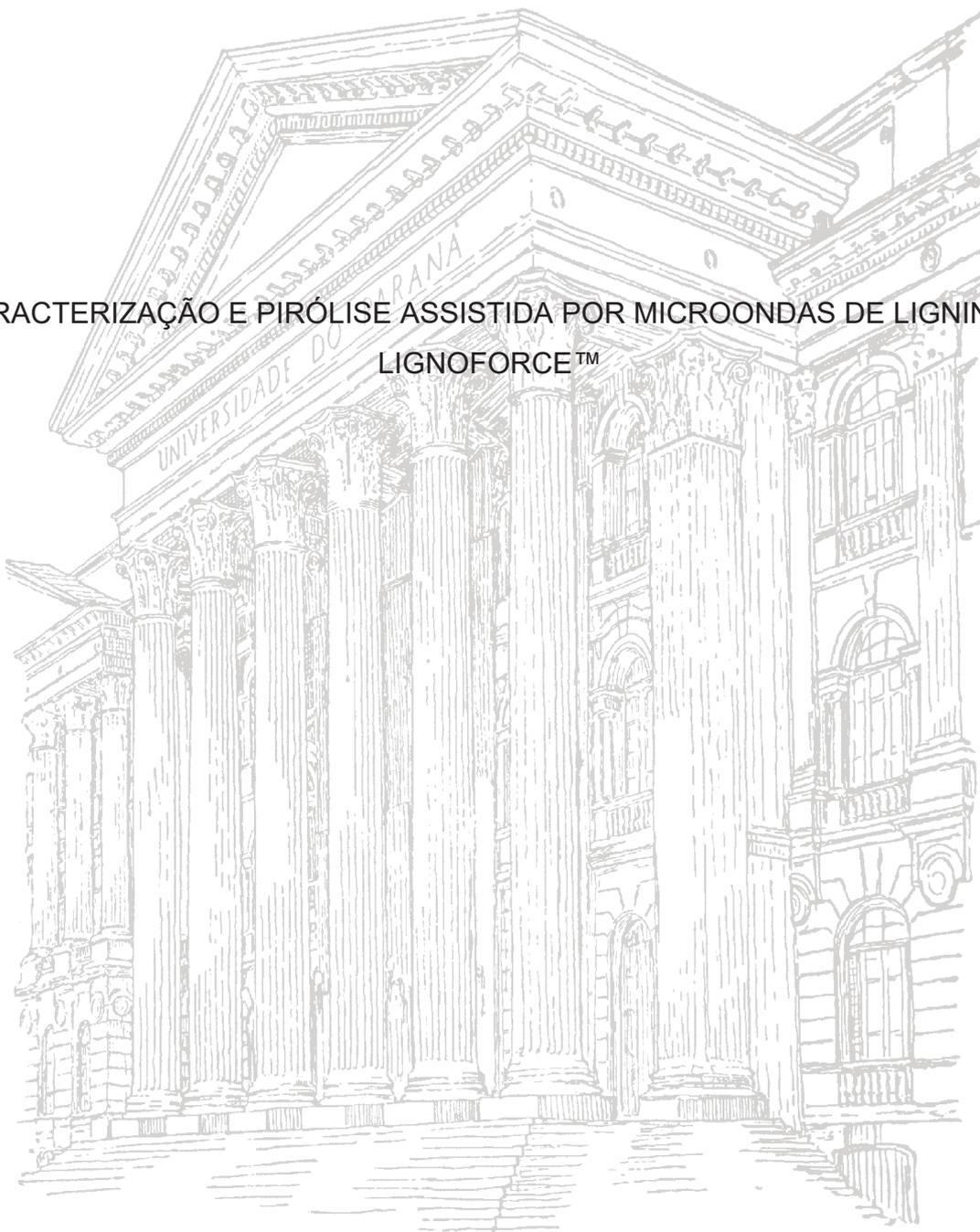


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARIA JULIANE SUOTA

CARACTERIZAÇÃO E PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICROONDAS DE LIGNINAS
LIGNOFORCE™



CURITIBA

2022

MARIA JULIANE SUOTA

CARACTERIZAÇÃO E PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICROONDAS DE LIGNINAS
LIGNOFORCE™

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Suota, Maria Juliane
Caracterização e pirólise assistida por microondas de ligninas
LignoForce™ / Maria Juliane Suota. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Luiz Pereira Ramos

1. Lignina. 2. Produtos biológicos. 3. Adsorção. 4. Pirólise. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Ramos,
Luiz Pereira. IV . Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MARIA JULIANE SUOTA** intitulada: **Caracterização e Pirólise Assistida por Microondas de Ligninas Lignoforce™**, sob orientação do Prof. Dr. LUIZ PEREIRA RAMOS, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Novembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

29/11/2022 16:57:05.0

LUIZ PEREIRA RAMOS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/12/2022 09:41:34.0

ALBERTO WISNIEWSKI JÚNIOR

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE)

Assinatura Eletrônica

30/11/2022 20:29:48.0

MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

30/11/2022 15:25:23.0

TIAGO JOSÉ PIRES DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS)

Assinatura Eletrônica

30/11/2022 14:54:31.0

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*À unidade social mais preciosa, cuja existência tornou tudo possível: minha
tão amada família.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha existência e, sobretudo, pela possibilidade de conhecer e conviver com pessoas especiais ao longo da vida, desfrutando de momentos únicos e de experiências ímpares como a de doutoramento, e de tudo o que ela significa.

À minha família, por jamais me deixar sozinha ou permitir sentir de tal forma, pelo apoio e compreensão em todos os momentos. Pela certeza de sempre encontrar as portas abertas, não importa o que aconteça.

Ao meu orientador Dr. Luiz Pereira Ramos, por me receber de forma tão cativante, e despender inestimáveis esforços para me orientar diariamente. Ao senhor, sou imensamente grata pelo conhecimento compartilhado, pelo evidente crescimento pessoal, e por todas as oportunidades profissionais frutos da sua intervenção direta, além daquelas que certamente virão por consequência dela.

Aos ilustres professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pela paciência, esforço e determinação em compartilhar a sabedoria que lhes é tão abundante.

Aos professores Dr. Diego Lomonaco, Dra. Sônia Faria Zawadzki e Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira pelas críticas construtivas e apontamentos na avaliação do texto e apresentação da qualificação.

Agradeço a importante colaboração e amizade do Dr. Guilherme Sasaki, que nunca mediu esforços para o efetivo sucesso desse trabalho.

Ao pesquisador Dr. Michael Paleologou e à empresa FPIInnovations pelo fornecimento das amostras de lignina e pela parceria estabelecida.

Aos amigos dos laboratórios que frequentei, pelas gentilezas, empréstimos de materiais e trocas de informações.

Aos amigos que a convivência na UFPR proporcionou: Vinícius Kothe, Débora Merediane, Laís Dill, Marlon Gualberto, Priscila Dayane, Priscila Paola Dário, Eduardo Quadros, Willian Rodrigues Alves, Cleverton Pirich, João Segatto, Yane Honorato.

Ao amigo Thiago Alexandre, pela agradável companhia e por todos os ensinamentos e discussões.

À frutífera colaboração com a EMBRAPA-Florestas (Colombo, PR), especialmente ao Dr. Washington Magalhães, Dr. Fabrício Hansel e Dr. Mailson Matos.

À UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Química, por oportunizar inúmeras discussões, conhecimento e uma formação admirável.

Aos meus familiares, Tia Tereza e tio Mário, tia Cecília e tio Gusto, Tia Ana e Tio Emílio, Rosana e Regina por me acomodarem durante as incontáveis vezes que precisei de um abrigo, em função das viagens de estudo. Estendo o mesmo agradecimento às minhas amigonas Dani e Helena, que estiveram de portas abertas sempre que precisei.

À Cibele e ao Carlos Medeiros, pela amizade, e por me permitirem desfrutar de seu apartamento durante os quatro anos de doutorado.

Ao Adriano, meu porto seguro por tantos anos, pai dos nossos “fios” e, hoje, alguém memorável que tive o prazer de ter ao lado. Sou grata pelo crescimento pessoal que alcancei ao seu lado e pela companhia em tudo o que foi possível.

À Rosane e Paulo, minha família adquirida. Incontáveis foram os momentos de apoio, principalmente nos períodos mais conturbados da pós-graduação.

Às minhas amigas de infância Karen, Edna, Céia, Dani e Jana. Eu sei que posso contar com vocês, sempre. Somos amigas desde o primário.

Ao Dr. Tony Bi da University of British Columbia (UBC) por me acolher tão gentilmente em seu grupo de pesquisa e proporcionar uma experiência ímpar. À UBC, por todo o carinho e cuidado e por prover tamanho bem-estar.

Aos estudantes internacionais (VIRS), pela companhia contínua e por todas as aventuras, sessões de patinação no gelo, karaokês e trilhas montanha a cima, desafios congelantes, e, aos momentos relaxantes e experiências gastronômicas. Foram atividades para além da vida acadêmica.

À frutífera interação com os estudantes visitantes vindos do País Basco, especialmente ao professor Dr. Gorka Elordi, pela contribuição com os estudos de adsorção.

À secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química, Marcelino e Fernanda, por atenderem sempre prontamente e providenciarem tudo o que foi preciso durante os quase 5 anos investidos.

À banca avaliadora desta tese, que aceitou muito prontamente contribuir com mais essa etapa da minha formação.

À Capes e seu Programa de Internacionalização (Capes-PrInt) e demais órgãos de fomento, pelas bolsas de estudo concedidas, sem as quais esse trabalho jamais seria realizado.

“A simplicidade é a extrema sofisticação”.

(Atribuído a Leonardo da Vinci, um pensador profundamente criativo e inovador, que valorizava tanto a simplicidade quanto a sofisticação em suas obras.)

RESUMO

A substituição dos produtos de fontes fósseis pelos de origem renovável é uma das principais estratégias para diminuir o efeito estufa. Nesse cenário, um material com enorme potencial para integrar cadeia produtiva dos biocombustíveis e biomateriais tão visados atualmente são as ligninas. Ligninas são macromoléculas fenólicas renováveis, ricas em carbono. Pelo sistema LignoForce™, ligninas são isoladas do processo kraft em elevada pureza, na forma de um pó finamente dividido. Estrategicamente, ligninas podem ser convertidas em sólidos funcionais (biocarvões), e componentes de baixa massa molar contidos em bio-óleos e gases de síntese, altamente desejados em aplicações sustentáveis. Um dos maiores gargalos da valorização plena da lignina é a sua variabilidade composicional e estrutural natural e adquirida pelas modificações provocadas durante os processos de extração. Portanto, processos de conversão menos sensíveis à complexidade do material são os mais apropriados para obter derivados de lignina. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo a conversão termocatalítica de ligninas LignoForce™ originárias de coníferas (LLC) e folhosas (LLF) utilizando pirólise assistida por micro-ondas (PAM). As etapas do trabalho consistiram em uma ampla caracterização das ligninas, utilizando análises composicionais, térmicas e espectroscópicas, e a decomposição térmica por PAM, empregando o fosfato de potássio (K_3PO_4) e a clinoptilolita como catalisadores. A caracterização evidenciou os aspectos de elevada pureza (>97% em base seca), baixo teor de água (<8%) e de cinzas (<1%), elevado teor de carbono das amostras (>62%). As análises térmicas revelaram a natureza amorfa das ligninas, e indicaram uma maior estabilidade térmica para a LLC comparativamente à LLF, associada ao maior teor de ligações C-C' quantificado por ressonância magnética nuclear bidimensional e à maior massa molar, de 12926 g mol^{-1} contra 5426 g mol^{-1} . A pirólise catalisada por K_3PO_4 (30%, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 1000 W , 25 min) produziu biocarvões porosos de excelente área superficial ($142 \text{ a } 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), capazes de adsorver eficientemente a molécula modelo azul de metileno de uma solução a 50 mg L^{-1} . Paralelamente, um planejamento fatorial 2^3 foi desenvolvido para avaliar a influência da temperatura (350 , 450 e $550 \text{ }^\circ\text{C}$) e da quantidade de catalisador térmico (clinoptilolita a 20 , 25 e 30%) na produção de derivados pirolíticos. O rendimento dos produtos foi entre $28,0$ - $35,8\%$ de sólidos, $27,0$ - $33,1\%$ de líquidos e $35,5$ - $41,4\%$ de gases para a LLC, e entre $26,7$ - $35,9\%$ de sólidos, $31,0$ - $36,8\%$ de líquidos e $28,6$ - $39,8\%$ de gases para a LLF. A eficiente interação dos catalisadores com as micro-ondas indicou que a condição mais branda de pirólise (20% e $350 \text{ }^\circ\text{C}$) é suficiente para converter as ligninas LignoForce™ em biocarvão, bio-óleo e gás de pirólise, no sistema estudado. A fração líquida, composta do bio-óleo e de uma fração aquosa, foi analisada por GC-MS, que revelou a presença de fenol, *o*-, *m*- e *p*-cresol, e guaiacol em praticamente todas as amostras, que apresentaram cerca de 15 picos majoritários, sugerindo que as condições empregadas na PAM são relativamente seletivas. Em suma, a PAM se provou uma técnica simples e eficiente para converter ligninas em produtos pirolíticos de elevado interesse econômico e ambiental.

Palavras-chave: Ligninas LignoForce™. Caracterização. Pirólise catalítica assistida por micro-ondas. Bioprodutos. Adsorção.

ABSTRACT

The replacement of fossil-derived products by renewable sources is one of the main strategies to reduce greenhouse gas emissions. In this scenario, lignin is a material with enormous potential to integrate the biofuels and biomaterials that we need nowadays. Lignin is a carbon-rich, renewable phenolic macromolecule. Through the LignoForce™ system, lignin is isolated from the kraft process in high purity, in the form of a finely divided powder. Strategically, lignin can be converted into functional solids (biochar), and low-molecular-weight components contained in bio-oils and syngas, which are highly desired in sustainable applications. One of the biggest bottlenecks in the full valorization of lignin is its compositional and structural variability which are natural and acquired by the extraction processes. Therefore, conversion processes that are less sensitive to the complexity of the material are the most appropriate to obtain lignin derivatives. In this sense, this study aimed at the thermocatalytic conversion of LignoForce™ lignins from conifers (LLC) and hardwoods (LLF) using microwave-assisted pyrolysis (MAP). The work steps consisted of a comprehensive characterization of lignins using compositional, thermal, and spectroscopic analyses, and the thermal decomposition by MAP, employing potassium phosphate (K_3PO_4) and clinoptilolite as catalysts. Characterization evidenced high purity (>97% on a dry basis), low water (<8%), and ash (<1%) content, high carbon content of samples (>62%). Thermal analyses revealed the amorphous nature of lignins and indicated higher thermal stability for LLC compared to LLF, associated with higher content of C-C' bonds quantified by two-dimensional nuclear magnetic resonance and higher molar mass of 12926 g mol^{-1} compared to 5426 g mol^{-1} for LLF. K_3PO_4 -catalyzed pyrolysis (30%, 450 °C, 1000 W, 25 min) produced porous biochar with excellent surface area (142 to 200 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), capable of efficiently adsorbing the model molecule methylene blue from a solution at 50 mg L^{-1} . Simultaneously, a 2³ factorial design was developed to evaluate the influence of temperature (350, 450, and 550 °C) and the amount of thermal catalyst (clinoptilolite at 20, 25, and 30%) on the production of pyrolytic derivatives. The product yields were between 28.0-35.8% solids, 27.0-33.1% liquids, and 35.5-41.4% gases for LLC, and between 26.7-35.9% solids, 31.0-36.8% liquids, and 28.6-39.8% gases for LLF. The efficient interaction of catalysts/absorbers with microwaves indicated that the milder pyrolysis condition (20% and 350 °C) is sufficient to convert LignoForce™ lignins into biochar, bio-oil, and pyrolysis gas in the studied system. The pyrolysis liquid was composed of bio-oil and an aqueous fraction. Both liquids were analyzed by GC-MS after distinct sample preparation. GC-MS revealed the presence of phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresol, and guaiacol in practically all samples, which presented about 15 major peaks, suggesting that the conditions employed in MAP are relatively selective. In summary, MAP proved to be a simple and efficient technique for converting lignin into pyrolytic products of high economic and environmental interest.

Keywords: LignoForce™ lignins. Characterization. Microwave-assisted catalytic Pyrolysis. Bioproducts. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ARCABOUÇO FENILPROPANOIDE DOS ÁLCOOIS CINÂMICOS PRECURSORES DA BASE ESTRUTURAL DAS LIGNINAS	20
FIGURA 2 – ESTRUTURA-MODELO DE LIGNINA DO TIPO SG REPRESENTANDO SUAS PRINCIPAIS LIGAÇÕES QUÍMICAS, SUBESTRUTURAS E OS PONTOS DE CONEXÃO COM CARBOIDRATOS	22
FIGURA 3 – PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA POLPAÇÃO KRAFT E A CLIVAGEM DE LIGAÇÕES β -O-4' EM LIGNINAS.....	25
FIGURA 4 – TECNOLOGIA LIGNOFORCE™ DE ISOLAMENTO DA LIGNINA A PARTIR DO LICOR NEGRO RESULTANTE DO PROCESSO KRAFT	27
FIGURA 5 – VOLUME DE PRODUÇÃO DAS COMPANHIAS LÍDERES MUNDIAIS E AS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE LIGNINA EM ESCALA COMERCIAL.....	29
FIGURA 6 – ETAPAS DA HIDRÓLISE DE CARBOIDRATOS E SUA REDUÇÃO A ALDITOIS.....	33
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FOSFITILAÇÃO DE HIDROXILAS EM LIGNINAS USANDO O TMDP	36
FIGURA 8 – ETAPAS DA ACETILAÇÃO DE HIDROXILAS ALIFÁTICAS E FENÓLICAS COM ANIDRIDO ACÉTICO E PIRIDINA NUMA ESTRUTURA REPRESENTATIVA DE LIGNINA.....	37
FIGURA 9 – ESTRUTURA DA ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA.....	48
FIGURA 10 – HISTÓRICO DO CRESCIMENTO DAS PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO A TECNOLOGIA DE PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	50
FIGURA 11 – RUPTURA DE LIGAÇÕES C-C EVIDENCIADA POR REAÇÕES DE COMPOSTOS MODELO EM MICRO-ONDAS	52
FIGURA 12 – ESTRUTURA DO AZUL DE METILENO	57
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO.....	58
FIGURA 14 – SISTEMA DE PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	68

FIGURA 15 – ASPECTO DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ EXTRAÍDAS DE CONÍFERAS E DE FOLHOSAS CONFORME RECEBIDAS	78
FIGURA 16 – A) PIROGRAMAS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ GERADOS A 550 °C POR PY-GC-MS COM DESTAQUE PARA OS COMPOSTOS MAJORITY DE LLC E LLF	83
FIGURA 17 – TGA (A) E DTG (B) DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ AQUECIDAS SOB FLUXO DE N ₂	86
FIGURA 18 – CURVA DE DSC DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E DE FOLHOSAS.....	88
FIGURA 19 – SOBREPOSIÇÃO DE ESPECTROS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ NO INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS EM PASTILHAS DE KBr (1% m/m), 32 VARREDURAS A 2 cm ⁻¹	90
FIGURA 20 – ESPECTRO DE ³¹ P NMR DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ NA FREQUÊNCIA DE 150 A 133 ppm PARA A DETERMINAÇÃO INDIRETA DE HIDROXILAS APÓS DERIVATIZAÇÃO COM TMDP .	91
FIGURA 21 – MAPA BIDIMENSIONAL DE CORRELAÇÃO C-H REPRESENTANDO AS PRINCIPAIS ESTRUTURAS DA CADEIA LATERAL DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE FOLHOSAS (LLF) E CONÍFERAS (LLC).....	97
FIGURA 22 – MAPA BIDIMENSIONAL DE CORRELAÇÃO C-H DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE ESPÉCIES FOLHOSAS (LLF) E CONÍFERAS (LLC) NA REGIÃO DE COMPOSTOS INSATURADOS E AROMÁTICOS E ESTRUTURAS CORRESPONDENTES.....	98
FIGURA 23 – SOLUBILIDADE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ EM SOLVENTES DE DIFERENTES POLARIDADES	99
Figura 24 – DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DE LIGNINAS POR CROMATOLOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL COM DETECÇÃO POR ULTRAVIOLETA (240 nm), ELUENTE THF E COLUNA STYRAGEL HR4E	101
FIGURA 25 – CURVAS DE AQUECIMENTO PARA A PIRÓLISE CATALÍTICA DA LLC E LLF COM 30% DE K ₃ PO ₄ SOB AQUECIMENTO EM MICRO-ONDAS (450 °C, 1000 W, N ₂ A 10 L min ⁻¹).....	102

FIGURA 26 – RENDIMENTO MÁSSICO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ OBTIDOS A 450 °C, 25 min, 1000 W E SOB FLUXO DE N ₂ DE 10 L min ⁻¹	104
FIGURA 27 – ESPECTROS DE FTIR DOS BIOCARVÕES ADQUIRIDOS NO MODO DE TRANSMITÂNCIA A PARTIR DE PASTILHAS DE KBr (0,5% m/m) E USANDO O RECURSO DE COMPENSAÇÃO ATMOSFÉRICA E AJUSTE DE LINHA DE BASE PARA AS LINHAS TRACEJADAS ..	107
FIGURA 28 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ OBTIDAS A 77 K.....	109
FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DE POROS BARRETT-JOYNER-HALENDA (BJH) DURANTE A ADSORÇÃO DE N ₂	110
FIGURA 30 – A) LIGNINA AMOLECIDA A ~170 °C, B) B-LLF E C) B-LLC CONFORME RETIRADOS DO REATOR DE PIRÓLISE.....	113
FIGURA 31 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE B-LLF (a, b, c) E B-LLC (d, e, f).....	114
FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS BIOCARVÕES DE LIGNINAS LIGNOFORCE™	115
FIGURA 33 – EFEITO DE CARGAS CRESCENTES DE B-LLF SOBRE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO A 50 mg L ⁻¹ APÓS 1 h A 24 °C E 150 rpm.	116
FIGURA 34 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO DE 50 mL DE UMA SOLUÇÃO A 50 mg L ⁻¹ NO TESTE DE DOSAGEM REALIZADO A 24 °C, POR 2 h EM AGITAÇÃO A 150 rpm E pH NATURAL (6,5)	117
FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DO pH NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE BIOCARVÕES DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ (A) E NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (B) DO AZUL DE METILENO EM BATELADAS DE 50 mL, APÓS 1 h A 24 °C E 150 rpm DE AGITAÇÃO	119
FIGURA 36 – ISOTERMAS EXPERIMENTAIS E DE MODELAGEM PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÕES OBTIDOS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ AVALIADAS NOS pHs 4,5, 6,0, 7,5 e 9,0	121

FIGURA 37 – PERFIL DE AQUECIMENTO DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ NA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS A 350, 450 E 550 °C COM 20, 25 E 30% DE CATALISADOR.....	124
FIGURA 38 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NO PERFIL DAS CURVAS DE AQUECIMENTO PARA A LLF À ESQUERDA (A, C, E) E LLC À DIREITA (B, D, F).....	127
FIGURA 39 – RENDIMENTO DE BIOCARVÃO PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA USANDO UM REATOR DE MICRO-ONDAS DE 1000 W EM IRRADIAÇÃO POR 20 min.....	129
FIGURA 40 – RENDIMENTO DE LÍQUIDOS NA PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA USANDO UM REATOR DE MICRO-ONDAS DE 1000 W EM IRRADIAÇÃO POR 20 min.....	131
FIGURA 41 – RENDIMENTO DE GÁS NA PIRÓLISE DAS LIGNINAS EM REATOR DE MICRO-ONDAS (1000 W, 20 min) A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA.....	133
FIGURA 42 – GRÁFICOS DE PARETO SOBRE OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CLINOPTILOLITA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E FOLHOSAS.....	135
FIGURA 43 – CROMATOGRAMAS ADQUIRIDOS POR GC-MS PARA BIO-ÓLEOS DE LLC (a) E LLF (b) E PARA AS FRAÇÕES AQUOSAS DA LLC (c) E LLF (d) OBTIDAS NAS CONDIÇÕES DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E TEMPERATURA (ROSA) E NA MENOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E TEMPERATURA (PRETO)	137

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DE DESTAQUE DE ALGUMAS LIGNINAS TÉCNICAS E DE SEUS PROCESSOS DE ISOLAMENTO SEGUNDO A LITERATURA (BAJWA <i>et al.</i> , 2019; LI; TAKKELLAPATI, 2018; RINALDI <i>et al.</i> , 2016; SCHUTYSER <i>et al.</i> , 2018)	23
TABELA 2 – DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™	71
TABELA 3 – PADRÕES AUTÊNTICOS UTILIZADOS PARA A ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO USADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO POR GC-MS	74
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA PERCENTUAL DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™	80
TABELA 5 – NORMALIZAÇÃO DE ÁREA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS EM LIGNINAS LIGNOFORCE™ POR PY-GC-MS COM BASE EM SEUS ÍNDICES DE RETENÇÃO DE KOVÁTS (IR) E ÍNDICES DE SIMILARIDADE (IS _{AMDIS}) CONSTRUÍDO A PARTIR DA ESPECTROTECA NIST11	84
TABELA 6 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E FOLHOSAS ANALISADAS POR TGA/DTG E DSC	87
TABELA 7 – HIDROXILAS TOTAIS EM LLF E LLC EXPRESSAS EM mmol/g, QUANTIFICADAS COM O NHND COMO PADRÃO INTERNO	93
TABELA 8 – QUANTIFICAÇÃO DAS SUBESTRUTURAS EM LLF E LLC COM ABUNDÂNCIA RELATIVA EXPRESSA EM RELAÇÃO A 100 MONÔMEROS DE LIGNINA (100 C ₉)	94
TABELA 9 – MÉDIA MÁSSICA APARENTE (<i>M_w</i>), MÉDIA NUMÉRICA (<i>M_n</i>) E DISPERSIDADE DA DISTRIBUIÇÃO EM MASSA MOLAR APARENTE DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™	100
TABELA 10 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS BIOCÁRVÕES DE LIGNINA LIGNOFORCE™	106
TABELA 11 – ESTRUTURA DE POROS DOS BIOCÁRVÕES DE LIGNINA LIGNOFORCE™ DETERMINADA POR ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -77 °C	111

TABELA 12 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E JOVANOVICH PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM DIFERENTES pHs PELOS BIOCARVÕES B-LLC E B-LLF	120
TABELA 13 – TEMPO NECESSÁRIO PARA ATINGIR A TEMPERATURA DE PIRÓLISE, TAXAS GLOBAIS DE AQUECIMENTO E MAIORES TAXAS DE AQUECIMENTO OBTIDAS DA CONVERSÃO DE LIGNINAS LIGNOFORCE™	126
TABELA 14 – COMPOSTOS PRESENTES NO BIO-ÓLEO QUANTIFICADOS POR GC-MS USANDO O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO INTERNA (% , m/m)	139
TABELA 15 – COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA (BIO-ÓLEO LEVE) QUANTIFICADOS POR GC-MS USANDO O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO INTERNA, (mg mL ⁻¹)	140
TABELA 16 – QUANTIFICAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS E FRAÇÕES AQUOSAS CORRESPONDENTES POR NORMALIZAÇÃO DE ÁREA	141

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANOVA	- Análise de variância simples
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BJH	- Barret-Joyner-Halenda
B-LLC	- Biocarvão de lignina LignoForce™ de espécies coníferas
B-LLF	- Biocarvão de lignina LignoForce™ de espécies folhosas
BSTFA	- <i>N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida</i>
DIC	- Detector de Ionização em Chama
DMSO	- Sulfóxido de dimetila
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
DTG	- Derivada do percentual de massa em função do tempo
DRX	- Difração de raios X
EMAR	- Espectrometria de Massas de Alta Resolução
EtOH	- Etanol
FID	- Flame Ionization Detector
FTIR	- Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared</i>)
G	- Guaiacila
Gal	- Galactose
GEE	- Gases do efeito estufa
Glc	- Glucose
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
HCl	- Ácido clorídrico
H	- monômero p-Hidroxifenila da lignina
HPSEC	- High-Performance Size-Exclusion Chromatography
HSQC	- <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy</i>
ICP-OES	- Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
I.U.P.A.C.	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
LLC	- Lignina LignoForce™ originária de coníferas
LLF	- Lignina LignoForce™ originária de folhosas
LIA	- Lignina insolúvel em ácido

LSA	- Lignina solúvel em ácido
MetOH	- Metanol
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MAP	- Microwave-assisted pyrolysis
<i>Mn</i>	- Massa molar numérica média aparente
<i>Mw</i>	- Massa molar ponderal média aparente
NHND	- Imida de ácido <i>N</i> -hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboxílico (<i>N-Hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid imide</i>)
NIST	- <i>National Institute of Standards and Technology</i>
NMR	- <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PAM	- Pirólise assistida por micro-ondas
r.p.m.	- Rotações por minuto
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
S	- Seringila
SIM	- Monitoramento de íon selecionado
SPE	- <i>Solid phase extraction</i>
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise termogravimétrica
THF	- Tetraidrofurano
TMDP	- Tetrametildioxofosfolano
T _{50%}	- Temperatura na qual 50% (m/m) da amostra é decomposta
ONU	- Organização das Nações Unidas
USD	- Dólar norte-americano
UV	- Ultravioleta
Xyl	- Xilose

LISTA DE SÍMBOLOS

™ – Trademark symbol (marca registrada)

® – Marca registrada

© – Copyright

@ – Arroba

Σ – Somatório de números

Đ – Dispersidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
1.3 DESENVOLVIMENTO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 A LIGNINA.....	20
2.2 MÉTODOS DE ISOLAMENTO DE LIGNINA E SUAS PROPRIEDADES	22
2.3 PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT	24
2.4 LIGNINA TÉCNICA LIGNOFORCE™	26
2.5 APLICAÇÕES DE LIGNINAS E DE SEUS DERIVADOS	28
2.6 POTENCIAL DO MERCADO NACIONAL DE LIGNINA	29
2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS	31
2.7.1 Análises composicionais	31
2.7.2 Análises térmicas	34
2.7.3 Análises estruturais	35
2.7.4 Acetilação de ligninas.....	36
2.7.5 Solubilidade	38
2.7.6 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC.....	39
2.8 CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DE LIGNINAS	40
2.8.1 Micro-ondas e a sua aplicação em química de recursos renováveis	42
2.8.2 Mecanismo de aquecimento por micro-ondas.....	42
2.8.3 Absorvedores de micro-ondas.....	44
2.8.4 Zeólitas naturais e a clinoptilolita.....	46
2.8.5 Despolimerização de lignina assistida por micro-ondas (PAM).....	48
2.8.6 Formação dos produtos de pirólise	51
2.8.6.1 O bio-óleo	54
2.8.6.2 O gás de pirólise.....	55
2.8.6.3 O bio-carvão	55
2.8.7 Aplicação de biocarvões em adsorção de corante	56
3 MATERIAIS E MÉTODOS	60

3.1 MATERIAIS	60
3.2 MÉTODOS	61
3.2.1 Análise elementar.....	61
3.2.2 Teor de umidade e de cinzas e caracterização das cinzas por ICP-OES	61
3.2.3 Determinação de lignina total e de carboidratos residuais	62
3.2.4 Pirólise analítica (Py-GC-MS).....	63
3.3 ANÁLISES TÉRMICAS	64
3.3.1 Análise termogravimétrica	64
3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	64
3.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS.....	64
3.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	64
3.4.2 Determinação do teor de hidroxilas por ³¹ P NMR.....	65
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (2D HSQC)	65
3.4.4 Solubilidade.....	66
3.4.5 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC.....	66
3.5 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE LIGNINAS LIGNOFORCE™	67
3.5.1 O sistema de pirólise assistido por micro-ondas	67
3.5.2 Preparo da amostra para a pirólise assistida por micro-ondas.....	68
3.5.3 Procedimento experimental para a pirólise assistida por micro-ondas.....	69
3.5.4 Pirólise assistida por micro-ondas catalisada por fosfato de potássio (K ₃ PO ₄)	70
3.5.5 Planejamento experimental para a pirólise assistida por micro-ondas catalisada por clinoptilolita.....	70
3.5.6 Coleta e rendimento dos produtos de pirólise	71
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	72
3.6.1 Caracterização dos biocarvões	72
3.6.1.1 Análise por FTIR.....	72
3.6.1.2 Morfologia.....	72
3.6.1.3 Área superficial específica.....	73
3.6.1.4 Difração de Raios X de pó dos biocarvões.....	73
3.6.2 Análise dos bio-óleos e componentes da fração aquosa por GC-MS	73
3.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	75
3.7.1 Isotermas de adsorção.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 ASPECTO E GRANULOMETRIA DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™	78

4.2 ANÁLISES COMPOSICIONAIS	78
4.2.1 Análise elementar	78
4.2.2 Teor de umidade, cinzas e composição das cinzas	79
4.2.3 Determinação de lignina total e de carboidratos	81
4.2.4 Pirólise analítica (Py-GC-MS).....	82
4.3 ANÁLISES TÉRMICAS	85
4.3.1 Análise termogravimétrica	85
4.3.2 Análise por calorimetria diferencial exploratória – DSC.....	88
4.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS.....	89
4.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	89
4.4.2 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo (³¹ P NMR)	91
4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (2D HSQC)	93
4.4.4 Solubilidade.....	99
4.4.5 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC.....	100
4.5 PIRÓLISE DE LIGNINAS POR MICRO-ONDAS.....	102
4.5.1 Perfil de aquecimento para pirólise catalítica usando K ₃ PO ₄ como catalisador e absorvedor de micro-ondas.....	102
4.5.2 Rendimento dos produtos de pirólise catalítica usando K ₃ PO ₄	103
4.5.3 Composição elementar e teor de cinzas dos biocarvões	105
4.5.4 Grupos funcionais por FTIR	107
4.5.5 Área superficial específica e estudo da porosidade	108
4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura	112
4.5.7 Difração de Raios X de pó (DRX).....	114
4.6 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO COM COMPOSTO MODELO	115
4.6.1 Teste preliminar de dosagem	116
4.6.2 Influência do pH na adsorção	117
4.6.3 Isotermas de adsorção	120
4.7 PIRÓLISE CATALÍTICA USANDO A CLINOPTILOLITA COMO ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS E CATALISADOR.....	123
4.7.1 Perfil de aquecimento das ligninas na pirólise catalisada por clinoptilolita	123
4.7.2 Influência da quantidade de clinoptilolita no perfil de aquecimento	127
4.7.3 Influência da temperatura e da quantidade de catalisador no rendimento dos produtos de pirólise	128
4.7.4 Análise estatística	134

4.7.5 Perfil dos bio-óleos obtidos na pirólise	136
4.7.6 Análise composicional dos bio-óleos e frações aquosas por GC-MS	138
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
REFERÊNCIAS.....	146
APÊNDICE – DADOS COMPLEMENTARES.....	162

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

Há três décadas, os países-membros das Nações Unidas, preocupados com a emissão descontrolada dos gases do efeito estufa (GEE), iniciaram a elaboração de ações de combate aos efeitos negativos das mudanças climáticas, assinando o primeiro tratado internacional para a mitigação do agravamento do efeito estufa, o Protocolo de Kyoto. Catalisado pela atividade humana, o aquecimento global decorre da emissão excessiva de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, principalmente pela combustão de derivados fósseis como o carvão mineral, o gás natural e o petróleo¹.

Atualmente, o Acordo de Paris substituiu o Protocolo de Kyoto, e busca a diminuição da emissão de GEE na tentativa de limitar o aumento da temperatura média mundial a no máximo 1,5 °C. Até 2030, as ações para atingir essa meta e os objetivos para o desenvolvimento sustentável (*Sustainable Development Goals*) da Organização das Nações Unidas (ONU) serão intensificadas. Entre elas, se destaca o aumento no investimento de capital em energia renovável e o apoio às iniciativas de controle da concentração dos GEE na atmosfera².

Florestas são poderosos sequestradores de CO₂, capazes de absorvê-lo eficientemente e acumulá-lo nos tecidos lignocelulósicos na forma de carboidratos estruturais e de reserva energética. O Brasil possui uma área de 7,83 milhões de hectares de árvores plantadas, e responde por uma das maiores atividades florestais do mundo. Além de liderar a exportação de celulose, é um importante fornecedor de produtos derivados de florestas, como celulose, papel, material de embalagens e painéis de madeira³. Cerca de um terço da composição mássica de materiais lignocelulósicos como a madeira é formado por lignina, um biopolímero aromático altamente rico em carbono. A principal atividade extratora de lignina é a indústria de papel e celulose, cujo principal interesse são as fibras de celulose. Nas unidades industriais desse setor, a lignina é tradicionalmente usada como biocombustível, gerando calor e energia elétrica após a sua queima.

¹ <https://unfccc.int/climate-action/introduction-climate-action> Acesso em 26/01/2022

² <https://www.un.org/en/our-work/support-sustainable-development-and-climate-action> Acesso em 26/01/2022

³ <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf> Acesso em 26/01/2022

A produção global de lignina kraft foi estimada em 265 mil toneladas por ano em 2018 (DESSBESELL *et al.*, 2020). E, em algumas fábricas de polpa e papel, o volume de lignina produzido excede a capacidade de queima das caldeiras, sendo necessário removê-la do processo para evitar a sobrecarga calorífica dos queimadores. Por muito tempo, a lignina foi considerada tão somente como uma fonte de vapor e potência nas indústrias de papel e celulose. Embora esse panorama esteja mudando, ainda hoje o uso de lignina em aplicações diferentes da combustão é limitado, correspondendo a apenas 2% do total produzido (DESSBESELL *et al.*, 2020). Entretanto, fatores como a necessidade por fontes renováveis de energia e de produtos sustentáveis, e a ânsia por diminuir os efeitos negativos causados pelo atual modelo de consumo têm motivado a busca por alternativas de melhor aproveitamento da lignina nas mais variadas áreas.

Nesse cenário, a lignina tem protagonizado diversas estratégias de uso como componente macromolecular em alimentação animal, pavimentação, condicionadores de solos, materiais cerâmicos e produtos agroquímicos (SUOTA *et al.*, 2021a). Por outro lado, a lignina despolimerizada apresenta um enorme potencial de uso, tendo em vista a crescente demanda por compostos fenólicos como a vanilina, e compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (SUN *et al.*, 2018).

A possibilidade de obtenção dessas moléculas a partir da lignina dá suporte a ideias como a *Lignin-first*, uma abordagem de pesquisa multidisciplinar que emprega o conceito de biorrefinaria em busca a valorização da lignina (ABU-OMAR *et al.*, 2021). A substituição de compostos oriundos tradicionalmente de fontes fósseis por alternativas renováveis tem um forte apelo ambiental, pois é associada, mesmo que indiretamente, à redução da produção de CO₂. É com esse ideal que a campanha *Race-to-zero*⁴ busca aumento da captura e armazenamento de carbono, procurando anular a emissão de CO₂. Estratégias como a descarbonização dos combustíveis e a eletrificação do setor de transporte estão entre as principais soluções para a atingir essa meta. No entanto, ainda que haja um forte apelo e incentivos para a descarbonização, o uso combustíveis fósseis à base de hidrocarbonetos permanecerá por um longo período, pela dificuldade de substituição destes em alguns setores, como os de transporte aéreo e naval. Portanto, é notória a importância do

⁴ <https://racetozero.unfccc.int/10-tools-for-systems-change-to-a-zero-carbon-world/> Acesso em 30/01/2022

desenvolvimento de estratégias para o aproveitamento de recursos de forma circular, evitando novas emissões e se apoiando em ideais como o *Lignin-First* e a campanha *Race-to-zero*.

Em suma, o aproveitamento da lignina é uma importante estratégia para atender a demanda global por produtos de natureza sustentável, e assim maximizar o sequestro de carbono, que pode ser feito pelo seu acúmulo na forma de biocarvão pirolítico (KUMAR *et al.*, 2020; SHIRVANIMOGHADDAM *et al.*, 2022), em bioprodutos aromáticos e na composição de biocombustíveis (RUAN *et al.*, 2019).

Nesta linha, o presente trabalho envolveu uma estratégia de produção de derivados de ligninas técnicas extraídas pelo processo kraft-LignoForce™, usando uma rota considerada energeticamente eficiente, a pirólise catalítica assistida por micro-ondas. Devido à escala de produção dessas ligninas se encontrar em nível piloto a comercial, os estudos que permeiam o seu aproveitamento têm grandes chances de oportunizar iniciativas concretas do uso extensivo de lignina, tornando a valorização de lignina realista.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Produzir derivados de ligninas industriais por pirólise catalítica assistida por micro-ondas.

1.2.2 Objetivos específicos

A. Determinar as propriedades químicas e físico-químicas de ligninas técnicas (LignoForce™) derivadas de folhosas e de coníferas;

B. Desenvolver estudos térmicos preliminares, empregando técnicas como análise termogravimétrica e Py-GC-MS (pirólise analítica);

C. Preparar derivados pirolíticos (bio-óleo e biocarvão) de ligninas extraídas de espécies folhosas (madeira dura ou hardwood) e coníferas (madeira macia ou softwood) por pirólise catalítica assistida por micro-ondas;

D. Estudar o efeito dos catalisadores fosfato de potássio (K₃PO₄) e clinoptilolita na pirólise assistida por micro-ondas;

E. Quantificar e caracterizar os coprodutos das fases sólida (biocarvão), líquida (bio-óleo) e gasosa (não-condensáveis) gerados no processo, particularmente em relação à composição química;

F. Caracterizar as propriedades dos biocarvões obtidos a partir da pirólise catalítica assistida por micro-ondas, empregando K_3PO_4 como catalisador;

G. Realizar estudos de adsorção para a compreensão das possibilidades de aplicação do biocarvão obtido.

1.3 DESENVOLVIMENTO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho foi executado por Maria Juliane Suota sob a supervisão do Dr. Luiz Pereira Ramos, e se trata de uma pesquisa exploratória contendo revisão de literatura, planejamento e execução dos experimentos e a interpretação dos resultados. O trabalho experimental se dividiu em duas etapas principais, sendo a caracterização de ligninas industriais e os estudos de pirólise. Parte dos resultados deste trabalho, relativos à pirólise, foram desenvolvidos na University of British Columbia, em Vancouver (Canadá) sob orientação do professor Dr. Xiaotao Bi.

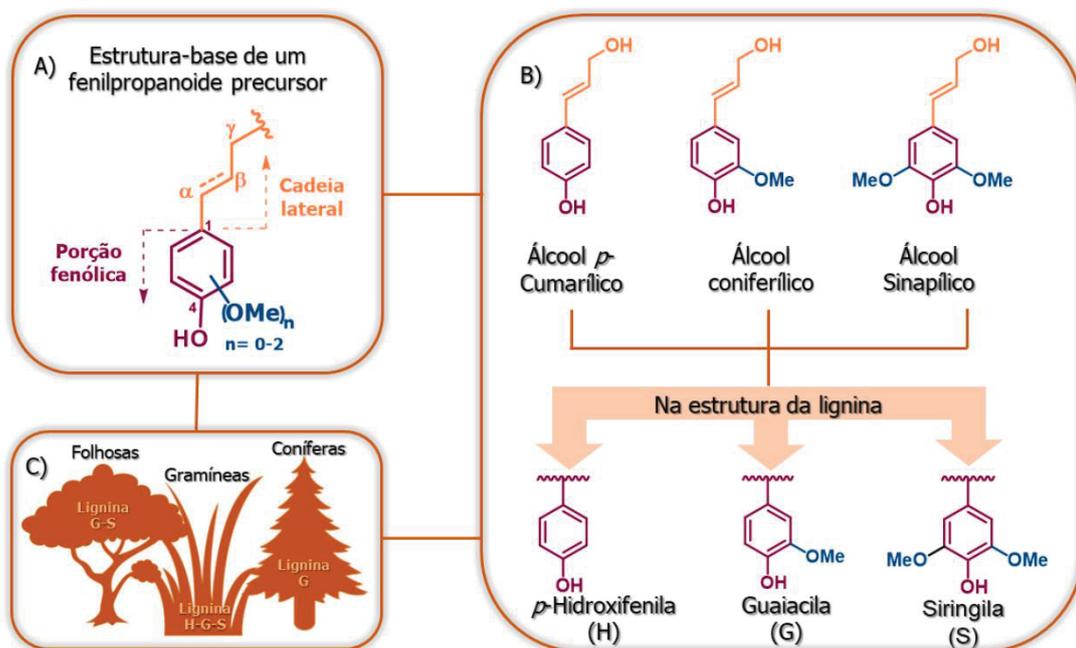
Esta tese representa um trabalho original, individual, cujos resultados foram parcialmente publicados na revista *Industrial Crops and Products*. Os dados já publicados correspondem à seção de caracterização das ligninas, cujo manuscrito produzido foi intitulado “*Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins*”.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A LIGNINA

A lignina é um dos componentes majoritários da parede celular de organismos vegetais, cujo nome deriva do termo *lignum* que significa “madeira” (AGRAWAL; KAUSHIK; BISWAS, 2014). Estruturalmente, a lignina é uma macromolécula rica em compostos fenólicos, sintetizada por processos oxidativos via polimerização de espécies radiculares oriundas de estruturas fenilpropanoídes (FIGURA 1A). Esses compostos, denominados álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool cumarílico, correspondem na estrutura macromolecular da lignina às unidades guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), respectivamente (SANNIGRAHI; PU; RAGAUSKAS, 2010). Os referidos álcoois e as unidades deles resultantes podem ser visualizadas na FIGURA 1B. Com natureza macromolecular e aromática, a lignina abunda no reino vegetal, compondo entre 15 a 35% da parede celular de plantas terrestres (FIGURA 1C) em relação a sua massa seca (SANNIGRAHI; PU; RAGAUSKAS, 2010), onde se encontra na forma de complexos lignina-carboidrato (NISHIMURA *et al.*, 2018).

FIGURA 1 – ARCABOUÇO FENILPROPANOIDE DOS ÁLCOOIS CINÂMICOS PRECURSORES DA BASE ESTRUTURAL DAS LIGNINAS



FONTE: Suota *et al.* (2021).

A lignina presente em espécies coníferas é constituída majoritariamente de guaiacila (~95% G), podendo conter a *p*-hidroxifenila (H) em pequena proporção. As espécies folhosas contêm uma mistura de guaiacila e siringila, e, portanto, a lignina de sua composição se denomina SG. A lignina presente nas gramíneas, por sua vez, se denomina HSG por conter uma mistura dos três monômeros em sua composição (VANHOLME *et al.*, 2010).

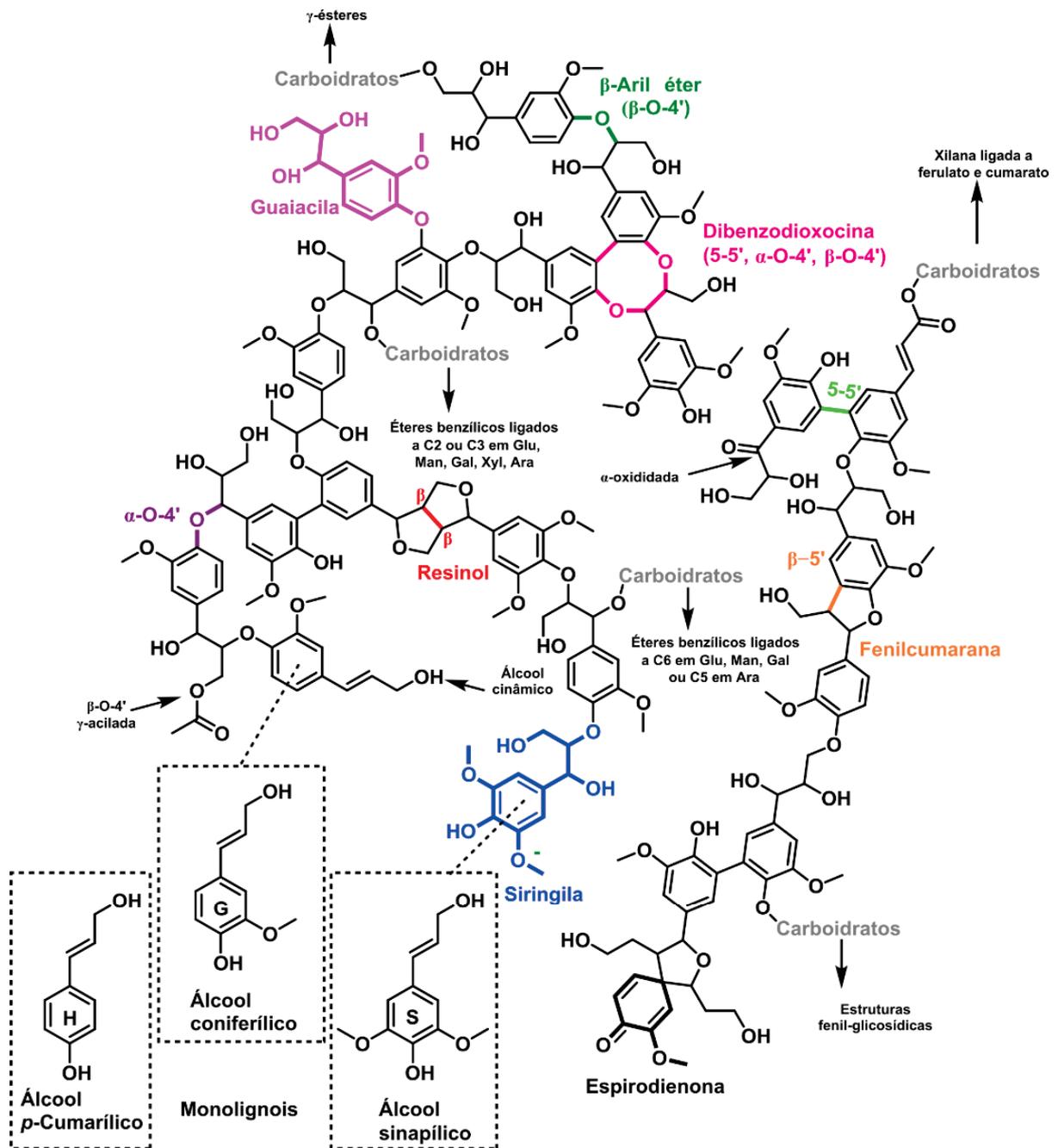
Além da lignina, o complexo lignina-carboidrato contém polissacarídeos como a celulose, um homopolissacarídeo linear formado por unidades de glucose ligadas entre si por ligações glicosídicas β do tipo 1 \rightarrow 4, e de hemiceluloses. As hemiceluloses são heteropolissacarídeos ramificados que podem ser agrupados em quatro classes: xilanas, mananas, β -glucanas e xiloglucanas, cujas cadeias são mais curtas se comparadas à celulose. A composição das hemiceluloses apresenta grande variabilidade dentre as espécies vegetais, haja vista a diversidade de carboidratos que podem estar presentes na cadeia principal e seus substituintes, que incluem pentoses, hexoses, ácidos urônicos e grupamentos acetila (EBRINGEROVÁ; HROMÁDKOVÁ; THOMAS, 2005).

Em razão de sua interação covalente com as hemiceluloses e do entrelaçamento com cadeias de celulose por elos intermoleculares, a lignina atua como um escudo protetor contra patógenos e agentes químicos, além de conferir hidrofobicidade, rigidez estrutural e impermeabilidade ao lenho (RALPH; BRUNOW; BOERJAN, 2007).

A polimerização radicalar que envolve os principais monômeros da lignina resulta em uma multiplicidade de ligações, com destaque para os tipos β -O-4', β - β ', β -5', 5-5' e 4-O-5', que compõe as diferentes subestruturas presentes na lignina (FIGURA 2). Na lignina nativa ou protolignina, o tipo de ligação entre as unidades varia de acordo com a espécie e o tecido vegetal, sendo a ligação β -O-4' a mais abundante e uma das mais lábeis à hidrólise ácida ou alcalina (CONSTANT *et al.*, 2016; DE WILD *et al.*, 2017).

Brauns definiu como nativa a lignina isolada do complexo lignina-carboidrato sem incorporar modificações que descaracterizem a sua estrutura e composição originais (BRAUNS, 1939). No entanto, as ligninas nativas normalmente sofrem extensa transformação química quando isoladas do complexo lignina-carboidrato, passando assim à denominação de ligninas técnicas (RINALDI *et al.*, 2016).

FIGURA 2 – ESTRUTURA-MODELO DE LIGNINA DO TIPO SG REPRESENTANDO SUAS PRINCIPAIS LIGAÇÕES QUÍMICAS, SUBESTRUTURAS E OS PONTOS DE CONEXÃO COM CARBOIDRATOS



FONTE: Adaptado de Suota *et al.* (2021).

