

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Despolimerização da lignina Kraft por solvólise como etapa estratégica para processos catalíticos de produção de biocombustíveis e outros bioprodutos

Larissa Soares Silva
Magister Scientiae

VIÇOSA - MINAS GERAIS
2026

LARISSA SOARES SILVA

Despolimerização da lignina Kraft por solvólise como etapa estratégica para processos catalíticos de produção de biocombustíveis e outros bioprodutos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Marcelo Moreira da Costa

Coorientador: Gabriel A. Dias Castro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2026**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

S586d
2026
Silva, Larissa Soares, 1999-
Despolimerização da lignina Kraft por solvólise como etapa estratégica para processos catalíticos de produção de biocombustíveis e outros bioprodutos / Larissa Soares Silva. – Viçosa, MG, 2026.

1 dissertação eletrônica (135 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Marcelo Moreira da Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, 2026.

Referências bibliográficas: f. 94-115.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.313>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lignina. 2. Biomassa florestal. 3. Biocombustíveis.
4. Economia florestal. 5. Compostos aromáticos. 6. Recursos naturais renováveis. I. Costa, Marcelo Moreira da, 1968-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. III. Título.

GFDC adapt. CDD 22. ed. 634.98641

LARISSA SOARES SILVA

Despolimerização da lignina Kraft por solvólise como etapa estratégica para processos catalíticos de produção de biocombustíveis e outros bioprodutos

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 6 de maio de 2026.

Assentimento:

Larissa Soares Silva
Autora

Marcelo Moreira da Costa
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pela autora em 02/06/2026 às 13:16:43 e pelo orientador em 15/06/2026 às 21:13:07. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **BC2K.QSVY.9BIU** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo, a Deus, que me sustentou, cuidou de mim e me capacitou para concluir esta conquista. Sou grata por não ter permitido que eu desistisse e por ter me mostrado outros caminhos, mesmo quando tudo parecia dar errado.

Esta conquista, no entanto, não é apenas minha: devo-a à minha querida família. Agradeço aos meus pais, Hélio e Márcia, por todo o suporte e por acreditarem em mim, inclusive nos momentos em que eu mesma havia deixado de fazê-lo. Agradeço por me motivarem a ir sempre além, por não me deixarem abrir mão dos meus sonhos e por serem minha inspiração de força e resiliência diante das tempestades que a vida nos impõe. Ao meu irmão, Lucas, agradeço por ser meu companheiro diário, sempre me ouvindo e aconselhando, tornando os dias mais leves. Agradeço também ao meu noivo, Gabriel, por todo amor, apoio, contribuições e ensinamentos; esta conquista é nossa.

Agradeço igualmente aos meus amigos, que são minha família em Viçosa. Vocês são motivo de alegria até nos momentos difíceis. Obrigada pelo apoio e pelos aprendizados que cada um me oferece. Com minhas dúvidas, faço de nossa amizade uma experiência verdadeiramente multidisciplinar, com meus amigos das humanas: Carlos Breno, Sérgio e Marcelly, Li e Danilo; das ciências exatas: Higor, Lucas C., Jamille, Rodrigo, Karol, Mateus; Estevão e Wallison e das agrárias: Carol e Vanessa.

Agradeço também ao restante da minha família que, mesmo de longe, se faz presente: minha avó, meus tios(as), primos(as) e minha mãe de coração, Isabella. Em especial, agradeço a Keydiane, que me apresentou à química e me ajudou a descobrir este caminho, e a Eliane, por todo o cuidado com meus pais, o que me tranquiliza à distância. Bem como Sueli e Amélio, por terem me recebido de braços abertos.

Agradeço ao prof. Reinaldo, que me acolheu imediatamente como sua aprendiz e me apresentou ideias que fizeram meus olhos brilharem novamente. Agradeço por todo o suporte que me concedeu, por ter me integrado ao seu grupo de pesquisa e por todos os aprendizados. Estendo meus agradecimentos a todos os integrantes do Applied Chemistry Laboratory (AcLab), que me auxiliaram no ensino, na amizade e suportaram o odor peculiar das minhas reações. Agradeço especialmente a Ana Bárbara pela grande contribuição para esta pesquisa, bem como a Laisa, por todo o apoio, e a Juliana P., por ter me ensinado os primeiros passos dentro do laboratório. Agradeço ainda ao prof. Marcelo. Sou grata pela oportunidade de trabalharmos juntos ao longo desses anos, pelos ensinamentos, recursos e

oportunidades de desenvolvimento.

Manifesto meus agradecimentos à prof.(a) Iara Fontes Demuner, à prof.(a) Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, ao prof. Sergio Antonio Fernandes, à prof.(a) Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e ao prof. João Gilberto Meza Ucella Filho, bem como aos laboratórios de Celulose e Papel (LCP), ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), ao Laboratório de Ensino em Química Orgânica e ao Grupo de Química Supramolecular e Biomimética.

Agradeço aos membros da banca avaliadora por aceitarem o convite e contribuírem para o aprimoramento deste trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal, ao Departamento de Química e a todos os funcionários que viabilizaram a realização deste trabalho. Gostaria de agradecer especialmente a Robson Alves, Alexandre, Dilson, Chiquinho e Marisa.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

*“Oh! Não deixeis apagar a chama!
Mantida de século em século,
nesta escura caverna, neste templo sagrado,
sustentada por puros ministros do Amor...
Não deixeis apagar esta divina chama!”
Poeta, n.i. O Caibalion.*

RESUMO

SILVA, Larissa Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2026. **Despolimerização da lignina Kraft por solvólise como etapa estratégica para processos catalíticos de produção de biocombustíveis e outros bioprodutos.** Orientador: Marcelo Moreira da Costa. Coorientador: Gabriel Abranches Dias Castro.

A lignina kraft (LK), principal subproduto do processo de polpação celulósica, representa uma fonte abundante e renovável de compostos aromáticos com grande potencial para a produção de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor. No entanto, a complexidade estrutural e a falta de processos eficientes e sustentáveis para sua conversão catalítica limitam sua aplicação em larga escala, resultando em sua subutilização industrial. Diante desse cenário, esta dissertação teve como objetivo central avançar no conhecimento da valorização da LK, integrando uma visão macro das tendências científicas globais com o desenvolvimento experimental de uma rota de despolimerização sustentável. O trabalho foi estruturado em dois capítulos complementares. No primeiro, realizou-se um estudo bibliométrico sistemático de 130 artigos, utilizando as ferramentas Bibliometrix (R) e VOSviewer, para mapear as principais estratégias catalíticas, solventes e lacunas tecnológicas na conversão da LK. No segundo capítulo, conduziu-se um estudo experimental focado na despolimerização da LK por solvólise, empregando um delineamento Doehlert e combinando a Decomposição em Valores Singulares (SVD) com a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) para otimizar o processo, avaliando o impacto da temperatura, da carga de lignina e do teor de água em meio etanólico. A dissertação demonstrou que a valorização da LK exige uma abordagem integrada. O mapeamento bibliométrico evidenciou a predominância de rotas baseadas no uso de solventes problemáticos ou perigosos, bem como a necessidade de maior aprofundamento mecanístico. Em resposta a essas lacunas, o desenvolvimento experimental da solvólise em meio etanol-água apresentou uma solução, alinhada aos princípios da bioeconomia circular. A aplicação da SVD associada à RSM mostrou-se uma ferramenta robusta para a otimização de processos complexos. Em síntese, os resultados fornecem um roteiro tecnológico orientado por dados e uma rota experimental otimizada que transforma a LK em uma plataforma de blocos aromáticos renováveis, contribuindo para os esforços globais de descarbonização e transição energética.

