

Fracionamento de biomassa lignocelulósica com hidrato de sal fundido e despolimerização catalítica de lignina para a produção de açúcares e monômeros fenólicos

Mateus F. Paiva^{1,2,3*}, Johannes H. Bitter⁴, Robert Wojcieszak⁵, Guillaume Vanhove³, Fábio B. Noronha^{1,2*}

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

²Université de Lille, CNRS, UCCS UMR 8181, F-59000, Lille, França;

³Université de Lille, CNRS, PC2A UMR 8522, F-59000, Lille, França;

⁴Wageningen University & Research, Biobased Chemistry and Technology, 6700 AA, Wageningen, Holanda;

⁵Université de Lorraine, CNRS, L2CM UMR 7053, F-54000, Nancy, França.

*mateus.paiva@int.gov.br; *fabio.bellot@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A valorização da biomassa lignocelulósica é essencial para a produção de derivados renováveis. Este estudo investiga o uso de um sistema catalítico composto pela solução de brometo de lítio ($\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e da zeólita ZSM-5, para solubilização, fracionamento e despolimerização em única-etapa de 5 diferentes resíduos agroindustriais (palha de trigo, bagaço e palha de cana, madeiras - eucalipto e pinus), as quais foram submetidas a condições otimizadas (90 °C, 2 h), resultando na separação eficiente das frações de carboidratos e altos rendimentos de açúcares monoméricos (e.g. 99,8% de xilose obtida extração da palha de trigo). O processo também permitiu o isolamento de ligninas de alta pureza (>99,6%), que foram completamente caracterizadas e posteriormente valorizadas por despolimerização catalítica redutiva (RCD) com catalisador 1%Pd/TiO₂. A RCD apresentou conversões $\geq 50\%$, gerando bio-óleos ricos em alquilfenóis e monômeros aromáticos, precursores de combustíveis e moléculas plataforma. Os resultados destacam o potencial dos sistemas à base de hidratos de sais fundidos e catalisador heterogêneo para o fracionamento e conversão integrada de biomassa em meio reacional brando.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, hidratos de sais fundidos, fracionamento catalítico, valorização de lignina.

ABSTRACT - Valorizing lignocellulosic biomass is essential for the production of renewable derivatives. This study investigates the use of a catalytic system composed of lithium bromide solution ($\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) and ZSM-5 zeolite for the one-pot solubilization, fractionation, and depolymerization of five different agro-industrial residues (wheat straw, sugarcane bagasse and straw, and wood - eucalyptus and pine). These materials were subjected to optimized conditions (90 °C, 2 h), resulting in the efficient separation of carbohydrate fractions and high yields of monomeric sugars (e.g., 99.8% xylose obtained from wheat straw extraction). The process also enabled the isolation of high-purity lignins (>99.6%), which were fully characterized and subsequently valorized through reductive catalytic depolymerization (RCD) using a 1%Pd/TiO₂ catalyst. RCD achieved conversion rates $\geq 50\%$, producing bio-oils rich in alkylphenols and aromatic monomers, which are precursors to fuels and platform molecules. The results highlight the potential of molten salt hydrate-based systems combined with heterogeneous catalysts for the integrated fractionation and conversion of biomass under mild reaction media.

Keywords: Lignocellulosic biomass, molten salt hydrates, catalytic fractionation, lignin valorization.

Introdução

Um progresso adequado da humanidade, que não apenas lhe traga benefícios, mas também cause menos danos ao meio ambiente, exige a execução de processos químicos mais eficientes. Por exemplo, deve ser possível aproveitar as diferentes fontes de matérias-primas disponíveis e gerar produtos de interesse, com menor geração de resíduos (1). Assim, a valorização da biomassa lignocelulósica e o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem catalisadores mais adequados e meios reacionais alternativos são de vital importância para a produção de combustíveis e produtos químicos sustentáveis (2).

Amplamente disponível, a biomassa lignocelulósica compreende resíduos agroindustriais e matéria orgânica, consistindo principalmente dos polissacarídeos celulose e hemicelulose (aproximadamente 70% da massa seca), intercalados com lignina, uma macromolécula constituída por álcoois aromáticos (2,3). O Brasil, por exemplo, produz anualmente cerca de 570 milhões de toneladas de resíduos da cana e 7 milhões de toneladas de resíduos florestais de pinus e eucalipto reforçando o apelo técnico-econômico do seu aproveitamento (3).

