

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ÉRIKA BONATTI

VALORIZAÇÃO DA LIGNINA- UM PANORAMA  
GERAL

SÃO CARLOS- SP

2022

ÉRIKA BONATTI

## VALORIZAÇÃO DA LIGNINA- UM PANORAMA GERAL

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em química.

Orientador: Elton Fabiano Sitta

São Carlos- SP

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Departamento de Química

**Folha de aprovação**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de título de bacharel em química da candidata Érika Bonatti, realizada em 04/06/2022:

---

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta

Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira

Universidade Federal de São Carlos

---

Dra. Daniella Lury Morgado

Universidade Federal de São Carlos

## RESUMO

A necessidade de redução de emissões de gases de efeito estufa, aliados aos danos associados ao meio ambiente, como por exemplo o aumento da temperatura média mundial, resultaram em incentivos às pesquisas voltadas para o desenvolvimento sustentável. Conseqüentemente, a discussão sobre a transição da utilização de recursos fósseis para matérias-primas e fontes energéticas renováveis tornou-se cada vez mais popular. Dentre as possíveis fontes renováveis, a biomassa vem ganhando cada vez mais destaque nos últimos anos, graças a sua abundância e potencial energético para substituir derivados de petróleo. Em especial, a biomassa lignocelulósica possui vantagens associadas à não competição com o setor alimentício, além de oportunidades de desenvolvimento econômico e minimização de desperdício em áreas agrícolas e, por isso vem se tornando alvo de pesquisas pela comunidade científica. Neste sentido, embora muitos avanços tenham sido feitos no que tangem processos para a valorização da celulose e hemicelulose, a valorização da lignina ainda se mostra como um grande desafio para os pesquisadores, devido a sua complexidade estrutural e composição variável. O presente trabalho tem como objetivo evidenciar o estado da arte em termos de processos de fracionamento, despolimerização e valorização da lignina e os principais produtos renováveis que podem ser obtidos por meio do aprimoramento das atuais tecnologias de conversão.

**Palavras-chave:** Biomassa lignocelulósica; Lignina; Valorização da biomassa; Tecnologias de Fracionamento; Tecnologias de Conversão

## **ABSTRACT**

The urge to reduce greenhouse gas emissions, combined with the severe damage to the environment, such as the increase in the average world's temperature, lead to incentives for research aimed at sustainable development. Consequently, the discussion about the transition from fossil resources to renewable raw materials and energy has become increasingly popular. Among the possible renewable sources, biomass has been gaining more and more prominence in recent years, due to its abundance and energy potential to replace petroleum derivatives. In particular, lignocellulosic biomass has advantages associated with the non-competition with the food sector, as well as opportunities for economic development and minimization of waste in agricultural areas. For this reason, lignocellulosic biomass has become the target for further studies and research. In this sense, although many advances have been made in terms of the valorization of cellulose and hemicellulose, the valorization of lignin is still a great challenge for researchers, due to its structural complexity and variable composition. The present work aims to highlight the state of the art in terms of fractionation, depolymerization and lignin valorization processes and the main renewable products that can be obtained through the improvement of the current conversion technologies.

**Keywords:** Lignocellulosic biomass; Lignin; Biomass valorization; Frationation technologies; Conversion technologies.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Distribuição da demanda energética global e as principais fontes utilizadas em porcentagem. ....	1
Figura 2- Seleção de compostos industrialmente relevantes, obtidos do refino do petróleo e suas respectivas aplicações gerais. ....	2
Figura 3- A) Consumo de energia e a participação relativa das diferentes matrizes energéticas nos Estados Unidos em 2020; B) Emissões de dióxido de carbono relativas a fontes energéticas nos Estados Unidos em 2020. ....	3
Figura 4- Indicadores dos efeitos de mudanças climáticas calculados de acordo com cinco cenários distintos (SSPS) de 1950 até 2100, A) Estimativa de variações na temperatura Terra; B) Estimativa da variação do pH em oceanos; C) Estimativa da alteração dos níveis do mar. ....	4
Figura 5- Ciclo de consumo e emissão de CO <sub>2</sub> para fontes renováveis. ....	5
Figura 6- Recursos globais de energia renovável (A) em 2014. . ....	6
Figura 8- Ligações de hidrogênio intramolecular na estrutura da celulose. ....	7
Figura 9- Estrutura química da hemicelulose. ....	8
Figura 10- Exemplificação estrutural da lignina e suas unidades básicas. ....	9
Figura 11- As etapas de entrada da biossíntese de lignina. ....	10
Figura 12- Ligações mais comuns na estrutura polimérica da lignina. ....	11
Figura 13- Possíveis produtos a serem formados a partir da biomassa lignocelulósica. ....	13
Figura 14- O panorama cronológico da valorização da lignina. ....	14
Figura 15- Possíveis reações sofridas pela lignina em meio alcalino. ....	17
Figura 16- Possíveis reações sofridas pela lignina em meio ácido. ....	20
Figura 17- $\alpha$ -Alquilação durante fracionamento organossolv catalisado em meio ácido na presença de álcoois. ....	21
Figura 18- Mecanismo de estabilização da lignina durante fracionamento em meio ácido assistido por formaldeído. ....	21
Figura 19- Mecanismo de clivagem da ligação $\beta$ -O-4. ....	25
Figura 20- Principais características da pirólise rápida. ....	26
Figura 21- Principais características da pirólise rápida catalítica. ....	27
Figura 22- Mecanismo proposto para a conversão do anisol a aromáticos de maior interesse em um processo de pirólise rápida catalítica envolvendo zeólitas. ....	28

Figura 23- Mecanismo proposto para a conversão do fenol a aromáticos de maior interesse em um processo de pirólise rápida catalítica envolvendo zeólitas. ....	29
Figura 24- Rotas propostas para a despolimerização da lignina através da liquefação hidrotérmica.....	31
Figura 25- Esquema do processo de despolimerização da lignina por hidrogenólise. ....	32
Figura 26- Mecanismo de conversão do fenol na presença de catalisadores. ....	34
Figura 27- Potenciais aplicações de mercado para lignina e produtos derivados de lignina. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Distribuição de monolignóis e ligações referente a lignina de madeira macia, madeira dura e gramínea. ....	12
Tabela 2- Principais métodos de extração da lignina. ....	22
Tabela 3- Variação da constante dielétrica da água em diferentes pressões e temperaturas. ....	30
Tabela 4- Resumo da hidrogenólise de lignina técnica. ....	33

## SUMÁRIO

<b>1. A RELEVÂNCIA DA BIOMASSA- UM PANORAMA GERAL .....</b>	<b>1</b>
1.1 A PROBLEMÁTICA NO CONSUMO DE RECURSOS FÓSSEIS .....	1
1.2 VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DE RECURSOS RENOVÁVEIS .....	5
1.3 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: CONCEITOS GERAIS.....	7
<b>2. PAPEL DA LIGNINA NA VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA .....</b>	<b>13</b>
2.1 TECNOLOGIAS DE FRACIONAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	15
2.1.1 Fracionamento em meio básico.....	15
2.1.2 Fracionamento em meio ácido .....	19
2.1.3 Outros métodos de fracionamento .....	22
2.2 TÉCNICAS DE CONVERSÃO E DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA .....	23
2.2.1 Pirólise.....	23
2.2.2 Liquefação Hidrotérmica.....	29
2.2.3 Hidrogenólise .....	31
<b>3. CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>4. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>36</b>

## 1. A RELEVÂNCIA DA BIOMASSA- UM PANORAMA GERAL

### 1.1 A PROBLEMÁTICA NO CONSUMO DE RECURSOS FÓSSEIS

Os combustíveis fósseis tiveram um papel de extrema relevância no desenvolvimento econômico da sociedade atual, atuando como principal fonte de matéria-prima e energia nas últimas décadas. (Alper et al., 2020) Como consequência deste processo, gerou-se uma dependência com relação aos recursos fósseis tanto em termos energéticos, quanto como matéria prima para diversos setores da economia. Especificamente, as pesquisas realizadas nos últimos cinco anos evidenciam que a demanda energética mundial ainda é majoritariamente atendida por combustíveis fósseis e seus derivados (gás natural, petróleo e carvão) (Alper et al., 2020), como é mostrado na Figura 1. Além disto, graças a sua composição rica em carbono, a indústria petroquímica utiliza deste tipo de recurso para a síntese de uma grande variedade de compostos orgânicos, os quais possuem vasta aplicação industrial (Figura 2).

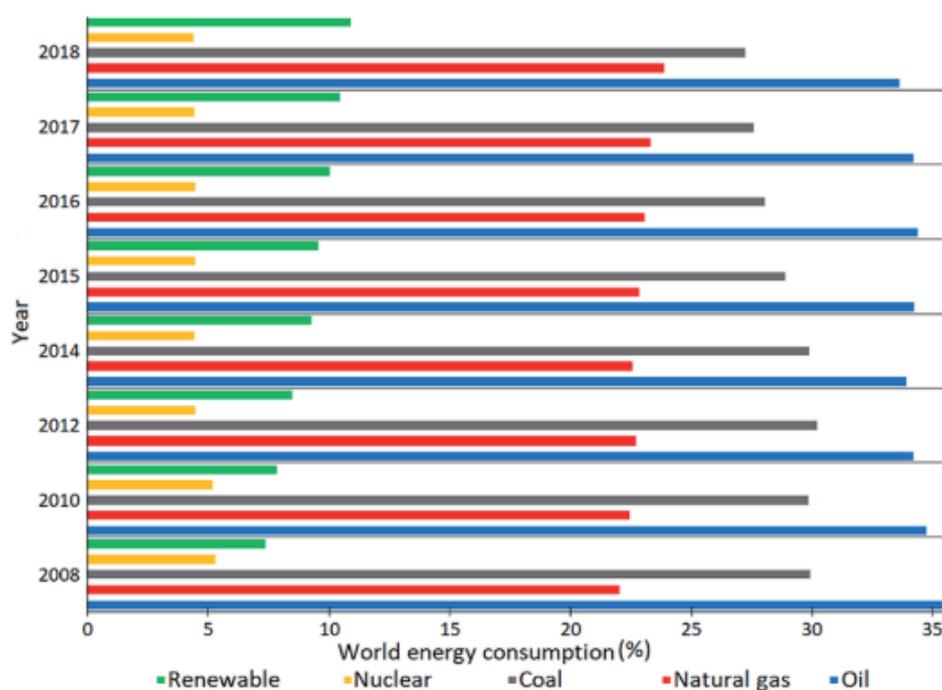


Figura 1- Distribuição da demanda energética global e as principais fontes utilizadas em porcentagem.

Fonte: (Alper et al., 2020)

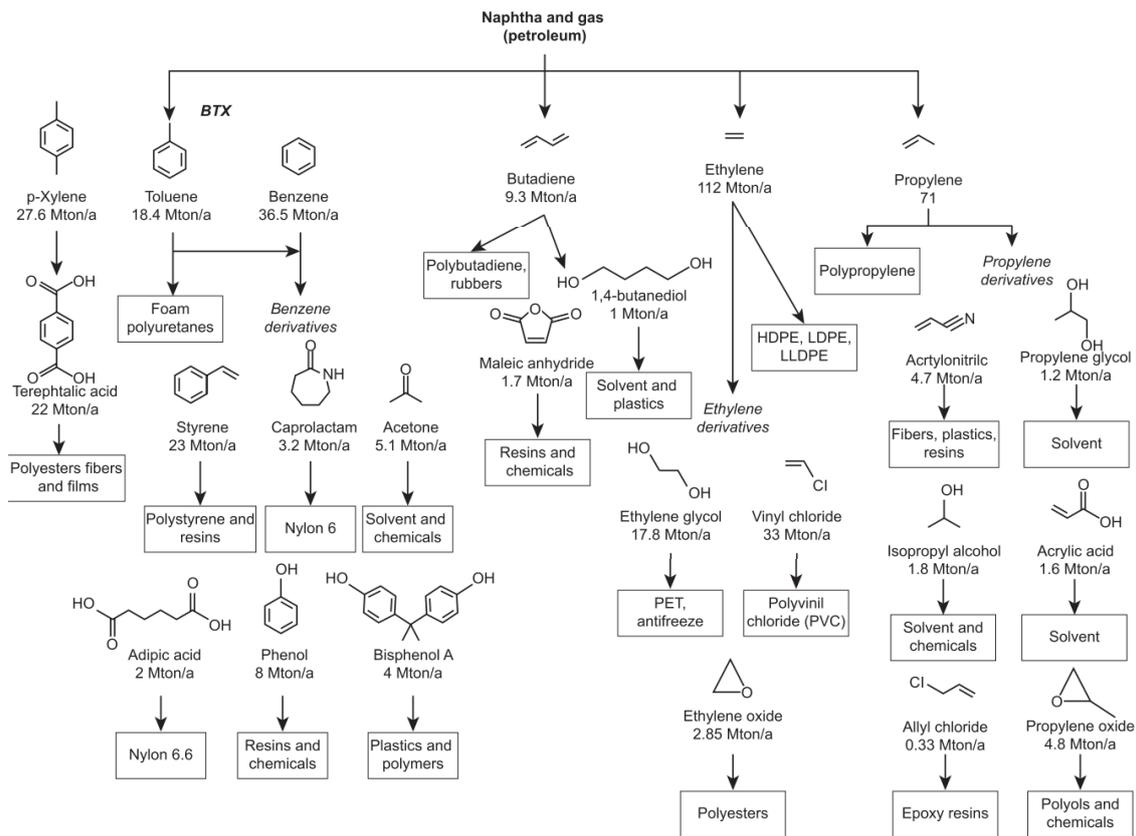


Figura 2- Seleção de compostos industrialmente relevantes, obtidos do refino do petróleo e suas respectivas aplicações gerais.

Fonte: (Jong and Jungmeier, 2015)

Entretanto, uma quantidade excessiva de gases do efeito estufa, como por exemplo CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, e CH<sub>4</sub> é liberada para a atmosfera como consequência do consumo de recursos fósseis. (Bridgwater, 2003) Um dos países que apresenta esta tendência de forma evidente é o Estados Unidos da América que, em 2020 contava com recursos fósseis para atender aproximadamente 78% de sua demanda energética e reportaram a emissão 4,51 MMT de dióxido de carbono relacionadas somente a este setor (Figura 3). (U.S. EPA, 2020) Vê-se assim a correlação direta entre emissões de gases nocivos ao meio ambiente e a utilização de recursos não-renováveis.

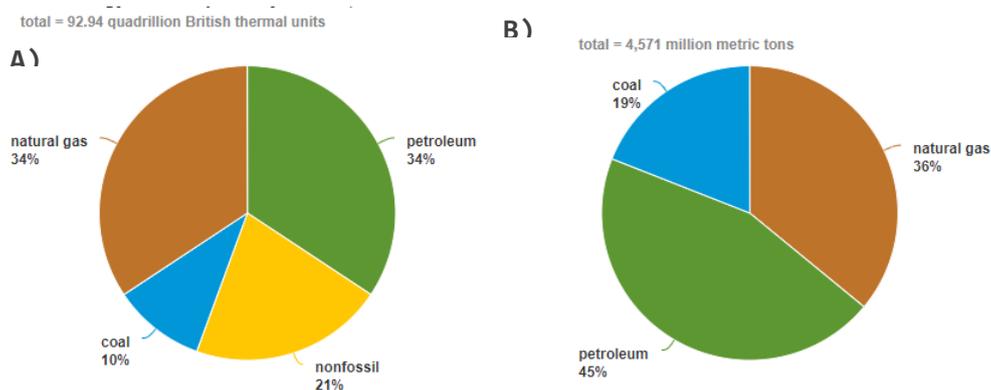


Figura 3- A) Consumo de energia e a participação relativa das diferentes matrizes energéticas nos Estados Unidos em 2020; B) Emissões de dióxido de carbono relativas a fontes energéticas nos Estados Unidos em 2020.

