

Produção seletiva de monofenóis e alquilfenóis na despolimerização de lignina Organosolv: o papel dos sítios ácidos em catalisadores à base de Pd

Affolabi Abdel-Aziz Tidjani^{1,2,3}, Mateus Freitas Paiva^{1,2}, Raphaela Azevedo Rafael¹, Priscilla Magalhães de Souza^{2,4}, Raimundo Crisóstomo Rabelo-Neto¹, Yann le Brech⁵, Marc Bria⁶, Cristiane Assumpção Henriques³, Guillaume Vanhove², Fábio Bellot Noronha^{1,2*}, Robert Wojcieszak⁵

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, 20081-312, Rio de Janeiro;

²Université de Lille, CNRS, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000, Lille, França;

³Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 20550-900, Rio de Janeiro;

⁴Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 21941-914, Rio de Janeiro;

⁵Université de Lorraine, CNRS, UMR 7274 – LRGP – Laboratoire Réactions et Génie de Procédés, F-54000 Nancy – France ;

⁶Université de Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, Université d'Artois, FR 2638 – IMEC – Institut Michel-Eugène Chevreul, Pôle RMN, F-59000 Lille – France ;

⁷Université de Lorraine, CNRS, UMR 7053 – L2CM – Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire, F-54000 Nancy – France.

*fabio.bellot@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho estuda o efeito dos sítios ácidos no desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ na despolimerização catalítica redutiva (RCD) de 3 ligninas Organosolv (isoladas de diferentes biomassas: a faia, a palha de trigo e o eucalipto), usando etanol como solvente a 250 °C e 40 bar de H₂. A análise de TPD-NH₃ revelou a presença de sítios ácidos de Brønsted apenas no catalisador 1%Pd/Nb₂O₅. A reação de RCD sem catalisador gerou rendimentos limitados de monômeros fenólicos (5,94%). Na presença de Pd/TiO₂, o rendimento aumentou significativamente: eucalipto (7,61%) < palha de trigo (30,91%) < faia (37,7%). Pd/TiO₂ favoreceu a hidrogenação e hidrogenólise dos monômeros fenólicos formados na solvólise da lignina com etanol. Já o Pd/Nb₂O₅ exibiu uma distribuição de produtos diferente, favorecendo a formação de alquilfenóis. Os resultados demonstram que as propriedades ácidas dos catalisadores influenciam o mecanismo da RCD da lignina.

Palavras-chave: Lignina, Despolimerização Catalítica Redutiva (RCD), Catalisadores de Pd, Alquilação.

ABSTRACT - This work studies the effect of acid sites on the performance of Pd/TiO₂ and Pd/Nb₂O₅ catalysts for the RCD of 3 Organosolv lignins (isolated from different biomasses: beech, wheat straw, and eucalyptus), using ethanol as solvent at 250 °C and 40 bar of H₂. NH₃-TPD analysis revealed the presence of Brønsted acid sites only in Pd/ Nb₂O₅. The RCD reaction without catalyst generated limited yields of phenolic monomers (5.94%). In the presence of Pd/TiO₂, the yield increased significantly: eucalyptus (7.61%) < wheat straw (30.91%) < beech (37.7%). Pd/TiO₂ favored the hydrogenation and hydrogenolysis of phenolic monomers formed in the solvolysis of lignin with ethanol. Pd/Nb₂O₅ exhibited a different product distribution, favoring the formation of alkylphenols. The results demonstrate that the acidic properties of the catalysts influence the RCD mechanism of lignin.

Keywords: Lignin; Reductive Catalytic Depolymerization (RCD); Pd-based catalysts; Alkylation.