Devido à sua estrutura complexa e recalcitrante, são necessários pré-tratamentos da biomassa, também chamados de processos de fracionamento, para que seu uso

como fonte alternativa e sustentável de matéria-prima se torne viável (4,5).

Atualmente, o fracionamento da biomassa e a conversão de seus constituintes em produtos de alto valor agregado são realizados em diversas etapas consecutivas, utilizando tecnologias com diferentes graus de maturidade (3). No entanto, a maioria dessas abordagens apresenta desvantagens, como a condensação da lignina (que dificulta sua valorização subsequente), baixos rendimentos dos produtos de interesse, necessidade de reatores específicos ou elevados custos químicos para o processamento (4,5).

A busca por um método simples de fracionamento que separe cada um dos constituintes da biomassa lignocelulósica e permita seu uso completo para a produção de produtos químicos, materiais de alto valor agregado ou combustíveis, permanece, portanto, um campo importante de pesquisa (6).

No caso específico da celulose, principal constituinte estrutural da biomassa, esse polímero é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, devido à presença de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (7,8), o que limita o acesso dos catalisadores às ligações glicosídicas (7).

Geralmente, a conversão dessa fração por hidrólise é realizada na presença de ácidos inorgânicos, devido ao seu pequeno tamanho molecular, que permite o acesso à estrutura cristalina da celulose em temperaturas relativamente elevadas. No entanto, essas condições reacionais levam à degradação da glicose, além da possibilidade de corrosão dos reatores e da impossibilidade de reciclar os catalisadores homogêneos (9). Assim, um dos principais desafios para a conversão da celulose em produtos químicos continua sendo melhorar a eficiência de sua hidrólise (10). Nesse cenário, a solubilização é uma etapa crucial, que pode ser alcançada por métodos alternativos, como o uso de hidratos de sais fundidos (MSH) (11).

MSH são soluções concentradas de sais inorgânicos (por exemplo, LiBr, LiCl, ZnBr₂, ZnCl₂, FeCl₃) com uma razão molar água/sal próxima ao número de coordenação do cátion, enquanto o ânion permanece livre em solução. Esses sistemas são baratos, fáceis de preparar e não requerem compostos orgânicos voláteis e tóxicos para atuarem como meio reacional (10,11).

Esses materiais agem como líquidos iônicos, interagindo com os grupos hidroxila da celulose e da hemicelulose, enfraquecendo e rompendo as ligações de hidrogênio, expondo a ligação glicosídica β -(1-4) e tornando-a acessível aos catalisadores. Assim, é possível solubilizar as frações de carboidratos da biomassa e permitir sua conversão subsequente (11). Além disso, é possível isolar a fração de lignina residual em um estado mais nativo, o que facilita sua valorização (12).

Contudo, esses meios reacionais têm sido utilizados principalmente com ácidos inorgânicos (9,11,12), o que ainda representa uma desvantagem devido aos problemas já

citados (como corrosividade e dificuldade de recuperação dos ácidos). Catalisadores heterogêneos são uma alternativa promissora, mas há poucos trabalhos na literatura explorando sua associação com MSH para a hidrólise da celulose (16,17). Ademais, até o momento, não há artigos que abordem especificamente o tratamento da biomassa nesse contexto. Isso evidencia a necessidade de estudos que explorem mais opções catalíticas, especialmente aquelas que possam contribuir para uma melhor compreensão dos aspectos de estabilidade dos catalisadores na presença de MSH, e o efeito do sistema MSH/catalisador sobre a valorização de cada fração da biomassa lignocelulósica. Ademais, o uso de um catalisador heterogêneo permitiria evitar a degradação dos açúcares obtidos dos carboidratos e a condensação da lignina devido à sua menor acidez do que os ácidos inorgânicos, o que favorece subsequente valorização de cada fração (15).

Portanto, o objetivo deste estudo é investigar o fracionamento de cinco biomassas lignocelulósicas (eucalipto, pinus, bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar e palha de trigo) usando LiBr como hidrato de sal fundido na presença de um catalisador heterogêneo (HZSM-5). Além disso, pretende-se caracterizar a lignina isolada e realizar sua despolimerização catalítica redutiva para a produção de potenciais combustíveis renováveis.

A proposta está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da ONU, notadamente os ODS 7 (energia limpa) e 12 (consumo e produção responsáveis).

