

Processo integrado de valorização de lenhina e polifenóis de biomassa florestal

Laboratório Associado LSRE-LCM, Fac de Engenharia, Universidade do Porto
Laboratório de Processos de Separação e Reação - LSRE
Laboratório de Catálise e Materiais - LCM



Encuentro
AgroBiotech Innovación
Encuentro multisectorial en Galicia de los sectores
BIOTECNOLÓGICO, AGROALIMENTARIO y BIOMASA

26 y 27 | NOVIEMBRE 2015
PARQUE TECNOLÓGICO DE GALICIA
SAN CIBRAO DAS VIÑAS, OURENSE

PROMUEVEN



tecnopole gain XUNTA DE GALICIA

COLABORAN



fecatal biogá asebio enterprise europe network clusaga

LA LSRE-LCM

Breve apresentação



Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto



- LA LSRE-LCM recebeu o estatuto em 2004
- Em 2011 foi renovado por um período de 10 anos
- Avaliação: Excelente

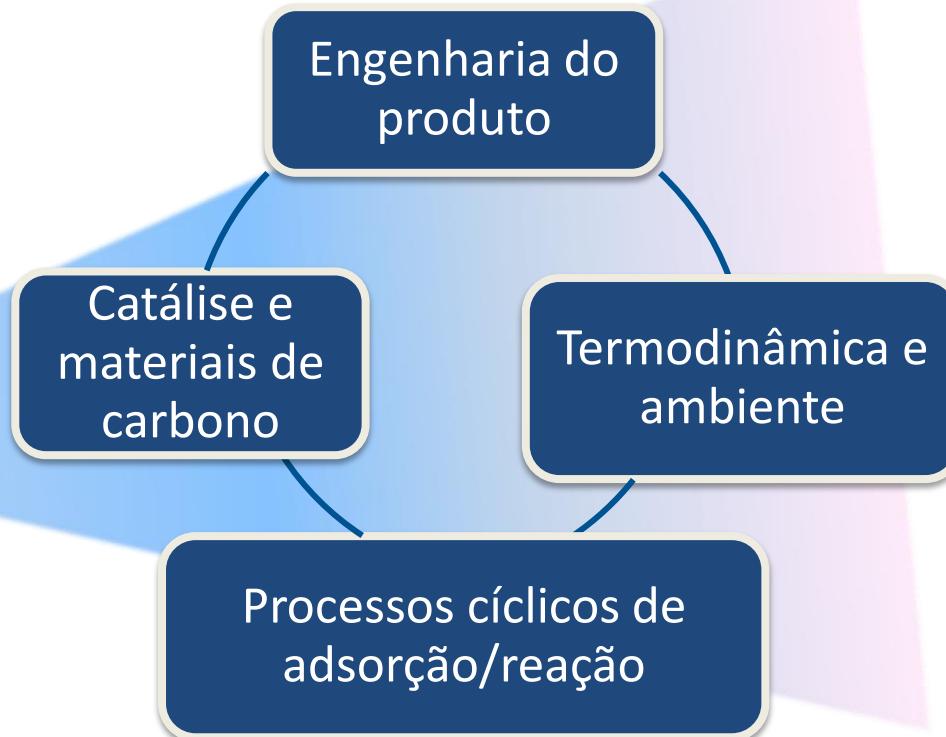
2 Linhas de Investigação

Novas tecnologias cílicas de separação e reação

Síntese e formulação de produtos de elevado valor acrescentado

- 126 Investigadores, 71 com PhD
- > 1000 artigos científicos e 12 livros
- > 90 PhD e 200 MSc teses
- 12 patentes
- 3 spin-off (iSensis, Fluidinova and MICE)

4 Grupos

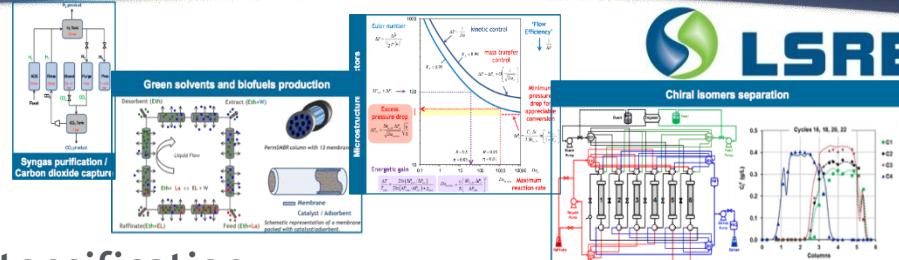


GRUPOS

Cyclic Adsorption/Reaction Processes

Cyclic Adsorptive Processes

Multifunctional Reactors/Process Intensification



Product Engineering

Perfume Engineering & Microencapsulation

Agro-Food Valorization

Mixing in Chemical Reactors

Continuous Production of Nanomaterials

Polymer Engineering

CFD in Industrial Processes



Thermodynamics & Environment

Chemical Engineering Thermodynamics

Environmental Science and Engineering



Catalysis and Carbon Materials

Environmental Catalysis

Catalysis for Fine Chemicals

Energy and Fuels

Nanostructured Materials



● Forte colaboração com a indústria Nacional e Internacional

BASF (Alemanha), Methaneva (França), Myriant (USA), Total (França), IFPen (França), RJ Reynolds Tobacco (USA), PortucelSoporcel (Portugal), Efacec (Portugal)

● Intensa participação em projetos

Alguns exemplos:

-**MACADEMIA** - EU FP7 2009-2013

-**HY2SEPS 2** - EU FP7 2011-2013

-**EuroBioRef** - EU FP7 project 2010-2014

-**FREECATS** - EU FP7, 2012-2014

-**BIIPP** - Biorefinaria Integrada na Industria de pasta papel, ERDF, 2010-2013

-**IBEROMARE** - Valorization of marine resources and wastes, POCTEP, 2009-2012

-**BioBlocks** - Conceção de produtos de base biológica como percursos para a bioindústria de síntese química e de biomateriais a partir de fontes renováveis lenhocelulósicas - 2013-2015