Introdução

A lignina é a maior fonte renovável de blocos de construção aromáticos na natureza e tem grande potencial para a produção de uma ampla gama de produtos de alto valor agregado, incluindo fenóis derivados de petróleo, como BTX (benzeno, tolueno, xileno) (1,2). No entanto, a conversão catalítica da lignina é extremamente desafiadora devido a sua complexidade estrutural e recalcitrância. Isso requer o desenvolvimento de uma nova tecnologia catalítica para a conversão da lignina em produtos químicos. A

despolimerização catalítica redutiva (RCD) é uma tecnologia alternativa que tem sido extensivamente estudada para a valorização da lignina (3). A RCD promove a formação de monofenóis, mas seus rendimentos ainda são baixos (20-30%), independentemente do catalisador e das condições de reação utilizadas (4;5). Essa baixa eficiência da RCD se deve, em parte, à falta de conhecimento sobre o efeito das propriedades dos catalisadores no mecanismo da reação de despolimerização. A dificuldade em estabelecer uma correlação entre a estrutura do catalisador e sua

atividade para despolimerização se deve: (i) a estrutura complexa da lignina, com a presença de várias ligações C-O e C-C com diferentes energias de dissociação; (ii) a participação do solvente na reação de despolimerização, o que dificulta o isolamento do papel do catalisador. Portanto, apesar do grande número de trabalhos sobre RCD, a maioria deles utilizou uma variação limitada de catalisadores, geralmente metais nobres (Pd, Pt, Ru) e Ni suportado em carbono ou catalisador de Ni não suportado (Ni Raney) (4,5). A fim de lançar luz sobre o mecanismo de reação da despolimerização da lignina, moléculas modelo representativas da lignina, como monômeros fenólicos (6) e éteres arílicos diméricos representativos das principais ligações éter presentes na estrutura da lignina (β -O-4, α -O-4 e 4-O-5) (7) foram usados. Esses estudos revelaram que o suporte tem um efeito importante na conversão dessas moléculas. Em particular, a acidez do suporte pode afetar fortemente a distribuição dos produtos.

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o efeito das propriedades do suporte no desempenho de catalisadores a base de Pd na reação de RCD de ligninas Organosolv. Dois suportes (TiO_2 e Nb_2O_5) com diferentes acidez e tipos de sítios ácidos (sítios ácidos de Lewis e Brønsted) foram usados para investigar o efeito do suporte na distribuição do produto e no rendimento de monofenóis.

Experimental

Síntese dos Catalisadores

TiO_2 (P25, Sigma-Aldrich) e Nb_2O_5 (CBMM) foram usados como suportes. Nb_2O_5 foi obtido pela calcinação do ácido nióico (CBMM) em mufla a 400 °C (2 °C min⁻¹) por 3 h. Os catalisadores de Pd suportados foram preparados pelo método de sol-imobilização. 0,094 mmol de K_2PdCl_4 (Sigma-Aldrich) e 0,7 mL de uma solução de 2% de políálcool vinílico (Sigma-Aldrich, Mw: 9.000-10.000) foram adicionados a 800 mL de água deionizada, e a suspensão foi agitada magneticamente por 10 min. Então, 4,7 mL de uma solução de NaBH_4 0,1 mol L⁻¹ (Sigma-Aldrich) foram adicionados gota a gota no frasco. Após 30 min., 990 mg de suporte foram adicionados e o pH foi corrigido para 2 pela adição de H_2SO_4 . A mistura foi agitada por 2 h. Finalmente, o catalisador foi filtrado, lavado com 400 mL de água deionizada e seco em mufla a 100 °C por 3 h.

Caracterização dos Catalisadores

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) S8 Tiger, Bruker com tubo de ródio operado a 4 kW. As análises foram realizadas utilizando-se 300 mg de amostra em pó pelo método semiquantitativo (QUANT-EXPRES/Bruker).

As áreas específicas das amostras foram medidas em um analisador Micromeritics ASAP 2020 por adsorção de N_2 a

-196 °C. Inicialmente, a amostra (300 mg) foi pré-tratada sob vácuo durante a noite a 350 °C. A área específica foi calculada pela equação BET e a distribuição do tamanho dos poros foi determinada pelo método BJH.

A distribuição do tamanho das partículas de Pd foi determinada por microscopia eletrônica por transmissão com varredura (STEM) utilizando um microscópio FEI Titan X-FEG com tensão de 300 kV equipado com um detector anular de campo claro e campo escuro de alto ângulo (HAADF), capaz de fornecer imagens com contraste Z e resolução de 0,7 Å. Pelo menos 200 partículas foram consideradas para a determinação da distribuição do tamanho das partículas.