Experimental

Fracionamento integrado das biomassas

Caracterização dos resíduos

Os resíduos agroindustriais utilizados, incluindo palha de trigo, madeira de pinus e de eucalipto, palha e bagaço de cana-de-açúcar, representam diferentes classes estruturais e são amplamente disponíveis, tendo sido obtidos da Wolberink (Twente - Holanda), Suzano (Paraná - Brasil), Kablin (São Paulo - Brasil) e CMAA (Uberaba - Brasil), respectivamente. A composição química desses resíduos foi analisada de acordo com os protocolos analíticos padrão para análise de biomassa elaborados pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável dos EUA (NREL) (16), sendo que antes de realizar essas análises, eles foram fragmentados, a fim de obter amostras representativas, com tamanho de partículas entre 245 e 400 μ m.

Preparo e caracterização do catalisador

A zeólita protônica HZSM-5 foi obtida através da calcinação em forno mufla de sua forma amoniacal comercial (razão molar SiO₂/Al₂O₃ = 23 - CBV 2314 - Zeolyst), realizada a 550 °C por 8 h, sendo posteriormente caracterizada por diferentes técnicas estruturais e de acidez, incluindo difração de raios X (D8 Focus - Bruker, radiação

Cu-K α de 1,5418 Å), fisssorção de N₂ a -196 °C (ASAP 2020, Micromeritics), titulação em fase aquosa com NaOH (0,01 mol L⁻¹) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier usando piridina como molécula de sonda (Nicolet Protege 460, Thermo Scientific).

Condições reacionais e avaliação dos produtos

As conversões de biomassas lignocelulósicas foram realizadas usando um reator Radleys Carousel. Em um ensaio padrão, 0,05 g de substrato (resíduos de biomassa) e 0,05 g de catalisador foram adicionados a 2,5 g de solução de sal fundido na proporção molar adequada de água/sal (R = 3,0 para LiBr = 60% m/m), em um frasco de reação contendo uma barra de agitação. O frasco foi vedado e colocado na estação do Radleys Carousel previamente aquecida a (90 °C) e mantido nessa condição durante todo o tempo de reação (2 h) sob agitação (600 rpm). Após a reação, o frasco foi removido e resfriado em um banho frio. O catalisador foi então separado das demais frações de produtos por centrifugação e uma alíquota do hidrolisado resultante foi diluída 10 vezes para análise via cromatografia líquida de alta eficiência (Vanquish, Thermo Scientific) com detecção de índice de refração e arranjo de diodos e fazendo uso de uma coluna Aminex HPX-87H (BioRad). A quantificação dos produtos, foi feita com base em curvas de calibração preparadas com base em soluções aquosas de padrões. Os rendimentos dos produtos (Y) foram determinados considerando a concentração do produto de interesse e a concentração do substrato (g L⁻¹) a partir do qual ele foi produzido.

Além da fração líquida, após a centrifugação do catalisador, a fração sólida de menor densidade contendo apenas lignina foi lavada cerca de 4 vezes com 1,5 mL de água deionizada, até que a presença de íons brometo na água de lavagem não fosse mais observada, condição atestada por um teste de nitrato de prata (0,1 mol L⁻¹). A lignina lavada foi então centrifugada e seca a 80 °C por 24 h, e sua massa foi medida no final.

Cada lignina obtida foi então caracterizada usando diferentes técnicas disponíveis para elucidar sua estrutura, bem como os possíveis efeitos associados ao tratamento com sal fundido, incluindo análise elementar (CHNOS), espectroscopia RMN 2D HSQC ¹H/¹³C, cromatografia de permeação em gel (SEC/GPC) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR).

Valorização da lignina

Síntese e caracterização do catalisador para a despolimerização catalítica redutiva (RCD)

Para promover a despolimerização redutiva da lignina (RCD), foi preparado um catalisador de Pd suportado em TiO₂ (P25, Sigma-Aldrich) via método coloidal. Em 800 mL de água deionizada, foram adicionados 0,094 mmol de K₂PdCl₄ (98% Pd, Sigma-Aldrich) e 0,7 mL de uma solução

a 2% de álcool polivinílico (PVA, Mw 9000–10000, 80% hidrolisado). Após agitação magnética por 10 min, adicionou-se lentamente 4,7 mL de solução de NaBH₄ 0,1 M. Passados 30 min, foram adicionados 990 mg de TiO₂, ajustando-se o pH da suspensão para 2 com H₂SO₄. A mistura foi mantida sob agitação por 2 h, seguida de filtração, lavagem com 400 mL de água deionizada e secagem a 100 °C por 3 h em mufla. A caracterização do catalisador incluiu diversas técnicas dentre as quais a análise estrutural por DRX, análise morfológica e distribuição de partículas metálicas por STEM-HAADF em microscópio TEM FEI Titan X-FEG (300 kV), e teor de Pd por ICP-OES (Agilent 720-ES). A acidez total foi avaliada por dessorção programada de amônia (NH₃-TPD) em equipamento AutoChem II (Micromeritics).