2.2 MÉTODOS DE ISOLAMENTO DE LIGNINA E SUAS PROPRIEDADES

A segregação dos componentes majoritários de matrizes lignocelulósicas é

feita por processos de polpação⁵ e de pré-tratamento⁶ (RINALDI *et al.*, 2016). Na polpação kraft, sulfito, soda e organosolv, a lignina é extraída na forma de um licor negro composto por fragmentos solúveis no meio. Em contraste, nos processos de pré-tratamento, como a hidrólise ácida diluída, os polissacarídeos são seletivamente removidos, deixando a lignina como um resíduo sólido insolúvel. (AZADI *et al.*, 2013). Algumas características desses processos e os aspectos mais notórios das ligninas resultantes estão apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DE DESTAQUE DE ALGUMAS LIGNINAS TÉCNICAS E DE SEUS PROCESSOS DE ISOLAMENTO SEGUNDO A LITERATURA (BAJWA *et al.*, 2019; LI; TAKKELLAPATI, 2018; RINALDI *et al.*, 2016; SCHUTYSER *et al.*, 2018)

Tipo de lignina	Características do processo
Kraft (lignina hidrofóbica, com enxofre em sua composição, considerável grau de condensação e modificações estruturais importantes em relação ao polímero original)	A combinação de NaOH _(aq) + Na ₂ S _(aq) solubilizam a lignina presente na madeira formando o licor negro, que é posteriormente concentrado de queimado para recuperação do NaOH + Na ₂ S. O calor gerado na combustão da lignina é convertido em energia elétrica, usada para a autossuficiência energética da unidade. Kraft é o processo industrial predominante no mundo para a produção de papel e celulose.
Sulfito (lignina sulfonada, de elevada massa molar e caráter hidrossolúvel, comercializada na forma de lignossulfonatos)	SO ₂ + Mg(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ ou NH ₄ (OH) são empregados na digestão da madeira. A lignina é sulfonada no carbono alfa, levando ao aumento de sua massa molar. É a lignina mais abundante comercialmente.
Soda (lignina livre de enxofre, obtida pelos processos soda ou soda-antraquinona)	NaOH em solução aquosa (10-15%, m/m) é empregado na deslignificação de materiais lignocelulósicos como bagaço, palha e fibras de cânhamo. Este processo é ideal para biomassas com menor teor de lignina.
<i>Organosolv</i> (lignina livre de enxofre, com menor alteração estrutural em relação ao material de origem)	EtOH ou MetOH + 50% de água são usados como solventes, juntamente com ácidos orgânicos (fórmico ou acético) ou álcali para separar materiais lignocelulósicos em seus componentes majoritários (carboidratos e lignina).
Lignina de hidrólise ácida diluída	H ₂ SO ₄ ou HCl diluídos são empregados para hidrolisar os polissacarídeos da biomassa. A lignina é isolada na forma de um sólido de elevado poder calorífico (~26 MJ Kg ⁻¹).
Lignina de hidrólise enzimática (baixo teor de carboidratos)	A lignina é extraída por filtração após empregar enzimas atuantes na degradação da celulose e de hemiceluloses. O produto normalmente contém nitrogênio oriundo da adsorção de proteínas sobre a sua estrutura. Tem elevado custo.
LignoBoost™ e LignoForce™ (kraft isolada por precipitação em ácido)	Lignina de elevada pureza comercializada em pellets ou em pó. A acidificação do licor negro com CO ₂ precipita a lignina, que em seguida é filtrada e lavada.

⁵ Procedimento típico das indústrias de celulose e papel para produzir a polpa de celulose, que resulta da deslignificação de materiais lignocelulósicos como cavacos de madeira.

⁶ Processos físicos, químicos, biológicos ou termoquímicos que visam a separação seletiva dos constituintes majoritários da parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina, visando a obtenção de produtos de interesse como biocombustíveis, insumos químicos renováveis e biomateriais.

O grau de modificação estrutural da lignina pós-isolamento depende da severidade empregada, que pode combinar variáveis como temperatura, tempo de reação, tipo e concentração dos reagentes e uso de um catalisador, dentre outros. Por isso, o teor de ligações químicas das ligninas técnicas, principalmente as do tipo β -O-4', é fortemente influenciado pelas condições empregadas para o isolamento (CONSTANT *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2017; RINALDI *et al.*, 2016).

A diversidade de espécies vegetais de onde a lignina pode ser extraída e as diferenças intrínsecas dos métodos de isolamento dificultam a atribuição de propriedades físicas e químicas fixas às ligninas de origem industrial (VANHOLME *et al.*, 2010). Em geral, ligninas são macromoléculas amorfas, não polissacarídicas, renováveis, biodegradáveis e não-tóxicas (HUANG; FU; GAN, 2019). Sua solubilidade é dependente da massa molar e da presença de grupos funcionais em sua composição, como álcoois, fenóis, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e éteres (KATAHIRA; ELDER; BECKHAM, 2018). Vale ressaltar que a orientação espacial dos grupos funcionais também contribui para o aumento ou diminuição da solubilidade da lignina em um determinado solvente. Praticamente todos os tipos de ligninas são insolúveis em água, o que explica a hidrofobicidade inerente à parede celular vegetal (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017). Uma exceção são os lignosulfonatos, que devido à sulfonação do carbono alfa, apresentam caráter aniônico e, dessa forma, se solubilizam bem em água. Ligninas podem apresentar elevado potencial antioxidante devido a sua natureza fenólica, além de outras propriedades como atividade antibacteriana e de proteção à luz ultravioleta (SHIN *et al.*, 2009). A lignina também é susceptível à modificações químicas, de forma a ampliar as suas possibilidades de aplicação e aumentar a sua compatibilidade com biomateriais e polímeros sintéticos (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; ERAGHI KAZZAZ; HOSSEINPOUR FEIZI; FATEHI, 2019).

2.3 PROCESSO DE POLPAÇÃO KRAFT

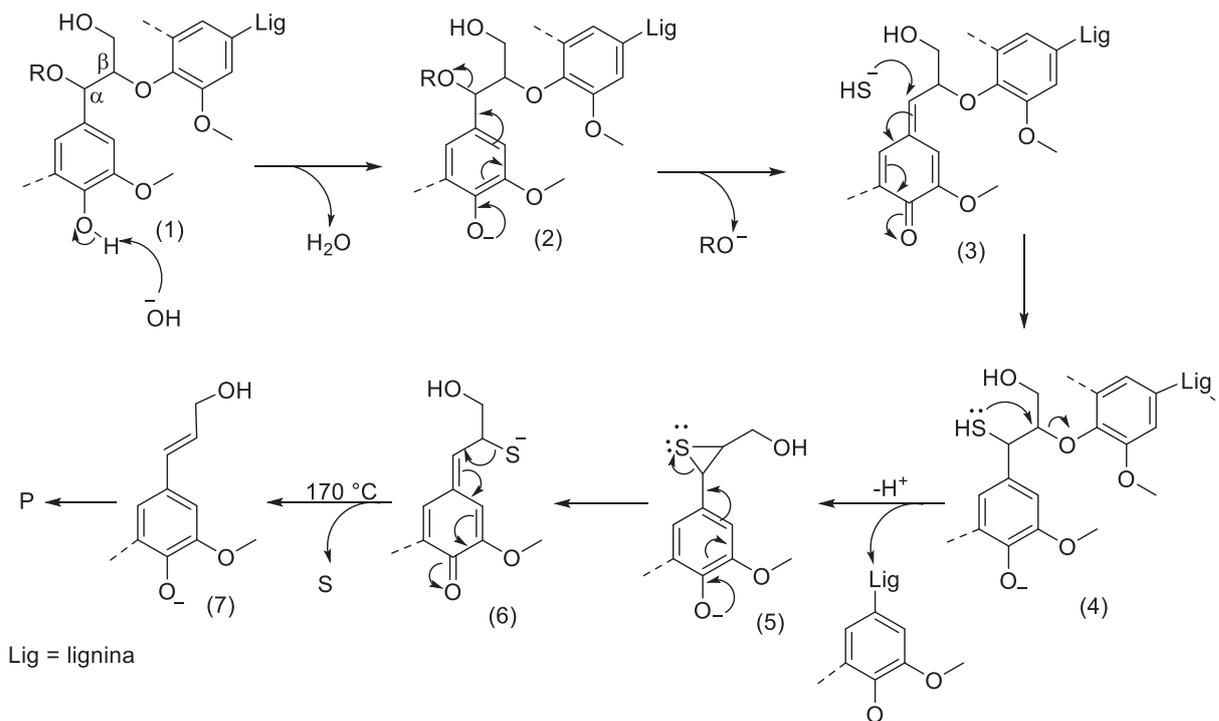
O processo kraft é líder global na produção de polpa e papel e produz anualmente cerca de 265 mil toneladas de lignina ao redor do mundo. A lignina kraft é a segunda lignina técnica mais disponível, depois dos lignosulfonatos com 1315 mil toneladas/ano e à frente das ligninas de hidrólise e do processo soda, que somam

cerca de 70 mil toneladas a cada ano (BAJWA *et al.*, 2019; DESSBESELL *et al.*, 2020; LI; TAKKELLAPATI, 2018).

Na polpação kraft, os cavacos de madeira são tratados com uma solução aquosa denominada licor branco, que contém 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,25$ a $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio (Na_2S), durante 1 a 2 h a temperaturas entre 165 e $175 \text{ }^\circ\text{C}$ (RINALDI *et al.*, 2016). Para cada tonelada de cavacos de madeira há um consumo de 150 kg de NaOH. O licor branco é capaz de clivar seletivamente as ligações éter da macromolécula da lignina, sem afetar as ligações carbono-carbono. Como resultado, a lignina é parcialmente despolimerizada e assim desprendida do complexo lignina-carboidrato, sendo recuperada em uma solução escura denominada licor negro.

O poder deslignificante do licor branco é resultado da ação combinada dos íons hidróxido (OH^-) e hidrossulfeto (HS^-). Inicialmente, uma reação ácido-base entre hidrogênios fenólicos e íons hidróxido (OH^-) presentes no licor formam o íon fenolato (2) (FIGURA 3).

FIGURA 3 – PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA POLPAÇÃO KRAFT E A CLIVAGEM DE LIGAÇÕES β -O-4' EM LIGNINAS



FONTE: adaptado de Sjöström (1994).

A deslocalização eletrônica nessa espécie favorece a eliminação do íon alcóxido no carbono alfa formando um sítio eletrofílico (3) suscetível ao ataque pelos íons HS^- da solução, que apresentam maior nucleofilicidade comparativamente aos íons hidróxido (OH^-). Estas espécies são as principais responsáveis pelo processo de deslignificação. Em seguida, outro ataque nucleofílico, dessa vez intramolecular no carbono β da estrutura (4), cliva as ligações β -O-4' liberando um grupo fenólico e formando simultaneamente a estrutura desprotonada representada pela molécula (5) da FIGURA 3. Na temperatura de 170 °C, o enxofre é eliminado na forma elementar e tais intermediários se convertem em compostos do tipo (7), que tendem a reagir entre si reestabelecendo a forma macromolecular da lignina. Desta forma, a lignina kraft, representado por P na FIGURA 3, apresenta profundas modificações químicas comparativamente à estrutura original. Estas modificações incluem a fragmentação da lignina em moléculas menores, a formação de derivados contendo enxofre, o escurecimento devido à formação de cromóforos e, ainda, a condensação, que envolve a formação de ligações covalentes entre as moléculas de lignina, resultando em uma rede tridimensional de alta complexidade (SJÖSTRÖM, 1994).

A etapa final do processo kraft envolve a concentração do licor negro em evaporadores até um teor aproximado de 40% de sólidos totais e a posterior queima da fração orgânica desse material rico lignina para a recuperação química dos insumos deslignificantes e geração de energia *in situ*.

Cerca de 10 a 15% da lignina contida no licor negro poderiam ser isolados do processo kraft sem interferir na demanda energética necessária à recuperação química ou ao abastecimento da unidade industrial (HU *et al.*, 2016). No entanto, apenas 2 a 5% da lignina kraft produzida no mundo são destinados a outras finalidades (DESSBESELL *et al.*, 2020).

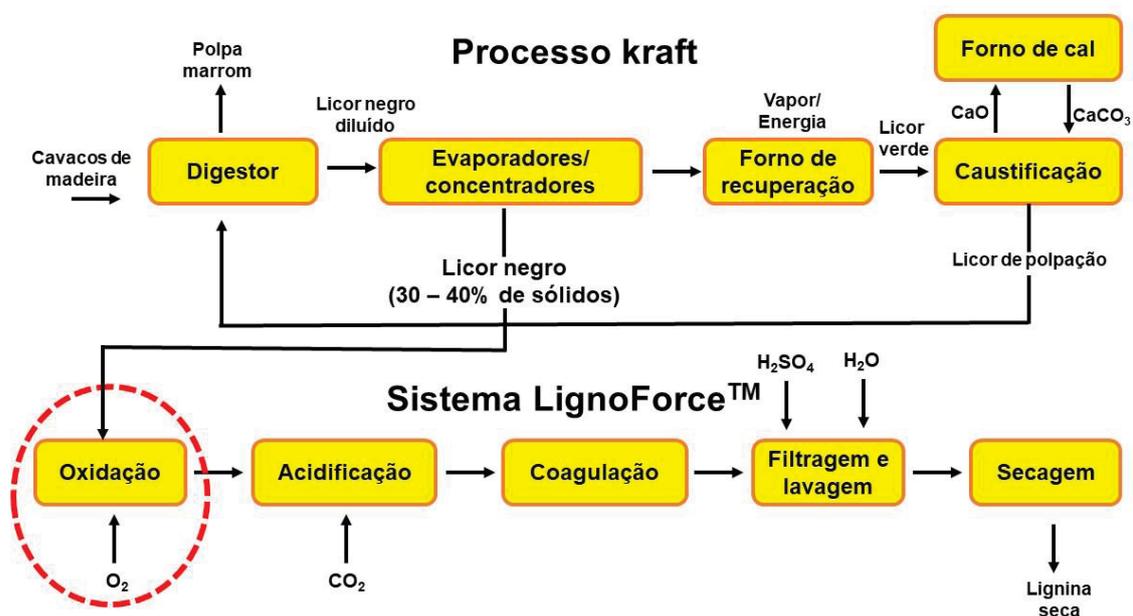
2.4 LIGNINA TÉCNICA LIGNOFORCE™

LignoForce™ é um processo de recuperação da lignina em alta pureza⁷ a partir do licor negro gerado na polpação kraft (FIGURA 4). Tal tecnologia foi desenvolvida pelas empresas canadenses FPInnovations e NORAM Engineering e registrado sob

⁷ Ligninas não são substâncias puras. No entanto, o processo LignoForce™ remove eficientemente os carboidratos remanescentes, enxofre residual e grande parte das cinzas (KOUISNI *et al.*, 2012).

a patente de número 8771464 com o nome comercial *LignoForce Systems™* (KOUISNI *et al.*, 2016). O processo foi implementado em 2016 na unidade de produção de polpa de celulose West Fraser's Hinton, sendo a primeira planta de recuperação de lignina em escala comercial do Canadá, com capacidade de produção de 10.500 toneladas por ano⁸.

FIGURA 4 – TECNOLOGIA LIGNOFORCE™ DE ISOLAMENTO DA LIGNINA A PARTIR DO LICOR NEGRO RESULTANTE DO PROCESSO KRAFT



FONTE: Adaptado de Kouisni *et al.* (2012).

O processo LignoForce™ pode ser considerado uma evolução do processo LignoBoost™, pioneiro na precipitação de lignina com CO₂. O maior diferencial do sistema LignoForce™ é a etapa de oxidação do licor negro, pelo qual os compostos de odor pungente contendo enxofre são oxidados a compostos inodoros e/ou não voláteis. Além disso, essa etapa é responsável por auxiliar no aumento do tamanho dos aglomerados de lignina e, por consequência, melhorar a sua taxa de filtrabilidade. Além dessas vantagens, foi observada uma redução significativa na demanda por insumos químicos para o isolamento da lignina quando o licor negro foi previamente oxidado, em comparação ao emprego do licor não oxidado (KOUISNI *et al.*, 2012).

⁸ Dados consultados em <https://web.fpinnovations.ca/lignin-from-black-liquor/> em 26/01/2022

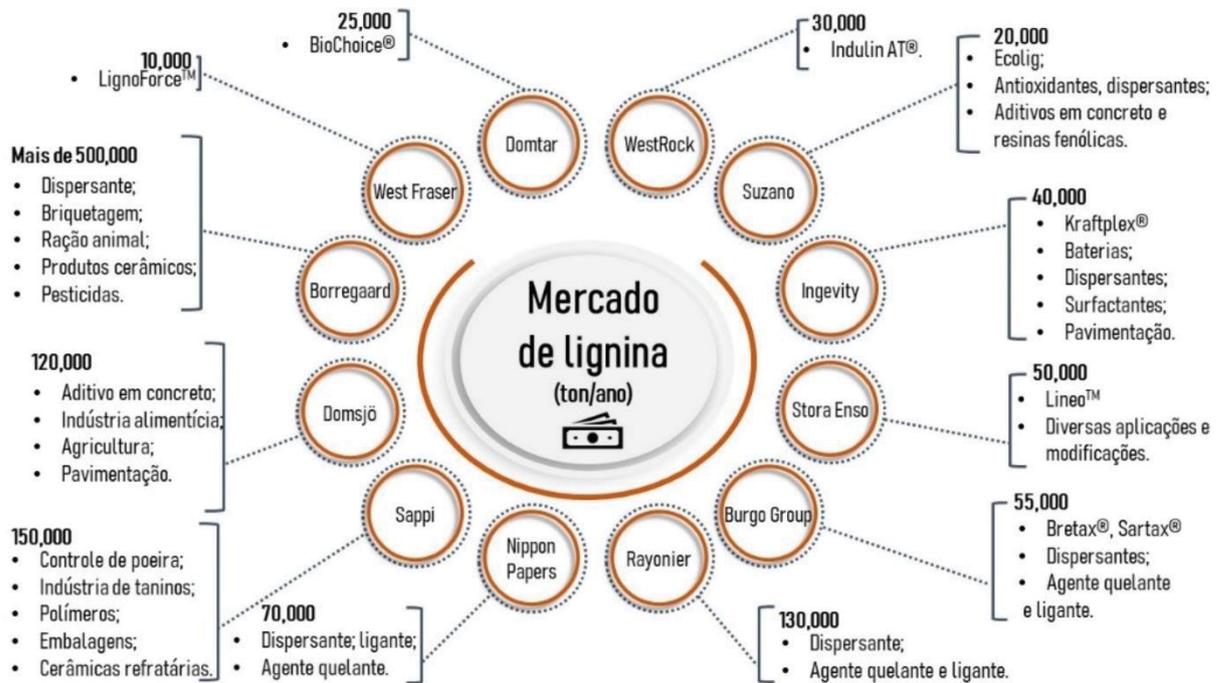
A oxidação do licor negro é feita em atmosfera de oxigênio (O₂) a 80 °C. Quimicamente, é explicada pela oxidação das moléculas voláteis sulfuradas contidas nesse licor, como as mercaptanas, ácido sulfídrico e óxidos de enxofre, em espécies não voláteis e não odoríferas como metanotiolato de sódio (CH₃SNa), hidrossulfeto de sódio (NaHS), tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), sulfato de sódio (Na₂SO₄) e enxofre elementar. Após essa etapa, o licor negro oxidado é submetido à injeção de CO₂ a 65 – 75 °C em quantidade suficiente para reduzir o pH do meio a 9,5. Nesse pH, a lignina assume aspecto coloidal e segue sendo coagulada, filtrada e lavada com solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ por 1 h sob agitação. Em seguida, a lignina precipitada é lavada com água, prensada e seca em estufa a 60 °C com o auxílio de jatos de ar. A lignina é entregue como um pó marrom finamente distribuído, com teores de enxofre normalmente em torno de 2% (m/m) (KHAZRAIE *et al.*, 2017; KOSA *et al.*, 2011; KOUISNI *et al.*, 2016).

2.5 APLICAÇÕES DE LIGNINAS E DE SEUS DERIVADOS

A lignina é a maior fonte renovável de compostos aromáticos do planeta. No entanto, apenas 2% de sua produção se destina ao desenvolvimento de produtos comerciais de alto valor agregado, pois sua estrutura polimérica complexa, composição variável, natureza amorfa e alta polidispersidade limitam muitas de suas aplicações. O uso das ligninas já foi muito restrito, mas, atualmente, essas macromoléculas têm sido aplicadas em uma diversidade de segmentos, apesar de grande parte ainda ser utilizada para a geração de energia em caldeiras (FIGURA 5). Os investimentos mais expressivos para a valorização da lignina são iniciativa das companhias mais tradicionais do ramo de papel e celulose, como é mostrado na FIGURA 5.

As empresas destacadas na FIGURA 5 apostam no uso da lignina basicamente em sua forma macromolecular, cuja estrutura é apropriada para a produção de polímeros como adesivos e espumas de poliuretano, resinas fenol-formaldeído, dispersantes e agentes ligantes. Entretanto, a natureza aromática da lignina desperta o interesse em sua despolimerização para produzir compostos aromáticos de baixa massa molar, como benzeno, tolueno, xileno, fenol e vanilina (SUN *et al.*, 2018), bem como combustíveis líquidos e aditivos para combustíveis que poderiam atender às demandas do setor energético.

FIGURA 5 – VOLUME DE PRODUÇÃO DAS COMPANHIAS LÍDERES MUNDIAIS E AS PRINCIPAIS APLICAÇÕES DE LIGNINA EM ESCALA COMERCIAL



FONTE: Adaptado de Suota *et al.* (2021b).

No âmbito da biorrefinaria e da bioenergia, os combustíveis derivados da lignina se dividem em quatro classes: (a) lignina sólida e carvão derivado da lignina; (b) combustíveis líquidos obtidos por despolimerização seletiva seguida de hidrogenação catalítica; (c) hidrogênio produzido pela sua gaseificação; e (d) frações de hidrocarbonetos obtidos de seus gases de síntese a partir do processo Fischer-Tropsch (AZADI *et al.*, 2013; PONNUSAMY *et al.*, 2019).

A despolimerização da lignina seguida de hidredesoxigenação e hidrogenação catalítica gera alquilbenzenos, cicloalcanos e outros hidrocarbonetos constituintes de combustíveis à base de carbono como a biogasolina, o diesel verde e o bioquerosene (CHENG; BREWER, 2017; DUAN *et al.*, 2019; RUAN *et al.*, 2019).

2.6 POTENCIAL DO MERCADO NACIONAL DE LIGNINA

O panorama brasileiro de produção de lignina em escala comercial possui expressão internacional embora ainda esteja na sua infância. Há basicamente duas classes de empresas produtoras de lignina no país, as indústrias de papel e celulose

e as sucroalcooleiras. Tais empresas têm ampliado o seu portfólio de produtos para se transformarem gradativamente em verdadeiros projetos de biorrefinarias.

As empresas do setor de celulose e papel deram um passo à frente na valorização de lignina kraft. A Klabin (São Paulo, SP), maior produtora e exportadora de papeis do país, iniciou uma planta piloto de lignina kraft de coníferas com capacidade de produção de uma tonelada por dia. Em 2021, a Klabin recebeu a certificação FSC (*Forest Stewardship Council*, em inglês), que atesta a sustentabilidade de sua lignina kraft de pinus⁹. Outra empresa de relevância nesse setor é a Suzano (Salvador, BA), a maior produtora mundial de celulose e a primeira empresa nesse nível a produzir lignina kraft de eucalipto. Com uma capacidade para 20 mil toneladas por ano, a Suzano é detentora da marca Ecolig, que possui vários produtos em desenvolvimento à base de lignina¹⁰. No entanto, ainda há um enorme potencial não explorado de geração de lignina por empresas do setor papelero que se concentram atualmente na produção de celulose, como a Bracell (Camaçari, BA), a Eldorado (Três Lagoas, MS), a Cenibra (Belo Horizonte, MG), dentre outras, de acordo com a Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP).

No âmbito das biorrefinarias, empresas como a Raízen (Piracicaba SP) e a GranBio (São Paulo, SP) são referências globais em energia renovável a partir da cana-de-açúcar. A Raízen se destaca por produzir etanol de segunda geração (E2G) em escala comercial a partir do reaproveitamento do bagaço da cana proveniente da produção do açúcar e etanol sacarínico ou de primeira geração (E1G)¹¹. Além disso, a GranBio tem apresentado vários avanços na produção de cana geneticamente modificada (cana-energia), demonstrando um enorme potencial gerador de bioprodutos como E1G, E2G e lignina¹². Entretanto, todo o volume de lignina gerada como co-produto destas cadeias de produção é destinado à geração de bioenergia através da queima em caldeiras, não sendo investido em nenhuma estratégia para a sua recuperação até o momento.

⁹<https://klabin.com.br/reputacao/klabin-na-midia/-/12-16-klabin-recebe-o-certificado-fsc-para-o-produto-lignina>

¹⁰ <https://www.suzano.com.br/marcas-e-produtos/lignina/>

¹¹ <https://www.raizen.com.br/nossos-negocios/renovaveis>

¹² <http://www.granbio.com.br/en/conteudos/bioenergy/>

A produção de lignina no Brasil está, portanto, no domínio de empresas privadas, e apesar de não haver o descarte de lignina no ambiente, há um imenso campo a ser explorado em favor do seu melhor aproveitamento.

2.7 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINAS

Há uma grande variedade de técnicas de caracterização de lignina que são baseadas em procedimentos experimentais de via úmida e métodos térmicos, espectroscópicos e cromatográficos, dentre outros (LIN; DENCE, 1992; RODRIGUES *et al.*, 2022). Dentre estas, as metodologias analíticas descritas a seguir compuseram o conjunto de procedimentos de caracterização empregados nesse trabalho, tendo, portanto, sido cruciais na determinação da composição, estrutura e propriedades da lignina, bem como de alguns de seus produtos de pirólise (pirolisatos). A caracterização dos materiais de partida e dos pirolisatos é fundamental para a definição da estratégia de valorização de ligninas e para o melhoramento da qualidade de seus derivados.

2.7.1 Análises composicionais

O teor percentual de umidade é a quantidade de água determinada gravimetricamente mediante secagem em estufa a 105 °C, até a massa constante. Amostras de biomassa podem conter grandes quantidades de água e tal teor pode variar de acordo com a exposição ao ar.

O conteúdo de material inorgânico na biomassa, estrutural ou extraível em água, é denominado cinzas. Cinzas estruturais são aquelas ligadas à estrutura física da biomassa ao passo que as cinzas extraíveis podem ser removidas por lavagem ou extração, sendo estas oriundas quase exclusivamente de contaminantes do solo (SLUITER *et al.*, 2012). As cinzas são expressas como o resíduo percentual remanescente após calcinação e podem ser identificadas por espectroscopia de emissão óptica (ou atômica) por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) (BAIKA *et al.*, 2016). A ICP-OES é amplamente utilizada para determinações multielementares, que incluem traços de metais em amostras de diversas origens, tais como produtos de petróleo, alimentos, amostras geológicas, materiais biológicos e no controle de qualidade

industrial (VALCÁRCEL CASES; LÓPEZ-LORENTE; LÓPEZ-JIMÉNEZ, 2018). Em ligninas, o teor e composição das cinzas dependem de sua origem e do processo empregado no seu isolamento (OKMANIS; LAZDIŅA; LAZDIŅŠ, 2015).

Na espectroscopia de emissão atômica, os átomos do analito são excitados por uma energia externa, suprida por um plasma, chama, descarga a baixa pressão ou laser de potência. Antes da aplicação da fonte de energia externa, os átomos dos elementos a serem detectados estão normalmente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental, e a energia aplicada eleva momentaneamente os átomos ao estado excitado. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados relaxam para o estado fundamental, fornecendo sua energia como fótons de radiação visível ou ultravioleta. A transição para um estado fundamental é denominada transição de ressonância e a linha espectral resultante é chamada linha de ressonância, sendo essa relativa e característica do átomo que foi excitado (VALCÁRCEL CASES; LÓPEZ-LORENTE; LÓPEZ-JIMÉNEZ, 2018). Aplicações clássicas da ICP-OES para a caracterização de biomassa estão tipicamente relacionadas à determinação da composição química das cinzas oriundas de diferentes materiais de origem vegetal (AHENDRA *et al.*, 1993). Tal metodologia exige a digestão ácida das cinzas utilizando água régia (HCl com HNO₃, 3 + 1, v/v) para disponibilizar os elementos presentes em sua composição de modo que possam ser identificados e quantificados por ICP-OES (BAIKA *et al.*, 2016).

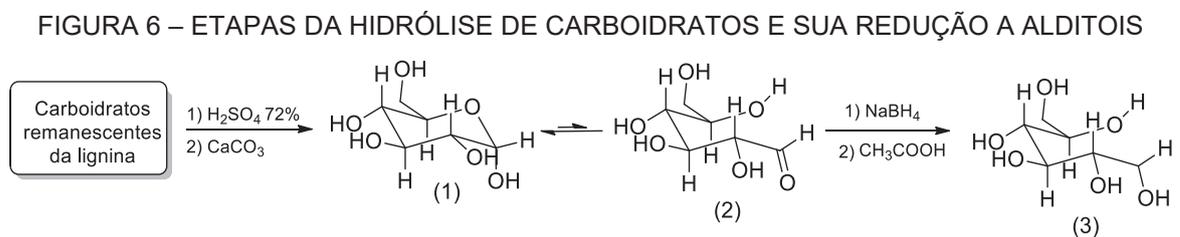
Os teores de lignina solúvel e insolúvel em ácido podem ser determinados por um procedimento de hidrólise ácida em duas etapas (H₂SO₄ 72% a 40 °C por 1 h, seguido de H₂SO₄ 4% a 120 °C por 1 h) (SLUITER *et al.*, 2012). Após a separação das fases por filtração, a fração de lignina hidrolisada (lignina solúvel em ácido) é quantificada por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta (240 nm) e a fração insolúvel e não hidrolisada é determinada gravimetricamente após a secagem em estufa a 105 °C (lignina insolúvel em ácido).

O conteúdo de carboidratos estruturais que compõe ligninas do tipo kraft-LignoForce™ é reconhecidamente muito baixo (<2%) (KOUISNI *et al.*, 2016). Não obstante, carboidratos remanescentes podem ser quantificados na forma de seus acetatos de alditois, utilizando a técnica analítica de cromatografia em fase gasosa (BLAKENEY *et al.*, 1983).

As condições de hidrólise ácida supramencionadas são muito eficientes para a conversão dos carboidratos em monômeros, que ao final permanecem em um

equilíbrio deslocado para a sua forma mais estável (a de hemiacetais cíclicos) (SUN; CHENG, 2002). Todavia, é possível reagir os monômeros (1) na forma aldóica (2) com boroidreto de sódio (NaBH_4), promovendo a redução de seus grupos carbonila aos alditois correspondentes (3) (FIGURA 6). Os alditois, por conseguinte, são derivatizados a acetatos de alditois pela reação de acetilação, seguindo etapas que incluem reações ácido-base e substituições nucleofílicas na carbonila que normalmente empregam piridina anidra ou metil-imidazol e anidrido acético como agente acilante (BLAKENEY *et al.*, 1983). O mecanismo desta reação é o mesmo mostrado na FIGURA 8, item 2.7.4, onde foi detalhada acetilação de hidroxilas da lignina.

As análises composicionais incluem também o conteúdo elementar e monomérico das ligninas. Na análise elementar, o percentual de elementos abundantes em amostras biológicas como carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre é determinado por combustão e análise dos gases liberados por meio da detecção por condutividade térmica e por radiação na região do infravermelho (LIN; DENCE, 1992; RODRIGUES *et al.*, 2022).



FONTE: A autora (2021).

O conteúdo monomérico das ligninas (e.g., razão S/G ou H/G/S) pode ser elucidado por pirólise analítica não catalisada associada à cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (em inglês *Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry* – Py-GC-MS) (SEQUEIROS; LABIDI, 2017) de forma rápida e baseada em um preparo de amostra bastante simples (HA *et al.*, 2019). Na pirólise analítica, a lignina é termicamente decomposta sob atmosfera inerte, gerando unidades aromáticas derivadas dos monômeros H, S e G, voláteis o suficiente para serem separadas e identificadas por GC-MS (MULLEN; BOATENG, 2010). Dentre esses compostos são geralmente detectados o eugenol e o guaiacol (oriundos das unidades G) e o siringol e o 4-vinilsiringol (provenientes das unidades

S) (NONIER *et al.*, 2006). Por outro lado, a Py-GC-MS pode ser feita sob condições catalíticas (MULLEN; BOATENG, 2010). Uma vez que os produtos resultantes podem variar largamente de acordo com o tipo de catalisador, a pirólise analítica de ligninas pode simular a produção seletiva de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e *o*- e *p*-xilenos (misturas BTX) com o emprego de catalisadores específicos (ZHANG; RESENDE; MOUTSOGLU, 2014). Assim, a Py-GC-MS possibilita examinar o efeito da temperatura sobre o comportamento pirolítico e auxilia no direcionamento de estudos de conversão térmica e de valorização da lignina.

2.7.2 Análises térmicas

Análise térmica é um termo genérico para um conjunto de técnicas que auxiliam na determinação de propriedades físicas e químicas de amostras em função da temperatura. Por termogravimetria (TGA), a variação da massa de uma amostra é monitorada em função da temperatura e do tempo de aquecimento. As modificações provocadas pelo aquecimento são registradas, estabelecendo a temperatura das etapas de desidratação, oxidação, combustão e decomposição. A derivada da curva termogravimétrica (DTG), expressa pela variação de massa por unidade de tempo (dW/dT), oferece subsídios para avaliar a estabilidade térmica em função da temperatura. Quando $dW/dT = 0$, não há perda de massa. Em contraste, o aparecimento de inflexões na análise de DTG representa a ocorrência de reações consecutivas e a formação de intermediários (LIN; DENCE, 1992).

A calorimetria diferencial exploratória (do inglês *Differential Scanning Calorimetry* – DSC) permite determinar propriedades de polímeros sintéticos e naturais, ligninas e substâncias em geral, que são relativas às mudanças de entalpia associadas a transições de fase provocadas por regimes de aquecimento ou resfriamento (processos endotérmicos ou exotérmicos). A técnica de DSC permite caracterizar a cristalinidade de uma amostra ou sua natureza amorfa e ainda apresenta dados relativos a sua transição vítrea e poder calorífico (SAMMONS *et al.*, 2013). Comparativamente, a análise por TGA/DTG fornece mais informações sobre a estrutura das ligninas do que o ensaio de DSC, que é responsável pela determinação de sua T_g .

2.7.3 Análises estruturais

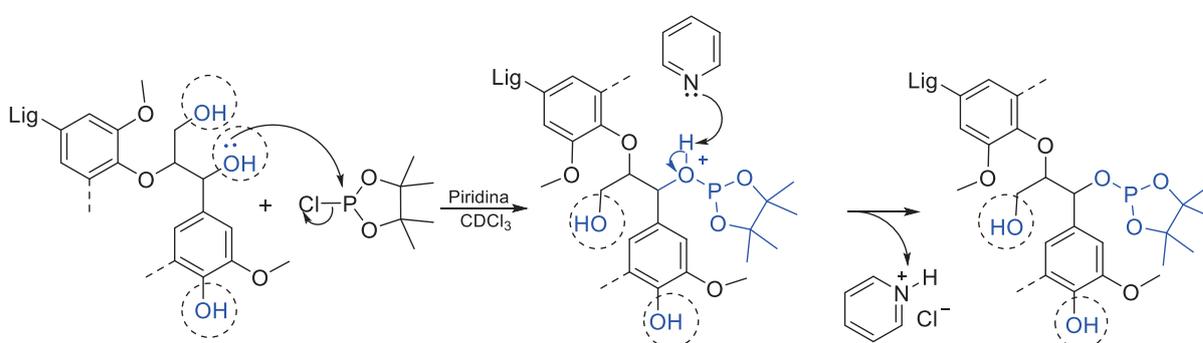
Diversas técnicas oferecem informações estruturais de ligninas e derivados ao determinar grupos funcionais e ligações químicas presentes em suas subestruturas. A mais simples dessas técnicas, denominada Espectroscopia no Infravermelho (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), auxilia na identificação dos grupos funcionais de um material puro ou de uma mistura de materiais. As bandas registradas em regiões características do espectro são provenientes dos distintos padrões vibracionais resultantes da interação dos grupos funcionais com a radiação eletromagnética na região do infravermelho (LU *et al.*, 2017a). No espectro de FTIR de amostras de lignina a região mais significativa é a de $1500 - 650 \text{ cm}^{-1}$, denominada impressão digital, onde a presença de bandas específicas dos anéis de siringila, guaiacila e p-hidroxifenila revela a sua origem (FAIX, 1991).

A Ressonância Magnética Nuclear – RMN (do inglês *Nuclear Magnetic Resonance* – NMR) desempenha um papel mais específico na determinação estrutural por permitir a identificação e quantificação dos tipos de ligações químicas e subestruturas. No caso de ligninas, isso é feito especialmente pelo experimento de Correlação Quântica Heteronuclear Bidimensional (do inglês *Heteronuclear Single-Quantum Correlation* – 2D HSQC), mediante correlações de ligações C–H alifáticas e aromáticas (CHEN *et al.*, 2018). Ligninas com variadas complexidades estruturais podem ser elucidadas por 2D HSQC, inclusive aquelas embutidas no complexo lignina-carboidrato (GIUMMARELLA *et al.*, 2019). A 2D HSQC tem reconhecimento pelo seu potencial na resolução de sinais em deslocamentos químicos muito próximos, impossíveis de serem separados por RMN unidimensional. Vale ainda ressaltar que a 2D HSQC é uma técnica não-destrutiva e requer um preparo de amostra muito simples, em que basta a solubilização da amostra em solvente apropriado. Constant *et al.* (2016) utilizaram 2D HSQC para comparar diferentes ligninas técnicas e não detectaram a presença de algumas ligações inerentes a esses materiais, sugerindo a formação de carbonos terciários e quaternários resultantes do isolamento empregado. Del Río *et al.* (2012) determinaram as principais subestruturas da lignina extraída da palha de trigo e quantificaram cerca de 10% de acilação em suas cadeias laterais.

A RMN de fósforo (^{31}P NMR) auxilia na identificação e quantificação de hidroxilas fenólicas, alifáticas e carboxílicas mediante a derivatização com 2-cloro-

4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxofosfolano (TMDP) (PU; CAO; RAGAUSKAS, 2011). O TMDP reage muito prontamente com os grupos hidroxilas das ligninas por um mecanismo S_N2 que é seguido por uma reação ácido-base com piridina, convertendo as hidroxilas em derivados fosfitilados que são posteriormente quantificados com auxílio de um padrão interno, o *endo*-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida (NHND)(BALAKSHIN; CAPANEMA, 2015) (FIGURA 7).

FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE FOSFITILAÇÃO DE HIDROXILAS EM LIGNINAS USANDO O TMDP



FONTE: Adaptado de Pu; Cao; Ragauskas (2011)

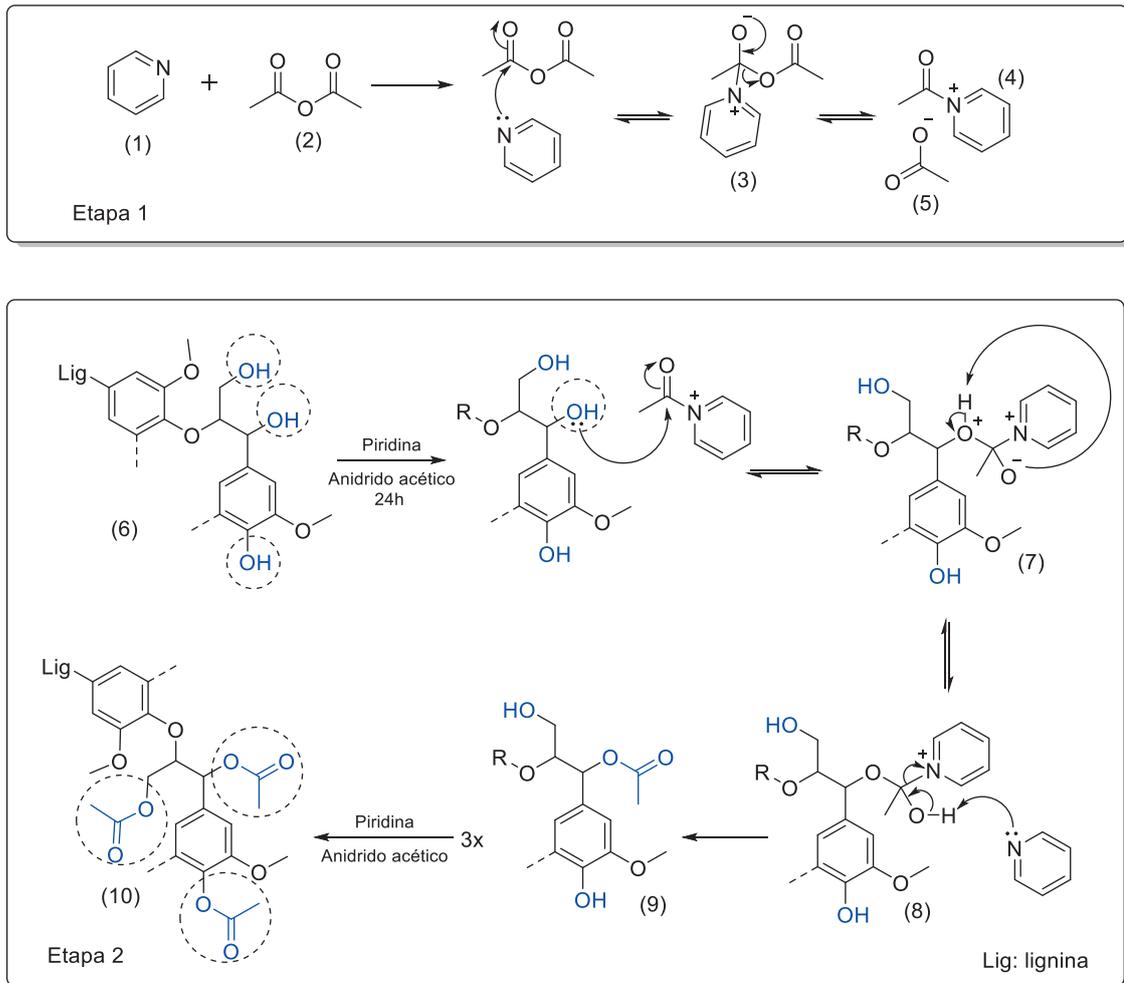
Essa reação é muito favorecida pelo fósforo ser muito eletrofílico no sistema ao qual está ligado e o cloro, um elemento volumoso, atuar como um bom grupo de saída. A elevada abundância isotópica do fósforo resulta em maior rapidez na coleta dos espectros, e pela janela espectral da ^{31}P NMR ser muito maior que a da ^1H NMR, os sinais dos derivados fosfitilados podem ser completamente resolvidos. Assim, a ^{31}P NMR é a ferramenta principal e mais difundida para a quantificação de hidroxilas em amostras de lignina (MENG *et al.*, 2019; PU; CAO; RAGAUSKAS, 2011). Muitos estudos se servem dessa técnica para caracterizar os tipos de hidroxilas nas ligninas como forma de expressar quantitativamente a sua reatividade e buscar estratégias para a inserção de ligninas em matrizes sintéticas como resinas fenol-formaldeído e retardantes de chama, dentre outros (GAO *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2015).

2.7.4 Acetilação de ligninas

A reação das hidroxilas da lignina com anidrido acético e piridina é uma das vias mais clássicas de derivatização de seus grupos OH (FIGURA 8). Uma vantagem

dessa funcionalização é a garantia da solubilização completa da lignina em solventes como o THF, comumente utilizado como fase móvel em análises por HPSEC (LIN; DENCE, 1992; ZINOVYEV *et al.*, 2018).

FIGURA 8 – ETAPAS DA ACETILAÇÃO DE HIDROXILAS ALIFÁTICAS E FENÓLICAS COM ANIDRIDO ACÉTICO E PIRIDINA NUMA ESTRUTURA REPRESENTATIVA DE LIGNINA



FONTE: A autora (2021).

Na etapa 1 da FIGURA 8, a piridina (1) reage com anidrido acético (2) por substituição nucleofílica, formando um intermediário (3) cuja eletrofilicidade no carbono carbonílico é superior à desse mesmo carbono na forma de anidrido. Esse intermediário é mais suscetível ao ataque nucleofílico pelas hidroxilas alifáticas e fenólicas da lignina (Etapa 2), formando um intermediário tetraédrico que passa rapidamente por um fenômeno de prototropismo (7), seguido de desprotonação pela piridina (8). Essa etapa gera um intermediário tetraédrico contendo um grupo volumoso cuja saída da estrutura leva ao reestabelecimento da carbonila, resultando

na introdução de um grupo acetila (9) na estrutura, em processo se repete sucessivamente até a completa acetilação da lignina (10). Ao final, com os grupos hidroxilas da lignina protegidos, a lignina passa a ser mais solúvel em solventes como acetona, clorofórmio e tetraidrofurano (THF).

A reação inversa, a hidrólise dos acetatos, é classicamente empregada para determinar de forma indireta o teor de hidroxilas, mediante a titulação do ácido acético produzido na hidrólise.

2.7.5 Solubilidade

A solubilidade é uma propriedade que tem influência direta sobre os processos de caracterização e conversão de ligninas. De modo geral, a solubilidade está diretamente relacionada com a estrutura molecular da substância em questão, especialmente em relação à polaridade de suas ligações (momento de dipolo) (MARTINS; LOPES; DE ANDRADE, 2013). Além da influência da temperatura, a solubilidade de um material em determinados solventes depende da presença e orientação dos grupos funcionais na estrutura e da sua massa molar.

Na lignina, a heterogeneidade estrutural define o conjunto de fatores que rege a sua solubilidade. A presença de heteroátomos na estrutura, em especial o oxigênio, promove regiões de polarização na molécula e facilita a interação de grupos funcionais oxigenados com solventes capazes de estabelecer ligações de hidrogênio. Em um estudo de fracionamento de ligninas LignoBoost™ empregando acetato de etila, etanol, metanol e acetona, Tagami *et al.* (2019) demonstraram que a solubilidade da lignina depende de sua massa molar e do solvente empregado. As ligninas de coníferas com massa molar de 6650 g mol^{-1} se dissolveram mais efetivamente em acetona, enquanto frações com massa molar intermediária ($\sim 3000 \text{ g mol}^{-1}$) solubilizaram melhor em metanol e as de $\sim 2000 \text{ g mol}^{-1}$, em etanol. O mesmo comportamento foi observado para a lignina de folhosas para os solventes testados. Sameni, Krigstin e Sain (2017) avaliaram a solubilidade de ligninas originárias dos processos kraft e de produção de bioetanol nas suas formas acetiladas e não acetiladas em éter dietílico, clorofórmio, acetona, acetato de etila, diclorometano, dioxano, dimetilsulfóxido, etanol, metanol, piridina e tetraidrofurano. A solubilidade nesses solventes diminuiu com o aumento da massa molar, e foi observada uma melhor solubilização para ligninas acetiladas. Portanto, a solubilidade de ligninas

envolve grande complexidade, e é uma propriedade do sistema, governada por interações eficientes e favoráveis entre o solvente e os grupos funcionais presentes na amostra.

2.7.6 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC

A cromatografia a líquido de alta eficiência por exclusão de tamanho (do inglês *High Performance Size Exclusion Chromatography* – HPSEC) é um tipo especial de cromatografia capaz de separar moléculas com base no seu raio hidrodinâmico. Nessa técnica, a amostra deve ser solúvel na fase móvel, que transporta as moléculas através de uma fase estacionária, constituída de um polímero tridimensional e poroso contendo poros de diferentes tamanhos. Moléculas maiores percolam os poros de maior volume hidrodinâmico da fase estacionária e são detectadas primeiro. Moléculas muito grandes podem até ser excluídas da matriz, caracterizando o seu volume de exclusão. Em contraste, moléculas menores têm acesso aos poros de menor volume hidrodinâmico e são detectadas por último, e moléculas muito pequenas podem se comportar como a própria fase móvel e assim caracterizar o volume de inclusão da coluna (GORBUNOV; SOLOVYOVA; PASECHNIK, 1988).

A HPSEC é usada extensivamente na determinação da distribuição da massa molar de ligninas (M_w) e de seu grau de dispersidade ou \bar{D} (M_w/M_n) (LANGE; RULLI; CRESTINI, 2016; ZINOVYEV *et al.*, 2018). No caso de ligninas, o sistema de detecção pode ser baseado em índice de refração, espectrofotometria no ultravioleta ou em técnicas de espalhamento de luz. Assim, componentes da amostra são registrados ao longo do tempo. Enquanto as técnicas de espalhamento de luz fornecem o valor absoluto da massa molar, os demais sistemas de detecção provêm informações massas molares relativas ou aparentes, determinadas em relação a um conjunto de padrões monodispersos de poliestireno (PS) ou poliestireno sulfonado (PSS), ideal para a determinação de massa molar de lignossulfonatos (LIN; DENCE, 1992). Portanto, dá-se o nome de massa molar aparente ao valor derivado da calibração da análise com curvas de calibração construídas com soluções padrão de poliestireno, cujo perfil bimodal permite a determinação dos volumes de exclusão e de inclusão em seus respectivos pontos de inflexão.

Zinovyev *et al.* (2018) propuseram um sistema que é considerado atualmente o de maior acurácia na determinação da massa molar absoluta da lignina. Tal

abordagem é baseada na detecção por espalhamento de luz multi-ângulo com laser de infravermelho, reconhecido por remover o sinal da fluorescência da lignina que é responsável por superestimar a sua massa molar. Além disso, o sistema emprega como fase móvel um solvente de alta capacidade de solubilização da lignina, o dimetilsulfóxido (DMSO). Com isso, evita-se a necessidade de derivatização, que é considerada uma importante fonte de erro em análises por HPSEC. Todavia, configurações mais simples podem ser capazes de oferecer subsídios mínimos para a compreensão das características associadas à distribuição de massas molares, fornecendo informações de grande importância para o aproveitamento da lignina na produção de hidrogéis (SATHAWONG; SRIDACH; TECHATO, 2018), biocompósitos (SCHORR; DIOUF; STEVANOVIC, 2014) e biocombustíveis (KUMAR *et al.*, 2020; WEI *et al.*, 2019).

2.8 CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DE LIGNINAS

Processos térmicos de conversão são definidos por um amplo conjunto de tecnologias que empregam calor na transformação de biomassas incluindo a lignina (AZADI *et al.*, 2013). Dentre esses processos, destacam-se a combustão, a torrefação, a gaseificação, a liquefação e a pirólise em suas variadas formas (KUMAR *et al.*, 2020). Os produtos gerados se diferem em seus estados físicos, rendimento, composição e propriedades que dependem inteiramente das características da lignina, do tipo de conversão térmica empregado, da presença de catalisadores e do desenho do reator (KAWAMOTO, 2017).

Em linhas gerais, a combustão é a incineração de um material para a obtenção de calor. Por sua vez, a torrefação pode ser mais bem caracterizada como um tratamento térmico do que como um processo de conversão propriamente dito, pois busca concentrar o potencial calorífico do material reduzindo a sua massa mediante a eliminação de água, garantindo assim uma maior eficiência no transporte. Na gaseificação, o material passa por uma combustão controlada, geralmente com o auxílio de catalisadores, que convertem a biomassa majoritariamente em uma mistura de gases cuja composição é rica em hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) (MARTÍN; SÁNCHEZ, 2010; SIKARWAR *et al.*, 2016). Após uma etapa de purificação, esta corrente gasosa dá origem ao gás de síntese ou *syngas* (do inglês *synthesis gas*), que pode ser aproveitado para fins

energéticos ou destinado à síntese de produtos de interesse comercial por reações de Fischer-Tropsch (SIKARWAR *et al.*, 2016). A liquefação térmica é um método que garante a conversão da biomassa em um líquido em elevado rendimento, e é feita geralmente em meio a solventes e catalisadores para facilitar os fenômenos de transferência de massa e de calor. Finalmente, por meio da pirólise, a lignina é termicamente degradada em atmosfera inerte, transformando-se rapidamente em um líquido denominado bio-óleo, uma fração sólida (biocarvão) e uma mistura de gases, de composição semelhante aos gases produzidos na gaseificação, que não se condensam nas condições operacionais do processo (BRIDGWATER, 2012; WANG *et al.*, 2018). Os líquidos condensáveis são complexos e frequentemente heterogêneos. Na pirólise de ligninas de espécie conífera isoladas pelo processo Lignoboost™, por exemplo, foi coletado um líquido bifásico composto de uma fase leve e outra pesada (KOSA *et al.*, 2011).

Estratégias de pirólise têm sido estudadas variando o tipo de lignina, a presença e/ou ausência de catalisadores, as temperaturas de operação e o emprego de diferentes tipos de reatores (KAWAMOTO, 2017). Além disso, é possível categorizar os tipos de pirólise em analítica, convencional, a vácuo e assistida por micro-ondas, dentre outras, dependendo da escala e do propósito do estudo. As principais características da pirólise assistida por micro-ondas estão detalhadas nas próximas seções.

A pirólise se classifica como lenta, rápida ou instantânea, dependendo das temperaturas, tempos de residência e taxas de aquecimento empregados. Na pirólise lenta geralmente se empregam baixas temperaturas (~300 °C) e taxas de aquecimento baixas (0,1-1 °C s⁻¹), que promovem altos tempos de residência (~550 s), ou seja, elevados tempos de permanência do material dentro do reator ou do sistema de conversão térmica (SCHWAIGER *et al.*, 2012). Como consequência, o produto majoritário de uma pirólise lenta é o carvão. Na pirólise rápida, as temperaturas são moderadas (400 a 700 °C), o tempo de residência é baixo (0,5-10 s) e as taxas de aquecimento variam de 10 a 200 °C s⁻¹, favorecendo a formação de bio-óleo (BRIDGWATER, 2003). Já na pirólise instantânea, o tempo de residência é inferior a 0,5 s, a taxa de aquecimento atinge cerca de 1000 °C s⁻¹ e a temperatura empregada pode chegar a 1000 °C, produzindo principalmente líquidos (MOTASEMI; AFZAL, 2013).

A pirólise assistida por micro-ondas se classifica como intermediária, no entanto, é possível realizar pirólise rápida por essa tecnologia, desde que o absorvedor de micro-ondas (ou catalisador) seja inicialmente carregado na câmara do reator e aquecido até temperatura necessária. A biomassa é então despejada na câmara do reator, onde se aquece instantaneamente (BORGES *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2020).

2.8.1 Micro-ondas e a sua aplicação em química de recursos renováveis

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes de alta frequência ($10^9 - 10^{11}$ kHz) e de comprimento entre $3 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-1}$ m, capazes de interagir com a matéria promovendo rotações moleculares que dissipam energia térmica (LI *et al.*, 2016).

