



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 1014400-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 15/02/2010**

**(45) Data de Concessão: 24/04/2019**

**(54) Título:** DERIVADO DE LIGNINA E COMPOSIÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C07G 1/00; C08H 8/00; C08L 97/00; C08K 11/00; C09K 15/34.

**(52) CPC:** C07G 1/00; C08H 8/00; C08L 97/00; C08K 11/00; C09K 15/34.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/08/2009 US 61/233,345; 28/05/2009 US 61/182,044.

**(73) Titular(es):** FIBRIA INNOVATIONS INC..

**(72) Inventor(es):** MIKHAIL YUREVICH BALAKSHIN; ALEX BERLIN; HUMBERT THOMAS DELLICOLLI; CHADRICK ADAM NATHANIEL JORDAN GRUNERT; VERA MAXIMENKO GUTMAN; DARWIN ORTIZ; EDWARD KENDALL PYE.

**(86) Pedido PCT:** PCT CA2010000205 de 15/02/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/135804 de 02/12/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 28/11/2011

**(57) Resumo:** DERIVADO DE LIGNINA E COMPOSIÇÃO A presente invenção refere-se a derivados de lignina nativa que têm um teor de hidroxila alifática de 2,35 mmols/g ou menos. Surpreendentemente, descobriu-se que uma atividade antioxidante consistente e previsível pode ser obtida selecionando derivados de lignina nativa que têm um certo teor de hidroxila alifática.

**DERIVADO DE LIGNINA E COMPOSIÇÃO****CAMPO**

[0001] Esta invenção refere-se a derivados de lignina nativa recuperados a partir de matérias-primas lignocelulósicas, e suas aplicações industriais. Mais particularmente, esta invenção refere-se a derivados de lignina nativa que têm certas propriedades químicas, bem como seus usos, processos, métodos e composições.

**ANTECEDENTES**

[0002] A lignina nativa é uma macromolécula orgânica reticulada complexa, amorfa e de ocorrência natural, que compreende um componente integral de todas as biomassas vegetais. A estrutura química da lignina é irregular no sentido que diferentes unidades estruturais (por exemplo, unidades de fenilpropano) não estão ligadas entre si em qualquer ordem sistemática. Sabe-se que a lignina nativa compreende pluralidades de dois monômeros monolignol que são metoxilados até vários graus (álcool trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico) e um terceiro monolignol não metoxilado (álcool trans-p-cumarílico). Várias combinações destes monolignóis compreendem três blocos edificadores de estruturas fenilpropanoides, isto é, guaiacil-monolignol, siringil-monolignol e p-hidróxi-fenil-monolignol, respectivamente, que são polimerizadas por intermédio de ligações específicas para formar a macromolécula de lignina nativa.

[0003] A extração de lignina nativa a partir de biomassa lignocelulósica durante a polpação resulta genericamente na fragmentação da lignina em inúmeras misturas de compostos irregulares. Além disso, os fragmentos de lignina podem reagir com

quaisquer produtos químicos empregados no processo de polpação. Conseqüentemente, as frações de lignina geradas podem ser referidas como derivados de lignina e/ou ligninas técnicas. Como é difícil elucidar e caracterizar essa mistura complexa de moléculas, os derivados de lignina são usualmente descritos em termos do material vegetal lignocelulósico usado, e os métodos pelos quais eles são gerados e recuperados a partir do material vegetal lignocelulósico, isto é, ligninas de madeira dura, ligninas de madeira mole, e ligninas de fibras de plantas anuais.

[0004] As ligninas nativas são parcialmente despolimerizadas durante os processos de polpação em fragmentos de lignina que se dissolvem nos licores de polpação, e subseqüentemente separados das polpas celulósicas. Os licores pós-polpação que contêm lignina e fragmentos de polissacarídeos, e outros extrativos, são comumente referidos como "licores negros" ou "licores gastos", dependendo do processo de polpação. Tais licores são genericamente considerados um subproduto, e é comum a prática de queimá-los para recuperar algum valor energético além de recuperar os produtos químicos do cozimento. Entretanto, é possível também precipitar e/ou recuperar derivados de lignina a partir destes licores. Cada tipo de processo de polpação usado para separar polpas celulósicas de outros componentes lignocelulósicos produz derivados de lignina que são muito diferentes em suas propriedades físico-químicas, bioquímicas e estruturais.

[0005] Dado que os derivados de lignina estão disponíveis a partir de fontes renováveis de biomassa, há um interesse em usar estes derivados em certas aplicações industriais. Por

exemplo, os derivados de lignina obtidos por intermédio de extração com solventes orgânicos, tal como o processo Alcell® (Alcell é uma marca registrada da Lignol Innovations Ltd., Burnaby, BC, CA), foram usados em produtos de borracha, adesivos, resinas, plásticos, cimento asfáltico, resinas de fundição, produtos agrícolas, produtos para campos de petróleo e como matérias-primas para a produção de produtos de química fina. Entretanto, a aplicação industrial em larga escala dos derivados de lignina extraídos, particularmente aqueles isolados em processos de polpação tradicionais empregados na fabricação de polpa para produção de papel, tem sido limitada devido, por exemplo, à inconsistência de suas propriedades químicas e funcionais. Esta inconsistência pode, por exemplo, se dever a mudanças nos fornecimentos de matérias-primas e a condições específicos da extração/geração/recuperação. Estes problemas são mais complicados pela complexidade das estruturas moleculares dos derivados de lignina produzidos pelos vários métodos de extração e a dificuldade em realizar análises rotineiras da conformidade e integridade estrutural dos derivados de lignina recuperados. Por exemplo, os derivados de lignina têm reconhecidamente propriedades antioxidantes (por exemplo, Catignani G.L., Carter M.E., "Antioxidant Properties of Lignin", *Journal of Food Science*, 47(5):1745 (1982); Pan X. et al. *J. Agric. Food Chem.*, 54(16):5806-5813 (2006)), mas, até hoje, estas propriedades têm sido altamente variáveis, tornando a aplicação industrial de derivados de lignina como um antioxidante problemática.

[0006] Os termoplásticos e termorrígidos são usados extensivamente para uma ampla série de propósitos. Os exemplos de

termoplásticos incluem classes de poliésteres, policarbonatos, polilactatos, polivinílicos, poliestirenos, poliamidas, poliacetatos, poliacrilatos, polipropileno e similares. As poliolefinas tais como polietileno e polipropileno representam um grande mercado, importando em mais do que 100 milhões de toneladas métricas anualmente. Durante a fabricação, processamento e uso, as propriedades físicas e químicas de certos termoplásticos podem ser afetadas adversamente por vários fatores tais como exposição ao calor, radiação UV, luz, oxigênio, tensão mecânica ou a presença de impurezas. Claramente, é vantajoso mitigar ou evitar estes problemas. Além disso, o aumento na reciclagem do material levou a uma necessidade aumentada para enfrentar estes problemas.

[0007] A degradação causada pelos radicais livres, exposição à radiação UV, calor, luz, e poluentes ambientais são causas frequentes dos efeitos adversos. Um estabilizador tal como um antioxidante, antiozonizador, ou bloqueador de UV, é frequentemente incluído em resinas termoplásticas com o propósito de auxiliar no processo de produção e prolongar a vida útil do produto. Os exemplos comuns de estabilizadores e antioxidantes incluem tipos amínicos, tipos fenólicos, alcanos-fenóis, fosfitos e similares. Estes aditivos têm frequentemente problemas ambientais, econômicos, de saúde, segurança, e descarte indesejáveis ou mesmo inaceitáveis, associados ao seu uso. Além disso, certos destes estabilizadores/antioxidantes podem reduzir a biodegradabilidade do produto.

[0008] Sugeriu-se que a lignina pode proporcionar um antioxidante natural, polimérico apropriado que tem uma toxicidade, eficácia e perfil ambiental aceitável. Vide, por exemplo, A.

Gregorova et al., "Radical scavenging capacity of lignin and its effect on processing stabilization of virgin and recycled polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* 106-3:1626-1631 (2007); C. Pouteau et al. "Antioxidant Properties of Lignin in Polypropylene", *Polymer Degradation and Stability* 81:9-18 (2003). Apesar das vantagens da lignina, por uma série de razões, ela não foi adotada para uso disseminado como um antioxidante. Por exemplo, frequentemente é problemático produzir ligninas que se comportam consistentemente em termos de atividade antioxidante. Além disso, o processamento da lignina pode introduzir substâncias que são incompatíveis para uso com produtos químicos tais como poliolefinas. Adicionalmente, o custo para produzir e/ou purificar a lignina pode torná-la não econômica para certos usos.

#### **SUMÁRIO**

[0009] A presente invenção fornece derivados de lignina nativa que têm um certo teor de hidroxila alifática. Surpreendentemente, descobriu-se que uma atividade antioxidante consistente e previsível pode ser conseguida selecionando derivados de lignina nativa que têm certos teores de hidroxila alifática.

[0010] Como aqui utilizado, o termo "lignina nativa" refere-se à lignina no seu estado natural, em material vegetal.

[0011] Como aqui utilizados, os termos "derivados de lignina" e "derivados de lignina nativa" referem-se ao material de lignina extraído de biomassa lignocelulósica. Usualmente, tal material será uma mistura de compostos químicos gerados durante o processo de extração.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

[0012] A figura 1 ilustra o espectro de HSQC de derivados de lignina acetilados de madeira dura (as setas indicam os sinais correspondentes aos grupos etoxila).

[0013] A figura 2 ilustra o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN quantitativo de derivados de lignina não acetilados de madeira dura.

[0014] A figura 3 o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN quantitativo de derivados de lignina acetilados de madeira dura.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

[0015] A presente invenção fornece derivados de lignina nativa que têm certos teores de hidroxila alifática. Os derivados de lignina que têm teores mais baixos de hidroxila alifática demonstraram pontuar mais alto no índice de Sequestro de Radicais (RSI), uma medida de atividade antioxidante. Assim sendo, selecionando derivados de lignina nativa que têm um teor mais baixo de hidroxila alifática resulta em um produto que tem uma atividade antioxidante mais alta e mais previsível. Descobriu-se que os derivados de lignina nativa que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmols/g ou menos resultam em um bom nível de atividade antioxidante. Por exemplo, cerca de 2,25 mmols/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0016] O Índice de Sequestro de Radicais (RSI) é uma medida da capacidade sequestrante de radicais. O ensaio usa 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH), um radical livre estável que absorve luz intensamente a 515 nm, para medir um índice de sequestro de radicais (RSI) do composto (RSI). Em sua forma de radical, DPPH• absorve intensamente a 515 nm e tem uma cor púrpura carregada. Como DPPH cede seu elétron livre para sequestradores de radicais, ele perde sua cor púrpura, e sua ab-