Palavras-chave: valorização de biomassa; bioeconomia circular; biorrefinaria; compostos aromáticos renováveis; produtos químicos verdes

ABSTRACT

SILVA, Larissa Soares, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2026.
Depolymerization of kraft lignin by solvolysis as a strategic step for catalytic processes toward the production of biofuels and other value-added chemicals.
Adviser: Marcelo Moreira da Costa. Co-adviser: Gabriel Abranches Dias Castro.

Kraft lignin (KL), the main byproduct of the pulping process, represents an abundant and renewable source of aromatic compounds with significant potential for the production of biofuels and high-value chemicals. However, its structural complexity and the lack of efficient and sustainable processes for its catalytic conversion limit its large-scale application, resulting in its industrial underutilization. In this context, the central objective of this dissertation was to advance the understanding of KL valorization by integrating a macro-level perspective of global scientific trends with the experimental development of a sustainable depolymerization route. The work was structured into two complementary chapters. In the first, a systematic bibliometric study of 130 articles was conducted using the Bibliometrix (R) and VOSviewer tools to map the main catalytic strategies, solvents, and technological gaps in KL conversion. In the second chapter, an experimental study focused on the depolymerization of KL via solvolysis was carried out, employing a Doehlert design and combining Singular Value Decomposition (SVD) with Response Surface Methodology (RSM) to optimize the process by evaluating the effects of temperature, lignin loading, and water content in an ethanolic medium. The dissertation demonstrated that KL valorization requires an integrated approach. The bibliometric mapping revealed the predominance of routes based on the use of problematic or hazardous solvents, as well as the need for a deeper mechanistic understanding. In response to these gaps, the experimental development of solvolysis in an ethanol-water medium provided a practical solution aligned with the principles of the circular bioeconomy. The application of SVD combined with RSM proved to be a robust tool for the optimization of complex processes. In summary, the results provide a data-driven technological roadmap and an optimized experimental route that transforms KL into a platform of renewable aromatic building blocks, thereby contributing to global efforts toward decarbonization and energy transition.

Keywords: Biomass valorization; circular bioeconomy; biorefinery; renewable aromatic compounds; green chemistry products

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	10
1.1. Dependência de recursos fósseis e a transição energética	10
1.2. Biomassa lignocelulósica como fonte renovável	10
1.3. Lignina: estrutura e subvalorização	11
1.4. Lignina kraft: Características e potencial de valorização	13
1.5. Despolimerização da Lignina.....	14
1.6. Bioprodutos a partir da lignina	18
2. OBJETIVOS GERAIS.....	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. CAPÍTULO 1: PROCESSOS DE CONVERSÃO CATALÍTICOS DA LIGNINA KRAFT EM BIOCOMBUSTÍVEIS	20
3.1. Introdução	21
3.2. Metodologia	25
3.3. Resultados e discussões.....	27
3.3.1. Evolução anual da produção científica de sistemas catalíticos com LK para geração de biocombustíveis	27
3.3.2. Análise temática: palavras-chave e tendências.....	30
3.3.3. Reações, catalisadores e solventes mais recorrentes.....	33
3.4. CONCLUSÕES	48
4. CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT VIA SOLVÓLISE.....	50
4.1. Introdução	51
4.2. Materiais e métodos	55
4.2.1. Reagentes e matéria-prima	55
4.2.2. Caracterização da lignina Kraft.....	55
4.2.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	55
4.2.4. Ensaios preliminares: Seleção de solventes	56
4.2.5. Planejamento Experimental (Delineamento Doehlert)	56
4.2.6. Procedimento reacional e extração líquido-líquido.....	57
4.2.7. Condições analíticas (GC-MS)	58
4.2.8. Pré-processamento e Decomposição em Valores Singulares (SVD)	58
4.2.9. Planejamento Experimental (DOE) e Modelagem Matemática (MLR).....	60

4.2.10.	Caracterização Complementar do Experimento Otimizado	60
4.3.	Resultados e discussões.....	61
4.3.1.	Seleção do solvente	61
4.3.2.	Planejamento experimental e definição do espaço experimental.....	70
4.3.3.	Aplicação da SVD aos cromatogramas.....	71
4.3.4.	Modelagem multivariada por MLR associada à RSM	74
4.4.	Conclusões	90
5.	CONCLUSÕES GERAIS	92
6.	PERSPECTIVAS	93
7.	REFERÊNCIAS	94
8.	APÊNDICE A	116
9.	APÊNDICE B	121

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. Dependência de recursos fósseis e a transição energética

O cenário mundial atual é marcado por mudanças climáticas intensificadas, decorrentes principalmente do uso contínuo de recursos fósseis não renováveis e do aumento das emissões de gases de efeito estufa (IPCC, 2023). Por eles representarem a principal matriz energética global, a queima de combustíveis advindos dessas fontes levou a emissões globais de dióxido de carbono a ultrapassarem, pela primeira vez na história, 40 GtCO₂e (EI, 2024). Em resposta a esses problemas ambientais, diversos acordos internacionais foram estabelecidos para limitar o aquecimento global e reduzir as emissões de CO₂ até 2030 (ATAG, 2021; European Commission, 2021; IATA, 2023; UNFCCC, 2026). Essas metas variam conforme o setor, a região e os instrumentos de política adotados. Cenários globais indicam que, para limitar o aquecimento a 1,5 °C, as emissões líquidas de CO₂ devem ser reduzidas em cerca de 45 % até 2030, em relação aos níveis de 2010, atingindo neutralidade por volta de 2050 (Hoegh-Guldberg et al., 2022).

Nesse contexto, torna-se evidente a necessidade de substituir os recursos fósseis por fontes de energia renováveis, capazes de atender à crescente demanda energética global de forma sustentável. Entre as alternativas, a biomassa lignocelulósica destaca-se por sua ampla disponibilidade e em seu potencial de conversão em energia, materiais e combustíveis biorenováveis, sendo uma matéria-prima promissora para a transição energética (Panoutsou and Singh, 2020).

1.2. Biomassa lignocelulósica como fonte renovável

A biomassa lignocelulósica é composta majoritariamente por três biopolímeros: a celulose e as hemiceluloses, que formam a fração de polissacarídeos (65-75 %), e a lignina (18-35 % em base seca) (PETTERSEN, 1984). Esta constituição rica em carbono orgânico, aliada à sua escala de produção global, gerando anualmente centenas de bilhões de toneladas, torna a biomassa lignocelulósica uma matéria-prima renovável estratégica (Mujtaba et al., 2023). Tal biomassa se destaca pela ampla disponibilidade, menor custo e elevado potencial de aproveitamento de resíduos agrícolas e industriais. (Cherubini, 2010; Kumar et al., 2020). Além disso, seu uso evita conflitos com a produção de alimentos e promove o desenvolvimento de cadeias produtivas mais sustentáveis, baseadas na valorização de recursos que hoje são subutilizados (Alonso et al., 2010).

As frações de celulose e hemiceluloses da biomassa lignocelulósica já são amplamente empregadas na indústria de papel e celulose, e áreas correlatas. Porém, nos últimos anos estão sendo desenvolvidas pesquisas para o aproveitamento dessas frações, principalmente de biomassas de fontes agroindustriais e agrofloretais, para a produção de biocombustíveis, especialmente na produção de bioetanol (Kouris et al., 2020; Malik et al., 2024; Sang et al., 2024). Para isso, a celulose e as hemiceluloses são convertidas em açúcares fermentáveis por meio de etapas de pré-tratamento, hidrólise e fermentação, reforçando o potencial da biomassa como uma fonte versátil e renovável para a produção de energia (Anil et al., 2024).

