WALLMO, H.; WIMBY, M.; LARSSON, A. **Increase production in your recovery boiler with LignoBoost**. Tennessee: TAPPI Engineering, Pulping, Environmental Conference Memphis, 2009.
- WANG, S.; ZHOU, Z.; XIANG, H.; CHEN, W.; YIN, E.; ZHU, T. C. M. Reinforcement of lignin-based carbon fibers with functionalized carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 128, p. 116-122, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.03.018>.
- WELKER, C. M.; BALASUBRAMANIAN, V. K.; PETTI, C.; RAI, K. M.; DEBOLT, S.; MENDU, V. Engineering plant biomass lignin content and composition for biofuels and bioproducts. **Energies**, v. 8, n. 8, p. 7654-7676, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/en8087654>.
- WELLS, K. **Kraft lignin production at hinton pulp**: a division of West Fraser Mills Ltd. Pacwest, 27 May 2021. Disponível em: https://www.pacwestconference.ca/uploads/1/2/9/6/129681859/6_pacwest_may_2021_rev_1.pdf. Acesso em: 28 jan. 2022.
- WELLS, T.; KOSA, M.; RAGAUSKAS, A. J. Polymerization of Kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1463-1469, nov. 2013.
- WERTZ, J.-L.; DELEU, M.; COPPÉE, S.; RICHEL, A. **Hemicelluloses and lignin in biorefineries**. CRC Press, 2019. 330 p.
- WU, W.; DUTTA, T.; VARMAN, A. M.; EUDES, A.; MANALANSAN, B.; LOQUÉ, D.; SINGH, S. Lignin valorization: two hybrid biochemical routes for the conversion of polymeric lignin into value-added chemicals. **Scientific Reports**, v. 7, article number 8420, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07895-1>.
- WUHAN EAST CHINA CHEMICAL. **Products**. Disponível em: <http://en.ech.com.cn/>. Acesso em: 26 jan. 2022.
- XIANG, Z.; HAN, W.; DENG, J.; ZHU, W.; ZHANG, Y.; WANG, H. Photocatalytic conversion of lignin into chemicals and Fuels. **ChemSusChem**, v. 13, n. 17, p. 4199-4213, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.202000601>.
- XU, C.; FERDOSIAN, F. **Conversion of lignin into bio-based chemicals and materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9>.

YANG, C.; CHEN, H.; PENG, T.; LIANG, B.; ZHANG, Y.; ZHAO, W. Lignin valorization toward value-added chemicals and fuels via electrocatalysis: a perspective. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 11, p. 1831-1842, Nov. 2021. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63839-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63839-1).

YUAN, Z.; TYMCHYSHYN, M.; XU, C. Reductive depolymerization of kraft and organosolv lignin in supercritical acetone for chemicals and materials. **ChemCatChem**, v. 8, n. 11, p. 1968-1976, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201600187>.

WANG, Y.; DAI, L.; FAN, L.; SHAN, S.; LIU, Y.; RUAN, R. Review of microwave-assisted lignin conversion for renewable fuels and chemicals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.011>.

Apêndice:

Significado das Classificações Internacionais Apresentadas neste Trabalho.

CIP	Significado
A01N	Conservação de corpos de seres humanos ou animais ou plantas ou partes dos mesmos (preservação de alimentos ou produtos alimentícios); Biocidas, p. ex. desinfetantes, como pesticidas ou como herbicidas (preparações para fins medicinais, dentários ou toalete que matam ou previnem o crescimento ou proliferação de organismos indesejados); repelentes ou atrativos de pestes; reguladores do crescimento de plantas (misturas de pesticidas com fertilizantes)
A01N 43/56	Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{matrix} C \\ C \end{matrix} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH ₂ A01N 33/00-A01N 41/12; contendo ácidos ciclopropano carboxílicos ou derivados dos mesmos, p. ex. éteres tendo anéis heterocíclicos, A01N 53/00); 1,2-Diazóis; 1,2-Diazóis-hidrogenados
A01N 47/36	Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos orgânicos com um átomo de carbono não sendo membro de um anel e não tendo ligação a um átomo de carbono ou hidrogênio, p. ex. derivados do ácido carbônico (tetrahaletos de carbono A01N 29/02); contendo o grupo $\text{N} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{N}$ rlinkt diretamente ligado a pelo menos um anel heterocíclico; Tioanálogos dos mesmos