Fonte: adaptado de (U.S. EPA, 2020)

A liberação excessiva de gases do efeito estufa, associadas a matriz energética global, leva a uma série de complicações ambientais que se intensificaram nas últimas décadas, como exemplificado na Figura 4, onde é mostrado o aumento da temperatura média terrestre (A), a acidificação (diminuição do pH) dos oceanos (B), e o aumento no nível do mar (C) desde a década de 1950, bem como as suas projeções até 2100. (IPCC, 2021)

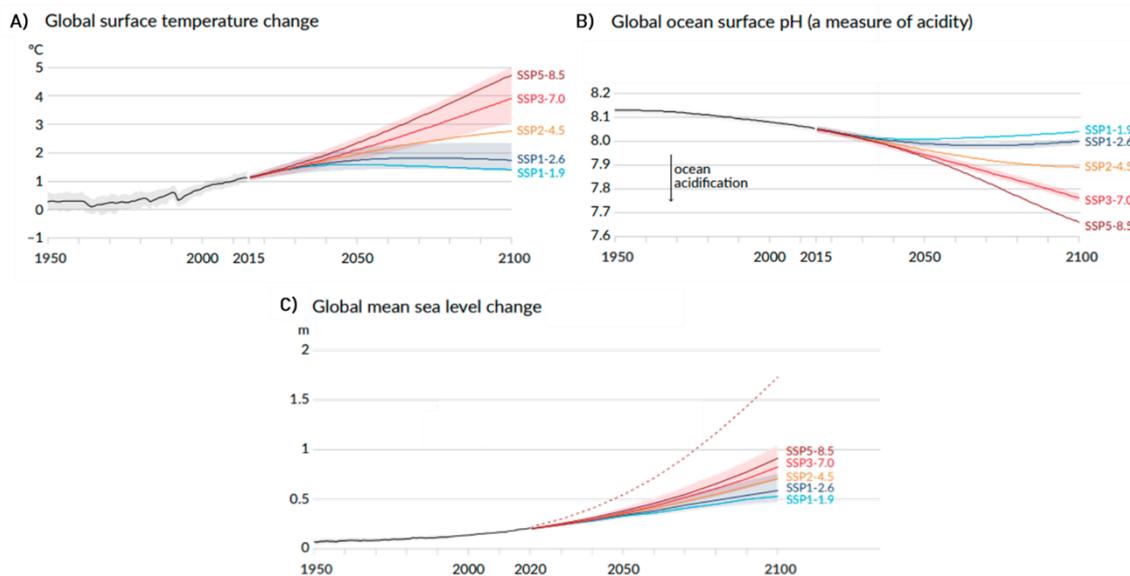


Figura 4- Indicadores dos efeitos de mudanças climáticas calculados de acordo com cinco cenários distintos (SSPs) de 1950 até 2100, A) Estimativa de variações na temperatura Terra; B) Estimativa da variação do pH em oceanos; C) Estimativa da alteração dos níveis do mar.

Fonte: adaptado de (IPCC, 2021)

Sabendo das drásticas consequências que as alterações climáticas podem causar no meio ambiente, comitês e acordos foram criados no intuito de limitar a liberação de gases do efeito estufa na atmosfera, dentre eles o *International Panel of Climate Change* (IPCC), o Acordo de Paris e o Protocolo de Kyoto, sendo os últimos, compromissos internacionais, apoiados por grandes potências econômicas mundiais. (Ki-moon, 2008; Edenhofer et al., 2011) Além disto, os valores de consumo energético previstos para 2040, tem como previsão um aumento de 48% comparado com a demanda atual, chegando a valores de 815 quadrilhões de Btu, (Singer and Peterson, 2011). Estes dados deixam claro a necessidade da adoção de um sistema de desenvolvimento mais sustentável, bem como reforçam a importância da adoção de fontes de energia e de matéria prima renováveis dentro da matriz industrial mundial. (Tursi, 2019)

Neste sentido, a biomassa tem um papel importante como fonte de energia e recursos renováveis, com um grande potencial para produção de biocombustíveis, insumos para a indústria química, e compostos para a conversão da energia solar em energia elétrica e térmica. (Tursi, 2019) A importância política e econômica da utilização de bioenergia e matérias primas renováveis é reforçada por iniciativas como o “*Biomass*

*Action Plan*” e o *“Multi-Year Plan”*, feitos respectivamente pela Comissão Europeia e pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, as quais expõem a necessidade de redução das emissões de CO<sub>2</sub> e a adoção de políticas agrícolas para a promoção de bioenergia nas fazendas agrícolas. (Edenhofer et al., 2011)

## 1.2 VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DE RECURSOS RENOVÁVEIS

Por definição, biomassa é um recurso sustentável e renovável sendo constantemente formada via fotossíntese, na qual energia solar, CO<sub>2</sub> da atmosfera e H<sub>2</sub>O no solo são usados para a produção de estruturas carbônicas complexas. (Zhou et al., 2011) Como resultado deste processo, o CO<sub>2</sub> liberado pelo uso de biomassa é retirado da atmosfera durante o crescimento das plantas (Figura 5). Assim, a utilização de biomassa para fins energéticos ou como matéria prima não leva a uma variação líquida na emissão de gases de efeito estufa. Do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, esta é uma das principais vantagens em relação ao consumo de fontes não renováveis. (Sims et al., 2006)

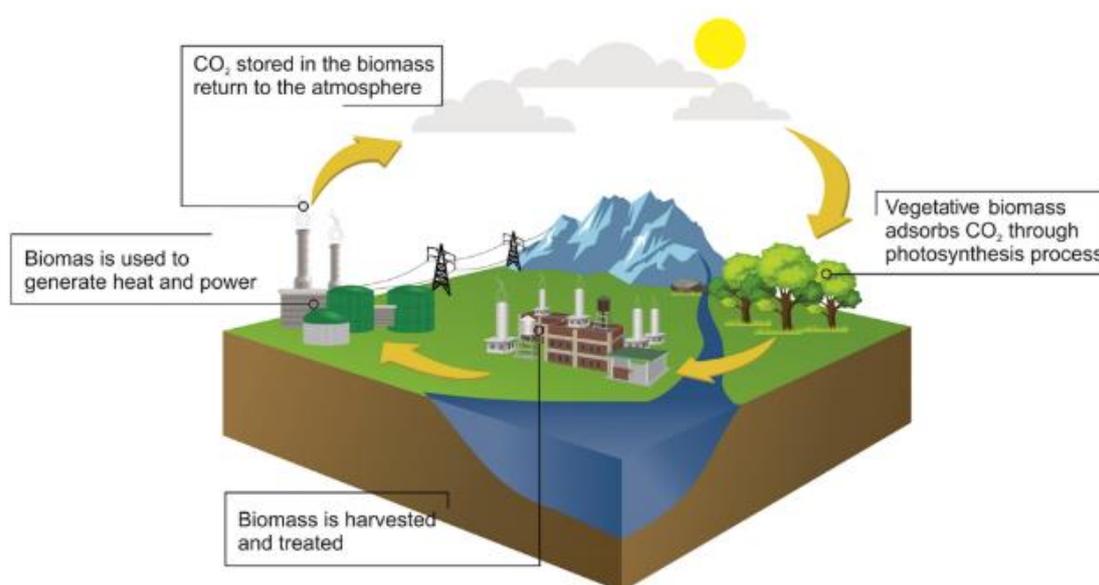


Figura 5– Ciclo de consumo e emissão de CO<sub>2</sub> para fontes renováveis.

Fonte: (Tursi, 2019)

Outro ponto a se destacar é que, atualmente 170 bilhões de toneladas de biomassa são produzidas pela natureza via fotossíntese. (Alper et al., 2020) Aliado a isto, a biomassa

era responsável por mais da metade das contribuições associadas aos recursos globais de energia renovável em 2014 (Figura 6). Estima-se ainda que este recurso poderia fornecer 3.000 terawatts-hora (TWh) de eletricidade até 2050 e sua utilização como matéria prima e fonte energética poderia economizar 1,3 Bt de emissão equivalente de CO<sub>2</sub> por ano. (Gielen et al., 2019)

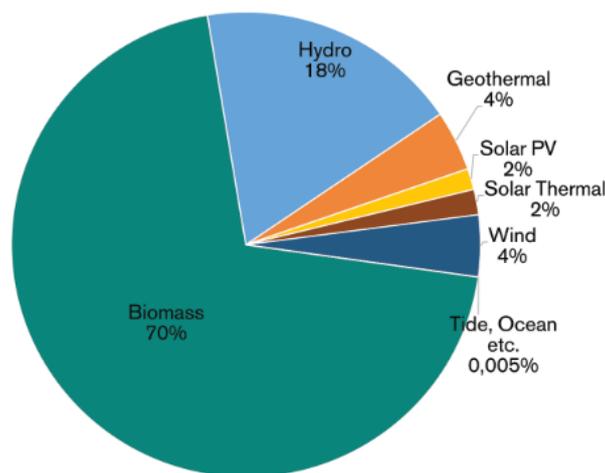


Figura 6- Recursos globais de energia renovável (A) em 2014.

Fonte: (Global Bioenergy Statistics, 2018) .

Paralelamente, outros benefícios são a diminuição da dependência do mercado externo para obtenção de recursos energéticos e matérias primas- o que se torna ainda mais interessante se for levado em conta as flutuações no preço do petróleo, o desenvolvimento de oportunidades econômicas nas zonas rurais e a diminuição dos problemas de eliminação de resíduos, principalmente em áreas agrícolas.(Saxena et al., 2009; Alper et al., 2020) Estes recursos poderiam então ser aproveitados para produzir uma infinidade de diferentes insumos que poderiam substituir aqueles baseados em combustíveis fósseis. Como exemplo, a biomassa poderia ser usada para produzir combustíveis de transporte (por exemplo, biogasolina ou biodiesel), bem como precursores de polímeros (por exemplo, bioetileno).(Van Uytvanck et al., 2014; Albert et al., 2016; Yang et al., 2018)

### 1.3 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: CONCEITOS GERAIS

Mesmo com uma série de pontos positivos relacionados a utilização de recursos renováveis, em especial a biomassa, algumas desvantagens limitam o seu emprego em larga escala. Dentre eles, pode-se citar o fato de que diferentes setores (como indústrias de alimentos e energia) competem por recursos de biomassa, limitando sua disponibilidade para sua utilização como matéria prima para produtos alternativos. Uma forma de contornar este desafio é a utilização de biomassa lignocelulósica, a qual tem ganhado destaque pelo fato de ser uma matéria-prima renovável neutra em carbono que não é comestível e não interfere nos suprimentos de alimentos e rações. (Kumar et al., 2018)

Em termos estruturais, a biomassa lignocelulósica é composta por celulose (40–50% em %m), hemicelulose (15–30 %m), lignina (16–33 %m) e outros componentes (1–10 %m). (Mäki-Arvela et al., 2007) Especificamente, a celulose, componente que possui aplicações nas indústrias química e de combustíveis, (Hu et al., 2015) é encontrada nas paredes celulares das plantas e constitui aproximadamente um terço de todo o material vegetal. Esse biomaterial é composto por polímeros lineares, nos quais as unidades de glicose se unem por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. A reatividade e a morfologia das cadeias deste material são substancialmente influenciadas pela ligação de hidrogênio intermolecular, formadas entre o grupo hidroxila no carbono C-3 e o oxigênio do anel glicosídico próximo (Figura 7). (Chen, 2014) A celulose é uma matéria primeira muito importante para a produção de papel e papelão. Além disso, os derivados de celulose são usados em biocombustíveis, pavimentos, laminados, filmes ópticos, produtos farmacêuticos, alimentos e têxteis. (Kim et al., 2006)

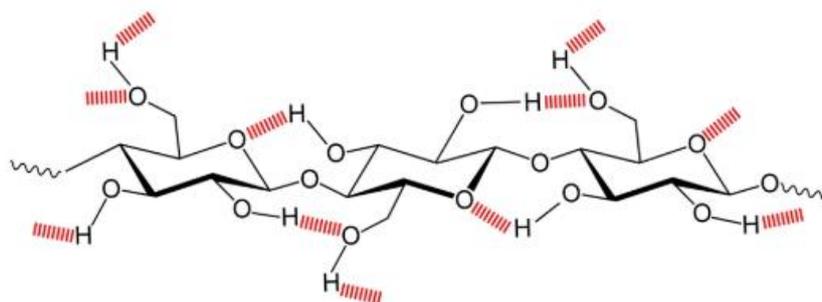


Figura 7- Ligações de hidrogênio intermolecular na estrutura da celulose.

Fonte: (Chen, 2014)

O segundo componente mais abundante na biomassa lignocelulósica é a hemicelulose. Esse biopolímero tem estrutura heterogênea e é formado por estruturas químicas de ácido urônico, hexoses e pentoses. (Alper et al., 2020) A cadeia polimérica da hemicelulose, cujo monômero é representado na Figura 8, contém vários monossacarídeos, como D-xilose, L-arabinose, D-glicose, D-galactose, D-manose, ácido D-glucurônico, ácido 4-O-metil-D-glucurônico e ácido D-galacturônico. (Mohan et al., 2017) Vale salientar que a composição e estrutura da hemicelulose é dependente do tipo de planta. Em termos de ligações químicas, as várias unidades de açúcar estão ligadas com substituintes distintos e em proporções diferentes. (Ahmad et al., 2016) Devido ao grupo acetil e a cadeia ramificada, a hemicelulose não possui uma estrutura cristalina, o que dificulta a hidrólise. (Bhatia et al., 2020)

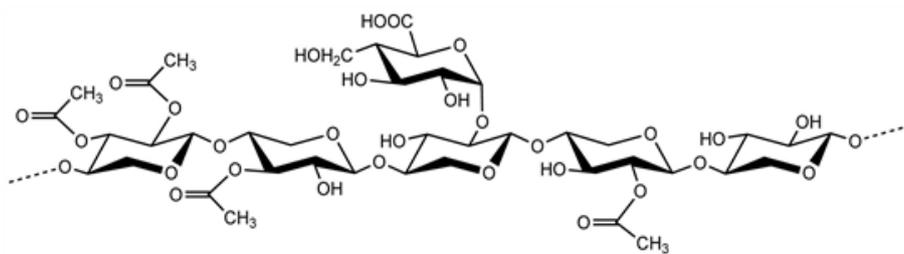


Figura 8- Estrutura química da hemicelulose.

Fonte: (Hu et al., 2020)

O terceiro grupo de biopolímeros mais abundante no material lignocelulósico é a lignina. Esta é composta por três monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Esses monolignóis compõem três unidades primárias, chamadas de grupos siringil (S), guaiacil (G) e hidroxifenil (H). Tais grupos têm diferentes distribuições de grupos metóxi ao longo de suas cadeias e são conectados ao anel aromático (Figura 9). (Tamás I. Korányi 1,\* , Bálint Fridrich 2, Antonio Pineda 3 and Katalin Barta 2, 2020) Sua composição elementar é de aproximadamente 61-65% de carbono, 5-6% de hidrogênio e o restante é oxigênio.