Apesar do potencial dos carboidratos, a lignina ainda é amplamente subutilizada em termos industriais. Sua geração é massiva em diferentes frentes: na produção de etanol celulósico, por exemplo, estima-se que para cada tonelada de biocombustível fabricada, sejam geradas entre 1,26 e 1,85 toneladas de resíduo seco de lignina (Agarwal et al., 2020; Liu and Bao, 2017). Paralelamente, a indústria de papel e celulose também atua como uma fonte expressiva desse biopolímero, presente em fluxos residuais complexos como o licor preto e resíduos lenhosos (Mujtaba et al., 2023).

Com um teor de carbono situado entre 56-65 % (Fengel and Wegener, 1989), a lignina concentra grande parte do potencial energético da biomassa, o que sustenta o uso frequente deste polímero como combustível para geração de calor e eletricidade nas indústrias (Haq et al., 2020; Liu and Bao, 2017; Zevallos Torres et al., 2020). No entanto, essa abordagem é limitada, pois além de não valorizar quimicamente a estrutura do polímero, a combustão incompleta ou ineficiente pode resultar na emissão de poluentes atmosféricos, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) e material particulado, gerando impactos ambientais adversos (Raikwar et al., 2023).

1.3.Lignina: estrutura e subvalorização

A lignina *in natura* é o segundo biopolímero natural mais abundante no planeta, ficando atrás apenas da celulose, e representa a maior fonte renovável de compostos aromáticos disponíveis na natureza (Kouris et al., 2020; Liu and Abu-Omar, 2021). Sua estrutura é altamente complexa e irregular, formada através das rotas biossintéticas da via dos fenilpropanóides, podendo ser representada por uma fórmula empírica média do tipo $(C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n)$ com base na unidade fenilpropanóide (Demuner et al., 2019). Entretanto, essa composição varia conforme a origem da lignina: por exemplo, para a madeira de folhosas (*hardwood*) a fórmula típica é $C_9H_{8,7}O_{2,9}(OCH_3)_{1,58}$, enquanto para a madeira de coníferas

(*softwood*) é $C_9H_8,3O_{2,7}(OCH_3)_{0,97}$ (Y. Lin and W. Dence, 1992). Nessa rota, a lignina é formada por reações de acoplamento oxidativo de três principais monolignóis (álcool *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico) (**Figura 1**) que originam, respectivamente, as unidades estruturais *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), as quais diferem entre si pelo grau de metoxilação do anel aromático (de Paula et al., 2024; Demuner et al., 2019; Liu and Abu-Omar, 2021).

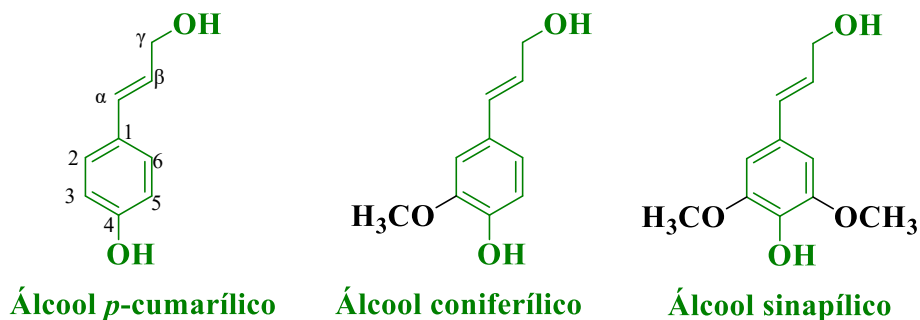


Figura 1. Estrutura química dos monolignóis precursores da lignina.

Durante a biossíntese, essas unidades se conectam por diferentes ligações C-O-C e C-C, formando uma macromolécula tridimensional e heterogênea (**Figura 2**). Sua composição e a distribuição dos grupos funcionais variam conforme a origem da biomassa (de Paula et al., 2024; Mukesh et al., 2024).

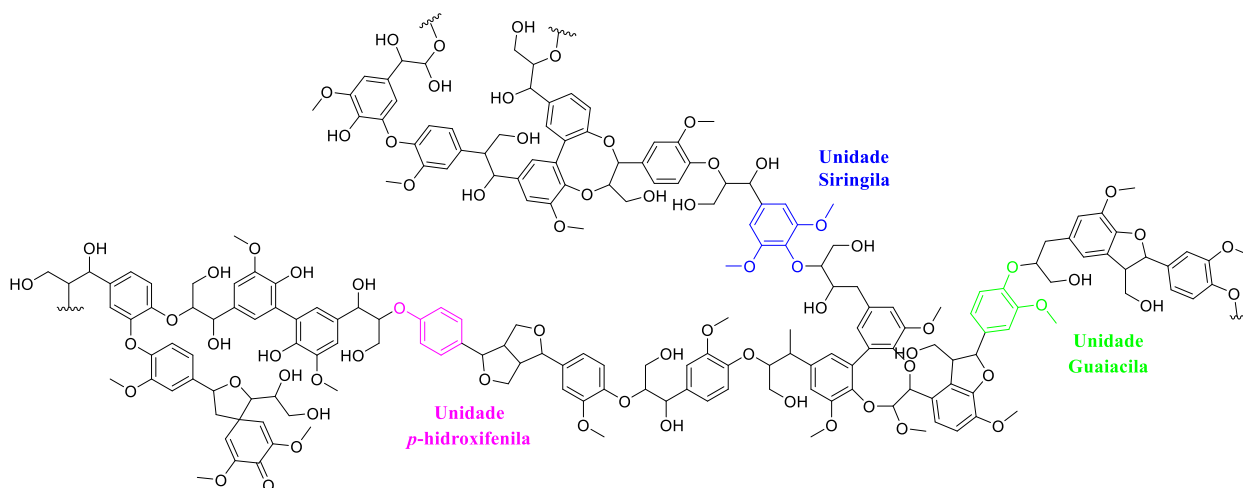


Figura 2. Representação da heterogeneidade estrutural da macromolécula de lignina.

Do ponto de vista estrutural, a baixa utilização da lignina em aplicações de maior valor agregado está diretamente relacionada à sua elevada complexidade, alta estabilidade e natureza recalcitrante, que dificulta sua conversão eficiente em produtos químicos de interesse (Gu et al., 2021; Wu et al., 2019). A recalcitrância da lignina frente à despolimerização deve-se à complexidade de sua rede, sustentada por variadas conexões C-O e C-C entre os monômeros

de fenilpropano. Essa robustez estrutural representa o principal obstáculo para o fracionamento direcionado em moléculas aromáticas específicas (Ha et al., 2019; Wu et al., 2019). Conseqüentemente, a macromolécula permanece subaproveitada em aplicações de maior valor agregado, apesar de sua estrutura rica em núcleos aromáticos conferir-lhe enorme viabilidade como insumo renovável (Hashmi et al., 2020).