A energia proveniente das micro-ondas tornou-se popular nos laboratórios de ciências compondo equipamentos como reatores e fornos, ferramentas analíticas indispensáveis para a secagem, extração, síntese, digestão e combustão de amostras. A principal utilidade das micro-ondas é a geração de energia que se converte rapidamente em calor. Tal tipo de energia é vista como vantajosa por promover um aquecimento localizado, que por sua vez permite o emprego de maiores taxas de aquecimento e menores tempos de processamento (YUNPU *et al.*, 2016). Além disso, o aquecimento provocado pelas micro-ondas é seletivo e tem baixas perdas de calor, implicando em uma economia energética por não haver a necessidade de aquecer o ambiente ou as paredes dos reatores onde as amostras estão contidas (MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

2.8.2 Mecanismo de aquecimento por micro-ondas

Para entender o mecanismo de aquecimento por micro-ondas, vale a pena revisar algumas características do processo de aquecimento convencional. Sistema convencionais de aquecimento são feitos por meio de uma fonte de calor externa, como um banho de óleo ou manta de aquecimento, que geram energia térmica e a transferem da superfície para o centro do material por condução e convecção (YUNPU *et al.*, 2016). Esse é um processo geralmente lento, que depende da condutividade térmica do material e da eficiência das trocas de calor (MOTASEMI; AFZAL, 2013). Já

no aquecimento por micro-ondas há a conversão de energia eletromagnética em energia térmica sem o contato direto entre a fonte geradora de energia e a amostra (SINGH, 2014). Ou seja, diferentemente do aquecimento convencional, a tecnologia de aquecimento por micro-ondas se baseia na propagação de calor do interior para o exterior do material. Detalhes adicionais da comparação entre essas duas formas de aquecimento encontram-se amplamente descritos na literatura (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; LI *et al.*, 2016).

Cabe observar que o aquecimento por micro-ondas depende da interação efetiva do material com esta forma de energia, uma vez que alguns materiais podem transmiti-las ou refleti-las sem produzir calor. Materiais transparentes às micro-ondas, como o quartzo e o teflon, podem transmitir as micro-ondas sem sofrer qualquer efeito resultante de sua interação com a energia radiante. Materiais refletivos, por sua vez, não são penetrados pelas micro-ondas, mas refletem-nas em todas as direções (*e.g.*, superfícies metálicas). A absorção, portanto, é definida pela retenção momentânea, parcial ou integral, da energia contida nas micro-ondas que incidem sobre o material (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

A absorção de energia eletromagnética e o transporte da energia gerada na forma de calor são apenas alguns dos processos físicos envolvidos no tratamento de materiais por micro-ondas. As particularidades da interação de um material com a radiação de micro-ondas revelam suas propriedades dielétricas, como a permissividade complexa, a constante dielétrica, o fator de perda e a tangente de perda (LIU *et al.*, 2013). A permissividade complexa de um material é um dos parâmetros dielétricos amplamente estudados e é definida como a capacidade de um material de acoplar com energia elétrica de campos de micro-ondas. A constante dielétrica (ϵ') reflete a capacidade do material de armazenar energia eletromagnética dentro de sua estrutura, e o fator de perda (ϵ'') caracteriza a capacidade do material de converter a energia eletromagnética armazenada em energia térmica. A tangente de perda ($\tan \delta$), por sua vez, demonstra o quão bem um material converte a energia armazenada em calor, e também é conhecido por fator de dissipação (AGARWAL; RANA; PARK, 2018; MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

Os materiais absorptivos são classificados de acordo com a tangente de perda dielétrica, sendo bons absorvedores os que apresentam uma elevada tangente de perda ($> 0,5$), médios, com uma tangente de perda entre 0,1 e 0,5 e absorvedores

pobres são os materiais que apresentam uma tangente de perda menor que 0,1 (HUANG; CHIUEH; LO, 2016; LIU *et al.*, 2013).

O aquecimento dielétrico depende de efeitos de polarização interfacial e dipolar e da condução iônica. A interação de moléculas polares, como a água, com o campo eletromagnético estimula a rotação molecular no momento em que os dipolos (permanentes ou induzidos) tentam se alinhar a uma mesma frequência (SINGH, 2014). Essa rotação produz fricção e colisão molecular, que são responsáveis pela produção e dissipação do calor (LI *et al.*, 2016).

O calor também pode ser gerado pela movimentação das cargas elétricas presentes nos íons de materiais dipolares quando estes interagem com as micro-ondas. O calor resulta da resistência ao movimento apresentada pelo fluxo de íons em solução. A concentração de cada íon, seu tamanho, carga, condutividade, temperatura e sua mobilidade na solução influenciam o aquecimento (MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

A uma frequência de 2,45 GHz, o alinhamento das moléculas dipolares e seu retorno ao estado desordenado ocorrerá $4,9 \cdot 10^9$ vezes por segundo, gerando um rápido aquecimento da amostra (GREGORY; CLARKE, 2006; MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014). Vale ressaltar que as propriedades ϵ' e ϵ'' variam conforme a frequência do micro-ondas e a temperatura do meio; portanto, a $\tan \delta$ também é dependente desses fatores (SINGH, 2014). Um decréscimo da $\tan \delta$ da água de 0,3 para 0,05 foi observado com o aumento da temperatura de 0 para 100 °C. Além disso, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência, de modo que maiores fatores de dissipação ($\tan \delta$) devem ser esperados em frequências mais altas (MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014). Os fornos de micro-ondas domésticos e de aplicações laboratoriais normalmente operam em 2,45 GHz, a fim de permitir uma penetração mais profunda da radiação (LIU *et al.*, 2013; MOTASEMI; AFZAL, 2013). Quanto maior o fator de dissipação de uma amostra ($\tan \delta$), menor será a profundidade de penetração de micro-ondas. Portanto, a profundidade de penetração das micro-ondas varia com o material e a com a temperatura do meio (LI *et al.*, 2016).

2.8.3 Absorvedores de micro-ondas

Susceptores ou absorvedores de micro-ondas são materiais que potencializam o aquecimento devido à elevada eficiência de absorção de micro-ondas e sua

conversão em calor (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; LI *et al.*, 2016). A principal razão pela qual estes susceptores são comumente empregados na pirólise por micro-ondas é que as ligninas (e biomassas em geral) absorvem ineficientemente esse tipo de energia radiante (FAN *et al.*, 2019). O conteúdo de água e de compostos inorgânicos eventualmente presentes na biomassa podem melhorar a absorção de micro-ondas. Mas, mesmo assim, atingir temperaturas elevadas e altas taxas de aquecimento é muito difícil sem que haja a adição de absorvedores (LI *et al.*, 2016).

Diversos materiais atuam como agentes auxiliares no aquecimento envolvendo a tecnologia de micro-ondas e alguns deles podem atuar simultaneamente como catalisadores de reação. Ferro e alumínio elementares, óxidos (CuO, CaO, MgO, NiO, Fe₃O₄), hidróxidos (NaOH, KOH), e sais (Na₂CO₃, K₂CO₃, K₃PO₄, CaCO₃, FeCl₃, ZnCl₂) são absorvedores de micro-ondas que podem influenciar no rendimento e na qualidade dos produtos de pirólise, exercendo, portanto, atividade catalítica sobre o processo de conversão. Em contraste, os absorvedores à base de carbono (carbonáceos) como carvão ativado e carbeto de silício (SiC) auxiliam no aquecimento sem interferir nas reações que determinam a composição dos produtos de pirólise (LI *et al.*, 2016; TARVES *et al.*, 2017a).

Os absorvedores de micro-ondas à base de carbono são eventualmente denominados catalisadores térmicos e são amplamente usados em pirólise de lignina (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; TARVES *et al.*, 2017b). Fan *et al.* (2017a) usaram cerca de 500 g de partículas de SiC no fundo de um reator na forma de um leito cuja função era a de absorver micro-ondas para atingir as temperaturas de pirólise pré-estabelecidas, que foram de 450, 500, 550 e 600 °C. Nesse sistema, foi realizada a co-pirólise rápida de lignina alcalina com polietileno a uma taxa de aquecimento de cerca de 40 a 50 °C min⁻¹.

Fan *et al.* (2019) demonstraram que os susceptores SiC, biocarvão e carvão ativado geram curvas de temperatura diferentes ao serem irradiadas sob as mesmas condições, interferindo no perfil de aquecimento, na distribuição e na qualidade dos produtos de pirólise. Os autores também demonstraram que a massa de absorvedor afeta a taxa de aquecimento por micro-ondas. Por exemplo, 500 g de SiC produziram uma menor densidade de energia do que 200 g desse mesmo material, quando irradiados sob a mesma condição de potência. Isto porque o aquecimento por micro-ondas é volumétrico, transferindo o calor do interior para o exterior da amostra; logo,

uma maior massa tende a levar mais tempo para ser aquecida, produzindo conseqüente uma menor taxa de aquecimento.

Zhao *et al.* (2022) prepararam um susceptor para absorção de micro-ondas a partir da mistura de quantidades equivalentes de carvão, lignina e hidróxido de potássio. Após a “homogeneização” da mistura com água destilada e secagem em estufa, o sólido resultante foi aquecido a 400, 600 e 800 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio por 60 min, para depois ser resfriado naturalmente até a temperatura ambiente e lavado com água destilada. A etapa de caracterização mostrou que o carvão, isoladamente, tinha uma tangente de perda dielétrica muito pequena. Em contraste, os valores de perda dielétrica para o absorvedor derivado de carvão e lignina foram muito maiores, indicando que a mistura dissipa melhor a energia eletromagnética e, conseqüentemente, apresenta um maior potencial de aquecimento. Esse estudo demonstrou que absorvedores de micro-ondas podem ser preparados a partir de materiais renováveis, destacando a versatilidade da lignina para aplicações nesse campo.

2.8.4 Zeólitas naturais e a clinoptilolita

As zeólitas são minerais microporosos formados por uma rede intrincada de alumino-silicatos como os óxidos de alumínio (AlO₄) e silício (SiO₄), distribuídos naturalmente entre mais de 80 tipos (BAHRANI *et al.*, 2021), entre os quais se destacam a clinoptilolita, a chabasita e a filipsita, dentre outros¹³. A clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante, formada por cinzas vulcânicas há milhões de anos (MASTINU *et al.*, 2019). Diferentemente de minerais como a mordenita, que se dispõe em forma de agulhas, ou a esmectita, que se organiza de forma hexagonal como uma colmeia, a clinoptilolita se caracteriza por sua morfologia tubular. Sua organização é formada por canais de oito e dez membros dispostos tetraedricamente, formando uma estrutura reticular aberta e de fácil acesso (GÜNGÖR; ÖZEN, 2021). Cada arranjo tetraédrico contém quatro átomos de oxigênio ao redor dos cátions alumínio e silício, sendo que cada oxigênio se conecta ao silício e ao alumínio formando uma estrutura tridimensional (BAHRANI *et al.*, 2021). As cavidades resultantes são espaços nos

¹³ <https://www.lenntech.pl/zeolites-structure-types.htm>. Acesso em 27 de junho de 2022.

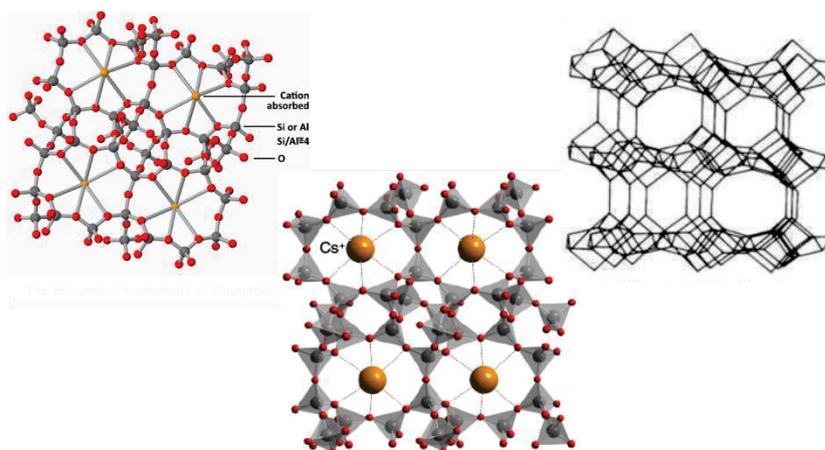
quais a água, moléculas polares e íons são capturados, deslocando íons trocáveis como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , originalmente aprisionados dentro desses canais. Além da sua habilidade de troca iônica, a clinoptilolita apresenta ótima capacidade de adsorção e elevada estabilidade térmica, mantendo-se estável até aproximadamente 700 °C.

Jazidas de clinoptilolita são abundantes no leste europeu. Uma clinoptilolita proveniente da Ucrânia foi caracterizada e apresentou a fórmula geral $\text{K}_{2,3}\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{2,1}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe(III)}_{0,9}\text{Fe(II)}_{0,2}\text{Ti}_{0,2} \times \text{Si}_{31,4}\text{Al}_{6,5}\text{O}_{44} \times 21,8\text{H}_2\text{O}$, com uma composição percentual aproximada de 67,29% de SiO_2 , 0,26% de TiO_2 , 12,32% de Al_2O_3 , 1,26% de Fe_2O_3 , 0,25% de FeO , 0,29% de MgO , 3,01% de CaO , 0,66% de Na_2O , 2,76% de K_2O e 10,9% de H_2O (KORKUNA *et al.*, 2006). Comparativamente, uma amostra de clinoptilolita extraída da região do Aftar no Irã mostrou uma composição de 68,17% de SiO_2 , 0,19% de TiO_2 , 11,05% de Al_2O_3 , 0,53% de Fe_2O_3 , 0,25% de SrO , 0,62% de MgO , 3,93% de CaO , 0,64% de Na_2O , 1,11% de K_2O e 0,06% de ZrO_2 (MANSOURI *et al.*, 2013). Portanto, apesar da predominância de SiO_2 e Al_2O_3 , que corresponderam a cerca de 80% (m/m) da composição de ambas as amostras, a região geográfica de onde clinoptilolitas são originárias interfere na abundância e na composição de seus óxidos minoritários.

As zeólitas são susceptíveis a modificações com ácidos como HCl , HNO_3 e H_2SO_4 , que convertem a sua estrutura natural para a forma ácida, alterando as suas propriedades físico-químicas e atividade catalítica. Por outro lado, metais como o paládio têm sido incorporados às zeólitas para aumentar o seu potencial catalítico (KORKUNA *et al.*, 2006).

No geral, a aplicação da clinoptilolita não se restringe apenas à catalise, haja vista algumas propriedades documentadas em relevantes aplicações biomédicas em humanos e animais, como capacidade de troca iônica, atuação como peneira molecular, adsorção seletiva de água, remoção de íons amônio e toxinas urêmicas, aplicação em biossensores e em sistemas “*drug delivery*” (PAVELIĆ *et al.*, 2018). Devido a tais propriedades, a clinoptilolita apresenta efeitos destoxicantes, anti-inflamatórios e antioxidantes, atuando como adjuvante antitumoral e auxiliador de melhora da microbiota intestinal (MASTINU *et al.*, 2019), destacando-a como um mineral multifacetado de aplicações variadas.

FIGURA 9 – ESTRUTURA DA ZEÓLITA NATURAL CLINOPTILOLITA



FONTE: Adaptado de Mastinu *et al.* (2019)

A clinoptilolita tem sido empregada como susceptor em pirólise assistida por micro-ondas por ser um excelente absorvedor de energia eletromagnética. Mohamed *et al.* (2016) demonstraram que a clinoptilolita atuou em sinergia com o fosfato de potássio, produzindo um aumento na taxa de aquecimento que melhorou a qualidade do bio-óleo e do biocarvão obtidos em um estudo de pirólise. À clinoptilolita foi atribuído um bom desempenho catalítico associado à presença de poros grandes (7,6 Å), que permitem a permeação de moléculas como hidrocarbonetos e o seu craqueamento em olefinas, resultando em um aumento de rendimento do bio-óleo. Em um estudo posterior, os autores demonstraram que a clinoptilolita e a bentonita auxiliaram a transferência de calor, reduzindo a energia de ativação necessária à conversão térmica de uma gramínea norte-americana, o *switchgrass* (*Panicum virgatum*). A clinoptilolita usada no estudo favoreceu a produção de um bio-óleo rico em compostos fenólicos, particularmente fenóis alquilados, com um rendimento 49% maior comparado a experimentos realizados na ausência deste mineral. Os autores postularam que a clinoptilolita é um material eficaz para a pirólise de lignina ou de biomassa com alto teor de lignina (MOHAMED *et al.*, 2019).

2.8.5 Despolimerização de lignina assistida por micro-ondas (PAM)

As tecnologias de conversão de lignina assistidas por micro-ondas se dividem em duas rotas principais: a pirólise (PAM, do inglês “*Microwave-assisted pyrolysis – MAP*”) e a solvólise ou liquefação. Pela PAM, a lignina é aquecida a elevadas temperaturas (>350 °C) em ambiente livre de oxigênio, geralmente na presença de

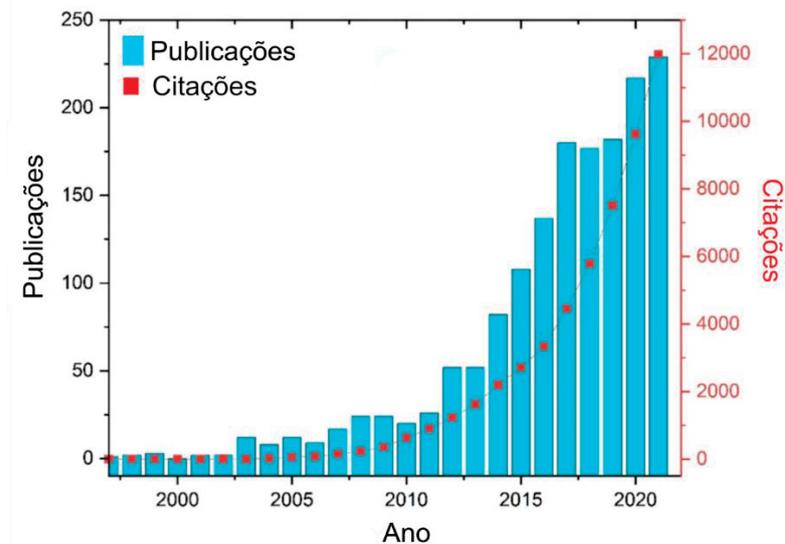
um absorvedor de micro-ondas e na presença ou não de outro tipo de catalisador. Alternativamente, a solvólise envolve temperaturas mais brandas (entre 100 e 350 °C), podendo ou não ser conduzida na presença de catalisadores (YUNPU *et al.*, 2016).

A conversão por micro-ondas de uma lignina alcalina em metanol e ácido fórmico (400 W, 160 °C, 30 min, lignina:ácido fórmico 4:1 m/m) produziu 72% de bio-óleo contendo 6,7% (m/m) de monômeros de lignina e principalmente oligômeros (dímeros e trímeros) (SHAO *et al.*, 2018). Em um estudo análogo, Cederholm *et al.* (2020) obteve 63% e 64% (m/m) de oligômeros de lignina após 40 min de irradiação de uma lignina LignoBoost™ de coníferas em metanol e etanol, respectivamente, por micro-ondas (800 W, 160 °C, 20 min em isoterma, sem catalisador). Liu *et al.* (2021) despolimerizaram a serragem de uma conífera contendo 23,3% (m/m) de lignina de Klason (lignina insolúvel em ácido), usando co-solventes (metanol, etanol, isopropanol) e catalisadores comerciais (Pd/C, Pt/C, Ru/C), em um micro-ondas (1800 W, 190 °C, 3 h). O processo foi capaz de deslignificar 43,8% (m/m) da amostra e rendeu 65% (m/m) de monômeros fenólicos, além de oligômeros de lignina na faixa de 536 a 912 g mol⁻¹. O uso de solventes no processamento térmico por micro-ondas pode ser vantajoso para obter elevados rendimentos de fase líquida, entretanto, por se tratar de uma despolimerização em condições brandas, o bio-óleo resultante é majoritariamente oligomérico, e isso pode dificultar a sua aplicação. Rendimentos mais promissores de lignina monomérica são obtidos por PAM.

A PAM é uma tecnologia de conversão termoquímica que vem ganhando destaque nos últimos anos por superar a pirólise convencional em termos de eficiência energética (seção 2.8.1). Este pode ser o principal motivo para o crescente interesse por essa tecnologia, que está registrado pelo aumento do número de trabalhos nesta área (FIGURA 10).

A PAM tem sido empregada no processamento de uma vasta gama de materiais, que incluem resíduos de frutas (SYAZARUDIN; AMEENAH, 2022), carvão (ABDELSAYED *et al.*, 2018), macroalgas (GAUTAM *et al.*, 2019), polietileno (FAN *et al.*, 2017), biomassas lignocelulósicas em geral (PARVEZ *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020), como madeira (BU *et al.*, 2015) e vários tipos de ligninas (ARAPOVA *et al.*, 2019; FAN *et al.*, 2018; FARAG; CHAOUKI, 2014; FU *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2021).

FIGURA 10 – HISTÓRICO DO CRESCIMENTO DAS PUBLICAÇÕES ENVOLVENDO A TECNOLOGIA DE PIRÓLISE DE BIOMASSA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS



FONTE: Adaptado de Ren *et al.* (2022).

Em PAM, apenas alguns minutos são necessários para que o material seja aquecido até a temperatura de reação. Portanto, esses processos se enquadram na categoria de pirólise intermediária. De fato, aumentar a taxa de aquecimento e, conseqüentemente, reduzir o tempo de reação, é uma das questões mais desafiadoras na PAM, especialmente para a obtenção de altos rendimentos e alta qualidade do bio-óleo (BORGES *et al.*, 2014).

Farag e Chaouki (2014) pirolisaram lignina kraft por PAM em diferentes temperaturas e obtiveram as fases aquosa, oleosa, gás não condensável e carvão com rendimentos de 17-21%, 15-20%, 21-27% e 32-40%, respectivamente. A concentração de guaiacóis na fase oleosa foi de 135-184 mg g⁻¹, enquanto fenóis e catecóis foram de 74-108 mg g⁻¹ e 31-50 mg g⁻¹, respectivamente.

A pirólise de uma lignina comercial (Tokyo Chemical Industry Co., Tóquio, Japão) em reator de micro-ondas (700 W) a 350, 450, 550 °C foi catalisada por Co/ZSM-5 e produziu rendimentos mássicos entre 18 a 24% de bio-óleo, 42 a 54% de biocarvão e 26 a 39% de gases (XIE *et al.*, 2018).

Bu *et al.* (2014) investigaram a pirólise catalítica de lignina alcalina em micro-ondas (700 W, 8 min, 350, 450 e 550 °C) para produção de fenóis usando carvão ativado (CA) como absorvedor. Um delineamento experimental avaliou os efeitos da temperatura de reação e da velocidade espacial mássica horária (WHSV) nos rendimentos do produto. O maior rendimento de bio-óleo (41,48%, m/m) foi obtido a

450 °C e 0,88 h⁻¹, mas a quantidade de fenol e fenólicos foi maximizada quando a temperatura de reação e a WHSV foram ajustadas em 550 °C e 2,18 h⁻¹, respectivamente. Portanto, a temperatura mais elevada foi importante para a produção de compostos fenólicos, que de acordo com a análise por GC-MS indicaram a presença de fenóis, guaiacóis, hidrocarbonetos e ésteres dentre os principais produtos da pirólise da lignina.

Compostos fenólicos também foram o alvo do trabalho desenvolvido por Fu *et al.* (2014), que ao pirolisarem uma lignina kraft de coníferas usando 300 g de carvão como catalisador e absorvedor de micro-ondas, obtiveram gases, bio-óleo pesado, bio-óleo leve e carvão nos rendimentos de 21,4, 19,4, 16,7 e 42,5% (m/m), respectivamente. O óleo de pirólise formou duas fases imediatamente após a sua obtenção, e devido à composição rica em compostos fenólicos, a fase mais densa foi utilizada para a extração de fenóis usando solventes de hidrofobicidade comutável.

Nde *et al.* (2021) relataram pela primeira vez a cinética de perda de massa na pirólise assistida por micro-ondas de uma lignina kraft no intervalo de 300 a 700 °C. A pirólise foi realizada monitorando a distribuição do campo elétrico ao longo da amostra em função da potência aplicada para avaliar a eficiência de absorção de energia. Os rendimentos de bio-óleo, gás e carvão sofreram efeitos significativos com a variação da temperatura, e o maior rendimento de bio-óleo (11%, m/m) foi obtido a 500 °C. Nessa temperatura, o carvão e o gás de pirólise renderam em torno de 47 e 41% (m/m), respectivamente.

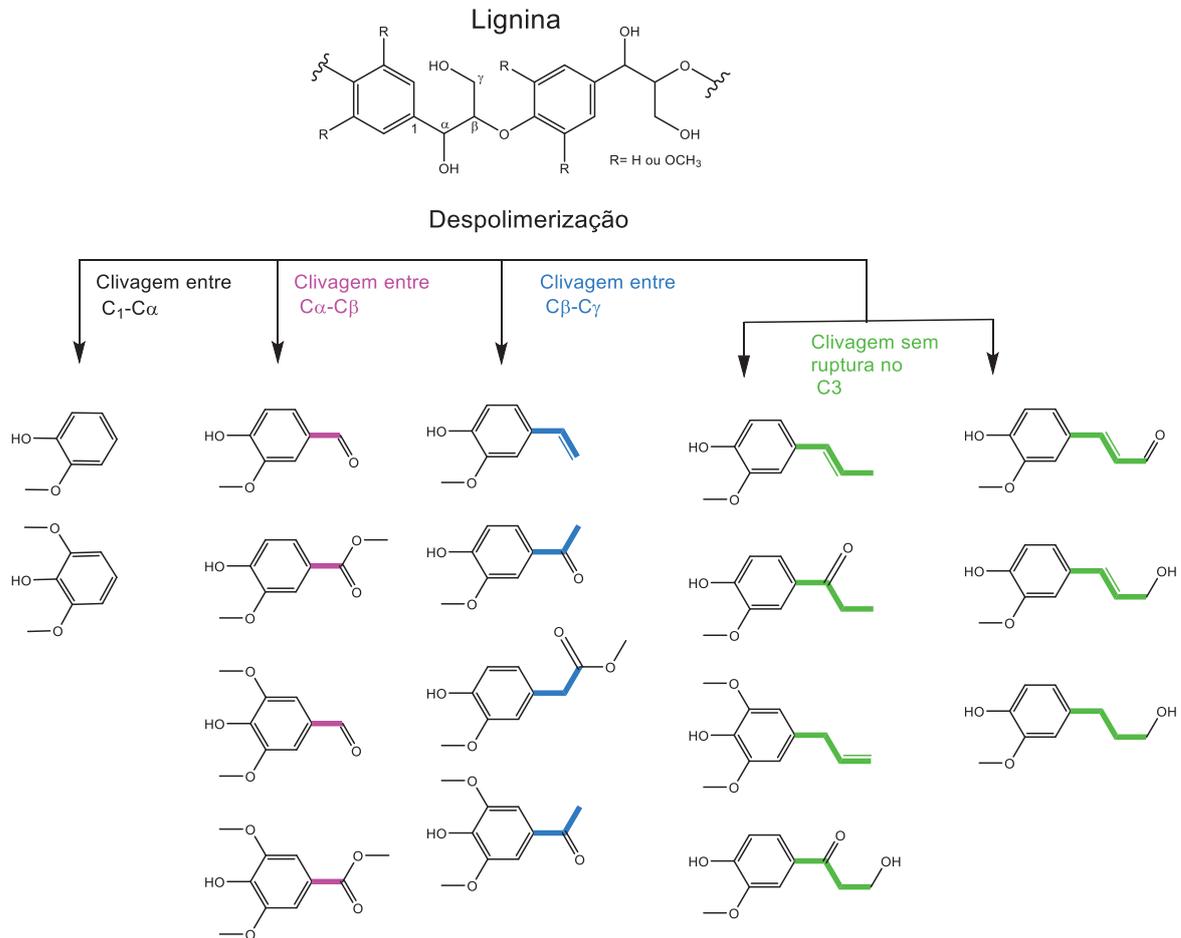
Em suma, a despolimerização assistida por micro-ondas possibilita a obtenção em diferentes rendimentos de uma série de produtos nas fases sólida, líquida e gasosa. O rendimento em bio-óleo é maior usando a solvólise, mas a pirólise é mais apropriada para a obtenção de monômeros de lignina (monolignóis).

2.8.6 Formação dos produtos de pirólise

A pirólise da lignina engloba uma série extremamente complexa de reações, cujos mecanismo e cinética detalhados ainda não são totalmente conhecidos, apesar da quebra das ligações β -O-4' ser frequentemente identificada como a rota mais provável para a fragmentação da lignina do ponto de vista teórico e experimental (GALANO *et al.*, 2017). Embora a ruptura da ligação β -O-4' seja considerada o ponto crucial de despolimerização de lignina, a clivagem das ligações C-C da cadeia lateral

da unidade fenilpropanoide ($C_1-C\alpha$ ou $C\alpha-C\beta$) também é uma via de despolimerização válida para produzir monômeros (FIGURA 11).

FIGURA 11 – RUPTURA DE LIGAÇÕES C-C EVIDENCIADA POR REAÇÕES DE COMPOSTOS MODELO EM MICRO-ONDAS



FONTE: Traduzido de Zhu *et al.* (2017).

A clivagem seletiva dessas ligações pode melhorar a seletividade da produção monômeros aromáticos, resultando em uma mistura de composição relativamente simples. A energia na forma de micro-ondas foi indicada como a responsável pela quebra seletiva de 96,3% das ligações $C\alpha-C\beta$ de uma lignina *organosolv*, usando metanol e sulfato férrico como catalisador. A quebra seletiva deve ter sido uma consequência das altas taxas de aquecimento promovidas pelas micro-ondas, já que a seletividade foi de apenas 34% quando o experimento foi repetido nas mesmas condições usando aquecimento convencional (ZHU *et al.*, 2017).

Para Kawamoto (2017), dois estágios de pirólise descrevem o processo de degradação térmica. O primeiro deles é representado por reações ocorridas entre 200

e 400 °C, onde as ligações α - e β -éter são prontamente clivadas, ao passo que as metoxilas permanecem estáveis. O segundo estágio ocorre acima de 400 °C, com reações de pirólise caracterizadas pela ruptura de ligações mais termicamente estáveis, havendo a mudança no padrão de substituição da unidade aromática. Nessa temperatura (400 – 450 °C), as metoxilas se tornam altamente reativas, produzindo derivados aromáticos tais como guaiacóis e siringóis. O aumento da temperatura (~550 °C) leva à formação de catecóis, pirogalóis e cresóis, pela ruptura das ligações C-C da cadeia lateral da lignina.

Ainda de acordo com Kawamoto (2017), a clivagem pirolítica de algumas das ligações C-O e C-C pode ser atribuída a mecanismos homolíticos e heterolíticos, uma vez que ambos forneceram os mesmos produtos em um estudo de degradação de compostos modelo. Custodis *et al.* (2014) usaram guaiacol e difenil éter como compostos modelo para representar a degradação térmica da lignina. Duas principais rotas de decomposição foram identificadas: primeiro, a fissão homolítica dos radicais, e em segundo, a iniciação radicalar que leva a diferentes radicais que se reorganizam e se recombina. A etapa de reação mais relevante na pirólise da lignina é, portanto, a formação do radical primário, que então inicia outras reações observadas em condições ambientais.

A formação do biocarvão na pirólise está associado com a primeira etapa de pirólise, onde a parte dos radicais provenientes das ligações rompidas se recombina em baixas temperaturas formando ligações mais fortes, favorecendo a formação de compostos de elevada massa molar e diminuindo assim a produção de bio-óleo (YU; WANG; SUN, 2021). Esse fenômeno ocorre tipicamente em pirólise lenta.

Yu, Wang e Sun (2021) concluíram que há interação entre ligninas de alta e baixa massa molar durante o processo de pirólise, resultando em uma grande quantidade de produtos sólidos. A lignina de baixa massa molar pode ser transformada em lignina de alta massa molar por meio de reações de polimerização simultâneas, o que indica a conversão mútua entre esses dois tipos de lignina.

Rendimentos mais elevados de bio-óleo, por sua vez, são favorecidos pelo segundo estágio de pirólise. Nele, os produtos primários de pirólise se envolvem em reações secundárias, descritos experimentalmente como um processo complexo de múltiplas etapas, incluindo a quebra e formação de diferentes ligações que levam a produtos voláteis condensáveis (GALANO *et al.*, 2017). Entretanto, o aumento da temperatura, que compreende o segundo estágio de pirólise, promove o

craqueamento adicional de moléculas até então condensáveis, tornando-as gases não condensáveis (BORGES *et al.*, 2014; FAN *et al.*, 2019).

A água, distribuída majoritariamente na fase leve do que no bio-óleo, resulta de dois processos de desidratação significativamente diferentes: (i) a eliminação da água absorvida e (ii) a eliminação da água produzida pelo craqueamento dos grupos OH alifáticos presentes nas cadeias laterais da lignina. Há evidências de que os processos de desidratação ocorram antes da homólise da ligação β -O-4', uma vez que a energia requerida para a ruptura dessa ligação é muito menor (GALANO *et al.*, 2017).

Os principais detalhes envolvidos na pirólise de ligninas podem ser revisados no trabalho de Agarwal, Rana e Park (2018).

2.8.6.1 O bio-óleo

A fase líquida condensada na pirólise de lignina é formada por uma mistura complexa de compostos fenólicos reativos e instáveis concentrados em um óleo marrom escuro, comumente conhecido por bio-óleo e uma solução límpida de cor amarelo-claro, altamente polar. Essa fase polar contém quantidades substanciais de água (80% em média), resultantes da secagem da amostra pela irradiação com micro-ondas e das reações de desidratação provocadas pela pirólise, e ainda, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis e outros compostos de baixa massa molar (BU *et al.*, 2014). A olho nu, a fase polar forma um sistema bifásico facilmente separável com o bio-óleo, no entanto, há a suspeita da presença de microemulsões compondo um sistema coloidal, especialmente na fração oleosa (bio-óleo). Por vezes, a fase polar é denominada bio-óleo leve, no entanto, trata-se de uma definição não muito bem esclarecida na literatura. Também não há um consenso sobre a definição de bio-óleo, pois alguns autores o consideram como sendo toda a fase condensada na pirólise e o descrevem como um líquido com elevado teor de água. Fu *et al.* (2014) pirolisaram lignina LignoForce™ de coníferas e identificaram a formação imediata de duas fases: uma menos densa contendo 78% de água, denominada bio-óleo leve, e outra mais densa contendo 14% de água, denominada bio-óleo pesado. Gooty *et al.* (2014) pirolisaram lignina kraft de origem não identificada e coletaram, além de bio-óleos, frações aquosas contendo entre 86 e 91% de água (m/m).

A presença de ácidos carboxílicos nos líquidos de pirólise os tornam inadequados para a aplicação direta como combustível de transporte na forma como

coletados (MU *et al.*, 2013). Mesmo com a reconhecida necessidade de melhoramento de suas propriedades combustíveis, há muita expectativa no uso dos produtos despolimerizados da lignina, uma vez que constituem a maior fonte de compostos aromáticos do planeta e seus usos não se limitam apenas à área energética, podendo ser aplicados como antioxidantes e na área de polímeros (SUN *et al.*, 2018).

2.8.6.2 O gás de pirólise

O gás de pirólise é a mistura de substâncias voláteis e não condensáveis nas condições operacionais do processo, liberados durante a pirólise analítica, convencional ou assistida por micro-ondas ou, ainda, em processos de gaseificação que também envolvem um estágio de pirólise. Essa fração corresponde a uma combinação de gases que inclui principalmente monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄) (SIKARWAR *et al.*, 2016). Entretanto, a composição, tal como o rendimento dos gases, depende do material de partida e das condições operacionais empregadas, especialmente quanto à presença de algum tipo de catalisador. O gás de síntese oriundo da gasificação de biomassa tem uma composição aproximada de 30 a 60% de CO, 25 a 30% de H₂, 5 a 15% de CO₂, 0 a 5% CH₄ e traços de H₂O, H₂S, NH₃ e outros (SIKARWAR *et al.*, 2016). Essa mistura de gases tem atraído um enorme interesse, pois mediante etapas de purificação e enriquecimento do seu teor de H₂ e CO, torna-se uma matéria-prima apropriada para a síntese de Fischer-Tropsch. Esta tecnologia pode gerar insumos químicos como metanol e etanol e, ainda, parafinas, olefinas e hidrocarbonetos renováveis na faixa da gasolina e do diesel (SANTOS; ALENCAR, 2020).

2.8.6.3 O bio-carvão

O biocarvão ou “biochar” é o material carbonáceo sólido resultante de processamentos térmicos de biomassa pelas técnicas de pirólise, gaseificação e carbonização, que lhe conferem propriedades físicas e químicas dependentes das condições operacionais. Palhas, cascas, talos, colmos, cavacos, serragem e bagaços de biomassas lignocelulósicas como resíduos agroindustriais e agroflorestais, além de resíduos sólidos urbanos e lodos de esgoto, são matérias-primas potenciais para a produção de biocarvão (BUATES; IMAI, 2020; CUONG NGUYEN *et al.*, 2021; LIU;

CHENG; HE, 2020). Dentre essas, ligninas têm ganhado atenção por produzirem biocarvões de elevada qualidade em termos de morfologia e estrutura de poros (LI *et al.*, 2016). Dependendo da temperatura do processo, o biocarvão preserva os grupos funcionais típicos da biomassa de origem ou ao menos parte deles, como carbonilas e hidroxilas, e se apresenta como um pó preto amorfo de área superficial moderada (50 a 200 m² g⁻¹). Todavia, algumas condições operacionais ou etapas de ativação podem melhorar significativamente a sua estrutura de poros e, ainda, gerar regiões grafiticas, tornando-o um material de elevado interesse tecnológico (ABBACI *et al.*, 2022; HUGGINS *et al.*, 2015). Visando aplicações de alto valor agregado em processos adsorção e catálise, o biocarvão também pode ser funcionalizado para a melhora de suas propriedades (BUATES; IMAI, 2020; IBRAHIM *et al.*, 2021).

Biocarvões obtidos por diferentes processos térmicos têm sido testados como substitutos às cargas de fuligem empregadas na produção de borracha, como condicionantes de solos e como potencializador do crescimento de plantas em áreas agrícolas (JIANG *et al.*, 2020). Além disso, os biocarvões geralmente apresentam excelente estabilidade química, permanecendo por longos períodos no solo, representando, portanto, uma eficiente estratégia de sequestro de carbono da atmosfera. O maior apelo ao uso do biocarvão está ligado à área ambiental, onde o seu poder de adsorção provou-se eficiente para a descontaminação de águas contendo corantes (CUONG NGUYEN *et al.*, 2021), fármacos (TAM *et al.*, 2020), compostos aromáticos policíclicos (JESUS *et al.*, 2019), herbicidas (SBIZZARO *et al.*, 2021), hormônios e também íons danosos à vida aquática, como fosfatos (BUATES; IMAI, 2020; LIU; CHENG; HE, 2020).

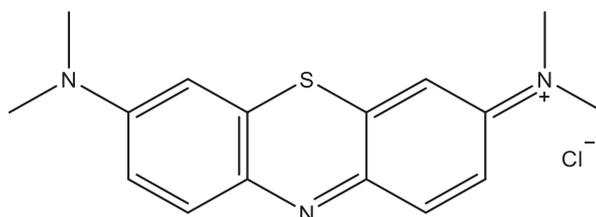
Os biocarvões produzidos por pirólise assistida por micro-ondas apresentam uma estrutura de poros melhor desenvolvida em comparação aos biocarvões obtidos por pirólise convencional, pois foi percebida uma maior quantidade de poros por área deste biocarvão em estudos envolvendo a conversão de diferentes biomassas por PAM (LI *et al.*, 2016; MOHAMED *et al.*, 2016).

2.8.7 Aplicação de biocarvões em adsorção de corante

Uma das aplicações mais promissoras dos biocarvões é a despoluição de efluentes industriais contaminados com corantes. O azul de metileno é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil e está entre os mais utilizados mundialmente.

Não surpreende que este seja um dos principais contaminantes de cursos d'água exatamente por pelo uso demasiado e por apresentar alta solubilidade em água, elevada estabilidade à luz e não ser eficientemente degradado mediante irradiação ou degradação catalítica, isoladamente (KHAN *et al.*, 2022). Eficaz na coloração de materiais como lã, seda, algodão e papel, o azul de metileno é um corante básico, heterocíclico e aromático de massa molar de 319,85 g mol⁻¹ e de fórmula molecular C₁₆H₁₈N₃ClS (FIGURA 12), denominado cloreto de 3,7-bis(dimetilamino) fenotiazina segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (INCB, 2022).

FIGURA 12 – ESTRUTURA DO AZUL DE METILENO



FONTE: A autora (2021).

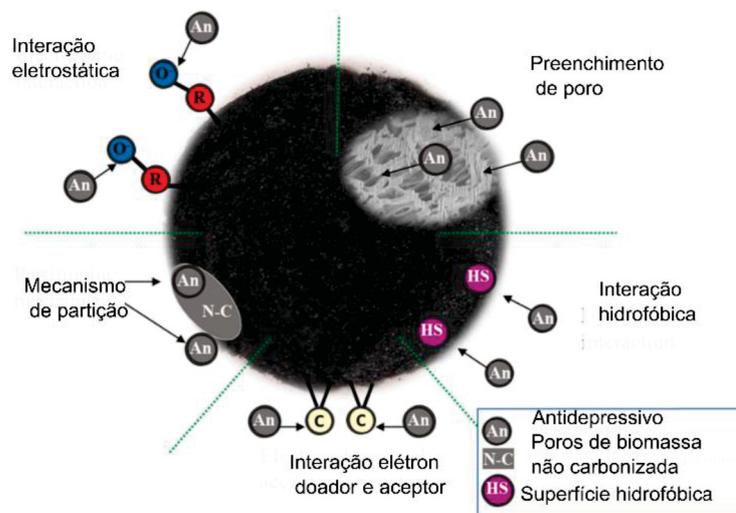
Este corante é um sal orgânico que se apresenta fisicamente como cristais brilhosos semelhantes ao bronze ou como um pó verde escuro (INCB, 2022). O azul de metileno é classificado um corante catiônico, uma vez que a sua dissociação em água gera íons carregados positivamente.

Solventes orgânicos tais como etanol, metanol e clorofórmio são capazes de dissolver o azul de metileno, entretanto, a sua excelente solubilidade em água (43,6 g L⁻¹ a 25 °C) é responsável por formar uma solução estável e de coloração escura, largamente utilizada na coloração de diversos tipos de materiais. Devido aos seus efeitos adversos na vida aquática e humana, é considerado uma substância indesejável no meio ambiente e de remoção altamente recomendada, já que se provou uma substância tóxica, carcinogênica e não biodegradável (KHAN *et al.*, 2022). Pelo poder destrutivo que este corante pode oferecer, há uma enorme preocupação em sua remoção dos efluentes industriais e dentre as técnicas mais recomendadas está a adsorção com materiais como lodo biológico e carvão ativado (ZHU *et al.*, 2019). Uma ampla gama de biocarvões provenientes de diversas biomassas têm sido testados como adsorventes alternativos para corantes e nestes estudos o azul de

metileno é considerado um composto modelo para elucidar os fenômenos de adsorção (ABBACI *et al.*, 2022; AL-GHOUTI; AL-ABSI, 2020).

O mecanismo de adsorção de corantes, fármacos, agrotóxicos pelos biocarvões engloba um conjunto complexo de fenômenos, que incluem interação eletrostática, preenchimento de poros, interações hidrofóbicas, interações doador-aceitador de elétrons e o mecanismo de partição, conforme ilustrado na FIGURA 13.

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO PICTÓRICA DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS NA ADSORÇÃO



FONTE: Adaptado de PUGA *et al.* (2022).

Uma recente revisão de literatura aborda os diferentes mecanismos da adsorção de corantes (AL-GHOUTI; AL-ABSI, 2020; SHI *et al.*, 2022). A interação eletrostática inclui os fenômenos de atração e repulsão de cargas. A atração eletrostática é a interação entre a superfície do adsorvente e o adsorbato quando estes carregam cargas opostas. Em contraste, a repulsão eletrostática ocorre quando a superfície adsorvente e o adsorbato possuem a mesma carga. Havendo sítios carregados negativamente na superfície do adsorvente, cátions serão atraídos para esses sítios, resultando em troca iônica. Da mesma forma, a troca aniônica ocorre entre sítios de superfície carregados positivamente e adsorbatos carregados negativamente. A interação eletrostática desempenha um papel importante na adsorção seletiva de corantes catiônicos e aniônicos, sendo, portanto, o fenômeno predominante na adsorção de azul de metileno (SHI *et al.*, 2022).

Corantes como o azul de metileno se ionizam ou dissociam em contato com água formando cargas em solução. A quantidade de cargas depende da presença de grupos funcionais ionizáveis no corante e, portanto, a interação do corante com a superfície do adsorvente dependerá do pH do meio (AL-GHOUTI; AL-ABSI, 2020).

Os biocarvões resultantes da pirólise são relativamente hidrofóbicos, dadas as suas baixas razões O/C e (N+O)/C. Isso pode favorecer a adsorção de poluentes hidrofóbicos e neutros pelo mecanismo de interação hidrofóbica (PUGA *et al.*, 2022). Tais poluentes tendem a se agregar espontaneamente, a fim de atingir maior estabilidade por meio da redução da área de superfície de contato com a água e por isso a sua remoção é facilitada.

Há ainda o mecanismo de preenchimento de poros, que depende da forma e tamanho dos poros, além do tamanho do adsorbato e das interações entre este e o adsorvente. Neste mecanismo, os mesoporos são os principais responsáveis pela condensação capilar, já que macroporos se comportam como superfícies "praticamente planas" e os microporos são tão estreitos que podem ser inacessíveis, dependendo do tamanho ou raio hidrodinâmico do adsorbato (PUGA *et al.*, 2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais conduzidos nesta tese foram divididos em três blocos. O primeiro envolve a caracterização das ligninas LignoForce™ por meio de análises composicionais, térmicas e estruturais. Em complemento, por observação do aspecto físico, foram determinadas a coloração e o odor das ligninas conforme recebidas e, ainda, a sua composição granulométrica, determinada por segregação de tamanhos. O segundo bloco descreve a conversão termoquímica empregada para a produção de bio-óleos e biocarvão – a pirólise catalítica assistida por micro-ondas – juntamente com as técnicas clássicas de caracterização dos produtos de pirólise e, por fim, a aplicação dos biocarvões na adsorção de corantes empregando o azul de metileno como composto modelo.

3.1 MATERIAIS

O material de estudo deste projeto inclui duas amostras pulverizadas de ligninas LignoForce™, originárias de madeira dura ou folhosas (LLF) e de madeira macia ou coníferas (LLC). A LLC foi isolada a partir do licor negro em uma fábrica do oeste do Canadá, usando uma mistura de madeiras de espécies coníferas na proporção de 74:25:2 de pinheiro americano (*lodgepole pine*) e dois tipos de abeto, spruce e Douglas Fir, respectivamente. A LLF foi isolada do licor negro da madeira de álamo em uma fábrica do Canadá Central. Ambas foram extraídas pela combinação dos processos kraft e LignoForce™, cuja tecnologia é de domínio da empresa canadense FPInnovations (Thunder Bay, Canadá).

Os ensaios de caracterização envolveram os seguintes reagentes: ácido sulfúrico (98% Synth®), ácido nítrico (65% Neon®), carbonato de sódio (98% Dinâmica®) e bicarbonato de sódio (98% Synth®). As análises de RMN empregaram 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxofosfolano (95% Sigma-Aldrich), acetilacetato de cromo III (99,9% Aldrich), *N*-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida (97% Aldrich) e os solventes deuterados dimetilsulfóxido-*d*₆ (99,9% Aldrich) e clorofórmio-*d* (99,9% Aldrich). Os demais solventes e/ou reagentes, tais como acetona, etanol, metanol, acetato de etila, diclorometano e éter etílico, foram utilizados em grau analítico ou cromatográfico, dependendo da aplicação. Os catalisadores/absorvedores de micro-ondas utilizados nos ensaios de pirólise foram o fosfato de potássio (98,7 % Sigma-

Aldrich) e a zeólita natural clinoptilolita (97% KMI Zeolite®). O azul de metileno (97% Fluka®) em água deionizada foi utilizado para os testes de adsorção. Todos os produtos adquiridos no mercado foram utilizados conforme recebidos, sem nenhuma etapa de purificação.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Análise elementar

A composição elementar da LLC e LLF foi determinada em analisador elementar Vario Micro Cube da Elementar (Langensfeld, Alemanha) da Central Analítica do Departamento de Química da UFPR. Teores percentuais de C, H, N e S foram determinados analiticamente em triplicata, sendo o teor de O calculado por diferença. A fórmula molecular C_9 foi obtida a partir da quantidade dos elementos principais: C, H, O e S (PARK *et al.*, 2018b). A análise elementar dos biocarvões produzidos por pirólise assistida por micro-ondas foram analisados da mesma forma que os materiais de partida.

3.2.2 Teor de umidade e de cinzas e caracterização das cinzas por ICP-OES

O teor de umidade das amostras de lignina foi determinado por gravimetria segundo a norma NREL/TP-510-42621. Neste ensaio, 5 g de amostra foram aferidas em triplicata e levadas à estufa a 105 °C até massa constante. A diferença percentual das massas inicial e final em relação à massa da amostra foi dada como o teor de umidade.

As cinzas ou teor mineral fixo foram determinadas em triplicata seguindo a norma NREL/TP-510-42622. Resumidamente, amostras secas de lignina foram previamente carbonizadas em cadinhos de porcelana e depois calcinadas em mufla a 575 °C até massa constante. O teor de cinzas foi calculado como o material residual em massa contido nos cadinhos após calcinação, expresso em percentagem em relação à massa seca do material de origem.

As cinzas foram caracterizadas por ICP-OES utilizando o espectrômetro Thermo modelo ICAP 6000 SERIES (Thermo Scientific) do Departamento de Química da UFPR. O equipamento, provido de tocha de quartzo e sistema de nebulização V-

groove (câmara de nebulização concêntrica), foi configurado com seguintes parâmetros instrumentais: radiofrequência de 40 MHz, potência da radiofrequência de 1,15 kW, e vazões do gás argônio, do gás auxiliar e do gás de nebulização de 12,0 L min⁻¹, 1,0 L min⁻¹ e 0,7 L min⁻¹, respectivamente (BAIKA *et al.*, 2016). As amostras foram tratadas com uma solução de água régia para disponibilizar os elementos. As determinações foram feitas nas linhas analíticas do cálcio (422,6 nm), potássio (769,8 nm), magnésio (280,2 nm), sódio (589,5 nm), fósforo (213,6 nm) e enxofre (180,7 nm) em três replicatas, com tempo de estabilização de 20 s.

3.2.3 Determinação de lignina total e de carboidratos residuais

A lignina total, formada pelas frações solúvel e insolúvel em ácido, foi determinada de acordo com a norma NREL/TP-510-42618 empregando um procedimento clássico de hidrólise em duas etapas. Após a hidrólise, as ligninas solúvel e insolúvel em ácido foram separadas por filtração em cadinhos Gooch de porosidade média. A lignina presente no filtrado (solúvel) foi quantificada espectroscopicamente por absorção na região do ultravioleta (240 nm) e a lignina retida no cadinho (insolúvel) foi determinada por gravimetria após secagem em estufa a 105 °C (SLUITER *et al.*, 2012). Devido à baixa concentração de carboidratos nas ligninas isoladas pelo processo LignoForce™, os hidrolisados tiveram que ser concentrados para serem quantificados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM, em inglês GC-MS – *Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry*). O preparo das amostras iniciou com o ajuste do pH até 5,5 – 6,0 pela adição de carbonato de cálcio (CaCO₃) na forma sólida. Os hidrolisados neutralizados foram centrifugados e o sobrenadante liofilizado até a completa remoção da água.

Os monossacarídeos presentes no material liofilizado foram ressolubilizados em 5 mL de água deionizada e posteriormente derivatizados a acetatos de alditois seguindo o protocolo proposto por (BLAKENEY *et al.*, 1983), que descreve detalhadamente as etapas de hidrólise, redução e acetilação dos carboidratos. Para a reação de redução, 100 µL de da solução contendo os carboidratos foi reagida com 1 mL de solução de boroidreto de sódio (2 g de NaBH₄ em 100 mL de dimetilsulfóxido) por 90 min a 40 °C. Ao final da redução, o excesso de NaBH₄ foi decomposto com 100 µL de solução de ácido acético (18 mol L⁻¹). Para a acetilação, 200 µL de 1-metil-

imidazol e 2 mL de anidrido acético foram adicionados aos monossacarídeos reduzidos, sendo estes componentes misturados e deixados em repouso por 10 min em temperatura ambiente (24 °C). Após a acetilação, 5 mL de água destilada foram adicionados para decompor o excesso de anidrido. Ao esfriar, 1 mL de diclorometano foi adicionado e vigorosamente agitado para extrair os acetatos de alditol, que com o auxílio de uma pipeta de Pasteur foram transferidos a um *vial*. Os acetatos de alditol foram analisados por GC-MS, utilizando uma coluna capilar Varian VF-5 MS (30 m, 0,25 mm; 0,25 µm) para a separação. A análise iniciou a 180 °C, que foi aumentada a 230 °C empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, onde permaneceu por 2 min totalizando 12 min de corrida. A fonte de íons foi mantida a 200 °C e a interface a 260 °C. A injeção de 1 µL foi realizada no modo *split*, na razão de 1:10, e a quantificação foi baseada em padronização interna empregando o padrão interno *myo*-inositol. O espectrômetro de massa foi configurado no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) e o íon selecionado foi o 115 m/z.

3.2.4 Pirólise analítica (Py-GC-MS)

Aproximadamente 670 µg de lignina foram pirolisados a 550 °C por 30 s em uma piro sonda (CDS 5000 *pyro probe*) conectada a um cromatógrafo a gás (Focus GC) acoplado ao espectrômetro de massas Polaris Q *ion trap* (Thermo Scientific, Waltham, USA). Os produtos de pirólise foram separados em coluna capilar DB5 (30 m × 0.25 mm, 25 µm). A deconvolução do espectro de massa e o cálculo do índice de retenção foram realizados com auxílio do software AMDIS (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, Gaithersburg, EUA). Padrões de polietileno foram utilizados para calibração do índice de retenção de Kováts (MELO; MARQUES; HANSEL, 2017). Uma biblioteca de dados espectrais gerados a partir de estudos de pirólise analítica de diferentes materiais, lignocelulósicos e compilados pelo software AMDIS, foi usada para a identificação dos produtos de pirólise (MELO; MARQUES; HANSEL, 2017). A quantificação foi feita por normalização de área. A partir dos dados de pirólise analítica foi determinada a razão siringila/guaiacila (S/G) das ligninas, dividindo a soma as áreas dos picos dos derivados de siringila pela soma das áreas dos picos dos derivados de guaiacila (SEQUEIROS; LABIDI, 2017). Esta etapa considerou os compostos com áreas relativas superiores a 0,7%. A Py-GC-MS das ligninas foi realizada na Embrapa Florestas, em Colombo – PR.