CIP	Significado
A01N 43/54	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH₂ A01N 33/00-A01N 41/12; contendo ácidos ciclopropano carboxílicos ou derivados dos mesmos, p. ex. éteres tendo anéis heterocíclicos, A01N 53/00); 1,3-Diazinas; 1,3-Diazinas-hidrogenadas</p>
A01N 51/00	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos orgânicos tendo as sequências de átomos O—N—S, X—O—S, N—N—S, O—N—N ou O—halogênio, independentemente do número de ligações que cada átomo tenha e com nenhum átomo dessas sequências fazendo parte de um anel heterocíclico</p>
A01N 43/653	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH₂ A01N 33/00-A01N 41/12; 1,2,4-Triazóis; 1,2,4-Triazóis hidrogenados</p>

CIP	Significado
A01N 043/40	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH₂ A01N 33/00-A01N 41/12; anéis de seis membros</p>
A01N 43/16	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH₂ A01N 33/00-A01N 41/12; com oxigênio como o heteroátomo do anel</p>
A01N 025/14	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas, caracterizados por suas formas ou por seus ingredientes inativos ou por seus métodos de aplicação (papéis fungicidas, bactericidas, inseticidas, desinfetantes ou antissépticos D21H); Substâncias para reduzir o efeito nocivo dos ingredientes ativos para outros organismos que não sejam pestes; molháveis.</p>

CIP	Significado
A01N 043/90	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas contendo compostos heterocíclicos (contendo anidridos cíclicos, imidas cíclicas A01N 37/00; contendo compostos da fórmula $X_m \equiv C_n - N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$, contendo apenas um anel heterocíclico, no qual $m \geq 1$ e $n \geq 0$ e $-N \left\langle \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \right\rangle$ é insubstituída ou alquil-substituída pirrolidina, piperidina, morfolina, tiomorfolina, piperazina ou uma polimetilenoimina, com quatro ou mais grupos CH₂ A01N 33/00-A01N 41/12; tendo dois ou mais heteroanéis relevantes, condensados entre si ou com um sistema de anéis carbocíclicos comum.</p>
A01N 025/04	<p>Biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas, caracterizados por suas formas ou por seus ingredientes inativos ou por seus métodos de aplicação (papéis fungicidas, bactericidas, inseticidas, desinfetantes ou antissépticos D21H); Substâncias para reduzir o efeito nocivo dos ingredientes ativos para outros organismos que não sejam pestes; Dispersões ou géis (espumas A01N 25/16).</p>
A01P	<p>Atividade de compostos químicos ou preparações biocidas, repelentes ou atrativos de pestes ou reguladores do crescimento de plantas.</p>
C04B	<p>Cal; magnésia; escória; cimentos; suas composições, p. ex. argamassa, concreto ou materiais de construções similares; pedra artificial; cerâmica (vidro-cerâmica desvitrificado); REFRAATÓRIOS (ligas baseadas em metais refratários); tratamento da pedra natural.</p>

CIP	Significado
C04B 28/14	Composições de argamassas, concreto, pedra artificial ou similares, contendo ligantes inorgânicos ou produtos de reação de um ligante inorgânico e um ligante orgânico, p. ex. cimentos de policarboxilatos; contendo cimentos de sulfato de cálcio.
C04B 026/26	Composições de argamassa, concreto ou pedra artificial, contendo somente ligantes orgânicos; Materiais betuminosos, p. ex. alcatrão, piche.
C04B 103/30	Função ou propriedade dos ingredientes ativos; Redutores de água, plastificantes, arrastadores de ar.
C04B 024/26	Uso de materiais orgânicos como ingredientes ativos para argamassas, concreto, pedra artificial ou similar p. ex. plastificantes; obtidos por reações envolvendo somente ligações insaturadas carbono-carbono.
C04B 28/02	Composições de argamassas, concreto, pedra artificial ou similares, contendo ligantes inorgânicos ou produtos de reação de um ligante inorgânico e um ligante orgânico, p. ex. cimentos de policarboxilatos; contendo cimentos de sulfato de cálcio; contendo cimentos hidráulicos outros que não de sulfato de cálcio

CIP	Significado
C04B 035/66	<p>Produtos moldados de cerâmica caracterizados por sua composição; Composições de cerâmica (contendo metal livre ligado a carbetos, diamantes, óxidos, boretos, nitretos, silicetos, p. ex. cermetos ou outros compostos metálicos, p. ex. oxinitretos ou sulfetos, outros que não agentes reforçantes macroscópicos C22C); Processamento de pós de compostos inorgânicos, preparatório para manufatura de produtos cerâmicos; Argamassas refratárias ou materiais para enchimento inclusive os que contêm ou não argila.</p> <p>Nota(s):</p> <p>Qualquer ingrediente de uma composição de argamassa refratária contendo um cimento hidráulico, p. ex. cimento aluminoso, classificado no grupo C04B 35/66, que represente informação de interesse para busca, pode também ser classificado no último local apropriado nos grupos C04B 7/00-C04B 24/00. Este pode, p. ex. ser o caso dele ser considerado de interesse para possibilitar a busca por composições usando uma combinação de símbolos de classificação. Tal classificação, não obrigatória, deve ser dada como “informação adicional”. p. ex. uma tal classificação adicional no grupo C04B 24/00 pode ser dada para um retardador orgânico adicionado à composição de argamassa.</p>
C04B 24/38	<p>Uso de materiais orgânicos como ingredientes ativos para argamassas, concreto, pedra artificial ou similar p. ex. plastificantes; Polissacarídeos ou seus derivados</p>