Processo integrado de valorização de lenhina e polifenóis de biomassa florestal

1. Introdução
2. Visão geral: principais marcos na investigação
3. Descrição geral
4. Projeto Bioblocks: *Conceção de produtos de base biológica como percursos para a bioindústria de síntese química e de biomateriais a partir de fontes renováveis lenhocelulósicas*
5. Separação
6. Projeto BIIPP: *Biorefinaria Integrada na Indústria da Pasta e Papel*
7. Publicações

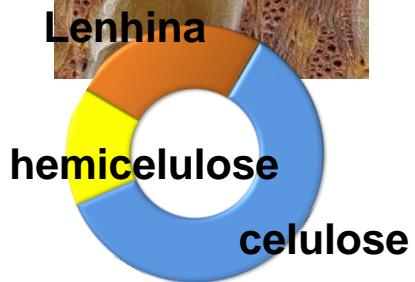
Equipa atual 2015



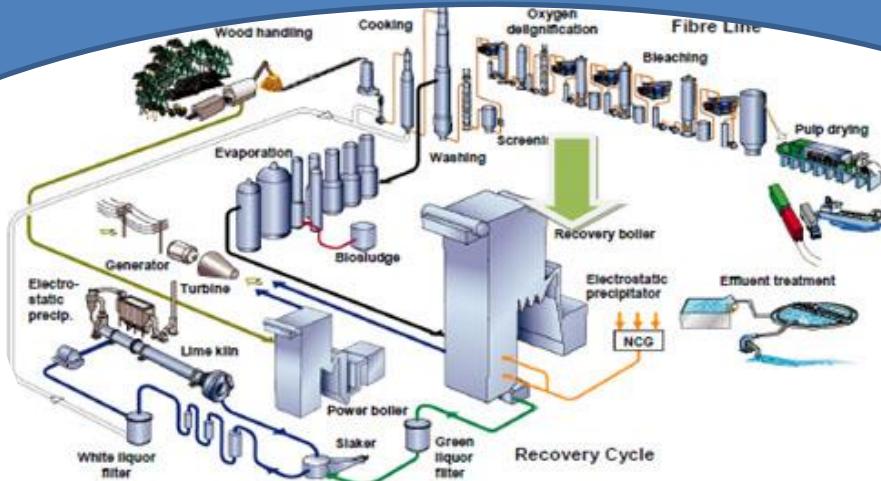
Paula Pinto	Carina Costa	Inês Mota	Cátia Feliz	Elson Gomes	Eduarda Baptista	Filomena Barreiro	J.M. Loureiro	Alírio Rodrigues
-------------	--------------	-----------	-------------	-------------	------------------	-------------------	---------------	------------------

Introdução

1 milhão ton/ano
(1 fábrica)



Delignification process for pulp or /polissacarídeos



Indústria pasta e papel e biorefinarias

Subproduto: licor negro
Recuperação de químicos inorgânicos e fonte de energia

Componente maioritário lenhina

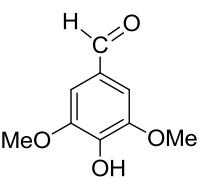
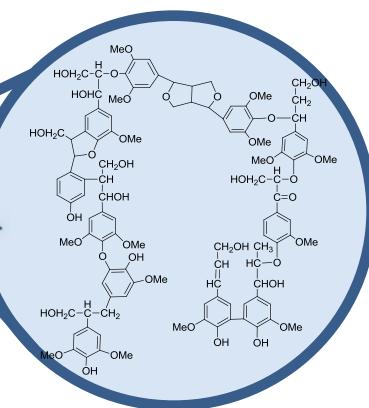
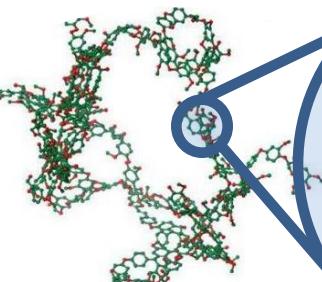
250.000 ton/ano (1 fábrica)



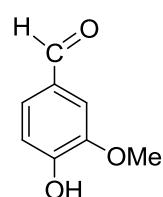
Celulose para papel/viscose ou açucares simples



Introdução



Serinaldeido



Vanilina

Polióis e poliuretanos



- Indústria de aromas (alimentar/perfumaria)
- Intermediário síntese de fármacos:

papaverine, levodopa, ciclovalone e



trimethoprim (World Health Organization's List of Essential Medicines)

Visão geral: principais marcos

- **1993** Produção de vanilina a partir da lenhina kraft de pinho: estudo cinético e do processo
- **2000** Desenvolvimento de processo contínuo para produção de vanilina
- **2002-2008** Separação e recuperação de vanilina
- **2004** Poliuretanos a partir da lenhina: síntese, caracterização e aplicações
- **2009** Processo integrado de produção de vanilina e poliuretanos a partir de lenhina
- **Desde 2010** Produção de vanilina e seringaldeído e outros similares.
Estudo de diferentes lenhinas, estrutura *versus* rendimento
- **2013** Início de 2 teses Doutoramento: 1. produção 2. separação
- **2013-2015** Bioblocks Conceção de produtos de base biológica como percursos para a bioindústria de síntese química e de biomateriais a partir de fontes renováveis lenhocelulósicas
- **2013-2016** Contrato com empresa:
 - 1. caracterização de lenhinas de diferentes plantas
 - 2. produção de compostos de elevado valor – desenvolvimento do processo
- **2015** Radar para classificação de lenhinas
- **2015/2016 Novas parcerias, atender novas necessidades industriais**

Visão geral: principais marcos

● 1993

e do pr

● 2000

● 2002-2

● 2004 F

● 2009



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin

E.A. Borges da Silva^a, M. Zabkova^a, J.D. Araújo^a, C.A. Cateto^{b,c}, M.F. Barreiro^b, M.N. Belgacem^c, A.E. Rodrigues^{a,*}