A densidade de sítios ácidos foi medida por dessorção de amônia com temperatura programada (TPD- NH_3) em um equipamento AutoChem II da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica e um espectrômetro de massas.

A natureza dos sítios ácidos foi investigada por adsorção de piridina seguida por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 e 4000 cm⁻¹ em um instrumento Thermo Nicolet 460 Protégé equipado com um detector MCT com resolução de 2 cm⁻¹.

Extração da lignina pelo método organosolv.

Aproximadamente 15 g de biomassa (base seca) foram previamente misturados com 150 mL de uma mistura água-etanol (65% etanol v/v). O tratamento foi realizado em um reator Parr de 0,3 L. O reator foi purgado e pressurizado com 10 bar de N_2 . Em seguida, a mistura foi aquecida a 195 °C na taxa de aquecimento de 4 °C/min com agitação contínua (500 rpm) e a pressão aumentou para 20-25 bar. O reator foi mantido a 195 °C por 80 min e, então, resfriado a temperatura ambiente. O produto da reação foi filtrado e lavado com etanol/água (65/35, 3 * 30 mL) e então seco durante a noite (estufa a 40 °C / 12 h). Três volumes de água foram adicionados ao filtrado para precipitar a lignina organosolv. As misturas foram mantidas em geladeira durante a noite (5 °C / 12 h) para melhorar a precipitação. A lignina precipitada foi coletada por filtração e seca durante a noite (40 °C / 12 h).

Despolimerização catalítica redutiva da lignina

Para os experimentos de despolimerização catalítica redutiva, 100 mg de cada lignina, a quantidade desejada de catalisador (20 - 200 mg) e 10 mL de etanol (100% P.A. Sigma-Aldrich) foram adicionados em um reator Asynt (50 mL). O reator foi purgado três vezes com H_2 , pressurizado a 40 bar de H_2 e aquecido a 250 °C. Após 15 h, o reator foi resfriado à temperatura ambiente em um banho de gelo e os produtos líquidos foram separados dos catalisadores e da lignina residual por centrifugação. Os sólidos decantados foram secos a 100 °C por 24 h e tiveram sua massa medida

para determinar o teor de lignina não reagida (LNR) (Eq.1). As amostras líquidas foram colocadas em um evaporador rotativo a 90 °C para remover o solvente das amostras por evaporação, e assim a massa real de bio-óleo obtida no processo catalítico foi determinada por pesagem, permitindo determinar o rendimento de bio-óleo (Y_B) usando a (Eq. 2). Os bio-óleos foram, então, ressolubilizados em 2 mL de etanol (100% P.A. Sigma-Aldrich), filtrados usando filtro de seringa Whatman de 0,45 μm e analisados em um cromatógrafo a gas GC-FID-MS (Agilent 8890 A, 5977 C inert q-MS XLD) equipado com uma coluna capilar DB-5MS (20 m $\times$ 0,18 mm $\times$ 0,18 μm). O método cromatográfico utilizou uma vazão de 1,0 mL/min de He como gás de arraste, modo splitless, temperatura do injetor de 300 °C e temperatura isotérmica de 40 °C por 10 min, seguida de uma rampa de aquecimento de 5 °C/min até 300 °C e mantido por 4 min, e um tempo total de execução de 66 min. Os produtos foram identificados pelo seu tempo de retenção em comparação com os padrões disponíveis e com base no espectro de massa (obtido do banco de dados do NIST).

$$LNR = \frac{\text{massa inicial de lignina} - (\text{resíduo sólido seco} - \text{massa inicial catalisador})}{\text{massa inicial de lignina}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$YB = \frac{\text{massa de bio óleo}}{\text{massa inicial de lignina}} * 100\% \quad (\text{Eq.2})$$

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o teor de Pd, a área específica e o volume de poros dos catalisadores de Pd suportados. O teor de Pd está próximo do valor nominal (1,0 % em peso) para ambos os catalisadores. Todos os catalisadores exibiram isoterma do tipo IV características de materiais mesoporosos, com Pd/Nb₂O₅ exibindo a maior área específica.