1.4. Lignina kraft: Características e potencial de valorização

A polpação kraft destaca-se como o método mais empregado globalmente no setor de celulose e papel, no qual a lignina é obtida como coproduto (Löfstedt et al., 2016). Nesse processo, cavacos de madeira são submetidos à digestão em um reator pressurizado na presença de licor branco, composto principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), sob temperaturas entre 150 e 180 °C (Colodette and Gomes, 2015; Demuner et al., 2019; Garcia et al., 2020). Em meio alcalino, ocorrem reações de degradação da lignina, envolvendo a ionização de grupos fenólicos e a formação de intermediários reativos, como o quinona metídeo, que favorecem a clivagem de ligações éter, especialmente do tipo β -O-4, promovendo sua solubilização no licor de cozimento (Demuner et al., 2019; Eero Sjöström, 1993). Simultaneamente, reações de condensação também podem ocorrer, contribuindo para a formação de estruturas mais complexas e de maior massa molar (Gierer, 1980).

Ao final do processo de polpação, a lignina dissolvida permanece no licor residual, denominado licor preto, uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, na qual a lignina constitui o principal componente orgânico (Colodette and Gomes, 2015; de Paula et al., 2024). Tradicionalmente, esse licor é concentrado e direcionado à queima em caldeiras de recuperação para geração de energia no próprio setor industrial (Zeng et al., 2023; Zhang et al., 2024).

Com base nos dados da FAO (2024), a produção global de celulose kraft foi de aproximadamente 140 milhões de toneladas em 2023 (Fao, 2024). Considerando um fator de geração de 1,45 t de sólidos de licor preto por tonelada de celulose produzida, estima-se uma produção anual de cerca de 200 milhões de toneladas de sólidos (Kim et al., 2019). Esse valor corresponde a aproximadamente 1,4 Gt de licor preto úmido. De acordo com o Handbook of Pulp (Sixta, 2006), o teor de lignina nos sólidos varia de 27 % a 33 % dependendo da espécie vegetal, resultando em uma geração anual estimada de cerca de 60 milhões de toneladas de lignina, das quais aproximadamente 98-99 % são destinadas à queima para geração de energia (Dou et al., 2021b; Haq et al., 2020; Zevallos Torres et al., 2020).

A LK pode ser recuperada a partir do licor preto por meio de processos de precipitação, geralmente via acidificação com ácidos minerais ou CO₂, como nos processos LignoBoost e LignoForceTM, permitindo sua separação e posterior utilização como matéria-prima em biorrefinarias (de Paula et al., 2024; Garcia et al., 2020). Estima-se que uma fração significativa da lignina presente no licor preto possa ser recuperada, ampliando a disponibilidade desse material para aplicações de maior valor agregado (Löfstedt et al., 2016; Wörner et al., 2024).

Contudo, as condições severas do processo de polpação promovem modificações estruturais significativas, incluindo a redução do conteúdo de ligações β -O-4 e o aumento de ligações carbono-carbono, decorrentes de reações de condensação e resultando em uma estrutura ainda mais heterogênea e recalcitrante (Deroma et al., 2025). Como consequência, essas ligninas técnicas apresentam menor reatividade, baixa solubilidade em água e maior resistência à despolimerização, frequentemente exigindo condições mais severas de processamento para sua conversão (de Paula et al., 2024; Patil et al., 2020a). Esses fatores tornam a obtenção seletiva de compostos de interesse a partir da LK um desafio significativo, limitando sua aplicação.

1.5. Despolimerização da Lignina

A despolimerização da lignina é uma etapa chave para sua conversão em produtos de maior valor agregado, como combustíveis e compostos aromáticos (Ročnik et al., 2022). Trata-se da quebra das ligações interunitárias da macromolécula, resultando em fragmentos menores como monômeros, dímeros e oligômeros (Ročnik et al., 2022; Zhu et al., 2022). Esse processo pode ocorrer por diferentes vias, como térmica, biológica ou química, e envolve reações simultâneas de clivagem de ligações C-O e C-C, desfuncionalização, desoxigenação e, eventualmente, repolimerização (Bourbiaux et al., 2021; Ročnik et al., 2022; Zhou et al., 2022; Zhu et al., 2022). Diversas abordagens já demonstraram viabilidade técnica e até comercial, embora cada uma apresente desafios próprios e potencial de aprimoramento (Zhou et al., 2022).

A eficiência da despolimerização está diretamente relacionada às energias de dissociação de ligação (BDEs - do inglês *bond dissociation energy*) das diferentes ligações presentes na lignina. De maneira geral, ligações do tipo C-O apresentam menores valores de BDE quando comparadas às ligações C-C, o que as torna mais suscetíveis à clivagem (Raikwar et al., 2023). Entre essas, destacam-se as ligações C _{α} -O e C _{β} -O como as mais frágeis, enquanto ligações como C₅-C₅ figuram entre as mais resistentes (**Tabela 1**). Essa distribuição energética explica por que estruturas como β -O-4 são frequentemente priorizadas em estratégias catalíticas voltadas à produção de compostos aromáticos monoméricos (Ročnik et al., 2022; Zhang et al., 2023).

Tabela 1. Valores representativos de energia de dissociação de ligação (BDE) para as principais conexões da macromolécula de lignina (Raikwar et al., 2023; Zhang et al., 2023).

Principais Ligações	BDEs [kJmol ⁻¹]
C _{Ar-4} - O	281,1-286,0
C _{Ar-5} - O	303,8-334,1
C _α - C _β	278,7-293,5
C _β - OC _{Ar-4}	225,9-301,2
C _β - C _{β'}	338,9-347,3
C _β - C _γ	330,5-338,9
C _{α'} - C _{β'}	272,0-280,3
C _γ - O	332,6
C _{α'} - O	284,5
C _α - C _{β'}	255,9-263,6
C _{β'} - C _{Ar-5'}	435,1-451,9
C _α - C _{Ar-1}	426,8-430,9
C _α - OC _{Ar-4'}	209,2-238,5
C5 - C5'	476,9-493,7

Além da clivagem direta dessas ligações, outras abordagens exploram a modificação inicial de grupos funcionais adjacentes às ligações de interesse. Essa estratégia visa gerar intermediários ativados com ligações enfraquecidas, reduzindo as barreiras energéticas para as reações subsequentes. Por exemplo, a oxidação do grupo C_α-OH para C_α=O pode diminuir a BDE da ligação C_β-O_{Ar} em até 70 kJ·mol⁻¹, enquanto a presença de radicais, como em C_α•, pode enfraquecer essa mesma ligação em cerca de 200 kJ·mol⁻¹ (**Figura 3**) (Zhang et al., 2023).

Contudo, a literatura ressalta que o enfraquecimento da ligação por si só não é suficiente para explicar todos os mecanismos; em alguns casos, como na formação de intermediários cetônicos, a clivagem ocorre por meio da reatividade de hidrogênios ativos (reativos/fácil remoção) ou pela interação com agentes clivantes, evidenciando o papel central do catalisador na definição da rota de ativação (Zhang et al., 2023).