3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

3.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador Netzsch STA 449F3 disponível na Central Analítica do Departamento de Química da UFPR. Neste ensaio, cerca de 5 mg de lignina anidra e macerada foram adicionados em cadinhos de alumina e em seguida aquecidos de 24 °C até 1000 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. A partir da termogravimetria foram determinadas as temperaturas de degradação inicial, a temperatura da taxa máxima de degradação e o resíduo de carbono.

3.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC foi realizada em analisador Netzsch DSC 200F3 da Central Analítica do Departamento de Química da UFPR, usando cadinhos de alumínio perfurados e atmosfera de N₂ com taxas de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min⁻¹, segundo Sammons *et al.* (2013). Inicialmente, a amostra foi estabilizada por 5 min a 0 °C e em seguida aquecida até 250 °C, onde foi mantida por 3 min. A amostra foi novamente resfriada até 0 °C e mantida nessa temperatura por 3 min. Finalmente, fez-se o aquecimento até 250 °C e aguardou-se 3 min até prosseguir com o resfriamento da amostra à temperatura ambiente (cerca de 20 °C). A medida da T_g das ligninas foi determinada nesta última rampa de aquecimento.

3.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Pastilhas de lignina em KBr foram preparadas na concentração de 1% (m/m) e analisadas em um espectrofotômetro de FTIR Vertex 70 (Bruker, Billerica, USA) na Central Analítica do Departamento de Química da UFPR. Os espectros foram coletados no modo transmitância com resolução de 2 cm⁻¹ e 32 varreduras. A interpretação dos espectros foi feita com base em Lin e Dence (1992).

3.4.2 Determinação do teor de hidroxilas por ^{31}P NMR

O conteúdo de hidroxilas foi determinado segundo Meng *et al.* (2019). Cerca de 30 mg de lignina seca foram dissolvidos em 600 μL de solução solvente, preparada a partir da mistura volumétrica (1,6:1) de piridina anidra e clorofórmio deuterado. Após solubilização, 100 μL da solução contendo o padrão interno *N*-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida (NHND a 18 mg mL^{-1} e 5 mg mL^{-1} de acetil acetato de cromo III) foram adicionados, seguido de 100 μL do reagente fosfitante 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxofosfolano (TMDP) (Sigma-Aldrich). Após 5 min, os espectros foram coletados no espectrômetro Bruker Ascend 400 MHz do Centro de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Ciências Biológicas da UFPR, a 25 °C com 100 varreduras, 10 s de tempo de relaxação D1 (*delay*) e 0,8 s de tempo de aquisição, empregando a programação de pulso inversamente desacoplado (zgig).

3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (2D HSQC)

Mapas de correlação bidimensionais de ^1H e ^{13}C foram obtidos por um espectrômetro Bruker Ascend 600 MHz (Billerica, USA), equipado com uma sonda TCI de 5 mm de resfriamento criogênico. Cerca de 40 mg de cada amostra seca foram dissolvidos em 500 μL de DMSO-*d*6 e acrescidos de 100 μL de acetil acetato de cromo III (5 mg mL^{-1}). Os experimentos de HSQC foram adquiridos a 25 °C com programação de pulso “hsqcedetgsp.3” e os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao sinal do DMSO (2.6/39.6 ppm). A janela espectral foi de 12.7 a -3.3 ppm e 157 a -3.2 ppm para os núcleos de hidrogênio e de carbono, respectivamente. Foram coletados 1024 pontos complexos para a dimensão do hidrogênio, com tempo de relaxação de 2 s. O número de transientes foi 2 e 256 incrementos foram adquiridos na dimensão do carbono (DEL RÍO *et al.*, 2012). Os espectros foram processados utilizando o software Topspin 3.6.1 da Bruker, que também auxiliou na integração dos volumes das correlações referentes às subestruturas de lignina. A interpretação dos espectros foi feita com base na literatura (CONSTANT *et al.*, 2016; DEL RÍO *et al.*, 2012; SETTE; WECHSELBERGER; CRESTINI, 2011). A análise semiquantitativa foi baseada na correlação $\delta\text{C}_2\text{-H}_2$ da guaiacila (G_2), tomada como padrão interno, uma vez que essa posição está sempre livre no anel guaiacílico. Dessa forma, a quantidade normalizada de G_2 reflete

diretamente o número de unidades aromáticas na estrutura (SETTE; WECHSELBERGER; CRESTINI, 2011). A abundância relativa das cadeias laterais foi estimada a partir das correlações C α -H α para evitar possíveis interferências de acoplamentos homonucleares (^1H - ^1H). Na região aromática, as correlações $\delta\text{C}_2\text{-H}_2$ das unidades H e G, e $\delta\text{C}_{2,6}\text{-H}_{2,6}$ das unidades S foram usadas para estimar suas abundâncias relativas. O cálculo de unidades simétricas como estilbenos contendo ligações $\beta\text{-}\beta'$ e $\beta\text{-}1'$ e aquelas contendo hidrogênios não diastereotópicos foi feita usando a metade do volume da integral para obter o número de unidades/ligações para cada 100 unidades aromáticas (LANCEFIELD *et al.*, 2018). Maiores detalhes da integração e quantificação de cada subestrutura estão disponíveis no Apêndice 1.

3.4.4 Solubilidade

A solubilidade das ligninas foi testada a 24 °C nos solventes: hexano, clorofórmio, tetraidrofurano, acetato de etila, dioxano, acetona, metanol, acetonitrila e água. A 10 mL de solvente foram adicionados 100 mg de lignina seca e a suspensão permaneceu sob agitação magnética por 10 min. As misturas foram filtradas a vácuo em cadinhos filtrantes de porosidade média protegidos com filtro de fibra de vidro, previamente tarados, e em seguida levadas à estufa por 4 h a 50 °C. A fração solúvel da lignina foi calculada por diferença entre a massa inicial e a massa da fração insolúvel. Já o percentual de solubilidade foi determinado pela razão entre a fração solúvel e a massa seca inicial empregada no ensaio (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017).

3.4.5 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC

Primeiramente, as amostras de lignina foram acetiladas por 24 h, em duplicata e na temperatura ambiente (LIN; DENCE, 1992). Em 100 mg de lignina seca foram adicionados 2 mL de solução acetilante (piridina-anidrido acético 1:1, v/v). O tubo fechado foi vigorosamente agitado até a completa solubilização da lignina. Transcorrido o tempo previsto para a reação, as ligninas acetiladas foram purificadas adicionando 3 mL de metanol a 0 °C e evaporando-o sob purga de N $_2$ para assegurar o arraste da piridina e ácido acético residuais. Esta etapa foi repetida por três vezes e, finalmente, as amostras acetiladas foram secas a vácuo a 40 °C por 12 h. Soluções

de LLC e LLF acetiladas, preparadas em THF a 3 mg mL^{-1} , foram filtradas em filtro de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas em cromatógrafo de permeação em gel Waters 1515 (Waters, Milford, USA), equipado com detector de absorção no ultravioleta (240 nm) (Waters 2487 UV) e coluna Styragel® HR 4E THF (7.8 x 300 mm), ambos mantidos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob eluição com THF a 1 mL min^{-1} (SCHORR; DIOUF; STEVANOVIĆ, 2014; ZINOVYEV *et al.*, 2018). As médias mássica (M_w) e numérica da massa molar aparente das amostras de lignina acetilada foram determinadas pelo programa Empower3 com base em uma curva de calibração construída a partir de 19 padrões monodispersos de poliestireno (de 2 milhões a 350 Da), cujo ajuste polinomial de quinta ordem apresentou R^2 de 0,9982. O ajuste da curva de calibração levou em consideração as constantes de Mark-Houwink do poliestireno em THF a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, que foram de $k = 0,0001179$ e $\alpha = 0,74$.

3.5 CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE LIGNINAS LIGNOFORCE™

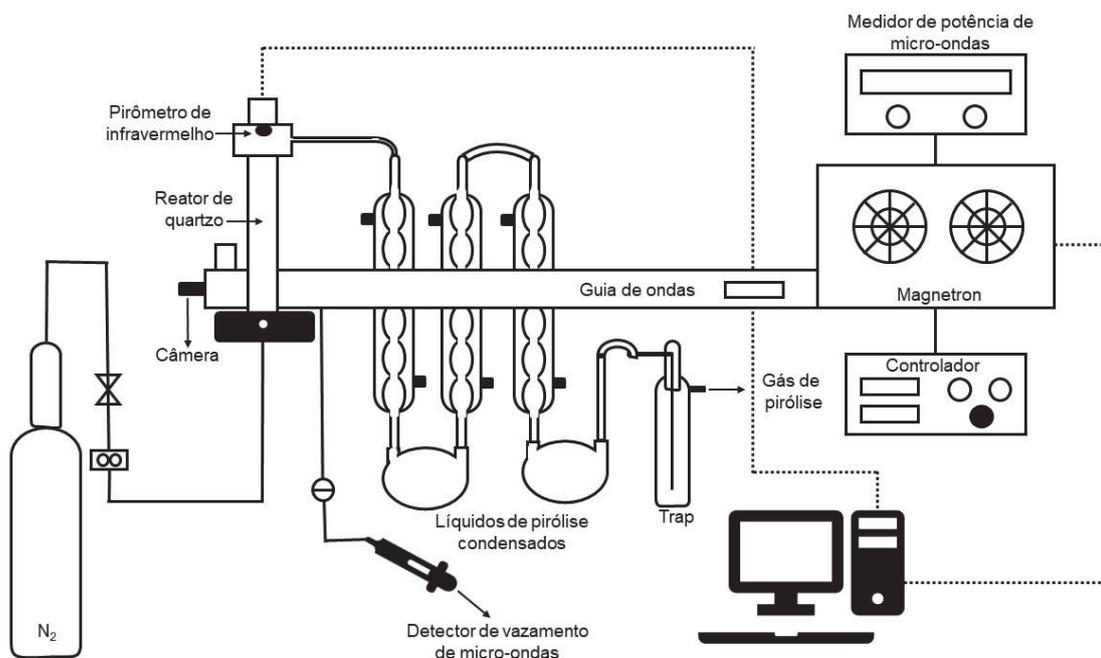
Nesta sessão está apresentada a estratégia de conversão termocatalítica das ligninas LignoForce™ em derivados pirólíticos, utilizando um reator assistido por micro-ondas, e os catalisadores K_3PO_4 e a zeólita clinoptilolita.

3.5.1 O sistema de pirólise assistido por micro-ondas

As ligninas LignoForce™ foram pirolisadas em um sistema de pirólise de módulo único fabricado pela EnWave Corporation (Vancouver, Canadá). O sistema de pirólise dispõe de cinco partes principais: uma fonte de micro-ondas, um duto de transmissão de micro-ondas, um reator de tubo de quartzo, um sistema de aquisição de dados e um sistema de detecção de vazamento de micro-ondas, conforme apresentado na FIGURA 14. A frequência do gerador de micro-ondas (Magnetron) é de 2,45 GHz e a potência nominal máxima de saída é de 1,3 kW. A atmosfera inerte é produzida por purga de nitrogênio. A unidade de pirólise conta com um sistema monitoramento por vídeo, que permite observar o comportamento do meio reacional de pirólise através de uma câmera. Paralelamente, um tanque de refrigeração à água (não ilustrado) é usado para evitar a reflexão das micro-ondas. Isso é feito por meio da captura das micro-ondas não absorvidas pela amostra contida no reator de quartzo, um tubo cilíndrico com diâmetro interno de 44 mm e uma altura de 250 mm

posicionado verticalmente dentro do duto de transmissão de micro-ondas. No topo do reator se localiza o termômetro de infravermelho, ou pirômetro de infravermelho, usado para medir a temperatura da superfície da amostra dentro do reator. Vale ressaltar que o campo de micro-ondas pode interferir na medição de termopares feitos de metais. Isso justifica o uso do pirômetro e da vedação das extremidades com o uso de anéis de vedação (*o-rings*). A temperatura medida pelo pirômetro é registrada em um controlador proporcional-integral-derivativo (PID) para controlar a temperatura do reator e a potência de saída de micro-ondas. Um sistema de detecção de vazamento de micro-ondas monitora o seu eventual vazamento. A temperatura de pirólise e a potência atual é registrada por um sistema de aquisição de dados (MOHAMED, 2018).

FIGURA 14 – SISTEMA DE PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS



FONTE: Adaptado de Yang *et al.* (2022b).

3.5.2 Preparo da amostra para a pirólise assistida por micro-ondas

Testes preliminares de pirólise mostraram que a granulometria de aproximadamente 300 Mesh das amostras era inadequada para a pirólise no reator assistido por micro-ondas. O fluxo de gás ascendente arrastava as partículas finas ao longo do tubo de quartzo, mantendo-as fora da região de interação com as micro-ondas, mesmo em baixos fluxos, configurando, portanto, uma limitação da amostra

para o reator empregado. Tentativas de aumento da granulometria por peletização após a umidificação foram conduzidas sem progressos significativos. Alternativamente, a pré-mistura das ligninas com catalisador, seguida da adição de água destilada em quantidade suficiente para formar conglomerados foi a solução para a geração de grânulos mais densos. A mistura uniforme de lignina com a quantidade predeterminada de catalisador e água foi peneirada através de peneiras da série Tyler de 10 Mesh. Os grânulos formados foram secos ao ar até completa remoção da água adicionada, reestabelecendo a umidade inicial e adquirindo a densidade e forma requerida para se manterem na região específica do reator. Além da melhora na densidade, a pré-mistura garantiu a homogeneização entre amostra e catalisador/absorvedor, bem como a uniformização dos conglomerados, que é fundamental para diminuir a formação de pontos quentes e garantir o melhor controle da temperatura.

3.5.3 Procedimento experimental para a pirólise assistida por micro-ondas

As ligninas LignoForce™ pré-misturadas com os catalisadores/absorvedores de micro-ondas (K_3PO_4 e/ou clinoptilolita sem qualquer pré-tratamento) foram pirolisadas em um reator de quartzo inserido no sistema de pirólise assistido por micro-ondas, em experimentos independentes.

Os experimentos de pirólise foram conduzidos em bateladas de 30 g de material (lignina-catalisador), cuja quantidade ocupou a capacidade máxima da região de interação da amostra com as micro-ondas. Um leito constituído de 20 g de SiC (12 Mesh) foi acondicionado na base do reator para auxiliar o aquecimento e evitar o depósito de lignina não convertida por estar fora da zona de absorção de energia. O sistema de pirólise foi purgado com N_2 por 5 min a 10 L min^{-1} para garantir a atmosfera inerte. Após o tempo de purga, o Magnetron foi acionado usando 100% de potência (1000 W), gerando as micro-ondas que irradiaram o reator de pirólise e promoveram o seu aquecimento até a temperatura de interesse. Em seguida, a potência foi manual e gradualmente reduzida para 80 a 25%, dependendo do experimento, a fim de manter a temperatura alvo. O fluxo de N_2 foi mantido em 10 L min^{-1} ao longo do tempo reacional de cada condição descrita no planejamento experimental, e após o final da reação até que os pirolisatos atingissem a temperatura ambiente.

3.5.4 Pirólise assistida por micro-ondas catalisada por fosfato de potássio (K_3PO_4)

As ligninas LignoForce™ foram pirolisadas seguindo o procedimento descrito no item 3.5.3 utilizando 30% (m/m) de K_3PO_4 comercial como catalisador e absorvedor de micro-ondas. As pirólises foram feitas em três replicatas e o tempo de irradiação por micro-ondas foi de 25 min. Tais experimentos visaram a produção de biocarvões de ligninas LignoForce™, tendo em vista o sucesso de experimentos anteriores na obtenção de biocarvões com excelentes propriedades superficiais e ótimos rendimentos mássicos (MOHAMED *et al.*, 2016).

3.5.5 Planejamento experimental para a pirólise assistida por micro-ondas catalisada por clinoptilolita

A influência da temperatura e da quantidade de clinoptilolita (catalisador/absorvedor de micro-ondas) na obtenção de produtos de pirólise foi estudada nesta etapa do trabalho utilizando um planejamento experimental 2^3 , no qual a temperatura e a concentração de clinoptilolita foram variadas nos níveis de 350, 450 e 550 °C e 20, 25 e 30% (m/m), respectivamente.

A clinoptilolita foi utilizada conforme recebida, sem modificação estrutural ou calcinação. Os percentuais definidos para a pré-mistura levaram em conta a capacidade do reator e o estudo preliminar de aumento da granulometria e densidade. Nesse estudo preliminar foi verificado que a mistura de lignina com clinoptilolita em concentração inferior a 20% (m/m) resultaram em grânulos pouco coesos, que adquiriram facilmente a forma pulverizada, sendo arrastados pelo corpo do reator ainda no momento de purga. Esse problema inviabilizou o estudo da pirólise empregando baixas concentrações de clinoptilolita.

Os experimentos foram divididos em dois blocos, que foram executados em duplicatas em ordem aleatória, tanto para a amostra de LLC como para a de LLF (TABELA 2).

TABELA 2 – DELINEAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™

Experimento	Nome ^a	Ordem	Catalisador (%)	Temperatura (°C)
1	LigninaX-20-450.1	4	20	450
2	LigninaX-25-450.1	5	25	450
3	LigninaX-25-350.1	2	25	350
4	LigninaX-25-550.1	8	25	550
5	LigninaX-30-350.1	3	30	350
6	LigninaX-20-350.1	1	20	350
7	LigninaX-30-550.1	9	30	550
8	LigninaX-30-450.1	6	30	450
9	LigninaX-20-550.1	7	20	550
10	LigninaX-20-550.2	7	20	550
11	LigninaX-25-450.2	5	25	450
12	LigninaX-30-450.2	6	30	450
13	LigninaX-20-350.2	1	20	350
14	LigninaX-30-550.2	9	30	550
15	LigninaX-20-450.2	4	20	450
16	LigninaX-25-550.2	8	25	550
17	LigninaX-25-350.2	2	25	350
18	LigninaX-30-350.2	3	30	350

^a LigninaX= LLF ou LLC

FONTE: A autora (2022).

3.5.6 Coleta e rendimento dos produtos de pirólise

Após o resfriamento do reator sob purga de nitrogênio até a temperatura ambiente (24 °C), o tubo de quartzo foi retirado do sistema e o biocarvão foi removido, pesado e armazenado em sacos plásticos ao abrigo da luz e umidade.

O cálculo do rendimento mássico dos líquidos de pirólise foi feito pela medida da massa dos componentes do sistema de condensação e coleta contendo os líquidos a eles aderido, descontando a diferença destes quando limpos de secos. Os líquidos consistiram em uma mistura composta de um líquido viscoso de coloração marrom escura e outra com aspecto fluido de coloração amarelo claro. O gás de pirólise foi rejeitado e o seu rendimento calculado por diferença.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

3.6.1 Caracterização dos biocarvões

Os carvões produzidos na pirólise com K_3PO_4 foram caracterizados quanto à composição, área superficial e morfologia, utilizando gravimetria, análise elementar (CHNS), FTIR, BET, MEV e DRX. O teor de cinzas, determinado em quatro replicatas, foi baseado na norma NREL/TP-510-42622, a mesma empregada anteriormente para a caracterização das ligninas, assim como a análise elementar. As demais caracterizações, por apresentarem particularidades ou serem inéditas nesta tese estão descritas detalhadamente nos tópicos a seguir.

3.6.1.1 Análise por FTIR

Os biocarvões foram analisados em um espectrofotômetro de FTIR Vertex 70 (Bruker, Billerica, USA) no Laboratório de Fermentação do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade da Columbia Britânica, em Vancouver, Canadá. A concentração das pastilhas de biocarvão em KBr foi de 0,5% (m/m) e os espectros foram coletados com 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução no modo transmitância. Os espectros ainda foram pré-processados utilizando o recurso de compensação atmosférica para remover a influência do dióxido de carbono e água do feixe de infravermelho, e de ajuste de linha de base do software do equipamento.

3.6.1.2 Morfologia

A morfologia e o aspecto superficial dos biocarvões foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (S-3400N II, Hitachi, Japan) no Departamento de Ciências da Terra, Oceano e Ciências Atmosféricas da Universidade da Colúmbia Britânica (*Department of Earth, Ocean & Atmospheric Sciences, The University of British Columbia*), Vancouver, Canadá. As amostras de biocarvão foram fixadas em um porta-amostra autoadesivo formando uma monocamada. As imagens foram coletadas a partir de diferentes pontos após serem atingidas por um feixe de elétrons a uma voltagem de aceleração de 10 kV.

3.6.1.3 Área superficial específica

A área superficial específica dos biocarvões foi medida por isoterma de adsorção/dessorção em N₂ a 77 K em um instrumento Micromeritics ASAP 2020 (Geórgia, USA). As amostras de biochar (~0,5 g) foram previamente desgaseificadas a vácuo a 300 °C por 16 h. A área superficial específica e o diâmetro médio dos poros foram determinados pela técnica de adsorção/dessorção e interpretados pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), e a distribuição de tamanho dos poros foi determinada pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.6.1.4 Difração de Raios X de pó dos biocarvões

As amostras dos biocarvões de LLF e LLC foram moídas a seco em um almofariz de alumina até se apresentarem como pós finos, e em seguida, acondicionadas em um suporte de amostra. Os dados de difração de raios X de pó em varredura contínua foram coletados em uma faixa de 3 a 80° de 2θ com radiação CoKα em um difratômetro de raios x Bruker-D8 Advance Bragg-Brentano (Billerica, USA), equipado com uma folha de filtro de Fe, fenda de divergência de 0,6 mm (0,3°), fendas Soller de feixe incidente e difratado, e um detector LynxEye-XE. O tubo de raios-X de Cobalto de foco fino longo foi operado a 35 kV e 40 mA, usando um ângulo de decolagem de 6°. A identificação de fase para as amostras de biocarvão foi feita usando o *International Center for Diffraction Database* (ICDD) PDF-4 e o programa *Search-Match* da Bruker. As análises foram realizadas no Departamento de Ciências da Terra, Oceano e Ciências Atmosféricas da Universidade da Colúmbia Britânica (*Department of Earth, Ocean & Atmospheric Sciences, The University of British Columbia*), Vancouver, Canadá.

3.6.2 Análise dos bio-óleos e componentes da fração aquosa por GC-MS

Dentre os produtos de pirólise obtidos dos experimentos executados no planejamento fatorial (item 3.5.5), apenas a fração líquida (bio-óleos e fração aquosa) foi caracterizada, empregando GC-MS. Os bio-óleos foram solubilizados em acetonitrila na concentração de ~500 ppm, acrescidos de 50 µL de uma solução contendo os padrões autênticos descritos na TABELA 3 em concentração conhecida

e derivatizados com 50 μL *N,O*-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) por 30 min a 80 °C. A fração aquosa (200 μL) foi extraída em um cartucho de extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), e eluída em 1 mL de acetonitrila, seguida da adição da solução dos padrões e da derivatização. Os componentes dessas amostras foram separados, identificados e quantificados a partir de análises em uma coluna capilar Varian VF-5MS (30 m, 0,25 mm; 0,25 μm). A análise iniciou a 75 °C, que foi mantida por 3 min por em seguida ser aumentada até 150 °C empregando uma taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Depois, a temperatura foi aumentada até 160 °C a 0,5 °C min^{-1} , 190 °C a 2 °C min^{-1} e 240 °C a 5 °C min^{-1} sem nenhum período isotérmico entre as rampas. Por fim, a temperatura foi aumentada a 310 °C empregando uma taxa de aquecimento de 70 °C min^{-1} , onde permaneceu por 3 min. O tempo total da programação de temperatura foi de 67 min. A fonte de íons foi mantida a 280 °C e a interface a 280 °C. A injeção foi realizada no modo *split*, na razão de 1:3, e a quantificação foi baseada em padronização interna empregando bifenila (m/z 154) como padrão interno. O espectrômetro de massa foi configurado no modo varredura para aquisição de dados e os íons característicos dos padrões autênticos foram selecionados para a quantificação (TABELA 3).

TABELA 3 – PADRÕES AUTÊNTICOS UTILIZADOS PARA A ELABORAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO USADAS PARA A QUANTIFICAÇÃO POR GC-MS

Padrão	m/z^a	t_R	Íons de referência ^b
Fenol	94	5,53	95;74
<i>o</i> -metilfenol	108	7,38	107; 79
<i>m</i> e <i>p</i> -metilfenol	107	7,95	108; 77
Guaiacol	109	8,25	124; 81
2,4-Dimetilfenol	107	9,96	122; 121
Bifenila (P.I.)	154	16,35	153; 152
Vanilina	152	16,94	151; 81
Ácido 4-hidroxibenzoico	151	17,04	152; 81
Siringaldeído	182	25,56	181; 93

^a relação massa-carga do íon mais abundante da substância

^b íons secundários, utilizados no auxílio da identificação da substância
 FONTE: A autora (2022).

A quantificação dos compostos foi realizada por dois métodos distintos: normalização de áreas e padronização interna. No método de padronização interna, empregou-se a Equação 1 para o cálculo dos fatores de resposta, e em seguida a

Equação 2 para a obtenção das concentrações dos componentes a partir dos fatores de resposta.

$$FR_{X/P} = \frac{A_x \times C_P}{A_P \times C_x} \quad 1)$$

$$C = \frac{A_x \times C_P}{A_P \times FR_{X/P}} \quad 2)$$

onde A_x é a área do composto que se deseja obter a concentração, A_P é a área do padrão interno, C_P é a concentração conhecida do padrão interno que originou A_P desta equação e $FR_{X/P}$ é o fator de resposta calculado para o padrão interno e C_x é a concentração conhecida do composto a ser analisado que originou A_x desta equação.

3.7 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os biocarvões produzidos por pirólise catalítica com K_3PO_4 foram estudados quanto à capacidade adsorptiva no Laboratório de Hidrólise Enzimática e Fermentação do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade da Colúmbia Britânica (*Faculty of Forestry, UBC*).

Frascos Erlenmeyer de 125 mL, com um volume de 50 mL de uma solução de azul de metileno 50 mg L^{-1} na temperatura controlada de $24 \text{ }^\circ\text{C}$, e uma incubadora modelo SI-300 Benchtop Shaker (Lab Companion, Daejeon, Republica da Korea) em agitação constante de 150 rpm foram empregados para determinar a dosagem ótima de biocarvão, a influência do pH e da concentração na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do corante.

No estudo preliminar de dosagem ótima, experimentos de 2 h foram realizados utilizando cargas de biocarvão de 0,025 a 0,450 mg, que equivalem às concentrações de 0,5 a $9,0 \text{ g L}^{-1}$ desse adsorvente em relação ao volume da solução. Em seguida, foi conduzido um estudo para estabelecer o tempo para que o processo atinja o equilíbrio de adsorção com 50 mL de azul de metileno 50 mg L^{-1} e 4 g L^{-1} de biocarvão por 200 min. Alíquotas da mistura foram coletadas nos tempos 2, 15, 30, 45, 60, 120, 160 e 200 min. O efeito do pH foi investigado em bateladas de 50 mL de azul de metileno 50 mg L^{-1} contendo 4 g L^{-1} de biocarvão, com o pH variando de 2 a 12. Para

avaliar a capacidade de adsorção e eficiência de remoção em diferentes concentrações, cerca de 150 mg (4 g L⁻¹) de biocarvão foram usados para adsorver o azul de metileno contido em soluções de 50 a 500 mg L⁻¹, em pH 9 por 1 h. Após a agitação durante o tempo requerido para cada ensaio, as amostras foram centrifugadas por 10 min em uma centrífuga AccuSpin Micro17 (Fisher Scientific, Waltham, USA). A concentração das soluções de azul de foi analisada em um espectrofotômetro UV-Vis (Cary 60, Agilent, USA) a 665 nm.

A capacidade de adsorção (q) e a eficiência de remoção percentual (E) foram calculados pelas equações 3 e 4,

$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times V \quad 3)$$

$$E (\%) = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad 4)$$

onde C_o e C_t são respectivamente as concentrações iniciais e finais (mg g⁻¹) da solução de azul de metileno, m é a massa de biocarvão (g) e V é o volume (L).

3.7.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos biocarvões obtidos das ligninas Lignoforce™ de coníferas (B-LLC) e de folhosas (B-LLF) foram construídas ao realizar um conjunto de experimentos adicionando 0,150 g de adsorvente a 50 mL de solução de azul de metileno nas concentrações de 5 a 100 mg L⁻¹. O azul de metileno foi adsorvido por agitação magnética a 150 rpm por 1 h, a 24 °C nos pHs 4,5, 6,0, 7,5 e 9,0. As isotermas de adsorção obtidas para o B-LLC e B-LLF foram ajustadas aos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e exponencial para auxiliar a compreensão dos mecanismos de adsorção e das propriedades de superfície dos adsorventes (biocarvões). As equações utilizadas para os modelos de Langmuir (5), Freundlich (6) e exponencial (7) são respectivamente

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad 5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln C_e \quad 6)$$

$$q_e = A[1 - \exp(-B \times C)] \quad 7)$$

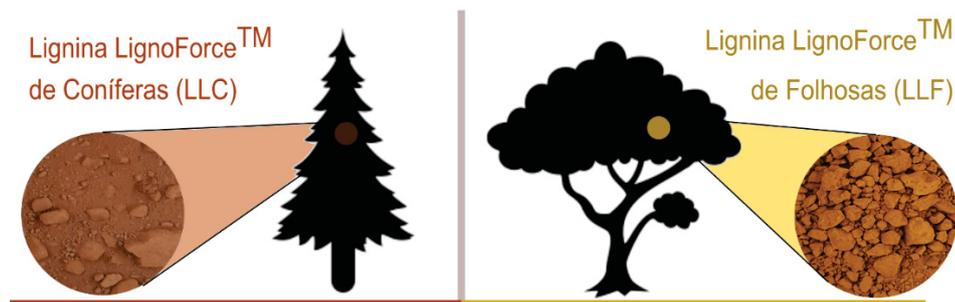
onde q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_e (mg L^{-1}) é a concentração no equilíbrio da solução de azul de metileno, q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir, K_F (mg g^{-1}) é um indicador de capacidade de adsorção e n é um indicador de intensidade. Os parâmetros de Langmuir, Freundlich e exponencial juntamente com a soma dos erros foi usada como parâmetro para verificar quais modelos poderiam representar verdadeiramente os resultados experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTO E GRANULOMETRIA DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™

As ligninas LignoForce™ foram recebidas como sólidos pulverizados com odor característico de madeira e grau de aglutinação variável. A LLF apresentava coloração amarelo ocre, com maiores conglomerados em toda a extensão. Já a LLC tinha aspecto de menor coesividade, era mais finamente dividida e de coloração marrom carmim (FIGURA 15). A coloração escura é provocada pela oxidação devido ao tratamento com ácido ou álcali (NASEEM *et al.*, 2016).

FIGURA 15 – ASPECTO DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ EXTRAÍDAS DE CONÍFERAS E DE FOLHOSAS CONFORME RECEBIDAS



FONTE: A autora (2022).

O ensaio de granulometria demonstrou uma ampla faixa de distribuição de tamanhos para as duas amostras. Os aglomerados de LLC estão majoritariamente distribuídos entre 200 e 400 Mesh, ao passo que para a LLF foi observada a presença de conglomerados de tamanho >8 Mesh em maior quantidade (vide Figura A-1 no Apêndice 1).

4.2 ANÁLISES COMPOSICIONAIS

4.2.1 Análise elementar

Carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) são constituintes elementares básicos de biomassas lignocelulósicas, sendo, portanto, abundantes em amostras de

lignina. O percentual de carbono é normalmente superior em ligninas de coníferas, comparativamente às de folhosas (ZHAO *et al.*, 2014) o que é justificado pela sua maior massa molar e grau de entrecruzamento ou “*crosslinking*”. O nitrogênio, por outro lado, não é um elemento comum em ligninas provenientes de madeiras, no entanto, pequenas quantidades podem ser detectadas devido a sua eventual associação com proteínas (ZHOU; ZHANG; CHEN, 2018). Da mesma forma, o enxofre não é um componente natural de ligninas. Porém, quantidades substanciais de enxofre podem ser incorporadas em ligninas industriais como resultado da sulfonação inerente ao processo kraft, que emprega o Na₂S como um dos principais agentes de polpação. O enxofre pode ainda remanescer como impureza das etapas de neutralização e precipitação da lignina kraft a partir do licor negro, principalmente quando H₂SO₄ é empregado no processo (CONSTANT *et al.*, 2016).

O conteúdo elementar, que variou pouco entre LLF e LLC, permitiu calcular as suas fórmulas C₉ (C₉H_{9,60}S_{0,08}O_{2,93} para LLC e C₉H_{9,68}S_{0,12}O_{3,13} para LLF), e revelou semelhanças com valores descritos na literatura, independentemente da espécie ou influência da técnica de isolamento (PARK *et al.*, 2018a; TAGAMI *et al.*, 2019).

A partir da análise elementar também foi possível estimar o poder calorífico das ligninas, de 25,95 e 26,62 MJ kg⁻¹, respectivamente, para LLF e LLC. O poder calorífico estimado é ligeiramente superior ao de ligninas LignoBoost™ originárias de coníferas e folhosas (23,1 e 22,2 MJ kg⁻¹, respectivamente), que também possuem cerca de 1% de cinzas (TAGAMI *et al.*, 2019). Além da utilização como combustível sólido em caldeiras, a lignina pode ser convertida por rotas termoquímicas em aditivos aromáticos para biocombustíveis, como o bioquerosene de aviação (RUAN *et al.*, 2019)

4.2.2 Teor de umidade, cinzas e composição das cinzas

Os teores de umidade da LLF e da LLC foram de 7,5 ± 0,1% e 8,46 ± 0,05%, nessa ordem, dentro da idealidade para a conservação de amostras de biomassa. Embora tenha havido uma diferença significativa entre as medidas de teor de umidade das amostras, a faixa obtida revela que o processo LignoForce™ entrega ligninas possivelmente estáveis ao armazenamento.

A LLF apresentou maior teor de cinzas que a LLC (1,19 ± 0,09% e 0,95 ± 0,02%, respectivamente). Os teores de cinzas de madeira e seus derivados

geralmente são inferiores a 1%, não apresentam sílica (PAN; SANO, 2005) e contêm óxidos de metais alcalinos, sendo majoritários os de cálcio (OKMANIS; LAZDIŅA; LAZDIŅŠ, 2015). Nas ligninas, o teor de cinzas é fortemente dependente do processo de polpação, uma vez que o licor negro pode conter até 30% de cinzas, oriundas das cargas de NaOH e Na₂S empregadas no processo kraft (SAMENI *et al.*, 2014). No entanto, o baixo teor de cinzas dessas ligninas industriais sinaliza elevados níveis de pureza, expressos pela presença de uma carga pequena de contaminantes de processo (TABELA 4).

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA PERCENTUAL DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™

Composição	LLF	LLC
Teor de umidade (%) ^a	8,46±0,05	7,5±0,2
Cinzas (%) ^a	1,18±0,08	0,95±0,02
Ca	0,625±0,005	4,04±0,03
K	4,45±0,04	2,20±0,01
Mg	0,264±0,004	0,711±0,05
Na	9,3±0,7	8,24±0,02
P	0,029±0,005	0,00459±0,0003
S	23,5±0,5	28,5±0,2
Desconhecidos ^a	61,83	55,35
Análise elementar (%)		
Carbono	62,85±0,07	64,5±0,2
Hidrogênio	5,63±0,02	5,73±0,01
Nitrogênio	0,06 ± 0,01	0,039 ± 0,003
Enxofre	2,29 ± 0,06	1,70 ± 0,09
Oxigênio ^b	29,17±0,03	28,05±0,36
Lignina total (%) ^c	97,2±0,2	99,0±0,1
Lignina insolúvel em ácido (LIA)	94,1±0,4	95,6±0,1
Lignina solúvel em ácido (LSA)	3,1±0,1	3,2±0,1
Carboidratos totais (ppm) ^d	244,0	424,4
Arabinose	42,0 ± 0,1	58,0 ± 0,1
Galactose	50,0 ± 0,1	176,5 ± 0,1
Glucose	73,0 ± 0,2	106,7 ± 0,1
Xilose	74,0 ± 0,1	69,0 ± 0,1
Manose	5,0 ± 0,1	14,2 ± 0,1

^a Porcentagem baseada no teor total de cinzas.

^b O percentual de oxigênio foi determinado por diferença, sendo $O\% = 100 - (C\% + H\% + N\% + S\%)$.

^c Conteúdo expresso em base seca e livre de cinzas.

^d O conteúdo percentual de carboidratos é de 0,24% para LLC e de 0,42% para a LLF.

FONTE: Suota *et al.* (2021).

A investigação da composição das cinzas revelou concentração expressiva de sódio (Na) e enxofre (S) em relação aos demais elementos analisados, evidenciando a retenção de uma pequena quantidade de impurezas oriundas do processo kraft. Exceto pelos elementos Na e S, a composição do conteúdo mineral está de acordo

com o que já foi relatado na literatura para ligninas originárias de madeiras, que têm geralmente o cálcio como elemento mais abundante, seguido do potássio e magnésio (OKMANIS; LAZDIŅA; LAZDIŅŠ, 2015). Mais de 50% da composição das cinzas não foi identificada por ICP-OES, no entanto, esse teor provavelmente corresponde ao oxigênio. As razões para esta evidência são o fato de o oxigênio estar presente nas cinzas de materiais lignocelulósicos como óxido de metais alcalinos e alcalino-terrosos e o cálculo dos percentuais ter sido expresso em relação às cinzas totais e não aos elementos disponíveis após a digestão da amostra.

4.2.3 Determinação de lignina total e de carboidratos

Dados de lignina total (pureza), expressos pela soma dos teores de lignina solúvel em ácido (LSA) e da lignina insolúvel em ácido (LIA) estão apresentados na TABELA 1, juntamente aos teores de carboidratos. Tanto LLF quanto LLC apresentaram concentrações de lignina total superiores a 95%, tão elevados quanto outros estudos de composição de ligninas técnicas. Por exemplo, a lignina *organosolv* de bambu apresentou pureza de >81% (PANG *et al.*, 2017), a lignina kraft de eucalipto de >84% (SEQUEIROS; LABIDI, 2017) e a lignina Alcell™ derivada de folhosas, de >96% (GOSSELINK *et al.*, 2004). O conteúdo um pouco superior de LIA na LLC deve ter sido influenciado pela menor labilidade química das ligações químicas que a constituem. Com um maior conteúdo de ligações C–C, que têm elevada energia de ligação, a LLC oferece maior resistência à hidrólise se comparada à LLF. Em contraste, a LLF apresentou maior teor de ligações β -O-4', mais susceptíveis à hidrólise e, conseqüentemente, um maior teor percentual de LIA. A seção 4.4.3 traz a quantificação por 2D HSQC dos principais tipos de ligações químicas presentes nas ligninas envolvidas nesse estudo (LLF e LLC).

O conteúdo de carboidratos de 244 e 424 ppm para a LLF e LLC, respectivamente, corresponde a menos de 1% das amostras e sinaliza sua eficiente remoção da matriz lignocelulósica pelo processo kraft (TABELA 4). Schorr, Diouf e Stevanovic (2014) determinaram o teor de lignina total de ligninas técnicas, e para uma lignina kraft o teor de lignina insolúvel em ácido foi maior que 91%, contendo cerca de 1,2% de carboidratos, o que condiz com os resultados obtidos nesse estudo. A xilose foi o açúcar monomérico mais abundante na LLF, em contraste com a galactose para a LLC. Enquanto a LLF apresentou uma razão molar de 11:19:1:16:11

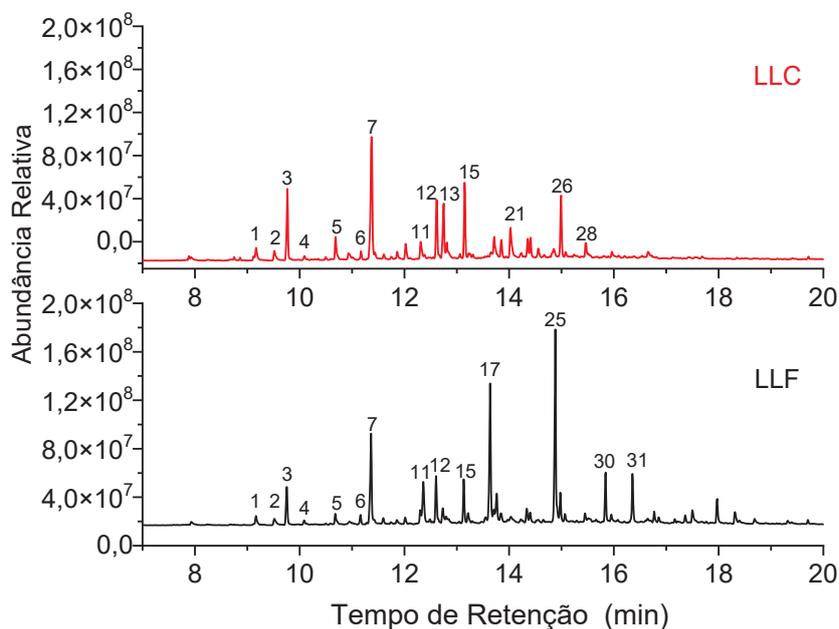
entre arabinose, xilose, manose, glucose e galactose, a LLC mostrou uma distribuição de 5:6:1:8:12 entre esses mesmos carboidratos. A composição desigual em carboidratos entre as duas amostras de lignina foi atribuída a diferenças inerentes às espécies de onde foram extraídas, especialmente em relação ao componente hemicelulósico (EBRINGEROVÁ; HROMÁDKOVÁ; THOMAS, 2005). As hemiceluloses são divididas em quatro classes estruturalmente diferentes: as xilanas, mananas, β -glucanas e xiloglucanas. Essas classes de hemiceluloses têm predominância variável de acordo com a espécie, sendo que folhosas abundam em xilanas e coníferas são ricas em glucomananas e galactoglucomananas.

4.2.4 Pirólise analítica (Py-GC-MS)

A análise Py-GC-MS é uma técnica poderosa para revelar a composição monomérica de ligninas e sua razão S/G correspondente, que é um importante fator para a valorização da lignina. Além disso, a Py-GC-MS fornece uma previsão para os principais produtos derivados da pirólise, tendo em vista que a decomposição térmica da lignina libera compostos fenólicos derivados das unidades S, G e H de sua estrutura primária.

A Py-GC-MS das ligninas LignoForce™ permitiu identificar mais de sessenta compostos com base na literatura (MELO; MARQUES; HANSEL, 2017). O perfil dos compostos obtidos para a LLC e LLF está destacado nos pirogramas da FIGURA 16.

FIGURA 16 – A) PIROGRAMAS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ GERADOS A 550 °C POR PY-GC-MS COM DESTAQUE PARA OS COMPOSTOS MAJORITÁRIOS DE LLC E LLF



FONTE: Suota *et al.* (2021a).

Compostos minoritários cujos picos de eluição contribuíram com menos de 0,7% para a quantificação por normalização de área foram desconsiderados para análises qualitativas e semiquantitativas, que somaram cerca de 91,0%, e 93,4% das áreas da LLF e LLC. Todos os compostos detectáveis foram identificados com base em seus índices de retenção de Kováts (IR) e sua semelhança com o banco de dados de espectros de massa do NIST11 (*National Institute of Standards and Technology*) (indicado como pureza na TABELA 5).

Cada amostra contém pelo menos dez compostos principais e, para LLC, eles foram atribuídos como C1-guaiacol (12) (7), seguido por vinil-guaiacol (15), guaiacol (3), 4-etil-guaiacol (12), C1-benzenodiol (13), isoeugenol (trans) (26), C2-benzenodiol (21), 4-etil-fenol (5), C3-fenol (14) (9) e acetoguaiacone (28), nesta ordem. Em contraste, 4-metil-siringol (25), siringol (17), 4-metil-guaiacol (7), 4-etil-siringol (30), 4-etil-guaiacol (12), vinil-guaiacol (15), hidróxi-guaiacol (11), vinil-siringol (31), 4-etil-pirogalol (19) e catecol (6) predominaram no pirograma LLF. Como esperado, os derivados de pirólise LLC foram originados principalmente de unidades G, enquanto LLF teve uma razão S/G calculada de 1,36 com base na pirólise analítica. Sequeiros e Labidi (2017) caracterizaram ligninas isoladas por diferentes técnicas de pré-

tratamento e encontraram derivados de pirólise semelhantes aos descritos na TABELA 5.

TABELA 5 – NORMALIZAÇÃO DE ÁREA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS EM LIGNINAS LIGNOFORCE™ POR PY-GC-MS COM BASE EM SEUS ÍNDICES DE RETENÇÃO DE KOVÁTS (IR) E ÍNDICES DE SIMILARIDADE (IS_{AMDIS}) CONSTRUÍDO A PARTIR DA ESPECTROTECA NIST11

Pico	IR	Composto ¹	IS _{AMDIS} (%)		m/z	Área %	
			LLF	LLC		LLF	LLC
1	1054,9	C1-fenol (I1)	86	81	107, 108, 77	0,9	1,6
2	1074,1	C1-fenol (I2)	89	89	108, 107, 77	0,8	1,5
3	1089,7	Guaiacol	94	93	124, 109, 81	5,0	11,1
4	1146,9	C2-fenol (I3)	84	89	122, 107, 77	1,1	3,0
5	1166,5	C2-fenol (I5)	nd ²	56	122, 107, 77	nd ²	0,7
6	1189,9	Catecol	38	49	110, 81, 63	1,5	6,2
7	1190,5	C1-guaiacol	78	80	138, 123, 95	9,2	15,9
8	1225,3	C3-fenol (I3)	nd	84	136, 121, 91	nd	1,0
9	1236,3	C3-fenol (I4)	61	75	136, 121, 91	0,7	2,3
10	1254,9	C1-benzenodiol	79	69	124, 106, 78	1,2	1,8
11	1256,7	Hidroxiguaiacol	83	nd	140, 125, 97	4,9	nd
12	1275,6	C2-guaiacol	77	88	152, 137, 122	5,1	8,7
13	1285,0	C1-benzenodiol	84	91	124, 106, 78	1,3	6,0
14	1290,3	4-propenil-fenol (<i>cis</i>)	nd	79	134, 105, 78	nd	1,1
15	1312,7	Vinilguaiacol	91	84	150, 135, 107	4,9	11,5
16	1319,8	C2-benzenodiol	33	nd	138, 123, 109	0,8	Nd
17	1348,7	Siringol	88	nd	154, 139, 93	13,7	Nd
18	1354,7	Eugenol	nd	68	164, 149, 131	Nd	1,8
19	1360,1	C1-Siringol	89	nd	154, 139, 111	2,8	nd
20	1364,7	C3-guaiacol	52	49	166, 137, 122	0,7	1,9
21	1377,8	C2-benzenodiol	nd	73	138, 123, 77	nd	4,2
22	1398,6	Vanilina	56	68	151, 123, 109	0,8	1,8
23	1405,7	Isoeugenol (<i>cis</i>)	nd	91	164, 149, 131	nd	1,7
24	1418,6	Alil-metil-fenol	nd	50	148, 133, 105	nd	1,0
25	1443,1	C1-siringol	82	nd	168, 153, 125	17,4	nd
26	1450,9	Isoeugenol (<i>trans</i>)	71	85	164, 149, 131	1,4	4,5
27	1456,5	Homovanilina	67	48	166, 137, 122	1,0	0,8
28	1485,7	Acetoguaiacona	56	68	166, 151, 123	1,0	2,2
29	1526,5	Guaiacilacetona	50	55	180, 137, 122	0,9	0,9
30	1520,0	C2-siringol	74	nd	182, 167, 77	5,2	nd
31	1561,7	Vinilsiringol	49	nd	180, 165, 137	4,7	nd
32	1657,7	Siringaldeído	72	nd	182, 167, 139	1,0	nd
33	1699,4	4-propenil-siringol (<i>trans</i>)	71	nd	194, 179, 81	1,5	nd
34	1728,2	Acetosiringona	74	nd	196, 181, 153	1,4	nd
Total identificado						91,0	93,4

¹I1, I2, I3 e I4 são abreviações de isômeros, onde C1 – metil, C2 – dimetil ou etil, C3 – trimetil, metil mais etil ou propil. ²não detectado.

FONTE: Suota *et al.* (2021a).

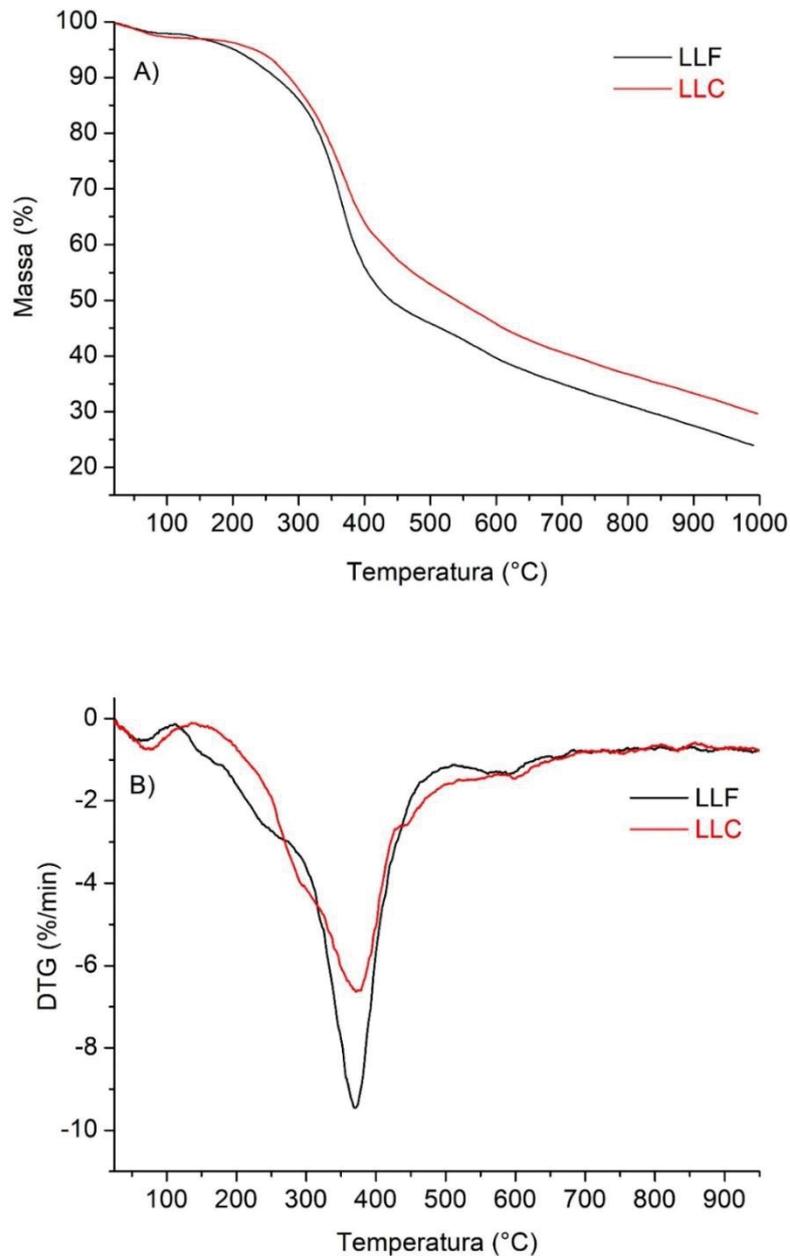
Zhao *et al.* (2014) compararam o comportamento pirolítico de ligninas de espécies folhosa (bordo) e conífera (abeto chinês). Em temperaturas de pirólise mais

elevadas, entre 550 a 800 °C, houve a predominância de compostos aromáticos como fenóis e catecóis. A presença de tais compostos nos produtos de pirólise das ligninas LignoForce™, portanto, pode ser atribuída à temperatura do processo (550 °C). Sequeiros e Labidi (2017) investigaram derivados de pirólise de ligninas kraft e organosolv. Ao serem pirolisadas, tais ligninas liberaram compostos fenólicos, catecóis e derivados de monômeros G, H e S, comumente agrupados nestas classes. Liu *et al.* (2016a) demonstraram que temperaturas na faixa de 500 a 600 °C são ideais para alcançar altos rendimentos de óleo a partir de lignina. Portanto, Py-GC-MS foi usada para avaliar o potencial das ligninas LignoForce™ como fonte de compostos fenólicos valiosos por conversão termocatalítica.

4.3 ANÁLISES TÉRMICAS

4.3.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das ligninas e a derivada primeira (DTG) das curvas de TGA estão representadas na FIGURA 17. As curvas de TGA (FIGURA 17A) revelaram uma ampla faixa de degradação térmica, com perdas de massa mais expressivas observadas entre 200 a 600 °C. Estudos apontam que o rompimento das ligações da estrutura macromolecular da lignina inicia em aproximadamente 200 °C e pode chegar a até 900 °C, devido à grande diferença de estabilidade térmica que existe entre as ligações químicas envolvidas em seus grupos funcionais (BREBU; VASILE, 2010; EBRINGEROVÁ; HROMÁDKOVÁ; THOMAS, 2005; GUO *et al.*, 2017).

FIGURA 17 – TGA (A) E DTG (B) DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ AQUECIDAS SOB FLUXO DE N₂

FONTE: Suota *et al.* (2021).