Tabela 1. Composição química, área superficial específica e volume de poros dos catalisadores e tamanho de partícula de Pd.

Catalisador	Pd (peso %)	Área específica ^a (m ² /g)	Volume de poros ^b (cm ³ /g)	d _{Pd} ^c (nm)
Pd/TiO ₂	0,9	56	0,22	3,4
Pd /Nb ₂ O ₅	0,9	99	0,18	2,0

^aSuperfície específica calculada pela equação BET;

^b Volume médio do mesoporo calculado por BJH no método de adsorção;

^cTamanho de partícula de Pd medido por STEM.

A Figura 1 mostra as imagens STEM do Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ e suas respectivas distribuições de tamanho de partícula. Ambos os catalisadores exibiram uma distribuição de tamanho de partícula de Pd estreita.

O tamanho médio de partícula do Pd para Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ foi de 3,4 e 2,0 nm, respectivamente, indicando a presença de pequenas partículas de Pd bem dispersas sobre ambos os suportes.

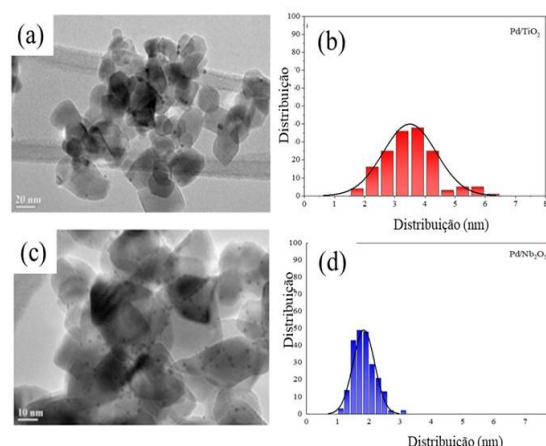


Figura 1: Imagens STEM e distribuição de tamanho de partículas para (a,b) Pd/TiO₂; (c,d) Pd/Nb₂O₅.

As propriedades ácidas dos suportes foram investigadas pelo TPD- NH₃. A Figura. 2 (a) mostra os perfis de TPD da amônia desorvida para os catalisadores de Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅. Ambos os catalisadores exibiram perfis de TPD semelhantes com um pico amplo entre 150 – 500 °C, o que corresponde a sítios ácidos com diferentes forças. Pd/Nb₂O₅ exibiu a maior concentração de sítios ácidos (259 $\mu\text{mol g}^{-1}$). A distribuição de força ácida foi calculada pela decomposição dos perfis de TPD considerando as seguintes faixas: fraco: T < 200 °C ; médio: 200 < T < 400 °C ; forte: T > 400 °C. Os resultados obtidos são relatados na Tabela 2. A distribuição da força ácida foi aproximadamente a mesma para ambos os catalisadores, com 28-32 % de sítios ácidos fortes.

A técnica de FTIR de piridina adsorvida foi usada para investigar a natureza dos sítios ácidos presentes em ambos os catalisadores. A Figura 2 (b) mostra os espectros de piridina adsorvida em ambos os catalisadores. Ambos os catalisadores exibem a banda em 1445 cm⁻¹ atribuída à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (L). No entanto, uma banda em 1545 cm⁻¹ é observada apenas no espectro do catalisador Pd/Nb₂O₅, indicando a presença de piridina quimissorvida nos sítios ácidos de Brønsted (B). A distribuição dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted medidos através das áreas das bandas em 1545 e 1445 cm⁻¹,

respectivamente, são relatados na Tabela 2. O catalisador Pd/Nb₂O₅ tem 21% de BAS.

Tabela 2: Quantidade total de amônia desorvida, distribuição de força dos sítios ácidos e concentração de sítios ácidos de Lewis e Brønsted para catalisadores à base de paládio.

Amostras	NH ₃ desorvida (μmol.g ⁻¹) ^a	Distribuição de força dos sítios ácidos (%) ^a			Distribuição (%)	
		Fraco	Médio	Forte	L ^b	B ^b
Pd/TiO ₂	231	34	34	32	100	0
Pd/Nb ₂ O ₅	259	40	32	28	79	21

^aDeterminado por TPD-NH₃;

^bDeterminado por adsorção de piridina-FTIR 150°C L: Concentração de sítios ácidos de Lewis. B: Concentração de sítios ácidos de Brønsted (μmol g⁻¹).