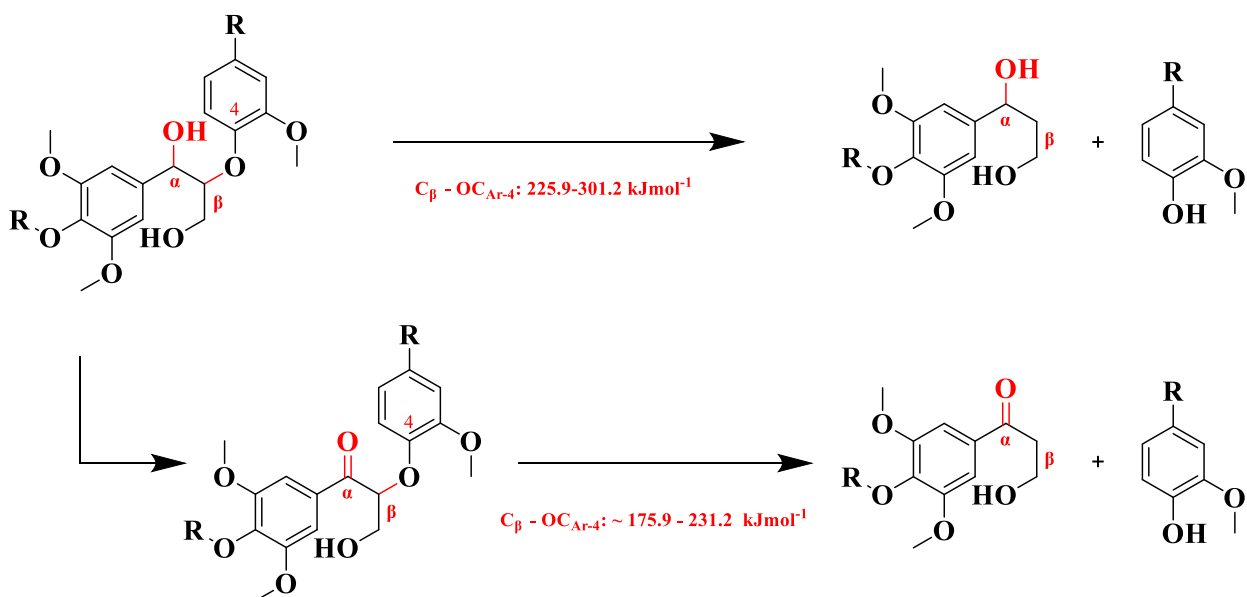


Figura 3. Efeito da modificação do grupo funcional C_α na energia de dissociação de ligação (BDE) da unidade β -O-4. *Legenda: Comparativo entre a clivagem direta (via superior) e a clivagem via intermediário oxidado (via inferior), destacando a redução das barreiras energéticas (BDE) para a fragmentação da estrutura (J. B. Huang et al., 2015; Zhang et al., 2023).*

A **Figura 4** ilustra os principais caminhos mecanísticos para a despolimerização de uma unidade estrutural modelo de lignina, correlacionando-se diretamente com os valores de BDE discutidos anteriormente.

A via 1 (verde) exemplifica a quebra homolítica das ligações frágeis na cadeia lateral alifática (principalmente $C_\alpha - C_\beta$ e $C_\beta - C_\gamma$), resultando na formação de diversas espécies radicalares alifáticas e fenólicas. A subsequente estabilização dessas espécies por hidrogenação origina álcoois leves, como metanol e etanol, além de derivados fenólicos com cadeias alifáticas modificadas (Akash, 2015). A via 2 (vermelha) representa a clivagem heterolítica do grupo metoxila ($C_{Ar} - OCH_3$), liberando o ânion metóxido ($^-OCH_3$) e gerando um carbocátion arila. Esta via é particularmente relevante para a liberação de monofenóis (monômeros fenólicos de anel único, e.g., guaiacóis e cresóis), uma vez que o núcleo aromático catiônico é estabilizado pela hidrogenação. Por fim, a via 3 (azul) demonstra que a quebra das ligações éter (incluindo as ligações metoxila $C_{Ar} - O$ e as ligações interunidades O-R) pode seguir tanto rotas homolíticas quanto heterolíticas, dependendo estritamente do ambiente reacional. Sob condições térmicas (e.g., reações de pirólise), a quebra homolítica (caixa azul à esquerda) predomina, gerando radicais fenoxila e radicais alquila, como o radical metila ($\bullet CH_3$), o qual é o principal precursor

da formação de metano (CH_4). Por outro lado, condições polares ou catalíticas favorecem a via heterolítica (caixa azul à direita), produzindo carbocátions alquila R^+ e ânions fenóxido.

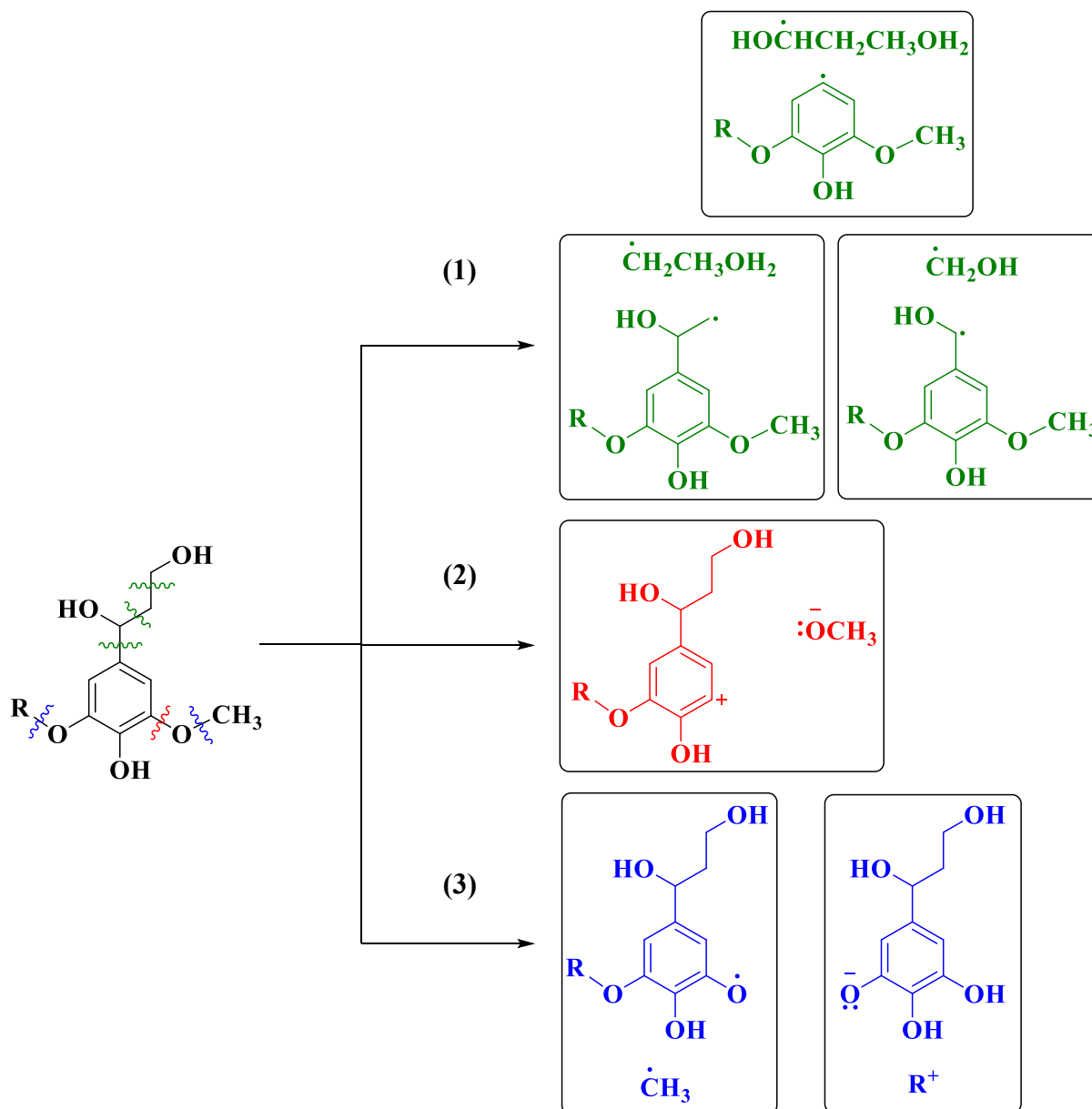


Figura 4. Representação esquemática de uma unidade estrutural da lignina, destacando os principais tipos de ligações suscetíveis à clivagem durante o processo de despolimerização e respectivos produtos (Akash, 2015). *Legenda:* (1) – clivagem cadeia lateral alifática; (2) – clivagem ligação éter do grupo metoxila ($\text{CH}_3\text{-O}$); (3) – clivagem ligações éter aril-alquila (C-O) entre unidades da lignina.