Pelo menos três eventos térmicos principais associados a fenômenos como eliminação de componentes voláteis, perda de água fortemente retida e quebra de ligações químicas foram observados nas amostras de lignina. O pico pequeno centrado na temperatura de 95 °C da FIGURA 17B indica a variação de massa relativa à desidratação da amostra e/ou liberação de compostos voláteis. Este comportamento foi relatado por Xia *et al.* (2018) em análises por TGA/DTG de lignina de *Pinus sp.*. O segundo pico, de intensidade maior, representa a temperatura em que ocorre maior

variação de massa. Esse pico, por conter um “ombro” na temperatura próxima a 250 °C sugere a ocorrência de pelo menos duas etapas de decomposição, relativas à quebra de ligações com diferentes labilidades térmicas. Além disso, a pequena protuberância em torno de 550 a 650 °C pode indicar reações de descarboxilação e descarbonilação das porções oxigenadas presentes na estrutura das ligninas. Kawamoto (2017) observou que por volta de 550 °C, catecóis e pirogalóis desaparecem dentre os produtos líquidos da pirólise de lignina, e, em contraste, os rendimentos de gases não condensáveis (particularmente CO) aumentam significativamente. Zhao *et al.* (2014) identificou por termogravimetria acoplada à espectroscopia no infravermelho (TG-FTIR) que a evolução de gases não condensáveis (CO, CO₂, CH₄) nessa mesma faixa de temperatura foi muito maior que nas temperaturas mais baixas e associou o fenômeno ao terceiro estágio de pirólise. Portanto, os dois autores são consistentes na observação desse evento térmico e reforçam a possibilidade de descarboxilação e descarbonilação nas ligninas.

Os dados quantitativos associados às análises térmicas estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E FOLHOSAS ANALISADAS POR TGA/DTG E DSC

Lignina	T _{onset} (°C) ^a	T _{50%} (°C) ^b	Resíduo (%)	DTG _{Max}	Tg (°C) ^c
LLF	212,8	446,9	23,94	369,4	131,7
LLC	232,6	539,5	29,63	374,5	176,7

^a T_{onset} = Temperatura de início da degradação registrada com 5% de perda de massa;

^b T_{50%} = Temperatura para a perda de 50% da massa;

^c Tg = Temperatura de transição vítrea determinada por medidas de DSC.

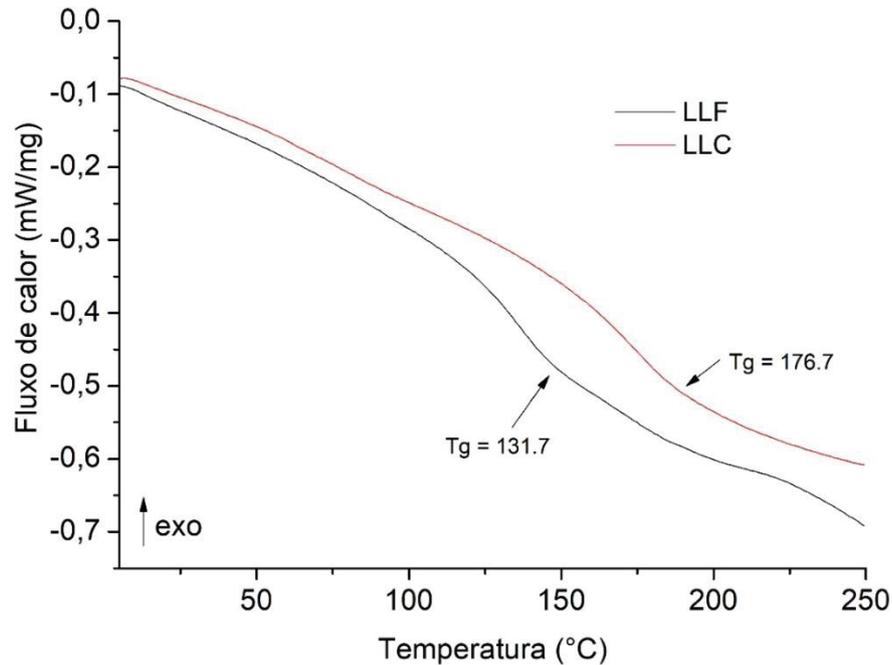
FONTE: Suota *et al.* (2021)

Geralmente, independente do processo de extração, ligninas originárias de coníferas apresentam resistência térmica superior à de folhosas. Isso foi observado na LLC e é explicado pela sua composição monomérica rica em guaiacilas, um monômero propenso à condensação via posições C₅ do anel que, por condensação, geram ligações C-C de elevada estabilidade térmica como a do tipo 5-5' (NARON *et al.*, 2019). Outras evidências, como os valores mais elevados das temperaturas de degradação inicial (T_{onset}), da perda de 50% da massa (T_{50%}) e o acúmulo percentual de sólido residual rico em carbono ao final do processo, sinalizam a maior estabilidade térmica da LLC em comparação à LLF.

4.3.2 Análise por calorimetria diferencial exploratória – DSC

As Tgs determinadas para a LLC (176,7 °C) e LLF (131,7 °C) estão indicadas na FIGURA 18. Park *et al.* (2018b) realizaram o fracionamento de lignina por solventes, seguido de sua caracterização por DSC. Frações de ligninas com maior distribuição de massa molar apresentaram valores mais elevados de Tg. As Tgs determinadas para a LLC e LLF foram consistentes com esse estudo, confirmando o efeito da massa molar superior e do maior teor de grupos hidroxilas (Seções 4.4.2 e 4.4.5) sobre o aumento da Tg (FIGURA 18).

FIGURA 18 – CURVA DE DSC DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E DE FOLHOSAS



FONTE: Suota *et al.* (2021).

Quando aquecidos, polímeros como a lignina tendem a movimentar as suas cadeias, alterando abruptamente algumas de suas propriedades, como o volume livre, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica. Esses aspectos combinados definem a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero. Abaixo da temperatura de Tg, a lignina é encontrada na forma vítrea, e acima dela se torna viscosa e suscetível ao escoamento (NARON *et al.*, 2019). Muitos fatores podem afetar a Tg das ligninas, dentre eles a sua massa molar e grau de entrecruzamento, a presença de contaminantes de baixa massa molar (como água e compostos voláteis)

e o histórico térmico da amostra (HAN *et al.*, 2019). Ligninas de estrutura menos condensada e reticulada apresentam maior fluidez mediante o aquecimento. Em contraste, ligninas altamente reticuladas se decompõe preferencialmente à movimentação de suas cadeias (HAN *et al.*, 2019). Por essas razões, determinar precisamente a Tg de ligninas é uma tarefa de elevada complexidade. No geral, pode-se concluir que o grau de condensação e reticulação da estrutura da lignina determina suas propriedades de fluidez e viscosidade sob aquecimento.

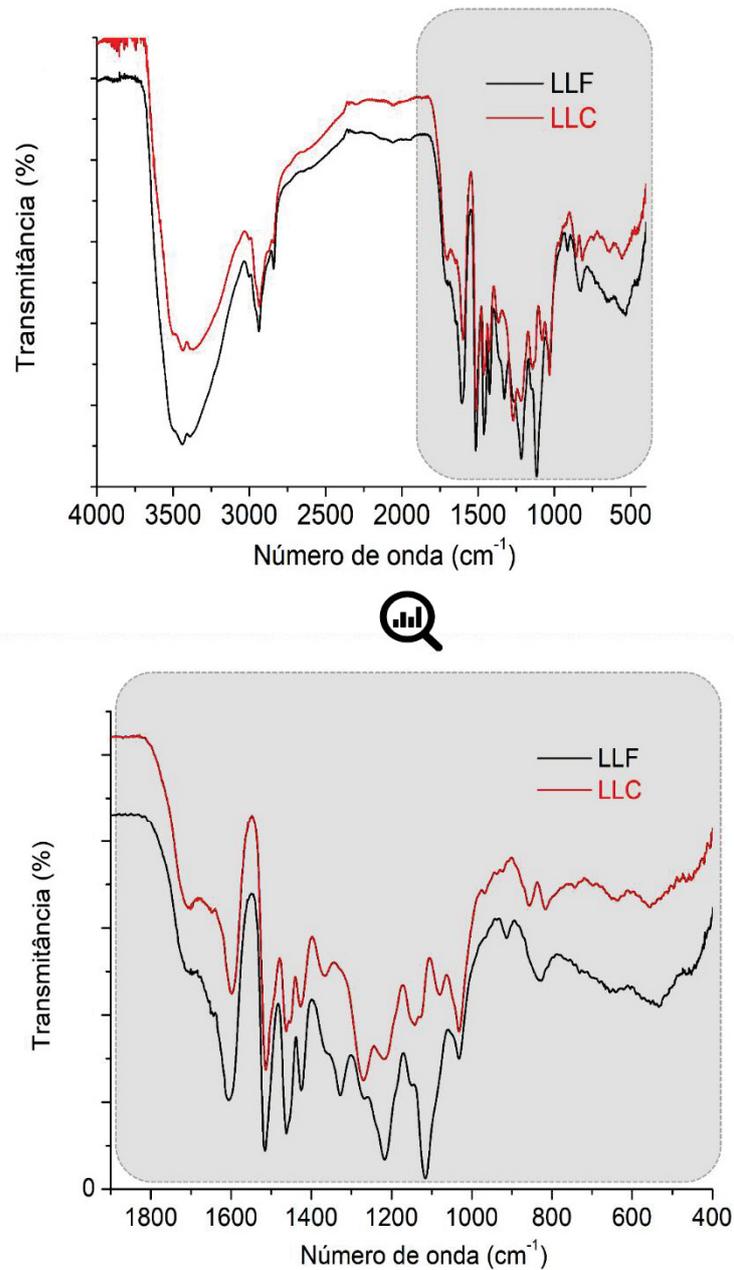
4.4 ANÁLISES ESTRUTURAIS

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho revelou a presença de grupos funcionais característicos da lignina. Nos espectros sobrepostos da FIGURA 19, a banda larga e evidente em 3435 cm^{-1} é característica do estiramento do grupo hidroxila, atribuída principalmente ao conteúdo fenólico das ligninas e às hidroxilas alifáticas presentes nos monolignóis. O fato de a banda de OH se estender desde ~ 3500 a $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ geralmente indica a presença de ácidos carboxílicos, e isso foi confirmado pela análise do teor de hidroxilas por ^{31}P NMR (Seção 4.4.2).

Os estiramentos em 2940 cm^{-1} , referentes às vibrações das ligações C–H em carbonos tetraédricos (CH_2 e CH_3), tiveram um aparecimento muito sutil, uma vez que a maioria dos carbonos da lignina são aromáticos. Os estiramentos de carbonos insaturados alifáticos (C–H sp^2) foram sobrepostos pela banda larga da hidroxila, estendida até próximo de 3000 cm^{-1} . Devido ao grande número de contribuições vibracionais, a banda da carbonila esperada nas porções oxidadas das ligninas exibiu pouco destaque nos dois espectros. Todavia, é possível inferir que as bandas pouco definidas em 1706 cm^{-1} (LLC) e 1710 cm^{-1} (LLF) estejam associadas ao estiramento de carbonilas presentes em aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

FIGURA 19 – SOBREPOSIÇÃO DE ESPECTROS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ NO INFRAVERMELHO ADQUIRIDOS EM PASTILHAS DE KBr (1% m/m), 32 VARREDURAS A 2 cm⁻¹



FONTE: A autora (2021).

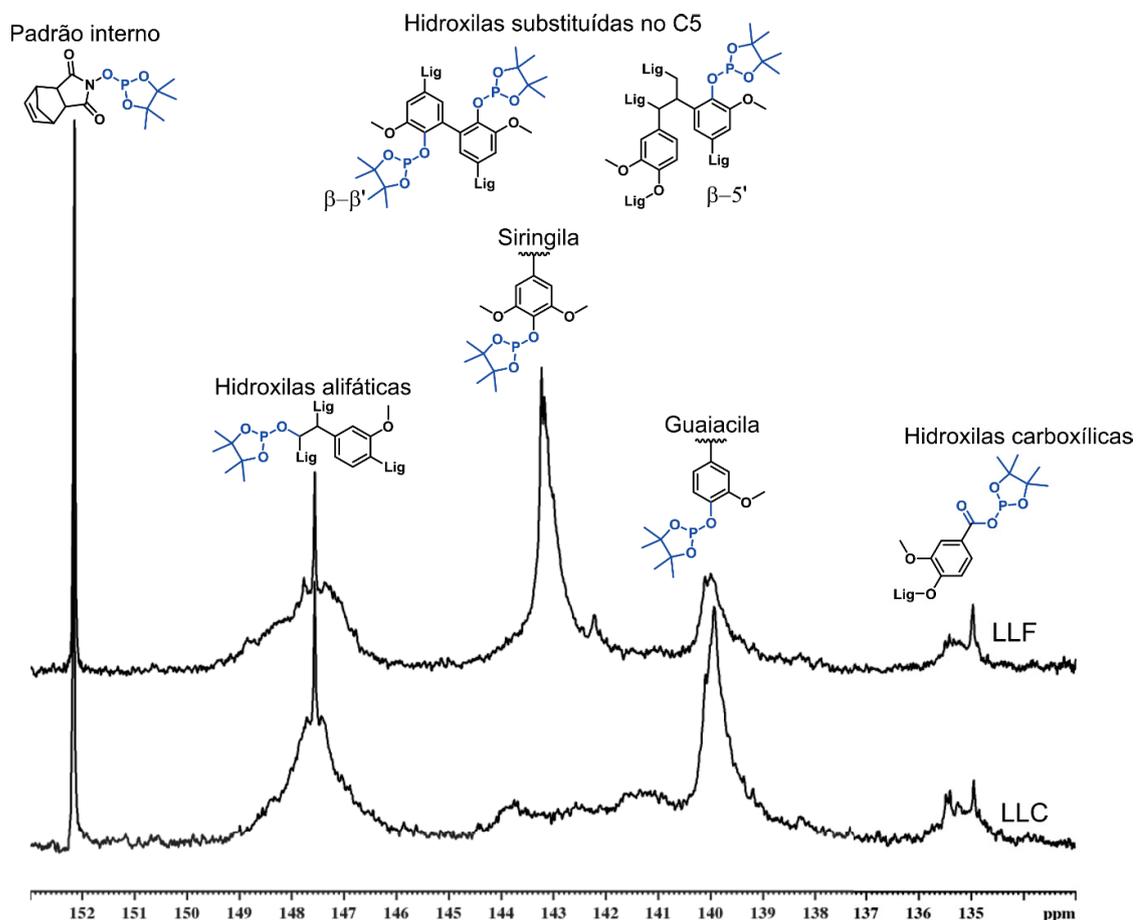
O estiramento característico da ligação C=C aromático apareceu em torno de 1500 cm⁻¹, e entre 1465 a 1600 cm⁻¹ o complexo de bandas intensas e finas relativas às vibrações do anel aromático. Em termos comparativos, ligninas ricas em siringila apresentam bandas intensas em 1330, 1220 e 1120 cm⁻¹, enquanto as compostas por guaiacila têm estiramentos mais sutis em 1280, 1150 e 1030 cm⁻¹ (RODRIGUES, 1998). Essas características condizem com os espectros da LLC, que possui lignina

G majoritariamente (bandas em 1265, 1149 e 1027 cm^{-1}), e da LLF, constituída de uma mistura de unidades G e S (bandas em 1328, 1221 e 1122 cm^{-1}) (FAIX, 1991).

4.4.2 Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo (^{31}P NMR)

A reação com o TMDP substituiu eficientemente os hidrogênios de hidroxilas por derivados de fósforo. Estes derivados foram registrados no espectro com resolução suficiente para a sua identificação e quantificação (FIGURA 20).

FIGURA 20 – ESPECTRO DE ^{31}P NMR DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ NA FREQUÊNCIA DE 150 A 133 ppm PARA A DETERMINAÇÃO INDIRETA DE HIDROXILAS APÓS DERIVATIZAÇÃO COM TMDP



FONTE: A autora (2021).

A análise de ^{31}P NMR fornece informações sobre uma das porções mais reativas das ligninas, as hidroxilas, que são difíceis de quantificar por RMN de ^1H (SERRANO *et al.*, 2018). Grupos hidroxila exercem grande influência nas

propriedades físicas e químicas da lignina, interferindo na sua extração, solubilização, despolimerização e modificação química (LU *et al.*, 2017a; TAGAMI *et al.*, 2019). O teor de hidroxila é também altamente dependente da natureza da lignina (de coníferas, folhosas ou gramíneas) (MENG *et al.*, 2019) e de sua tecnologia de extração (kraft, soda, hidrólise ácida, organosolv, hidrólise enzimática) (CONSTANT *et al.*, 2016).

Nos espectros de ^{31}P NMR, o sinal do padrão interno (NHND) foi registrado como um pico estreito em 152,3 ppm, seguido pelo agrupamento de sinais entre 149,0 e 145,6 ppm que foi atribuído às hidroxilas alifáticas das cadeias laterais da lignina. Os sinais de hidroxilas fenólicas de unidades fenilpropanoides condensadas (ou substituídas na posição 5 – $\text{OH}_{5\text{S}}$) e de unidades siringila foram registrados entre 144,5 a 140,0 ppm. Esses sinais não se separam o suficiente para serem quantificados, independentemente da derivatização empregada, caracterizando, portanto, uma limitação dessa técnica (MENG *et al.*, 2019). A presença do sinal referente a $\text{OH}_{5\text{S}}$ mais perceptível na LLC, indica que a polpação kraft, de fato, gerou condensação entre unidades fenilpropanoides, um fenômeno comum em ligninas industriais (CONSTANT *et al.*, 2016). O produto fosfitilado da guaiacila foi atribuído em 139,4 ppm. Por fim, centrado em 135,2 ppm apareceu o sinal de hidroxilas de grupos carboxílicos, cuja presença deriva principalmente de processos de polpação e isolamento que promovem a oxidação parcial de subestruturas da lignina e de carboidratos remanescentes (KOUISNI *et al.*, 2016).

Ambas LLF e LLC contêm um teor semelhante de hidroxilas totais e fenólicas, se distinguindo de forma perceptível na distribuição de hidroxilas de unidades monoméricas (TABELA 7).

As quantidades de OH alifático, substituído na posição 5, guaiacílico e carboxílico condizem com estudos de caracterização de ligninas de coníferas (tipo G) e de folhosas (tipo GS) (KOUISNI *et al.*, 2016). Além disso, o conteúdo de hidroxilas associadas às estruturas condensadas (β -5' e 5-5') da LLC se alinha com o seu alto valor de Tg, determinado por DSC, indicando o maior grau de entrecruzamento da LLC comparativamente à LLF.

A razão $\text{OH}_{\text{fenólicas}}/\text{OH}_{\text{alifáticas}}$ ($\text{OH}_{\text{fen/ali}}$), um parâmetro importante para revelar a reatividade química, sugeriu a clivagem mais extensiva de ligações aril-éter para a LLF.

TABELA 7 – HIDROXILAS TOTAIS EM LLF E LLC EXPRESSAS EM mmol/g, QUANTIFICADAS COM O NHND COMO PADRÃO INTERNO

Tipo de hidroxila	δ (ppm) ^a	LLF	LLC
Alifática (OH _{ali})	145,4-150,0	2,0±0,2	2,4±0,3
Siringila e unidades substituídas (OH _{5S})	141,2-144,0	2,6±0,1	1,58±0,02 ^b
Guaiacila	139,0-140,2	0,91±0,05	1,99±0,08
Fenólicas totais (OH _{fen})	137,6-144,0	3,5±0,2	3,6±0,1
Carboxílica	133,6-136,0	0,27±0,03	0,38±0,01
OH total		5,8±0,4	6,4±0,4
Razão OH _{fen/ali}		1,75	1,50

^a Atribuição conforme a literatura (BALAKSHIN; CAPANEMA, 2015; MENG *et al.*, 2019; PU; CAO; RAGAUSKAS, 2011).

^b Este valor é atribuído exclusivamente às OH_{5S} uma vez que a siringila não ocorre em ligninas de coníferas.

FONTE: Suota *et al.* (2021).

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear Bidimensional (2D HSQC)

A 2D HSQC é uma das ferramentas mais poderosas para a caracterização de ligninas por permitir a sua elucidação estrutural e a determinação semiquantitativa de subestruturas, ligações químicas e contaminantes. A aquisição de espectros HSQC com o recurso multiplicidade editado possibilitou a atribuição assertiva de hidrogênios em CH, CH₂ e CH₃. A atribuição de correlações ¹H-¹³C em 2D HSQC NMR de ligninas LignoForce™ para ligações de éter aril (β -O-4'), resinol (β - β' , α -O- γ' , γ -O- α'), fenilcumarana (β -5', α -O-4') e subestruturas aromáticas/insaturadas (δ C/ δ H 100,0–135,0/6,00–8,00) foram dadas na Tabela A-1 (Anexo 1) a partir da comparação com a literatura (BALAKSHIN *et al.*, 2003; CONSTANT *et al.*, 2016; DEL RÍO *et al.*, 2012; GIUMMARELLA *et al.*, 2019; HEIKKINEN *et al.*, 2003; KIM; RALPH, 2010; LAGERQUIST *et al.*, 2019; SETTE; WECHSELBERGER; CRESTINI, 2011). As correlações geradas a partir de tais atribuições estão apresentadas na FIGURA 21 e FIGURA 22.

Os mapas de correlação (¹³C-¹H) revelaram os sinais relativos à cadeia lateral da lignina (δ C/ δ H 50,0-90,0/2,50-6,00) e de suas porções aromática e insaturada (δ C/ δ H 100,0-135,0/6,00-8,00). As correlações observadas em 6,94/110,3 (G₂ da LLC) e em 6,93/110,4 e 6,60/104,4 (G₂ e S_{2,6} da LLF, respectivamente) foram tomadas como padrão interno e empregadas na quantificação de ligações e de subestruturas das ligninas, uma vez que G₂ e S₂ nunca são substituídos em ligninas e, portanto, suas correlações fornecem diretamente a quantidade de unidades C₉ na estrutura da lignina (SETTE; LANGE; CRESTINI, 2013). Conforme Constant *et al.* (2016), a soma

das áreas dos sinais G₂ e S₂ equivale a 100 anéis aromáticos ou a cem por cento das unidades monoméricas da amostra, sendo as demais subestruturas quantificadas em relação a esses sinais.

No mapa bidimensional da LLF foi observada a correlação intensa da siringila, e como esperado, este sinal não foi observado no mapa da LLC, cuja composição em guaiacilas é predominante. Unidades de siringila oxidadas também foram detectadas na LLF ($\delta C_{2,6}/\delta H_{2,6}$ 105,9/7,23) e, em comparação, guaiacilas oxidadas não puderam ser confirmadas nas duas amostras porque suas correlações se sobrepõem às do ferulato (CONSTANT *et al.*, 2016). A análise quantitativa de monômeros de lignina e demais subestruturas está listada na TABELA 8.

TABELA 8 – QUANTIFICAÇÃO DAS SUBESTRUTURAS EM LLF E LLC COM ABUNDÂNCIA RELATIVA EXPRESSA EM RELAÇÃO A 100 MONÔMEROS DE LIGNINA (100 C₉)

Tipo de estrutura	LLF	LLC
Monômeros		
Siringila (S)	66,3	ND
Guaiacila (G)	33,7	96,2
<i>p</i> -Hidroxifenila (H)	ND	3,8
Razão S/G	1,97	ND
Razão H/G	ND	0,03
Inter unidades		
Aril éter (β -O-4')	6,2	5,8
Fenilcumarana (β -5')	0,2	1,7
Resinol (β - β')	3,6	2,1
Epíresinol (β - β')	1,6	0,3
Seicosolariciresinol (β - β')	ND	1,6
Estilbeno (β -1')	1,0	0,5
Estilbeno (β -5')	2,1	8,1
Grupos terminais		
Álcool cinâmico	ND	1,4
Aldeído cinâmico	0,6	ND
<i>p</i> -Hidroxibenzoato	1,2	2,1
Outros		
Xilose	0,4	0,6
Metoxila	185	117

FONTE: Suota *et al.* (2021).

A razão S/G da LLF foi de 1,97, ao passo que a LLC se mostrou composta por unidades G quase exclusivamente. Este valor foi ligeiramente superior ao determinado por Py-GC-MS (1,36) porque apenas cerca de 90% de todos os picos detectáveis foram quantificados nos pirogramas de lignina. Além disso, uma leve desmetoxilação

das unidades S não pode ser descartada, como já demonstrado por Wadryk *et al.* (2021) usando pirólise analítica de compostos modelo de lignina. Os estilbenos foram mais abundantes na LLC comparativamente à LLF (8,58 contra 3,15 por 100 C₉ no total) e pode explicar parte de sua alta estabilidade térmica (TABELA 6). Os estilbenos podem resultar da clivagem das ligações α-aril éter em unidades fenilcumaranas durante a polpação kraft, levando ao estilbeno tipo β-5' (LIITIÄ *et al.*, 2003). No entanto, eles também podem fazer parte da estrutura original da lignina, pois podem estar envolvidos na biossíntese da lignina como hidroxiestilbenos (tipo β-1') (DEL RÍO *et al.*, 2020). Outras subestruturas aromáticas como aldeído cinâmico ($\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ 126,4/6,84) e ferulato foram encontradas em ambas as amostras de lignina em baixas concentrações. Finalmente, a correlação para C_{2,6}-H_{2,6} em *p*-hidroxibenzoato ($\delta C_{2,6}/\delta H_{2,6}$ 131,1/7,77), uma subestrutura típica de ligninas de árvores de folha larga decídua como *Populus sp.* (CONSTANT *et al.*, 2016), foi encontrado apenas em LLF.

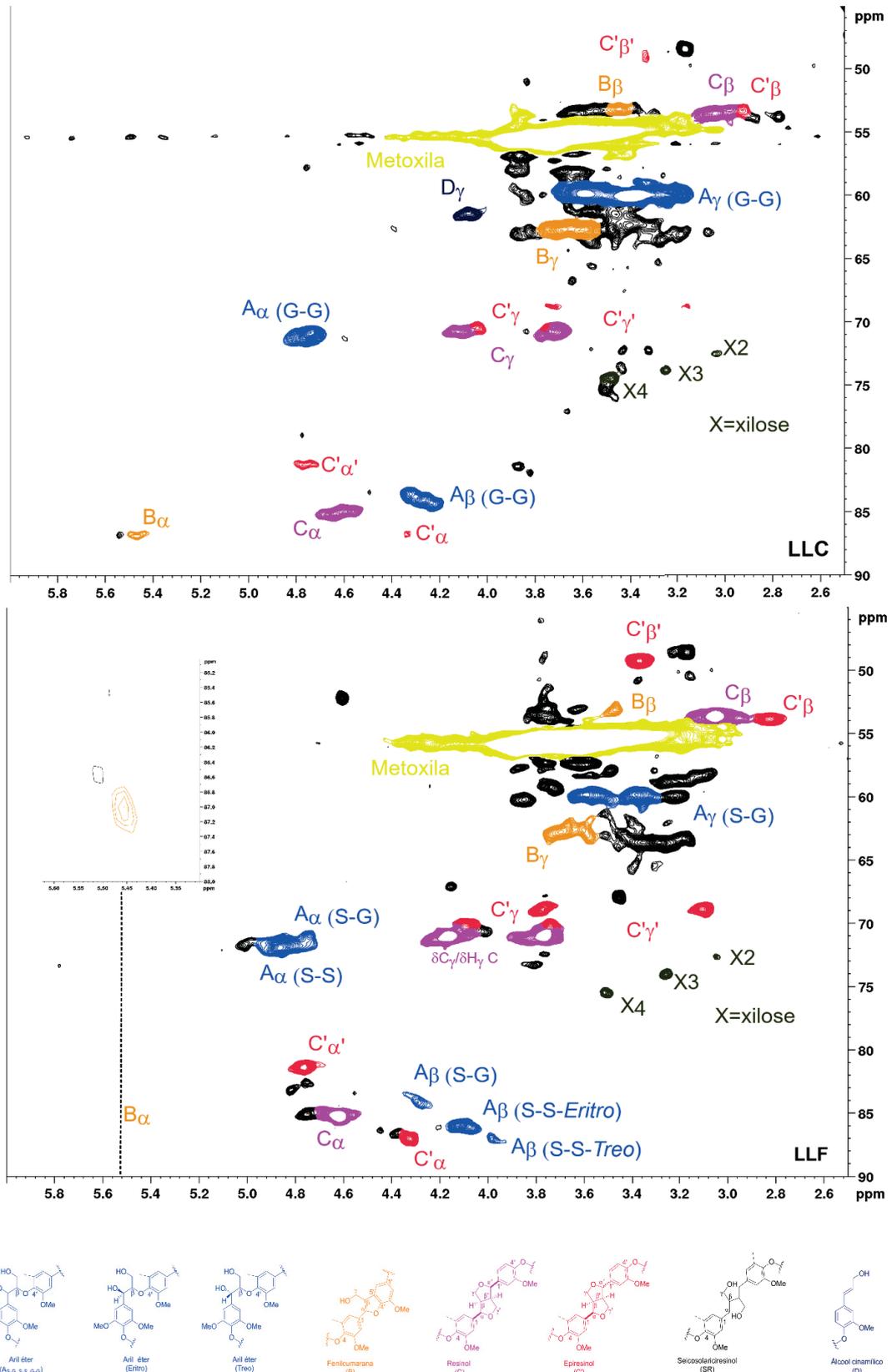
As cadeias laterais da lignina ($\delta C/\delta H$ 45.0–90.0/2.50–6.00 da FIGURA 22) são formadas por metoxilas e porções alifáticas que unem os monômeros por subestruturas β-aril-éter, resinol e unidades fenilcumarânicas. As metoxilas produzem correlações muito intensas na região aromática oxigenada dos mapas de correlação, independentemente da origem botânica da lignina. A LLF apresentou mais metoxilas do que a LLC, dada a abundância de unidades siringila em sua composição. Além disso, não foram percebidas diferenças significativas na região de cadeia lateral das ligninas LignoForce™. No entanto, correlações para G-propanol ($\delta C_{\alpha}/\delta H_{\alpha}$ 31,4/2,50) e seicolariciresinol ($\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ 42,5/1,91) (mostrado no anexo) foram detectadas apenas em LLC. Por outro lado, ambas as amostras apresentaram picos cruzados relacionados à estrutura da fenilcumarana ($\delta C_{\alpha}/\delta H_{\alpha}$ 86,9/5,46, $\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ 53,1/3,47, $\delta C_{\gamma}/\delta H_{\gamma}$ 62,7/3,67 e 3,71), resinol ($\delta C_{\alpha}/\delta H_{\alpha}$ 85,0/4,62–4,64, $\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ 53,5/3,05, $\delta C_{\gamma}/\delta H_{\gamma}$ 70,8/4,17 e 3,80), e subestruturas epiresinol ($\delta C_{\alpha}/\delta H_{\alpha}$ 87,0/4,34, $\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ 53,7/2,84, $\delta C_{\gamma}/\delta H_{\gamma}$ 70,2/4,06 e 3,75 e $\delta C_{\alpha'}/\delta H_{\alpha'}$ 81,2/4,77, $\delta C_{\beta'}/\delta H_{\beta'}$ 49,2/3,70, $\delta C_{\gamma'}/\delta H_{\gamma'}$ 68,8/3,77 e 3,12). Os epiresinóis tiveram maior ocorrência no LLF e podem resultar da epimerização das unidades fenólicas β-β' em condições alcalinas, levando a uma mistura dos dois diastereoisômeros (resinóis e epiresinóis) (LANCEFIELD *et al.*, 2018). As subestruturas β-aril-éter, β-β' e β-5' foram a principal conexão entre os monômeros em ambas as amostras de lignina, conforme relatado por Constant *et al.* (2016). O teor de β-O-4' ligeiramente menor e o conteúdo de β-β' cerca de 39% mais

abundante da LLC explicam sua maior estabilidade térmica em comparação à LLF (Seção 4.3) (LIU *et al.*, 2016b).

As subestruturas β -O-4' podem ser encontradas em várias formas em ligninas, como monômeros G e S de ligação (vistos em $\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ de 84,1/4,27 em LLC e $\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ de 85,9/4,12 em LLF), bem como em formas γ -aciladas e α -oxidadas. Sinais de subestruturas β -O-4' α -oxidadas ($\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ de 82,7/5,12) não foram observados em ambos os espectros de HSQC, enquanto a correlação atribuída a β -O-4' γ -acilada ($\delta C_{\beta}/\delta H_{\beta}$ de 63,5/3,83 e 4,30) não pôde ser confirmado devido à sobreposição de sinal (FIGURA 22). Por outro lado, a correlação para C γ -H γ em G-hidroxiacetona α -oxidada ($\delta C_{\gamma}/\delta H_{\gamma}$ 21,0/1,48) foi identificada em ambas as amostras. Ligações menos abundantes, como 4-O-5', não foram detectadas por HSQC em ligninas LignoForce™. Além disso, correlações para espirodienona, aril glicerol e aril enol éter não foram observadas em ambas as amostras de lignina na região alifática.

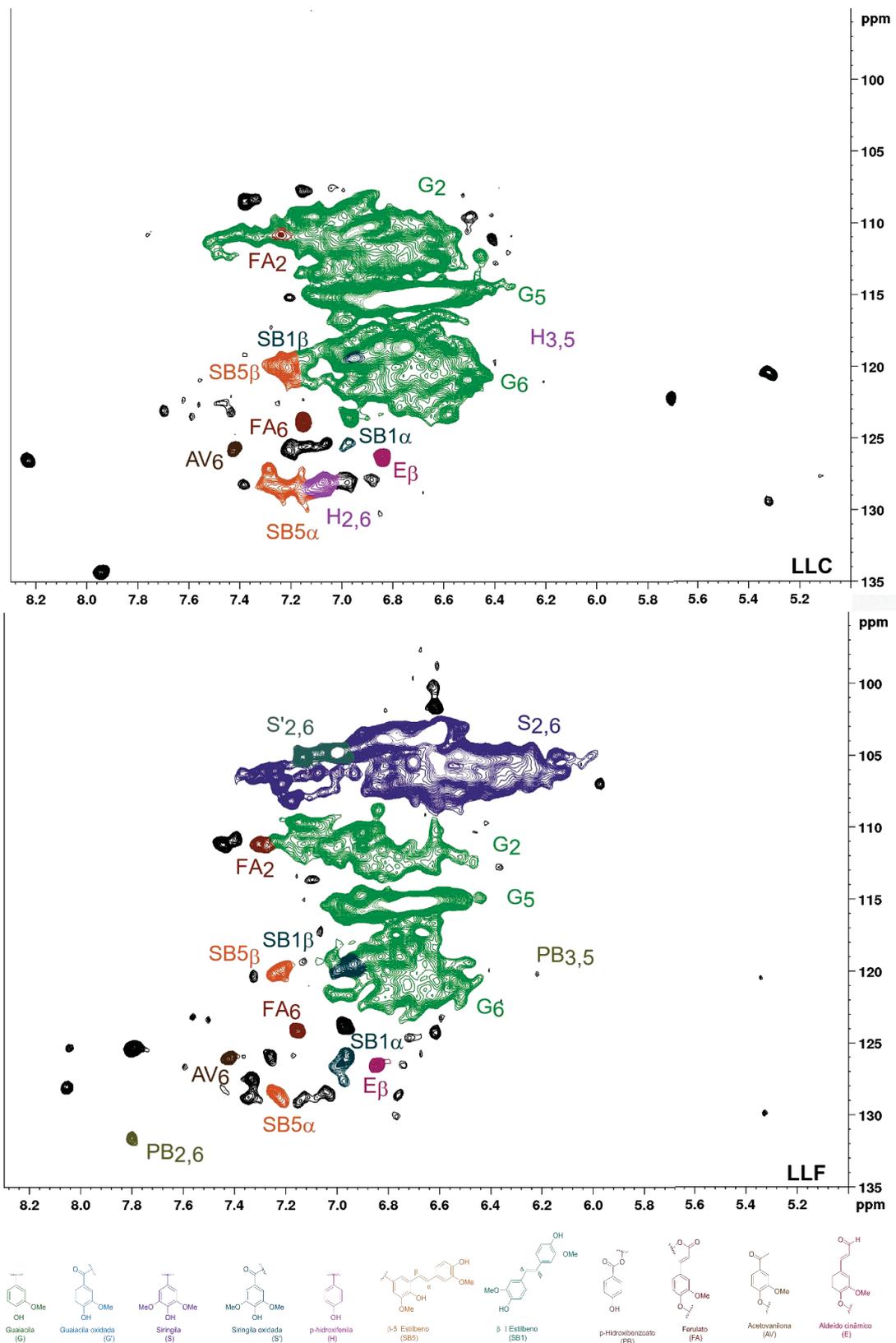
LLC e LLF apresentaram uma quantidade menor de β -O-4' que Indulin® AT (6,2 e 5,8 contra 8,2 por 100 C₉, respectivamente) e quase três vezes maior que a BioChoice (BCL, 2,2 por 100 C₉), uma lignina kraft de pinheiro produzida por Domtar (Fort Mill, EUA) (HU *et al.*, 2016). As ligações resinol β - β' (3,5 e 2,1 por 100 C₉ em LLF e LLC, respectivamente) superaram as ligninas técnicas kraft (2,5 para BCL e 1,2 para Indulin AT) (HU *et al.*, 2016) e organosolv (1,1 para OS-P e 0,2 para OS-S) (CONSTANT *et al.*, 2016). LLF contém mais epiresinóis do que LLC (1,6 contra 0,3 por 100 C₉). Epiresinóis têm sido investigados recentemente em ligninas e foram detectados em 4,1 por 100 C₉ em lignina alcalina de eucalipto (ZHAO *et al.*, 2020) e 0,6 por 100 C₉ em Indulin® AT (LANCEFIELD *et al.*, 2018). A LLC apresentou teor de fenilcumarana (1,7 por 100 C₉) semelhante ao das ligninas kraft de madeira macia comerciais (1,6 e 1,1 por 100 C₉ para BCL e Indulin AT, respectivamente) (HU *et al.*, 2016). Em contraste, a LLF apresentou baixas concentrações de fenilcumarana (0,2 por 100 C₉). A HSQC confirmou o baixo teor de carboidratos das ligninas LignoForce™ (TABELA 8), por meio das correlações para a xilose, detectáveis mesmo em baixas concentrações. Xilanas têm uma alta solubilidade em solventes deuterados, como DMSO-d₆ (KIM; RALPH, 2014). Por esta razão, os sinais relacionados a outros monômeros de carboidratos não puderam ser confirmados por HSQC (FIGURA 21).

FIGURA 21 – MAPA BIDIMENSIONAL DE CORRELAÇÃO C-H REPRESENTANDO AS PRINCIPAIS ESTRUTURAS DA CADEIA LATERAL DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE FOLHOSAS (LLF) E CONÍFERAS (LLC)



FONTE: Adaptado de Suota *et al.* (2021a)

FIGURA 22 – MAPA BIDIMENSIONAL DE CORRELAÇÃO C-H DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE ESPÉCIES FOLHOSAS (LLF) E CONÍFERAS (LLC) NA REGIÃO DE COMPOSTOS INSATURADOS E AROMÁTICOS E ESTRUTURAS CORRESPONDENTES

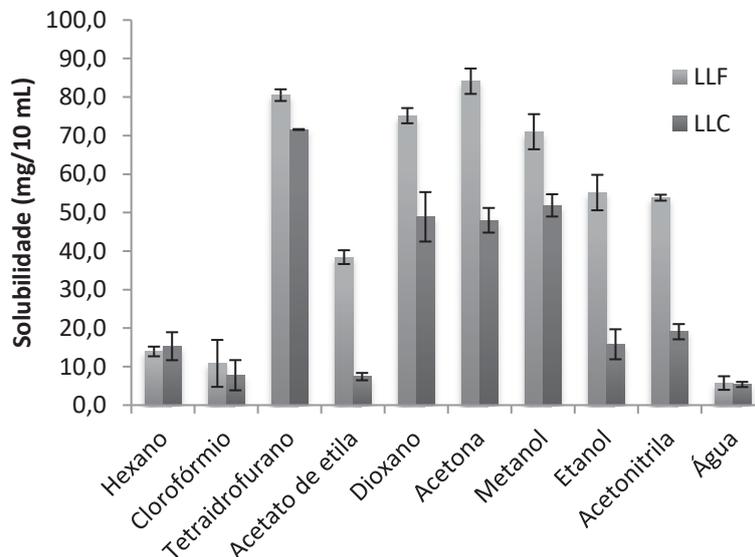


FONTE: Adaptado de Suota *et al.* (2021a)

4.4.4 Solubilidade

A FIGURA 23 apresenta a solubilidade de 100 mg das amostras de lignina em 10 mL de diferentes solventes orgânicos. A solubilidade da LLF foi maior que a da LLC em praticamente todos os solventes testados, devido à ocorrência de interações de Van der Waals (Keeson, Debye, London e ligações de hidrogênio) mais favoráveis com os solventes. Há que se considerar ainda a disposição dos grupos funcionais no arranjo tridimensional das ligninas, de modo que estes podem estar mais disponíveis para interagir com o solvente ou, de maneira oposta, menos disponíveis por estarem envolvidos em interações intramoleculares, resultando em menor interação com o solvente (TAGAMI *et al.*, 2019). Outro fator que explica a menor solubilidade da LLC em relação a LLF é a sua massa molar mais elevada, que requer mais energia para o rompimento de barreiras energéticas na solvatação. Segundo Sameni, Krigstin e Sain (2017), ligninas de baixas massas molares são solúveis em praticamente todos os solventes orgânicos.

FIGURA 23 – SOLUBILIDADE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ EM SOLVENTES DE DIFERENTES POLARIDADES



FONTE: Suota *et al.* (2021).

O tetraidrofurano foi o solvente que apresentou melhor capacidade de dissolver as ligninas (80,1% para a LLF e 71,6% para a LLC). A acetona solubilizou muito bem a LLF, mas apenas cerca de 50% da LLC. No caso do clorofórmio, as solubilidades

foram baixas para as duas amostras, e dado o erro associado a este ensaio, não foi possível saber qual amostra apresenta maior solubilidade. O hexano e a água apresentaram menor capacidade de solubilização por apresentarem índices de polaridade (P') extremos, sendo o hexano ($P' = 0,1$) considerado apolar e a água ($P' = 10,2$) a substância de maior índice de polaridade (KATRITZKY *et al.*, 2004). Solventes de polaridade intermediária, como dioxano, metanol, acetonitrila e acetona, solubilizaram mais de 50% da lignina por estabelecerem interações intermoleculares mais efetivas com a amostra. As hidroxilas da lignina também tiveram um papel importante na solubilização, devido à capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com solventes próticos (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017).

4.4.5 Determinação da distribuição de massas molares por HPSEC

A análise da distribuição da massa molar foi realizada nas ligninas acetiladas. A comprovação da acetilação efetiva foi feita por FTIR, que demonstrou o desaparecimento de bandas características de hidroxilas em torno de 3400 cm^{-1} e evidenciou o aparecimento de estiramentos da banda da carbonila do grupamento acetila em 1740 cm^{-1} e confirmada por ^{31}P NMR. Os espectros referentes a essa análise encontram-se na Figura A-2 (Apêndice 1). A média mássica (M_w) e a média numérica (M_n) aparentes da massa molar e as dispersidades (M_w/M_n) resultantes foram determinadas para ligninas acetiladas (TABELA 9).

TABELA 9 – MÉDIA MÁSSICA APARENTE (M_w), MÉDIA NUMÉRICA (M_n) E DISPERSIDADE DA DISTRIBUIÇÃO EM MASSA MOLAR APARENTE DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™

Parâmetro	LLF		LLC	
	Acetilada ^a	Não acetilada ^b	Acetilada ^a	Não acetilada ^b
M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1206 ± 23	-	2082 ± 33	-
M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	5426 ± 29	4348	12926 ± 87	10321
M_w/M_n	4,50 ± 0,11	-	6,21 ± 0,13	-
Monolignois ^c	-	21	-	57

^a Lignina acetilada com anidrido acético e piridina;

^b M_w das ligninas LignoForce™ foi calculado com base no teor de OH total determinado por ^{31}P NMR;

^c Número de monolignois estimado com base na razão S/G.

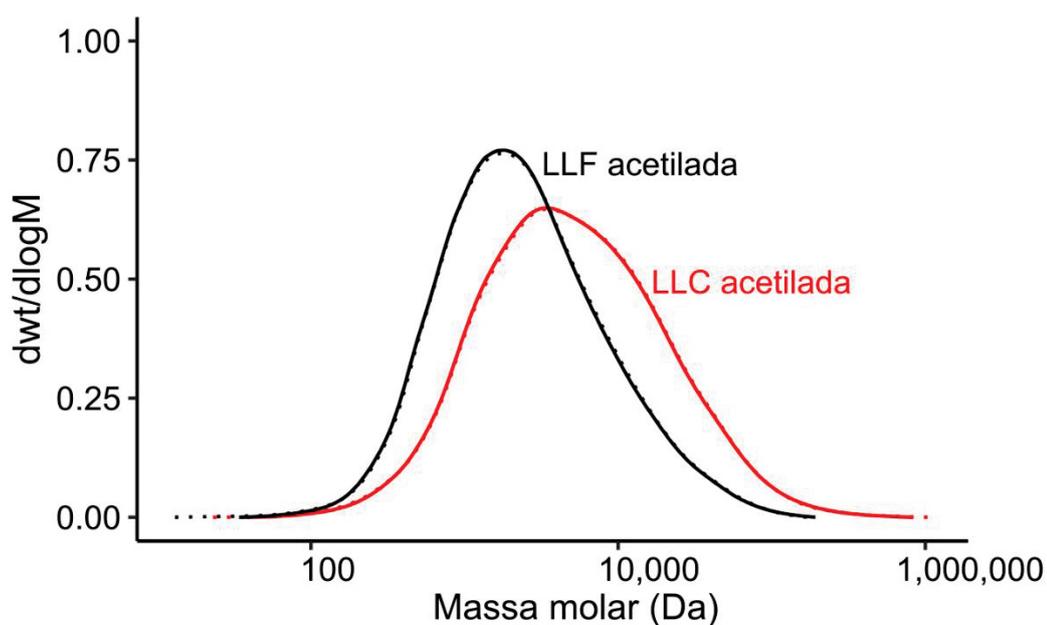
FONTE: Suota *et al.* (2021).

A LLC exibiu distribuição de massas molares e dispersidade superiores às da LLF (Figura 24). A maior massa molar da LLC era um resultado esperado, em vista da maior recalcitrância de ligninas originárias de coníferas que, de fato, apresentam

estrutura mais condensada (maior grau de entrecruzamento) em comparação com as de espécies folhosas. Além disso, as análises de DSC e ^{31}P NMR evidenciaram essa mesma característica. Uma estrutura entrecruzada, rica em ligações C-C, resulta em massas molares elevadas que influenciam diretamente a estabilidade térmica e a solubilidade das ligninas (RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Isso também explicaria o porquê de a LLC ter sido menos solúvel nos principais solventes orgânicos (4.4.4).

Sequeiros e Labidi (2017) demonstraram que condições de fracionamento de maior severidade têm grande impacto sobre o M_w das ligninas, favorecendo fenômenos de repolimerização que originam ligninas de M_w superiores aos da lignina nativa. As dispersidades de 4,50 para LLF e de 6,21 para a LLC também evidenciam a maior heterogeneidade estrutural da LLC, um possível resultado de reações de condensação. A caracterização por HPSEC demonstrou que a LLC e LLF têm M_w , M_n e \bar{D} similares aos de outras ligninas técnicas como organosolv de folhosas ($\bar{D} = 3,1$, $M_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$) e Indulin AT de coníferas ($\bar{D} = 2,4$, $M_w = 14000 \text{ g mol}^{-1}$). Os valores de M_w indicam que a LLC contém uma quantidade aproximada de 57 monolignóis, praticamente três vezes maior que a LLF, com 21 monolignóis.

Figura 24 – DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DE LIGNINAS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL COM DETECÇÃO POR ULTRAVIOLETA (240 nm), ELUENTE THF E COLUNA STYRAGEL HR4E



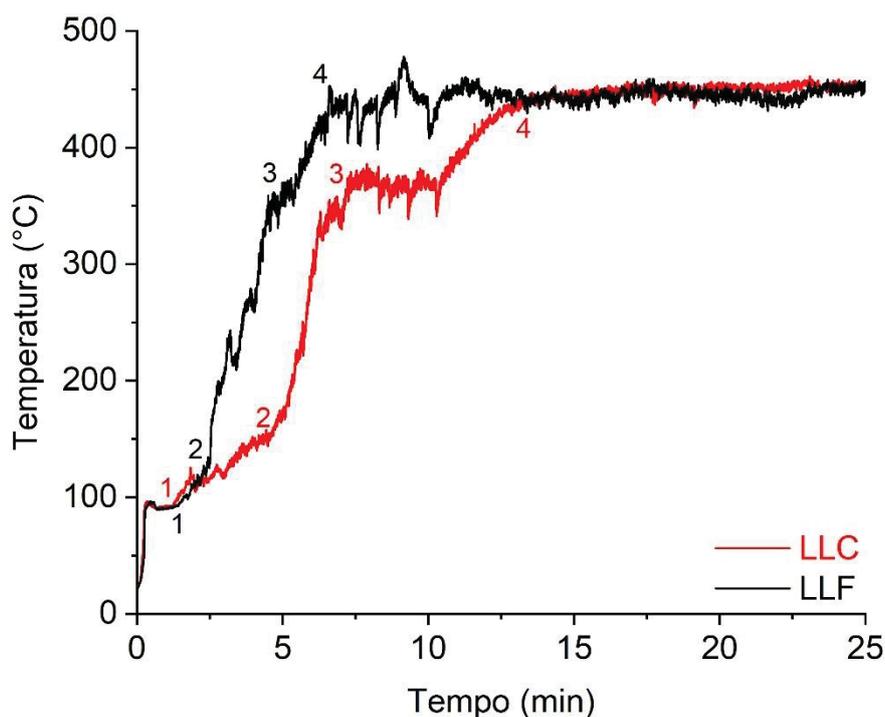
FONTE: Suota *et al.* (2021).

4.5 PIRÓLISE DE LIGNINAS POR MICRO-ONDAS

4.5.1 Perfil de aquecimento para pirólise catalítica usando K_3PO_4 como catalisador e absorvedor de micro-ondas

Ao serem pirolisadas, as ligninas LignoForce™ produziram curvas as de aquecimento que estão representadas na FIGURA 25. A irradiação com micro-ondas iniciou em temperatura ambiente ($\sim 24\text{ }^\circ\text{C}$) usando 100% de potência (1000 W) até atingir $450\text{ }^\circ\text{C}$, quando então foi gradualmente reduzida até 74% para a LLF e 79% de potência para a LLC para manter o sistema na temperatura de interesse. As duas amostras apresentaram um comportamento similar no primeiro estágio de aquecimento, levando em torno de 34 a 36 s para atingir $100\text{ }^\circ\text{C}$ e permanecendo nessa temperatura por cerca de 1,34 min. Isso é observado pela formação de um pequeno platô que corresponde à desidratação das amostras, representada pelo passo de número 1 na FIGURA 25.

FIGURA 25 – CURVAS DE AQUECIMENTO PARA A PIRÓLISE CATALÍTICA DA LLC E LLF COM 30% DE K_3PO_4 SOB AQUECIMENTO EM MICRO-ONDAS ($450\text{ }^\circ\text{C}$, 1000 W, N_2 A 10 L min^{-1})



FONTE: A autora (2022).

Após a etapa de secagem, três estágios de aquecimento indicados pelos números 2, 3 e 4 foram perceptíveis para ambas as amostras. Cada um desses estágios apresentou uma taxa de aquecimento diferente, que foi de 20,2 (1 até 2), 77,2 (2 até 3) e 11,5 °C min⁻¹ (3 até 4) para a LLC e de 32,0 (1 até 2), 103,2 (2 até 3) e 45,7 °C min⁻¹ (3 até 4) para a LLF. A taxa de aquecimento global foi de 31,2 °C min⁻¹ para a LLC e de 54,0 °C min⁻¹ para a LLF. No entanto, a taxa mais elevada de aquecimento, determinada pela região de maior inclinação das curvas foi de 79,9 °C min⁻¹ para a LLC e de 103,4 °C min⁻¹ para a LLF. A LLC e LLF apresentaram perfis de aquecimento distintos, que podem ser explicados pela natureza das ligações que as compõem. A LLF apresentou um teor de β-O-4' (C-O) de 6,2 enquanto a da LLC foi de 5,8 por 100 C₉. Além disso, o conteúdo total de ligação β-β' (C-C) na LLF foi de 8,5 e na LLC de 14,3 por 100 C₉, cerca de 39% maior. Portanto, a abundância de ligações menos termolábeis na LLC pode explicar a diferença no seu perfil de aquecimento, que apresentou um estágio de pirólise mais lento de 1 a 2 e também a formação de um platô de 3 a 4, ambos não observados para a LLF.

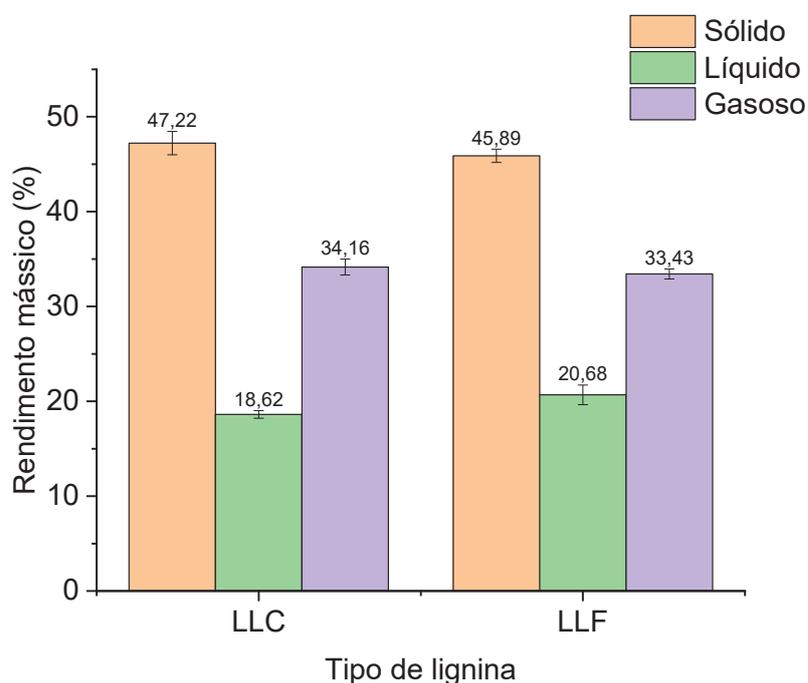
A pirólise assistida por micro-ondas é reconhecida por favorecer altas taxas de aquecimento em comparação à pirólise convencional (MOTASEMI; AFZAL, 2013), e por possuir ótima absorção de micro-ondas, o K₃PO₄ contribui para melhorar a transferência de calor no meio reacional, contribuindo para um aquecimento mais rápido e uniforme. Mohamed (2018) demonstrou que o K₃PO₄ atua em sinergia com outros catalisadores como a bentonita, melhorando as taxas de aquecimento na pirólise de uma gramínea perene norte-americana (*switchgrass* ou *Panicum virgatum*). Por outro lado, o uso de K₃PO₄ na forma pura (30%, m/m) aumenta o rendimento de biocarvão, comparativamente ao uso de outros catalisadores puros ou combinados ao K₃PO₄.