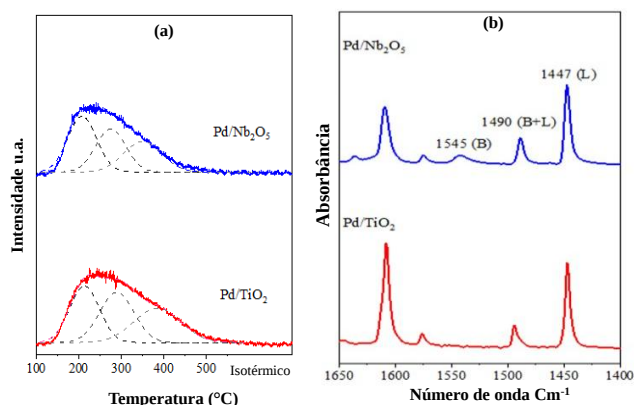


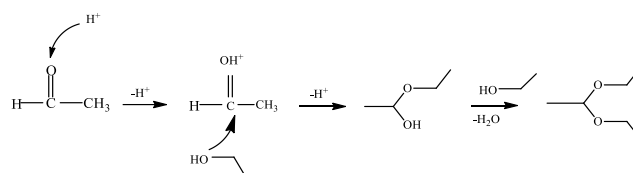
Figura 2: (a) Perfis de TPD-NH₃ de Pd/TiO₂ e Pd/Nb₂O₅ catalisadores e (b) Espectros de infravermelho de piridina adsorvida em catalisadores à base de Pd a 150 °C.

Despolimerização catalítica redutiva da lignina

Teste em branco

O primeiro teste em branco foi realizado apenas com etanol nas mesmas condições de reação usadas no RCD de diferentes ligninas. Para o teste com etanol, 1,1-dietoxietano (etil acetal) foi o principal produto formado a partir do acetaldeído (oriundo da desidrogenação do etanol) de acordo com o Esquema (1). Este produto foi observado no RCD usando etanol sob alta temperatura e pressão (10,13). Em seguida, foi realizado nas mesmas condições de reação o teste branco sem catalisador de diferentes ligninas. O rendimento dos produtos obtidos na RCD seguiu a ordem: palha de trigo (2,41%) < eucalipto (5,6%) < faia (5,94%). A lignina da palha de trigo permaneceu praticamente não

reagida no teste com etanol (2,41%). A despolimerização da lignina Organosolv de madeiras (eucalipto e faia) produziu os compostos derivados dos monolignóis primários (álcool coniferílico, sinapil) constituintes da estrutura da lignina. Para o eucalipto, um rendimento total de 5,6% foi obtido com ácido fórmico 2,6-dimetoxifenil éster (1,95%) e 3-metoxi-1,2-benzenodiol (1,3%) como os principais produtos formados. Um rendimento ligeiramente maior foi obtido no teste com lignina de madeira de faia (5,94%), produzindo principalmente: 2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)-fenol (2,45%) e 2,6-dimetoxi-4-propilfenol (1,00%).



Esquema 1: Mecanismo de reação para a produção de 1,1-dietoxietano (etil acetal).

Teste Catalítico

A adição do catalisador Pd/TiO₂ promoveu significativamente a despolimerização da lignina da palha de trigo, cujo rendimento passou de 2,4 para 30,9%. Os principais produtos formados foram: 2-metoxi-4-propilfenol (4,59%), 2,6-dimetoxi-4-propilfenol (7,57%), álcool di-hidrossinápico (3,34%) e p-hidroxihidrocinnamato de metila (6,4%). Os três primeiros compostos são provenientes dos monômeros álcoois sinapílico e álcool coniferílico, constituintes da estrutura da lignina.