A eficiência da despolimerização da lignina está intrinsecamente ligada à estabilidade dos intermediários gerados durante o processo. Ao promover a estabilização dessas espécies

transitórias, é possível direcionar a reação para a formação dos produtos de interesse, minimizando rotas indesejadas, como a repolimerização dos fragmentos (Hashmi et al., 2020).

O sucesso dessas rotas reside, portanto, no design de estratégias e métodos que proporcionem energias de ativação reduzidas para as etapas de transformação subsequentes, permitindo que a estrutura complexa da lignina seja convertida de forma controlada e seletiva (Zhang et al., 2024, 2022).

1.6. Bioprodutos a partir da lignina

A valorização da lignina tem sido amplamente investigada em diferentes frentes, incluindo sua utilização direta como substituto parcial de fenóis em resinas fenólicas, precursor de polióis na produção de poliuretanos e como componente em materiais compósitos e aditivos poliméricos (Goldmann et al., 2020; Kouris et al., 2020). Além disso, a lignina apresenta potencial como fonte renovável de blocos aromáticos para a produção de compostos de larga escala, como benzeno, tolueno e xilenos (BTX), tradicionalmente obtidos a partir de recursos fósseis (Deroma et al., 2025; Kouris et al., 2020). Outras aplicações incluem seu uso na obtenção de surfactantes, estabilizantes UV, fertilizantes, catalisadores, adesivos e materiais funcionais avançados, como nanopartículas e nanocompósitos com propriedades antioxidantes e fotoprotetoras (Haq et al., 2020; Patil et al., 2020a).

A lignina também se destaca como matéria-prima promissora para a produção de combustíveis sustentáveis de aviação, denominados *sustainable aviation fuels* (SAF), devido à sua elevada fração aromática, que contribui para a densidade energética exigida nesses combustíveis (Ma et al., 2019). Nesse contexto, sua conversão em frações líquidas pode viabilizar a produção de bioquerosene com propriedades compatíveis às do combustível fóssil, ao mesmo tempo em que promove a valorização de resíduos lignocelulósicos e a redução das emissões associadas ao setor aéreo (Kumar et al., 2024; Yang and Hongliang Wang, 2021; Yang et al., 2022; Yin et al., 2025).

Nesse contexto, a valorização da lignina para a produção de bioprodutos e combustíveis sustentáveis está alinhada à transição para uma economia de baixo carbono, contribuindo para a redução da dependência de recursos fósseis. Esse aproveitamento está em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas, especialmente aqueles relacionados à energia limpa, à produção responsável e à mitigação das mudanças climáticas (“Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável,” n.d.).

2. OBJETIVOS GERAIS

Investigar a despolimerização da lignina Kraft (LK) por solvólise em sistema hidroetanólico, integrando o mapeamento das tendências científicas e a otimização experimental do processo para obter frações orgânicas ricas em compostos fenólicos para aplicações em biorrefinarias.

2.1. Objetivos Específicos

- I. Mapear o cenário científico mundial acerca da despolimerização da LK por meio de uma análise bibliométrica, identificando as principais rotas reacionais, solventes mais utilizados e lacunas tecnológicas na literatura;
- II. Avaliar a eficiência de diferentes solventes na solubilização e desconstrução da LK, utilizando os parâmetros de solubilidade de Hansen, o perfil cromatográfico e critérios de sustentabilidade para seleção;
- III. Otimizar as condições operacionais do processo de solvólise (temperatura, carga de lignina (teor de sólidos) e teor de água no sistema reacional);
- IV. Empregar ferramentas quimiométricas (decomposição em valores singulares - SVD e regressão linear múltipla - RSM) para interpretar a complexidade dos perfis cromatográficos e modelar a produção de compostos de baixo peso molecular;
- V. Avaliar a influência da água e do etanol no mecanismo de reação, focando na clivagem das ligações éter e na atuação do etanol como agente de bloqueio (*capping agent*) para evitar a repolimerização;
- VI. Caracterizar os produtos obtidos (fração orgânica e lignina residual) quanto ao perfil químico e potencial energético, validando a viabilidade do uso da LK em biorrefinarias.

3. CAPÍTULO 1: PROCESSOS DE CONVERSÃO CATALÍTICOS DA LIGNINA KRAFT EM BIOCOMBUSTÍVEIS

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um estudo bibliométrico abrangente de 130 artigos, das bases de dados Web of Science e Scopus, analisados por meio dos softwares Bibliometrix (R) e VOSviewer. Nossos resultados revelam três principais achados acerca da conversão catalítica de lignina Kraft (LK): *i*) a atividade de pesquisa aumentou acentuadamente desde 2010, com a China emergindo como principal contribuinte, porém com limitada colaboração global; *ii*) processos em fase líquida do tipo “*one-pot*” predominam (72,3 % e 94,5 %, respectivamente), baseando-se fortemente em catalisadores de níquel, molibdênio e rutênio suportados em alumina, carbono ativado e zeólitas; e *iii*) apesar dos avanços tecnológicos, mais de 60 % dos solventes utilizados são classificados como problemáticos ou perigosos segundo o guia CHEM21, e menos de 7 % dos estudos investigam os mecanismos reacionais em profundidade. Esses achados evidenciam uma lacuna crítica entre as abordagens laboratoriais atuais e os requisitos para a valorização escalável e sustentável da LK. Superar essa lacuna exigirá: *a*) a integração de estudos mecanísticos para orientar o desenvolvimento de catalisadores; *b*) a adoção de solventes mais sustentáveis; e *c*) o fortalecimento de colaborações internacionais para acelerar a transferência de tecnologia. Ao elucidar tendências de pesquisa e destacar prioridades negligenciadas, este trabalho fornece uma base orientada por dados para o avanço de biocombustíveis derivados de LK no contexto da bioeconomia circular e dos esforços globais de descarbonização.

Palavras-chave: Hidrodeoxigenação, despolimerização catalítica, biorrefinaria, economia circular, descarbonização, análise bibliométrica.

3.1. Introdução

A biomassa lignocelulósica é composta primordialmente por celulose, hemicelulose e lignina, as quais, juntas, representam mais de 90 % da massa seca. Dentre esses componentes, a lignina destaca-se por ser um polímero amorfo e altamente ramificado, formado por unidades de álcool *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Eero Sjöström, 1993). Sua complexa estrutura aromática, rica em anéis fenólicos, torna a lignina um polímero natural renovável com potencial único como intermediário na produção de biocombustíveis avançados e compostos aromáticos de alto valor agregado (Bilal et al., 2021; Gundekari and Karmee, 2022; Li et al., 2024; Weyand et al., 2025). O teor de lignina varia de acordo com o tipo de biomassa, representando geralmente entre 20-30 % do peso total, podendo exceder 30 % em biomassas tropicais (Colodette and Gomes, 2015; Eero Sjöström, 1993). Devido à sua elevada densidade energética, a lignina pode responder por até 40% do conteúdo energético total da biomassa (Laskar et al., 2013).