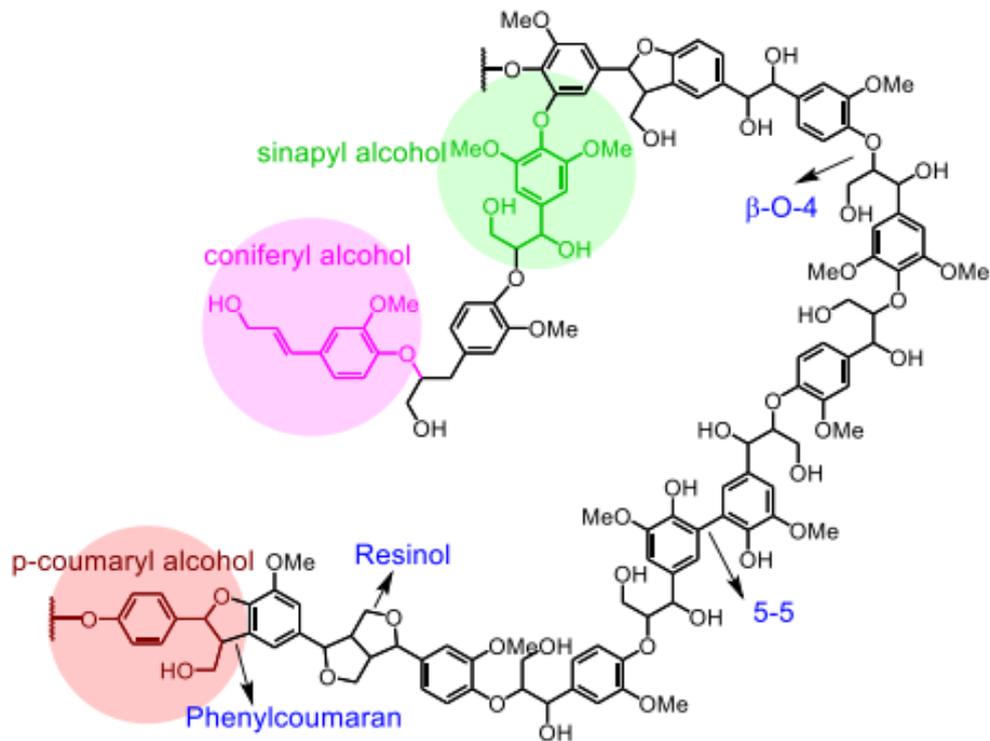


Figura 9- Exemplificação estrutural da lignina e suas unidades básicas.

Fonte: (Liu et al., 2020)

Com relação a sua formação, a biossíntese da lignina é iniciada pela via dos fenilpropanóides, uma via bioquímica multienzimática em que a fenilalanina (e tirosina, nas gramíneas) (Maeda, 2016) é convertida nas unidades básicas deste polímero: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 10). Após sua biossíntese os monolignóis são translocados para a parede celular onde ocorre a lignificação, que se caracteriza por ser uma polimerização radicalar. (Vanholme et al., 2012) A lignificação é iniciada pelas enzimas lacase e peroxidase que oxidam o grupo fenólico OH, resultando em radicais fenoxi. (Vanholme et al., 2012) Assim, as reações de polimerização ocorrem por meio da reação de dois radicais ou entre um radical e uma unidade estrutural básica (Figura 11).

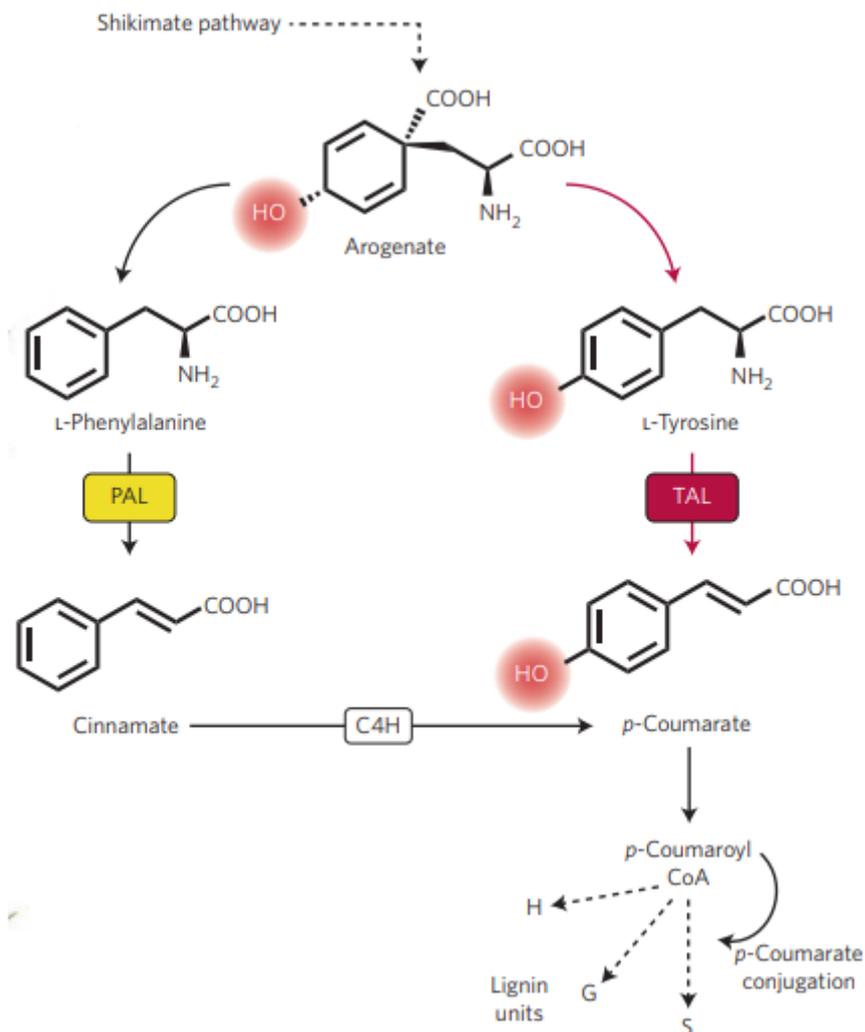


Figura 10- As etapas de entrada da biossíntese de lignina.

Fonte: (Maeda, 2016)

Conforme mostrado na Figura 11, as unidades estão ligadas por ligações carbono-oxigênio (éter)  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4 e 4-O-5 e carbono-carbono  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -1 e 5-5. (Chakar and Ragauskas, 2004; Zakzeski et al., 2010; Mottiar et al., 2016). Além disso, graças a presença de grupos polares na estrutura da lignina, estabelecem-se fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares ao longo de sua cadeia. (Tursi, 2019)

A estrutura das ligninas na biomassa lignocelulósica pode ser dividida em três tipos principais: lignina de madeira dura (angiosperma/dicotiledônea), lignina de madeira macia (gimnosperma) e lignina herbácea (monocotiledônea). (Ralph et al., 2019) O teor de lignina é geralmente mais alto para madeiras macias (25-31% em peso), seguido por

madeiras duras (16-24% em peso) e culturas herbáceas (16-21% em peso). (Zhu et al., 2017)

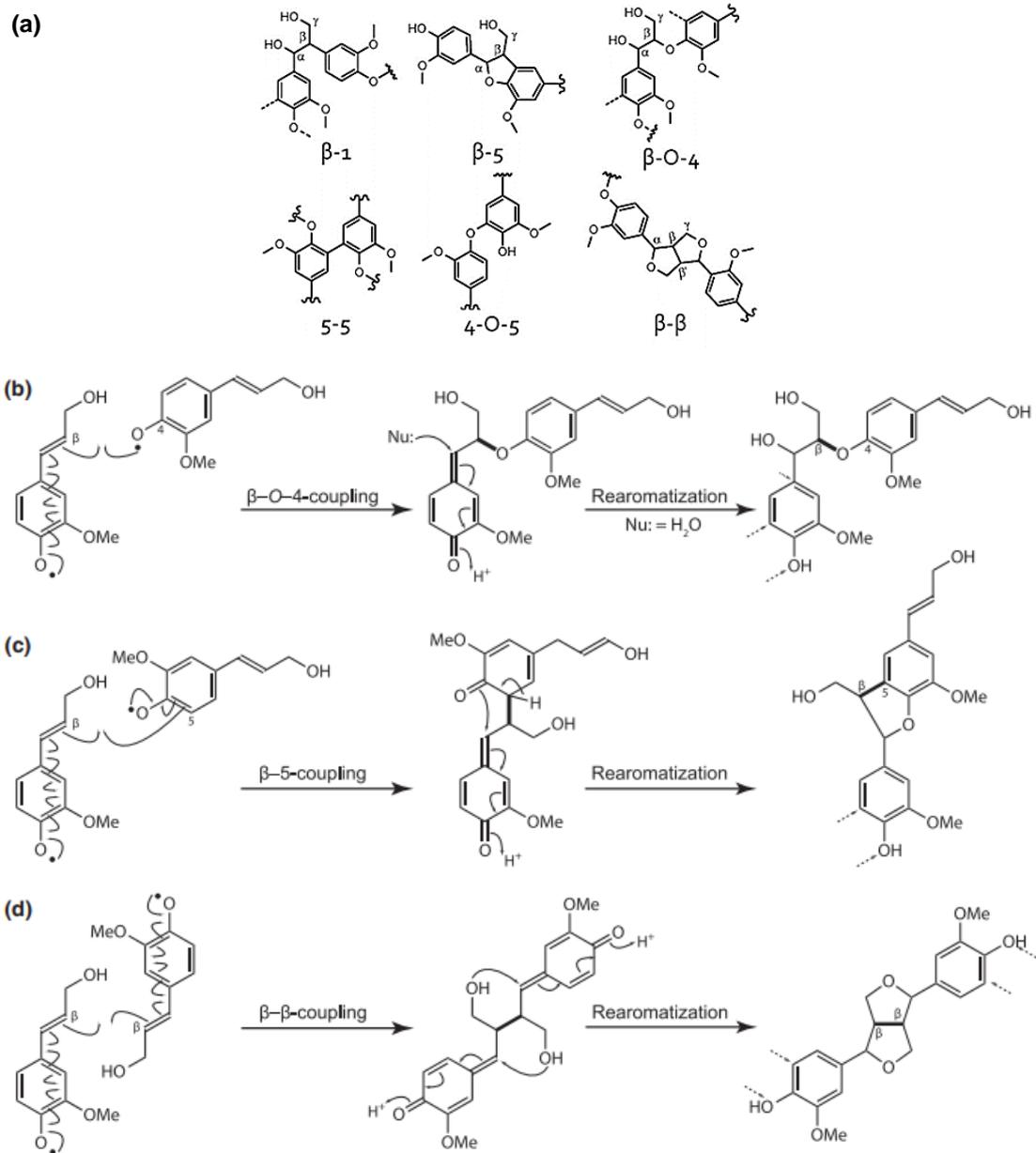


Figura 11- Ligações mais comuns na estrutura polimérica da lignina.

Fonte: adaptado de (Vanholme et al., 2012; Ning et al., 2021)

A proporção das três unidades básicas da lignina varia de acordo com a fonte das matérias-primas lignocelulósicas bem como os tipos e proporções das ligações. Por exemplo, a lignina de madeira dura é composta principalmente de unidades S e G seguidas por traços de unidades H, e a lignina de madeira macia geralmente consiste em unidades G com baixos níveis de unidades H. Além disso, uma vez que a maioria das ligações que

interconectam as unidades básicas da lignina são ligações  $\beta$ -O-4, como é evidenciado na Tabela 1, quase todos os estudos sobre a degradação da lignina focam na quebra desta ligação.(Cazacu et al., 2013)

Tabela 1- Distribuição de monolignóis e ligações referente a lignina de madeira macia, madeira dura e gramínea.

		Fração percentual (%)			
		Madeira macia	Madeira dura	Gramíneas	
<b>Monolignol</b>	Álcool p-cumarílico	<5	0-8	5-33	
	Álcool coniferílico	>95	25-50	33-80	
	Álcool sinapílico	0	46-75	20-54	
<b>Ligações</b>	$\beta$ -O-4	43-50	50-65	74-84	
	C-O-C	4-O-5	4	6-7	n.d.
		$\alpha$ -O-4	5-7	<1	n.d.
		5-5	5-7	<1	n.d.
	C-C	$\beta$ - $\beta$	2-6	3-12	1-7
		$\beta$ -5	9-12	3-11	5-11
		$\beta$ -1	1-9	1-7	n.d.
		Outras	16	7-8	n.d.

Fonte: adaptado de (Mei et al., 2019)

A rica estrutura da biomassa lignocelulósica é capaz de produzir diversos produtos-alvo, os quais podem ser divididos em três categorias principalmente: (i) monossacarídeos e álcool de açúcar; (ii) biodiesel; (iii) bio-óleo, bio-carvão e gás de síntese. Tais produtos são em sua maioria álcoois, dióis, ácidos carboxílicos, ácidos orgânicos, polímeros, furfural, biogás, alcanos líquidos e estruturas aromáticas (Kumar et al., 2018), associados a diversas aplicações em diferentes indústrias, como produtos farmacêuticos, produtos biomédicos, agroquímicos, aeroespacial, setor de construção,

materiais de enchimento, fragrâncias, alimentos, cosméticos, etc (Figura 12). (Curvello et al., 2019; Guan et al., 2019; Francois et al., 2020; Kwon et al., 2020)

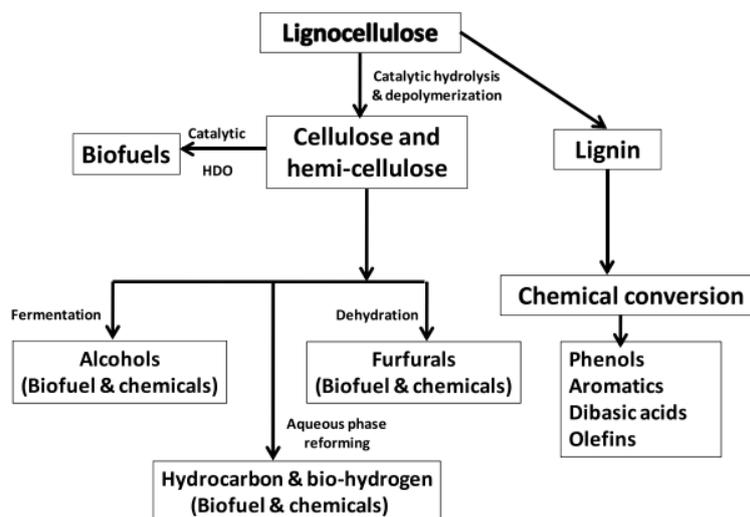


Figura 12- Possíveis produtos a serem formados a partir da biomassa lignocelulósica.