4.5.2 Rendimento dos produtos de pirólise catalítica usando K₃PO₄

A pirólise das ligninas com temperatura ajustada em 450 °C por 25 min converteu todo o material de partida, propiciando excelentes rendimentos de sólidos pirolíticos, preservando parte dos grupos funcionais originais da lignina (ver a seção referente à análise por FTIR). A maioria das reações de pirólise é limitada a um tempo máximo de 30 min, embora haja registros de reações em tempos de até 6 min (SHIRVANIMOGHADDAM *et al.*, 2022).

O sólido obtido na pirólise, referido como biocarvão, foi o produto majoritário para LLC e LLF, sendo ligeiramente mais abundante para a LLC (FIGURA 26). Esse resultado era esperado, pois a caracterização por TGA demonstrou que a LLC apresenta uma tendência maior à formação de biocarvão do que a LLF, quando sujeitas à conversão térmica.

FIGURA 26 – RENDIMENTO MÁSSICO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ OBTIDOS A 450 °C, 25 min, 1000 W E SOB FLUXO DE N₂ DE 10 L min⁻¹



FONTE: A autora (2022).

O rendimento de produto líquido (bio-óleo e fração aquosa) foi em torno de 20% para as duas amostras, um valor considerado baixo se comparado a outros estudos. Fu *et al.* (2014) pirolisaram lignina LignoForce™ de coníferas misturada com carvão comercial (1,5:1, m/m) em um reator de micro-ondas e obtiveram 42,5% de biocarvão e 36,1% de bio-óleo, sendo 19,4% de uma fração pesada e 16,7% de uma fração leve. O rendimento mais elevado pode estar associado ao emprego de maior potência durante a pirólise, que deve ter promovido maiores taxas de aquecimento e temperaturas que não foram mencionados como parte do estudo. Dados comparáveis sobre a pirólise de lignina de folhosas não foram encontrados na literatura. No entanto, Duan *et al.* (2018) obtiveram 22% de líquidos e 58% de sólidos (m/m) na pirólise de uma lignina alcalina comercial (Sigma-Aldrich) empregando um reator MAX-II (CEM,

Corporation) assistido por micro-ondas de 1000 W e 2450 MHz. Embora o rendimento de bio-óleo tenha sido ligeiramente menor, os dados apresentados por estes autores se assemelham aos obtidos para a LLF nesse trabalho.

Estudos envolvendo a pirólise de ligninas em reatores convencionais apresentam rendimentos similares a reatores assistidos por micro-ondas. Yang *et al.* (2022a), pirolisaram uma lignina kraft de coníferas extraída pela tecnologia LignoBoost™ em um reator convencional (550 °C, N₂ a 0,5 L min⁻¹, 5 min), na ausência de catalisador, e obtiveram 35,5% de gás, 12,1% de fração aquosa, 13,1% de bio-óleo e 45,4% de biocarvão. Ao repetir o experimento usando uma razão de 1:1 de carvão ativado como catalisador, os rendimentos foram de 25,3% de gás, 11,0% de fração aquosa, 10,4% de bio-óleo, e 57,8% de biocarvão. Assim como o carvão ativado utilizado por Yang *et al.* (2022a), o K₃PO₄ empregado neste estudo favoreceu a formação de sólidos pirolíticos n em um sistema de reação assistido por micro-ondas.

A produção de biocarvão como o produto majoritário em processos de conversão térmica (pirólise) de lignina kraft tem sido relatada há muito tempo (CHOI; MEIER, 2013). Entretanto, elevadas temperaturas e longos tempos de residência a uma mesma temperatura podem levar a baixos rendimentos de biocarvão devido à gradual decomposição térmica do material de partida em materiais voláteis, como CO, CO₂, CH₄ e moléculas condensáveis que compõem o bio-óleo (APOLINÁRIO *et al.*, 2020). Dessa forma, a produção de biocarvões pode ser maximizada pela otimização da temperatura e tempo de pirólise, além do emprego de catalisadores e reatores apropriados. A versatilidade dos biocarvões tem se mostrado cada vez maior e seus usos abrangem as mais variadas áreas (ZHU *et al.*, 2022). Em catálise, os biocarvões podem atuar como substratos e suporte para a síntese de catalisadores e são muito eficazes na adsorção de moléculas indesejáveis ao meio ambiente, desempenhando um papel muito importante na depuração de ambientes contaminados (JESUS *et al.*, 2019). Outras aplicações relevantes dos biocarvões foram revisadas no levantamento de literatura (Seção 2.8.6.3).

4.5.3 Composição elementar e teor de cinzas dos biocarvões

A pirólise catalítica das ligninas gerou biocarvões com elevado teor de carbono, desprovidos de nitrogênio e enxofre em suas composições elementares

(TABELA 10). Os perfis composicionais dos biocarvões foram muito similares entre si, como sugerem os dados da TABELA 10, onde também se observa a similaridade elementar das duas ligninas LignoForce™. As baixas razões elementares H/C e O/C dos biocarvões em relação às ligninas de origem indicam um elevado grau de carbonização, que leva à diminuição da concentração de hidrogênio na composição de tais materiais. Essas baixas razões elementares também são atribuídas à reação de aromatização que levam à formação de estruturas poliaromáticas no biocarvão (WANG *et al.*, 2018).

TABELA 10 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS BIOCARVÕES DE LIGNINA LIGNOFORCE™

Amostra	Composição (% m/m) ^a					Razão atômica		
	C	H	N	S	O	H/C	(O + N)/C	O/C
LLC	64,50	5,73	0,03	1,70	29,17	0,0888	0,453	0,452
B-LLC	87,83	1,93	0,00	0,00	10,24	0,0220	0,117	0,117
LLF	62,85	5,63	0,06	2,29	28,05	0,0896	0,447	0,446
B-LLF	87,67	1,57	0,00	0,00	10,76	0,0179	0,123	0,123

^a Valores relativos à base seca e livre de cinzas

FONTE: A autora (2022).

O declínio na concentração de oxigênio sinaliza a degradação de grupos funcionais oxigenados, como álcoois, fenóis, cetonas, etc. A relação H/C do B-LLF foi ligeiramente inferior à do B-LLC, sugerindo que o primeiro apresente uma maior aromaticidade. As composições elementares do B-LLC e do B-LLF foram semelhantes a do biocarvão preparado por Jiang *et al.* (2020) em uma câmara de carbonização (800 °C, 2 h, N₂ a 100 mL min⁻¹), a partir de uma mistura de lignina de espécies folhosas extraídas do processo kraft. Para esse biocarvão a composição elementar foi de 84,4% de C, 1,60% de H, 0,99% de N e 8,67% de O.

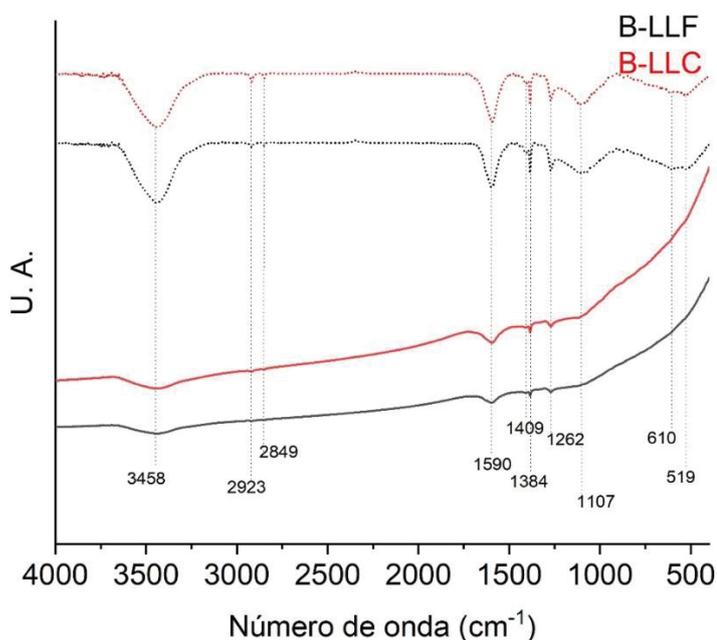
O teor de cinzas foi de 11,5±0,3% para o B-LLC e de 11,4±0,9% para o B-LLF, e este valor condiz com o teor de cinzas de 12,8±0,4% obtido para um biocarvão de lignina alcalina pirolisada a 700 °C em um forno tubular (WAN *et al.*, 2020). Além das cinzas alcalinas típicas da biomassa lignocelulósica, que correspondem a cerca de 1% do material, os biocarvões produzidos contêm cerca de 1/3 do K₃PO₄ utilizado como catalisador, que permaneceram impregnados aos biocarvões mesmo após a lavagem com água destilada. O K₃PO₄ é um sal considerado um nutriente essencial para as plantas, tendo a habilidade de melhorar a fertilidade do solo e a produtividade de culturas, de forma que a sua presença é bem vinda nos biocarvões destinados ao

uso como condicionantes de solo. Mohamed (2018) sugeriu que biocarvões ricos em K_3PO_4 podem melhorar capacidade de retenção de água, de troca iônica e a fertilidade de solos arenosos argilosos.

4.5.4 Grupos funcionais por FTIR

Os espectros de FTIR dos biocarvões das ligninas LignoForce™ estão mostrados na FIGURA 27. A pirólise degradou parcialmente os grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura das ligninas (atribuídos previamente na Seção 3.4.1), cujas bandas são observadas com significativa diminuição de intensidade nos espectros de seus respectivos biocarvões. A presença de bandas de grupos funcionais característicos destes materiais pode ser melhor visualizada e comparada nos espectros com linha de base ajustada (linha tracejada).

FIGURA 27 – ESPECTROS DE FTIR DOS BIOCARVÕES ADQUIRIDOS NO MODO DE TRANSMITÂNCIA A PARTIR DE PASTILHAS DE KBr (0,5% m/m) E USANDO O RECURSO DE COMPENSAÇÃO ATMOSFÉRICA E AJUSTE DE LINHA DE BASE PARA AS LINHAS TRACEJADAS



FONTE: A autora (2022).

Seis bandas evidentes foram identificadas tanto no B-LLC como no B-LLF, indicando grande similaridade entre os dois materiais (FIGURA 27). A principal delas foi a banda larga e intensa do estiramento da ligação de -OH associado, centrada em

3458 cm^{-1} e atribuída à hidroxila fenólica, principalmente. Essa banda foi a que apresentou a redução mais expressiva de intensidade em comparação ao material de partida, sugerindo modificações importantes na sua composição de hidroxilas, as quais podem estar associadas às reações de desidratação e desoxigenação do material (JIANG *et al.*, 2020). Em 2923 e 2849 cm^{-1} encontram-se principalmente os estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, das ligações C-H em CH_2 . As vibrações do esqueleto aromático representadas pelo estiramento da ligação C=C que absorvem entre 1650 a 1430 cm^{-1} foram assinaladas em 1590 cm^{-1} (KANE *et al.*, 2021). É válido ressaltar que as bandas de intensidade pequena em 1409 cm^{-1} e 1384 cm^{-1} correspondem aos dobramentos no plano da ligação =C-H e -C-H em alcenos e alcanos, respectivamente, enquanto a banda de média intensidade relativa ao dobramento no plano da ligação C-H em anéis aromáticos está centrada em 1262 cm^{-1} (STUART, 2004). Não se pode descartar a presença de carboxilas nos biocarvões, que apresentaria a banda de estiramento C-O característico e bandas de dobramento O-H no plano e fora do plano em 1240, 1430 e 930 cm^{-1} , respectivamente (STUART, 2004). No entanto, esse espectro precisaria ser deconvoluído para facilitar a interpretação, que também auxiliaria na comprovação da presença de carbonilas. Os estiramentos próximos a 1100 cm^{-1} podem evidenciar a presença da ligação C-O em grupos metoxilas remanescentes no biocarvão. No entanto, a intensidade dessa banda é fraca, sugerindo a sua presença em baixa concentração. Essa banda também pode indicar o estiramento da ligação C-O em álcoois e fenóis, que geralmente aparecem entre 1300 e 1100 cm^{-1} (JIANG *et al.*, 2020; STUART, 2004). Por fim, o complexo de bandas em baixos números de onda (de 1000 a 500 cm^{-1}) foi previamente associado à presença de estruturas poli aromáticas (KANE *et al.*, 2021). A perda parcial dos grupos funcionais oxigenados foi comprovada pela análise elementar, por meio da redução das razões atômicas (O/C e (O+N)/C) do B-LLC e B-LLF em relação às das ligninas (TABELA 10).

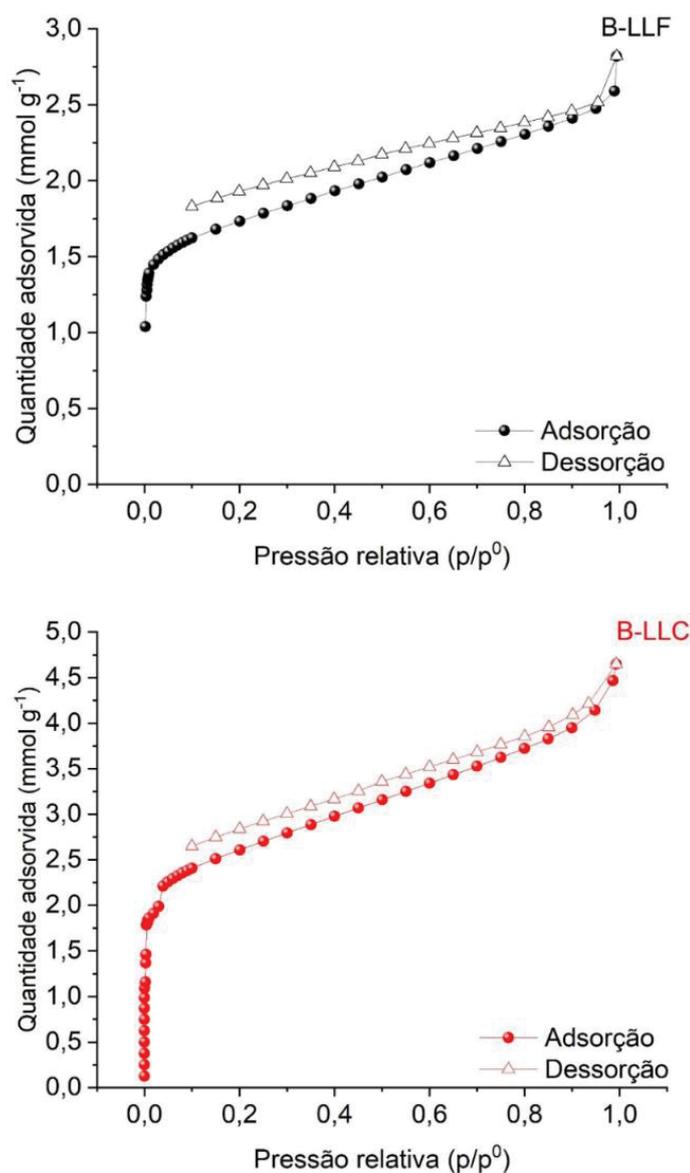
4.5.5 Área superficial específica e estudo da porosidade

A área superficial específica e a porosidade dos biocarvões são propriedades físicas de extrema importância, pois estão relacionadas com a presença de sítios ativos disponíveis na sua estrutura porosa. A quantidade e a qualidade destes sítios ativos refletem diretamente a capacidade dos biocarvões em adsorver moléculas,

trocar íons e reter água, razão pela qual definem muitas de suas possíveis aplicações. Por exemplo, devido a sua habilidade de adsorver moléculas nocivas ao meio, os biocarvões são têm alto potencial para aplicações ambientais como na remediação do ar, da água e do solo.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para B-LLC e B-LLF estão mostradas na FIGURA 28.

FIGURA 28 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 OBTIDAS A -77 K

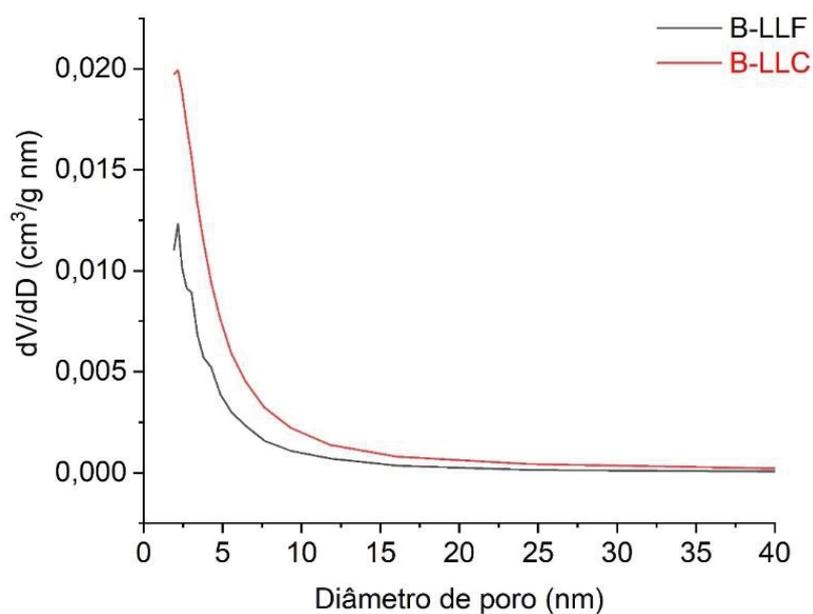


FONTE: A autora (2022).

De acordo com a classificação da IUPAC, a forma apresentada pelos gráficos indica uma combinação de isotermas dos tipos I e II (THOMMES *et al.*, 2015). Essas isotermas sugerem que o biocarvão é um material microporoso com uma ampla distribuição de tamanho de poros, incluindo microporos mais amplos e mesoporos estreitos. Zhu *et al.* (2022) também identificaram estruturas micro-mesoporosas em biocarvões derivados de lignina alcalina via pirólise rápida a 550 °C seguido de ativação com KOH, empregando essa mesma técnica analítica.

A estrutura porosa sugerida pelas isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para o B-LLC e B-LLF foi confirmada pela determinação da distribuição do tamanho de poros pelo método BJH. Poros de ~2 a 10 nm de diâmetro foram detectados, compreendendo, portanto, a interface entre microporos e mesoporos (FIGURA 29). Geralmente, biocarvões apresentam uma distribuição de poros heterogênea, que seguindo as orientações da IUPAC pode ser dividida em três grupos: microporos com tamanhos inferiores a 2 nm, mesoporos entre 2 e 50 nm e macroporos acima de 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

FIGURA 29 – DISTRIBUIÇÃO DE POROS BARRETT-JOYNER-HALENDA (BJH) DURANTE A ADSORÇÃO DE N₂



FONTE: A autora (2022).

Os biocarvões de lignina LignoForce™ apresentaram uma estrutura de poros bem desenvolvida, apesar de a temperatura de pirólise não ter sido tão elevada (TABELA 11). O B-LLC, comparativamente ao B-LLF, apresentou uma superfície porosa mais bem estruturada, contendo uma área superficial 30% maior, com o dobro de superfície externa (do inglês *External Surface Area – ESA*) e de volume total nos poros. Além disso, a área de microporos (do inglês *Micropore Area – MPA*) e o volume de microporos (do inglês *Micropore Volume – MVP*) foram 23 e 31% maiores, respectivamente (TABELA 11). Portanto, é esperado um melhor desempenho de adsorção para o B-LLC, apesar de as duas amostras serem adequadas para esta finalidade.

TABELA 11 – ESTRUTURA DE POROS DOS BIOCARVÕES DE LIGNINA LIGNOFORCE™ DETERMINADA POR ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO A -77 °C

Biocarvão	B-LLC	B-LLF
Área superficial específica (S_{BET}) (m ² /g)	202,57±1,95	142,76±0,46
Área de microporos (MPA) (m ² /g)	156,64	120,20
Superfície externa (ESA) (m ² /g)	45,93	22,57
Volume total nos poros (TVP) (cm ³ /g)	0,14961	0,08257
Volume de microporos (MPV) (cm ³ /g)	0,083	0,057
Diâmetro médio dos poros (ADP) (nm)	3,19	2,75

FONTE: A autora (2022).

A formação de superfície porosa em biocarvões oriundos de biomassa é dependente da origem do material, do tipo de processo de conversão, da presença de catalisador e de outros fatores importantes como a temperatura de trabalho e o tipo de aquecimento do reator (SHIRVANIMOGHADDAM *et al.*, 2022). Numerosas literaturas afirmam que biocarvões resultantes de processos de conversão conduzidos em temperaturas acima de 600 °C geram biocarvões porosos, uma vez que elevadas temperaturas favorecem a liberação de compostos voláteis, criando irregularidades superficiais (poros) (LENG *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022b). Isso foi observado em biocarvões produzidos a partir de materiais de diferentes origens, como biomassa de capim elefante (JESUS *et al.*, 2019), madeira, celulose e lignina comerciais (LI *et al.*, 2014).

A temperatura de pirólise empregada neste estudo foi moderada, portanto, a porosidade resultante nos B-LLC e B-LLF deve ter sido influenciada pela presença de catalisador e pela irradiação por micro-ondas, reconhecidas por promover elevadas

taxas de aquecimento e, por consequência, promover a eliminação de compostos orgânicos voláteis e água (LENG *et al.*, 2021). A taxa de aquecimento é um fator crítico na formação de estrutura porosa, pois mesmo ao pirolisar uma lignina de folhosas a 800 °C, Jiang *et al.* (2020) obtiveram um biocarvão com 83,4 m² g⁻¹ de área superficial específica, usando 10 °C min⁻¹ como taxa de aquecimento. Segundo a literatura, pirólises assistidas por micro-ondas tendem a produzir biocarvões com uma estrutura de poros mais bem desenvolvida em relação aos obtidos por pirólise convencional (LENG *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2022b).

A estrutura de poros observada para B-LLC e B-LLF é notável, considerando que estudos em condições semelhantes registraram valores significativamente mais baixos e, em alguns casos, não detectaram porosidade no biocarvão produzido. É importante mencionar que não houve pré-tratamento ou ativação adicional da amostra após a produção dos biocarvões. Yang *et al.* (2022^a) preparou um biocarvão a partir de lignina kraft isolada de coníferas usando pirólise convencional a 550 °C e observou uma área superficial específica de 0,292 m² g⁻¹, caracterizando o material como um sólido essencialmente não poroso. Chen *et al.* (2022) realizou um estudo comparativo entre a pirólise convencional de celulose, hemicelulose e lignina alcalina em temperaturas entre 400 a 800 °C. A maior área superficial específica (67,1 m² g⁻¹) foi obtida para o biocarvão de lignina produzido na temperatura de pirólise de 800 °C. Nesta mesma temperatura, o biocarvão obtido da pirólise de celulose gerou um biocarvão com área superficial de 505,0 m² g⁻¹, evidenciando que as propriedades superficiais dependem fortemente do material de partida.

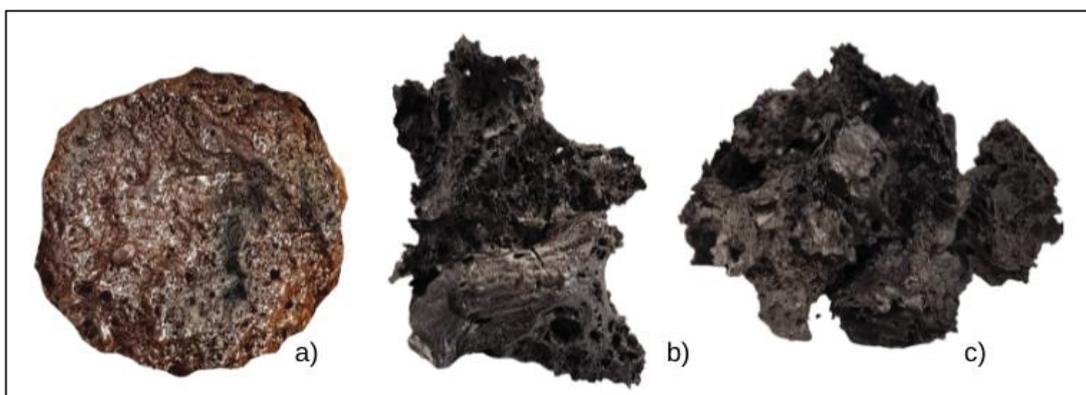
A presença da superfície porosa nas amostras de B-LLC e B-LLF também foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura, pela análise das micrografias do B-LLC e B-LLF (vide abaixo). As pequenas diferenças entre a estrutura de poros dos biocarvões de ligninas LignoForce™ podem influenciar as suas propriedades de sorção, resultando em comportamentos distintos para B-LLC e B-LLF frente a um mesmo adsorbato.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos biocarvões pirolíticos resulta da evolução violenta de vapores e gases provenientes da decomposição térmica do material em elevadas temperaturas, originando poros de uma ampla faixa de tamanhos, além de

irregularidades e rugosidades superficiais (LENG *et al.*, 2021). A lignina altera sua fluidez em temperaturas relativamente baixas (FIGURA 30^a), e as cavidades observadas podem ter se formado com a evolução de componentes voláteis através do material amolecido, relatado equivocadamente na literatura como “fundido” (HAN *et al.*, 2019) (FIGURA 30, b e c).

FIGURA 30 – A) LIGNINA AMOLECIDA A ~ 170 °C, B) B-LLF E C) B-LLC CONFORME RETIRADOS DO REATOR DE PIRÓLISE



FONTE: A autora (2022).

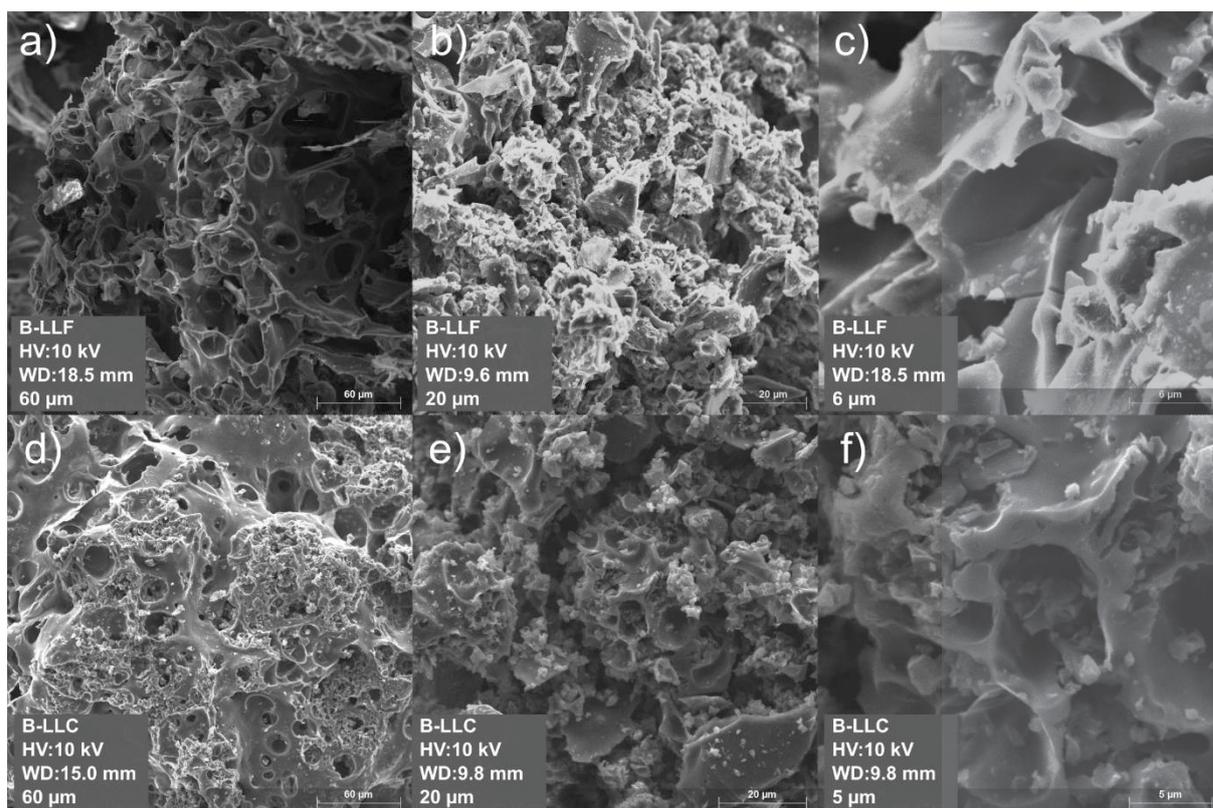
A superfície desuniforme dos biocarvões, com cavidades em formato esférico de diferentes tamanhos e profundidades, está ilustrada nas micrografias da FIGURA 31. No geral, os biocarvões B-LLC e B-LLF são morfologicamente similares entre si, exceto pelo aspecto friável apresentado pelo B-LLF, que apresentou uma menor resistência mecânica, quebrando-se facilmente ao ser removido do tubo de quartzo.

Os biocarvões geralmente preservam algumas das características morfológicas dos materiais de partida. Micrografias de biocarvões provenientes de materiais lignocelulósicos ricos em carboidratos apresentaram porções com a forma das fibras de celulose (MA *et al.*, 2016). Portanto, não surpreende que os biocarvões de lignina sejam amorfos, já que a lignina é naturalmente amorfa (JIANG *et al.*, 2020). Poucas cavidades foram observadas nas micrografias apresentadas no trabalho de Jiang *et al.* (2020), o que pode explicar a sua área superficial específica ser relativamente baixa ($83,41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). As micrografias de B-LLC e B-LLF se assemelham às produzidas pela pirólise convencional de lignina alcalina a 550 °C para a produção de biocarvão com potencial aplicação para uso como capacitores de alta performance (ZHU *et al.*, 2022). Por outro lado, as micrografias diferem das apresentadas por Li *et al.* (2014), que obtiveram um biocarvão de formato esférico a partir da pirólise de lignina alcalina

(Sigma-Aldrich) em forno mufla, usando N_2 a $2 L \text{ min}^{-1}$ e 400 ou $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ por 3 h .

Uma superfície irregular e rica em poros e cavidades como a dos carvões produzidos nesse trabalho (B-LLC e B-LLF) pode ser um indicativo de um excelente potencial adsortivo.

FIGURA 31 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE B-LLF (a, b, c) E B-LLC (d, e, f)



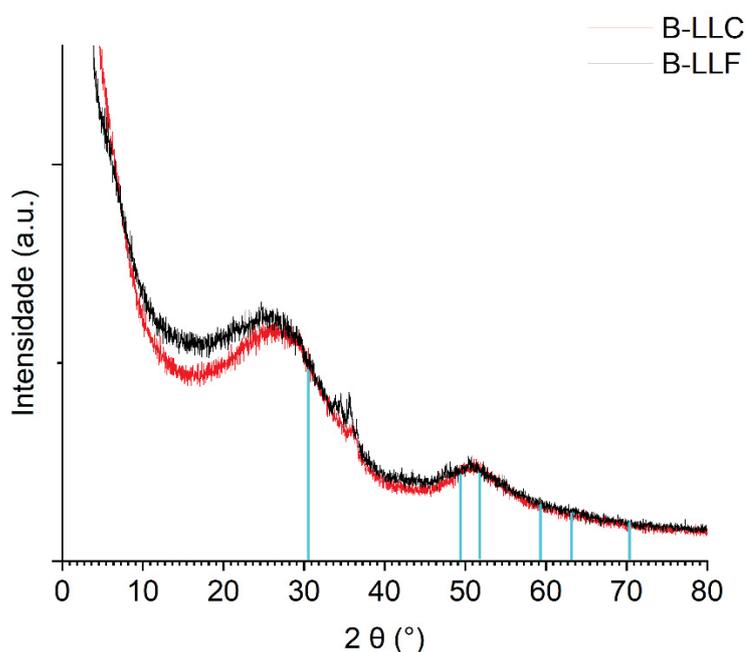
FONTE: A autora (2022).

4.5.7 Difração de Raios X de pó (DRX)

A presença de fase cristalina no B-LLC e B-LLF foi investigada por DRX. Os padrões de difração destes biocarvões (FIGURA 32) sugerem que ambos consistem principalmente de um material amorfo distribuído em nanoescala, contendo alguns pequenos picos que não puderam ser devidamente identificados. Tam *et al.* (2020) identificaram a presença de picos largos e pouco definidos em $24,2^\circ$, $30,1^\circ$ e $31,3^\circ$ em 2θ no DRX de um biocarvão de lignina Klason extraída de coníferas e, neste mesmo estudo, um material nanoparticulado foi observado por MEV na superfície do biocarvão. Embora a presença de grafite cristalino não tenha sido detectada em

nenhuma das duas amostras, as posições 2θ dos picos de difração de grafite cristalino foram destacadas em azul, evidenciando onde estariam localizados os picos característicos de domínios cristalinos. Esse resultado é análogo ao de Zhu *et al.* (2022), que produziram biocarvão de lignina alcalina por pirólise convencional a 550 °C e mesmo após a ativação do biocarvão, não detectaram quaisquer domínios grafiticos no material.

FIGURA 32 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS BIOCARVÕES DE LIGNINAS LIGNOFORCE™



FONTE: A autora (2022).

4.6 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO COM COMPOSTO MODELO

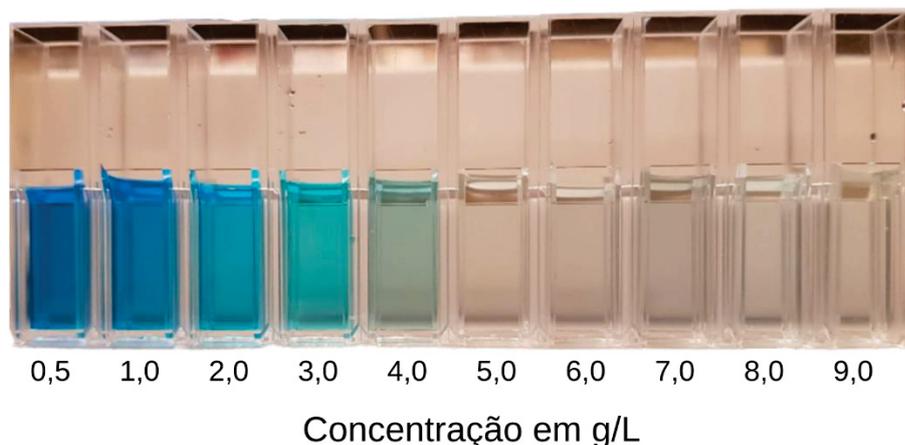
Compostos modelo são amplamente utilizados para testar a capacidade adsorptiva de biocarvões e prover informações sobre condições ótimas de temperatura e pH para uma maior eficiência de adsorção. A remoção de metais pesados e de contaminantes orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais e de cursos naturais é uma das aplicações de maior interesse para biocarvões (SONG *et al.*, 2022). Neste trabalho, as capacidades adsorptivas de B-LLC e B-LLF foram testadas com uma solução de azul de metileno. O azul de metileno é uma molécula de toxicidade preocupante e um dos corantes mais usados na indústria têxtil (KHAN *et al.*, 2022).

Além de se comportar como um composto adequado para estudo de desempenho de adsorção de biocarvões, o azul de metileno é um contaminante de difícil degradação que pode pôr em risco a saúde humana e ambiental, em função da contaminação dos cursos d'água (ZHU *et al.*, 2019).

4.6.1 Teste preliminar de dosagem

O teste de dosagem permitiu determinar a quantidade necessária e suficiente de biocarvão para adsorver as moléculas de azul de metileno de uma solução a 50 mg L^{-1} , evitando o consumo desnecessário deste adsorvente. Concentrações entre $0,5$ a $9,0 \text{ g L}^{-1}$ de biocarvão foram testadas, e a remoção praticamente completa do corante foi percebida a olho nu utilizando apenas 4 g L^{-1} (FIGURA 33). A concentração remanescente do corante foi determinada por medidas espectroscópicas a 665 nm , usando uma curva de calibração construída a partir de dados da absorbância de soluções de azul de metileno entre $0,5$ a 50 mg L^{-1} ($r^2 = 0,9963$).

FIGURA 33 – EFEITO DE CARGAS CRESCENTES DE B-LLF SOBRE SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO A 50 mg L^{-1} APÓS 1 h A 24 °C E 150 rpm .

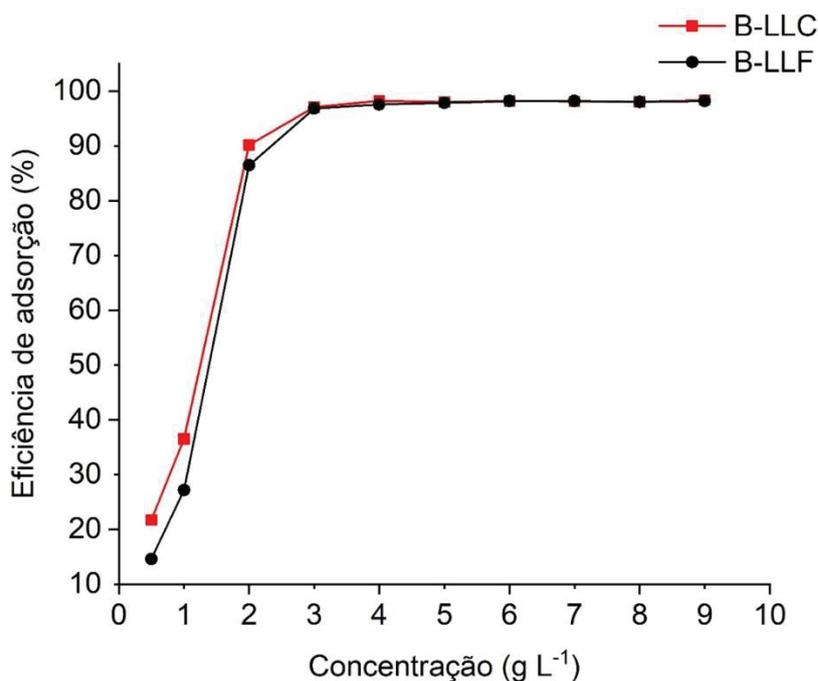


FONTE: A autora (2022).

Dados da eficiência de adsorção e da capacidade adsortiva comprovaram o bom desempenho de remoção do azul de metileno pelos biocarvões. A eficiência da remoção do corante utilizando diferentes cargas de adsorvente está representada na FIGURA 34. A menor concentração dos biocarvões B-LLF e B-LLC ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) foi capaz de remover 14,63 e 21,76% do corante em solução, respectivamente. O aumento da

carga de biocarvão para $3,0 \text{ g L}^{-1}$ resultou em uma remoção de cerca de 97% do corante em ambos os casos.

FIGURA 34 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO DE 50 mL DE UMA SOLUÇÃO A 50 mg L^{-1} NO TESTE DE DOSAGEM REALIZADO A $24 \text{ }^\circ\text{C}$, POR 2 h EM AGITAÇÃO A 150 rpm E pH NATURAL (6,5)



FONTE: A autora (2022).

4.6.2 Influência do pH na adsorção

Uma vez que a dosagem de biocarvão foi determinada, ensaios de adsorção de azul de metileno foram conduzidos a $24 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes pHs, mantendo constantes a concentração da solução (50 mg L^{-1}) e dos adsorventes (4 g L^{-1}). Mudanças de pH acarretam alterações na carga superficial dos biocarvões devido ao efeito que exercem sobre os grupos funcionais dissociáveis presentes no material. O B-LLF e B-LLC demonstraram uma baixa capacidade de adsorção de azul de metileno quando dispersos em uma solução de pH 2 ($5,87$ e $8,43 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Além disso, a eficiência de remoção foi baixa neste pH, de 35,88% e 49,78% (FIGURA 35B). Entretanto, a adsorção do B-LLF dobrou e a do B-LLC praticamente triplicou (aumentou 2,7 vezes) quando o pH da solução foi ajustado a 12. Nesse pH, a

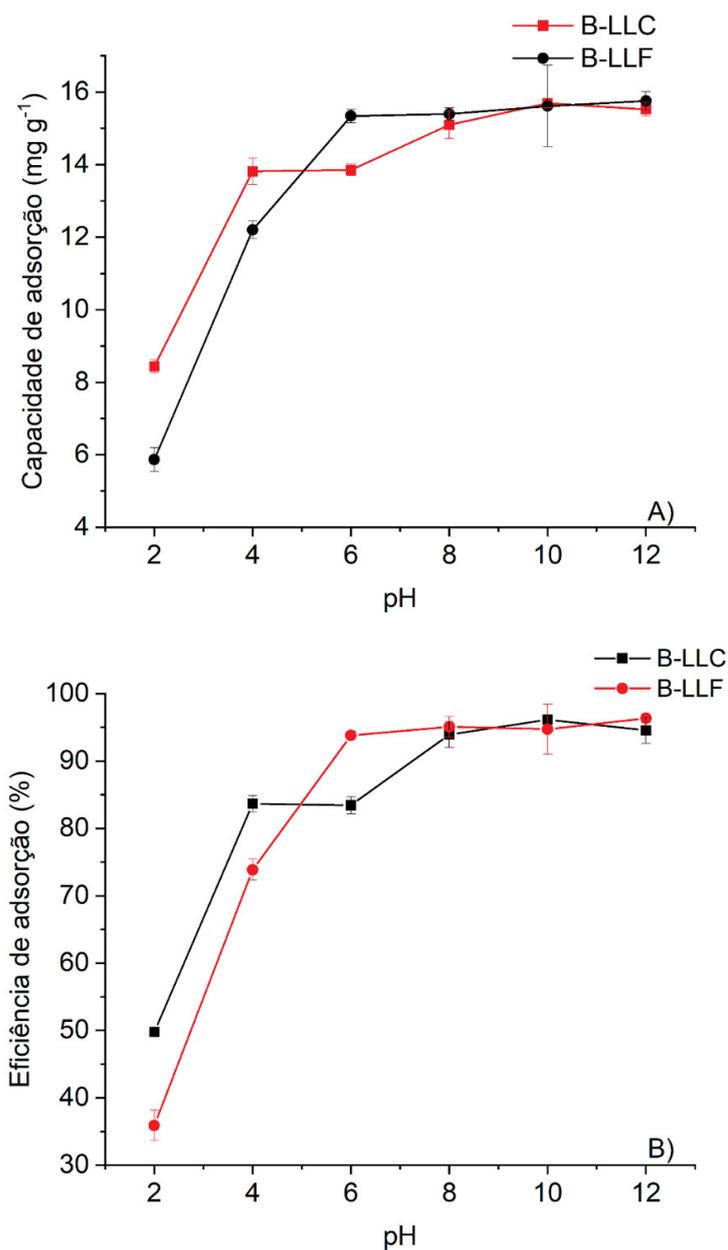
capacidade de adsorção e a eficiência de remoção passaram a $15,75 \text{ mg g}^{-1}$ e 96,34% para o B-LLF e de $15,53 \text{ mg g}^{-1}$ e 94,55% para o B-LLC.

A baixa eficiência de adsorção está associada a efeitos repulsivos entre as moléculas do corante e a superfície do adsorvente. Em um ambiente ácido como o proporcionado em pH 2, ocorre a protonação de grupos funcionais contidos na superfície do adsorvente, gerando cargas positivas. A superfície positiva repele eletrostaticamente as moléculas do azul de metileno, por este ser um corante catiônico, resultando em uma capacidade de adsorção ineficiente. À medida que o pH aumenta ($\text{pH} > 4$), parte da superfície do adsorvente se torna negativamente carregada, passando a atrair as moléculas de azul de metileno e melhorando a adsorção para próximo de 80%. É importante notar que a melhora significativa da eficiência de adsorção observada a partir do pH 3,5 sinaliza a mediação do processo adsorptivo por substâncias como os ácidos fórmico e acético (pKas 3,77 e 4,75, nessa ordem), cuja presença é admissível nas amostras de biocarvão (FIGURA 35). Em pH 12 a adsorção é excelente, uma vez que grupos dissociáveis como ácidos carboxílicos e fenóis (cujas bandas foram sugeridas por FTIR) se apresentam desprotonados e, portanto, as cargas negativas passam a compor a superfície dos biocarvões, diferentemente do que se observa em pH 2. Esses resultados são consistentes com dados da literatura, onde se relata a adsorção mais eficiente do azul de metileno em baixos pHs por um biocarvão derivado de lignina e quitosana (LIU *et al.*, 2022), um biocarvão originário de bambu (WANG *et al.*, 2022) e uma amostra comercial de carvão ativado (EL QADA; ALLEN; WALKER, 2006). Em contraste, um estudo de adsorção do corante alaranjado de metila por biocarvões produzidos a partir de resíduos agroindustriais revelou uma melhor adsorção em pHs mais baixos. Cabe lembrar que o alaranjado de metila é um corante aniônico e em meio ácido a superfície dos adsorventes se encontram positivas, atraindo o corante por forças eletrostáticas (CUONG NGUYEN *et al.*, 2021). Esta etapa demonstrou a importância de verificar o pH da solução de azul de metileno (ou do efluente contendo esse corante) e ajustá-la para cima de 7 ou 8 a fim de obter a máxima eficiência de adsorção.

Dai *et al.* (2022) prepararam biocarvões à base de lignina e lodo de esgoto tratado nas temperaturas de 400, 600 e 800 °C e obtiveram áreas superficiais de 4,87, 3,96 e 33,59 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$. A capacidade de adsorção de $38,56 \text{ mg g}^{-1}$ foi obtida para o biocarvão de maior área superficial. Mesmo com uma área superficial menor que a de B-LLC e B-LLF, o biocarvão de lignina e lodo de esgoto apresentou maior capacidade

de adsorção, que está possivelmente associada à composição dos materiais de partida e aos mecanismos de adsorção envolvidos.

FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DO pH NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE BIOCARVÕES DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ (A) E NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (B) DO AZUL DE METILENO EM BATELADAS DE 50 mL, APÓS 1 h A 24 °C E 150 rpm DE AGITAÇÃO



FONTE: A autora (2022).

Shirvanimoghaddam *et al.* (2022) elaboraram uma tabela com as capacidades de adsorção de biocarvões provenientes de diferentes biomassas frente a diversos tipos de corantes, incluindo o azul de metileno. Os biocarvões submetidos a processos

de ativação apresentaram elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção de até 380 mg g⁻¹. Em contraste, biocarvões não ativados e com áreas superficiais mais baixas revelaram capacidade de adsorção entre 6 e 30 mg g⁻¹. A capacidade de adsorção do B-LLC e B-LLF é condizente a de biocarvões não submetidos a processos de ativação.

4.6.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do azul de metileno por B-LLC e B-LLF em diferentes pHs foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Jovanovich. A verificação da adequação de quaisquer modelos aplicados depende do nível de erro a ele associado, que pode ser expresso por métricas como o Coeficiente de Correlação (R²) ou a Soma dos Erros Quadrados, do inglês *Sum of Square Errors* (SSE). Neste estudo, a SSE e parâmetros próprios de cada modelo foram usados para determinar o modelo que melhor descreve o fenômeno da adsorção (TABELA 12).

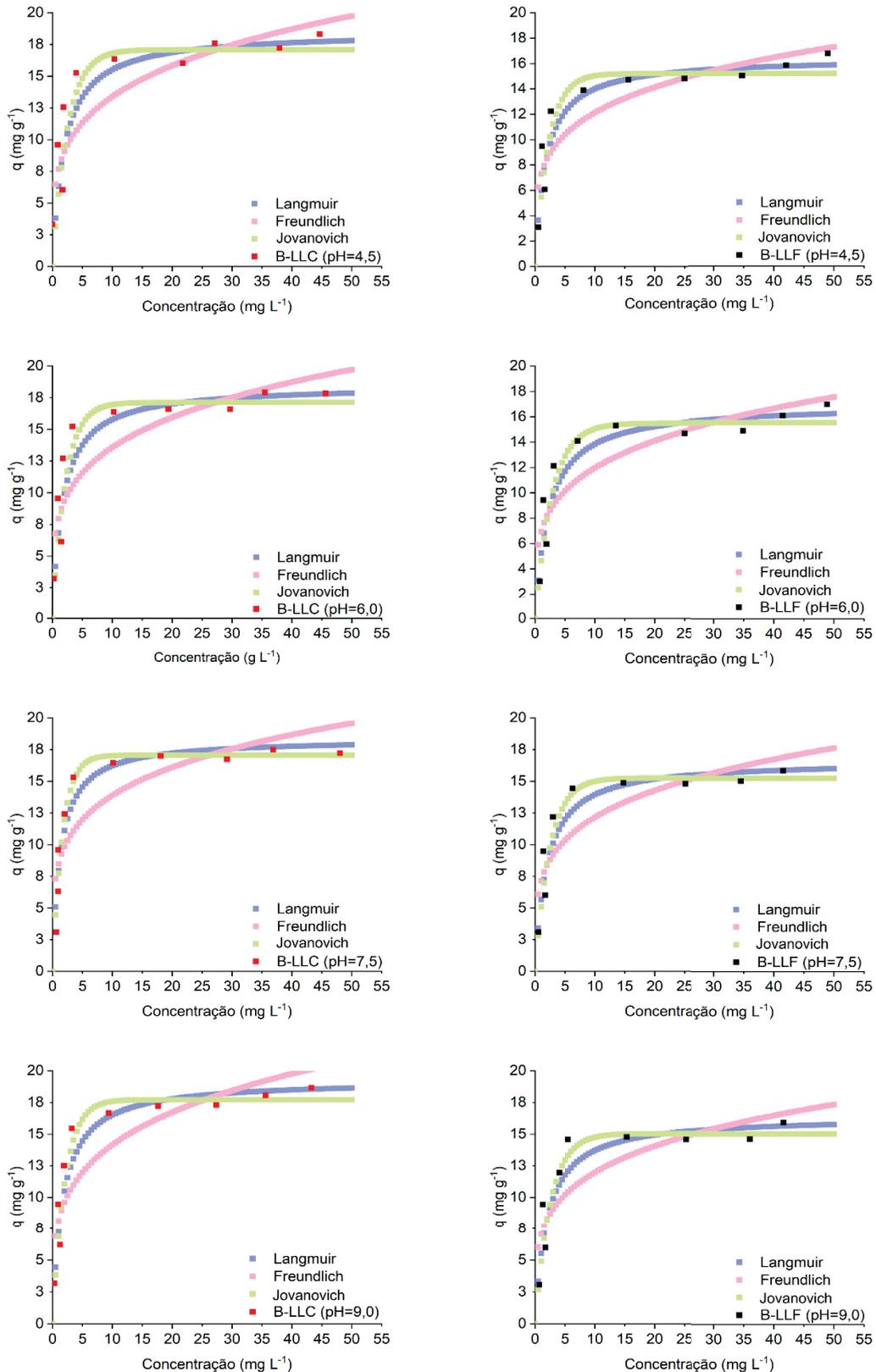
TABELA 12 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E JOVANOVICH PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM DIFERENTES pHs PELOS BIOCARVÕES B-LLC E B-LLF

pH	Langmuir			Freundlich			Jovanovich		
	Parâmetro	B-LLC	B-LLF	Parâmetro	B-LLC	B-LLF	Parâmetro	B-LLC	B-LLF
4,5	q _m (mg g ⁻¹)	0,52	0,57	1/n	0,24	0,22	A	17,09	15,21
	K _L (L g ⁻¹)	9,63	9,41	K _F (mg g ⁻¹)	7,68	7,29	B	0,406	0,446
	SSE	0,4665	0,2234	SSE	0,4600	0,2637	SSE	0,4875	0,2353
6,0	q _m (mg g ⁻¹)	0,59	0,45	1/n	0,23	0,24	A	17,12	15,49
	K _L (L g ⁻¹)	10,81	7,62	K _F (mg g ⁻¹)	7,96	6,95	B	0,46	0,356
	SSE	0,3723	0,2532	SSE	0,425	0,3167	SSE	0,3699	0,2497
7,5	q _m (mg g ⁻¹)	0,77	0,51	1/n	0,21	0,23	A	17,06	15,26
	K _L (L g ⁻¹)	14,08	8,57	K _F (mg g ⁻¹)	8,49	7,13	B	0,605	0,406
	SSE	0,1157	0,2058	SSE	0,2909	0,2932	SSE	0,0823	0,1835
9,0	q _m (mg g ⁻¹)	0,6	0,51	1/n	0,24	0,23	A	17,72	15,04
	K _L (L g ⁻¹)	11,56	8,35	K _F (mg g ⁻¹)	8,13	7,05	B	0,49	0,395
	SSE	0,236	0,2117	SSE	0,3561	0,2916	SSE	0,2119	0,1970

FONTE: A autora (2022).

As isotermas experimentais e de cada modelo estão apresentadas na FIGURA 36.

FIGURA 36 – ISOTERMAS EXPERIMENTAIS E DE MODELAGEM PARA A ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCÁRVÕES OBTIDOS DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ AVALIADAS NOS pHs 4,5, 6,0, 7,5 e 9,0



FONTE: A autora (2022).

Os perfis observados para as isotermas do B-LLC e B-LLF foram, de maneira geral, muito similares, e ambas aparentemente apresentaram melhor ajuste ao modelo de Jovanovich (FIGURA 36).

Comparando as isotermas obtidas experimentalmente com os perfis das obtidas em cada modelo (FIGURA 36) e avaliando os valores da soma dos erros quadrados (SSE) dispostos na TABELA 12, verifica-se que tanto para o B-LLC quanto para o B-LLF, o modelo exponencial de Jovanovich foi o que apresentou o menor valor de SSE, sendo, portanto, o modelo mais apropriado para representar o fenômeno. Jovanovich não considera a homogeneidade de superfície no sentido de Langmuir. Segundo este modelo, a periodicidade da rede cristalina ou superfície porosa cria "os locais preferenciais" de adsorção, mesmo em uma superfície supostamente homotática (isoenergética), onde a energia das moléculas adsorventes está em seu estado mais baixo (MISRA, 1973). Vale ressaltar que os valores de adsorção preditos por este modelo se aproximaram mais dos valores determinados experimentalmente nos pHs de 6,0 e 7,5. Para os pHs 4,5 e 9,0 foram observadas ligeiras diferenças, de modo a demonstrar que, em tais condições, o modelo de Langmuir parece descrever o fenômeno da adsorção tanto quanto o modelo exponencial de Jovanovich.