A LK, um subproduto da produção de celulose de mercado (Argyropoulos et al., 2023), é produzida em escala industrial na ordem de dezenas de milhões de toneladas anualmente (Haq et al., 2020; Hu et al., 2018). Embora a maior parte desse bioproduto seja queimada para cogeração de energia e recuperação química, uma fração desse volume pode ser utilizada em biorrefinarias, representando uma oportunidade estratégica para a conversão da LK em combustíveis e produtos de alto valor agregado, desde que os desafios impostos por sua estrutura complexa sejam superados (Lawoko and Samec, 2023).

As condições severas do processo de polpação kraft, alta alcalinidade e temperaturas elevadas, alteram profundamente a estrutura da lignina nativa. As ligações éter são extensivamente clivadas, enquanto intermediários reativos tendem a sofrer condensação em ligações C-C estáveis, gerando um polímero enriquecido em unidades guaiacila (G) e contendo funcionalidades de enxofre introduzidas por reações de sulfonação, as quais afetam entre 70-75 % da LK (Ha et al., 2019; Margellou and Triantafyllidis, 2019). Em comparação com as ligninas organossolve ou soda, essas modificações estruturais tornam a LK consideravelmente mais recalcitrante, influenciando diretamente as estratégias de valorização catalítica (*upgrading*). Sua composição heterogênea, o alto teor de enxofre e a prevalência de ligações C-C condensadas dificultam a despolimerização seletiva e contribuem para o envenenamento ou a desativação do catalisador (Lange et al., 2015). Como resultado, a LK apresenta tipicamente baixa reatividade e rendimentos limitados na produção de combustíveis ou monômeros-alvo, o que, historicamente, restringiu sua utilização à combustão em sistemas de recuperação química

(Zeng et al., 2023; Zhang et al., 2024). Superar esses desafios estruturais e catalíticos é, portanto, essencial para avançar na valorização da LK em direção a aplicações de combustíveis renováveis.

Diversas rotas de conversão têm sido exploradas para a valorização da LK, incluindo pirólise térmica e catalítica (Lee et al., 2018; Ohra-Aho and Linnekoski, 2015; Santana Junior et al., 2019; Zou et al., 2023), hidrogenólise (Dou et al., 2021a; Rana and Park, 2025; Sridharan et al., 2024; Zeng et al., 2023; Zhang and Fu, 2022), hidrodesoxigenação (HDO) (Dou et al., 2021b; Guo et al., 2021a, 2021b; Sirous-Rezaei et al., 2021), solvólise (Chen et al., 2022; J. Wang et al., 2020; Zhu et al., 2019, 2023), processos assistidos por solventes supercríticos (Kong et al., 2023, 2022; Ma et al., 2015; Y. Wang et al., 2020), entre outras. Essas abordagens visam promover a clivagem seletiva de ligações C-O e C-C para produzir compostos como fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, oxigenados e alifáticos (Kollman et al., 2023). A escolha da rota é influenciada pela estrutura recalcitrante da LK, cujas espécies de enxofre e ligações condensadas exigem catalisadores mais robustos e dificultam a seletividade dos produtos. Avanços em catálise têm se concentrado em metais suportados, materiais bifuncionais e sítios ácidos de Brønsted/Lewis, os quais permitem a despolimerização e a estabilização simultânea de intermediários (Kong et al., 2022; Sun et al., 2025). Apesar desses avanços, nenhuma rota isolada emergiu como dominante; em vez disso, a seleção do processo reflete equilíbrios entre a demanda de hidrogênio, a severidade das condições reacionais e a distribuição de produtos desejada, aspectos que esta análise bibliométrica busca mapear e avaliar.

Diversos estudos têm investigado a modificação de zeólitas com diferentes metais para potencializar a despolimerização da LK, incluindo metais nobres como Ru e Pd (Zeng et al., 2023; Zhu et al., 2023), metais de transição como Zn, Co, Ni, Cu, Fe e Ti (Dou et al., 2021b, 2020; Shen et al., 2024; Wang et al., 2017; Zhang et al., 2024) metais de transição refratários como Mo, W, Re, Nb e Zr (An et al., 2021; Guo et al., 2021c; Santana Junior et al., 2019; Zhu et al., 2019), bem como metais pós-transição como o Sn (Zou et al., 2023). As zeólitas oferecem acidez ajustável e alta estabilidade térmica, atuando como suportes ácidos que promovem a clivagem das ligações C-O. Os metais incorporados facilitam a hidrogenação ou hidrogenólise, aumentando o rendimento de monômeros e de produtos líquidos de alto valor. Apesar desses avanços, o desempenho das zeólitas modificadas por metais depende fortemente do equilíbrio entre a acidez, a estrutura de poros e a dispersão metálica, sendo que sua estabilidade pode ser comprometida pelas espécies de enxofre e pelas estruturas condensadas características da LK (Cheah et al., 2023b; Sebastian et al., 2021). Consequentemente, estudos recentes enfatizam o

design de catalisadores zeolíticos bifuncionais capazes de tolerar impurezas e sustentar a despolimerização seletiva sob condições realistas.

Além das modificações gerais com metais nobres e de transição, estudos específicos têm demonstrado o elevado potencial de catalisadores bifuncionais baseados em zeólitas para a conversão da LK. Zhang et al. (Zhang et al., 2024) empregaram zeólita Y modificada com Ni e Zn (NiZn/HY) na despolimerização da LK usando ácido fórmico como doador de H₂ *in situ* (sem H₂ externo). A 290 °C por 24 h, os rendimentos de produtos líquidos e da fração solúvel em éter de petróleo atingiram 91,70 % e 67,74 %, respectivamente, sem formação de coque, enquanto o poder calorífico elevou-se de 25,41 para 32,47 MJ kg⁻¹.

Por outro lado, o rutênio tem ganhado destaque em processos de hidrogenação e hidrogenólise, particularmente por seu papel em reações de transferência de hidrogênio que promovem a produção de produtos líquidos valiosos a partir da LK. Kong *et al.* mostraram que um catalisador multifuncional baseado em carbono poroso, dopado com rutênio e tungstênio (5Ru/30WO_x/N-C), demonstrou alta eficiência na HDO da LK, alcançando um rendimento de bio-óleo de 96,89 %, com 36,85 % de monômeros e 20,85 % de compostos aromáticos, além de elevar o poder calorífico superior (PCS) do material para 35,68 MJkg⁻¹ (Kong et al., 2023).

Quando combinados, a zeólita e o rutênio demonstram uma forte sinergia em processos de conversão de lignina. Zhu *et al.* demonstraram que a aplicação de uma zeólita Beta dopada com rutênio e zinco (Ru/Zn@Beta) para a despolimerização da LK resultou em um alto rendimento de 96 % de produtos solúveis em acetato de etila após 9 horas de reação a 280 °C. O catalisador bimetálico promoveu uma elevada seletividade para compostos do tipo (G), com 74,7 % de monômeros detectados. O mecanismo proposto atribui a eficiência catalítica à interação eletrostática entre os sítios ácidos de Lewis do zinco e os sítios de hidrogenação do rutênio, favorecendo não apenas a conversão eficiente da lignina, mas também um aumento no poder calorífico do produto líquido (Zhu et al., 2023).