CIP	Significado
C04B 24/18	Uso de materiais orgânicos como ingredientes ativos para argamassas, concreto, pedra artificial ou similar p. ex. plastificantes; Ácido lignino sulfônico ou seus derivados, p. ex. lixívia de sulfito
C04B 28/04	Composições de argamassas, concreto, pedra artificial ou similares, contendo ligantes inorgânicos ou produtos de reação de um ligante inorgânico e um ligante orgânico, p. ex. cimentos de policarboxilatos; Cimentos Portland
C04B 28/00	Composições de argamassas, concreto, pedra artificial ou similares, contendo ligantes inorgânicos ou produtos de reação de um ligante inorgânico e um ligante orgânico, p. ex. cimentos de policarboxilatos
C05G	Misturas de fertilizantes pertencendo individualmente a diversas subclasses da classe c05; misturas de um ou mais fertilizantes com aditivos que não possuem atividade especificamente fertilizante (fertilizantes orgânicos aos quais foram adicionadas culturas bacterianas, micélios ou similares; fertilizantes orgânicos contendo vitaminas ou hormônios vegetais); fertilizantes caracterizados por sua forma.
C08H	Derivados de compostos macromoleculares naturais (polissacarídeos; borracha natural; resinas naturais ou seus derivados; manipulação de piche, asfalto, betume).
C08K	Uso de substâncias inorgânicas ou orgânicas não-macromoleculares como ingredientes de composições (tintas para pinturas, tintas de escrever, vernizes, corantes, produtos para polir, adesivos).

CIP	Significado
CO8L	Composições de compostos macromoleculares: Composições baseadas em monômeros polimerizáveis, filamentos ou fibras artificiais, composições para o tratamento de têxteis.
CO8L 091/00	Composições de compostos macromoleculares (composições baseadas em monômeros polimerizáveis C08F, C08G; filamentos ou fibras artificiais D01F; composições para o tratamento de têxteis D06)
CO8L 063/00	Composições de óleos, gorduras ou ceras; Composições de seus derivados
CO8L 027/06	Composições de resinas epóxi; Composições de derivados de resinas epóxi
CO8L 023/12	Composições de homopolímeros ou copolímeros de compostos tendo um ou mais radicais alifáticos insaturados, tendo cada qual apenas uma ligação dupla carbono-carbono, e sendo pelo menos um terminado por um halogênio; Composições de derivados desses polímeros; Homopolímeros ou copolímeros de cloreto de vinila
CO8L 067/04	Composições de homopolímeros ou copolímeros de hidrocarboneto alifáticos insaturados tendo apenas uma ligação dupla carbono-carbono; Composições de derivados desses polímeros; Polipropileno
CO8L 001/02	Composições de poliésteres obtidos por reações formando uma ligação éster-carboxílica na cadeia principal (de poliéster amidas C08L 77/12; de poliéster imidas C08L 79/08); Composições de derivados desses polímeros; Poliésteres derivados de ácidos hidroxicarboxílicos, p. ex. lactonas (C08L 67/06 tem prioridade)
CO8L 095/00	Composições de celulose, celulose modificada ou derivada da celulose; Celulose; Celulose modificada

CIP	Significado
CO8L 023/06	Composições de matérias betuminosas, p. ex. asfalto, alcatrão ou piche
CO8L 097/02	Composições de homopolímeros ou copolímeros de hidrocarboneto alifáticos insaturados tendo apenas uma ligação dupla carbono-carbono; Composições de derivados desses polímeros; Polieteno
CO8L 097/00	Composições de matérias contendo lignina; material lignocelulósico, p. ex. madeira, palha ou bagaço
C12N	Microrganismos ou enzimas; suas composições; propagação, conservação, ou manutenção de microrganismos; engenharia genética ou de mutações; meios de cultura (meios de ensaio microbiológico).
C12P	Processos de fermentação ou processos que utilizem enzimas para sintetizar uma composição ou composto químico desejado ou para separar isômeros ópticos de uma mistura racêmica.
D21C	Produção da celulose por eliminação de substâncias não celulósicas de materiais contendo celulose; regeneração de licores de polpa; aparelhos para esse fim.

Embrapa

Agroenergia

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



CGPE 017728