O fato de a isoterma de Langmuir descrever parcialmente o fenômeno da adsorção das moléculas do azul de metileno na superfície dos biocarvões sugere que os sítios de adsorção estão uniformemente distribuídos nestes adsorventes, formando uma "superfície homogênea" e indicando a adsorção em monocamada. O modelo de Freundlich não pôde descrever o modelo de adsorção satisfatoriamente. Entretanto, este modelo sugeriu um processo de sorção favorável porque os valores de $1/n$ foram menores que a unidade.

O mecanismo de adsorção do azul de metileno pelos biocarvões de lignina LignoForce™ pode ser atribuída a fenômenos de interação eletrostática, ligações de hidrogênio e interações π - π ocorridas entre B-LLC e B-LLF do corante (PUGA *et al.*, 2022). Os mesoporos presentes no B-LLC e B-LLF também favorecem a adsorção de azul de metileno, pois a molécula desse corante se ajusta tanto em cavidades micro como mesoporosas (BRAZIL *et al.*, 2022; THANG *et al.*, 2021). A capacidade de adsorção dos biocarvões pode ser melhorada mediante estratégias de ativação, como a conduzida por Wang *et al.* (2022), que utilizou K_2CO_3 como agente de ativação e obteve uma área superficial específica de $1565 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma capacidade de adsorção de 1100 mg g^{-1} para um biocarvão proveniente de resíduos de bambu.

A ativação dos biocarvões pode ser realizada por PAM. Biocarvões ativados à base de lignina kraft foram preparados pela impregnação de ácido fosfórico (140 °C, 4 h, 1:1 ou 1:2 de lignina:ácido, m/m), seguida do tratamento em micro-ondas (640 W, 5 a 15 min, temperatura não mencionada). Os carvões ativados de lignina apresentaram áreas superficiais específicas de 635 a 1055 m² g⁻¹, muito maiores que a da lignina, de <10 m² g⁻¹. O teste de adsorção com azul de metileno revelou uma capacidade de adsorção de azul de metileno em torno de 140 mg g⁻¹ (BRAZIL *et al.*, 2022).

4.7 PIRÓLISE CATALÍTICA USANDO A CLINOPTILOLITA COMO ABSORVEDOR DE MICRO-ONDAS E CATALISADOR

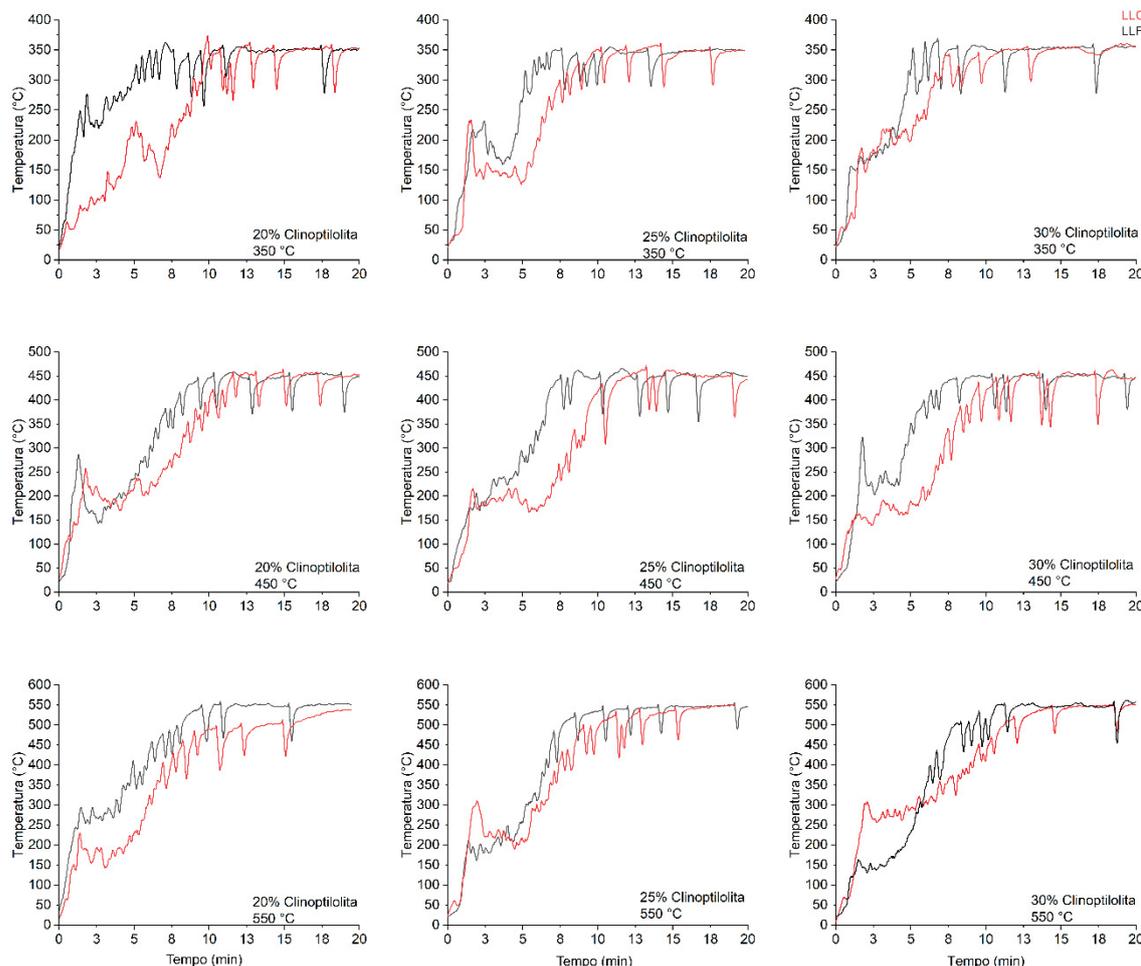
4.7.1 Perfil de aquecimento das ligninas na pirólise catalisada por clinoptilolita

A execução dos experimentos descritos no planejamento experimental 2³ (seção 3.5.5) resultou em produtos de pirólise distribuídos nas fases sólida, líquida e gasosa. A série de experimentos foi registrada nas curvas apresentadas na FIGURA 37, que ilustra o perfil de aquecimento da LLC e LLF em diferentes temperaturas e quantidades de clinoptilolita.

As curvas de aquecimento foram construídas a partir da coleta de 5 medidas de temperatura por segundo, o que gerou curvas de aquecimento ruidosas e de difícil interpretação. Os pontos coletados foram suavizados segundo o método Savitzky-Golay utilizando o recurso de processamento de sinal “*smooth*” do software Origin 2021.

De modo geral, os experimentos de pirólise produziram perfis de aquecimento similares em todas as condições estudadas, apresentando dois estágios de pirólise evidentes. A perda da umidade caracterizada por um platô sutil em torno de 100 °C foi evidenciada em apenas algumas das amostras (FIGURA 37). A liberação de água ocorre antes do primeiro estágio de pirólise, no qual há o rompimento de ligações mais termolábeis, como a β-O-4', que configuram a degradação primária da lignina. Uma ampla faixa de temperatura foi identificada para o primeiro estágio de pirólise, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C.

FIGURA 37 – PERFIL DE AQUECIMENTO DAS LIGNINAS LIGNOFORCE™ NA PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS A 350, 450 E 550 °C COM 20, 25 E 30% DE CATALISADOR



FONTE: A autora (2021).

Após a reação atingir em torno de 250 – 300 °C, uma série de fenômenos endotérmicos parece dominar a pirólise, levando à absorção de energia e consequentemente à redução da temperatura ou ao aparecimento de uma faixa isotérmica ao longo do tempo de irradiação. Tanto para a LLF quanto para a LLC, o aumento do teor de catalisador para uma mesma temperatura de pirólise foi responsável por reduzir a temperatura de início das reações endotérmicas, indicando que o catalisador cumpriu o seu papel em reduzir a energia de ativação. Vale ressaltar que o vapor de água na forma de uma névoa branca foi observado nos condensadores no primeiro minuto de pirólise, seguido da condensação de vapores amarelados ainda em baixas temperaturas (150 a 180 °C), que resultaram nas primeiras gotas de bio-óleo. Cabe lembrar que a análise de DSC indicou a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno dessas temperaturas e, portanto, o aumento da energia térmica deve

ter provocado a perda da rigidez das ligninas, ocasionando além de deformação plástica, a sua degradação térmica.

O segundo estágio ocorreu desde aproximadamente 250 °C (150 °C para algumas amostras) até atingir a temperatura programada e o final do tempo de irradiação. Ligações químicas de maior estabilidade térmica foram rompidas, gerando produtos de degradação nas fases sólida, líquida e gasosa. Nessa etapa, as curvas apresentaram a maior inclinação, resultante de taxas de aquecimento mais elevadas.

A temperatura inicial de cada estágio de pirólise foi mais baixa que aquelas registradas por pirólise convencional. Isto porque o aquecimento por micro-ondas é reconhecidamente mais eficiente do que aquecimento convencional (HUANG; CHIUEH; LO, 2016). Fan *et al.* (2019) também observaram que a pirólise da lignina assistida por micro-ondas resultou em uma menor temperatura para o segundo e terceiro estágio de degradação da lignina e menor temperatura para a perda máxima de massa, determinada por TGA. Os autores explicaram que as temperaturas mais baixas para cada estágio de pirólise se devem ao aquecimento mais uniforme e eficiente do que o aquecimento convencional para a pirólise da lignina.

Os vestígios de vapor foram observados até cerca de 11 a 13 min de irradiação, dependendo da amostra. O tempo de irradiação foi de 20 min, haja vista o favorecimento da formação da fase gasosa em detrimento dos produtos sólidos e líquidos mediante longos tempos de reação (REN *et al.*, 2022). A “perda mássica” de produtos na fase sólida e líquida foi registrada em experimentos de pirólise por micro-ondas e associada aos longos tempos exposição às micro-ondas (JESUS *et al.*, 2019). O tempo de irradiação de 15 min foi suficiente para Tarves *et al.* (2017) despolimerizar uma lignina do tipo soda em um reator de micro-ondas de bancada (1200 W) na presença de carvão ativado como absorvedor de micro-ondas. Outros trabalhos envolvendo pirólise por micro-ondas empregaram tempos de irradiação tão curtos quanto 8 min para a despolimerização de lignina (XIE *et al.*, 2018).

Ao ser irradiada por micro-ondas, a LLF foi aquecida mais rapidamente em comparação à LLC, atingindo a temperatura programada em um tempo menor (cerca de 3 min antes), provavelmente por ser menos estável termicamente (TABELA 13).

TABELA 13 – TEMPO NECESSÁRIO PARA ATINGIR A TEMPERATURA DE PIRÓLISE, TAXAS GLOBAIS DE AQUECIMENTO E MAIORES TAXAS DE AQUECIMENTO OBTIDAS DA CONVERSÃO DE LIGNINAS LIGNOFORCE™

Amostra	Temperatura (°C)	Catalisador (% m/m)	Tempo ^a (min)	Taxa global (°C min ⁻¹)	Maior taxa (°C min ⁻¹)
LLF	350	20	6,03	54,89	140,50
		25	7,65	42,53	53,94
		30	5,12	64,09	83,37
	450	20	9,26	45,86	196,21
		25	7,54	56,76	63,45
		30	8,11	52,14	53,53
	550	20	9,51	46,98	54,36
		25	10,41	49,73	54,63
		30	10,79	48,25	68,71
LLC	350	20	9,07	33,79	73,74
		25	10,19	31,86	43,05
		30	11,12	25,03	29,02
	450	20	11,59	36,14	122,02
		25	12,25	35,14	44,98
		30	10,68	39,04	47,31
	550	20	19,30	26,21	49,84
		25	12,79	40,31	43,27
		30	14,41	30,10	36,36

^a Tempo necessário para atingir a T programada.

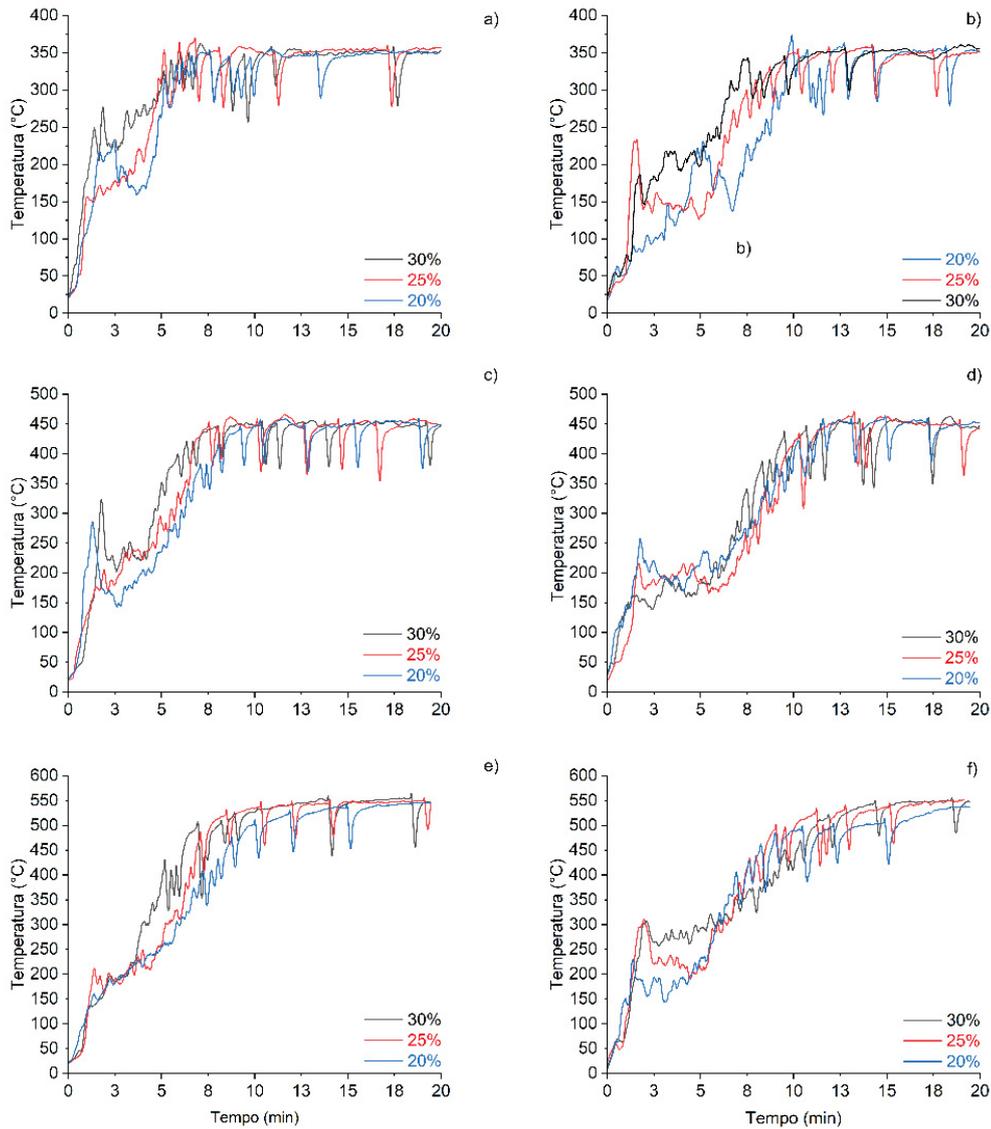
FONTE: A autora (2022).

As taxas globais de aquecimento, calculadas desde a temperatura ambiente até a temperatura alvo foram de 42,53 a 64,09 °C min⁻¹ para a LLF e de 25,03 a 40,31 °C min⁻¹ para a LLC. Essas taxas destacam o potencial da técnica de pirólise catalítica assistida por micro-ondas. As taxas de aquecimento mais elevadas, denominadas na TABELA 13 como “maior taxa” foram calculadas a partir dos dados correspondentes ao início e final da maior inclinação da curva de aquecimento. Os valores para as essas taxas de aquecimento variaram de 53,53 a 196,21 °C min⁻¹ para a LLF e de 29,02 a 122,02 °C min⁻¹ para a LLC. Este dado corrobora as informações coletadas nas análises térmicas de que a LLF é degradada pelo calor mais facilmente que a LLC (item 4.3). De modo geral, o aumento do percentual de catalisador resultou em um ligeiro aumento na taxa global de aquecimento, no entanto, esse fato não foi validado estatisticamente. Observando apenas os dados de “maior taxa” da TABELA 13, verifica-se que mesmo baixas concentrações de clinoptilolita podem promover taxas de aquecimento excelentes.

4.7.2 Influência da quantidade de clinoptilolita no perfil de aquecimento

O efeito da quantidade de catalisador nos experimentos de pirólise está demonstrado na FIGURA 38.

FIGURA 38 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NO PERFIL DAS CURVAS DE AQUECIMENTO PARA A LLF À ESQUERDA (A, C, E) E LLC À DIREITA (B, D, F)



FONTE: A autora (2022).

As curvas representam graficamente os dados de taxa global de aquecimento da TABELA 13, e fica evidenciado em todas as condições avaliadas que o percentual de 30% (m/m) promoveu um ligeiro aumento na taxa de aquecimento. A influência do

maior percentual de catalisador no perfil de aquecimento é mais expressiva em 350 °C (FIGURA 38a e FIGURA 38b), e nos estágios iniciais de pirólise.

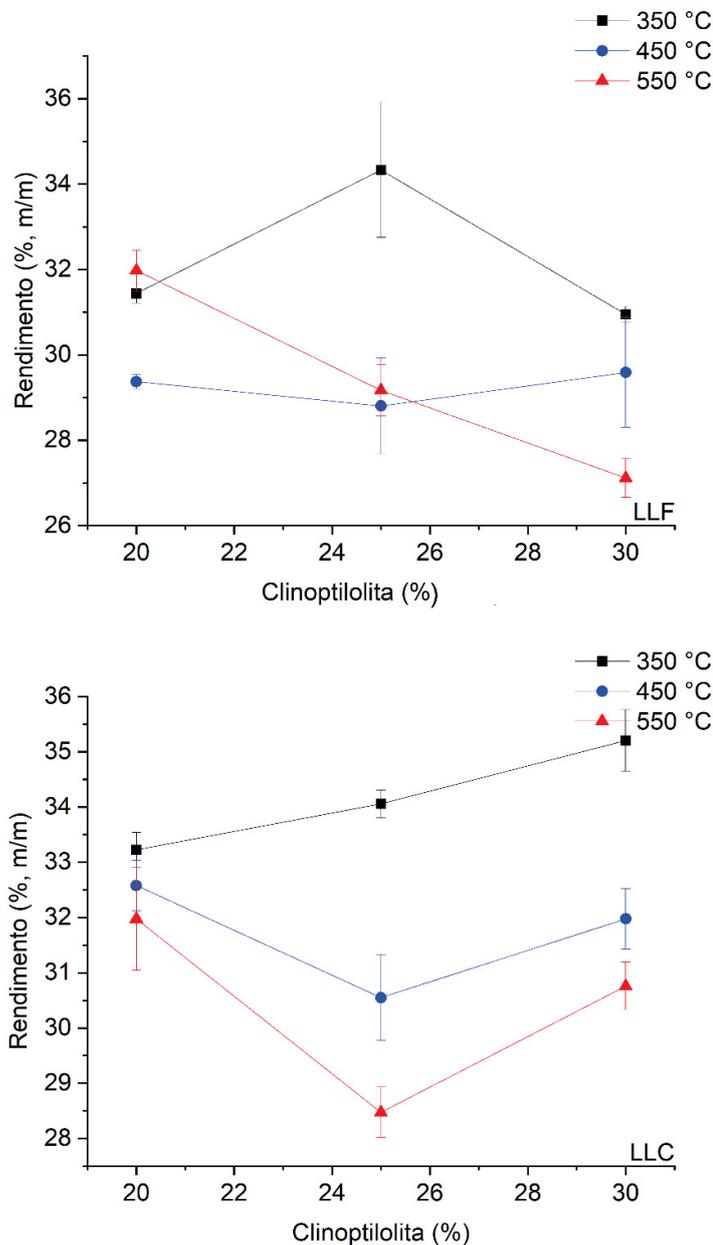
Um leito de 500 g de SiC foi preparado para uma co-pirólise (lignina alcalina com polietileno) em reator de micro-ondas usando a zeólita HZSM-5 para catalisar experimentos nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 (material:catalisador, m/m) (FAN *et al.*, 2017). As taxas de aquecimento resultantes variaram entre 40 e 50 °C min⁻¹ mesmo com a carga elevada de SiC e proporções maiores de catalisador do que as empregadas nesse trabalho. Os resultados deste estudo indicaram que a clinoptilolita apresentou um desempenho notável na absorção de micro-ondas. Isso pode ser explicado pelo fato de que a clinoptilolita é uma zeólita hidratada e a eficiência de aquecimento pode ser associada à rotação dos momentos de dipolo da água presente em sua composição (GABUDA *et al.*, 2013).

4.7.3 Influência da temperatura e da quantidade de catalisador no rendimento dos produtos de pirólise

O sólido formado na pirólise é um biocarvão contendo cinzas originárias da matéria-prima e catalisador (absorvedor de micro-ondas). A clinoptilolita catalisou a reação neste estudo, e, portanto, está contida no biocarvão nas concentrações descritas no planejamento fatorial. O rendimento de biocarvão abrangeu entre 26,66 a 35,91% para LLF e 28,02 a 35,76% para a pirólise de LLC (em média 30,31% para a LLF e 32,09% para a LLC) (FIGURA 39). Os experimentos de pirólise por micro-ondas realizados na ausência de clinoptilolita não atingiram as temperaturas necessárias para a degradação térmica, o que limitou a avaliação dos resultados. Portanto, a comparação se restringe aos experimentos realizados na presença dessa zeólita em diferentes concentrações.

As temperaturas de pirólise mais elevadas geraram os menores rendimentos de biocarvões de ligninas LignoForce™, o que é condizente com estudos clássicos de pirólise. E, em linhas gerais, o aumento do percentual de catalisador não impactou significativamente a formação de biocarvão nas temperaturas de 450 e 550 °C. Por outro lado, nos experimentos conduzidos a 350 °C foi observado que o teor maior de clinoptilolita rendeu mais biocarvão para a LLC. Nesta mesma temperatura, a formação de biocarvão foi favorecida para LLF ao aumentar o teor de catalisador de 20 para 25% (FIGURA 39).

FIGURA 39 – RENDIMENTO DE BIOCÁRVÃO PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA USANDO UM REATOR DE MICRO-ONDAS DE 1000 W EM IRRADIAÇÃO POR 20 min



FONTE: A autora (2022).

Quando a concentração de clinoptilolita foi aumentada para 30%, houve decréscimo na produção de biocárvão de LLF (B-LLF). Isto porque a LLF é menos termicamente estável que a LLC, e uma taxa de aquecimento mais elevada, associada à formação de uma maior quantidade de pontos quentes devido à maior concentração de clinoptilolita favoreceu a clivagem mais extensiva das ligações químicas presentes nessa amostra, possivelmente convertendo-a em produtos voláteis de menor massa

molar. A separação da clinoptilolita do biocarvão é dificultosa, de forma que a aplicação deste compósito carbonáceo rico em minerais deve ser preferencialmente voltada para usos que se satisfaçam das propriedades desses materiais combinados (MOHAMED *et al.*, 2016).

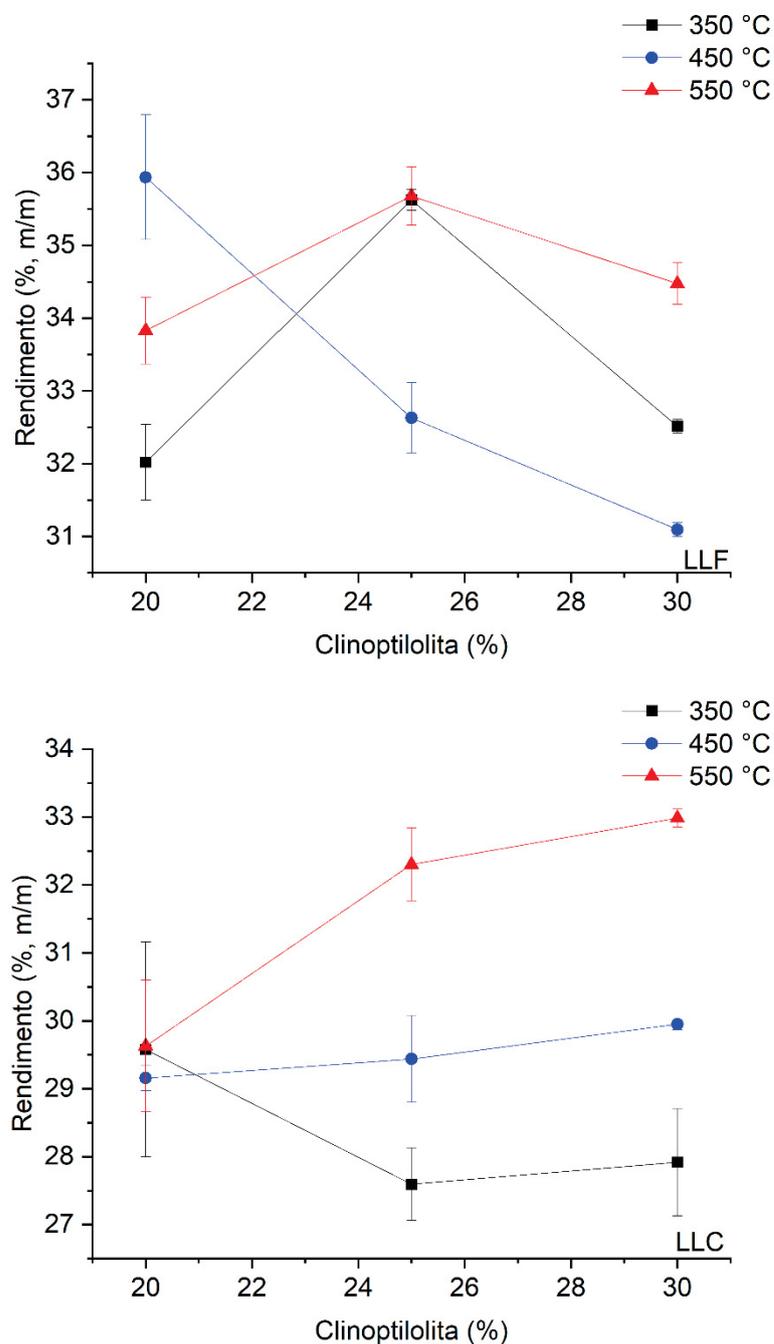
Bu *et al.* (2014) pirolisaram lignina alcalina (Sigma-Aldrich) em um reator de micro-ondas (700 W, 2.45 GHz) usando carvão ativado como catalisador. Os autores observaram que o aumento de temperatura de pirólise de 350 para 592 °C provocou a diminuição do rendimento de biocarvão de 56,45 para 31,25%. Neste mesmo trabalho, foi verificada uma diminuição na produção de biocarvão ao usar maiores razões de lignina:carvão ativado. A formação de biocarvão a partir da lignina foi atribuída principalmente à polimerização de espécies radicalares, como aquelas com grupos hidroxila e metoxila (FAN *et al.*, 2017).

Conforme mencionado na etapa de pirólise com K_3PO_4 , as ligninas kraft tendem a formar uma quantidade significativa de carvões durante os processos pirolíticos (CHOI; MEIER, 2013), e o aumento do rendimento dos produtos líquidos, em especial do bio-óleo continua sendo desafiador.

A pirólise das ligninas LignoForce™ resultou em um líquido bifásico que se separou espontaneamente, constituído de um líquido marrom, viscoso e denso, o bio-óleo, e uma fase leve de cor amarelo cristalino frequentemente identificada como fração aquosa. Um ligeiro aumento do líquido de pirólise foi observado para as duas amostras conforme o aumento da temperatura (FIGURA 40). É consenso na literatura que temperaturas entre 450 a 600 °C para a pirólise convencional e por micro-ondas são as que produzem os rendimentos mais elevados de fração líquida (NDE *et al.*, 2021), e, dentro dessa faixa, o aumento de 450 para 600 °C é acompanhado de uma produção maior de líquidos de pirólise (FAN *et al.*, 2019).

Sabe-se que o tempo de pirólise também é uma variável importante na produção de bio-óleos. O aumento inicial do tempo de pirólise favorece a decomposição da matéria-prima e aumenta a produção de bio-óleo, em contraste, um tempo muito longo pode causar o craqueamento secundário dos vapores condensáveis, levando à diminuição do rendimento de fase líquida (REN *et al.*, 2022). Portanto, é necessário investigar o tempo ótimo de pirólise de acordo com o produto de interesse.

FIGURA 40 – RENDIMENTO DE LÍQUIDOS NA PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA USANDO UM REATOR DE MICRO-ONDAS DE 1000 W EM IRRADIAÇÃO POR 20 min



FONTE: A autora (2022).

A temperatura de 550 °C foi a que rendeu o bio-óleo mais rico em compostos fenólicos na pirólise de lignina alcalina em micro-ondas conduzida por Bu *et al.* (2014). Um estudo de pirólise convencional a 525 °C de uma lignina extraída em THF rendeu 45% (m/m) de um bio-óleo contendo guaiacol, 4-metil-guaiacol, eugenol, vinil-guaiacol

e outros compostos fenólicos (YU; WANG; SUN, 2021). O rendimento de bio-óleo aumentou para quase 55% na temperatura de 725 °C, porém a concentração de compostos fenólicos no bio-óleo foi reduzida em cerca de 30%, evidenciando que as condições de pirólise podem afetar não somente o rendimento dos produtos líquidos como a sua composição.

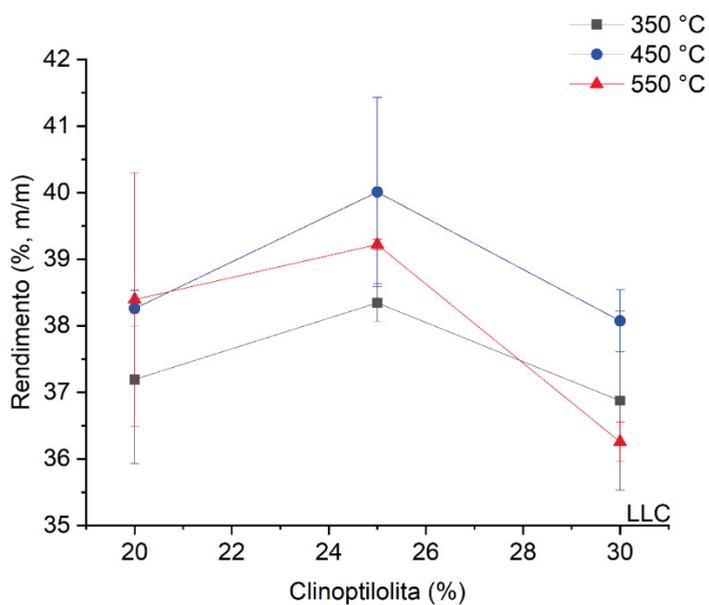
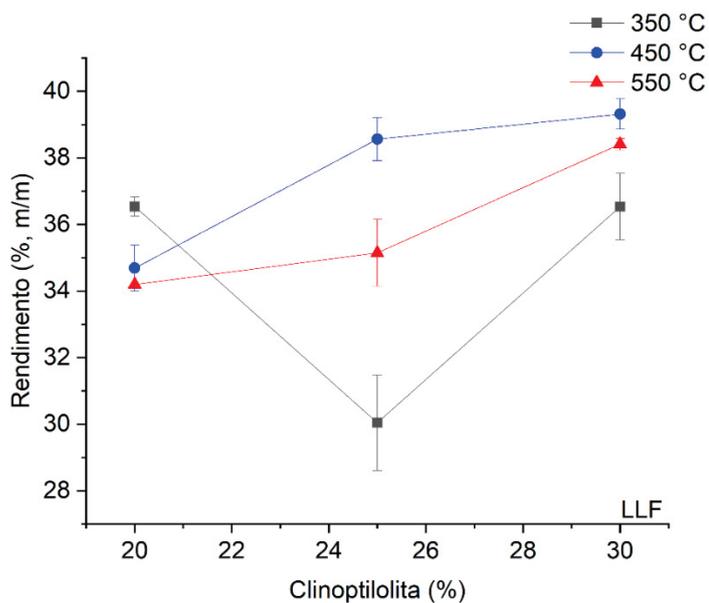
Em 550 °C, o aumento progressivo da concentração de clinoptilolita resultou em uma maior produção de fase líquida para a LLC. Já para a LLF, a produção de líquidos de pirólise é maximizada até 25% de clinoptilolita nas temperaturas de 350 e 550 °C. Ao aumentar o teor de clinoptilolita para 30%, o rendimento de líquidos diminui em favor da produção de gás de pirólise. Isso também foi observado nos experimentos conduzidos a 350 e 450 °C para a LLF. Para a LLC, o rendimento de líquidos é praticamente constante ao elevar a concentração da zeólita para 30%. Fica evidenciado, portanto, que em termos de rendimento de líquido, o teor de 25% da zeólita clinoptilolita é suficiente para obter quantidades razoáveis de fração líquida, especialmente para a LLF, que é menos estável termicamente. Vale ressaltar que a clinoptilolita além de catalisador atua como absorvedor de energia na forma de micro-ondas e, comparado a estudos análogos de pirólise, foi utilizada em proporções relativamente mais baixas (FAN *et al.*, 2017). A possibilidade de uso de uma menor quantidade de catalisador/absorvedor é de elevado interesse econômico, haja vista a tendência ao aumento da sustentabilidade dos processos e ao apelo por aumentar sua eficiência energética.

A fração gasosa da pirólise é uma mistura do tipo gás de síntese, que se caracterizou como o produto mais abundante dentre todos os experimentos testados, e foi condizente com o que se observa em outros estudos de PAM (HUANG; CHIUEH; LO, 2016). O rendimento da fração gasosa foi calculado por diferença, refletindo, portanto, uma quantidade aproximada do valor real. Ainda, pelo fato de os experimentos terem sido executados numa escala pequena, uma eventual perda de produto líquido pode ter ocorrido devido à condensação de vapores nas regiões inacessíveis da tubulação de acesso ao condensador, o que pode reduzir o rendimento final e trazer incertezas na quantificação dos gases por diferença.

Para a LLF, temperaturas mais elevadas de pirólise renderam mais gás, e exceto pela temperatura de 350 °C, a maior quantidade de catalisador favoreceu a formação do produto gasoso. Já para a LLC, o aumento do teor da clinoptilolita de 20

para 25% contribuiu para uma maior formação de gás em todas as temperaturas testadas (FIGURA 41).

FIGURA 41 – RENDIMENTO DE GÁS NA PIRÓLISE DAS LIGNINAS EM REATOR DE MICRO-ONDAS (1000 W, 20 min) A 350, 450 E 550 °C USANDO 20, 25 E 30% DE CLINOPTILOLITA



FONT E: A autora (2022).

O aumento do teor da clinoptilolita para 30% provocou uma queda na concentração de gás em todas as temperaturas avaliadas que deve ser melhor

investigada futuramente. Da mesma forma, a coleta e análise dos gases poderia melhorar o entendimento do processo de pirólise.

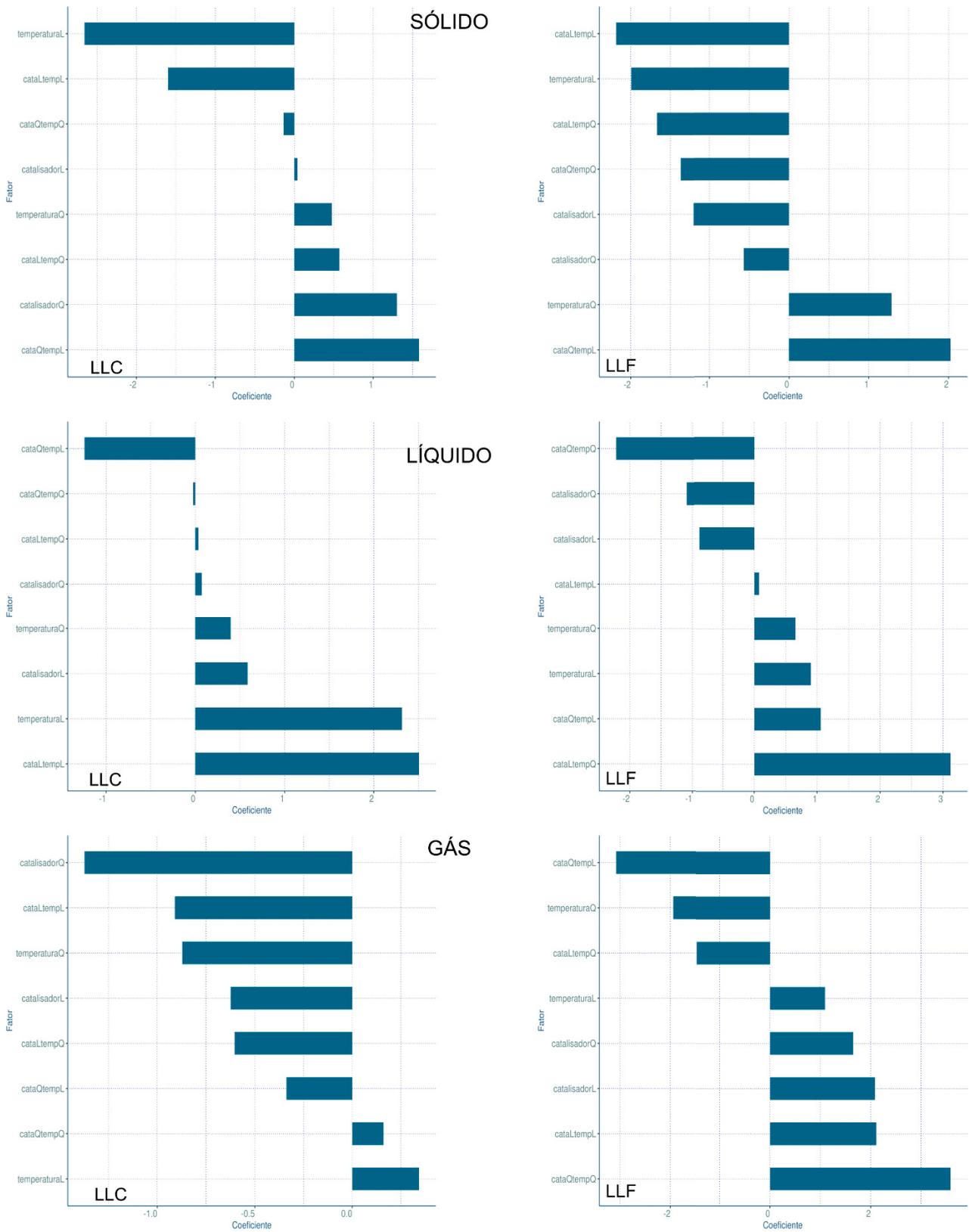
Conforme mostrado no levantamento de literatura deste trabalho, o gás de pirólise da lignina possivelmente contém CO_2 , CO , H_2 e CH_4 . Não se pode descartar também a presença de compostos voláteis de enxofre em uma menor concentração. FAN *et al.* (2019) detectaram CO_2 , CO , H_2 , CH_4 e hidrocarbonetos leves no gás obtido da pirólise de lignina assistida por micro-ondas. O estudo também sugeriu que a descarboxilação a CO_2 e a descarbonilação a CO foram favorecidas em temperaturas mais baixas, já que houve uma queda na concentração de CO_2 de 64,8% a 500°C para 13,9% a 700°C, acompanhada de uma diminuição sutil na concentração de CO à medida que a temperatura de pirólise aumentou de 500 para 650 °C. A 700 °C as reações de craqueamento induziram a formação de uma quantidade considerável de H_2 (50,9%), sugerindo que a PAM de lignina pode ser uma estratégia riquíssima de produção de gás de síntese.

4.7.4 Análise estatística

Os rendimentos obtidos para os experimentos propostos desenvolvidos para o planejamento fatorial foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o programa excel (TABELA A-2 e TABELA A-3, Anexo). De acordo com os resultados da ANOVA, os valores de P (valor de P = 0,005, 0,0092, 0,3602 para o sólido, líquido e gás) para a LLC e LLF (valor de P = 0,0002, 0,0025, 0,002 para o sólido, líquido e gás) foram praticamente todos menores que 0,05, sugerindo que as equações geradas foram significativas para descrever o rendimento de bio-óleo, gás e biocarvão.

Com os resultados desta análise estatística, os efeitos das variáveis catalisador (quantidade de clinoptilolita), temperatura e da interação entre elas na formação de sólidos, líquidos e gases na pirólise da LLC e LLF foram apresentados na forma de gráficos de Pareto (FIGURA 42).

FIGURA 42 – GRÁFICOS DE PARETO SOBRE OS EFEITOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E QUANTIDADE DE CLINOPTILOLITA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA A PIRÓLISE DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ DE CONÍFERAS E FOLHOSAS



FONTE: A autora (2022).

Na pirólise da LLC, tanto a temperatura quanto a quantidade de clinoptilolita influenciaram positivamente na formação de biocarvão (sólido), apesar de a influência do teor de clinoptilolita ter sido mais significativa. A interação dessas variáveis também teve um efeito positivo sobre a formação de biocarvão (FIGURA 42). Comparativamente, não houve influência significativa da quantidade de clinoptilolita na formação de biocarvão durante a pirólise da LLF. No entanto, o efeito da temperatura na formação da fração sólida (biocarvão) foi estatisticamente significativo (efeito positivo de 1,5) (FIGURA 42). A interação entre quantidade de catalisador e temperatura também foram estatisticamente positivas para a LLF, com um efeito de 2,0. As demais variáveis e suas interações não foram estatisticamente significativas.

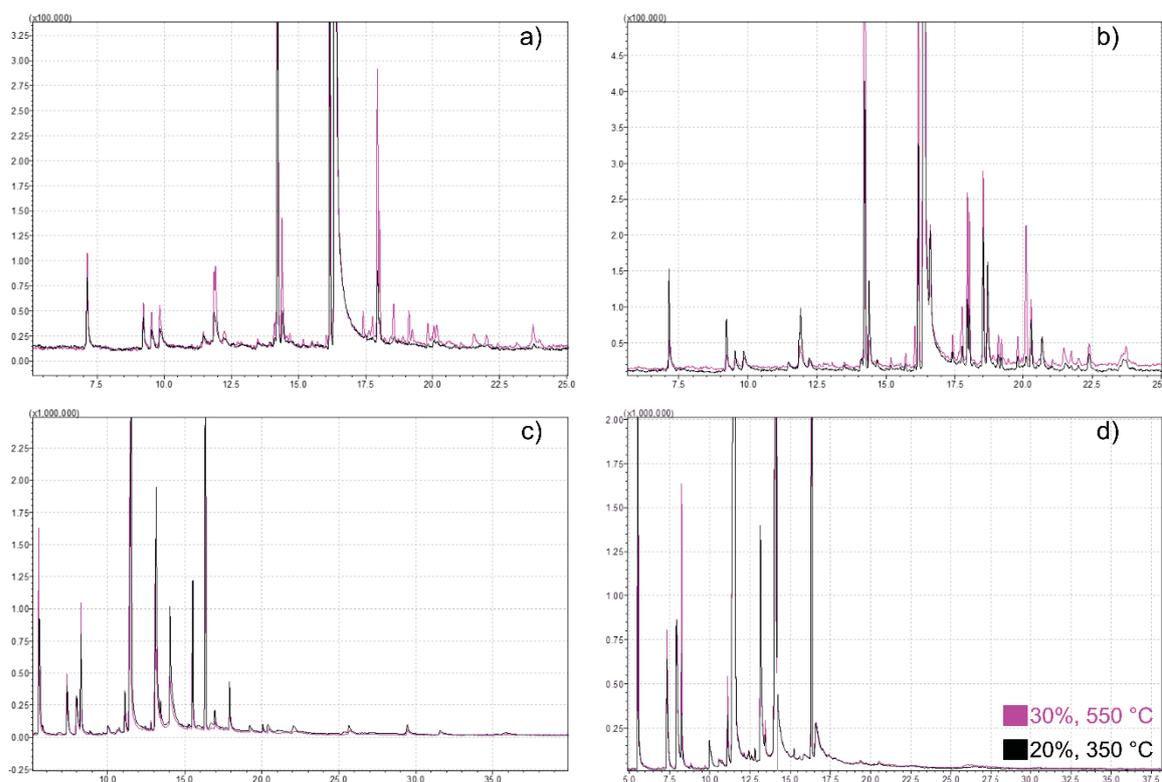
Tanto para a LLC como para a LLF a temperatura foi a variável mais significativa na formação de produtos líquidos. A interação entre as variáveis catalisador e temperatura também foi comprovada estatisticamente (FIGURA 42). E por fim, a formação dos gases de pirólise foi majoritariamente influenciada pela temperatura para a LLC. Nas pirólises da LLF, a interação da temperatura e da quantidade de clinoptilolita foi a maior responsável pela formação da fração gasosa (FIGURA 42). A verificação estatística para o produto gasoso foi realizado em vista do fechamento desta etapa de estudo. Entretanto, cabe lembrar que a quantificação do gás por diferença pode conter imprecisões que possivelmente refletem uma interpretação estatística pouco acurada para o gás de pirólise.

4.7.5 Perfil dos bio-óleos obtidos na pirólise

Bio-óleos se destacam por serem matrizes de elevada complexidade composicional e por produzirem múltiplos picos em análises cromatográficas, em especial a cromatografia gasosa empregando separação unidimensional. As análises cromatográficas são fundamentais na caracterização de bio-óleos pois fornecem uma visão qualitativa e quantitativa do perfil dos compostos presentes em sua composição.

Na FIGURA 43 são mostrados os cromatogramas de dois bio-óleos (a, b) e duas frações aquosas (c, d) obtidos na pirólise de LLC e LLF, respectivamente.

FIGURA 43 – CROMATOGRAMAS ADQUIRIDOS POR GC-MS PARA BIO-ÓLEOS DE LLC (a) E LLF (b) E PARA AS FRAÇÕES AQUOSAS DA LLC (c) E LLF (d) OBTIDAS NAS CONDIÇÕES DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E TEMPERATURA (ROSA) E NA MENOR CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR E TEMPERATURA (PRETO)



Fonte: A autora.

Independentemente da condição de pirólise empregada, a análise por GC-MS dos bio-óleos obtidos e das frações aquosas correspondentes revelou poucos picos composto tais materiais. Três hipóteses podem explicar esse fenômeno, a começar pela natureza do material. Conforme mostrado na etapa de caracterização (2.4), as ligninas LignoForce™ são extraídas do licor negro por um processo altamente tecnológico de isolamento, reconhecido por entregar ligninas de elevado teor de pureza, e especialmente com um conteúdo de carboidratos inferior a 1% do material (KOUISNI *et al.*, 2016; SUOTA *et al.*, 2021b). Portanto, não há derivados pirolíticos provenientes de carboidratos nas frações líquidas resultantes da pirólise de ligninas LignoForce™, o que poderia aumentar a sua complexidade. Zhang *et al.* (2021) pirolisaram celulose pura e os componentes do bio-óleo incluíram compostos furânicos (5-hidroximetilfurfural, 3-furanometanol e furfural), ácido acético e propiônico, hidroxiacetona e ciclopentanona. Nenhum desses compostos foi detectado nos bio-óleos ou nas frações aquosas.

O aquecimento dielétrico provocado pela interação de grupos polarizáveis presentes nas ligninas com as micro-ondas pode ser o responsável pelo baixo número de picos detectados nas amostras de bio-óleo. ZHU *et al.* (2017) demonstrou que o aquecimento por micro-ondas atuou na ruptura seletiva da estrutura macromolecular de uma lignina organosolv, principalmente nas posições C α -C β , produzindo uma mistura de distribuição em uma pequena faixa de compostos, que incluiu vanilina, siringaldeído, metil-vanilato e metil-siringato como componentes principais.

Yu, Wang e Sun (2021) sugeriram que a estrutura da lignina pode ser rompida seletivamente nas ligações β -O-4' ou C-C dependendo da temperatura de pirólise, produzindo monômeros, dímeros e oligômeros simultaneamente. Devido à pirólise envolver principalmente mecanismos homolíticos, os radicais aromáticos formados podem ser hidrogenados, resultando em estruturas de baixa massa molar, ou acoplar com outros radicais aromáticos, recombinação-se na forma de dímeros, e até mesmo oligômeros de lignina, que não são voláteis o suficiente para serem analisados por GC-MS. As temperaturas mais baixas (<450 °C) favorecem a produção de compostos diméricos, enquanto temperaturas mais altas levam à formação de monômeros e oligômeros. Dessa forma, não se pode descartar a possibilidade de que a totalidade dos compostos presentes nos bio-óleos não tenha sido detectada pela técnica de GC-MS unidimensional utilizada.

Estudos dedicados à caracterização de bio-óleos de origem lignocelulósica sugerem estratégias de fracionamento de bio-óleos em solventes, e a posterior caracterização por GPC, RMN bidimensional e TGA para o conhecimento mais abrangente das famílias químicas que compõem o bio-óleo (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2007; LU *et al.*, 2017b). Outros estudos sugerem que até o presente momento a técnica de cromatografia bidimensional (GCxGC acoplada a um detector apropriado) é a que permite maior precisão na determinação quantitativa dos componentes do bio-óleo. Ainda, a técnica de espectrometria de massas de alta resolução pode auxiliar na análise dos compostos e oligômeros de maior massa molar, cujas estruturas são ainda amplamente desconhecidas (MICHAILOF *et al.*, 2016).

4.7.6 Análise composicional dos bio-óleos e frações aquosas por GC-MS

Os componentes contidos nos bio-óleos e nas frações aquosas foram identificados por comparação da similaridade dos espectros obtidos com a base de

dados NIST11. O método de quantificação por de calibração interna permitiu determinar a concentração de alguns dos compostos presentes nos líquidos de pirólise com base em uma curva de calibração construída por padrões autênticos.

Fenol, *o*-, *m*- e *p*-cresol e guaiacol foram identificados em todas as amostras de bio-óleo e frações aquosas (TABELA 14 e TABELA 15). Nas frações aquosas, além destes compostos, foi detectada a presença de vanilina e de ácido 4-hidroxibenzoico. O siringaldeído (3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído) foi quantificado exclusivamente na fração aquosa da LLF em concentrações de 0,49 a 0,73 mg mL⁻¹, pois é um derivado do monômero siringila, de ocorrência natural em ligninas de espécies folhosas. Nos bio-óleos, o siringaldeído e o ácido siríngico foram detectados em concentrações abaixo do limite quantificação. Bu *et al.* (2014) realizaram a pirólise assistida por micro-ondas de uma lignina alcalina e também identificaram fenol, *o*-, *m*- e *p*-cresol, e guaiacol como os principais componentes do bio-óleo.

TABELA 14 – COMPOSTOS PRESENTES NO BIO-ÓLEO QUANTIFICADOS POR GC-MS USANDO O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO INTERNA (% m/m)

Amostra ^a	Fenol	<i>o</i> -metilfenol	<i>m</i> -metilfenol	<i>p</i> -metilfenol	2,3-Dimetilfenol	Guaiacol
LLC-20-350	2,08	0,92	0,92	1,09	0,93	1,23
LLC-20-450	0,85	0,39	0,54	0,54	0,62	0,48
LLC-20-550	1,39	0,66	0,69	0,76	0,74	0,64
LLC-25-350	1,45	0,78	1,26	1,61	1,64	0,69
LLC-25-450	1,57	0,69	0,70	0,83	0,70	0,93
LLC-25-550	1,72	0,75	0,77	0,88	0,84	0,95
LLC-30-350	2,69	1,22	1,21	1,40	1,31	1,00
LLC-30-450	1,46	0,64	0,94	1,06	1,07	0,60
LLC-30-550	0,99	0,51	0,57	0,65	0,70	1,09
LLF-20-350	1,72	0,95	0,68	0,63	0,70	1,63
LLF-20-450	0,79	0,42	0,35	0,27	0,33	0,77
LLF-20-550	0,72	0,40	0,38	0,28	0,36	0,63
LLF-25-350	1,32	0,63	0,53	0,49	0,47	1,46
LLF-25-450	0,31	0,25	0,41	0,24	0,39	0,25
LLF-25-550	1,15	0,56	0,43	0,41	0,40	0,99
LLF-30-350	0,96	0,46	0,52	0,42	0,51	0,70
LLF-30-450	1,15	0,62	0,77	0,71	0,76	0,65
LLF-30-550	0,48	0,31	0,40	0,34	0,43	0,30

^a LLF ou LLC definem a origem da amostra, 20, 25 e 30 são os percentuais de catalisador (%) e 350, 450 e 550 são as temperaturas de pirólise.

FONTE: A autora (2022).