Condições reacionais e avaliação dos produtos

Nos experimentos-padrão de RCD, 100 mg de lignina e 100 mg do catalisador Pd/TiO₂ (1%) foram adicionados a 10 mL de etanol (100%, P.A.) em reator de alta pressão (Asynt), sob 250 °C e 40 bar de H₂ por 15 h. Após o tempo de reação, os sólidos foram separados por centrifugação, secos a 100 °C por 24 h e pesados para determinar o teor de lignina não reagida.

Os líquidos foram concentrados em rotaevaporador (90 °C) para quantificação do rendimento de bio-óleo. Em seguida, os bio-óleos foram diluídos em etanol, filtrados (filtro de seringa 0,45 µm, Whatman) e analisados por GC-FID-MS (Agilent 8890A/5977C, coluna DB-5MS, 20 m × 0,18 mm × 0,18 µm), com gás hélio (1,0 mL/min) como arraste, modo splitless e temperatura do injetor de 300 °C. O método cromatográfico consistiu em etapa isotérmica a 40 °C (10 min), seguida de rampa até 300 °C (5 °C/min), totalizando 66 min.

A identificação dos produtos foi realizada por comparação com padrões e espectros de massas (banco NIST). A quantificação foi feita por: (1) método externo com curvas de calibração (R² > 0,999) para compostos com padrões disponíveis (ex.: propilguaicol, etilsiringol); ou (2) pelo conceito de Número Efetivo de Carbono (ECN) (17) para os demais, utilizando fator de calibração ajustado com base no álcool dihidrosinápico. Os rendimentos dos produtos foram calculados considerando a concentração inicial da lignina (10 g L⁻¹).

Resultados e Discussão

Inicialmente, a composição química das biomassas foi determinada segundo os protocolos analíticos padronizados do NREL (EUA). Foram analisados cinco tipos distintos de biomassas lignocelulósicas, incluindo gramíneas e madeiras (mole e dura). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 e, de modo geral, estão em concordância com os dados relatados na literatura para os mesmos resíduos (18,19).

Com relação à caracterização do catalisador utilizado no fracionamento da biomassa, a zeólita HZSM-5 apresentou isoterma de adsorção/dessorção de N₂ típica de material micro-mesoporoso. A área específica foi de 418 m²/g e o volume de poros, 0,21 cm³/g. A acidez de Brønsted em fase aquosa, determinada por titulação, foi de 668 μmol/g. A natureza dos sítios ácidos foi avaliada por FTIR com piridina adsorvida. Foram observadas três bandas principais: em 1442 cm⁻¹ (sítios ácidos de Lewis), em 1542 cm⁻¹ (sítios de Brønsted) e em 1490 cm⁻¹ (relacionada a ambos os tipos de sítios). As concentrações de sítios de Lewis e Brønsted foram de 150 e 603 μmol/g, respectivamente. A análise por difração de raios X mostrou linhas características da estrutura MFI, de acordo com o padrão JCPD 42-0024.

Tabela 1. Composição química de resíduos de biomassa lignocelulósica.

Composição (% em peso)	Gramíneas			Madeira Mole	Madeira Dura
	Palha de trigo	Palha de cana	Bagaço de cana	Pinus	Eucalipto
					
Cinzas	0,3 ± 0,1	21,5 ± 1,7	10,9 ± 0,2	3,2 ± 0,06	1,00 ± 0,03
Extrativos	7,0 ± 1,2	9,7 ± 0,05	12,4 ± 0,1	8,2 ± 0,3	1,5 ± 0,3
Celulose	44,0 ± 1,3	32,0 ± 0,6	37,9 ± 0,1	28,0 ± 0,3	40,4 ± 0,2
Hemicelulose	20,6 ± 0,5	31,1 ± 0,4	35,5 ± 0,1	20,9 ± 0,2	26,8 ± 0,1
Lignina	21,0 ± 0,1	16,6 ± 0,9	14,9 ± 0,8	35,9 ± 0,6	21,9 ± 0,7