Fonte: (Kohli et al., 2019)

## 2. PAPEL DA LIGNINA NA VALORIZAÇÃO DA BIOMASSA

Mesmo com grandes avanços relacionados à utilização de recursos renováveis em detrimento de fontes fósseis, a lignina se apresenta como um biomaterial com grande potencial, porém ainda pouco explorado. Isto fica evidente, quando se dá enfoque ao fato de que, enquanto a celulose e a hemicelulose têm sido amplamente utilizadas na produção de papel, açúcares e biocombustíveis, (Antonyraj and Haridas, 2018; Chen et al., 2018) a lignina como principal subproduto dessas atividades industriais não tem sido efetivamente utilizada. (Cao et al., 2018) O potencial deste recurso em termos estruturais é vasto, já que a lignina é de longe o biopolímero aromático mais abundante presente no meio ambiente. (Fan et al., 2017) Não obstante, a razão carbono-oxigênio da lignina é mais alta (> 2:1) do que na celulose, o que a torna uma candidata promissora para a produção de combustíveis e aromáticos (por exemplo, fenóis, benzeno, tolueno e xileno). (Schutyser et al., 2018)

Entretanto, atualmente, a maior parte da lignina é utilizada como combustível de baixo grau para recuperação de energia, uma aplicação de baixo valor econômico e que

não aproveita suas propriedades físico-químicas interessantes. (Li et al., 2015) Por exemplo, apenas menos de 2% dos 1,5-1,8 bilhão de toneladas de resíduos industriais de lignina são usados no mundo anualmente, dos quais o lignosulfonato é usado principalmente como aditivo em materiais de construção. (Gadhavé et al., 2018)

Felizmente, a percepção da lignina enquanto um recurso rico em possibilidades de valorização evoluiu nas últimas décadas (Figura 13). Isso pode ser atribuído não somente a uma melhor compreensão da estrutura química das ligninas nativas (obtidas diretamente da biomassa) e técnicas (obtidas após a lignina nativa ser modificada estruturalmente por processos físico-químicos), mas também ao esgotamento previsto de *building blocks* aromáticos provenientes de fontes não-renováveis. (Bruijninx and Weckhuysen, 2013) Por isso, as pesquisas têm se concentrado na melhoria dos processos de conversão da lignina, para que, ao invés de queimá-la, ela possa ser utilizada como matéria-prima para a produção de produtos de alto valor agregado, como dispersantes (para construção civil, recuperação aprimorada de petróleo, produção de tinta de impressão etc.), emulsionantes (como aditivos betuminosos), precursores (para a produção de vanilina, benzeno, tolueno e xileno etc.), bioplásticos, ligantes, aditivos etc. (Rana et al., 2018)

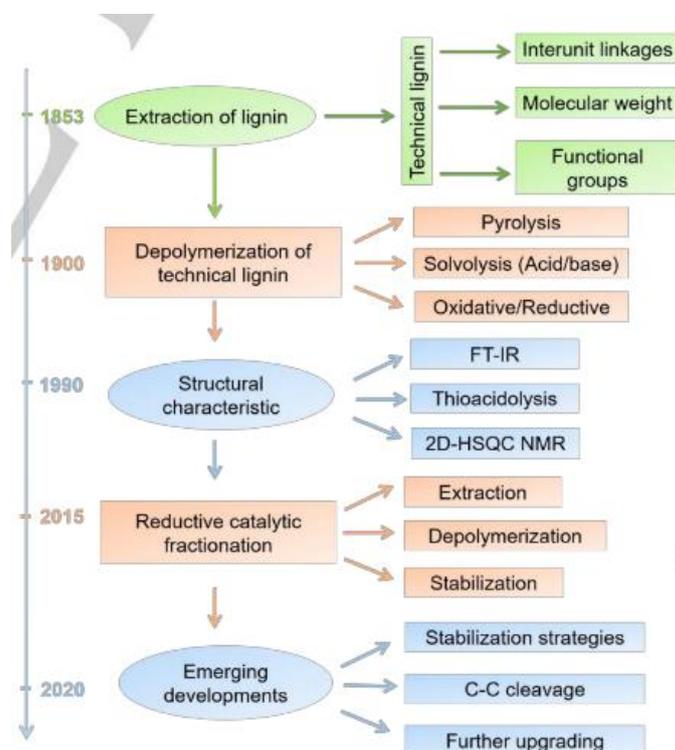


Figura 13- O panorama cronológico da valorização da lignina.

Fonte: (Liu et al., 2020)

## 2.1 TECNOLOGIAS DE FRACIONAMENTO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A conversão de lignina em produtos de maior valor agregado tem como princípio a interação entre três distintas etapas: (i) fracionamento de biomassa lignocelulósica; (ii) despolimerização de lignina; (iii) refino para produtos químicos específicos (intermediários ou finais). (Schutyser et al., 2018) Com relação à primeira etapa, os principais métodos de fracionamento para obtenção da lignina são soda, Kraft, lignina sulfito/lignossulfonato, organosolv e líquido iônico. Tais técnicas serão detalhadas no decorrer deste trabalho. Neste sentido, vale salientar que um bom método de fracionamento deve isolar a lignina com alto rendimento e alta pureza bem como reter as ligações  $\beta$ -O-4 nas ligninas técnicas (ligninas obtidas após tratamento/ fracionamento), o que facilitaria os processos de conversão subsequentes. No entanto, a maioria dos métodos de fracionamento/pré-tratamento resultam em ligninas com diferentes características estruturais e reatividade química. (Wang et al., 2019) A eficiência do isolamento da lignina e sua estrutura resultante podem ser afetadas por vários fatores, incluindo fontes de biomassa e as condições do fracionamento. (Kim et al., 2018) As principais técnicas de fracionamento se baseiam em processos químicos, físicos e bioquímicos, mas para os fins deste documento, apenas os métodos químicos e suas implicações serão detalhados nas próximas páginas.

### 2.1.1 Fracionamento em meio básico

A lignina possui uma estrutura tridimensional de organização de cadeia que a torna insolúvel em água. No entanto, sua solubilidade em meio aquoso é significativamente maior em altos pH, isto é, na presença de bases, devido à desprotonação dos grupos OH fenólicos. (Schutyser et al., 2018) Especificamente, o meio alcalino permite a clivagem das ligações lignina-carboidratos e a fragmentação da lignina através da clivagem de ligações  $\beta$ -O-4, o que leva à solubilização dos fragmentos resultantes e, eventualmente, à degradação/ repolimerização da lignina. (Schutyser et al., 2018)

A reatividade das ligações  $\beta$ -O-4 tem uma forte dependência com o tipo de unidades estruturais envolvidas na ligação. Sendo assim, é feita uma distinção entre unidades fenólicas (grupos OH fenólicos livres) e unidades não fenólicas (grupos OH fenólicos que foram eterificados). (Gierer, 1985) A química e reatividade do tratamento da lignina em meios básicos é destacada abaixo.

Com base no esquema mostrado na Figura 14, a clivagem das ligações  $\beta$ -O-4 em unidades não fenólicas (5) tem a tendência de acontecer de forma relativamente lenta através da formação de um intermediário epóxido (7), mesmo sendo uma reação catalisada por base. Essa reação gera unidades fenólicas (6), que são posteriormente despolimerizadas mais facilmente. Primeiro, a unidade fenólica é transformada em uma quinona (8), desde que um grupo de saída adequado (por exemplo -OH, -OR) esteja presente na posição  $\alpha$ . A quinona é propensa a sofrer ataque nucleofílico, devido à sua tendência a restaurar a aromaticidade do sistema. Na presença de um ânion nucleofílico forte, como HS (polpa Kraft), a via predominante é a clivagem da ligação  $\beta$ -O-4 por meio da formação de intermediários episulfeto (11). Esses intermediários contendo enxofre podem sofrer uma variedade de reações subseqüentes, produzindo compostos como o álcool coniferílico que são propensos à degradação e/ou repolimerização. Em uma reação competitiva, a quinona pode reagir com um nucleófilo de lignina formado *in situ*, levando à repolimerização por meio da formação de uma ligação carbono-carbono. Uma via alternativa para restaurar a aromaticidade passa pela remoção do grupo terminal -CH<sub>2</sub>OH por meio de uma reação do tipo retro-aldol. O resultado dessa rota é a formação de uma ligação éter enol (9) e formaldeído, a qual é estabilizada em meio básico. Essa via ocorre com mais frequência na ausência de um nucleófilo forte, como é o caso da polpação de soda. Conseqüentemente, as ligações de éter são clivadas de forma menos eficiente. O formaldeído previamente formado pode induzir a repolimerização via condensação do tipo formaldeído-fenol (Figura 14). (Schutyser et al., 2018)

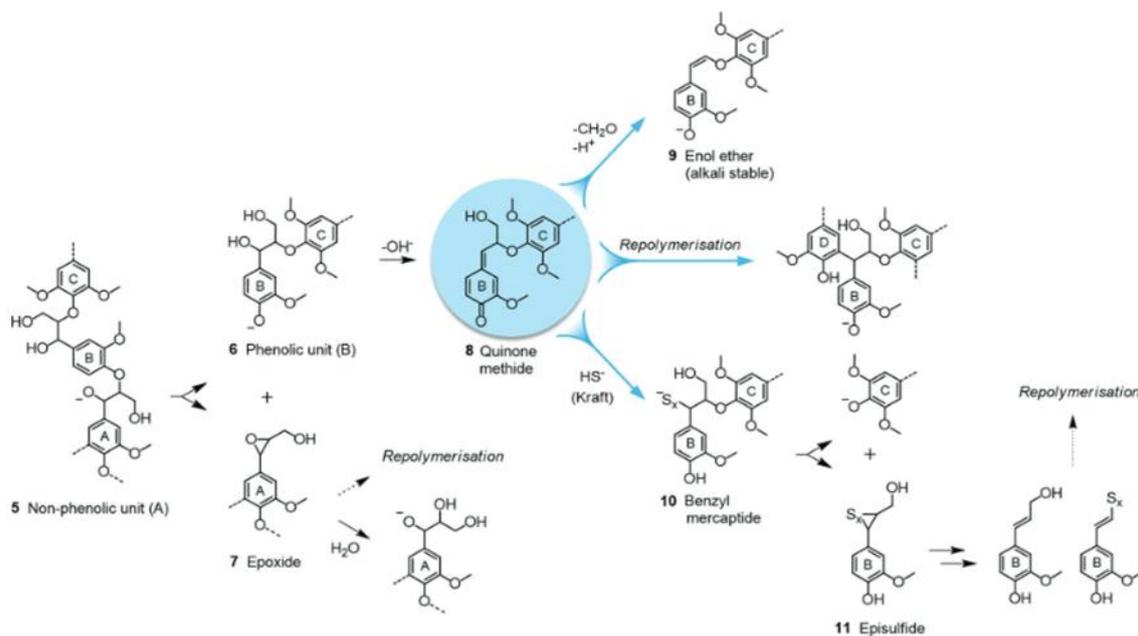


Figura 14- Possíveis reações sofridas pela lignina em meio alcalino.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

Uma vez entendido quais as reações que a lignina pode sofrer em meio básico, será apresentado em mais detalhes os principais processos industriais e não indústrias que utilizam dessa premissa para fazer o fracionamento da biomassa lignocelulósica.

#### 2.1.1.1 Processo de fracionamento de soda

O primeiro processo de polpação tradicional é a polpação soda, a qual tem sido historicamente explorada para produzir polpas a partir de biomassa lignocelulósica não lenhosa (palha, linho, cana-de-açúcar, bagaço etc.). (Schutyser et al., 2018) Durante o processo, a matéria-prima é misturada com hidróxido de sódio a aproximadamente 160 °C. (Liu et al., 2020) Este processo é similar à polpação de Kraft, sendo a principal diferença o fato de que a polpação soda não implementa sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Devido à ausência de um nucleófilo forte, a despolimerização alcalina (NaOH) ocorre de forma menos eficiente enquanto as reações concorrentes ocorrem em maior extensão. Como mencionado anteriormente, em condições alcalinas, a clivagem dos complexos lignina-carboidratos (LCC), a despolimerização da lignina e as reações de condensação indesejáveis ocorreram simultaneamente, causando assim severas modificações

estruturais na lignina. De forma resumida, o processo de extração de soda se caracteriza pela quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e o aparecimento de ligações de éter aril enol. (Liu et al., 2020)

#### 2.1.1.2 Processo de fracionamento de Kraft

A polpação Kraft é o principal processo de polpação, produzindo mais de 90% de todas as polpas químicas. Durante a polpação Kraft, a madeira é processada em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), denominado licor branco a 170 °C. A característica marcante deste licor é a presença de íons HS<sup>-</sup>, os quais, por serem fortes nucleófilos, auxiliam na deslignificação da biomassa e a despolimerização da lignina. (Schutyser et al., 2018) A presença deste forte nucleófilo leva a reações que introduzem enxofre na cadeia lateral de porções fenólicas (grupos tiol). No entanto, o ambiente alcalino severo induz alterações estruturais de forma que apenas uma pequena quantidade de ligações  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -5 é detectada após o término do processo. (Liu et al., 2020)

Em termos gerais, o principal produto deste processo é um licor que contém a lignina solubilizada, denominado licor negro. Este produto atualmente é incinerado para recuperar energia e os produtos químicos do processo de polpação. Como alternativa, a lignina solubilizada também pode ser isolada do licor negro, por exemplo por meio de precipitação induzida por acidificação. Este precipitado, denominado lignina Kraft, é altamente condensado e contém uma baixa quantidade de ligações  $\beta$ -O-4 residuais. (Schutyser et al., 2018)

#### 2.1.1.3 Processo de fracionamento utilizando enxofre

A polpação de sulfito é o segundo processo de polpação química mais importante, podendo ocorrer tanto em uma ampla faixa de pH. Este parâmetro é regulado pela escolha dos sais de (bi)sulfito que serão empregados. Durante este processo, a lignina da madeira reage em um intervalo de temperatura de 140-170 °C em uma solução aquosa de um sal sulfito ou bissulfito de sódio, magnésio ou amônio. Ao contrário da lignina Kraft, neste caso, os grupos sulfônicos são incorporados na cadeia lateral alifática de porções fenólicas independentemente do pH do processo, levando a grupos benzilsulfonato. O

lignossulfonato resultante pode ser isolado, por exemplo por meio de ultrafiltração, extração ou precipitação, e geralmente é obtido com a presença de um sal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Os produtos lignossulfonatos são altamente degradados comparados a estruturas de ligninas nativas, ou seja, possuem mais ligações C–C e diminuíram o teor de ligações  $\beta$ -O-4, além de terem um teor de enxofre mais alto (4–8% em peso) em comparação com a lignina nativa. (Schutyser et al., 2018)

### 2.1.2 Fracionamento em meio ácido

Ao contrário das condições alcalinas, o meio ácido não promove necessariamente a solubilização e a extração da lignina. No entanto, assim como em alto pH, o meio ácido afeta a estrutura da lignina, facilitando tanto a despolimerização (ou seja, a acidólise) quanto a repolimerização deste material. A reação mais comum na química da lignina catalisada por ácido é a clivagem de ligações éter  $\beta$ -O-4, representada na Figura 15. O mecanismo desta reação se inicia pela formação de um íon carbênio benzílico (12) formado pela remoção do grupo OH na posição  $\alpha$ . O íon carbênio intermediário pode se transformar em dois enóis distintos (13a e 13b), isto é, com ou sem clivagem da ligação C-C e formação concomitante de formaldeído. A via predominante depende do ácido aplicado. Por exemplo, a formação do intermediário 13b predomina quando se utiliza  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enquanto 13a é o principal éter enólico no caso de HCl ou HBr. Em seguida, ocorre a hidrólise dos éteres enólicos ácidos-lábeis, produzindo (i) compostos fenólicos substituídos por aldeído no carbono da posição 2 (15); (ii) compostos fenólicos substituídos por cetona no carbono de posição 3 (14). Estes últimos são referidos como cetonas de Hibbert. As cetonas de Hibbert, juntamente com íons carbênio e fenólicos substituídos por C2-aldeído, participam de uma rede complexa de reações de repolimerização, eventualmente levando a um polímero de lignina condensado. (Schutyser et al., 2018)

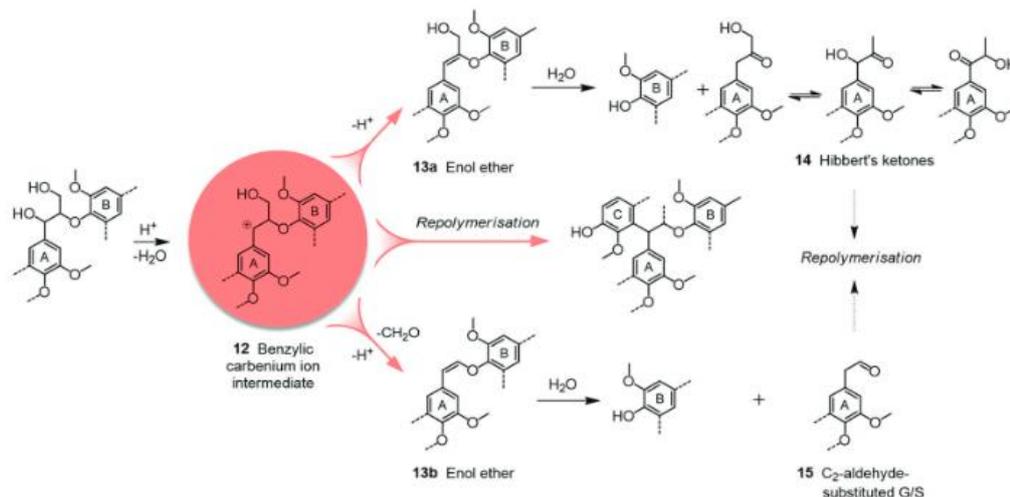


Figura 15- Possíveis reações sofridas pela lignina em meio ácido.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