TABELA 15 – COMPOSTOS PRESENTES NA FRAÇÃO AQUOSA (BIO-ÓLEO LEVE) QUANTIFICADOS POR GC-MS USANDO O MÉTODO DE CALIBRAÇÃO INTERNA, (mg mL⁻¹)

Amostra	Fenol	<i>o</i> -Metil-fenol	<i>m,p</i> -Metil-fenol	Guaia-col	2,4-dimetil fenol	Vanilina	Ácido 4-hidroxi benzoico	Siringaldeído
LLF-20-350	3,34	0,61	0,44	1,37	0,30	0,96	1,22	0,72
LLF-20-450	4,23	0,72	0,53	1,42	0,32	0,79	1,00	0,53
LLF-20-550	4,51	0,81	0,58	1,25	0,34	0,75	0,81	0,49
LLF-25-350	3,58	0,64	0,48	1,82	0,29	0,85	1,03	0,73
LLF-25-450	3,96	0,69	0,51	1,53	0,30	0,84	1,06	0,64
LLF-25-550	3,58	0,64	0,48	1,82	0,29	0,85	1,03	0,73
LLF-30-350	3,62	0,63	0,45	1,36	0,28	0,75	0,93	0,50
LLF-30-450	4,31	0,63	0,44	1,05	0,27	0,68	0,78	0,49
LLF-30-550	3,89	0,69	0,49	1,44	0,30	0,73	0,78	0,54
LLC-20-350	6,90	1,04	1,11	1,09	0,56	0,00	0,64	ND
LLC-20-450	7,40	1,14	1,19	0,92	0,59	0,58	0,61	ND
LLC-20-550	8,56	1,19	1,22	1,08	0,58	0,55	0,00	ND
LLC-25-350	5,85	0,69	0,77	1,08	0,40	0,56	0,00	ND
LLC-25-450	1,41	0,24	0,22	0,33	0,19	ND	ND	ND
LLC-25-550	7,04	1,01	1,14	1,24	0,57	0,62	0,47	ND
LLC-30-350	9,10	1,34	1,35	1,32	0,61	0,49	0,59	ND
LLC-30-450	8,15	1,06	1,12	1,27	0,50	0,50	0,53	ND
LLC-30-550	6,81	1,10	0,96	2,52	0,49	0,00	0,65	ND

^a LLF ou LLC definem a origem da amostra, 20, 25 e 30 são os percentuais de catalisador (%) e 350, 450 e 550 são as temperaturas de pirólise.

FONTE: A autora (2022).

O metanol, ácido fórmico e acético podem ter sido os principais compostos não aromáticos formados durante a pirólise. Devido a sua volatilidade, esses compostos podem ter sido carregados na fração gasosa durante a pirólise, ou se presentes no bio-óleo e fração aquosa não foram detectados devido ao tempo de corte de solvente na técnica de GC-MS. Alternativamente, esses compostos poderiam ser analisados em um cromatógrafo provido um sistema de detecção mais apropriado, o detector de ionização em chama (DIC ou do inglês *Flame Ionization Detector – FID*). A origem do metanol está associada às reações de desmetoxilação ocorridas em elevada temperatura, responsáveis por render 2% de metanol em um estudo de pirólise (WILD; HUIJGEN, 2014).

As amostras de bio-óleo e das frações aquosas também foram quantificadas por normalização de área, conforme está mostrado na TABELA 16.

TABELA 16 – QUANTIFICAÇÃO DOS BIO-ÓLEOS E FRAÇÕES AQUOSAS CORRESPONDENTES POR NORMALIZAÇÃO DE ÁREA

Bio-óleos (Percentual relativo %)				
Componente	LLC-20-350	LLF-20-350	LLC-30-550	LLF-30-550
Fenol	29,0	26,0	19,0	15,0
<i>o</i> -metilfenol	7,0	8,0	5,0	5,0
<i>m</i> -metilfenol	7,0	5,0	6,0	6,0
<i>p</i> -metilfenol	10,0	6,0	9,0	7,0
2,3-dimetilfenol	7,0	5,0	7,0	6,0
Guaiacol	6,0	16,0	14,0	3,0
Siringaldeído	0,0	1,0	0,0	0,0
Ácido siríngico	0,0	1,0	0,0	0,0
Total	66,0	68,0	60,0	42,0
Frações aquosas (Percentual relativo %)				
Componente	LLC-20-350	LLF-20-350	LLC-30-550	LLF-30-550
Fenol	67,0	60,0	63,0	63,0
<i>o</i> -metilfenol	7,0	7,0	7,0	7,0
<i>m</i> -metilfenol	15,0	9,0	12,0	10,0
<i>p</i> -metilfenol	0,0	0,0	0,0	0,0
Guaiacol	6,0	14,0	14,0	13,0
2,4-dimetilfenol	3,0	2,0	2,0	2,0
Vanilina	0,0	3,0	0,0	1,0
Ácido hidroxibenzoico	0,0	3,0	0,0	1,0
Siringaldeído	0,0	2,0	0,0	1,0
Total	98,0	100,0	98,0	98,0

^a LLF ou LLC definem a origem da amostra, 20, 25 e 30 são os percentuais de catalisador (% m/m) e 350, 450 e 550 são as temperaturas de pirólise.

FONTE: A autora (2022).

As amostras pirolisadas a 350 °C em com 20% de clinoptilolita (menor T e concentração de catalisador) foram comparadas com as pirolisadas a 550 °C com 30% de clinoptilolita (maior T e concentração de catalisador). Não foram observadas variações expressivas nas concentrações dos compostos identificados mediante a alteração da condição de pirólise. Isso é um indicativo de que LLC e LLF podem fornecer um bio-óleo de composição similar, desde que pirolisadas nas condições estudadas nesse trabalho.

A composição dos bio-óleos desde estudo é ligeiramente maior do que o caracterizado por Bu *et al.* (2014), que identificou fenol (12,8-42,9%), *o*-cresol (1,2-9,0%), *m*-cresol (0,6-11,3%), *p*-cresol(0,6-17,0%), guaiacol (0,9-26,0%), creosol (0,9-8,3%) e vanilina (0,3-4,2%) em um bio-óleo de lignina.

NDE *et al.* (2021) demonstrou que fenóis, guaiacol e compostos do tipo guaiacol predominam na composição de bio-óleos de lignina kraft pirolisados por micro-ondas desde 300 a 700 °C. A 600 °C, guaiacóis compuseram o bio-óleo em aproximadamente 60,2% e os fenóis como o creosol, *p*-cresol e o próprio fenol contribuíram em 21,9% da área percentual do cromatograma.

Um estudo de pirólise usando compostos modelo de lignina (guaiacol e difenil éter) em dois sistemas de pirólise distintos demonstrou que radicais fenoxi-, fenil- e hidroxifenoxi são observados na pirólise conduzida em alto vácuo com sistema especial de detecção (*imaging photoelectron photoion coincidence* – iPEPICO), e estes compostos são dominantes nas reações radicalares. Comparativamente, na Py-GC-MS que opera em pressão ambiente são identificados os produtos de recombinação e rearranjo, como o 2-hidroxibenzaldeído (CUSTODIS *et al.*, 2014). Os radicais fenóxi e fenil mostram uma alta tendência para recombinar, enquanto o radical hidroxifenoxi não. Portanto, o padrão de substituição dos radicais interfere na estabilização do radical intermediário e no grau de recombinação. Isso pode explicar a presença de guaiacol na composição dos bio-óleos de lignina e em suas frações aquosas.

O guaiacol também foi o componente mais abundante na pirólise assistida por micro-ondas conduzida por (DUAN *et al.*, 2018b). O guaiacol e os cresóis são compostos de elevado interesse comercial, pois apresentam uma poderosa ação desinfetante. O fenol é altamente visado para a produção de resinas epóxi e fenol-formaldeído. A demanda global de fenol aumentou 2,5% nos últimos cinco anos atingindo cerca de 12 milhões de toneladas métricas em 2022, evidenciando a importância de mercado desse produto químico¹⁴.

¹⁴ <https://www.statista.com/statistics/979265/global-phenol-market-volume/>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi desenvolvida investigação comparativa da composição química, da análise estrutural e das propriedades térmicas de duas amostras de ligninas técnicas LignoForce™, seguido da conversão termocatalítica por pirólise assistida por micro-ondas empregando dois catalisadores em estudos independentes.

A caracterização composicional das ligninas técnicas revelou alto teor de lignina total e baixos conteúdos de cinzas e de carboidratos, indicando uma elevada pureza para estes materiais, além de uma rica composição em carbono.

As análises estruturais demonstraram uma composição rica em hidroxilas totais, especialmente fenólicas, para as duas ligninas. Entretanto, foi a LLC que apresentou o maior conteúdo de hidroxilas. Além disso, pela análise de 2D HSQC foi evidenciado que a LLC também possui mais de ligações C-C que a LLF, o que explicou a sua maior massa molar e conseqüentemente a menor solubilidade em solventes orgânicos, a maior estabilidade térmica e maior tendência à formação de sólidos durante a pirólise. Ficou evidenciado, portanto, que embora haja uma grande similaridade composicional entre tais ligninas, as ligeiras diferenças em suas propriedades podem orientá-las em aplicações específicas, que seriam dependentes principalmente da estabilidade térmica e da massa molar.

A estratégia de degradação da lignina por pirólise catalisada por K_3PO_4 rendeu 45,9 e 47,2%(m/m) de B-LLF e B-LLC, nesta ordem. A análise elementar revelou cerca de 87% de carbono compondo cada biocarvão, com baixas razões O/C (0,123 para a LLF e 0,117 para a LLC), o que é um indicativo da degradação dos grupos funcionais oxigenados. Nesse sentido, os dados de FTIR se alinharam com a análise elementar, pois indicaram majoritariamente a presença de bandas relativas a estiramentos e dobramentos de ligações C-C e C-H em compostos aromáticos do que C-O ou C=O. As imagens coletadas por MEV revelaram superfícies irregulares e porosas para os dois biocarvões, que foram analisados em seguida por BET. A análise de BET foi fundamental na determinação da porosidade de B-LLF e B-LLC, indicando uma área superficial específica de 142,8 e 202,6 m² g⁻¹, respectivamente. Embora a LLC tenha apresentado uma área superficial 30% maior, o desempenho na adsorção do azul de metileno, especificamente, foi muito similar. Portanto, é possível concluir que as duas ligninas foram adequadas para a síntese de biocarvões por PAM, e que o sistema

catalítico empregado promoveu taxas de aquecimento favoráveis à formação de excelentes áreas superficiais, independente da amostra.

A clinoptilolita, um mineral natural com propriedades de absorção de energia na forma de micro-ondas e ação catalítica frente à despolimerização de macromoléculas como a lignina foi utilizada neste trabalho como catalisador e absorvedor de micro-ondas simultaneamente. As propriedades da clinoptilolita foram revisadas no levantamento de literatura (seção 2.8.4), onde ficou evidenciada a sua interação com a energia na forma de micro-ondas, promovendo elevadas taxas de aquecimento e, conseqüentemente, tempos reacionais curtos comparativamente à pirólise convencional.

Um estudo preliminar mostrou que a concentração de catalisador abaixo de 20% formava agregados de lignina-clinoptilolita pouco coesos, facilmente arrastados pelo fluxo de N₂ para o sensor de micro-ondas e o sistema de condensação, inviabilizando a pirólise. Portanto, biomassas finamente pulverizadas como as ligninas LignoForce™ não são adequadas para a conversão neste sistema pirolítico. Dessa forma, a concentração de catalisador neste estudo se limitou à faixa de 20 a 30%.

A execução do planejamento experimental resultou na produção de um sólido enriquecido com a clinoptilolita usada na catálise, um líquido bifásico e gases que não foram coletados. O rendimento dos produtos foi entre 28,0-35,8% de sólidos, 27,0-33,1% de líquidos e 35,5-41,4% de gases para a LLC, e entre 26,7-35,9% de sólidos, 31,0-36,8% de líquidos e 28,6-39,8% de gases para a LLF. A PAM mostrou que a variação da temperatura e do catalisador pode melhorar o rendimento do produto de interesse, apesar das variáveis testadas terem sido ajustadas dentro de uma faixa relativamente estreita, devido à limitação da amostra supramencionada para o reator empregado. Além disso, a temperatura foi a variável que mais influenciou no rendimento dos produtos de pirólise. Temperaturas mais baixas formaram mais biocarvão, por exemplo, a 350 °C foi necessário o uso de 25% de catalisador para obter o rendimento máximo de biocarvão para a LLF e 30% para a LLC. Os maiores rendimentos de fase líquida foram obtidos a 550 °C para a LLC usando 30% de catalisador, e em 450 °C para a LLF, com apenas 20% de catalisador. Portanto, condições mais brandas podem ser empregadas para pirolisar a LLF, devido a sua menor estabilidade térmica.

A análise dos bio-óleos e respectivas frações aquosas por GC-MS detectou os mesmos compostos em todas as amostras, exceto pelos derivados de siringila

oriundos da LLF. É possível que a PAM tenha sido seletiva para a produção de alguns monômeros, como o fenol, o guaiacol e os cresóis. Entretanto a composição dos líquidos de pirólise precisa ser melhor investigada, uma vez que compostos oligoméricos e poliméricos podem estar contidos nos líquidos de pirólise.

A produção de derivados de lignina por pirólise para o uso como futuros precursores de biocombustíveis, de produtos químicos de valor agregado e de sólidos funcionais, como o biocarvão, exige a combinação de tecnologias de conversão energeticamente eficientes e de catalisadores de baixo custo, preferencialmente recicláveis, eficazes em condições de reação brandas. Esse trabalho, portanto, apresentou uma estratégia alinhada com essa necessidade e considerada economicamente promissora para a conversão de lignina em derivados pirolíticos.

REFERÊNCIAS

ABBACI, F. *et al.* Bio/KOH ratio effect on activated biochar and their dye based wastewater depollution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 162, p. 105452, 2022.

ABDELSAYED, V. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis of Mississippi coal: A comparative study with conventional pyrolysis. **Fuel**, v. 217, p. 656–667, 2018.

ABU-OMAR, M. M. *et al.* Guidelines for performing lignin-first biorefining. **Energy and Environmental Science**, v. 14, n. 1, p. 262–292, 2021.

AGARWAL, A.; RANA, M.; PARK, J.-H. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. **Fuel Processing Technology**, v. 181, p. 115–132, 1 dez. 2018.

AGRAWAL, A.; KAUSHIK, N.; BISWAS, S. Derivatives and Applications of Lignin – An Insight. **THE SCITECH JOURNAL**, v. 01, n. 07, p. 30–36, 2014.

AHENDRA, M. *et al.* Wood ash composition as a function of furnace temperature. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 2, p. 103–116, 1993.

AL-GHOUTI, M. A.; AL-ABSI, R. S. Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. **Scientific Reports**, v. 20, p. 15928, 2020.

APOLINÁRIO, P. *et al.* Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method : Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 148, p. 104823, 2020.

ARAPOVA, O. V. *et al.* Microwave-Assisted Catalytic Conversion of Lignin to Liquid Products. **Petroleum Chemistry**, v. 59, p. S108–S115, 2019.

AZADI, P. *et al.* Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013.

BAHRANI, S. *et al.* Fundamental developments in the zeolite process. In: **Interface Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2021. v. 32p. 499–556.

BAIKA, L. M. *et al.* Simultaneous determination of As, Hg, Sb, and Se in mineral fertilizers using ultrasonic extraction and CVG-ICP OES. **Analytical Methods**, v. 8, n. 47, p. 8362–8367, 2016.

BAJWA, D. S. *et al.* A concise review of current lignin production, applications, products and their environment impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, 2019.

BALAKSHIN, M.; CAPANEMA, E. On the quantification of lignin hydroxyl groups with ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 35, n. 3, p. 220–237, 2015.

BALAKSHIN, M. Y. *et al.* Elucidation of the structures of residual and dissolved pine kraft lignins using an HMQC NMR technique. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 21, p. 6116–6127, 2003.

BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440–453, 2020.

BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, p. 306–338, 2016.

BLAKENEY, A. B. *et al.* A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. **Carbohydrate Research**, v. 113, n. 2, p. 291–299, 1983.

BORGES, F. C. *et al.* Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 267–274, 2014.

BRAUNS, F. E. Native Lignin I. Its Isolation and Methylation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 8, p. 2120–2127, 1939.

BRAZIL, T. R. *et al.* Sustainable process to produce activated carbon from Kraft lignin impregnated with H_3PO_4 using microwave pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 156, p. 106333, 2022.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2–3, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

BU, Q. *et al.* Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 142–147, 2014.

BU, Q. *et al.* Biofuel production from catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir pellets over ferrum-modified activated carbon catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 74–79, 2015.

BUATES, J.; IMAI, T. Biochar functionalization with layered double hydroxides composites: Preparation, characterization, and application for effective phosphate removal. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101508, 2020.

CEDERHOLM, L. *et al.* Microwave processing of lignin in green solvents: A high-yield process to narrow-dispersity oligomers. **Industrial Crops and Products**, v. 145, p. 112152, 2020.

CHEN, B. Y. *et al.* Characterization of lignins isolated with alkali from the hydrothermal or dilute-acid pretreated rapeseed straw during bioethanol production. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 885–892, 2018.

CHEN, D. *et al.* Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and Flame Journal**, v. 242, p. 112142, 2022.

CHENG, F.; BREWER, C. E. Producing jet fuel from biomass lignin: Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 673–722, 2017.

CHOI, H. S.; MEIER, D. Fast pyrolysis of Kraft lignin - Vapor cracking over various fixed-bed catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 207–212, 2013.

CONSTANT, S. *et al.* New insights into the structure and composition of technical lignins: A comparative characterisation study. **Green Chem.**, v. 18, n. 9, p. 2651–2665, 2016.

CUONG NGUYEN, X. *et al.* Sustainable carbonaceous biochar adsorbents derived from agro-wastes and invasive plants for cation dye adsorption from water. **Chemosphere**, v. 282, p. 131009, 2021.

CUSTODIS, V. B. F. *et al.* Mechanism of Fast Pyrolysis of Lignin : Studying Model Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 28, p. 8524–8531, 2014.

DAI, Q. *et al.* Synergetic effect of co-pyrolysis of sewage sludge and lignin on biochar production and adsorption of methylene blue. **Fuel**, v. 324, p. 124587, 2022.

DE WILD, P. J. *et al.* Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis – Hydrodeoxygenation approach. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 160–168, 2017.

DEL RÍO, J. C. *et al.* Structural characterization of wheat straw lignin as revealed by analytical pyrolysis, 2D-NMR, and reductive cleavage methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5922–5935, 2012.

DEL RÍO, J. C. *et al.* Lignin Monomers from beyond the Canonical Monolignol

Biosynthetic Pathway: Another Brick in the Wall. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 4997–5012, 2020.

DESSBESELL, L. *et al.* Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109768, 2020.

DUAN, D. *et al.* Microwave-assisted co-pyrolysis of pretreated lignin and soapstock for upgrading liquid oil: Effect of pretreatment parameters on pyrolysis behavior. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 98–104, 2018a.

DUAN, D. *et al.* Microwave-assisted acid pretreatment of alkali lignin: Effect on characteristics and pyrolysis behavior. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 57–62, 2018b.

DUAN, D. *et al.* Renewable jet-fuel range hydrocarbons production from co-pyrolysis of lignin and soapstock with the activated carbon catalyst. **Waste Management**, v. 88, p. 1–9, 2019.

EBRINGEROVÁ, A.; HROMÁDKOVÁ, Z.; THOMAS, H. Hemicellulose. In: **Adv Polym Sci**. Berlin: Springer-Verlag Berlin, 2005. p. 1–67.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1–3, p. 103–110, 2006.

ERAGHI KAZAZ, A.; HOSSEINPOUR FEIZI, Z.; FATEHI, P. Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. **Green Chemistry**, v. 21, n. 21, p. 5714–5752, 2019.

FAIX, O. Classification of Lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, p. 21–27, 1991.

FAN, L. *et al.* Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 199–205, 2017.

FAN, L. *et al.* In-situ and ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of lignin. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 851–858, 2018.

FAN, L. *et al.* Screening microwave susceptors for microwave-assisted pyrolysis of lignin: Comparison of product yield and chemical profile. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 142, p. 104623, 2019.

FARAG, S.; CHAOUKI, J. Microwave-Assisted Pyrolysis of Kraft Lignin for

Value-Added Bio-Products Microwave-Assisted Pyrolysis of Kraft Lignin for Value-Added Bio-Products. p. 2–3, 2014.

FU, D. *et al.* Extraction of phenols from lignin microwave-pyrolysis oil using a switchable hydrophilicity solvent. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 101–108, 2014.

GABUDA, S. P. *et al.* Microwave absorption and structure of zeolite water in heulandite and clinoptilolite by ¹H NMR. **Journal of Structural Chemistry**, v. 54, p. 119–125, 2013.

GALANO, A. *et al.* A combined theoretical-experimental investigation on the mechanism of lignin pyrolysis: Role of heating rates and residence times. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 128, p. 208–216, 2017.

GAO, C. *et al.* Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1642–1652, 2020.

GARCIA-PEREZ, M. *et al.* Characterization of bio-oils in chemical families. **Biomass and Bioenergy**, v. 31, n. 4, p. 222–242, 2007.

GAUTAM, R. *et al.* Microwave-assisted pyrolysis and analytical fast pyrolysis of macroalgae: Product analysis and effect of heating mechanism. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 3, n. 11, p. 3009–3020, 2019.

GIUMMARELLA, N. *et al.* A critical review on the analysis of lignin carbohydrate bonds. **Green Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1573–1595, 2019.

GOOTY, A. T. *et al.* Kraft-lignin pyrolysis and fractional condensation of its bio-oil vapors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 33–40, 2014.

GORBUNOV, A. A.; SOLOVYOVA, Y.; PASECHNIK, V. A. Fundamentals of the Theory and Practice of Polymer Gel-Permeation Chromatography as a Method of Chromatographic Porosimetry. **Journal of Chromatography**, v. 448, p. 307–332, 1988.

GOSSELINK, R. J. A. *et al.* Analytical protocols for characterisation of sulphur-free lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 3, p. 271–281, 2004.

GREGORY, A. P.; CLARKE, R. N. A Review of RF and Microwave Techniques for Dielectric Measurements on Polar Liquids. v. 13, n. 4, p. 727–743, 2006.

GÜNGÖR, D.; ÖZEN, S. Development and characterization of clinoptilolite-, mordenite-, and analcime-based geopolymers: A comparative study. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. 00576, 2021.

GUO, D. *et al.* Effect of molecular weight on the pyrolysis characteristics of alkali lignin. **Fuel**, v. 193, p. 45–53, 2017.

HA, J.-M. *et al.* Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, p. 422–441, 1 set. 2019.

HAN, T. *et al.* Characterization of lignin at pre-pyrolysis temperature to investigate its melting problem. **Fuel**, v. 235, p. 1061–1069, 2019.

HEIKKINEN, S. *et al.* Quantitative 2D HSQC (Q-HSQC) via suppression of J-dependence of polarization transfer in NMR spectroscopy: Application to wood lignin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 14, p. 4362–4367, 2003.

HU, Z. *et al.* Structural Characterization of Pine Kraft Lignin: BioChoice Lignin vs Indulin AT. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 36, n. 6, p. 432–446, 2016.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. Lignin Chemistry and Applications. In: **Structure and Characteristics of Lignin**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 25–50.

HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. TE; LO, S. L. A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Sustainable Environment Research**, v. 26, n. 3, p. 103–109, 2016.

HUGGINS, T. M. *et al.* Graphitic biochar as a cathode electrocatalyst support for microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, v. 195, p. 147–153, 2015.

IBRAHIM, I. *et al.* Surface functionalization of biochar from oil palm empty fruit bunch through hydrothermal process. **Processes**, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2021.

INFORMATIONAL NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY. **PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene blue**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-blue>>.

JESUS, J. H. F. DE *et al.* Adsorption of aromatic compounds by biochar: influence of the type of tropical biomass precursor. **Cellulose**, v. 26, p. 4291–4299, 2019.

JIANG, C. *et al.* Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber. **Waste Management**, v. 102, p. 732–742, 2020.

KANE, S. *et al.* Physical and chemical mechanisms that influence the electrical conductivity of lignin-derived biochar. **Carbon Trends**, v. 5, p. 100088, 2021.

KATAHIRA, R.; ELDER, T. J.; BECKHAM, G. T. A Brief Introduction to Lignin Structure. In: BECKHAM, G. T. (Ed.). **Lignin valorization: Emerging approaches**. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2018. p. 1–20.

KATRITZKY, A. R. *et al.* Quantitative Measures of Solvent Polarity. **Chemical**

Reviews, v. 104, n. 1, p. 175–198, 2004.

KAWAMOTO, H. Lignin pyrolysis reactions. **Journal of Wood Science**, v. 63, n. 2, p. 117–132, 2017.

KHAN, I. *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, p. 242, 2022.

KHAZRAIE, T. *et al.* A process for producing lignin and volatile compounds from hydrolysis liquor. **Biotechnology for Biofuels**, v. 10, n. 1, p. 1–14, 2017.

KHITRIN, K. S. *et al.* Lignin Utilization Options and Methods. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 82, n. 5, p. 977–984, 2012.

KIM, H.; RALPH, J. Solution-state 2D NMR of ball-milled plant cell wall gels in DMSO-d₆/pyridine-d₅. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 8, p. 576–591, 2010.

KIM, H.; RALPH, J. Gel-state 2D-NMR method for plant cell wall profiling and analysis: model study with the amorphous cellulose and xylan from ball-milled cotton linters Hoon. **RSC Adv.**, v. 4, p. 7549–7560, 2014.

KORKUNA, O. *et al.* Structural and physicochemical properties of natural zeolites: Clinoptilolite and mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 3, p. 243–254, 2006.

KOSA, M. *et al.* Pyrolysis oils from CO₂ precipitated Kraft lignin. **Green Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 3196, 2011.

KOUISNI, L. *et al.* The LignoForce SystemTM: A new process for the production of high-quality lignin from black liquor. **Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes**, v. 2, n. 4, p. 6–10, 2012.

KOUISNI, L. *et al.* LignoForce System for the recovery of lignin from black liquor: Feedstock options, odor profile, and product characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5152–5159, 2016.

KUMAR, A. *et al.* Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 235–271, 2020.

LAGERQUIST, L. *et al.* Structural and thermal analysis of softwood lignins from a pressurized hot water extraction biorefinery process and modified derivatives. **Molecules**, v. 24, n. 2, p. 335, 2019.

LANCEFIELD, C. S. *et al.* Identification of a diagnostic structural motif reveals a new reaction intermediate and condensation pathway in kraft lignin formation. **Chemical Science**, v. 9, n. 30, p. 6348–6360, 2018.

LANGE, H.; RULLI, F.; CRESTINI, C. Gel Permeation Chromatography in

Determining Molecular Weights of Lignins: Critical Aspects Revisited for Improved Utility in the Development of Novel Materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5167–5180, 2016.

LENG, L. *et al.* An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 144204, 2021.

LI, J. *et al.* A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 450–457, 2014.

LI, J. *et al.* Biochar from microwave pyrolysis of biomass : A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 94, p. 228–244, 2016.

LI, T.; TAKKELLAPATI, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 12, n. 5, p. 756–787, 2018.

LIITIÄ, T. M. *et al.* Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 8, p. 2136–2143, 2003.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.

LIU, C. *et al.* Dielectric Properties and Microwave Heating Characteristics of Sodium Chloride at 2 . 45 GHz. **High Temperature Materials and Processes**, v. 32, n. 6, p. 587–596, 2013.

LIU, C. *et al.* Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. **Fuel**, v. 182, p. 864–870, 2016a.

LIU, X. *et al.* Microwave-assisted catalytic depolymerization of lignin from birch sawdust to produce phenolic monomers utilizing a hydrogen-free strategy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123490, 2021.

LIU, X. *et al.* Chitosan crosslinked composite based on corncob lignin biochar to adsorb methylene blue: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 642, p. 128621, 2022.

LIU, Y.; CHENG, H.; HE, Y. Application and Mechanism of Sludge-based Activated Carbon for Phenol and Cyanide Removal from Bio-Treated Effluent of Coking Wastewater. **Processes**, v. 8, n. 1, p. 82, 2020.

LIU, Z. *et al.* A Novel Cationic Lignin-amine Emulsifier with High Performance Reinforced via Phenolation and Mannich Reactions. **BioResources**, v. 11, n. 3, p.

6438–6451, 2016b.

LU, Y. *et al.* Structural characterization of lignin and its degradation products with spectroscopic methods. **Journal of Spectroscopy**, v. 2017, 2017a.

LU, Y. *et al.* Analytical Strategies Involved in the Detailed Componential Characterization of Biooil Produced from Lignocellulosic Biomass. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2017, 2017b.

MA, X. *et al.* Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope – Energy Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 47, n. 5, p. 593–601, 2016.

MANSOURI, N. *et al.* Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - Clinoptilolite - As a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. 39, n. 1, p. 139–152, 2013.

MARTÍN, M.; SÁNCHEZ, A. Thermochemical Processes. In: **Green Energy and Technology**. [s.l.] Springer, 2010. v. 26p. 135–192.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.

MASTINU, A. *et al.* Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. **Molecules**, v. 24, n. 8, p. 1517, 2019.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; GUARNIERI, R. A. Microwave Heating. In: **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. [s.l.: s.n.]. p. 59–75.

MELO, T. O.; MARQUES, F. A.; HANSEL, F. A. Pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry Kováts retention index of pyrolysis products of lignocellulosic materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 126, p. 332–336, 2017.

MENG, X. *et al.* Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ³¹P NMR spectroscopy. **Nature Protocols**, v. 14, n. 9, p. 2627–2647, 2019.

MICHAILOF, C. M. *et al.* Advanced analytical techniques for bio-oil characterization. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v. 5, n. 6, p. 614–639, 2016.

MISRA, D. N. Jovanovich adsorption isotherm for heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 43, n. 1, p. 85–88, 1973.

MOHAMED, B. A. *et al.* Microwave-assisted catalytic pyrolysis of switchgrass

for improving bio-oil and biochar properties. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 121–132, 2016.

MOHAMED, B. A. **Microwave-assisted Catalytic Pyrolysis of Biomass for Improving bio-oil and Biochar Properties**. [s.l.] University of British Columbia, 2018.

MOHAMED, B. A. *et al.* Understanding catalytic effects of bentonite/clinoptilolite on biomass pyrolysis. **Renewable Energy**, v. 142, p. 304–315, 2019.

MOTASEMI, F.; AFZAL, M. T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 28, p. 317–330, 2013.

MU, W. *et al.* Lignin Pyrolysis Components and Upgrading-Technology Review. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 4, p. 1183–1204, 2013.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1446–1458, 2010.

NARON, D. R. *et al.* Influence of impregnated catalyst on the phenols production from pyrolysis of hardwood, softwood, and herbaceous lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 348–356, 1 maio 2019.

NASEEM, A. *et al.* Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 296–313, 2016.

NDE, D. B. *et al.* Microwave assisted pyrolysis of Kraft lignin in single mode high-Q resonant cavities: Degradation kinetics, product chemical composition, and numerical modeling. **Energy Conversion and Management**, v. 230, p. 113754, 2021.

NISHIMURA, H. *et al.* Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–11, 2018.

NONIER, M. F. *et al.* Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of Quercus sp. wood: Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 75, n. 2, p. 181–193, 2006.

OKMANIS, M.; LAZDIŅA, D.; LAZDIŅŠ, A. The Composition and Use Value of Tree Biomass Ash. **Rural Sustainability Research**, v. 34, n. 329, p. 1–6, 2015.

PAN, X.; SANO, Y. Fractionation of wheat straw by atmospheric acetic acid process. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1256–1263, 2005.

PANG, B. *et al.* Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 316–326, 2017.

PARK, J. *et al.* Understanding the relationship between the structure and depolymerization behavior of lignin. **Fuel**, v. 217, p. 202–210, 1 abr. 2018a.

PARK, S. Y. *et al.* Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793–802, 2018b.

PARVEZ, A. M. *et al.* Microwave-assisted biomass pyrolysis polygeneration process using a scaled-up reactor: Product characterization, thermodynamic assessment and bio-hydrogen production. **Biomass and Bioenergy**, v. 139, p. 105651, 2020.

PAVELIĆ, S. K. *et al.* Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo. **Frontiers in Pharmacology**, v. 9, p. 1–15, 2018.

PONNUSAMY, V. K. *et al.* A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 462–472, 2019.

PU, Y.; CAO, S.; RAGAUSKAS, A. J. Application of quantitative ³¹P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3154–3166, 2011.

PUGA, A. *et al.* Continuous adsorption studies of pharmaceuticals in multicomponent mixtures by agroforestry biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, 2022.

RAGAUSKAS, A. J. *et al.* Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, p. 1246843, 2014.

RALPH, J.; BRUNOW, G.; BOERJAN, W. Lignins. In: **Encyclopedia of Life Sciences**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

REN, X. *et al.* Challenges and opportunities in microwave-assisted catalytic pyrolysis of biomass: A review. **Applied Energy**, v. 315, p. 118970, 2022.

RINALDI, R. *et al.* Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 29, p. 8164–8215, 2016.

RODRIGUES, J. Determination of Lignin Content of Eucalyptus globulus Wood Using FTIR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 52, p. 46–50, 1998.

RODRIGUES, R. C. L. B. *et al.* Comprehensive approach of methods for microstructural analysis and analytical tools in lignocellulosic biomass assessment – A review. **Bioresource Technology**, v. 348, p. 126627, 2022.

RUAN, H. *et al.* Chemical compositions and properties of lignin-based jet fuel range hydrocarbons. **Fuel**, v. 256, p. 115947, 15 nov. 2019.

SAMENI, J. *et al.* Thermal Characteristics of Lignin Residue from Industrial Processes. **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 725–737, 2014.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 1548–1565, 2017.

SAMMONS, R. J. *et al.* Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2752–2767, 2013.

SANNIGRAHI, P.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. Cellulosic biorefineries-unleashing lignin opportunities. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 2, n. 5–6, p. 383–393, 2010.

SANTOS, R. G. DOS; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 36, p. 18114–18132, 2020.

SATHAWONG, S.; SRIDACH, W.; TECHATO, K. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5879–5888, 2018.

SBIZZARO, M. *et al.* Effect of production temperature in biochar properties from bamboo culm and its influences on atrazine adsorption from aqueous systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 117667, 2021.

SCHORR, D.; DIOUF, P. N.; STEVANOVIC, T. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 65–73, 2014.

SCHUTYSER, W. *et al.* Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Royal Society of Chemistry**, v. 47, p. 852, 2018.

SCHWAIGER, N. *et al.* Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 90–94, 2012.

SEQUEIROS, A.; LABIDI, J. Characterization and determination of the S/G ratio via Py-GC/MS of agricultural and industrial residues. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 469–476, 2017.

SERRANO, L. *et al.* Fast, Easy, and Economical Quantification of Lignin Phenolic Hydroxyl Groups: Comparison with Classical Techniques. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 5, p. 5969–5977, 2018.

SETTE, M.; LANGE, H.; CRESTINI, C. Quantitative HSQC Analyses of Lignin: A Practical Comparison. **Computational and Structural Biotechnology Journal**, v. 6, n. 7, p. e201303016, 2013.

SETTE, M.; WECHSELBERGER, R.; CRESTINI, C. Elucidation of lignin structure by quantitative 2D NMR. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 34, p. 9529–9535, 2011.

SHAO, L. *et al.* Microwave-assisted efficient depolymerization of alkaline lignin in methanol/formic acid media. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 238–243, 2018.

SHI, Y. *et al.* A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108639, 2022.

SHIN, E.-J. *et al.* UV absorbing, antioxidant, and antibacterial activities of commercial lignins. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 108, p. S56, 2009.

SHIRVANIMOGHADDAM, K. *et al.* Microwave synthesis of biochar for environmental applications. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 161, p. 105415, 2022.

SIKARWAR, V. S. *et al.* An overview of advances in biomass gasification. **Energy and Environmental Science**, v. 9, n. 10, p. 2939–2977, 2016.

SINGH, R. Heating Mechanism of Microwave. **International Journal for Exchange of Knowledge**, v. 1, n. 1, p. 43–46, 2014.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. [s.l.] ACADEMIC PRESS, INC, 1994.

SLUITER, A. *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (NREL/TP-510-42618). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, n. April 2008, p. 17, 2012.

SONG, B. *et al.* Preparation of nano-biochar from conventional biorefineries for high-value applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112057, 2022.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. England: John Wiley & Sons, 2004.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 1–11, 2002.

SUN, Z. *et al.* Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 614–678, 2018.

SUOTA, M. J. *et al.* Lignin Functionalization Strategies and the Potential Applications of Its Derivatives – A Review. **BioResources**, v. 16, n. 3, p. 6471–6511, 2021a.

SUOTA, M. J. *et al.* Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 173, p. 114138, 2021b.

SYAZARUDIN, M.; AMEENAH, A. Production of biochar from microwave pyrolysis of empty fruit bunch in an alumina susceptor. **Energy**, v. 240, p. 122710, 2022.

TAGAMI, A. *et al.* Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 123–134, 2019.

TAM, N. T. M. *et al.* Synthesis of Porous Biochar Containing Graphitic Carbon Derived From Lignin Content of Forestry Biomass and Its Application for the Removal of Diclofenac Sodium From Aqueous Solution. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 274, 2020.

TARVES, P. C. *et al.* Effects of hot water extraction pretreatment on pyrolysis of shrub willow. **Biomass and Bioenergy**, v. 107, p. 299–304, 2017a.

TARVES, P. C. *et al.* Depolymerization of Lignin via Co-pyrolysis with 1,4-Butanediol in a Microwave Reactor. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 988–994, 2017b.

THANG, M. H. *et al.* Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. **RSC Advances**, v. 11, p. 26563, 2021.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

VALCÁRCEL CASES, M.; LÓPEZ-LORENTE, Á. I.; LÓPEZ-JIMÉNEZ, M. Á. **Foundations of Analytical Chemistry**. [s.l.] Springer, 2018.

VANHOLME, R. *et al.* Lignin biosynthesis and structure. **Plant Physiology**, v. 153, n. 3, p. 895–905, 2010.

WADRZYK, M. *et al.* On mechanism of lignin decomposition - Investigation using microscale techniques: Py-GC-MS, Py-FT-IR and TGA. **Renewable Energy**, v. 177, p. 942–952, 2021.

WAN, J. *et al.* Characterization and adsorption performance of biochars derived

from three key biomass constituents. **Fuel**, v. 269, p. 117142, 2020.

WANG, H. *et al.* Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 444–449, 2018.

WANG, Y. *et al.* Preparation of novel biochar containing graphene from waste bamboo with high methylene blue adsorption capacity. **Diamond & Related Materials**, v. 125, p. 109034, 2022.

WEI, H. *et al.* Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. **Fuel**, v. 254, p. 115599, 2019.

WILD, P. J. DE; HUIJGEN, W. J. J. Lignin pyrolysis for profitable lignocellulosic biorefineries. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 8, p. 645–657, 2014.

XIA, Y. *et al.* Multi-analysis of chemical transformations of lignin macromolecules from waterlogged archaeological wood. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 407–416, 2018.

XIE, W. *et al.* Ex-situ catalytic microwave pyrolysis of lignin over Co/ZSM-5 to upgrade bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, p. 163–170, 2018.

YANG, H. *et al.* In situ catalytic fast pyrolysis of lignin over biochar and activated carbon derived from the identical process. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107103, 2022a.

YANG, P. *et al.* Microwave-assisted catalytic pyrolysis of refuse-derived fuel (RDF) to improve pyrolysis performance and biochar properties. **Fuel Processing Technology**, v. 227, p. 107129, 2022b.

YANG, S. *et al.* Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 36, p. 42493, 2015.

YU, J.; WANG, D.; SUN, L. The pyrolysis of lignin : Pathway and interaction studies. **Fuel**, v. 290, p. 120078, 2021.

YUNPU, W. *et al.* Review of microwave-assisted lignin conversion for renewable fuels and chemicals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 104–113, 2016.

ZHANG, C. *et al.* Pyrolysis of cellulose : Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p. 110416, 2021.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLU, A. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. **Fuel**, v. 116, p. 358–369, 2014.

ZHANG, Y. *et al.* Fast microwave-assisted pyrolysis of wastes for biofuels production – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122480, 2020.

ZHAO, C. *et al.* Profiling of the formation of lignin-derived monomers and dimers from: Eucalyptus alkali lignin. **Green Chemistry**, v. 22, n. 21, p. 7366–7375, 2020.

ZHAO, J. *et al.* Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 133–138, 2014.

ZHAO, Y. *et al.* Preparation of carbon-based microwave absorbing materials by hybrid activation pyrolysis of lignin and coal. **Materials Letters**, v. 328, p. 133155, 2022.

ZHOU, W.; ZHANG, H.; CHEN, F. Modified lignin: Preparation and use in reversible gel via Diels-Alder reaction. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 790–795, 2018.

ZHU, C. *et al.* Effect of methylene blue on the properties and microbial community of Anaerobic granular sludge. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 6033–6046, 2019.

ZHU, G. *et al.* Microwave-assisted selective cleavage of C α -C β bond for lignin depolymerization. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 155–161, 2017.

ZHU, L. *et al.* Fast-pyrolysis lignin-biochar as an excellent precursor for high-performance capacitors. **Renewable Energy**, v. 198, p. 1318–1327, 2022.

ZINOVYEV, G. *et al.* Getting Closer to Absolute Molar Masses of Technical Lignins. **ChemSusChem**, v. 11, n. 18, p. 3259–3268, 2018.

APÊNDICE – DADOS COMPLEMENTARES

FIGURA A-1. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DE LIGNINAS LIGNOFORCE™ SEGUNDO A ABNT

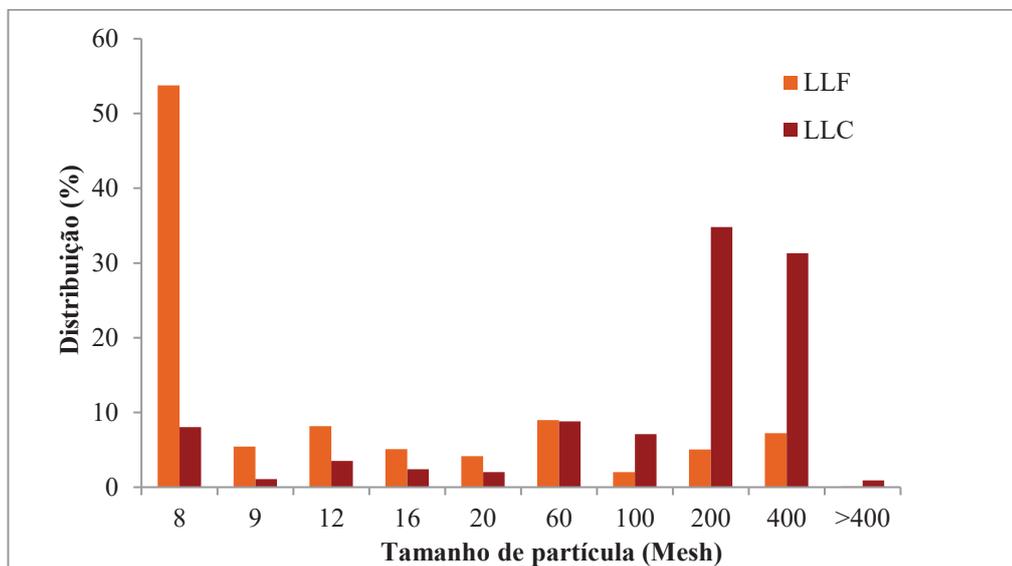


FIGURA A-2. ^{31}P NMR DE LIGNINA *SOFTWOOD* COMPROVANDO A ACETILAÇÃO COMPLETA, COM DESTAQUE PARA O PICO ÚNICO CORRESPONDENTE AO PADRÃO INTERNO

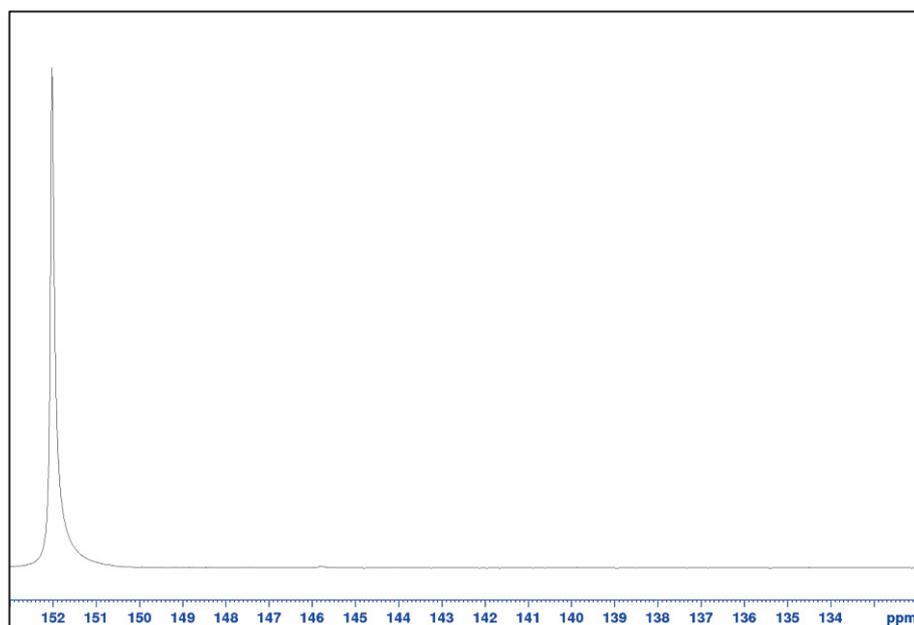


Tabela A-1. Assinalamentos dos picos de correlação $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ a partir de 2D HSQC das ligninas LignoForce™, δ (ppm).

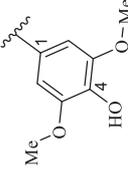
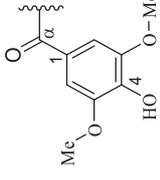
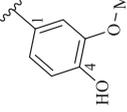
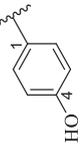
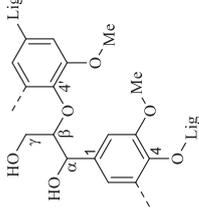
Subestrutura	Tipo	Correlação	$\delta^{13}\text{C}/\delta^1\text{H}$ (ppm)	LLF	LLC
Literatura ^a					
Unidades aromáticas					
	Siringila	C _{2,6} -H _{2,6}	103,8/6,69	103,4/6,60	ND
	Siringila oxidada	C _{2,6} -H _{2,6}	106,2/7,07-7,23	105,9/7,23	ND
	Guaiacila	C _{2,6} -H _{2,6}	110,3-110,9/6,94-6,98	110,4/6,93	110,3/6,94
		C ₅ -H ₅	114,9-115,2/6,72-6,85	115,1/6,72	115,1/6,84
	p-Hidroxiifenila	C _{2,6} -H _{2,6}	127,8-128,9/7,19-7,22	ND	128,4/7,22
Interunidades					
	Arl-éter (β -O-4')	C α -H α	70,9-71,0/4,71-4,86	71,8/4,86	70,9/4,74
		C β -H β	83,4-85,9/4,10-4,29	85,9/4,12	84,1/4,27
		C γ -H γ	59,5-59,9/3,40-3,63	71,09/4,17	70,84/4,09

Tabela A-1. Continuação

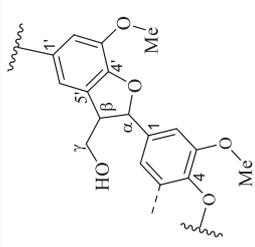
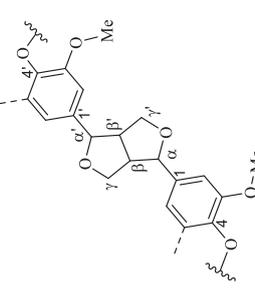
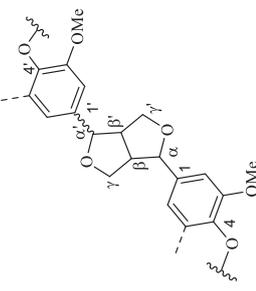
 <p>Fenilcumarana (β-5')</p>	C_{α} -H α	86,8-87,0/5,43-5,47	86,9/5,46	86,9/5,46
	C_{β} -H β	53,1/3,47	53,1/3,45	53,1/3,47
	C_{γ} -H γ	62,6-62,8/3,67-3,63	62,7/3,70	62,8/3,48
 <p>Resinol (β-β')</p>	C_{α} -H α	84,8-84,9/4,64-4,65	85,0/4,60	85,1/4,62
	C_{β} -H β	53,5/3,06	53,5/3,05	53,5/3,05
	C_{γ} -H γ	70,8-71,0/3,81; 4,16-4,17	70,9/3,80; 4,17	70,8/3,73; 4,13
 <p>Epiesinol (β-β')</p>	C_{α} -H α , $C_{\alpha'}$ -H α'	87,0/4,34, 81,2/4,77	87,0/3,32, 81,2/4,77	86,8/4,32, 81,3/4,75
	C_{β} -H β , $C_{\beta'}$ -H β'	53,7/2,84, 49,2/3,70	53,8/2,84, 49,1/3,38	53,6/2,89, 49,2/3,34
	C_{γ} -H γ , $C_{\gamma'}$ -H γ'	70,2/4,06 and 3,75, 68,7/3,77 e 3,12	70,4/4,04 e 3,74, 68,8/3,77 e 3,10	70,4/4,04 e 3,74, 68,8/3,74 e 3,10

Tabela A-1. Continuação

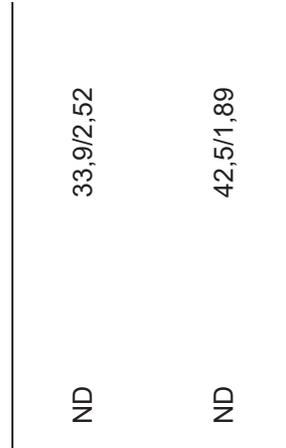
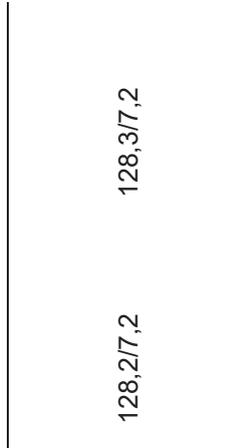
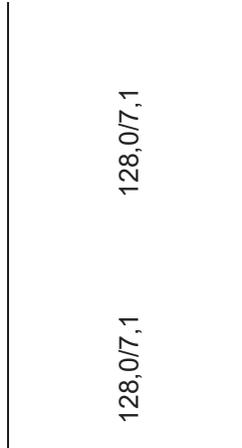
 <p>Seicosolaricresinol</p>	C _α -H _α	33,9/2,53	ND	33,9/2,52
 <p>Estilbeno (β-1')</p>	C _{αβ} -H _{α,β}	126,0-128,3/7.00-7.12	128,2/7,2	128,3/7,2
 <p>Estilbeno (β-5')</p>	C _{αβ} -H _{α,β}	128,0/7,1	128,0/7,1	128,0/7,1

Tabela A-1 . Continuação

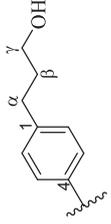
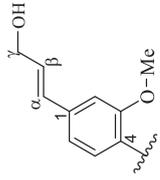
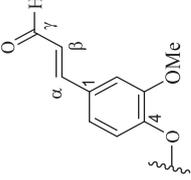
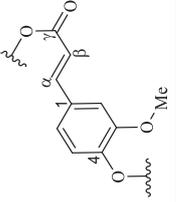
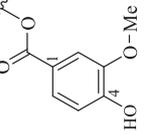
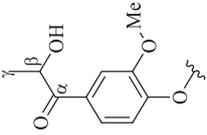
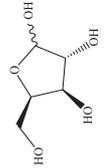
Unidades terminais						
	C _α -H _α	31,2/2,51	ND	ND	31,4/2,50	
	C _β -H _β	34,4/1,70	ND	ND	34,4/1,69	
	C _γ -H _γ	61,3-61,5/4,08-4,10	ND	ND	61,5/4,08	
	C _β -H _β	126,0-126,3/6,80-6,77	126,3/6,84	126,3/6,84	126,4/6,84	
	C ₂ -H ₂	111,0-111,1/7,32-7,36	111,0/7,30	111,0/7,30	111,0/7,34	
	C _{2,6} -H _{2,6}	131,2/7,67	131,2/7,77	131,2/7,77	ND	

Tabela A-1. Continuação

Outros					
	G- hidroxietilcetona	C _γ -H _γ	21,0/1,48	21,0/1,46	21,0/1,48
	Metoxila	C-H	55,5/3,76	55,7/3,76	55,7/3,75
	Xilose	C ₂ -H ₂	72,5/3,02	72,5/3,05	72,5/3,03
		C ₃ -H ₃	73,7/3,22	73,9/3,26	73,7/3,25
		C ₄ -H ₄	75,4/3,60	75,4/3,51	75,4/3,52

^aAs correlações foram baseadas em Balakshin *et al.* (2003), Constant *et al.* (2016), Del Río *et al.* (2012), Lagerquist *et al.* (2019) e Sette *et al.* (2013).
Lig = lignina; ND = não detectado

TABELA A-2. A PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CATALISADOR E TEMPERTAURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE PIRÓLISE DE LIGNINA DE CONÍFERAS UTILIZANDO CLINOPTILOLITA COMO CATALISADOR

Sólido				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	10,717	2	4,8484	0,0372
Temperatura	33,759	2	15,2727	0,0013
Catalisador:Temperatura	27,093	4	6,1285	0,0116
Resíduos	9,947	9		
Líquido				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	11,6744	2	15,2388	0,0013
Temperatura	7,4636	2	9,7423	0,0056
Catalisador:Temperatura	31,5979	4	20,6226	0,0002
Resíduos	3,4474	9		
Gás				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	42,462	2	21,949	0,0004
Temperatura	29,771	2	15,389	0,0012
Catalisador:Temperatura	57,924	4	14,971	0,0005
Resíduos	8,706	9		

^a soma dos quadrados; ^b graus de liberdade; ^c média dos quadrados; ^d valor de f calculado; ^e valor de f tabelado

TABELA A-3. A PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DERIVADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) DA RESPOSTA CATALISADOR E TEMPERTAURA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DESENVOLVIDO PARA AS REAÇÕES DE PIRÓLISE DE LIGNINA DE FOLHOSAS UTILIZANDO CLINOPTILOLITA COMO CATALISADOR

Sólido				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	10,142	2	7,9987	0,0101
Temperatura	43,766	2	34,5168	0,0001
Catalisador:Temperatura	10,787	4	4,2536	0,0332
Resíduos	5,706	9		
Líquido				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	2,091	2	0,9219	0,4323
Temperatura	33,121	2	14,6003	0,0015
Catalisador:Temperatura	15,667	4	3,4532	0,0567
Resíduos	10,208	9		
Gás				
	SQ ^a	GL ^b	F _{CALC} ^c	F _{TAB} ^d
Catalisador	13,6552	2	3,2279	0,0877
Temperatura	5,2639	2	1,2443	0,3333
Catalisador:Temperatura	2,6636	4	0,3148	0,8611
Resíduos	19,0369	9		

^a soma dos quadrados; ^b graus de liberdade; ^c média dos quadrados; ^d valor de f calculado; ^e valor de f tabelado