sorbância se desloca para 520 nm. Quanto maior a queda na absorbância de DPPH a 515 nm depois que um composto em teste foi adicionado à solução de DPPH, mais alto o RSI livre do composto e também sua atividade antioxidante. Na presente invenção, a vitamina E (Vit. E) e hidróxi-tolueno butilado (BHT) são usados como controles positivos. As amostras dos derivados de lignina (1,0 - 2,0 mg), amostras do controle com vitamina E (1,0-2,0 mg), e as amostras do controle com BHT (6,0 - 8,0 mg) são preparadas para o teste sendo colocadas dentro de tubos de microcentrífuga, após o que cada uma foi diluída com 1,0 mL de solução aquosa a 90% (v/v) de dioxano, turbilhonada, transferida para novos tubos de microcentrífuga e diluídas ainda mais 50/50 com solução aquosa a 90% de dioxano, para dar concentrações de insumo de 0,5-1,0 mg/mL para amostras e vitamina E e 3,0-4,0 mg/mL para BHT. Uma solução de radical livre estável de DPPH indicadora (púrpura) foi preparada dissolvendo 3,78 mg de DPPH em 100 mL de dioxano a 90% (95,9 µM). As amostras e os padrões são diluídos serialmente para preencher colunas de uma placa de quartzo com 96 poços (8 diluições). Os testes são realizados colocando frações das soluções de insumo das amostras dentro de duas fileiras dos poços em uma placa com 96 poços. A primeira fileira serviu como fila de referência enquanto que a segunda fileira recebeu frações de DPPH. 165 µL de dioxano a 90% foram adicionados a cada poço e misturados. Frações das amostras misturadas em cada fileira são transferidas para a fileira adjacente que é diluída adicionalmente com 165 µL de dioxano a 90% em cada poço. A misturação, transferência e diluição são repetidas até que a última fileira de poços seja preparada. O mesmo volume de frações é removido da última fi-

leira. A placa com 96 poços também contém uma fileira de poços que receberam apenas dioxano a 90%. Na etapa final do procedimento de preparação, 165 µL da solução de DPPH são adicionados tão rapidamente quanto possível às colunas de controle e analítica, usando uma pipeta automática com 8 canais e um reservatório para reagentes Eppendorf®. Tão logo todos reagentes tenham sido adicionados, a placa é colocada em um espectrofotômetro para leitura de placas (Spectra Max Plus, Molecular Devices, Sunnyvale, CA, EUA), e as medições da absorvância são conduzidas. O programa para o espectrofotômetro (*software* SOFTmax) consiste em uma sequência cronometrada de 16 min e uma leitura da placa inteira a 515 nm. O RSI é definido como o inverso da concentração que produz 50% de inibição na absorvância de DPPH a 515 nm. Os resultados são então "normalizados" dividindo o RSI da amostra pelo valor do RSI para o controle com BHT. O RSI normalizado é representado pelo acrônimo "NRSI".

[0017] A presente invenção fornece derivados de lignina nativa recuperados durante ou depois da polpação de matérias-primas lignocelulósicas. A polpa pode ser de qualquer matéria-prima lignocelulósica apropriada, incluindo madeiras duras, madeiras moles, fibras de plantas anuais, e combinações delas.

[0018] As matérias-primas de madeiras duras incluem Acácia; Azálea; *Synsepalum duloificum*; Albízia (canela-de-frango); Amieiro (por exemplo, *Alnus glutinosa*, *Alnus rubra*); Macieira; Árbuto; Freixo (por exemplo *F. nigra*, *F. quadrangulata*, *F. excelsior*, *F. pennsylvanica lanceolata*, *F. latifolia*, *F. profunda*, *F. americana*); Choupo-tremedor (por exemplo *P. grandidentata*, *P. tremula*, *P. tremuloides*); Cedro-vermelho-da-austrália

(*Toona ciliata*); Ayna (*Distemonanthus benthamianus*); Pau-de-balsa (*Ochroma pyramidale*); Tília-americana (por exemplo *T. americana*, *T. heterophylla*); Faia (por exemplo *F. sylvatica*, *F. grandifolia*); Birch; (por exemplo *Betula populifolia*, *B. nigra*, *B. papyrifera*, *B. lenta*, *B. alleghaniensis*/*B. lutea*, *B. pendula*, *B. pubescens*); Castanheiro; Ébano; Bocote; Bordo; Buxo; Pau-brasil; Bubinga; Castanheiro-da-índia (por exemplo *Aesculus hippocastanum*, *Aesculus glabra*, *Aesculus flava*/*Aesculus octandra*); Nogueira-branca; Catalpa; Cerejeira (por exemplo *PCorridaus serotina*, *PCorridaus pennsylvanica*, *PCorridaus avium*); Andiroba; Castanheiro-vermelho; *Ceratopeltum apetalum* (Coachwood); Cocobolo; Sobreiro; Choupo-do-canadá (por exemplo *Populus balsamifera*, *Populus deltoides*, *Populus sargentii*, *Populus heterophylla*); Magnólia; Corniso (por exemplo *Cornus florida*, *Cornus nuttallii*); Ébano (por exemplo *Diospyros kurzii*, *Diospyros melanida*, *Diospyros crassiflora*); Olmeiro (por exemplo *Ulmus americana*, *Ulmus procera*, *Ulmus thomasi*, *Ulmus rubra*, *Ulmus glabra*); Eucalipto; Beberu; Passiflora; Tupelo (por exemplo *Nyssa sylvatica*, *Eucalyptus globulus*, *Liquidambar styraciflua*, *Nyssa aquatica*); Nogueira-pecã (por exemplo *Carya alba*, *Carya glabra*, *Carya ovata*, *Carya laciniosa*); Cárpino; Pau-ferro; Ipê; Iroko; Casuarina (por exemplo *Bangkirai*, *Carpinus caroliniana*, *Casuarina equisetifolia*, *Choricbangarpia subargentea*, *Copaifera* spp., *Eusideroxylon zwageri*, *Guajacum officinale*, *Guajacum sanctum*, *Hopea odorata*, Ipe, *Krugiodendron ferreum*, *Lyonothamnus lyonii* (*L. floribundus*), *Mesua ferrea*, *Olea* spp., *Olneya tesota*, *Ostrya virginiana*, *Parrotia persica*, *Tabebuia serratifolia*); Jacarandá; Jatobá; Sicômero; Loureiro; Terminália; *Lignum vitae*; Alfarrobeira

(por exemplo *Robinia pseudacacia*, *Gleditsia triacanthos*); Mogno; Bordo (por exemplo *Acer saccharum*, *Acer nigrum*, *Acer negundo*, *Acer rubrum*, *Acer saccharinum*, *Acer pseudoplatanus*); Meranti; Mpingo; Carvalho (por exemplo *Quercus macrocarpa*, *Quercus alba*, *Quercus stellata*, *Quercus bicolor*, *Quercus virginiana*, *Quercus michauxii*, *Quercus prinus*, *Quercus muhlenbergii*, *Quercus chrysolepis*, *Quercus lyrata*, *Quercus robur*, *Quercus petraea*, *Quercus rubra*, *Quercus velutina*, *Quercus laurifolia*, *Quercus falcata*, *Quercus nigra*, *Quercus phellos*, *Quercus texana*); Obeche; Okoumé; Murta-do-oregon; Loureiro da Baía da Califórnia; Pereira; Choupo (por exemplo *P. balsamifera*, *P. nigra*, Choupo Híbrido (*Populus × canadensis*)); Ramin; Cedro-vermelho; Pau-rosa; Sal; Sândalo; Sassafrás; Pau-cetim da Índia; Carvalho Sedoso; Acácia-prateada; Raiz de serpente; Azeiteira; Cedro-espanhol; Plátano-americano; Teca; Nogueira (por exemplo *Juglans nigra*, *Juglans regia*); Salgueiro (por exemplo *Salix nigra*, *Salix alba*); Tulipeiro (*Liriodendron tulipifera*); Bambu; Palmeira; e suas combinações/híbridos.

[0019] Por exemplo, as matérias-primas de madeiras duras para a presente invenção podem ser selecionadas entre Acácia, Choupo-tremedor, Faia, Eucalipto, Bordo, Bétula, Sapota, Carvalho, Álamo, e suas combinações/híbridos. As matérias-primas de madeiras duras para a presente invenção podem ser selecionadas entre *Populus* spp. (por exemplo, *Populus tremuloides*), *Eucalyptus* spp. (por exemplo *Eucalyptus globulus*), *Acacia* spp. (por exemplo *Acacia dealbata*), e suas combinações/híbridos.

[0020] Descobriu-se que os derivados de lignina nativa originada de matérias-primas de madeira dura, que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmols/g ou menos, têm um

bom nível de atividade antioxidante. Por exemplo, cerca de 2,25 mmols/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0021] Na presente invenção, o termo "teor de hidroxila alifática" refere-se à quantidade de grupos hidroxila alifáticos nos derivados de lignina, e é a soma aritmética da quantidade de grupos hidroxila primários e secundários ( $OH_{al} = OH_{pr} + OH_{sec}$ ). O teor de hidroxila alifática pode ser medido espectroscopia de RMN quantitativa  $^{13}C$  de alta resolução de derivados de lignina acetilados e não acetilados, usando, por exemplo, 1,3,5-trioxano e tetrametil-silano (TMS) como referência interna. Para a análise dos dados, foi usado a rotina "BASEOPT" (DIGMOD ajustada para baseopt) no pacote de software TopSpin 2,1,4, para prever o primeiro ponto de dados FID de volta para o ponto mediano do pulso  $^{13}C$  r.f. nos dados filtrados digitalmente. Para o registro dos espectros de RMN, foi usado um espectrômetro digital Bruker AVANCE II Corridaning TopSpin 2,1, O espectrômetro usou um magneto Bruker 54 mm bore Ultra-shield operando a 14.1 Tesla (600,13 MHz para  $^1H$ , 150,90 MHz para  $^{13}C$ ). O espectrômetro foi acoplado com Bruker QNP cryoprobe (amostras para RMN de 5 mm,  $^{13}C$  observação direta na serpentina internal,  $^1H$  serpentina externa) que tinha ambas células resfriadas por gás hélio até 20K e todos pré-amplificadores resfriados até 77K para sensibilidade máxima. A temperatura das amostras foi mantida em 300 K  $\pm$  0,1 K usando uma unidade de temperatura Bruker BVT 3000 e um resfriador Bruker BCU05 com cerca de 95% de gás nitrogênio escoando sobre o tubo de amostra em uma vazão de 800 L/h.

[0022] Os derivados de lignina nesta invenção podem ter, por

exemplo, um teor de hidroxila alifática de 0,001 mmol/g ou mais; 0,1 mmol/g ou mais; 0,2 mmol/g ou mais; 0,4 mmol/g ou mais; 0,5 mmol/g ou mais.

[0023] A quantificação de grupos etoxila foi realizada similarmente à quantificação de hidroxilas alifáticas por espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C de alta resolução. A identificação de grupos etoxila foi confirmada por espectroscopia 2D RMN HSQC. Os espectros da RMN 2D foram registrados por um espectrômetro com imã de furo padrão Bruker 700 MHz UltraShield Plus equipado com uma sonda de gradiente sensível TCI de 5 mm resfriada de forma criogênica com geometria inversa. Os parâmetros de obtenção foram os seguintes: programa de pulsos padrão Bruker hsqcetgp, temperatura de 298 K, um pulso de 90°, retardo de pulsos 1,1 s (d1), e tempo de obtenção de 60 ms.

[0024] Os derivados de lignina nativa de acordo com a presente invenção, originados de matérias-primas de madeiras duras tendem a ter um NRSI de 30 ou maior, 40 ou maior, 50 ou maior, 60 ou maior, 70 ou maior, 80 ou maior, 90 ou maior, 100 ou maior, 110 ou maior, 120 ou maior.