### 2.1.2.1 Processo de fracionamento organossolv

O grau de deslignificação da biomassa lignocelulósica pode ser aumentado significativamente por meio da utilização de um solvente orgânico. Assim, os chamados métodos de fracionamento organossolv utilizam desta premissa como base de seu processo, de modo que a biomassa é tratada com um solvente orgânico, muitas vezes em combinação com ácidos minerais e/ou água. Uma variedade de solventes podem ser aplicados nesta etapa, incluindo álcoois (metanol, etanol, butanol), (Christopher S. Lancefield,\*a Isabella Panovic,a Peter J. Deuss, 2016) polióis (etileno glicol, glicerol), (Pereira et al., 2011) éteres cíclicos (THF, dioxano),(Grande et al., 2015) ácidos orgânicos (ácido fórmico, ácido acético), (Arjan Smita \* and Wouter Huijgena, 2017) e cetonas (acetona, MIBK). (Park et al., 2017) Dentre eles, a escolha mais popular são os álcoois de baixo ponto de ebulição devido à sua facilidade de recuperação e baixo custo, na presença de ácido. O resultado deste processo é a despolimerização da estrutura da lignina e biomassa lignocelulósica, a condensação catalisada por ácido, que levam a uma quantidade pequena de ligações  $\beta$ -O-4 residuais e a incorporação de grupos alcóxi derivados dos solventes na posição  $\alpha$  das cadeias alquílicas da lignina (Figura 16). Além disto, grupos éster (formil, acetil) são incorporados ao empregar ácidos carboxílicos como solvente de polpação. (Schutyser et al., 2018)

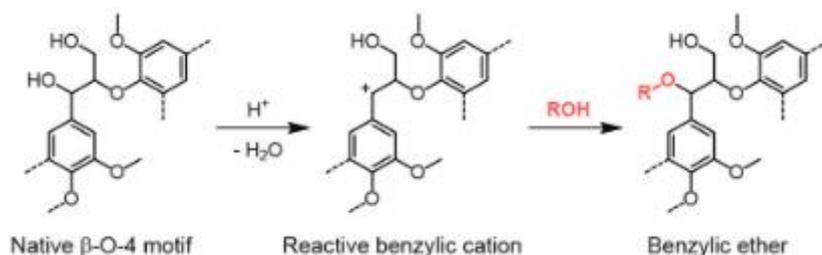


Figura 16-  $\alpha$ -Alquilação durante fracionamento organossolv catalisado em meio ácido na presença de álcoois.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

Um ponto importante a ser mencionado com relação aos processos de fracionamentos realizados em meio ácido é que avanços recentes na deslignificação de biomassa reportam a utilização do formaldeído para estabilização da estrutura da lignina. (Shuai et al., 2016) Desta forma, evitam-se as reações de despolimerização e repolimerização catalisadas por ácido. Isto acontece porque o formaldeído forma anéis de 1,3-dioxano relativamente estáveis (formação de acetal) reagindo com os grupos OH das cadeias laterais de alquil em ligações  $\beta$ -O-4 (Figura 17), o que inibe a formação de íons carbênio reativos. Como resultado, pode-se obter um precipitado de lignina com preservação quase completa das ligações  $\beta$ -O-4. Além disso, o formaldeído também bloqueia parcialmente as metaposições ricas em elétrons através da formação de grupos m-hidroximetil (em relação à posição fenólica). Vale ressaltar que o formaldeído incorporado na estrutura pode ser removido por meio de uma etapa adicional de hidrólise ácida. (Schutyser et al., 2018)

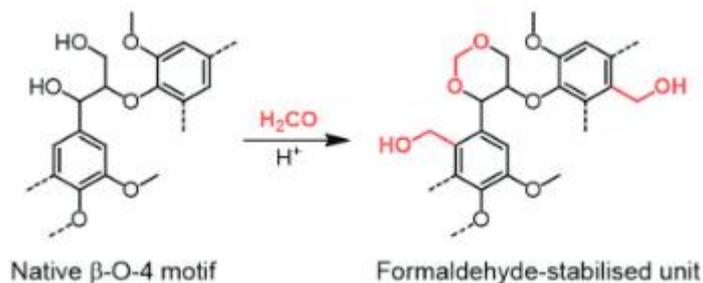


Figura 17- Mecanismo de estabilização da lignina durante fracionamento em meio ácido assistido por formaldeído.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

Um resumo das técnicas de fracionamento, condições experimentais e alterações químicas causadas pelo processo está disponível na Tabela 2.

Tabela 2- Principais métodos de extração da lignina.

Metodologias de extração	Condições de extração	Produtos
<b>Kraft</b>	150~180 °C, H <sub>2</sub> O, NaOH, Na <sub>2</sub> S	Oligômeros com estruturas altamente condensadas e grupo HS <sup>-</sup>
<b>Sulfito</b>	140~180 °C, H <sub>2</sub> O, sulfitos (ex. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , NaHSO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> )SO <sub>3</sub> , MgSO <sub>3</sub> , CaSO <sub>3</sub> )	Oligômeros com estruturas altamente condensadas e grupo SO <sub>3</sub>
<b>Soda</b>	160~170 °C, H <sub>2</sub> O, NaOH	Oligômeros sem enxofre
<b>Organossolv</b>	100~110 °C H <sub>2</sub> O, Álcool ou misturas de álcool/água. Ácido fórmico, ácido acético, ácido sulfúrico	Estruturas condensadas

Fonte: (Wang et al., 2019)

### 2.1.3 Outros métodos de fracionamento

#### 2.1.3.1 Processo de fracionamento por líquido iônico

O líquido iônico (LI) também tem sido aplicado para a extração de lignina devido às suas vantagens ecológicas e facilidade de ser reciclado. (Kim et al., 2011) Dependendo do LI aplicado, todo o substrato lignocelulósico pode ser dissolvido. Neste processo, a clivagem parcial de  $\beta$ -O-4 ocorre seguida de repolimerização, dependendo dos parâmetros utilizados. (Schutyser et al., 2018) Como consequência deste tipo de fracionamento, observa-se a diminuição significativa do peso molecular da lignina resultante, o que pode ser atribuído à clivagem de  $\beta$ -O-4 e modificações de ligações  $\beta$ - $\beta$  e  $\beta$ -5, além da produção de estruturas de lignina mais condensadas. (Liu et al., 2020) Pesquisas observaram que o grau de clivagem de  $\beta$ -O-4 depende fortemente do tipo de ânion (por exemplo, sulfato, acetato, fosfato), que pode atuar como nucleófilo. Além disso, o enxofre pode ser incorporado à estrutura da lignina quando se aplicam ânions contendo enxofre (por exemplo, sulfato, sulfonato, sulfamato). (Schutyser et al., 2018)

## 2.2 TÉCNICAS DE CONVERSÃO E DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA

Conforme discutido nas seções anteriores, durante o período de fracionamento e deslignificação da biomassa, a lignina está sujeita a sofrer uma série de reações, as quais resultam na sua degradação estrutural. Em outras palavras, ligações éter são quebradas e simultaneamente ocorre um aumento do número de ligações carbono-carbono (em relação à lignina nativa). Uma vez que a maioria dos métodos de fracionamento são incapazes de clivar as ligações carbono-carbono formadas, já que estas são menos reativas que ligações C-O-C, do ponto de vista da valorização deste *feedstock*, faz-se necessária a presença de uma etapa que seja capaz que fracionar a estrutura polimérica da lignina em químicos de peso molecular menor. Portanto, a despolimerização de ligninas técnicas e/ou nativas, reativas ou (parcialmente) degradadas, engloba um importante campo de pesquisa no contexto da valorização da lignina e será discutido a seguir.

### 2.2.1 Pirólise

A pirólise envolve a decomposição térmica da biomassa à altas temperaturas (450–600 °C) na ausência de oxigênio e solventes. (Changjun Liu, Huamin Wang, Ayman M. Karim, Junming Suna, 2014) Os vapores de pirólise formados durante o processo são imediatamente condensados e formam o chamado bio-óleo. Junto ao bio-óleo, também são produzidos carvão (*bio-char*) e gases. (Schutyser et al., 2018) De acordo com pesquisas, até 75% em peso da matéria-prima lignocelulósica ou lignina extraída pode ser convertida em bio-óleo. (Wang et al., 2019) Em termos de sua composição, a fração líquida pode ser descrita como uma mistura instável de centenas de compostos orgânicos oxigenados, incluindo monolignóis, fenóis (como fenol, siringol, guaiacol e catecol), benzeno e seus derivados alquil substituídos, cetonas, aldeídos e ácidos. (Fan et al., 2017) Em termos de rendimento, durante a pirólise, até 20% em peso da lignina pode ser convertida em monômeros, dependendo dos parâmetros de processo adotados. (Ali Bahadır Turgay Kar Sedat Keleş Kamil Kaygusuz, 2017) Um dos parâmetros que podem afetar o rendimento do bio-óleo é a taxa de aquecimento. A relação entre estas duas propriedades é que uma alta taxa de aquecimento ( $>100\text{ °C s}^{-1}$ ) é benéfica para a produção de compostos de bio-óleo, enquanto uma baixa taxa de aquecimento leva a uma maior formação de carvão. (Ghosh et al., 2017) Além disso, o tamanho das partículas da

matéria-prima pode influenciar indiretamente a taxa de aquecimento durante a pirólise devido às taxas de transferência de calor que variam com a mudança no tamanho das partículas. (Wang et al., 2019)

Os produtos voláteis (não condensados) gerados a partir da pirólise da lignina também possuem grande interesse comercial. Esta fração é composta majoritariamente por CO e CO<sub>2</sub> e alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> etc.) que são derivados principalmente da reformação de grupos funcionais C=O e COOH ou de cadeias alquílicas de lignina. Além da fração gasosa, o *bio-char* também é parte importante dos produtos formados. (Wang et al., 2019) Este pode ser definido como o resíduo sólido formado pela pirólise, o qual possui uma estrutura policíclica aromática formada a partir do rearranjo intra e intermolecular de intermediários de degradação da lignina que geralmente contêm anéis benzênicos. (Collard and Blin, 2014) Este material pode ser modificado e utilizado como biofertilizante, suporte catalítico e adsorvente. (Wang et al., 2019)

Em termos da química envolvendo esta técnica de despolimerização termoquímica, é importante notar que os vários padrões de ligação em diferentes ligninas influenciam significativamente seu comportamento de pirólise. Geralmente, as ligações éter, como  $\alpha$ -éter e  $\beta$ -éter, são facilmente clivadas para formar produtos fenólicos. Em particular,  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 são as mais fracas entre todas as ligações e podem ser clivadas termicamente a 200-250°C. (Sheng Chu, 2013) Já as ligações carbono-carbono, como  $\beta$ -1 e  $\beta$ -5, têm reatividade relativamente baixa, e a clivagem de ligações que combinam os átomos de carbono em diferentes anéis aromáticos (ligação 5-5) é difícil. Sabendo disso, observou-se que a lignina de madeira dura apresenta uma estabilidade térmica menor, devido ao seu alto teor de  $\beta$ -O-4 e baixo teor de 5-5, quando comparada a lignina de madeira macia. O maior grau de condensação da lignina de madeira macia também contribui para um maior rendimento de carvão em comparação com a lignina de madeira dura. (Zhao et al., 2014)

Com relação à funcionalização da estrutura polimérica da lignina, os grupos metoxila podem se decompor em pequenos radicais moleculares, que estabilizam os fragmentos de moléculas grandes produzidos durante a pirólise da lignina e impedem sua polimerização. Portanto, as ligninas com alto teor de grupos metoxila produzem menos carvão durante o processo de pirólise. A decomposição de grupos metoxila também libera compostos moleculares pequenos, como metano e metanol. (Wang et al., 2017)

Grupos hidroxila são outro grupo funcional importante na lignina. Na pirólise da lignina, é fácil remover o grupo hidroxila alifático das cadeias laterais por desidratação a baixa temperatura, levando à formação de uma estrutura de cadeia lateral insaturada. Conseqüentemente, fenóis com cadeias laterais insaturadas, como 4-propenilguaiacol, 4-vinilguaiacol e 4-propenilsiringol, são produtos comuns na pirólise da lignina. (Hua et al., 2016; Liu et al., 2016) Os grupos hidroxila em cadeias laterais afetam significativamente a reatividade das ligações porque estes atuam como doadores de hidrogênio durante a pirólise. Vale salientar que existem também outros tipos de grupos oxigenados, como os grupos carboxila e carbonila, na estrutura da lignina. Esses grupos podem se decompor em pequenas moléculas químicas, como CO<sub>2</sub>, CO e formaldeído, ou permanecer nas cadeias laterais dos fenóis. (Wang et al., 2017)

Um dos principais mecanismos propostos para a clivagem da ligação  $\beta$ -O-4 está exemplificado a seguir Figura 18. Este pode ser separado em dois tipos: mecanismo de homólise; e mecanismo concertado. Reações de homólise podem ocorrer entre C $\alpha$ -O e C $\alpha$ -C $\beta$ , e reações concertadas podem ser divididas em fragmentação retro-eno com um estado de transição de seis membros e eliminação de Maccoll envolvendo um estado de transição de quatro membros.

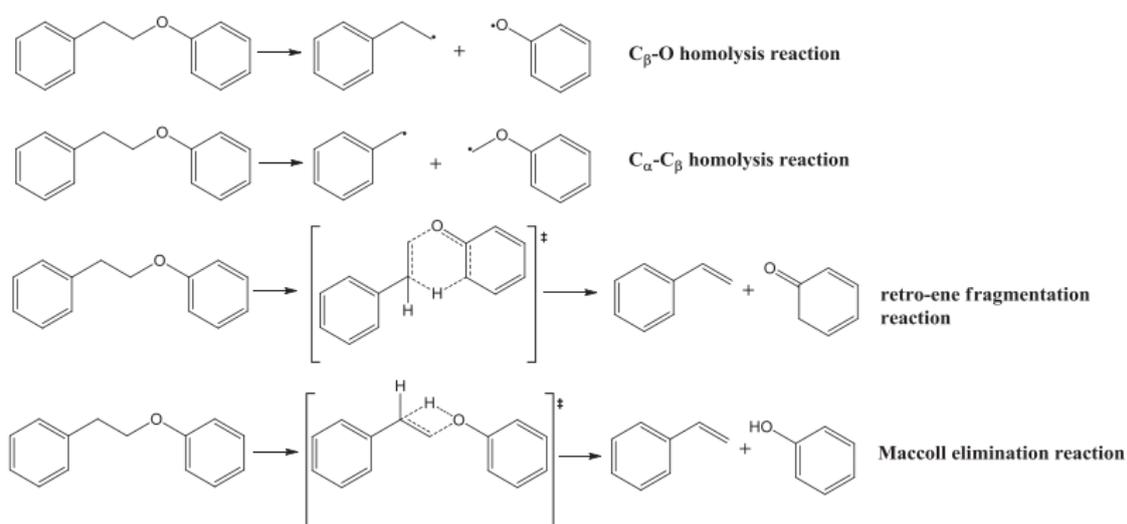


Figura 18- Mecanismo de clivagem da ligação  $\beta$ -O-4.

Fonte: (Wang et al., 2017)

## Pirólise rápida

A pirólise rápida segue os mesmos princípios do processo descrito na seção anterior, porém com uma taxa de aquecimento mais alta, podendo variar a até  $200\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , e com o tempo de residência no reator de até dez segundos. De forma análoga a pirólise, na pirólise rápida da lignina, a temperatura da reação pode variar de  $400$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Schutyser et al., 2018) Este processo de despolimerização produz uma grande variedade de produtos monoméricos, compreendendo metoxifenóis substituídos e não substituídos, catecois e fenóis, sendo os substituintes principalmente insaturados (principalmente vinil), saturados (metil, etil) e, de forma menos expressiva, produtos oxigenados (etanona, aldeído, ácidos carboxílicos) (Wild and Huijgen, 2014) (Figura 19).