No que diz respeito ao fracionamento das biomassas, a escolha do sistema LiBr·3H₂O como meio reacional foi devido à sua alta capacidade de solubilização seletiva de polissacarídeos, sob condições brandas. Já a zeólita HZSM-5 foi empregada devido à sua estabilidade estrutural, acidez de Brønsted moderada e potencial para controlar reações de desidratação indesejadas, atuando de forma sinérgica com o sal fundido. Observou-se que a presença do catalisador zeolítico promoveu alterações significativas no sistema reacional (mudança de cor e viscosidade), já perceptíveis antes do início do processo e mais evidentes após reação de 2 h a 90 °C. Nos testes não catalíticos, a ausência de produtos detectáveis por HPLC indicou que a maior parte dos carboidratos permaneceu na fase sólida. No entanto, uma segunda hidrólise revelou a formação apenas de oligômeros de xilose e glicose, com rendimento em torno de 20% para as frações C5 e C6, na utilização apenas do sal fundido. Já nos testes com a HZSM-5, a separação dos produtos revelou três fases: catalisador, lignina isolada e hidrolisado, este último contendo monossacarídeos e derivados detectáveis por HPLC (ex.: glicose, frutose, xilose, arabinose, levoglucosana - LGA).

Os rendimentos dos produtos dos testes em presença do catalisador variaram conforme o tipo de biomassa. Para a hemicelulose (Fig. 1(a)), as gramíneas apresentaram maior conversão para açúcares C5, sendo a palha de trigo a mais

eficiente, enquanto os resíduos de cana mostraram maior presença de oligômeros. Já nas madeiras, o pinus apresentou bom rendimento de monossacarídeos (~59%), enquanto o eucalipto teve predominância de oligômeros (~60%). Para a celulose (Fig. 1(b)), as madeiras apresentaram maior produção de glicose monomérica, ao passo que nas gramíneas houve maior quantidade de oligômeros. A produção de frutose mostrou-se limitada, sugerindo equilíbrio na isomerização catalisada por sítios de Lewis.

A lignina foi recuperada com rendimentos superiores a 82% (Fig. 1(c)), sendo as perdas atribuídas ao processo de lavagem e centrifugação.

Os dados obtidos demonstram a eficiência do fracionamento em única etapa sob condições brandas (90 °C, 2 h), com extração e conversão significativas das frações de hemicelulose e celulose, além do isolamento eficaz da lignina.

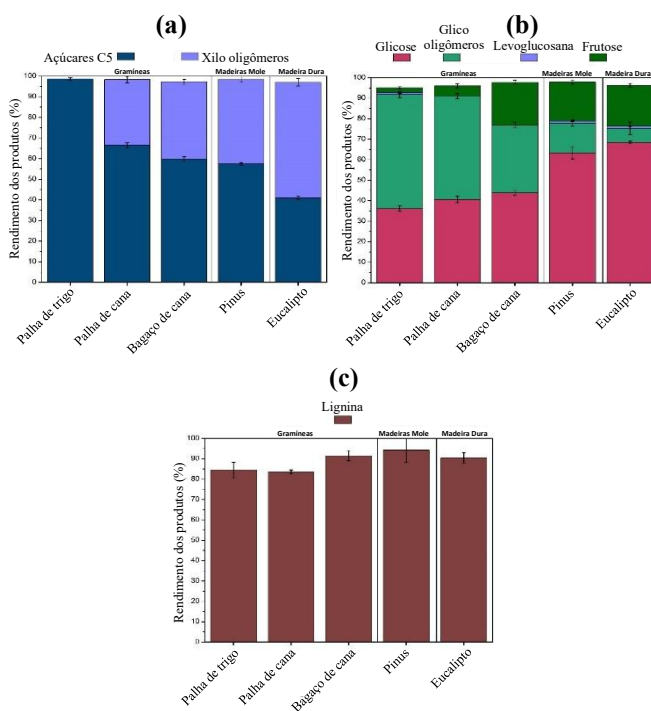


Figura 1. Distribuição de produtos, para os experimentos com catalisador (HZMS-5) em relação à (a) fração de hemicelulose, (b) fração de celulose e (c) fração de lignina.

As ligninas isoladas após o fracionamento com LiBr e HZSM-5(23) foram caracterizadas por análises elementares, GPC, FT-IR e RMN 2D-HSQC. A composição elementar (CHNOS) revelou variações no teor de carbono e oxigênio entre as biomassas, com ligninas de pinus e eucalipto mais aromáticas e menos oxigenadas, enquanto as de gramíneas mostraram estruturas mais oxigenadas (O/C até 0,50). Os índices H/C indicaram graus variados de saturação (1,0-1,4).