O rendimento aumentou ligeiramente para o RCD da lignina de eucalipto na presença do catalisador Pd/TiO₂ (7,61%). O RCD da lignina de faia sobre Pd/TiO₂ produziu um rendimento para monofenóis de 37,7%, com 24,6% de 2,6-dimetoxi-4-propilfenol (4-propil-siringol) e menor formação de 2,6-dimetoxi-4-etilfenol (1,93%) e 2,6-dimetoxi-4-metilfenol (1,0%). O principal produto formado na despolimerização não catalítica da lignina de faia (2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il) fenol) não foi mais detectado na presença do catalisador Pd/TiO₂.

Comparando os produtos obtidos por RCD de ligninas de palha de trigo e de faia sobre Pd/TiO₂, nota-se uma maior formação de 2,6-dimetoxi-4-propilfenol para lignina de faia (7,6 e 24,6%, respectivamente). No entanto, uma formação significativa de metil p-hidroxihidrocinnamato ocorreu na lignina de palha de trigo, o que não foi detectado na lignina de faia. O rendimento de monofenóis dependeu do tipo de biomassa e seguiu a ordem: eucalipto (7,6%) < palha de trigo (30,9%) < faia (37,7%).

Como o maior grau de despolimerização foi alcançado com a lignina de faia, experimentos de RCD também foram realizados com o catalisador Pd/Nb₂O₅, que exibe diferentes

propriedades ácidas em comparação com Pd/TiO₂. O catalisador Pd/Nb₂O₅ exibiu uma distribuição de produto completamente diferente. A produção de monofenóis como 2,6-dimetoxi-4-propilfenol diminuiu fortemente de 24% (Pd/TiO₂) para 5% (Pd/Nb₂O₅). Além dos monofenóis, é notada uma formação significativa de alquilfenóis como 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-fenol, 2,4,6-tris(1-metiletil)-fenol, 2,5-bis(1,1-dimetilpropil)-1,4-benzenediol, acetato de 2,4-di-tert-amilfenol, 2,5-ciclohexadieno-1,4-diona, 2,5-bis(1,1-dimetilpropil); álcool 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzílico.

A RCD da lignina tem sido extensivamente estudada na literatura, usando diferentes condições de reação e catalisadores, o que torna difícil determinar o papel do catalisador no mecanismo de reação. Além disso, a maioria desses estudos testou uma variedade limitada de catalisadores para a RCD de diferentes tipos de lignina, basicamente Pd, Pt, Ru, Ni e Mo₂C suportados em materiais de carbono. Portanto, não há trabalhos investigando o efeito das propriedades ácidas do catalisador na distribuição do produto da RCD de lignina.

Em nosso trabalho, usamos dois catalisadores com suportes contendo diferentes propriedades ácidas. O catalisador Pd/TiO₂ exibe apenas sítios ácidos de Lewis enquanto o catalisador Pd/Nb₂O₅ possui sítios ácidos de Lewis e Bronsted.

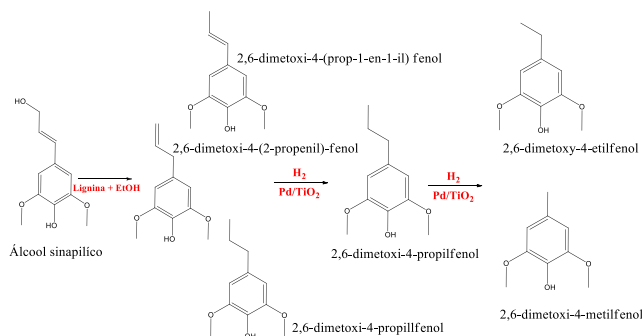
A distribuição de produtos na RCD de lignina de faia foi significativamente afetada pelo tipo do suporte. Para o catalisador Pd/TiO₂, monômeros fenólicos como 2,6-dimetoxi-4-propilfenol foram os principais produtos formados. Este resultado sugere que o catalisador Pd/TiO₂ promoveu a hidrogenação do 2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)-fenol e 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-fenol formados na solvólise catalisada por etanol para 2,6-dimetoxi-4-propilfenol, seguido por sua hidrogenólise para 2,6-dimetoxi-4-etilfenol e 2,6-dimetoxi-4-metilfenol (Esquema 2).