^a Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal



: estudo cinético



o de vanilina

ão e aplicações

uretanos a partir de lenhina

etros similares.
versus rendimento

Oxidation of Lignin from *Eucalyptus globulus* Pulping Liquors to Produce Syringaldehyde and Vanillin

Paula Cristina Rodrigues Pinto,* Carina Esteves Costa, and

Laboratory of Separation and Reaction Engineering - LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal



Article
pubs.acs.org/IECR

Radar Tool for Lignin Classification on the Perspective of Its Valorization

Carina A. Esteves Costa, Paula Cristina Rodrigues Pinto,* and Alírio Egídio Rodrigues

Laboratory of Separation and Reaction Engineering - LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

● 2013-2016 Contrato com empre

● 2015 Radar para classificação

● 2015/2016 Novas parcerias, atender novas necessidades industriais

Processo integrado de valorização de lenhina e polifenóis de biomassa florestal

Descrição geral



LSRE
LABORATORY OF SEPARATION AND REACTION ENGINEERING

Cozimento

Licor negro



Energia e
recuperação de
químicos inorgânicos

Reintrodução no
processo

INORGÂNICOS

Processamento

LENHINA

**POLIÓIS E
POLIURETANOS**

**VANILINA E
SERINGALDEÍDO**

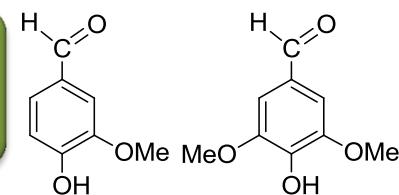
Despolimerização

Filomena
Barreiro

Ultrafiltração

Troca-iônica

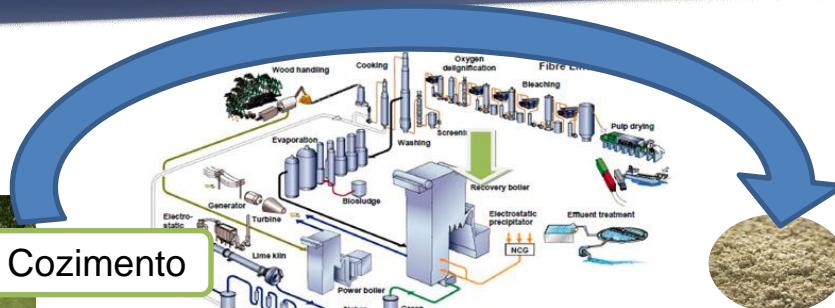
Separação



Projeto Bioblocks



Cozimento



Pré-tratamentos físico-químicos da biomassa (Kraft + Organossolve + Hidrotérmico)

- Avaliação desempenho de biomassas e resíduos florestais (Acacia, Arundo donax,...)
- Recuperação e caracterização das lenhinas

Industrial Crops and Products 61 (2014) 479–491

Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops and Products



ELSEVIER

Evaluation of chemical processing impact on *E. globulus* wood lignin and comparison with bark lignin

Carina A. Esteves Costa, Paula Cristina Rodrigues Pinto*, Alírio Egídio Rodrigues

Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

Industrial Crops and Products 71 (2015) 153–162

Contents lists available at ScienceDirect

Industrial Crops and Products

journal homepage: www.elsevier.com/locate/indcrop

Kraft delignification of energy crops in view of pulp production and lignin valorization

Paula C.R. Pinto ^{a,*}, Cátia Oliveira ^a, Carina A. Costa ^a, Alexandre Gaspar ^b, Tiago Faria ^b, José Ataíde ^b, Alírio E. Rodrigues ^a

^a Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

^b RAIZ – Paper and Forest Research Institute, Quinta de S. Francisco, Apartado 15, 3801-501 Eixo, Aveiro, Portugal



Radar Tool for Lignin Classification on the Perspective of Its Valorization

Carina A. Esteves Costa, Paula Cristina Rodrigues Pinto,* and Alírio Egídio Rodrigues

Laboratory of Separation and Reaction Engineering - LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

Submetido: Performance of eucalyptus-derived biomasses towards kraft pulping as sources of polysaccharides and lignins, 2015

Projeto Bioblocks



Pré-tratamentos físico-químicos da biomassa (Kraft + Organossolve + Hidrotérmico)

- Avaliação desempenho de biomassas e resíduos florestais (Acacia, *Arundo donax*,...)
- Recuperação e caracterização das lenhinas

Exemplos:

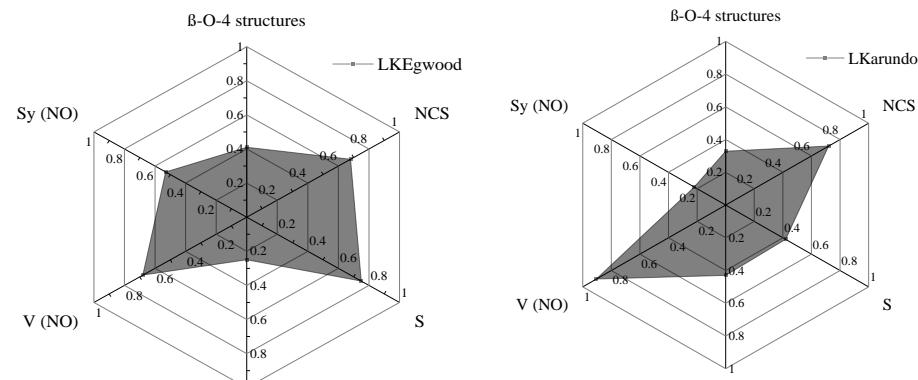


Article
pubs.acs.org/1ECR

Radar Tool for Lignin Classification on the Perspective of Its Valorization

Carina A. Esteves Costa, Paula Cristina Rodrigues Pinto,* and Alirio Egídio Rodrigues

Laboratory of Separation and Reaction Engineering - LSRE, Associate Laboratory LSRE/LCM, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal



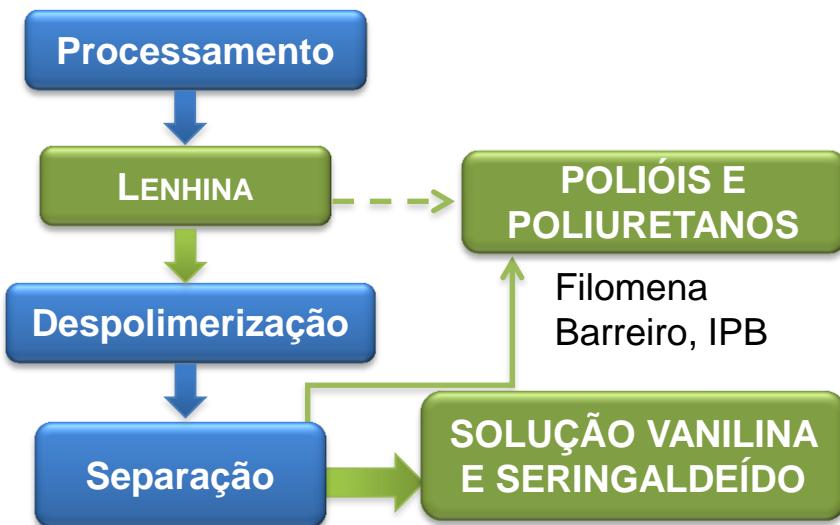
Ferramenta para classificação de lenhinas de diferentes origens* utilizando 6 descritores – características-chave das lenhinas para produção de vanilina e seringaldeído ou outras aplicações.

* processo, fonte, isolamento

Projeto Bioblocks

Demonstração do potencial de lenhina para conversões químicas

- Conversão química de lenhina a produtos químicos de elevado valor acrescentado



Lenhina despolimerizada:

- isolamento de lenhina e caracterização
- quantificação de produtos
- produção de polióis



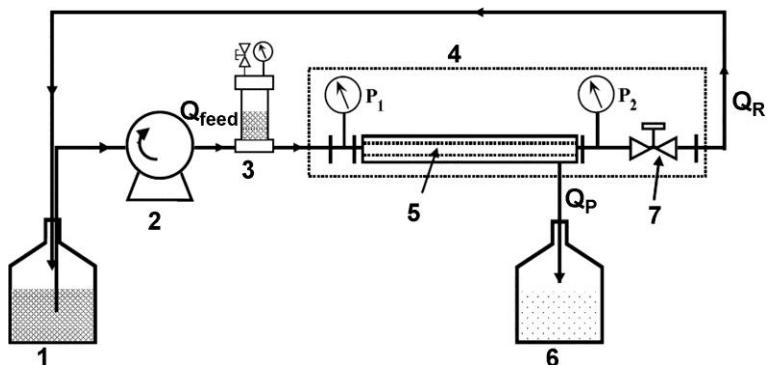
Fase 1
Oxidação em reactor batch

Fase 2
Oxidação em reactor de enchimento estruturado contínuo



Separação

Separação por membranas



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Membrane Science 301 (2007) 221–237

journal of
**MEMBRANE
SCIENCE**

www.elsevier.com/locate/memsci

Recovery of vanillin from lignin/vanillin mixture by using tubular ceramic ultrafiltration membranes

M. Žabková, E.A. Borges da Silva, A.E. Rodrigues*

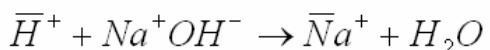
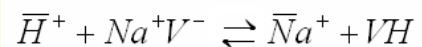
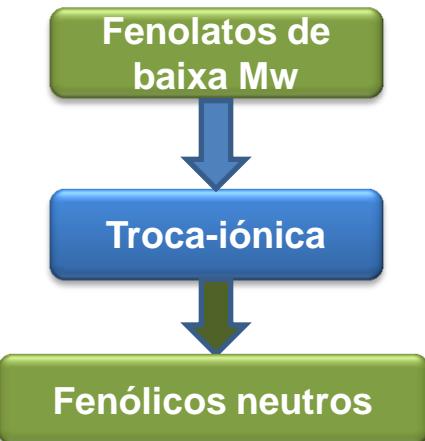
Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

Received 24 January 2007; received in revised form 5 June 2007; accepted 13 June 2007

Available online 19 June 2007

Separação

Neutralização por troca iônica



Vanilato de sódio



Vanilato de sódio
Resina Amberlite IR120
(fortemente ácida)



Vanilina



Available online at www.sciencedirect.com



Separation and Purification Technology 55 (2007) 56–68

Separation
and
Purification
Technology

www.elsevier.com/locate/seppur

Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by
ion-exchange with neutralization

M. Zabkova, E.A. Borges da Silva, A.E. Rodrigues*

Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

Received 17 July 2006; received in revised form 27 October 2006; accepted 28 October 2006

Separação

Separação por adsorção



Doutoramento em curso

Fractionation and purification of syringaldehyde and vanillin from oxidation of lignin