[0025] As matérias-primas de madeiras moles incluem Araucária (por exemplo, *A. cunninghamii*, *A. angustifolia*, *A. araucana*); Cedro de fibra mole (por exemplo *Juniperus virginiana*, *Thuja plicata*, *Thuja occidentalis*, *Chamaecyparis thyoides* *Callitropsis nootkatensis*); Cipreste (por exemplo *Chamaecyparis*, *Cupressus Taxodium*, *Cupressus arizonica*, *Taxodium distichum*, *Chamaecyparis obtusa*, *Chamaecyparis lawsoniana*, *Cupressus sempervirens*); Abeto de Douglas das Montanhas Rochosas; Teixo-europeu; Abeto (por exemplo *Abies balsamea*, *Abies alba*, *Abies procera*, *Abies amabilis*); Cicutu (por exemplo *Tsuga canadensis*).

sis, *Tsuga mertensiana*, *Tsuga heterophylla*); Kauri; Dâmara; Lariço (por exemplo *Larix decidua*, *Larix kaempferi*, *Larix laricina*, *Larix occidentalis*); Pinho (por exemplo *Pinus nigra*, *Pinus banksiana*, *Pinus contorta*, *Pinus radiata*, *Pinus ponderosa*, *Pinus resinosa*, *Pinus sylvestris*, *Pinus strobus*, *Pinus monticola*, *Pinus lambertiana*, *Pinus taeda*, *Pinus palustris*, *Pinus rigida*, *Pinus echinata*); Sequoia; Rimu; Abeto-vermelho (por exemplo *Picea abies*, *Picea mariana*, *Picea rubens*, *Picea sitchensis*, *Picea glauca*); Cedro-japonês (Sugi); e combinações/híbridos dos mesmos.

[0026] Por exemplo, as matérias-primas de madeiras moles que podem ser usadas nesta invenção incluem, cedro; abeto; pinho; abeto-vermelho; e suas combinações. As matérias-primas de madeiras moles para a presente invenção podem ser selecionadas entre pinheiro-amarelo (*Pinus taeda*), pinheiro radiata, pinheiro-amarelo, abeto (por exemplo, branco, interior, preto), abeto de Douglas, *Pinus silvestris*, *Picea abies*, e suas combinações/híbridos. As matérias-primas de madeiras moles para a presente invenção podem ser selecionadas entre pinheiro (por exemplo, *Pinus radiata*, *Pinus taeda*); abeto; e suas combinações/híbridos.

[0027] Descobriu-se que os derivados de lignina nativa originadas de matérias-primas de madeiras moles, que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmols/g ou menos, têm um bom nível de atividade antioxidante. Por exemplo, cerca de 2,25 mmols/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0028] Os derivados de lignina nativa de acordo com a presente invenção, originados de matérias-primas de madeiras moles

tendem a ter um NRSI de 15 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior, 40 ou maior, 45 ou maior, 50 ou maior, 55 ou maior, 60 ou maior.

[0029] As matérias-primas de fibras de plantas anuais incluem biomassa derivada de plantas anuais, plantas que completam seu crescimento em uma estação de crescimento, e portanto, devem ser plantadas anualmente. Os exemplos de fibras de plantas anuais incluem: linho, palha de cereais (trigo, cevada, aveia), bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, forragem de milho, sabugos de milho, cânhamo, polpa de frutos, esparto, capim-vermelho (*switchgrass*), e suas combinações/híbridos. Resíduos industriais tais como sabugos de milho, cascas de frutos, sementes, etc., também podem ser considerados fibras de plantas anuais, pois eles são comumente derivados de biomassa de fibras de plantas anuais, tais como culturas e frutos comestíveis. Por exemplo, a matéria-prima de fibra de planta anual pode ser selecionada entre palha de trigo, forragem de milho, sabugos de milho, bagaço de cana-de-açúcar, e suas combinações/híbridos.

[0030] Os derivados de lignina nativa de acordo com a presente invenção, originados de matérias-primas de fibras de plantas anuais, tendem a ter um NRSI de 15 ou maior, 20 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior, 40 ou maior, 45 ou maior, 50 ou maior.

[0031] Em uma modalidade da presente invenção, os derivados de lignina nativa originados de matérias-primas de fibras de plantas anuais têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 3,75 mmol/g ou menos; 3,5 mmol/g ou menos; 3,25 mmol/g ou menos; 3 mmol/g ou menos; 2,75 mmol/g ou menos; 2,5 mmol/g ou

menos; 2,35 mmol/g ou menos; 2,25 mmol/g ou menos.

[0032] Os derivados de lignina nativa variarão com o tipo de processo usado para separar as ligninas nativas da celulose e outros constituintes da biomassa. As preparações muito similares à lignina nativa podem ser obtidas por (1) extração com solvente de madeira finamente triturada (lignina de madeira moída, MWL) ou por (2) extração ácida com dioxano (acidólise) de madeira. Os derivados de lignina nativa podem ser isolados também a partir de biomassa pré-tratada usando (3) explosão com vapor d'água, (4) hidrólise com ácido diluído, (5) expansão de fibras com amônia, (6) métodos de auto-hidrólise. Os derivados de lignina nativa podem ser recuperados depois da polpação de materiais lignocelulósicos, incluindo aqueles industrialmente operados (3) Kraft e (4) polpação com soda (e modificações deles) e (5) polpação com sulfito. Além disso, vários métodos de polpação foram desenvolvidos, mas não introduzidos industrialmente. Dentre eles quatro métodos de polpação principais "organosolv" métodos tendem a produzir misturas de ligninas altamente purificadas. O primeiro método *organosolv* usa polpação por etanol/solvente (também conhecido como processo Alcell®); o segundo método *organosolv* usa polpação alcalina/sulfito/antraquinona/metanol (também conhecido como processo "ASAM"); o terceiro processo *organosolv* usa polpação com metanol, e em seguida, polpação com metanol, NaOH, e antraquinona (conhecido também como processo "Organocell"); o quarto processo *organosolv* usa polpação com ácido acético/ácido clorídrico ou ácido fórmico (conhecido também como o processo "Acetosolv").

[0033] Deve-se assinalar que a polpação kraft, polpação sul-

fito, e a polpação organosolv ASAM geram derivados de lignina nativa que contêm quantidades significativas de enxofre organicamente ligado que podem torná-los inadequados para certos usos. A hidrólise ácida, polpação com soda, explosão a vapor de água, polpação Alcell®, polpação Organocell, e polpação Acetosolv geram derivados de lignina nativa isentos de enxofre ou que contêm baixas quantidades de enxofre inorgânico.

[0034] Os processos organosolv, particularmente o processo Alcell®, tendem a ser menos agressivos e podem ser usados para separar derivados de lignina altamente purificados e outros materiais úteis a partir de biomassa sem alterar ou danificar excessivamente os blocos edificadores. Tais processos podem, portanto, ser usados para maximizar o valor de todos os componentes que constituem a biomassa. Os processos de extração organosolv, entretanto, envolvem tipicamente extração em temperaturas e pressões mais altas com um solvente inflamável em comparação com outros processos industriais, e assim sendo, são considerados genericamente mais complexos e onerosos.

[0035] Uma descrição do processo Alcell® pode ser encontrada na patente nº US 4.764.596 (aqui incorporada como referência). O processo compreende genericamente polpação ou pré-tratamento de uma matéria-prima de biomassa fibrosa com principalmente uma solução solvente de etanol/água sob condições que incluem: (a) 60% de etanol/40% de água, (b) temperatura de cerca de 180 °C a cerca de 210 °C, (c) pressão de cerca de 20 atm a cerca de 35 atm, e (d) um tempo de processamento de 5-120 minutos. Os derivados de lignina nativa são fracionados a partir do licor de polpação que recebe também hemiceluloses solubilizadas, outros carboidratos e outros extrativos tais como resinas,

ácidos orgânicos, fenóis e taninos. Os licores de polpação organosolv, que compreendem os derivados fracionados de lignina nativa e outros extrativos originados de matérias-primas de biomassa fibrosa, são frequentemente denominados "licores negros". O ácido orgânico e os extrativos liberados por polpação organosolv acidificam significativamente os licores negros até níveis de pH de cerca de 5 e mais baixos. Depois da separação das polpas celulósicas produzidas durante o processo de polpação, os derivados de lignina nativa são recuperados a partir de licores negros por despressurização, e em seguida, sublimando com água gelada, o que fará com que os derivados de lignina nativa precipitem, permitindo desta forma sua recuperação por processos usuais de separação sólidos/líquidos. Várias descobertas exemplificadas pela patente US nº 7.465.791 e pela publicação de pedido de patente PCT nº WO 2007/129921, descrevem modificações no processo organosolv Alcell com o propósito de aumentar os rendimentos de derivados fracionados de lignina nativa recuperados a partir de matérias-primas de biomassa fibrosa durante a biorrefinação. As modificações nas condições do processo organosolv Alcell incluíram ajustar: (a) a concentração de etanol no licor de polpação até um valor selecionado de uma faixa entre 35% - 85% (p/p) de etanol, (b) a temperatura até um valor selecionado de uma faixa de 100 °C a 350 °C, (c) a pressão até um valor selecionado em uma faixa de 5 atm a 35 atm, e (d) o tempo de processamento até uma duração na faixa de 20 minutos a cerca de 2 horas ou um tempo mais longo, (e) a razão de licor para madeira de 3:1 para 15:1 ou mais alta, (f) o pH do licor de cozimento para uma faixa de 1 a 6,5 ou mais alto, caso um catalisador básico seja usado.

[0036] A presente invenção fornece um processo para produzir derivados de lignina nativa, sendo que o dito processo compreende:

(a) efetuar a polpação de uma matéria-prima de biomassa fibrosa com uma solução de solvente orgânico/água,

(b) separar as polpas celulósicas ou substratos pré-tratados do licor de polpação ou da solução de pré-tratamento,

(c) recuperar derivados de lignina nativa.

[0037] O solvente orgânico pode ser selecionado entre álcoois primários e secundários de cadeia curta, tais como metanol, etanol, propanol, e combinações deles. Por exemplo, o solvente pode ser etanol. A solução do licor pode compreender cerca de 20%, em peso, ou maior, cerca de 30% ou maior, cerca de 50% ou maior, cerca de 60% ou maior, cerca de 70% ou maior, de etanol.

[0038] A etapa (a) do processo pode ser conduzida em uma temperatura de cerca de 100 °C e maior, ou cerca de 120 °C e maior, ou cerca de 140 °C e maior, ou cerca de 160 °C e maior, ou cerca de 170 °C e maior, ou cerca de 180 °C e maior. O processo pode ser conduzido em uma temperatura a cerca de 300 °C e menos, ou cerca de 280 °C e menos, ou cerca de 260 °C e menos, ou cerca de 240 °C e menos, ou cerca de 220 °C e menos, ou cerca de 210 °C e menos, ou cerca de 205 °C e menos, ou cerca de 200 °C e menos.

[0039] A etapa (a) do processo pode ser conduzida em uma pressão de cerca de 5 atm e maior, ou cerca de 10 atm e maior, ou cerca de 15 atm e maior, ou cerca de 20 atm e maior, ou cerca de 25 atm e maior, ou cerca de 30 atm e maior. O processo pode ser conduzido em uma pressão de cerca de 150 atm e me-

nos, ou cerca de 125 atm e menos, ou cerca de 115 atm e menos, ou cerca de 100 atm e menos, ou cerca de 90 atm e menos, ou cerca de 80 atm e menos.

[0040] A biomassa fibrosa pode ser tratada com a solução de solvente da etapa (a) por cerca de 1 minuto ou more, cerca de 5 minutos ou mais, cerca de 10 minutos ou mais, cerca de 15 minutos ou mais, cerca de 30 minutos ou mais. A biomassa fibrosa pode ser tratada com a solução de solvente da etapa (a) na sua temperatura operacional por cerca de 360 minutos ou menos, cerca de 300 minutos ou menos, cerca de 240 minutos ou menos, cerca de 180 minutos ou menos, cerca de 120 minutos ou menos.

[0041] O pH do licor da polpa pode ser, por exemplo, entre cerca de 1 e cerca de 6, ou entre cerca de 1,5 e cerca de 5,5.