A pirólise rápida gera uma mistura de produtos consideravelmente mais complexa. Dentre eles, pode-se citar compostos com cadeias laterais insaturadas e oxigenadas, em temperaturas abaixo de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e compostos não substituídos e alquil-substituídos em temperaturas acima de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ainda comentando sobre as moléculas resultantes do processo de pirólise rápida, tem-se que os produtos primários de pirólise de ligninas nativas são álcool coniferílico e sinapílico. Em contrapartida, a pirólise de lignina organosolv e lignina Kraft produz compostos menores, como metoxifenóis não substituídos e metil-, etil- e alil-substituídos. (Schutyser et al., 2018)

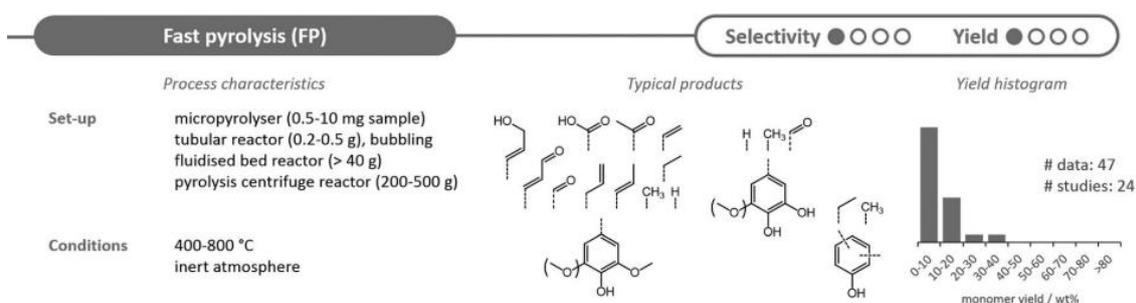


Figura 19- Principais características da pirólise rápida.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

Os resultados da pirólise rápida podem ser melhorados a partir da utilização de um catalisador. Este processo, fica então conhecido como pirólise rápida catalítica. Durante esta abordagem, o catalisador pode ser misturado fisicamente com a biomassa no reator de pirólise (*in situ*) ou é colocado após o reator de pirólise e só entra em contato

com os vapores de pirólise (*ex situ*). (Schutyser et al., 2018) A maioria dos estudos de pirólise rápida catalisada da lignina mostra uma alta seletividade para aromáticos desoxigenados, como benzeno, tolueno, xileno e naftaleno. Além destes compostos, também são normalmente produzidos alguns metoxi-fenóis (Figura 20). Vários estudos também indicaram a formação de olefinas e alcanos de cadeia curta. (Meng et al., 2021) Os rendimentos de monômeros (soma de aromáticos desoxigenados e metoxi-fenóis) são geralmente abaixo de 20% em peso, com alguns estudos relatando rendimentos mais altos. (Schutyser et al., 2018)

Importante salientar o papel duplo do catalizador no processo, atuando tanto para a estabilização dos intermediários, impedindo a repolimerização e a formação de coques, quanto a transformação de intermediários despolimerizados nos produtos de interesse. Os principais materiais utilizados como catalisadores são zeólitas, sílicas mesoporosas e óxidos.

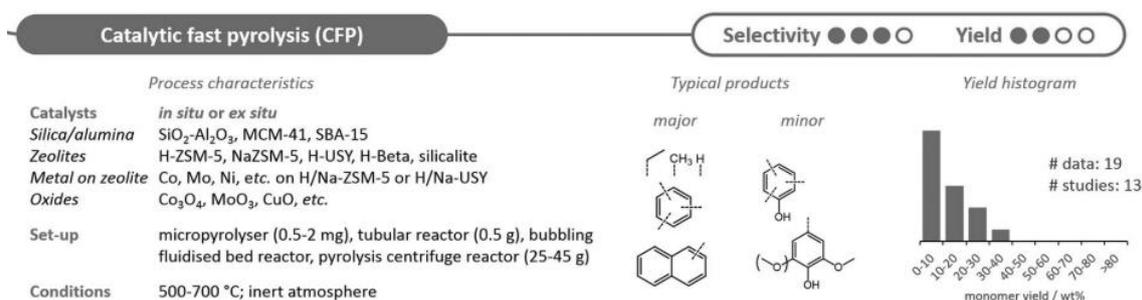


Figura 20- Principais características da pirólise rápida catalítica.

Fonte: (Schutyser et al., 2018)

O mecanismo de conversão catalisado por zeólitas de algumas subunidades importantes formadas durante a pirólise é ilustrado a seguir. O primeiro mecanismo proposto está relacionado à conversão de anisol. A reação se inicia com a produção de fenol e íon metênio assistida pelos sítios ácidos na superfície do catalisador (Figura 21). Acredita-se que o radical metileno gerado a partir de anisol seja estabilizado na forma de íon metênio. O fenol então reage com o íon metênio para formar benzaldeído através de uma etapa de desidrogenação. Em seguida, o benzaldeído é convertido a benzeno nos sítios ácidos. Na sequência, o íon metênio atua como agente alquilante e reage com o benzeno para produzir tolueno, xilenos e uma pequena quantidade de naftalenos como produtos. Esses tipos de reações de substituição eletrofílica aromática sob condições

ácidas, como na alquilação de benzeno de Friedel-Craft, são comumente relatados na literatura. (Thilakaratne et al., 2015)

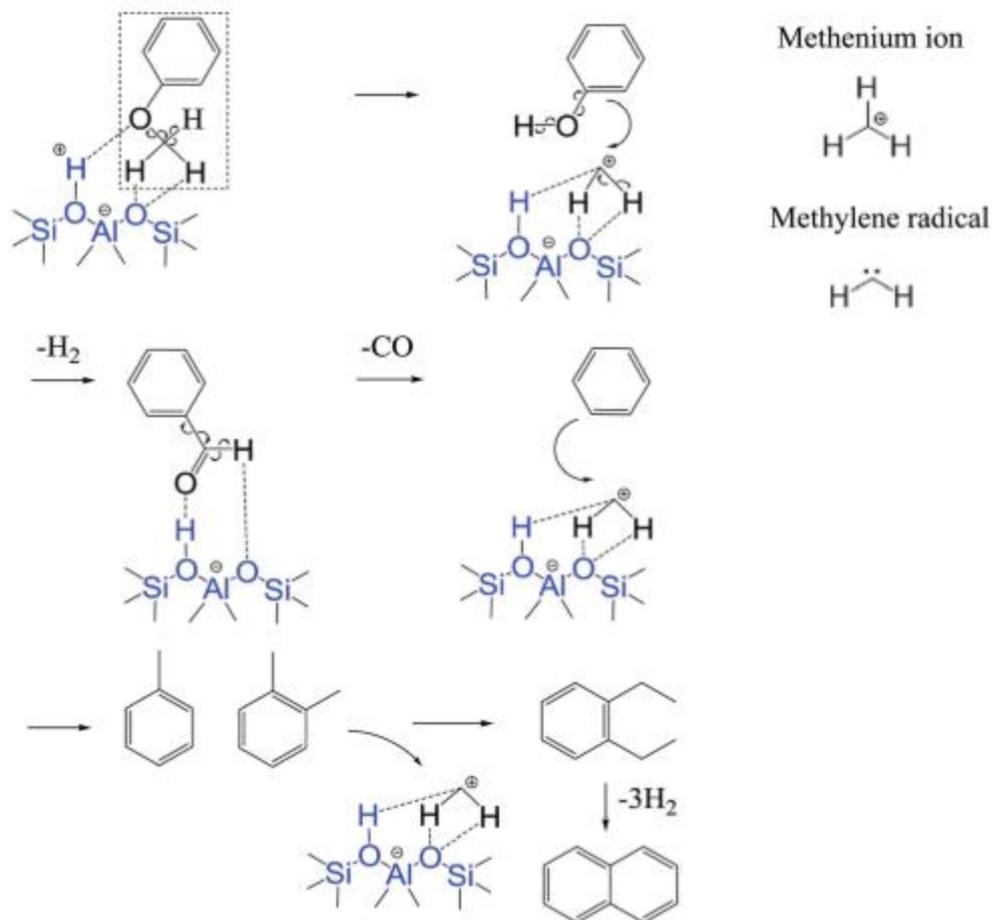


Figura 21- Mecanismo proposto para a conversão do anisol a aromáticos de maior interesse em um processo de pirólise rápida catalítica envolvendo zeólitas.

Fonte: (Thilakaratne et al., 2015)

O mesmo estudo também foi feito para a conversão de fenóis. Conforme mostrado na Figura 22, a conversão de fenol é iniciada pela geração de radicais aril, fenóxi, hidroxil e hidrogênio na superfície da zeólita. Alguns destes radicais produzem benzeno, hidrogênio e água. Em seguida, os radicais hidroxila combinam-se com radicais fenóxi para formar 1,4-benzoquinona como o principal produto intermediário. A 1,4-benzoquinona então passa por uma abertura do anel formando ciclopenta-2,4-dien-1-ona, monóxido de carbono e radicais de cadeias curtas que formam ciclos rapidamente dentro dos poros da zeólita para formar benzeno, naftaleno e outros compostos policíclicos aromáticos. (Thilakaratne et al., 2015)

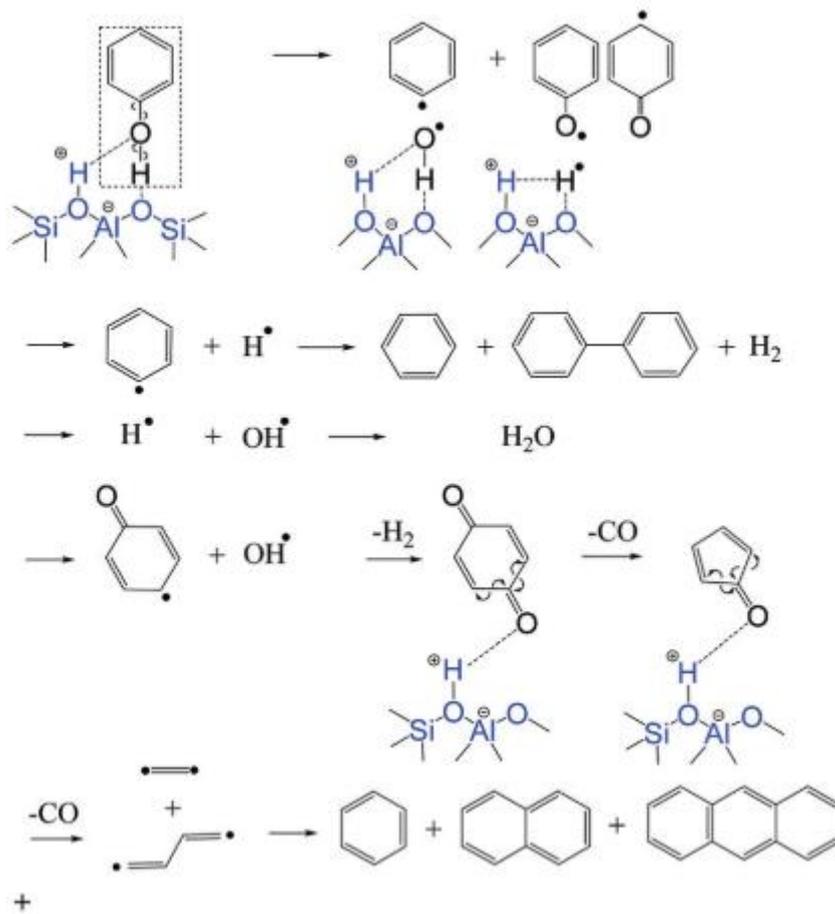


Figura 22- Mecanismo proposto para a conversão do fenol a aromáticos de maior interesse em um processo de pirólise rápida catalítica envolvendo zeólitas.

Fonte: (Thilakaratne et al., 2015)

## 2.2.2 Liquefação Hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica (HTL) é um processo normalmente realizado a 150-350°C sob alta pressão (5-250 bar) na presença de água. (Changi et al., 2015) Esta técnica de despolimerização resulta na produção de compostos de baixo peso molecular, os quais são em sua maioria compostos fenólicos. (Cao et al., 2017) Uma vantagem na utilização da despolimerização da lignina por HTL é que, ao usar água como solvente, ele pode ser usado em materiais com alto teor de umidade. Além disso, a ausência de uma etapa de secagem no pré-tratamento do *feedstock* diminui a demanda de energia de todo o processo.

Vale ressaltar que a escolha da água para o processo não é feita à toa. As propriedades físico-químicas da água em condições sub/supercrítica são muito diferentes da água líquida ambiente. Como exemplo, pode-se observar a tendência da variação na constante dielétrica da água em diferentes condições de temperatura e pressão (Tabela 3). A constante dielétrica é um parâmetro que determina o comportamento do solvente e a dissociação iônica dos sais. A constante dielétrica ( $\epsilon$ ) da água à temperatura ambiente é de aproximadamente 78,59. Tal valor é a razão de a água ser considerada um solvente polar bastante forte. Quando a água é aquecida e comprimida até o estado supercrítico, a constante dielétrica cai para os valores típicos de um solvente não polar, por exemplo, a 400 ° C e 25 MPa,  $\epsilon = 5,9$ . Este valor é comparável ao de 1- dodecano. Por essas razões, a água supercrítica é um excelente solvente para substâncias não polares, como compostos orgânicos, incluindo materiais lignocelulósicos. (Ciuffi et al., 2021)

Tabela 3- Variação da constante dielétrica da água em diferentes pressões e temperaturas.

	Condições Ambientes	Condições subcríticas	Condições supercríticas
<b>Temperatura (°C)</b>	25	350	400
<b>Pressão (Mpa)</b>	0,1	25	25
<b>Constante dielétrica (F.m-1)</b>	78,5	14,07	5,9

Fonte: (Ciuffi et al., 2021)

De acordo com a literatura, a despolimerização da lignina durante a HTL pode ocorrer por via iônica (hidrólise) ou radicalar (pirólise). No mecanismo iônico, as principais reações envolvidas são hidrólise, desmetilação, alquilação e desmetoxilação. (Schuler et al., 2017) A hidrólise causa a quebra das ligações éter, C–O–R, pelas moléculas de água. As reações radicalares envolvem a quebra homolítica das ligações ao longo da estrutura do biopolímero. (Ciuffi et al., 2021) Estudos mostram que sob condições subcríticas, a água pode promover reações iônicas, enquanto as reações de radicais livres ocorrem principalmente sob condições supercríticas. (Cao et al., 2020) A conversão da lignina em condições subcríticas ocorre rapidamente, apesar de um maior grau de despolimerização ser alcançado em condições supercríticas. Em condições supercríticas, a formação de resíduos sólidos (carvão) é muito acentuada em comparação com as condições subcríticas. Segundo os autores, esta é uma evidência irrefutável de que espécies radicais estão envolvidas na formação deste produto. Essas espécies radicalares são provenientes da quebra das ligações  $\beta$ -O-4 e sua consequente repolimerização

através de ligações cruzadas formando fragmentos de maior peso molecular, o carvão. (Ciuffi et al., 2021) Os produtos possíveis de serem formados pela liquefação hidrotérmica são mostrados na Figura 23.