A distribuição de pesos moleculares por GPC apontou valores de Mn e Mw entre 3000–6200 g mol⁻¹, com pinus apresentando as cadeias mais longas. Todas as ligninas

mostraram baixa polidispersidade (1,6–1,8), compatível com isolamento sob condições controladas.

As análises de FT-IR e RMN confirmaram a presença de unidades guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H) (exceto no eucalipto), bem como ligações β -O-4'. Ácidos ferúlico e p-cumárico foram detectados nas ligninas de gramíneas. A presença de terminais alcoólicos e traços de polissacarídeos (<0,5%) também foi observada.

Os dados obtidos evidenciam como a origem da biomassa influencia a estrutura da lignina, o que impacta sua reatividade e possíveis aplicações em processos de valorização, como produção de aromáticos ou novos materiais.

Melhorar a despolimerização da lignina é uma das etapas importantes para utilizá-la como plataforma para a geração de precursores aromáticos para combustíveis e produtos químicos. Nos últimos anos, esforços consideráveis têm sido feitos nessa direção, incluindo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (20). Nesse sentido, um dos objetivos deste estudo também foi preparar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do material 1%Pd/TiO₂ na despolimerização redutiva (RCD) das 5 ligninas. O catalisador foi preparado por deposição de partículas metálicas via método coloidal e, posteriormente, caracterizado por diversas técnicas, com os resultados apresentados na Fig. 2.

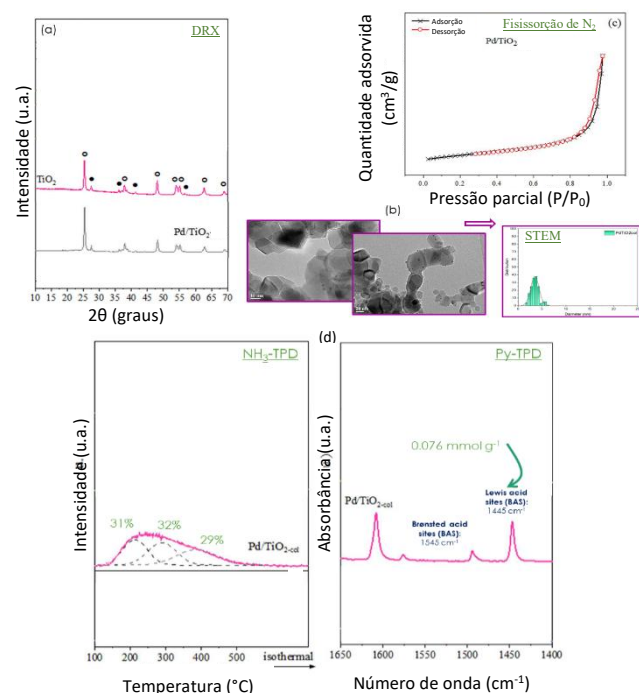


Figura 2. Resultados obtidos das caracterizações do catalisador 1% Pd/TiO₂ (a) DRX, (b) STEM, (c) fisissorção de N₂ e (d) análise de acidez-NH₃/Py TPD/FTIR.

O teor de Pd determinado por ICP-OES (0,9% em massa) foi próximo ao valor nominal (1%). Os parâmetros texturais

indicaram que a área específica do catalisador (56 m² g⁻¹) foi bastante semelhante à do suporte de TiO₂ puro (45 m² g⁻¹). A isoterma tipo IV com *loop* de histerese do tipo H1 observada é típica de sólidos mesoporosos, com volume médio de mesoporos de 0,22 cm³ g⁻¹. O difratograma de raios X mostrou apenas as linhas características do suporte de TiO₂ (fases anatase e rutilo), sem linhas atribuíveis ao Pd metálico, o que pode estar relacionado à presença de partículas metálicas muito pequenas. Essa suposição foi confirmada por análise STEM, que mostrou partículas de Pd com morfologia esférica, distribuição de tamanho estreita (dp = 3,4 nm) e dispersão metálica de 30%.

Com relação à acidez, avaliada por dessorção programada de amônia (TPD-NH₃), a quantidade total de amônia dessorvida foi de 0,23 mmol g⁻¹, indicando a presença de sítios ácidos com diferentes intensidades. Os espectros de FT-IR com piridina adsorvida revelaram a presença apenas de uma banda correspondente aos sítios ácidos de Lewis (1442 cm⁻¹).