[0042] A razão ponderal de licor para biomassa pode ser qualquer razão apropriada. Por exemplo, entre cerca de 5:1 e cerca de 15:1, entre cerca de 5,5:1 e cerca de 10:1; entre cerca de 6:1 e cerca de 8:1,

[0043] O volume da solução de extração é entre cerca de 5 e cerca de 10 vezes o volume da matéria-prima de biomassa. Por exemplo, o volume da solução de extração pode ser entre cerca de 6 e cerca de 8 vezes aquele da biomassa.

[0044] A presente invenção fornece um processo para produzir um derivado de lignina que tem um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmol/g ou menos, cerca de 2,25 mmol/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos. O dito processo compreende:

a) efetuar a polpação ou pré-tratamento de uma matéria-prima de uma biomassa fibrosa em um tanque com uma solução

solvente de solvente orgânico/água para formar um licor, em que:

- i. a solução compreende cerca de 30% ou mais, em peso, de solvente orgânico; e
- ii. o pH do licor é entre cerca de 1 e cerca de 6;
- b) aquecer o licor até cerca de 100 °C ou mais;
- c) elevar a pressão no tanque até cerca de 5 atm ou maior;
- d) manter a temperatura e pressão elevadas por 1 minuto ou mais;
- e) separar as polpas celulósicas do licor da polpa;
- f) recuperar derivados de lignina nativa.

[0045] A presente invenção fornece um processo para produzir um derivado de lignina de madeira dura, tendo um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmol/g ou menos, cerca de 2,25 mmol/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos, em que o dito processo compreende:

a) efetuar a polpação ou pré-tratamento de uma matéria-prima de uma biomassa fibrosa em um tanque com uma solução solvente de solvente orgânico/água para formar um licor, em que:

- a solução compreende cerca de 30% ou mais, em peso, de solvente orgânico; e
- o pH do licor é entre cerca de 1 e cerca de 6;
- b) aquecer o licor até cerca de 100 °C ou mais;
- c) elevar a pressão no tanque até cerca de 5 atm ou maior;
- d) manter a temperatura e pressão elevadas por 1 minuto ou mais;

- e) separar as polpas celulósicas do licor da polpa;
- f) recuperar derivados de lignina nativa.

[0046] A presente invenção fornece um processo para produzir um derivado de lignina de madeira mole, tendo um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmol/g ou menos, cerca de 2,25 mmol/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos, em que o dito processo compreende:

a) efetuar a polpação ou pré-tratamento de uma matéria-prima de uma biomassa fibrosa em um tanque com uma solução solvente de solvente orgânico/água para formar um licor, em que:

a solução compreende cerca de 30% ou mais, em peso, de solvente orgânico; e

pH do licor é entre cerca de 1 e cerca de 6;

b) aquecer o licor até cerca de 100 °C ou mais;

c) elevar a pressão no tanque até cerca de 5 atm ou maior;

d) manter a temperatura e pressão elevadas por 1 minuto ou mais;

e) separar as polpas celulósicas do licor da polpa;

f) recuperar derivados de lignina nativa.

[0047] A presente invenção fornece um processo para produzir um derivado de lignina de fibras de plana anual, tendo um teor de hidroxila alifática de cerca de 3,75 mmol/g ou menos; 3,5 mmol/g ou menos; 3,25 mmol/g ou menos; 3 mmol/g ou menos; 2,75 mmol/g ou menos; 2,5 mmol/g ou menos; 2,35 mmol/g ou menos; 2,25 mmol/g ou menos, em que o dito processo compreende:

a) efetuar a polpação ou pré-tratamento de uma matéria-prima de uma biomassa fibrosa em um tanque com uma solução

solvente de solvente orgânico/água para formar um licor, em que:

- i. a solução compreende cerca de 30% ou mais, em peso, de solvente orgânico; e
  - ii. o pH do licor é entre cerca de 1 e cerca de 6;
- b) aquecer o licor até cerca de 100 °C ou mais;
  - c) elevar a pressão no tanque até cerca de 5 atm ou maior;
  - d) manter a temperatura e pressão elevadas por 1 minuto ou mais;
  - e) separar as polpas celulósicas do licor da polpa;
  - f) recuperar derivados de lignina nativa.

[0048] Os derivados de lignina nativa na presente invenção podem ser incorporados em composições poliméricas. As composições na presente invenção podem compreender um derivado de lignina de acordo com a presente invenção e um componente formador de polímero. Como aqui utilizado, o termo "componente formador de polímero" significa um componente que é capaz de ser polimerizado para dar um polímero, bem como um polímero que já foi formado. Por exemplo, em certas modalidades, o componente formador de polímero pode compreender unidades monoméricas que são capazes de serem polimerizadas. Em certas modalidades, o componente polimérico pode compreender unidades oligoméricas que são capazes de serem polimerizadas. Em certas modalidades, o componente polimérico pode compreender um polímero que já está substancialmente polimerizado.

[0049] Os componentes formadores de polímeros para uso nesta invenção podem resultar em polímeros termoplásticos ou termorrígidos, tais como resinas epóxi, resinas de ureia-

formaldeído, resinas de fenol-formaldeído, poli-imidas, resinas de isocianato, e similares. Por exemplo, polialquenos tais como polietileno ou polipropileno.

[0050] Tipicamente, o derivado de lignina deve compreender a partir de cerca de 0,1%, em peso, ou mais, cerca de 0,5% ou mais, cerca de 1% ou mais, da composição. Tipicamente, o derivado de lignina deve compreender cerca de 80%, em peso, ou menos, cerca de 60% ou menos, cerca de 40% ou menos, cerca de 20% ou menos, cerca de 10% ou menos, da composição.

[0051] As composições compreendem o derivado de lignina e o componente formador de polímero, mas podem compreender uma série de outros ingredientes opcionais, tais como promotores de aderência; biocidas (antibacterianos, fungicidas, e antimofos), agentes antiembaçantes; agentes antiestáticos; agentes aglutinantes, expansores e espumantes; dispersantes; cargas e extensores; retardantes de fogo e chama e supressores de fumaça; modificadores de impacto; iniciadores; lubrificantes; micas; pigmentos, colorantes e corantes; plastificantes; auxiliares de processamento; agentes de desmoldagem; silanos, titanatos e zirconatos; agentes deslizantes e antibloqueadores; estabilizadores; estearatos; absorvedores de luz ultravioleta; agentes espumantes; antiespumantes; endurecedores; odorantes; desodorantes; agentes anti-incrustantes; reguladores de viscosidade; ceras; e combinações deles.

[0052] A presente invenção fornece o uso dos presentes derivados de lignina nativa como um antioxidante. Por exemplo, o presente uso pode ser como um aditivo antioxidante para uso com polímeros termoplásticos tais como polietileno, polipropileno, poliamidas, estireno-butadieno, borracha natural, e com-

binacões deles. Outros exemplos incluem: aditivos antioxidantes para uso na saúde animal e na indústria de rações, alimentação e saúde humana.

[0053] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmol/g ou menos, cerca de 2,25 mmol/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0054] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa de madeira dura que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmol/g ou menos, cerca de 2,25 mmols/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0055] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa de madeira mole que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 2,35 mmols/g ou menos, cerca de 2,25 mmols/g ou menos, cerca de 2 mmol/g ou menos, ou cerca de 1,75 mmol/g ou menos.

[0056] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa de fibras de plantas anuais que têm um teor de hidroxila alifática de cerca de 3,75 mmols/g ou menos; 3,5 mmols/g ou menos; 3,25 mmols/g ou menos; 3 mmols/g ou menos; 2,75 mmols/g ou menos; 2,5 mmols/g ou menos; 2,35 mmols/g ou menos; 2,25 mmols/g ou menos.

[0057] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa que têm um NRSI de 15 ou maior, 20 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior, 40 ou maior, 50 ou maior, 60 ou maior, 70 ou maior.

[0058] A presente invenção fornece métodos para produzir de-

rivados de lignina nativa de madeira dura que têm um NRSI de 15 ou maior, 20 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior, 40 ou maior, 50 ou maior, 60 ou maior, 70 ou maior.

[0059] A presente invenção fornece métodos para produzir cing softwood derivados de lignina nativa de madeira mole que têm um NRSI de 15 ou maior, 20 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior, 40 ou maior.

[0060] A presente invenção fornece métodos para produzir derivados de lignina nativa de fibras de plantas anuais, que tem um NRSI de 15 ou maior, 20 ou maior, 25 ou maior, 30 ou maior, 35 ou maior.

[0061] A presente invenção fornece derivados de lignina que compreendem grupos alcóxi. Por exemplo, os presentes derivados de lignina podem ter um teor de alcóxi de 2 mmol/g ou menos; cerca de 1,4 mmol/g ou menos; cerca de 1,2 mmol/g ou menos; cerca de 1 mmol/g ou menos; cerca de 0,8 mmol/g ou menos; cerca de 0,7 mmol/g ou menos; cerca de 0,6 mmol/g ou menos; cerca de 0,5 mmol/g ou menos; cerca de 0,4 mmol/g ou menos; cerca de 0,3 mmol/g ou menos. Os presentes derivados de lignina podem ter um teor de alcóxi de 0,001 mmol/g ou maior, cerca de 0,01 mmol/g ou maior, cerca de 0,05 mmol/g ou maior, cerca de 0,1 mmol/g ou maior.

[0062] A presente invenção fornece derivados de lignina que compreendem grupos etoxila. Por exemplo, os presentes derivados de lignina podem ter um teor de etoxila de 2 mmol/g ou menos; cerca de 1,4 mmol/g ou menos; cerca de 1,2 mmol/g ou menos; cerca de 1 mmol/g ou menos; cerca de 0,8 mmol/g ou menos; cerca de 0,7 mmol/g ou menos; cerca de 0,6 mmol/g ou menos; cerca de 0,5 mmol/g ou menos; cerca de 0,4 mmol/g ou menos;

cerca de 0,3 mmol/g ou menos. Os presentes derivados de lignina podem ter um teor de etoxila de 0,001 mmol/g ou maior, cerca de 0,01 mmol/g ou maior, cerca de 0,05 mmol/g ou maior, cerca de 0,1 mmol/g ou maior.

[0063] Os presentes derivados de lignina podem ter qualquer teor apropriado de hidroxila fenólica tal como entre cerca de 2 mmol/g e cerca de 8 mmols/g. Por exemplo, o teor de hidroxila fenólica pode ser entre cerca de 2,5 mmols/g e cerca de 7 mmols/g; cerca de 3 mmols/g a cerca de 6 mmols/g.

[0064] Os presentes derivados de lignina podem ter qualquer peso molecular numérico médio apropriado (Mn). Por exemplo, o Mn pode ser entre cerca de 200 g/mol e cerca de 3.000 g/mol; cerca de 350 g/mol a cerca de 2,000 g/mol; cerca de 500 g/mol a cerca de 1,500 g/mol.

[0065] Os presentes derivados de lignina podem ter qualquer peso molecular ponderal médio apropriado (Mw). Por exemplo, o Mw pode ser entre cerca de 500 g/mol e cerca de 5.000 g/mol; cerca de 750 g/mol a cerca de 4.000 g/mol; cerca de 900 g/mol a cerca de 3.500 g/mol.

[0066] Os presentes derivados de lignina podem ter qualquer polidispersão apropriada (D). Por exemplo, a D pode ser entre cerca de 1 e cerca de 5; entre cerca de 1,2 e cerca de 4; entre cerca de 1,3 e cerca de 3,5; entrem cerca de 1,4 e cerca de 3.

[0067] Os presentes derivados de lignina são, de preferência, hidrofóbicos. O caráter hidrofóbico pode ser determinado usando medições do ângulo de contato.