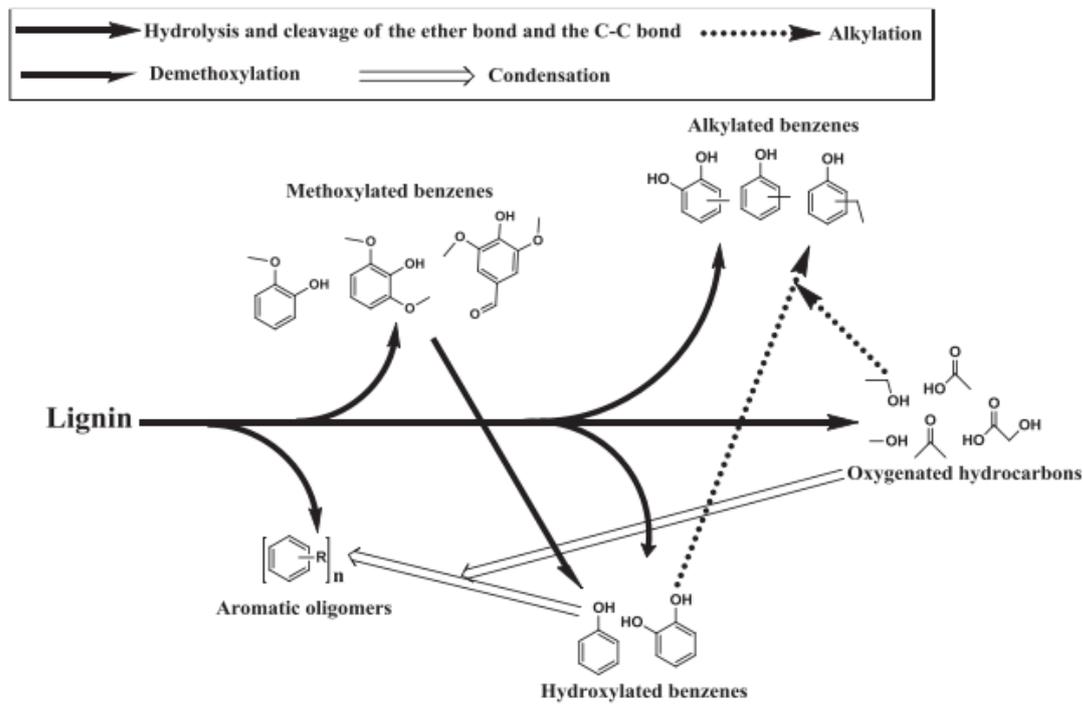


Figura 23- Rotas propostas para a despolimerização da lignina através da liquefação hidrotérmica.

Fonte: (Kang et al., 2013)

### 2.2.3 Hidrogenólise

A despolimerização da lignina por hidrogenólise/hidrogenação consiste em submeter a lignina a um processo de redução na presença de H<sub>2</sub> ou solventes doadores de hidrogênio (hidrogenólise de transferência) em pressões e temperaturas de moderadas a altas. (Zaheer and Kempe, 2015) Esta abordagem permite a desoxigenação gradual para monômeros aromáticos com alta seletividade através da clivagem de ligações C-X (X = C e O), como por exemplo, ligações β-O-4, na lignina, usando hidrogênio. (Zhang, 2018) Os principais produtos da hidrogenólise são fenóis, álcoois cíclicos e cicloalcanos. (Cheng et al., 2018)

O progresso da pesquisa da hidrogenólise da lignina pode ser dividido em três níveis. A primeira é reduzir parcialmente os grupos funcionais das macromoléculas de lignina, como a redução de grupos éter, carbonila e grupos hidroxila, sem quebrar a estrutura molecular da lignina e seus anéis benzênicos. O segundo nível é quebrar macromoléculas de lignina em pequenas moléculas de fenólicos e arenos. A terceira é reduzir ainda mais as pequenas moléculas a alcenos alcanos como componentes da gasolina. Vale ressaltar que, independentemente de qual abordagem se está considerando, a dissociação das ligações C–O–C do éter aril, mantendo a aromaticidade dos anéis, é etapa fundamental deste processo e conseqüentemente torna-se um grande desafio. (Cao et al., 2018) A Figura 24 exemplifica possíveis produtos a serem obtidos a partir da hidrogenólise da lignina.

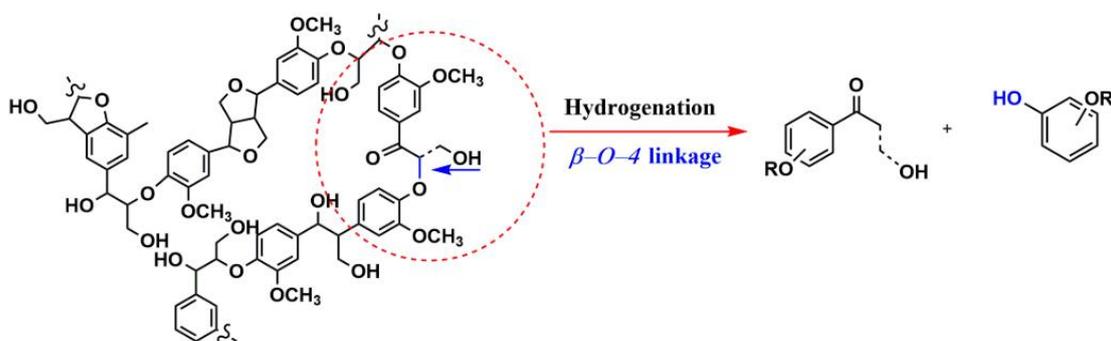


Figura 24- Esquema do processo de despolimerização da lignina por hidrogenólise.

Fonte: (Ventura et al., 2019)

Este processo é otimizado por meio da adição de ácidos e/ou catalisadores externos. A presença desses materiais é essencial para a despolimerização eficiente e seletiva da lignina. (Ventura et al., 2019) Alguns estudos sobre hidrogenólise de amostras de lignina bruta (lignina organosolv, lignina kraft, lignina soda, etc.) em compostos aromáticos na presença de diferentes catalisadores estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4- Resumo da hidrogenólise de lignina técnica.

<b>Matéria prima</b>	<b>Condições</b>	<b>Solventes</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Produtos</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Lignina básica</b>	120 °C, 40 min	Doador de hidrogênio: fenol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Compostos monofenólicos	15.77 % m
<b>Lignina Organosolv</b>	400 °C, 4 h	Doador de hidrogênio: ácido isopropanol-fórmico, ácido etanol-fórmico, ácido metanol-fórmico	Ru/C	Alquilfenólicos, aromáticos	63~71 %wt
<b>Soda lignina</b>	300/340°C	Doador de hidrogênio: metanol supercrítico	TiN, NbN, Mo <sub>2</sub> N, W <sub>2</sub> N	Monômeros aromáticos	3~19 % wt
<b>Kraft lignina</b>	280 °C, 6 h, 10.5 Mpa	Etanol supercrítico	α-MoC <sub>1-x</sub> /AC	Monômeros aromáticos	280 mg.g <sup>-1</sup> lignin

Fonte: (Cao et al., 2018)

A abordagem mais explorada na hidrogenólise de lignina envolve a utilização de catalisadores heterogêneos. Dentre eles destacam-se os catalisadores de metais nobres (Pd, Pt, Ru, Rh etc.), os quais têm demonstrado excelente desempenho catalítico no processo de hidrogenólise. De fato, a menor quantidade de carvão e a maior proporção de produtos líquidos de baixo peso molecular com razões molares H/C e O/C foram obtidas utilizando-se ácido fórmico e um catalisador Pt/C (21% em peso de p-propilguaiaacol foi obtido após 4 h de reação a 350°C). Além disso, o processo de conversão de lignina organosolv à alquilfenólicos, cetonas e aromáticos empregando-se um catalisador Ru/C foi relatado com um rendimento de óleo de 71,2% com uma razão de 0,09 O/C envolvendo alguns produtos químicos valiosos, como alquilfenólicos (6%), cetonas (14%), e aromáticos (10,5%), obtidos em misturas de isopropanol/ácido fórmico (proporção mássica 1:1) a 400 °C. Além disso, catalisadores de metais de transição não nobres (por exemplo, Ni, Cu) têm sido amplamente utilizados para o processo de hidrogenólise catalítica de lignina. (Cheng et al., 2018)

Para ilustrar a conversão de compostos oxigenados em produtos reduzidos, uma rota proposta é mostrada na Figura 25. Neste caso, o desempenho de catalisadores de Pt, Pd e Ru suportados para a hidrogenólise do fenol em água na presença de H<sub>2</sub> foi relatado. A

conversão completa de fenol em ciclohexanol pode ser alcançada em catalisadores de Pt/C, Pd/C e Ru/C em água. Em condições ácidas ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), a conversão mais alta (94%) de fenol em ciclohexano pode ser alcançada com a utilização de Pt/C. Assim, com um promotor de ácido de Brønsted, o ciclohexanol pode ser ainda desidroxilado e hidrogenado para o produto alceno. Além de ativar as ligações éter, a acidez de Brønsted melhora o desempenho de hidrogenação do catalisador Pt/C. Outras rotas para a conversão de fenóis em produtos de valor agregado também são descritas na Figura 25.

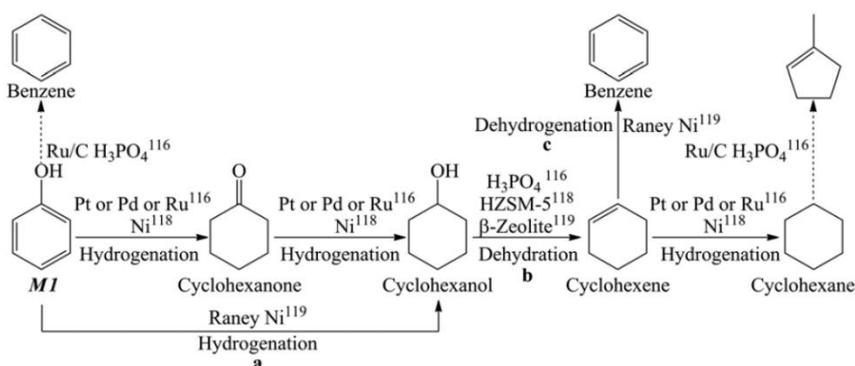


Figura 25- Mecanismo de conversão do fenol na presença de catalisadores.

Fonte: (Cheng et al., 2018)

Os principais produtos obtidos após a despolimerização da lignina e suas respectivas aplicações estão listadas na Figura 26.

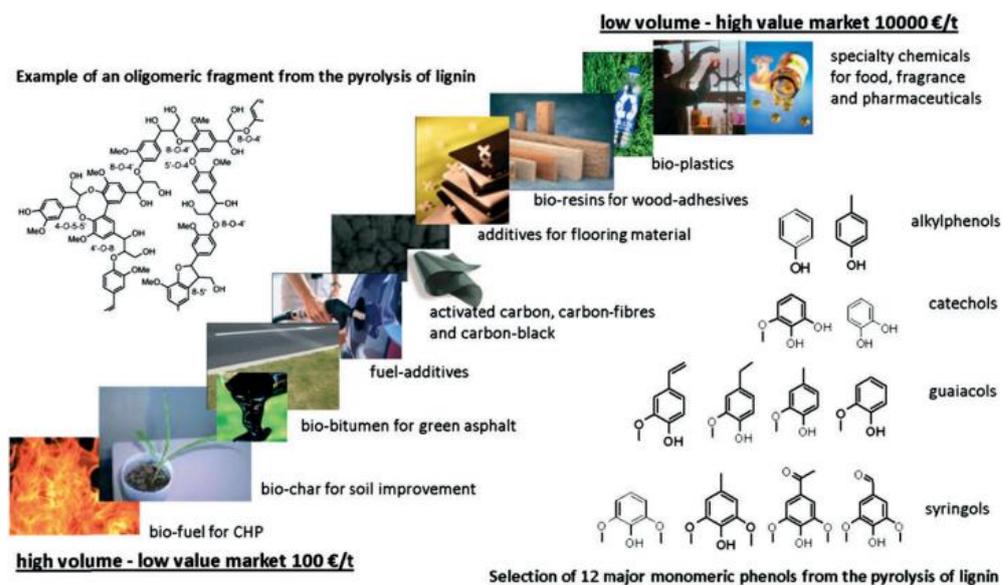


Figura 26- Potenciais aplicações de mercado para lignina e produtos derivados de lignina.

Fonte: (Wild and Huijgen, 2014)

Dentre os principais produtos obtidos através da conversão da lignina, pode-se destacar a formação de moléculas fenólicas e guaiacóis. Os compostos fenólicos podem ser produzidos a partir da lignina. Dois terços da produção global de fenol são convertidos como precursores de plásticos, e é um importante *building block* para bioplásticos, fenol-formaldeído ou resinas epóxi ou poliuretano. É um precursor de uma grande variedade de medicamentos (principalmente aspirina), herbicidas e outros produtos farmacêuticos. Também é usado como anestésico/ analgésico oral para tratar faringite. Sendo assim, os produtos fenólicos têm potencial de uso em diversas outras indústrias, como química, alimentícia, farmacêutica e perfumaria. Seus derivados também podem ser usados na preparação de cosméticos, incluindo protetores solares, tinturas de cabelo e preparações para clarear a pele. (Bajpai, 2018)

Guaiacol ( $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ ) é utilizado como precursor de diversos aromatizantes como vanilina, eugenol, café torrado. Seus derivados são utilizados como expectorante, antisséptico, anestésico local e também como indicador em reações químicas que produzem oxigênio. Estima-se que 85% do suprimento mundial de vanilina vem do guaiacol. (Bajpai, 2018)

### 3. CONCLUSÃO

A utilização da lignina como plataforma para a produção de químicos através de técnicas de fracionamento e despolimerização é uma alternativa aos processos atuais de obtenção de matérias primas através de recursos fósseis. Esta prática seria benéfica não só em termos de redução na produção de resíduos, especialmente em espaços agrícolas, uma vez que estes recursos poderiam ser convertidos em moléculas de maior valor de mercado, mas também do ponto de vista ambiental, uma vez que sua utilização não geraria uma variação líquida nas emissões de gases de efeito estufa.

As principais técnicas de fracionamento mencionadas mostraram que, mesmo em diferentes condições experimentais, as modificações na estrutura do biopolímero ocorrem em maior ou menor grau. Isto ocorre devido a quebra das ligações éter entre suas unidades estruturais básicas, e também devido a processos de repolimerização e condensação. Conseqüentemente, a despolimerização deste material para moléculas de menor peso molecular são dificultadas e exigem condições mais severas (altas pressões e temperaturas).

Após ser despolimerizada, a lignina teria como principais produtos alquil-fenóis, aromáticos como benzeno, tolueno e xileno, gás de síntese, metano, etileno e outras estruturas alifáticas que poderiam ser empregadas como, resinas, bioplásticos, aditivos, fibras de carbono, entre outros. Evidencia-se assim, a importância deste tópico para a valorização de recursos renováveis, de modo geral, uma vez que além de ser um resíduo presente em larga escala no cenário industrial mundial, a lignina pode se tornar um importante *feedstock* para a produção de químicos de maior valor agregado.

#### 4. REFERÊNCIAS

- Ahmad, M. I., Ismail, M., and Riffat, S. (2016). Renewable energy and sustainable technologies for building and environmental applications: Options for a greener future. *Renew. Energy Sustain. Technol. Build. Environ. Appl. Options a Greener Futur.*, 1–252. doi: 10.1007/978-3-319-31840-0.
- Albert, J., Jess, A., Kern, C., Pöhlmann, F., Glowienka, K., and Wasserscheid, P. (2016). Formic Acid-Based Fischer-Tropsch Synthesis for Green Fuel Production from Wet Waste Biomass and Renewable Excess Energy. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 5078–5086. doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01531.
- Ali Bahadir Turgay Kar Sedat Keleş Kamil Kaygusuz (2017). Bio-oil production from fast pyrolysis of maple fruit ( *Acer platanoides samaras* ): product yields. *World J. Eng.* 14, 1323–1334.
- Alper, K., Tekin, K., Karagöz, S., and Ragauskas, A. J. (2020). Sustainable energy and fuels from biomass: A review focusing on hydrothermal biomass processing. *Sustain. Energy Fuels* 4, 4390–4414. doi: 10.1039/d0se00784f.
- Antonyraj, C. A., and Haridas, A. (2018). A lignin-derived sulphated carbon for acid catalyzed transformations of bio-derived sugars. *Catal. Commun.* 104, 101–105. doi: 10.1016/j.catcom.2017.10.029.
- Arjan Smita \* and Wouter Huijgena (2017). Effective Fractionation of Lignocellulose in Herbaceous Biomass and Hardwood Using a Mild Acetone Organosolv Process Arjan. *Green Chem.* 19, 5505–5514. doi: 10.1039/C7GC02379K.
- Bajpai, P. (2018). Value-Added Products from Lignin. *Biotechnol. Pulp Pap. Process.*, 561–571. doi: 10.1007/978-981-10-7853-8\_25.
- Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel, A. K., Pant, D., et al. (2020). Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: Effect of key parameters, technological improvements, and challenges.