O catalisador 1%Pd/TiO₂ foi testado na despolimerização redutiva das ligninas obtidas das 5 diferentes biomassas, como exemplo é apresentado abaixo o teste catalítico utilizando a lignina derivada do bagaço de cana (Fig. 3).

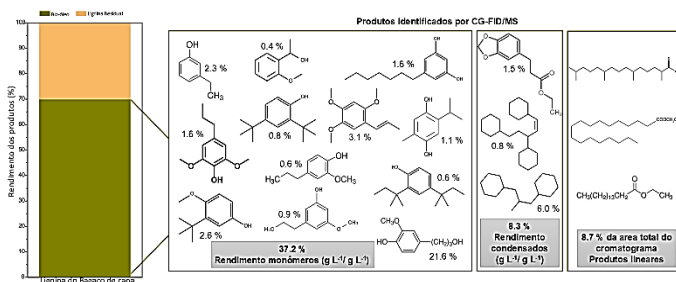


Figura 3. Distribuição de produtos obtidos para a despolimerização catalítica redutiva da lignina do bagaço de cana-de-açúcar usando 1%Pd/TiO₂ a 250°C, 40 bar de H₂ por 15 h. *σ monomérico < 2%.

Os resultados indicaram que o catalisador foi capaz de romper as ligações β -O-4 (éter arílico), promovendo a despolimerização dos substratos em monômeros de natureza aromática, acompanhada pela formação de alguns produtos condensados e de abertura de cadeia (ex.: ésteres de cadeia longa derivados de ácidos graxos insaturados residuais). As conversões em bio-óleo foram de 70%, 40%, 70%, 50% e 60% para as ligninas do processo com sal fundido da palha de trigo, palha de cana, bagaço de cana, pinus e eucalipto, respectivamente. Esses rendimentos de bio-óleo superaram os experimentos em branco sem catalisador, nos quais a produção de bio-óleo foi limitada a conversões da lignina por processos térmicos em torno de 20%, com rendimentos de monômeros abaixo de 5%. Além disso, os rendimentos monoméricos dos bio-óleos obtidos foram próximos aos relatados na literatura (21) para experimentos de RCD com ligninas isoladas por MSH de outras biomassas, seguindo a

ordem decrescente: bagaço de cana (37%) – principais monômeros: dihidroconiferilalcohol, azarona (1,2,4-trimetoxi-5-[(E)-propenil]benzeno), tert-butilmetoxifenol e etilfenol; palha de cana (14%) – dihidroconiferilalcohol, metilhidroxycinamato e etil-hidroxi-metoxifenilpropanato; palha de trigo (13%) – hidroximetilbenzopropanoato, hidróxi-metoxifenilpropionato e metoxipropilfenol; eucalipto (12%) – metoxifenilpropanol, cimenodiol e propiloxi-carbonil-terc-butil-etilfenol; pinus (8%) – ácido hidróxi-metoxibenzênico acético, hidróxi-metoxifenilpropionato e metoxipropilfenol, com desvios-padrão inferiores a 2%, evidenciando boa reprodutibilidade.

Esses resultados demonstram que a rota coloidal foi uma metodologia eficiente para obtenção de catalisadores metálicos suportados, capazes de valorizar lignina por meio da geração de monômeros aromáticos, precursores de moléculas com potencial aplicação como substitutos de combustíveis fósseis (ex.: aromáticos).

Conclusões

Este estudo demonstrou a viabilidade do fracionamento catalítico em uma única etapa de diferentes biomassas lignocelulósicas utilizando um sistema de hidrato de sal fundido (LiBr·3H₂O) combinado com a zeólita HZSM-5(23). A metodologia permitiu a solubilização seletiva e a conversão das frações de hemicelulose e celulose em açúcares monoméricos e oligossacarídeos, com rendimentos influenciados pela natureza estrutural de cada biomassa. As gramíneas apresentaram maior conversão de hemicelulose, enquanto nas madeiras a celulose foi mais prontamente acessada após o tratamento.

A fração de lignina foi eficientemente isolada com alta pureza (>99,6%) e caracterizada por diferentes técnicas (CHNOS, GPC, FT-IR, RMN-HSQC), revelando diferenças significativas em termos de composição, funcionalidade e distribuição de peso molecular entre as amostras. Essas variações refletem diretamente a diversidade estrutural das biomassas de origem e impactam a sua reatividade em processos posteriores.