[0068] Foi sugerido que as ligninas ou derivados de lignina podem ser usados em suplementos nutricionais (por exemplo,

Baurhoo et. al., "Purified Lignin: Nutritional and Health Impacts on Farm Animals - A Review", *Animal Feed Science and Technology* 144:175-184 (2008)). Os presentes derivados de lignina nativa podem ser usados em suplementos nutricionais, produtos nutracêuticos, alimentos funcionais, e similares. A atividade antioxidante estável e consistente pode ser vantajosa quando se está formulando tais composições.

[0069] Os presentes derivados de lignina nativa podem ser usados para outros propósitos, tais como, por exemplo, laminados, colorações, pigmentos, tintas de impressão, adesivos, revestimentos, borrachas, elastômeros, plásticos, filmes, tintas, compósitos de fibra de carbono, placas divisórias, placas de circuito impresso, lubrificantes, surfactantes, óleos, ração animal, alimentos e bebidas, e similares.

## **EXEMPLOS**

### **Exemplo 1**

#### **Recuperação de derivados de lignina a partir de matérias-primas de madeiras duras**

[0070] Cavacos de matéria-prima de madeira dura foram preparados a partir de: (1) choupo-tremedor (*P. tremuloides*) cultivado em British Columbia, Canadá; (2) acácia (*A. dealbata*) cultivada no Chile; e (3) eucalipto (*E. nitens*) cultivado no Chile. Cinco amostras dos cavacos de choupo-tremedor sofreram polpação individualmente usando um processo de polpação organosolv com etanol e catalisado com ácido, em que um conjunto de diferentes condições de polpação foi usado para cada amostra (Tabela 1). As condições do processo para efetuar a polpação de quatro amostras dos cavacos de acácia estão indicadas na Tabela 2, as condições do processo para a polpação de qua-

tro amostras dos cavacos de eucalipto estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 1: Condições da polpação para amostras de cavacos de da madeira de choupo-tremedor na razão 6:1 de licor para madeira.

| Amostra nº | pH   | % de ácido sobre madeira | Tempo, min | Temperatura °C | Etanol % em peso | PL %* |
|------------|------|--------------------------|------------|----------------|------------------|-------|
| 1          | 2,03 | 1,60                     | 104        | 197            | 68               | 61,4  |
| 2          | 1,96 | 2,50                     | 42         | 176            | 51               | 68,7  |
| 3          | 2,29 | 0,50                     | 115        | 201            | 73               | 60,1  |
| 4          | 2,34 | 0,70                     | 44         | 174            | 68               | 51,3  |
| 5          | 2,10 | 1,10                     | 21         | 166            | 46               | 38,5  |

\*PL - rendimento de lignina precipitada expresso como uma porcentagem de lignina nativa na madeira.

Tabela 2: Condições da polpação para amostras de cavacos da Madeira de acácia na razão 6:1 de licor para madeira.

| Amostra nº | pH   | % de ácido sobre madeira | Tempo, min | Temperatura, °C | Etanol % em peso | PL % |
|------------|------|--------------------------|------------|-----------------|------------------|------|
| 1          | 2,01 | 1,61                     | 104        | 197             | 68               | 67,9 |
| 2          | 2,00 | 1,51                     | 67         | 194             | 58               | 66,2 |
| 3          | 1,96 | 1,40                     | 33         | 181             | 44               | 51,1 |
| 4          | 2,35 | 0,60                     | 50         | 205             | 45               | 51,2 |

Tabela 3: Condições da polpação para amostras de cavacos da madeira de eucalipto na razão 6:1 de licor para madeira.

| Amostra<br>nº | pH   | %<br>de<br>ácido<br>sobre<br>madeira | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol<br>% em<br>peso | PL<br>% |
|---------------|------|--------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------|---------|
| 1             | 1,88 | 1,61                                 | 104           | 197                | 68                     | 81,7    |
| 2             | 2,10 | 0,90                                 | 83            | 189                | 64                     | 69,4    |
| 3             | 1,77 | 2,41                                 | 30            | 170                | 59                     | 61,6    |
| 4             | 2,30 | 0,61                                 | 87            | 183                | 54                     | 65,6    |

[0071] Para cada amostra de cavacos de madeira, o solvente de polpação etanol foi preparado com a concentração especificada primeiramente diluindo parcialmente o etanol com água, após o que uma quantidade apropriada de ácido sulfúrico foi adicionada para atingir a acidez-alvo final. Finalmente, a solução de etanol foi diluída ainda mais com água para atingir a concentração-alvo de etanol.

[0072] O teor original de lignina de cada subamostra de biomassa fibrosa foi determinado usando os métodos descritos no Relatório Técnico do Laboratório Nacional de Energia Renovável (NREL), intitulado "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass" - Procedimento Analítico Laboratorial (TP-510-42618 (25 de abril de 2008)). Então, depois de adicionar a amostra de biomassa fibrosa a um reator pressurizado (Reator Parr de 2 L ou 7 L (Parr Instrument Company, Moline, IL, EUA)) (100-700 g de cavacos de madeira secada em estufa (owd)), o solvente da polpação baseado em etanol com pH ajustado foi adicionado ao reator na razão 6:1 de licor para madeira e o pH foi registrado. O reator foi então pressurizado e levado até a temperatura-alvo listada nas Tabelas 1-3 (choupo-tremedor, acácia, eucalipto, respectivamente). A amostra de biomassas foi então "cozida" durante o período de tempo espe-

cificado, após o que o processo de polpação foi interrompido. Depois da polpação, o conteúdo do reator pressurizado foi transferido para uma prensa mecânica hidráulica de 20 toneladas (Airco, China). O licor foi separado dos sólidos primeiramente espremendo os materiais da polpação na prensa para espremer o licor. O licor espremido foi então filtrado através de uma peneira de seda grossa, para separar os resíduos dos cavacos espremidos da corrente de licor. A seguir, as partículas finas foram separadas da corrente de licor por filtração através de um papel de filtro fino (Whatman Nº 1). As partículas finas recuperadas representam derivados de lignina que foram extraídos e autoprecipitados para fora do licor durante o resfriamento da biomassa que sofreu polpação. A lignina particulada é neste relatório descritivo referida como derivados de lignina autoprecipitados (isto é, "SPL"). Os derivados de lignina solubilizados ainda remanescentes no licor filtrado foram precipitados por diluição com água gelada. Os derivados de lignina precipitados com água gelada são referidos como lignina precipitada ou "PL". Depois da determinação dos pesos secos dos derivados de lignina SPL e PL, o rendimento relativo de cada derivado de lignina foi determinado em relação ao valor de lignina nativa total (a soma da lignina insolúvel em ácido e lignina solúvel em ácido) determinado para a amostra de biomassa original antes de efetuar a polpação. O rendimento de derivados de lignina PL para cada amostra está indicado nas Tabelas 1-3 na base de % em peso em relação à sua lignina original (valores de lignina insolúvel em ácido mais lignina solúvel em ácido).

#### **Caracterização do teor de hidroxila alifática de derivados de**

**lignina recuperados a partir de três espécies de madeira dura.**

[0073] Os derivados de lignina funcionalizados recuperados a partir de amostras de biomassa de madeira dura, como descrito acima, foram analisados para determinar o teor em mg/mmol de grupos de hidroxila primária da amostra (OH-pr mmol/g) e o teor de grupos de hidroxila secundária em mg/mmol da amostra (OH-sec mmol/g). Estes valores foram então usados para calcular mmol de grupos de hidroxila alifática/g de amostra (OH-al mmol/g).

[0074] Os teores de hidroxila foram determinados por espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  quantitativa em um espectrômetro Bruker 600 MHz equipado com uma criossonda a 300 K usando soluções a cerca de 30% de amostra em  $\text{DMSO-}d_6$ . Os deslocamentos químicos foram referenciados a TMS (0,0 ppm). Para assegurar uma linha de base mais precisa, especialmente na região de carbonila (215-185 ppm), os espectros foram registrados no intervalo 240-(-40) ppm. As seguintes condições foram providenciadas para a  $^{13}\text{C}$ -RMN quantitativa:

1. Detecção inversa na porta;
2. um pulso de  $90^\circ$ ;
3. Atenuação completa de todos os núcleos foi conseguida pela adição de acetil-acetonato de cromo (III) (0,01 M) e usando um tempo de obtenção de 1,2 s e parâmetros de retardo de obtenção da atenuação.

[0075] Os espectros de RMN foram transformados com a transformada de Fourier, colocados em fase, calibrados usando sinais de TMS e uma referência (0 ppm), e a linha basal foi corrigida usando uma função polinomial. A correção da linha basal foi feita usando as seguintes referências de intervalos para

serem ajustados até zero: (220-215 ppm)-(185-182 ppm)-(97-92 ppm)-(5-(-20) ppm). Nenhuma outra região foi forçada para 0. Os sinais nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  quantitativa foram designados na base de espectros 2D HSQC (figura 1) e uma Base de dados conhecida. Os espectros foram então integrados usando a área do Padrão interno (IS), trioxano, como a referência. Cada espectro foi processado (como descrito) pelo menos duas vezes para assegurar boa reprodutibilidade da quantificação. Alguns grupos carboxila e éster ressonaram na região de ressonância de grupos hidroxila (171,5-166,5 ppm) nos espectros de ligninas acetiladas. As quantidades de grupos carboxila e éster que ressonaram no intervalo de 171,5-166,5 ppm foram determinadas a partir dos espectros de ligninas não acetiladas. O teor corrigido de grupos hidroxila foi então obtido pela dedução das quantidades dos grupos carboxila e éster das ressonâncias correspondentes de grupos hidroxila (Tabela 4). O cálculo da quantidade dos grupamentos específicos foi feito da seguinte maneira:

[0076] Para ligninas não acetiladas:  $X$  (mmol/g de lignina) =  $I_X \cdot m_{IS} / (30m_{Lig} \cdot I_{IS}) \cdot 1.000$

[0077] Para ligninas acetiladas:  $X$  (mmol/g de lignina) =  $I_X \cdot m_{IS} / (30m_{Lig} \cdot I_{IS} - 42 \cdot I_{OH_{total}} \cdot m_{IS}) \cdot 1.000$

[0078] Quando  $X$  era a quantidade do grupamento específico;  $I_X$ ,  $I_{IS}$  e  $I_{OH_{total}}$  eram os valores de ressonância do grupamento específico (Tabela 4), o padrão interno e os grupos OH total correspondentemente;  $m_{Lig}$  e  $m_{IS}$  são as massas da lignina e padrão interno.

[0079] A figura 1 ilustra o espectro HSQC de derivados de lignina de madeira dura não acetilada (as setas indicam os si-

nais correspondentes aos grupos etoxila).

[0080] Os dados espectroscópicos de RMN  $^{13}\text{C}$  RMN registrados são processados e estão ilustrados graficamente nas figuras 2 e 3.