O catalisador Pd/Nb₂O₅ exibiu uma distribuição de produtos diferente do catalisador Pd/TiO₂. Neste caso, a produção de monômeros fenólicos diminuiu, enquanto uma maior formação de alquilfenóis foi observada.

A produção de alquilfenóis também foi relatada em estudos de RCD de lignina usando álcoois como solvente em diferentes catalisadores (8, 9, 10). Huang et al. (2014) propuseram que o etanol não é apenas um solvente doador de hidrogênio, mas também um agente que pode estabilizar os intermediários fenólicos altamente reativos por O-alquilação de grupos hidroxila e por C-alquilação dos anéis aromáticos.

Cui et al. (2017) estudaram a formação de alquilfenóis sob etanol supercrítico. Eles realizaram a conversão de guaiacol sobre catalisador MoO₃ e observaram a formação de vários alquilfenóis, incluindo etilfenóis, isopropilfenóis, butilfenóis (tert-, sec-) e tert-amilfenol. Os principais

produtos formados foram 2,5-di-tilfenol, 2,6-diisopropilfenol, 2,4-diisopropilfenol, 2,6-ditertbutilfenol, 2,4-ditertbutilfenol e 2,6-ditertbutil-4-etilfenol. Os autores propuseram um mecanismo de reação para explicar a formação desses alquilfenóis com base na substituição do alquilfenol por grupos metil e etil. Então, o guaiacol é convertido em catecol por desmetilação, seguido por conversão direta em alquilfenóis. O etilfenol é inicialmente formado e então convertido em isopropilfenol através da remoção de hidrogênio e da adição de um grupo metil. O tert-butilfenol é obtido pela mesma via de reação do isopropilfenol. O mesmo grupo estudou a conversão de guaiacol em tert-butilfenóis em etanol supercrítico sobre um catalisador ácido (H₂WO₄) (12). Eles propuseram que os sítios ácidos de Bronsted do catalisador promoveram a formação de tert-butilfenóis.

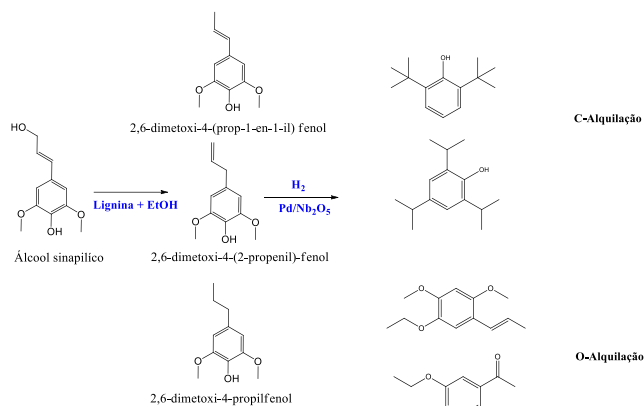


Esquema 2: Mecanismo de reação para RCD de Organosolv de lignina de faia sobre catalisador Pd/TiO₂.

Nióbia é um suporte ácido que possui sítios ácidos de Lewis e Bronsted (6, 7), que provavelmente contribuíram para a formação de alquilfenóis. No entanto, produtos alquilados não foram formados no catalisador de Pd suportado na titânia, que também exibiu acidez, conforme revelado pelo experimento de TPD-NH₃. A formação de produtos alquilados sobre Pd/Nb₂O₅ é provavelmente devido aos sítios ácidos de Bronsted, que não estão presentes no catalisador Pd/TiO₂. Portanto, os monômeros fenólicos podem sofrer desmetilação e desmetoxilação do grupo metoxi e alquilação do anel aromático nos sítios ácidos, seguidos por hidrogenólise da cadeia propil sobre a partícula metálica. Um esquema de reação para o RCD da lignina sobre o catalisador Pd/Nb₂O₅ é mostrado no (Esquema 3).