Maria Inês Mota

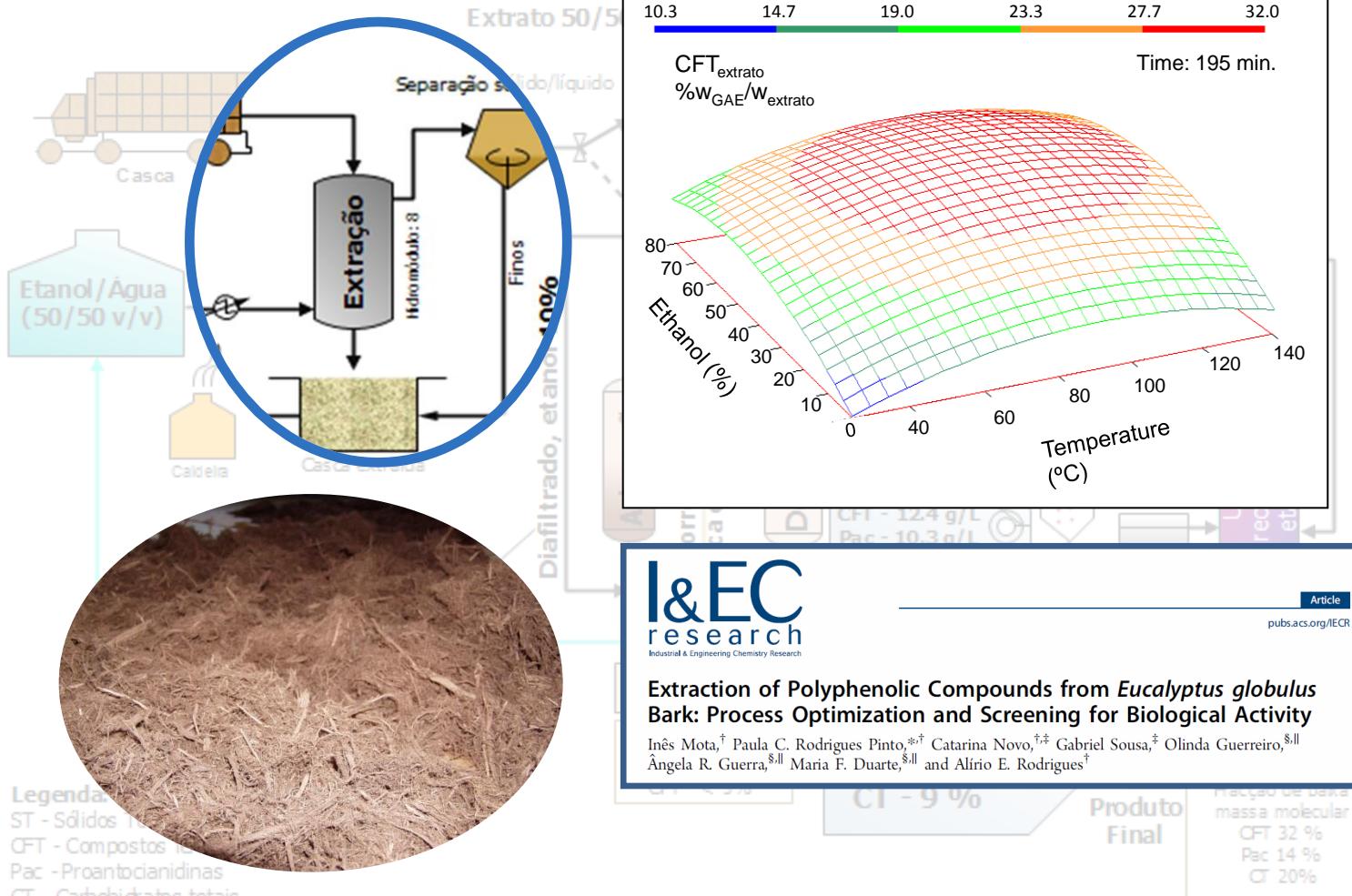
Mestrado concluído 2015

Adsorption equilibrium and fixed-bed adsorption of phenolic acids onto polymeric adsorbent

Sílvia Barbosa

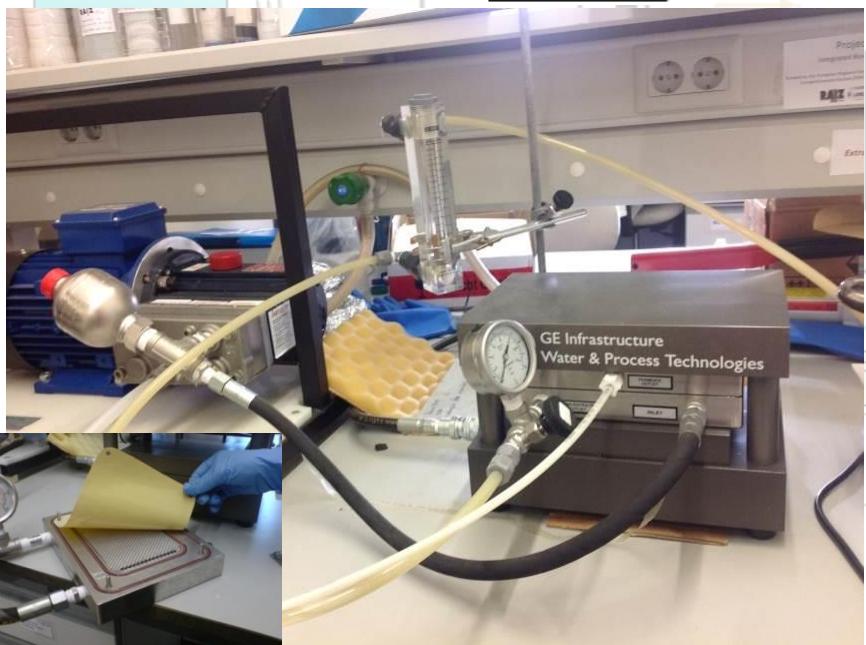
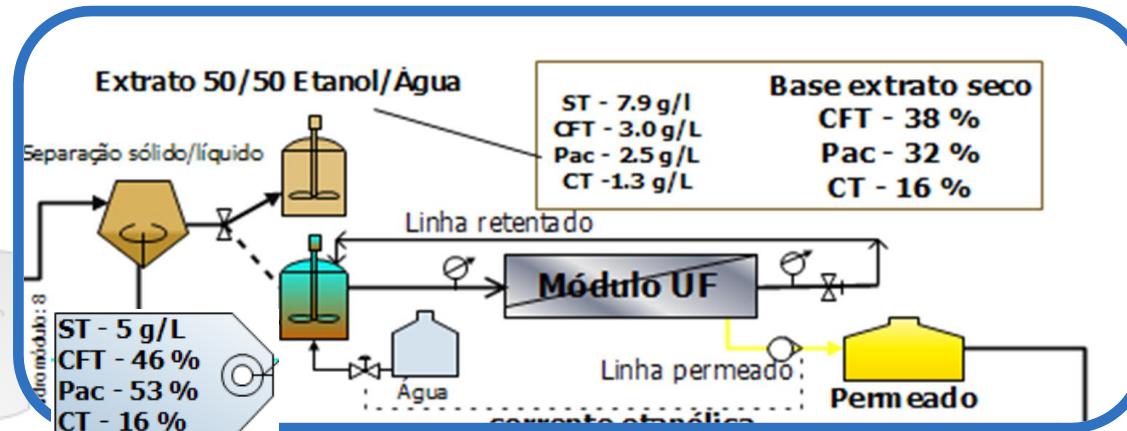
Projecto BIIPP