Tabela 4:

| <b>Símbolo</b> | <b><math>I_x</math> na Equação de Cálculo</b>   | <b>Método Analítico</b>   |
|----------------|---|---|
| OH-pr          | Ressonância em 171,5-169,7 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas acetiladas menos ressonância em 171,5-169,7 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas não acetiladas | RMN quantitativa de alta resolução $^{13}\text{C}$ de lignina usando 1,3,5-trioxano como referência interna |
| OH-sec         | Ressonância em 169,7-169,2 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas acetiladas menos ressonância em 169,7-169,2 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas não acetiladas | RMN quantitativa de alta resolução $^{13}\text{C}$ de lignina usando 1,3,5-trioxano como referência interna |
| OH-total       | Ressonância em 171,5-165,0 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas acetiladas menos ressonância em 171,5-166,5 ppm nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ quantitativa de ligninas não acetiladas | RMN quantitativa de alta resolução $^{13}\text{C}$ de lignina usando 1,3,5-trioxano como referência interna |

OH-al

$$\text{OH-al} = \text{OH-pr} + \text{OH-sec}$$

OEt

RMN quantitativa de Ressonância em 16,0-14,5 ppm alta resolução  $^{13}\text{C}$  nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  quantitativa (nas ligninas acetiladas e também não acetiladas, calculada como média) combinada com 2D HSQC

[0081] Os teores de hidroxila alifática dos derivados de lignina PL de cada uma das cinco amostras como cavacos de choupo-tremedor estão indicados na Tabela 5. Os teores ficaram na faixa de 0,58 mmol/g na amostra 1 a 2,21 mmol/g na amostra 5.

Tabela 5: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos de da madeira de choupo-tremedor.

| Corrida | OH-pr  | OH-sec | OH_al       | NRSI         |
|---------|--------|--------|-------------|--------------|
| nº      | mmol/g | mmol/g | mmol/g      |              |
| 1       | 0,58   | 0,00   | <b>0,58</b> | <b>94,13</b> |
| 2       | 0,87   | 0,11   | <b>0,98</b> | <b>89,64</b> |
| 3       | 1,00   | 0,38   | <b>1,38</b> | <b>67,67</b> |
| 4       | 1,24   | 0,54   | <b>1,78</b> | <b>56,62</b> |
| 5       | 1,44   | 0,78   | <b>2,21</b> | <b>61,98</b> |

[0082] Os teores de hidroxila alifática dos derivados de lignina PL de cada uma das quatro amostras de cavacos de acácia estão indicados na Tabela 6. Os teores ficaram na faixa de 0,76 mmol/g na amostra 1 a 2,31 mmol/g na amostra 4.

Tabela 6: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de

radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos da madeira de acácia.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH_al<br>mmol/g | NRSI   |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|--------|
| 1          | 0,76            | 0,00             | 0,76            | 121,76 |
| 2          | 1,08            | 0,38             | 1,46            | 94,91  |
| 3          | 1,32            | 0,75             | 2,07            | 75,57  |
| 4          | 1,48            | 0,83             | 2,31            | 80,44  |

[0083] Os teores de hidroxila alifática dos derivados de lignina PL de cada uma das quatro amostras de cavacos de eucalipto estão indicados na Tabela 7. Os teores ficaram na faixa de 0,76 mmol/g na amostra 1 a 2,31 mmol/g na amostra 4.

Tabela 7: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos da madeira de *E.nitens*.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH_al<br>mmol/g | NRSI   |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|--------|
| 1          | 0,57            | 0,13             | 0,70            | 109,65 |
| 2          | 0,76            | 0,69             | 1,46            | 91,16  |
| 3          | 1,11            | 0,72             | 1,83            | 77,43  |
| 4          | 1,20            | 1,07             | 2,27            | 75,58  |

#### **Caracterização do NRSI de derivados de lignina recuperados a partir de três espécies de madeira dura**

[0084] As amostras de derivados de lignina produzidos acima foram avaliadas quanto ao seu índice de sequestro de radical normalizado (NRSI). A atividade antioxidante potencial de cada derivado de lignina PL foi determinada medindo a capacidade de sequestro de radicais. O ensaio usou 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH), um radical livre estável que absorve luz in-

tensamente a 515 nm, para medir o índice de sequestro de radicais de um composto (RSI). Na sua forma de radical, DPPH• absorve intensamente a 515 nm e tem uma cor púrpura carregada. Como DPPH doa seu elétron livre para sequestrantes de radicais, ela perde sua cor púrpura e sua absorbância se desloca para 520 nm. Quanto maior a queda na absorbância de DPPH a 515 nm depois que um composto em teste foi adicionado à solução de DPPH, mais alto o RSI livre do composto, e também sua atividade antioxidante. No presente estudo, vitamina E e BHT foram usados como controles positivo. As subamostras de derivados de lignina PL (1,0 - 2,0 mg), as amostras do controle com vitamina E (1,0 - 2,0 mg), e as amostras do controle com BHT (6,0 - 8,0 mg) foram preparadas para os testes sendo colocadas dentro de tubos Eppendorf após o que cada uma foi diluída com 1,0 mL de solução aquosa a 90% (v/v) de dioxano, turbilhonadas, transferidas para novos tubos Eppendorf e depois diluídas 50/50 com solução aquosa a 90% de dioxano, para dar concentrações de insumo de 0,5-1,0 mg/mL para amostras e vitamina E e 3,0-4,0 mg/mL para BHT. Uma solução do radical de DPPH indicadora (púrpura) é preparada dissolvendo 3,78 mg de DPPH em 100 mL de dioxano a 90% (95,9 µM). As amostras e os padrões são diluídos serialmente para preencher as colunas de uma placa quartzo com 96 poços (8 diluições). Os ensaios foram realizados colocando frações das soluções de insumo de amostras em duas fileiras dos poços em uma placa com 96 poços. A primeira fileira serviu como fileira de referência enquanto que a segunda fileira recebeu frações de DPPH. 165 µL de dioxano a 90% foram adicionados a cada poço e misturados. As frações das amostras misturadas em cada fileira foram transferidas para a

fileira adjacente e diluídas ainda mais com 165  $\mu$ L de dioxano a 90% em cada poço. A misturação, transferência e a diluição foram repetidas até que a última fileira fosse preparada. O mesmo volume de frações foi removido da última fileira. A placa com 96 furos continha também uma fileira de poços que receberam apenas dioxano a 90%. Na etapa final do procedimento de preparação, 165  $\mu$ L da solução de DPPH foram adicionados a todas as colunas de controle e analíticas usando uma pipeta automática com 8 canais e um reservatório de reagentes Eppendorf® tão rapidamente quanto possível. Tão logo todos os reagentes tenham sido adicionados, a placa é colocada dentro de um espectrofotômetro de leitura de placas (Molecular Devices, Sunnyvale, CA, EUA, Spectra Max Plus), e as medições da absorbância são começadas. O programa para o espectrofotômetro (*software* SOFTmax) consistiu em uma sequência de cronometragem de 16 min e uma leitura da placa inteira a 515 nm. O RSI (índice de sequestro de radicais) é definido como o inverso da concentração que produziu 50% de inibição na absorbância de DPPH a 515 nm. Os resultados foram então "normalizados" (NRSI) dividindo o RSI da amostra pelo valor do RSI para o controle de BHT.

[0085] Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira de choupo-tremedor estão indicados na Tabela 5. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira de acácia estão indicados na Tabela 6. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira de eucalipto estão indicados na Tabela 7.

## **Exemplo 2**

### **Recuperação de derivados de lignina a partir de matérias-primas da madeira de fibras moles**

[0086] Cavacos de matéria-prima de madeira de fibra foram preparados a partir de: (1) árvores de abeto-vermelho híbrido cultivado em British Columbia, (2) pinheiro radiata cultivado no Chile, e (3) pinheiro-amarelo cultivado no sudeste dos Estados Unidos USA. Três amostras dos cavacos da madeira de abeto-vermelho híbrido sofreram polpação individualmente usando um processo de polpação com etanol e catalisado com ácido, em que um conjunto diferente de condições de polpação foi usado para cada amostra (Tabela 8). As condições do processo para a polpação das três de pinheiro radiata estão indicadas na Tabela 9. As condições do processo para a polpação das três amostras de cavacos de pinheiro-amarelo estão indicadas na Tabela 10.

Tabela 8: Condições de polpação para amostras de cavacos da madeira de abeto-vermelho híbrido na razão 6:1 de licor para madeira.

| Corrida<br>nº | pH   | % de<br>Ácido | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol<br>% | PL<br>% |
|---------------|------|---------------|---------------|--------------------|-------------|---------|
| 1             | 2,02 | 1,20          | 58            | 191                | 46          | 44,84   |
| 2             | 2,08 | 1,40          | 43            | 189                | 61          | 67,77   |
| 3             | 2,09 | 1,60          | 50            | 183                | 77          | 72,10   |

Tabela 9: Condições da polpação para amostras de cavacos da madeira do pinheiro radiata na razão 6:1 de licor para madeira.

| Corrida<br>nº | pH | % de<br>Ácido | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol,<br>% | PL,<br>% |
|---------------|----|---------------|---------------|--------------------|--------------|----------|
|---------------|----|---------------|---------------|--------------------|--------------|----------|

|   |      |      |    |     |    |       |
|---|------|------|----|-----|----|-------|
| 1 | 2,04 | 1,20 | 58 | 191 | 46 | 34,21 |
| 2 | 2,12 | 1,40 | 43 | 189 | 61 | 65,40 |
| 3 | 1,92 | 1,80 | 46 | 187 | 49 | 42,72 |

Tabela 10: Condições da polpação para amostras de cavacos da madeira de pinheiro-amarelo na razão 6:1 de licor para madeira.

| Corrida<br>nº | pH   | % de<br>Ácido | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol,<br>% | PL,<br>% |
|---------------|------|---------------|---------------|--------------------|--------------|----------|
| 1             | 2,05 | 1,20          | 33            | 192                | 82           | 65,1     |
| 2             | 2,01 | 1,40          | 43            | 189                | 61           | 63,3     |
| 3             | 1,80 | 1,80          | 46            | 187                | 49           | 42,3     |

[0087] Para cada amostra de cavacos de madeira, o solvente da polpação etanol foi preparado na concentração especificada primeiramente diluindo parcialmente o etanol com água, após o que uma quantidade apropriada de ácido sulfúrico foi adicionada para atingir a acidez-alvo final. Finalmente, a solução de etanol foi diluída ainda mais com água para atingir a concentração-alvo de etanol.

[0088] O teor de lignina de cada subamostra de biomassa fibrosa original foi determinado usando o método NREL (NREL/TP-510-42618 (abril de 2008)). Depois, após adicionar a amostra de biomassa fibrosa a um reator pressurizado (reator Parr de 2 L ou 7 L (Parr Instrument Company, Moline, IL, EUA) (100-700 g odw de cavacos), o solvente da polpação baseado em etanol com pH ajustado foi adicionado ao reator na razão de 6:1 de licor para madeira e o pH foi registrado. O reator foi então pressurizado e levado até a temperatura-alvo listada nas Tabelas 8-10 (abeto-vermelho, pinheiro radiata, pinheiro-amarelo, res-

pectivamente). A amostra de biomassa foi então "cozida" durante o período de tempo especificado, após o que o processo de polpação foi interrompido. Depois da polpação, o conteúdo do reator pressurizado foi transferido para uma prensa mecânica hidráulica de 20 toneladas (Airco, China). O licor foi separado dos sólidos primeiramente espremendo os materiais da polpação na prensa para espremer o licor. O licor espremido foi então filtrado através de uma peneira de seda grossa, para separar os resíduos dos cavacos espremidos da corrente de licor. A seguir, as partículas finas foram separadas da corrente de licor por filtração através de um papel de filtro fino (Whatman Nº 1). As partículas finas recuperadas representam derivados de lignina que foram extraídos e autoprecipitados para fora do licor durante o resfriamento da biomassa que sofreu polpação. A lignina particulada é neste relatório descritivo referida como derivados de lignina autoprecipitados (isto é, "SPL"). Os derivados de lignina solubilizados ainda remanescentes no licor filtrado foram precipitados por diluição com água gelada. Os derivados de lignina precipitados com água gelada são referidos como lignina precipitada ou "PL". Depois da determinação dos pesos secos dos derivados de lignina SPL e PL, o rendimento relativo de cada derivado de lignina foi determinado em relação ao teor de lignina total (lignina insolúvel em ácido mais lignina solúvel em ácido) determinado para a amostra de biomassa original antes de efetuar a polpação. O rendimento de derivados de lignina PL para cada amostra está indicado nas Tabelas 8-10 na base de % em peso em relação à lignina total na biomassa original.