O rendimento obtido na RCD de lignina sobre Pd/Nb₂O₅ foi muito maior do que no Pd/TiO₂ (123 e 37%, respectivamente). De acordo com a literatura, a despolimerização da lignina sob etanol supercrítico sobre diferentes catalisadores levou a rendimentos de produtos superiores a 100%, o que indica que o etanol também reage, produzindo álcoois, ésteres e álcoois benzílicos por meio de

reações de esterificação e alquilação (8, 9, 10). Por exemplo, Ma et al. (2014) investigaram o desempenho de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{MoC}/\text{AC}$ para a RCD de lignina Kraft usando etanol sob condições supercríticas. Eles obtiveram rendimentos totais de produtos excedendo 100%: 135,1, 139,0, 118,5 e 163,6%. Esses resultados foram atribuídos à participação do etanol na reação, semelhante ao que foi observado em nosso trabalho.



Esquema 3: Mecanismo de reação para RCD de lignina Organosolv sobre catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Conclusões

A despolimerização da lignina Organosolv com etanol produziu os compostos derivados dos monolignóis primários (álcool coniferílico, sinapil) constituintes da estrutura da lignina. No entanto, o rendimento dos produtos dependeu do tipo de biomassa e seguiu a ordem: palha de trigo (2,41%) < eucalipto (5,6%) < faia (5,9%).

A adição do catalisador Pd/TiO_2 aumentou o grau de despolimerização da lignina da palha de trigo e de faia. O rendimento em monofenóis também dependeu do tipo de biomassa e seguiu uma ordem diferente daquela observada para os experimentos sem catalisador: eucalipto (7,6%) < palha de trigo (30,9%) < faia (37,7%). O catalisador Pd/TiO_2 promoveu a hidrogenação e hidrogenólise dos monômeros formados na solvólise de lignina com etanol.

A distribuição dos produtos obtidos na despolimerização da lignina de faia com o catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi completamente diferente daquela observada no Pd/TiO_2 . A produção de monofenóis como 2,6-dimetoxi-4-propilfenol diminuiu fortemente enquanto ocorreu uma formação significativa de alquilfenóis. A mudança na distribuição do produto é atribuída a presença de sítios ácidos de Bronsted no catalisador $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ e VAALBIO/UCCS pela bolsa e pelo suporte financeiro.

Referências

1. L. Dessbesell; M. Paleologou; M. Leitch; R.; C. Xu, *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, **2020**, 123, 109768.
2. H. Wang; Y. Pu; A. Ragauskas; B. Yang, *Bioresource Technology*, **2019**, 271, 449–461.
3. L. T. Nguyen; D. P. Phan; A. Sarwar; M. H. Tran; O. H. Lee; E. Y. Lee. *Industrial Crops And Products*, **2021**, 161, 113219.
4. P. Li; J. Ren; Z. Jiang; L. Huang; C. Wu; W. Wu. *Rsc Advances*, **2022**, 12, 10289–10305.
5. Y. Sang; H. Chen; M. Khalifeh; Y. Li. *Catalysis Today*, **2021**, 408, 168–181.
6. C. A. Teles; P. M. De Souza; R. C. Rabelo-Neto; D. E. Resasco; F. B. Noronha. *Molecular Catalysis*, **2022**, 523, 111491.
7. R. A. Rafael; R. Wojcieszak; E. Marceau; F. B. Noronha. *Acs Sustainable Chemistry And Engineering*, **2023**, 11, 14710–14722.
8. X. Huang; T. I. Korányi; M. D. Boot; E. J. M. Hensen. *Chemsuschem*, **2014**, 7, 2276–2288.
9. Ma, R.; Hao, W.; Ma, X.; Tian, Y.; Li, Y. *Angewandte Chemie - International Edition*, **2014**, 53, 7310–7315.
10. A. Riaz ; D. Verma ; H. Zeb ; J. H. Lee ; J. C. Kim ; S. K. Kwak; J. Kim. *Green Chemistry*, **2018**, 20, 4957–4974.
11. K. Cui; L. Yang; Z. Ma ; F. Yan ; K. Wu ; Y. Sang ; H. Chen ; Y. Li. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 219, 592–602.
12. F. Mai; K. Cui; Z. Wen; K. Wu; F. Yan; M. Chen; H. Chen; Y. Li. *RSC Advances*, **2019**, 9, 2764–2771.
13. Y. Sang, H. Chen, M. Khalifeh, Y. Li. *Catal. Today*, **2023**, 408, 168–181.