Biorefinaria Integrada na Indústria da Pasta e Papel



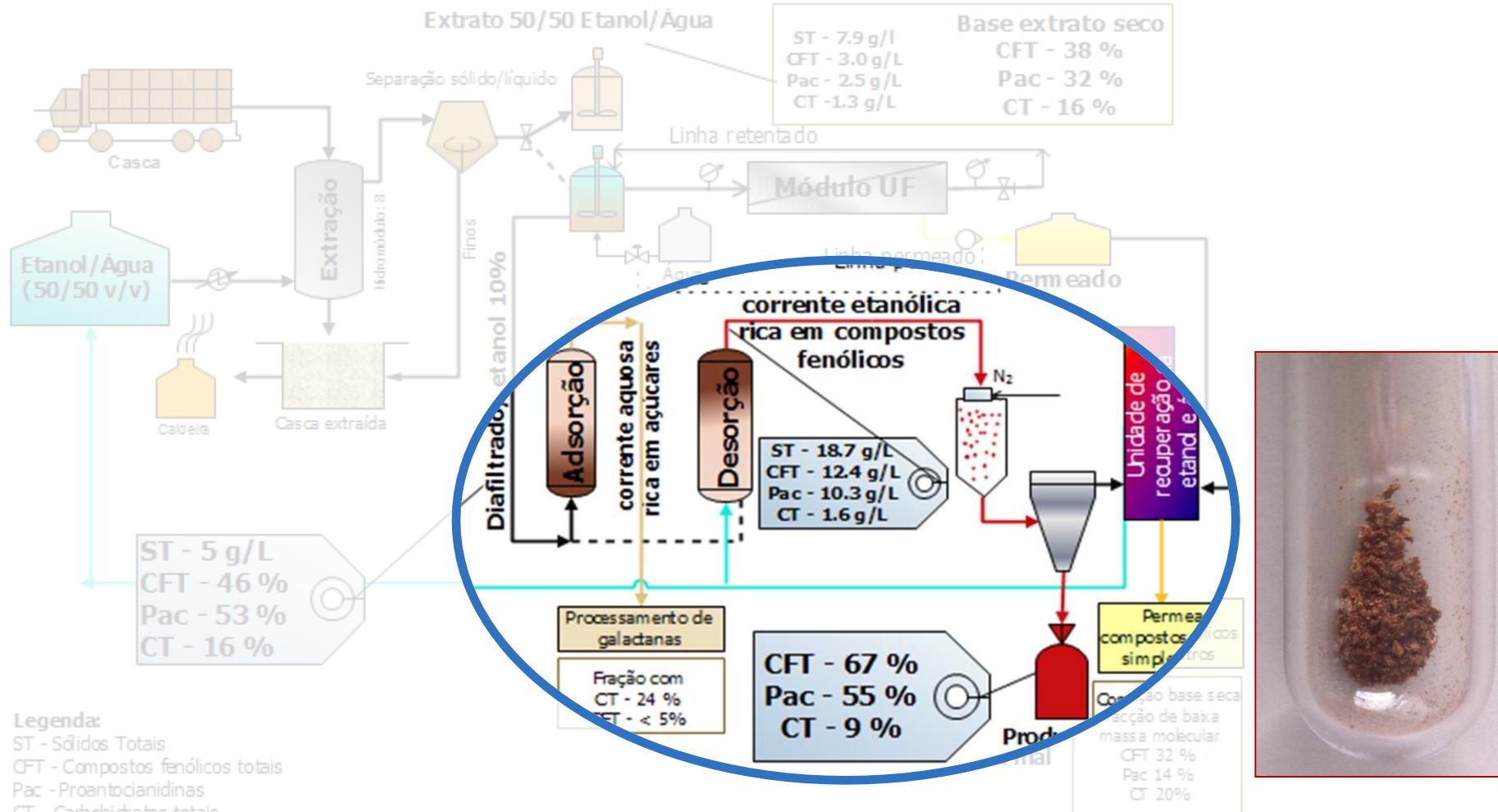
Projecto BIIPP

Biorefinaria Integrada na Indústria da Pasta e Papel



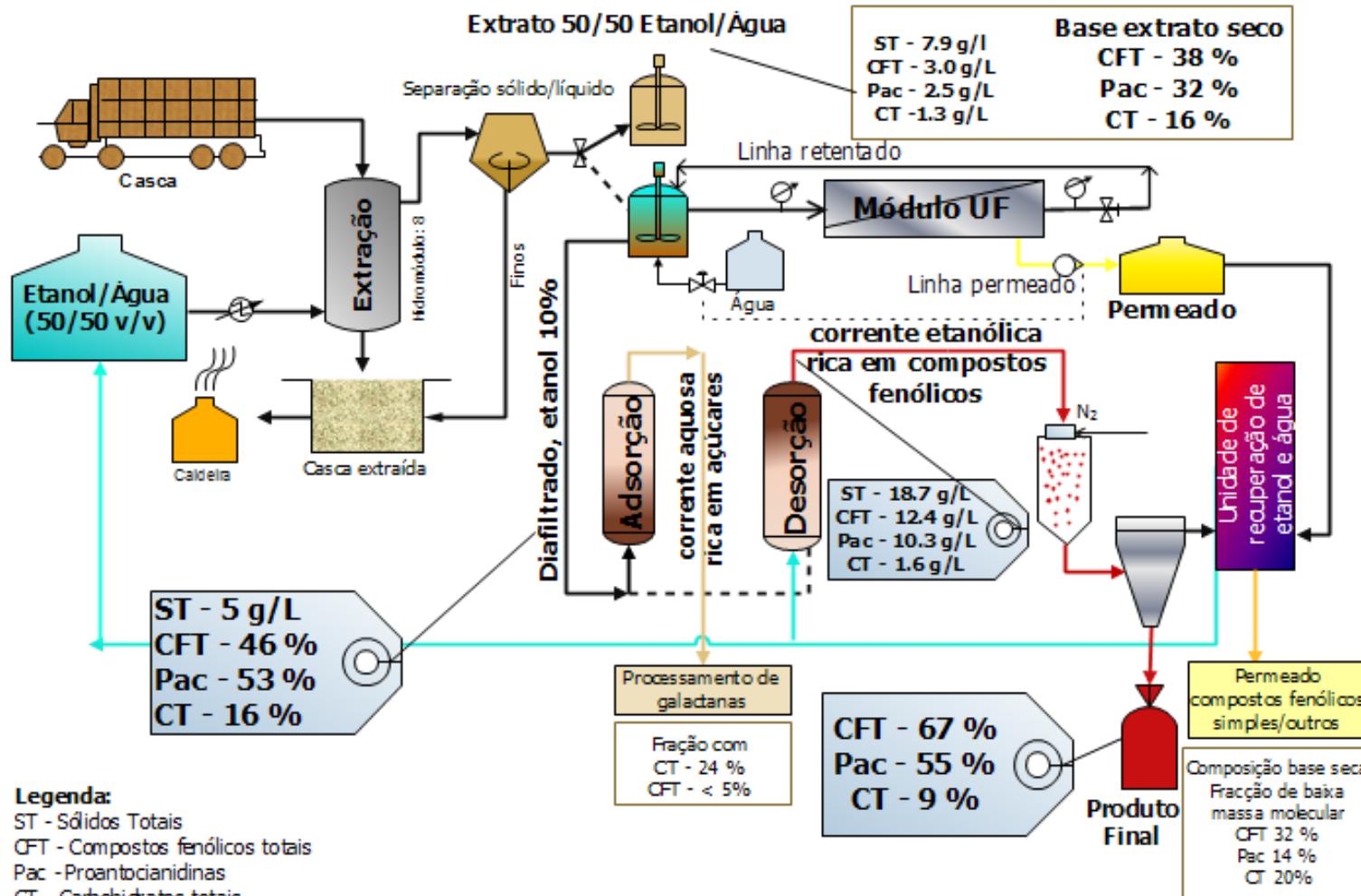