#### **Caracterização do teor de hidroxila alifática**

[0089] Os derivados de lignina funcionalizados recuperados a partir de amostras de biomassa de madeira dura como descrito acima, foram analisados usando os procedimentos descritos no Exemplo 1 para determinar os pesos de grupos hidroxila primária em mmol/g de amostra (OH-pr mmol/g) e os pesos de grupos hidroxila secundária em mmol/g de amostra (OH-sec mmol/g). Estes valores foram então usados para calcular mmol total de grupos hidroxila alifática/g de amostra (OH-al mmol/g).

[0090] Os teores alifáticos dos derivados de lignina PL de cada uma das três amostras de cavacos de abeto-vermelho híbrido estão indicados na Tabela 11. Os teores ficaram na faixa de 1,72 mmol/g na amostra 1 a 2,24 mmols/g na amostra 3. Os teores alifáticos dos derivados de lignina PL de cada uma das três amostras de cavacos de pinheiro radiata estão indicados na Tabela 12. Os teores ficaram na faixa de 2,18 mmols/g na amostra 1 a 2,26 mmols/g na amostra 3. Os teores alifáticos dos derivados de lignina PL de cada uma das três amostras de cavacos de pinheiro-amarelo estão indicados na Tabela 13. Os teores ficaram na faixa de 1,35 mmol/g na amostra 1 a 1,87 mmol/g na amostra 3.

Tabela 11: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos da madeira de abeto-vermelho híbrido.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH-al<br>mmol/g | NRSI  |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| 1          | 1,57            | 0,14             | 1,72            | 61,60 |
| 2          | 1,67            | 0,29             | 1,96            | 46,82 |
| 3          | 1,74            | 0,28             | 2,02            | 40,66 |

Tabela 12: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos da madeira de pinheiro radiata.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH-al<br>mmol/g | NRSI  |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| 1          | 1,74            | 0,44             | 2,18            | 64,24 |
| 2          | 1,79            | 0,43             | 2,22            | 35,28 |
| 3          | 1,90            | 0,35             | 2,26            | 37,44 |

Tabela 13: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radical normalizado de ligninas PL recuperadas a partir de cavacos da madeira do pinheiro-amarelo.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH-al<br>mmol/g | NRSI  |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| 1          | 1,16            | 0,19             | 1,35            | 48,73 |
| 2          | 1,55            | 0,03             | 1,58            | 46,95 |
| 3          | 1,74            | 0,13             | 1,87            | 53,44 |

### **Caracterização do NRSI de derivados de lignina**

[0091] Cada uma das amostras de derivados de lignina produzidas acima foi avaliada quanto ao seu índice de sequestro de radicais normalizado (NRSI) como descrito no Exemplo 1. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira de abeto-vermelho híbrido estão indicados na Tabela 11. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira do pinheiro radiata estão indicados na Tabela 12. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de cavacos da madeira de pinheiro-amarelo estão indicados na Tabela 13.

### **Exemplo 3**

#### **Recuperação de derivados de lignina a partir de matérias-**

**primas de fibras de plantas anuais**

[0092] Dois conjuntos de materiais obtidos a partir de matérias-primas de fibras anuais foram preparados a partir de: (1) bagaço produzido a partir de cana-de-açúcar cultivada e processada no Brasil, e (2) sabugos de milho produzidos na Europa. Quatro amostras do bagaço de cana-de-açúcar sofreram polpação individualmente usando um processo de polpação com etanol e catalisado com ácido, em que um conjunto diferente de condições de polpação foi usado para cada amostra (Tabela 14). As condições do processo para efetuar a polpação do material de sabugos de milho desfibrados estão indicadas na Tabela 15.

Tabela 14: Condições de polpação para amostras de bagaço de cana-de-açúcar na razão 6:1 de licor para madeira.

| Corrida<br>nº | pH   | % de<br>Ácido | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol,<br>% | PL,<br>% |
|---------------|------|---------------|---------------|--------------------|--------------|----------|
| 1             | 2,19 | 2,50          | 61            | 178                | 66           | 49,76    |
| 2             | 2,01 | 3,00          | 23            | 170                | 66           | 39,56    |
| 3             | 2,44 | 1,00          | 50            | 192                | 43           | 37,36    |
| 4             | 2,19 | 2,00          | 54            | 164                | 58           | 44,95    |

Tabela 15: Condições de polpação para amostras de sabugos de milho na razão 6:1 de licor para madeira.

| Corrida<br>nº | pH   | % de<br>Ácido | Tempo,<br>min | Temperatura,<br>°C | Etanol,<br>% | PL,<br>% |
|---------------|------|---------------|---------------|--------------------|--------------|----------|
| 1             | 2,18 | 2,20          | 100           | 190                | 67           | 56,58    |
| 2             | 2,10 | 2,10          | 67            | 189                | 51           | 52,01    |
| 3             | 2,04 | 2,90          | 32            | 187                | 69           | 45,27    |
| 4             | 2,17 | 1,20          | 99            | 183                | 54           | 50,71    |

[0093] Para cada amostra de biomassa, o solvente de polpação

de etanol foi preparado na concentração especificada primeiramente diluindo parcialmente o etanol com água, após o que uma quantidade apropriada de ácido sulfúrico foi adicionada até atingir a acidez-alvo final. Finalmente, a solução de etanol foi diluída ainda mais com água para atingir a concentração-alvo de etanol.

[0094] O teor de lignina original de cada subamostra de biomassa fibrosa foi determinado usando o método NREL (NREL/TP-510-42618 (abril de 2008)). Depois, após adicionar a amostra de biomassa fibrosa a um reator pressurizado (reator Parr de 2 L ou 7L (Parr Instrument Company, Moline, IL, EUA) (100-700 g de cavacos odw), o solvente da polpação etanol com pH ajustado foi adicionado ao reator na razão 6:1 de licor para biomassa e o pH foi registrado. O reator foi então pressurizado e levado até a temperatura-alvo listada nas Tabelas 14-15 (bagaço, sa-bugos de milho, respectivamente). A amostra de biomassa foi então "cozida" durante o período de tempo especificado, após o que o processo de polpação foi interrompido. Depois da polpação, o conteúdo do reator pressurizado foi transferido para uma prensa mecânica hidráulica manual de 20 toneladas (Airco, China). O licor foi separado dos sólidos primeiramente espremendo os materiais da polpação na prensa para espremer o licor. O licor espremido foi então filtrado através de uma peneira de seda grossa, para separar os resíduos dos cavacos espremidos da corrente de licor. A seguir, as partículas finas foram separadas da corrente de licor por filtração através de um papel de filtro fino (Whatman Nº 1). As partículas finas recuperadas representam derivados de lignina que foram extraídos e autoprecipitados para fora do licor durante o resfriamento

da biomassa que sofreu polpação. A lignina particulada é neste relatório descritivo referida como derivados de lignina autoprecipitados (isto é, "SPL"). Os derivados de lignina solubilizados ainda remanescentes no licor filtrado foram precipitados por diluição com água gelada. Os derivados de lignina precipitados com água gelada são referidos como lignina precipitada ou "PL". Depois da determinação dos pesos secos dos derivados de lignina SPL e PL, o rendimento relativo de cada derivado de lignina foi determinado em relação ao valor de lignina total (a soma da lignina insolúvel em ácido mais lignina solúvel em ácido) determinado para a amostra de biomassa original antes de efetuar a polpação. O rendimento de derivados de lignina PL para cada amostra está indicado nas Tabelas 1-3 na base de % em peso em relação à sua lignina original (valores de lignina insolúvel em ácido mais lignina solúvel em ácido) determinado para a amostra de biomassa original antes da polpação. O rendimento de derivados de lignina PL para cada amostra está indicado nas Tabelas 14-15 na base de % em peso em relação aos seus valores de lignina total originais.

#### **Caracterização do teor de hidroxila alifática**

[0095] Os derivados de lignina funcionalizados recuperados a partir de amostras de biomassa de fibras anuais como descritos acima, foram analisados usando os procedimentos descritos no Exemplo 1 para determinar os grupos hidroxila primária em mmol/g de amostra (OH-pr mmol/g) e os grupos de hidroxila secundária em mmol/g de amostra (OH-sec mmol/g). Estes valores foram então usados para calcular mmol total de grupos hidroxila alifática/g de amostra (OH-al mmol/g).

[0096] O teor alifático dos derivados de lignina PL de cada

uma das quatro amostras de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar está indicado na Tabela 16. O teor ficou na faixa de 1,74 mmol/g na amostra 1 a 2,34 mmols/g na amostra 4. O teor alifático dos derivados de lignina PL de cada uma das três amostras de sabugos de milho desfibrados está indicado na Tabela 17. O teor ficou na faixa de 2,18 mmols/g na amostra 1 a 2,26 mmols/g na amostra 4.

### **Caracterização do NRSI de derivados de lignina**

[0097] Cada uma das amostras de derivados de lignina produzidas acima foi avaliada quanto ao seu índice de sequestro de radicais normalizado (NRSI) como descrito no Exemplo 1. Os valores do NRSI para derivados de lignina recuperados a partir de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar estão indicados na Tabela 16. Os valores do NRSI para os derivados de lignina recuperados a partir de biomassa de sabugos de milho estão indicados na Tabela 17.

Tabela 16: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radicais de ligninas PL recuperadas a partir de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar.

| Corrida nº | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH-al<br>mmol/g | NRSI         |
|------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------|
| 1          | 1,02            | 0,73             | <b>1,74</b>     | <b>52,34</b> |
| 2          | 1,19            | 0,89             | <b>2,09</b>     | <b>41,80</b> |
| 3          | 1,02            | 1,17             | <b>2,20</b>     | <b>46,90</b> |
| 4          | 1,31            | 1,02             | <b>2,34</b>     | <b>38,74</b> |

Tabela 17: Teor de hidroxila alifática e índice de sequestro de radicais de ligninas PL recuperadas a partir de biomassa de sabugos de milho.

| Corrida | OH-pr<br>mmol/g | OH-sec<br>mmol/g | OH-al<br>mmol/g | NRSI  |
|---------|-----------------|------------------|-----------------|-------|
| 1       | 0,95            | 0,63             | 1,58            | 45,15 |
| 2       | 0,64            | 1,22             | 1,86            | 45,99 |
| 3       | 0,74            | 1,42             | 2,16            | 38,37 |
| 4       | 1,24            | 1,11             | 2,35            | 48,99 |

**REIVINDICAÇÕES**

1. Derivado de lignina **caracterizado por** o referido derivado de lignina ser um derivado de lignina precipitado (PL) obtido exclusivamente dos derivados de lignina solubilizados remanescentes no licor previamente filtrado com papel de filtro fino, em uma segunda etapa de precipitação com água gelada, em que o licor é obtido a partir de um processo de polpação Organosolv tendo as seguintes condições de polpação:

pH: 1,5 a 2,5;

percentual de ácido sobre a madeira: 0,5 a 2,5;

tempo mínimo: 20 a 120 minutos;

temperatura: 170 a 200°C;

etanol: 40 a 80% em peso;

rendimento mínimo (PL): 30% em relação à lignina original (lignina insolúvel em ácido e lignina solúvel em ácido),

em que o derivado de lignina possui um teor de hidroxila alifática de 0,50 mmol/g a 2,35 mmol/g e um índice de sequestro de radical normalizado (NRSI) de 55 a 120.