- Bioresour. Technol.* 300, 122724. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122724.
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem. Eng. J.* 91, 87–102. doi: 10.1016/S1385-8947(02)00142-0.
- Bruijninx, P. C. A., and Weckhuysen, B. M. (2013). Shale gas revolution: An opportunity for the production of biobased chemicals? *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 11980–11987. doi: 10.1002/anie.201305058.
- Cao, L., Yu, I. K. M., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D. C. W., Hunt, A. J., et al. (2018). Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. *Bioresour. Technol.* 269, 465–475. doi: 10.1016/j.biortech.2018.08.065.
- Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D. C. W., Luo, G., Zhang, S., et al. (2017). *Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects*. Elsevier Ltd doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.196.
- Cao, Y., Zhang, C., Tsang, D. C. W., Fan, J., Clark, J. H., and Zhang, S. (2020). Hydrothermal liquefaction of lignin to aromatic chemicals: Impact of lignin structure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59, 16957–16969. doi: 10.1021/acs.iecr.0c01617.
- Cazacu, G., Capraru, M., and Popa, V. I. (2013). *Advances concerning lignin utilization in new materials*. doi: 10.1007/978-3-642-20940-6\_8.
- Chakar, F. S., and Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Ind. Crops Prod.* 20, 131–141. doi: 10.1016/j.indcrop.2004.04.016.
- Changi, S. M., Faeth, J. L., Mo, N., and Savage, P. E. (2015). Hydrothermal Reactions of Biomolecules Relevant for Microalgae Liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 11733–11758. doi: 10.1021/acs.iecr.5b02771.
- Changjun Liu, Huamin Wang, Ayman M. Karim, Junming Suna, Y. W. (2014). Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Chem Soc Rev* 43, 7594–7623. doi: 10.1039/c3cs60414d.
- Chen, H. (2014). *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*. doi: 10.1007/978-94-007-6898-7.
- Chen, S. S., Wang, L., Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Hunt, A. J., Jérôme, F., et al. (2018). Valorization of lignocellulosic fibres of paper waste into levulinic acid using solid and aqueous Brønsted acid. *Bioresour. Technol.* 247, 387–394. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.110.
- Cheng, C., Shen, D., Gu, S., and Luo, K. H. (2018). State-of-the-art catalytic

hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals. *Catal. Sci. Technol.* 8, 6275–6296. doi: 10.1039/c8cy00845k.

- Christopher S. Lancefield,\*a Isabella Panovic,a Peter J. Deuss, b W. (2016). Pre-treatment of Lignocellulosic Feedstocks Using Biorenewable Alcohols: Towards Complete Biomass Valorisation. *Green Chem.* 19, 202–214. doi: 10.1039/C6GC02739C.
- Ciuffi, B., Loppi, M., Rizzo, A. M., Chiaramonti, D., and Rosi, L. (2021). Towards a better understanding of the HTL process of lignin-rich feedstock. *Sci. Rep.* 11, 1–9. doi: 10.1038/s41598-021-94977-w.
- Collard, F., and Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents : Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose , hemicelluloses and lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38, 594–608. doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.
- Curvello, R., Raghuwanshi, V. S., and Garnier, G. (2019). Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* 267, 47–61. doi: 10.1016/j.cis.2019.03.002.
- Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Seyboth, K., Eickemeier, P., Matschoss, P., et al. (2011). *IPCC, 2011: Summary for Policymakers. In: IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation.* doi: 10.5860/CHOICE.49-6309.
- Fan, L., Zhang, Y., Liu, S., Zhou, N., Chen, P., Cheng, Y., et al. (2017). Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. *Bioresour. Technol.* 241, 1118–1126. doi: 10.1016/j.biortech.2017.05.129.
- Francois, J. M., Alkim, C., and Morin, N. (2020). Engineering microbial pathways for production of bio-based chemicals from lignocellulosic sugars: Current status and perspectives. *Biotechnol. Biofuels* 13, 1–23. doi: 10.1186/s13068-020-01744-6.
- Gadhawe, R. V., Mahanwar, P. A., and Gadekar, P. T. (2018). Lignin-Polyurethane Based Biodegradable Foam. *Open J. Polym. Chem.* 08, 1–10. doi: 10.4236/ojpchem.2018.81001.
- Ghosh, D. Z. M. D. A., Asthana, D. N., and Bokhoven, P. J. A. van (2017). Optimization of the Reaction Conditions for Catalytic Fast Pyrolysis of Pretreated Lignin over Zeolite for the Production of Phenol. *ChemCatChem* 9. doi: 10.1002/cctc.201700361.
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., and Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strateg. Rev.* 24, 38–50. doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.

- Gierer, J. (1985). Chemistry of delignification - Part 1: General concept and reactions during pulping. *Wood Sci. Technol.* 19, 289–312. doi: 10.1007/BF00350807.
- Global Bioenergy Statistics (2018). WBA Global Bioenergy Statistics 2018. *World Bioenergy Assoc.*, 43. Available at: [https://worldbioenergy.org/uploads/181017/WBA\\_GBS\\_2018\\_Summary\\_hq.pdf](https://worldbioenergy.org/uploads/181017/WBA_GBS_2018_Summary_hq.pdf).
- Grande, P. M., Viell, J., Theyssen, N., and Marquardt, W. (2015). Fractionation of lignocellulosic biomass using the OrganoCat process. doi: 10.1039/c4gc02534b.
- Guan, W., Tsang, C. W., Lin, C. S. K., Len, C., Hu, H., and Liang, C. (2019). A review on high catalytic efficiency of solid acid catalysts for lignin valorization. *Bioresour. Technol.*, 122432. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122432.
- Hu, L., Fang, X., Du, M., Luo, F., and Guo, S. (2020). Hemicellulose-Based Polymers Processing and Application. *Am. J. Plant Sci.* 11, 2066–2079. doi: 10.4236/ajps.2020.1112146.
- Hu, L., Lin, L., Wu, Z., Zhou, S., and Liu, S. (2015). Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 174–175, 225–243. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.003.
- Hua, W., Liu, C., Wu, S., and Li, X. (2016). Analysis of Structural Units and Their Influence on Thermal Degradation of Alkali Lignins. 11, 1959–1970.
- IPCC (2021). *Climate Change 2021 The Physical Science Basis Summary for Policymakers Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Jong, E., and Jungmeier, G. (2015). *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/B978-0-444-63453-5.00001-X.
- Kang, S., Li, X., Fan, J., and Chang, J. (2013). Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 546–558. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.013.
- Ki-moon, B. (2008). Kyoto Protocol Reference Manual. *United Nations Framew. Conv. Clim. Chang.*, 130. doi: 10.5213/jkcs.1998.2.2.62.
- Kim, J., Shin, E., Eom, I., Won, K., Hwan, Y., Choi, D., et al. (2011). Bioresource Technology Structural features of lignin macromolecules extracted with ionic liquid from poplar wood. *Bioresour. Technol.* 102, 9020–9025. doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.081.
- Kim, J., Yun, S., and Ounaies, Z. (2006). Discovery of cellulose as a smart material. *Macromolecules* 39, 4202–4206. doi: 10.1021/ma060261e.

- Kim, K. H., Dutta, T., Sun, J., Simmons, B., and Singh, S. (2018). Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. *Green Chem.* 20, 809–815. doi: 10.1039/c7gc03029k.
- Kohli, K., Prajapati, R., and Sharma, B. K. (2019). Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries. *Energies* 12. doi: 10.3390/en12020233.
- Kumar, V., Binod, P., Sindhu, R., Gnansounou, E., and Ahluwalia, V. (2018). Bioconversion of pentose sugars to value added chemicals and fuels: Recent trends, challenges and possibilities. *Bioresour. Technol.* 269, 443–451. doi: 10.1016/j.biortech.2018.08.042.
- Kwon, G., Bhatnagar, A., Wang, H., Kwon, E. E., and Song, H. (2020). A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. *J. Hazard. Mater.* 400, 123242. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123242.
- Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., and Zhang, T. (2015). Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem. Rev.* 115, 11559–11624. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00155.
- Liu, C., Hu, J., Zhang, H., and Xiao, R. (2016). Thermal conversion of lignin to phenols : Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. *Fuel* 182, 864–870. doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.104.
- Liu, X., Bouxin, F. P., Fan, J., Budarin, V. L., Hu, C., and Clark, J. H. (2020). Recent Advances in the Catalytic Depolymerization of Lignin towards Phenolic Chemicals: A Review. *ChemSusChem* 13, 4296–4317. doi: 10.1002/cssc.202001213.
- Maeda, H. A. (2016). Tyrosine shortcut in grasses. *Nat. Plants* 2, 1–2. doi: 10.1038/NPLANTS.2016.80.
- Mäki-Arvela, P., Holmbom, B., Salmi, T., and Murzin, D. Y. (2007). Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 49, 197–340. doi: 10.1080/01614940701313127.
- Mei, Q., Shen, X., Liu, H., and Han, B. (2019). Selectively transform lignin into value-added chemicals. *Chinese Chem. Lett.* 30, 15–24. doi: 10.1016/j.ccllet.2018.04.032.
- Meng, Q., Yan, J., Wu, R., and Liu, H. (2021). Sustainable production of benzene from lignin. *Nat. Commun.*, 1–12. doi: 10.1038/s41467-021-24780-8.
- Mohan, D., Pittman, C. U., and Philip, S. (2017). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review Dinesh. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 848–889. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.

- Mottiar, Y., Vanholme, R., Boerjan, W., Ralph, J., and Mansfield, S. D. (2016). Designer lignins: Harnessing the plasticity of lignification. *Curr. Opin. Biotechnol.* 37, 190–200. doi: 10.1016/j.copbio.2015.10.009.
- Ning, P., Yang, G., Hu, L., Sun, J., Shi, L., Zhou, Y., et al. (2021). Recent advances in the valorization of plant biomass. *Biotechnol. Biofuels* 14, 1–22. doi: 10.1186/s13068-021-01949-3.
- Park, Y. C., Kim, T. H., and Kim, J. S. (2017). Effect of Organosolv Pretreatment on Mechanically Pretreated Biomass by Use of Concentrated Ethanol as the Solvent. 439, 431–439. doi: 10.1007/s12257-017-0088-1.
- Pereira, L., Vinícius, L., Gurgel, A., Marabezi, K., and Aprigio, A. (2011). Bioresource Technology Delignification of sugarcane bagasse using glycerol – water mixtures to produce pulps for saccharification. 102, 10040–10046. doi: 10.1016/j.biortech.2011.08.050.
- Ralph, J., Lapierre, C., and Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Curr. Opin. Biotechnol.* 56, 240–249. doi: 10.1016/j.copbio.2019.02.019.
- Rana, R., Nanda, S., Meda, V., and Dalai, A. K. (2018). A Review of Lignin Chemistry and its Biorefining Conversion Technologies. *J. Biochem. Eng. Bioprocess Technol.* 1, 1–14.
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., and Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13, 167–178. doi: 10.1016/j.rser.2007.07.011.
- Schuler, J., Hornung, U., Kruse, A., Dahmen, N., and Sauer, J. (2017). Hydrothermal Liquefaction of Lignin. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* 08. doi: 10.4236/jbnb.2017.81007.
- Schutyser, W., Renders, T., Van Den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Beckham, G. T., and Sels, B. F. (2018). Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* 47, 852–908. doi: 10.1039/c7cs00566k.
- Sheng Chu, A. V. S. and G. W. H. (2013). The pyrolysis chemistry of a  $\beta$ -O-4 type oligomeric lignin model compound. *Green Chem.* 15, 125–136. doi: 10.1039/c2gc36332a.
- Shuai, L., Amiri, M. T., Questell-santiago, Y. M., Héroguel, F., Li, Y., Kim, H., et al. (2016). Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. 1–6.
- Sims, R. E. H., Hastings, A., Schlamadinger, B., Taylor, G., and Smith, P. (2006).

Energy crops: Current status and future prospects. *Glob. Chang. Biol.* 12, 2054–2076. doi: 10.1111/j.1365-2486.2006.01163.x.

Singer, L. E., and Peterson, D. (2011). *International energy outlook 2010*.

Tamás I. Korányi 1,\* , Bálint Fridrich 2, Antonio Pineda 3 and Katalin Barta 2, 4 (2020). Development of ‘Lignin-First’ Approaches for the Valorization of Lignocellulosic Biomass. *Molecules* 25, 1422–1423. doi: 10.3390/molecules25122815.

Thilakarathne, R., Tessonnier, J., and Brown, R. C. (2015). Conversion of methoxy and hydroxyl functionalities of phenolic monomers over zeolites. *Green Chem.* 18, 2231–2239. doi: 10.1039/c5gc02548f.

Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Res. J.* 6, 962–979. doi: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.

U.S. EPA (2020). U.S. EPA, 2020. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2018 - Executive Summary. EPA 430-R-20-002 4, ES1–ES30. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2018 - Executive Summary. EPA 430-R-20-002 4, ES1–ES30. Available at: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2018>.

Van Uytvanck, P. P., Hallmark, B., Haire, G., Marshall, P. J., and Dennis, J. S. (2014). Impact of biomass on industry: Using ethylene derived from bioethanol within the polyester value chain. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2, 1098–1105. doi: 10.1021/sc5000804.

Vanholme, R., Morreel, K., Darrah, C., Oyarce, P., Grabber, J. H., Ralph, J., et al. (2012). Metabolic engineering of novel lignin in biomass crops. *New Phytol.* 196, 978–1000.

Ventura, M., Domine, M. E., and Chávez-Sifontes, M. (2019). Catalytic Processes For Lignin Valorization into Fuels and Chemicals (Aromatics). *Curr. Catal.* 8, 20–40. doi: 10.2174/2211544708666190124112830.

Wang, H., Pu, Y., Ragauskas, A., and Yang, B. (2019). From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. *Bioresour. Technol.* 271, 449–461. doi: 10.1016/j.biortech.2018.09.072.

Wang, S., Dai, G., Yang, H., and Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 62, 33–86. doi: 10.1016/j.peccs.2017.05.004.

Wild, P. J. De, and Huijgen, W. J. J. (2014). Lignin pyrolysis for profitable

lignocellulosic biorefineries. *Biofuels, Bioprod. Biorefinering* 8, 645–657. doi: 10.1002/bbb.

Yang, M., Tian, X., and You, F. (2018). Manufacturing Ethylene from Wet Shale Gas and Biomass: Comparative Technoeconomic Analysis and Environmental Life Cycle Assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 5980–5998. doi: 10.1021/acs.iecr.7b03731.

Zaheer, M., and Kempe, R. (2015). Catalytic hydrogenolysis of aryl ethers: A key step in lignin valorization to valuable chemicals. *ACS Catal.* 5, 1675–1684. doi: 10.1021/cs501498f.

Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. A., Jongerius, A. L., and Weckhuysen, B. M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 110, 3552–3599. doi: 10.1021/cr900354u.

Zhang, J. (2018). Catalytic transfer hydrogenolysis as an efficient route in cleavage of lignin and model compounds. *Green Energy Environ.* 3, 328–334. doi: 10.1016/j.gee.2018.08.001.

Zhao, J., Xiuwen, W., Hu, J., Liu, Q., Shen, D., and Xiao, R. (2014). Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG- FTIR and Py-GC / MS. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 133–138. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006.

Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., and Beltramini, J. (2011). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.* 40, 5588–5617. doi: 10.1039/c1cs15124j.

Zhu, S., Guo, J., Wang, X., Wang, J., and Fan, W. (2017). Alcoholysis: A Promising Technology for Conversion of Lignocellulose and Platform Chemicals. *ChemSusChem* 10, 2547–2559. doi: 10.1002/cssc.201700597.