Projecto BIIPP

Biorefinaria Integrada na Indústria da Pasta e Papel



Projecto BIIPP

Biorefinaria Integrada na Indústria da Pasta e Papel



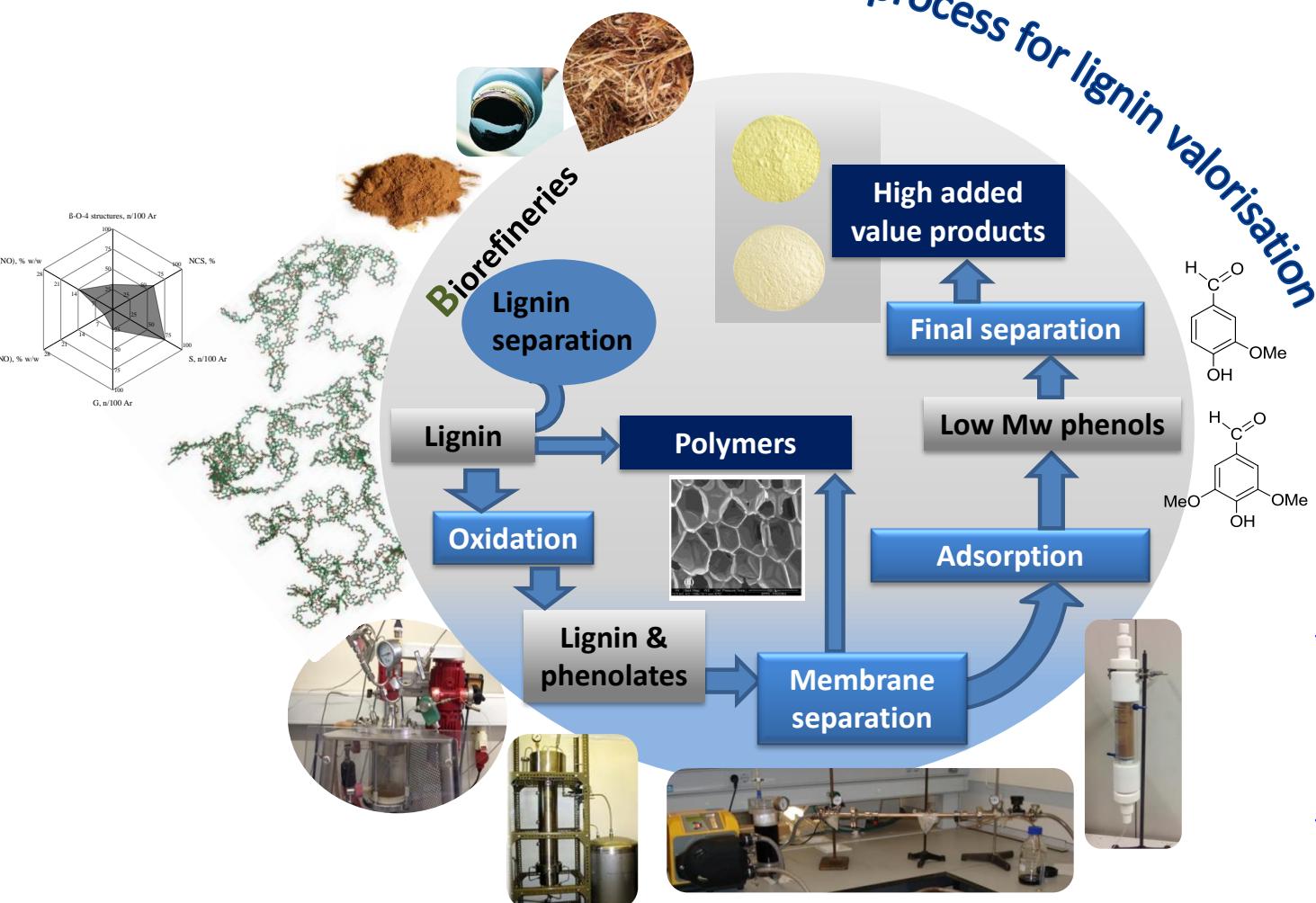
Legenda:

ST - Sólidos Totais
 CFT - Compostos fenólicos totais
 Pac - Proantocianidinas
 CT - Carbohidratos totais

- C.E. Costa, P.C.R. Pinto, A.E. Rodrigues Radar tool for lignin classification on the perspective of its valorization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (31), 7580-7590, 2015
- I.F Mota, P.C.R. Pinto, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Recovery of vanillin and syringaldehyde from lignin oxidation: a review of separation and purification processes *Separation & Purification Reviews*, 2015, DOI: 10.1080/15422119.2015.1070178
- P.C.R. Pinto, C.F. Oliveira, C.A. Costa, A. Gaspar, T. Faria, J. Ataíde, A.E. Rodrigues, Kraft delignification of energy crops in view of pulp production and lignin valorization, *Industrial Crops and Products*, 71, 153-162, 2015
- E.A. Baptista, P.C.R. Pinto, I.F. Mota, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Ultrafiltration of ethanol/water extract of *Eucalyptus globulus* bark: Resistance and cake build up analysis, *Separation and Purification Technology J.*, 144 (15) 256-266, 2015
- P.C.R Pinto, M.I.F. Mota, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Membrane performance and application of ultrafiltration and nanofiltration to ethanol/water extract of *Eucalyptus* bark, *Separation and Purification Technology J.*, 132(20), 234-243, 2014
- P.C.R. Pinto, C.E. Costa, A.E. Rodrigues, Evaluation of chemical processing impact on *E. globulus* wood lignin and comparison with bark lignin, *Ind.Crops&Products*, 61, 479-491, 2014
- P.C.R. Pinto, C.E. Costa, A.E. Rodrigues, Oxidation of lignin from *Eucalyptus globulus* pulping liquors to produce syringaldehyde and vanillin, *Ind.&Eng.Chem.Res.*, 52(12), 4421-4428, 2013.
- P.C.R Pinto, E.A. Borges da Silva, E.A. Rodrigues, Lignin as Source of Fine Chemicals: Vanillin and Syringaldehyde, In *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*, C. Baskar, S. Baskar, R.S. Dhillon (Editors), Publisher: Springer Berlin Heidelberg, p. 381-420, May 2012,
- P.C.R. Pinto, E.A. Borges, A.E. Rodrigues, Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes, *Ind.&Eng.Chem.Res.*, 50(2), 741-748, 2011.

- P.C.R. Pinto, E.A. Borges, A.E. Rodrigues, Comparative Study of Solid-Phase Extraction and Liquid-Liquid Extraction for the Reliable Quantification of High Value Added Compounds from Oxidation Processes of Wood-Derived Lignin, *Ind.&Eng.Chem.Res.*, 49(23), 12311-12318, 2010.
- J.D.P. Araujo, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88 (8), 1024-1032, 2010.
- E. Borges da Silva, M. Zabkova, D. Araújo, C. Cateto, F. Barreiro, N. Belgacem and A.E. Rodrigues, An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin, *Chem. Eng. Res. Des.* 87, 1276-1292, 2009.
- J.D.P. Araújo, C. A. Grande and A.E.Rodrigues, Structured Packed Bubble Column Reactor for continuous production of vanillin from kraft lignin oxidation, *Catalysis Today* , 147S, S330-S335, 2009.
- C.A. Cateto, M.F. Barreiro, A.E. Rodrigues, Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams, *Ind.&Eng.Chem.Res.*, 48, 2583-2589, 2009.
- C.A. Cateto, M.F. Barreiro, A.E. Rodrigues, Monitoring of lignin-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR, *Industrial Crops and Products*, 27, 168-174, 2008.
- M. Zabkova, E. Borges da Silva and A. E. Rodrigues, Recovery of vanillin from lignin/vanillin mixture by using tubular ceramic ultrafiltration membranes", *J. Membrane Science*, 301, 221-237, 2007.
- M. Zabkova, E. Borges da Silva and A.E. Rodrigues, Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by ion-exchange with neutralization, *Separation and Purification Technology* 55(1) 56-68 (2007) .
- P. Sridhar, J.D. Araujo, A.E. Rodrigues, Modeling of vanillin production in a structured bubble column reactor, *Catalysis Today* 105(3-4) 574-581, 2005.

- 6 C. Fargues, A. Mathias, A. Silva and A.E.Rodrigues, Kinetics of Vanilin Oxidation, *Chem. Eng. & Technol.*, 19, 127-136 (1996).
- 6 C. Fargues, A. Mathias and A.E.Rodrigues, Kinetics of Vanillin Production from Kafft Lignin Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 28-36 (1996).
- 6 A.L. Mathias, M.I. Lopretti and A.E. Rodrigues, Chemical and Biological Oxidation of Pinus Pinaster Lignin for the Production of Vanillin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 64, 225-234 (1995).
- 6 A.L. Mathias and A.E. Rodrigues, Production of Vanillin by Oxidation of Pine Kraft Lignins with Oxygen, *Holzforschung*, 49, 273-278 (1995).



Muito obrigada
Gracias

Contactos:
Professor Alírio Rodrigues
arodrig@fe.up.pt

Professora Filomena Barreiro
barreiro@ipb.pt

Doutora Paula Pinto
ppinto@fe.up.pt