2. Derivado de lignina, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o referido derivado de lignina ser para uso como um antioxidante.

3. Derivado de lignina, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** o referido derivado de lignina ser para uso em um suplemento nutricional, nutracêutico, ração animal e/ou alimento funcional.

4. Derivado de lignina, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** o derivado de lignina possuir uma polidispersão de 1 até 5.

5. Derivado de lignina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado por** o derivado de lignina adicionalmente possuir um teor de etoxila de 0,001 mmol/g a 2 mmol/g.

6. Derivado de lignina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** o derivado de lignina adicionalmente possuir um teor de hidroxila fenólica de 2 mmol/g a 8 mmol/g.

7. Derivado de lignina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6 **caracterizado por** o derivado de lignina adicionalmente possuir um teor de alcóxi de 0,1 mmol/g a 2 mmol/g.

8. Derivado de lignina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado por** o derivado de lignina ser derivado a partir de biomassa selecionada do grupo consistindo de biomassa de fibras curtas, biomassa de fibras anuais e biomassa de fibras longas.

9. Composição **caracterizada por** compreender um derivado de lignina como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8 e um componente formador de polímero.

10. Composição de acordo com a reivindicação 9 **caracterizada por** a referida composição ser uma composição termoplástica ou uma composição poliolefínica.

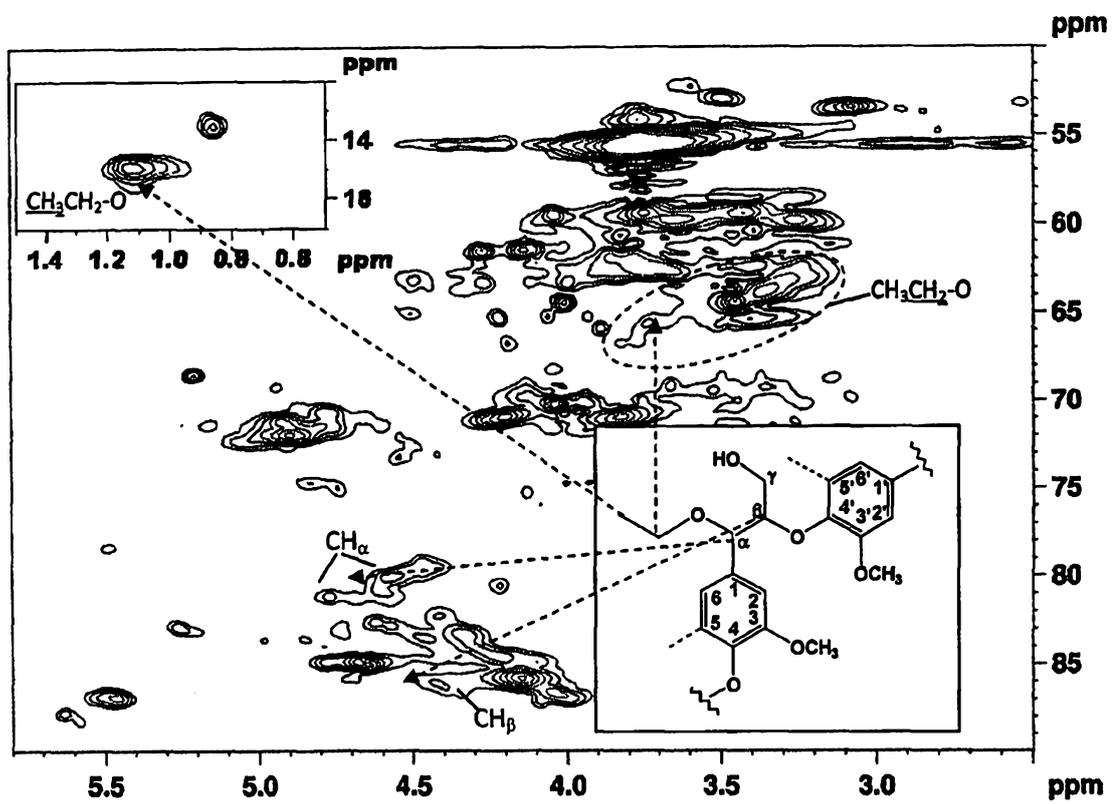


FIG. 1

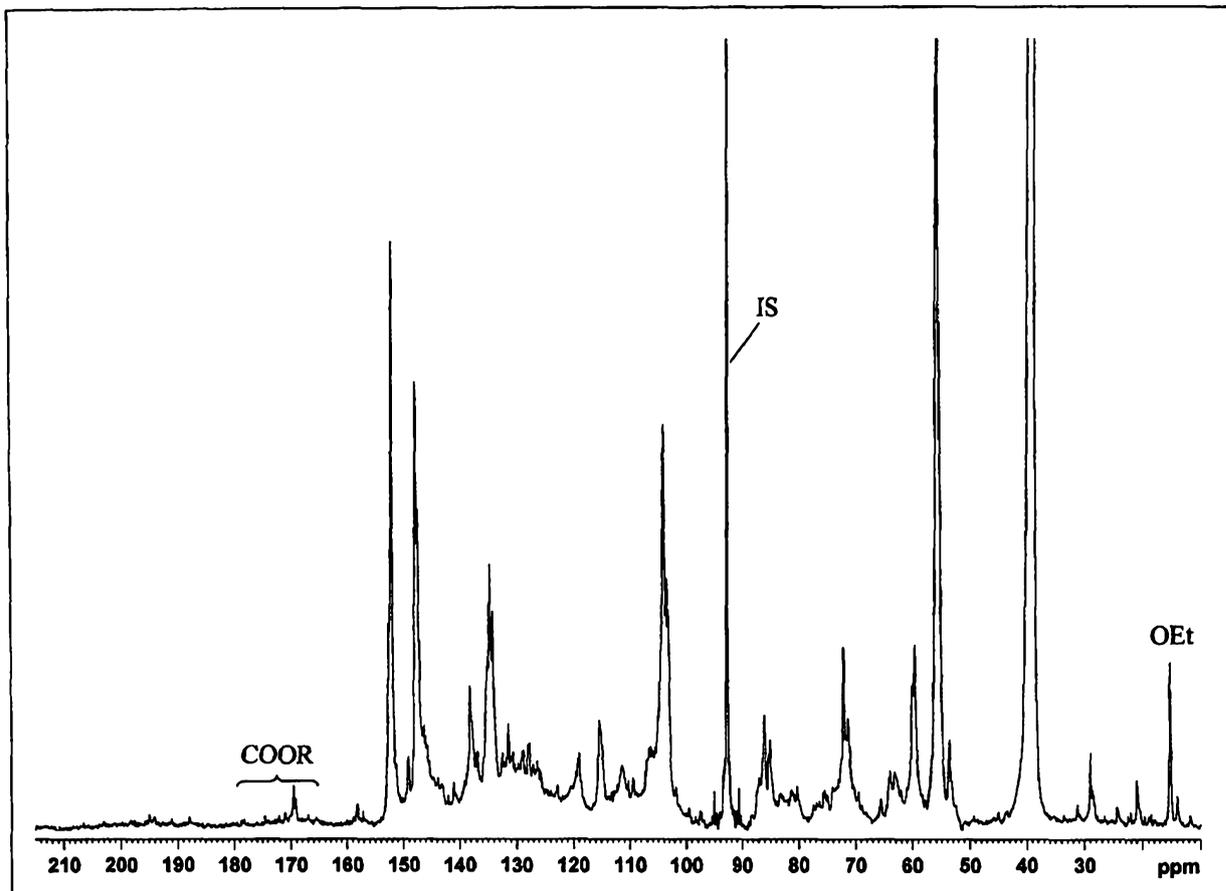


FIG. 2

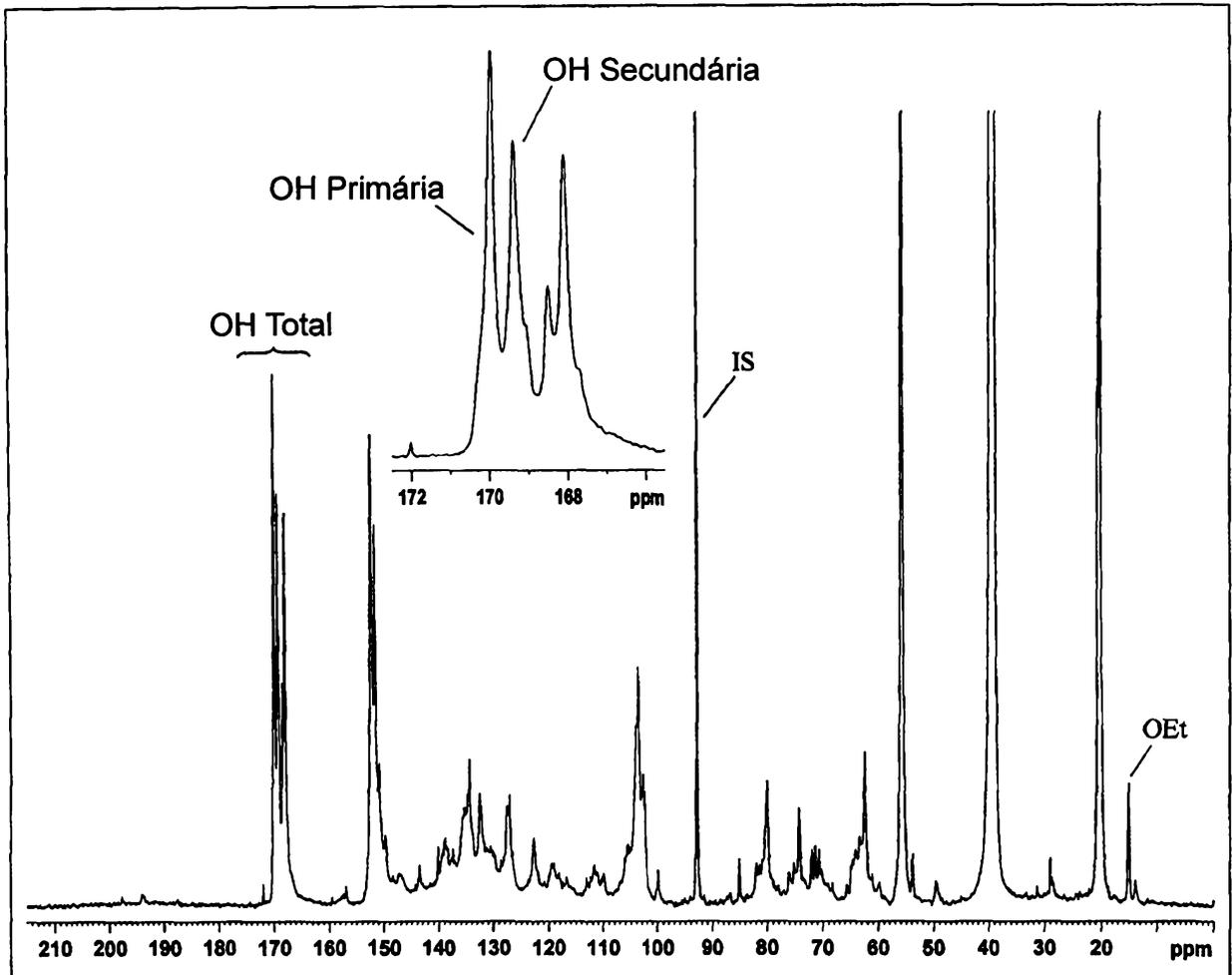


FIG. 3