Na etapa de valorização, o catalisador 1%Pd/TiO₂ preparado por método coloidal apresentou boa dispersão metálica e propriedades ácido-base favoráveis. Ele se mostrou eficiente na despolimerização reductiva das ligninas, promovendo a quebra de ligações β-O-4 e gerando bio-óleos com rendimentos entre 40% e 70%, com destaque para o bagaço de cana (70%) e trigo (70%). Os rendimentos monoméricos atingiram até 37%, com formação de compostos aromáticos com potencial para aplicação como precursores de combustíveis e produtos químicos finos.

De forma geral, os resultados comprovam a eficácia da abordagem integrada proposta, unindo fracionamento seletivo com catalisadores heterogêneos e posterior valorização da lignina, contribuindo para o avanço de biorefinarias sustentáveis voltadas à conversão de resíduos lignocelulósicos em moléculas plataforma de alto valor

agregado. Como perspectiva, pretende-se explorar a avaliação econômica detalhada em escala piloto.

Agradecimentos

Aos programas da União Européia: Pesquisa e Inovação - Horizon 2020, Investissement d'Avenir ANR/CNRS, INFRANALYTICS e PEARL-i-site ULNE. A Métropole de Lille pelo projeto CatBioInnov de cooperação França-Brasil. As agências brasileiras CAPES, CNPq e FAPERJ.

Referências

1. A. Palermo, *Chem. Int.* **2016**, *38*, 20160608.
2. I. Bodachivskyi; U. Kuzhiumparambil; D. Williams, *Biomass Valorization Sustain. Methods Prod. Chem.* **2021**, 25–55.
3. L. Cortez (Org.). *Biomassa para energia*. Campinas: Unicamp, 2ed. **2021**.
4. A. I. Magalhães; J. C. de Carvalho; S. G. Karp; M. C. Câmara; C. R. Soccol, *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2019**, *13*, 1505–1519.
5. L. X. Jiang; S. Fang; J. W. Mao; J. H. Xie, *Mater. Sci. Forum* **2016**, *852*, 1175–1181.
6. A. R. Mankar; A. Pandey; A. Modak; K. K. Pant, *Bioresour. Technol.* **2021**, *334*, 125235.
7. W. Deng; J. R. Kennedy; G. Tsilomelekis; W. Zheng; V. Nikolakis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 5226–5236.
8. N. J. Cao; Q. Xu; C. S. Chen; C. S. Gong; L. F. Chen, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45–46*, 521–530.
9. N. K. Mekala; R. Potumarthi; R. R. Baadhe; V. K. Gupta, in *Bioenergy Res. Adv. Appl.*, Elsevier, **2014**, 1–21.
10. M. Lara-Serrano; J. L. G. Fierro; S. Morales-Delara; J. Campos-Martín, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3860–3866.
11. M. Freitas Paiva; S. Sadula; D. G. Vlachos; R. Wojcieszak; G. Vanhove; F. Bellot Noronha, *ChemSusChem* **2024**, *17*, e202400396.
12. M. Cheng; Z. Qin; Y. Chen; S. Hu; Z. Ren; M. Zhu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4656–4664.
13. W. Wei; S. Wu, *Bioresour. Technol.* **2017**, *241*, 766.
14. T. Wu; N. Li; X. Pan; S. L. Chen, *Cellulose* **2020**, *27*, 9201–9215.
15. C. Liang; C. Du; X. Wu; J. Wang; J. Xu; P. Hu; W. Qu, *Biomass Convers. Biorefinery* **2024**, *14*, 2019–2031.
16. A. Sluiter; B. Hames; *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*, **2007**, NREL.
17. C. L. Faiola; B. T. Jobson; T. M. Vanreken, *Atmos. Meas. Tech.* **2012**, *5*, 1911–1923.
18. F. Carvalheiro; T. Silva-Fernandes; L. C. Duarte; F. M. Gírio, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2009**, *153*, 84–93.
19. J. Kruijeniski; P. Ferreira; M. E. Vallejos; F. E. Felissia; M. C. Area, *Ind. Crops Prod.* **2019**, *130*, 528–536.
20. H. Wei; W. Liu; X. Chen; Q. Yang; J. Li; H. Chen, *Fuel* **2019**, *254*, 115599.
21. S. Sadula; N. Quiroz; A. Athaley; D. G. Vlachos; B. Saha, *Green Chem.* **2021**, *23*, 1200–1211.