Além do sistema catalítico, a escolha do solvente exerce papel decisivo na despolimerização da lignina, influenciando a solubilização da macromolécula, a estabilidade dos intermediários reativos e a distribuição dos produtos (Kong et al., 2023; Zhang et al., 2024; Zhu et al., 2023). Nesse contexto, preocupações ambientais associadas ao uso de solventes orgânicos convencionais têm impulsionado a busca por alternativas mais sustentáveis e compatíveis com os princípios da química verde (Cseri et al., 2018; Joshi and Adhikari, 2019). Solventes próticos, como o metanol, podem atuar como doadores de hidrogênio e favorecer reações de hidrogenação, mas seu uso ainda suscita questionamentos quanto à sustentabilidade

do processo (Margellou and Triantafyllidis, 2019). Assim, torna-se essencial investigar solventes renováveis e sistemas reacionais mais eficientes, capazes de reduzir a geração de resíduos tóxicos e simplificar o tratamento e o descarte dos efluentes (Chakraborty et al., 2024; Kitano et al., 2018). Em escala industrial, a adoção de solventes de menor impacto ambiental e de processos que minimizem a produção de resíduos constitui um requisito fundamental para a viabilização econômica e ambiental dessas tecnologias (Pereira et al., 2025).

Portanto, a realização de um estudo bibliométrico e tecnológico sobre a conversão catalítica da LK em biocombustíveis é fundamental para a compreensão do atual panorama de pesquisa, identificando as principais rotas reacionais, os catalisadores utilizados e as condições operacionais. Esse levantamento permite o mapeamento de tendências emergentes, o reconhecimento de lacunas na literatura e o direcionamento de esforços para o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis.

3.2. Metodologia

A análise bibliométrica foi conduzida utilizando dados coletados nas bases de dados Scopus e Web of Science (WoS). O uso de ambas as plataformas se justifica pela cobertura complementar de artigos indexados, observando-se um maior número de resultados relevantes na WoS. No entanto, há publicações comuns em ambas as fontes.

A busca foi realizada em 11 de abril de 2025, utilizando termos específicos divididos em três grupos temáticos: *i) Matéria-prima*: focada exclusivamente na LK; *ii) Processos de conversão*: reações típicas associadas à transformação da lignina, tais como despolimerização, hidrogenólise e HDO; *iii) Produtos*: biocombustíveis, com ênfase na produção de hidrocarbonetos renováveis adequados para diversas aplicações energéticas.

A consulta de busca (*search query*) aplicada na base de dados WoS foi a seguinte: ((TS = ("kraft lignin")) AND TS = (Depolymerization OR Hydrogenolysis OR Hydrodeoxygenation OR Catalysis OR "Heterogeneous catalysis" OR " β -O-4 bond cleavage" OR " β -O-4 cleavage" OR Hydrogenation OR "Catalytic pyrolysis" OR Zeolites OR "bifunctional catalyst")) AND TS = (Biofuels OR "Sustainable aviation fuel" OR "SAF" OR Hydrocarbons OR "Green fuels" OR Fuels). Este filtro resultou em 382 artigos na WoS

Para a base de dados Scopus, foi utilizado a seguinte sintaxe de busca, com a aplicação de um filtro para artigos de pesquisa ('ar'): TITLE-ABS-KEY("kraft lignin") AND TITLE-ABS-KEY(depolymerization OR hydrogenolysis OR hydrodeoxygenation OR catalysis OR "heterogeneous catalysis" OR " β -O-4 bond cleavage" OR " β -O-4 cleavage" OR hydrogenation OR "catalytic pyrolysis" OR zeolites OR "bifunctional catalyst") AND TITLE-ABS-KEY(biofuels OR "sustainable aviation fuel" OR "SAF" OR hydrocarbons OR "green fuels" OR fuels) AND (LIMIT-TO(DOCTYPE, "ar")). Esta busca resultou em 116 artigos. Na base WoS, não foi aplicada restrição por tipo de documento, o que resultou em 382 registros, incluindo artigos de pesquisa e de revisão. Em contrapartida, na Scopus, a busca foi filtrada apenas para artigos de pesquisa, totalizando 116 registros.

Após a coleta de dados, os registros foram exportados das bases nos formatos CSV (Scopus) e BibTeX (WoS). Em seguida, foi realizada uma triagem minuciosa baseada na leitura dos resumos e, quando necessário, dos textos completos dos artigos. O objetivo foi selecionar apenas estudos que abordassem de forma direta e abrangente a conversão catalítica da LK em biocombustíveis. Esta etapa visou garantir a relevância e a consistência dos dados incluídos na análise.

Para cada artigo selecionado, foram extraídas informações específicas sobre a origem e o tipo de lignina utilizada (incluindo o país e/ou a empresa fornecedora), bem como a presença ou ausência de etapas de purificação. Adicionalmente, identificaram-se o ano e o país de publicação. A caracterização do tipo de catálise, dos solventes utilizados e dos principais compostos obtidos foram aspectos centrais da análise. Outros parâmetros avaliados incluíram a estratégia reacional (processos *one-pot* ou sequenciais) e a presença de mecanismos reacionais elucidados.

Os dados organizados foram então processados utilizando o pacote de software Bibliometrix (Aria and Cuccurullo, 2017) (pacote do RStudio) e o VOSviewer (van Eck and Waltman, 2010). Essas ferramentas permitiram a análise quantitativa da produção científica, a visualização de redes de coocorrência de termos e a identificação de tendências e lacunas na literatura sobre a conversão catalítica da LK em biocombustíveis.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Evolução anual da produção científica de sistemas catalíticos com LK para geração de biocombustíveis

Apesar da ampla gama de estudos envolvendo a conversão da lignina, muitos deles se concentram em compostos modelo, como monômeros e dímeros que simulam os grupos funcionais e ligações típicas da lignina, a exemplo das ligações β -O-4, α -O-4, β - β , dentre outras (Hicks, 2011; Y. Wang et al., 2023). No entanto, o presente estudo realiza uma análise bibliométrica especificamente voltada para publicações que utilizaram LK como substrato, com foco em processos catalíticos de conversão. Essa escolha se deve à relevância tecnológica da LK um subproduto abundante da indústria de papel e celulose, que apresenta maior complexidade estrutural e impurezas típicas do processo industrial, tornando sua conversão um desafio real em escala aplicada. A análise buscou, portanto, mapear as estratégias catalíticas adotadas para a valorização desse material, totalizando uma análise de 130 artigos.

O primeiro registro de estudo voltado à conversão catalítica da LK como alternativa renovável aos combustíveis fósseis é datado em 1991, com o trabalho de Peter M. Train e Michael T. Klein (Train and Klein, 1991). Esses autores investigaram o processamento da lignina com foco na caracterização das rotas reacionais, na cinética e na estabilidade catalítica. Avaliaram o desempenho de catalisadores sulfetados à base de CoMo, NiMo e NiW, suportados em zeólita e alumina, tanto em compostos modelo quanto na própria LK. Nos experimentos com lignina, o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ foi testado a 380 °C por tempos de residência de 30, 60, 120 e 240 minutos, com alta pressão de H₂. Os produtos líquidos incluíram compostos monocíclicos como benzeno, ciclohexano, tolueno, xileno, fenóis e derivados substituídos (*e.g.*, guaiacol, cresóis, catecol, dimetilguaiacol e etilfenóis), com maior rendimento de fenóis em 90 min. Os autores compararam com reações de pirólise, com alta pressão de H₂, sem catalisador. Constataram que os testes catalíticos aumentaram o rendimento de fenólicos monocíclicos, reduziram a formação de gases e geraram produtos menos oxigenados. Além disso, observaram que catalisadores em alumina foram mais estáveis, enquanto os de zeólita desativaram rapidamente. Além de pioneiro, esse estudo já trazia questionamentos sobre desafios operacionais que, como discutido nas próximas seções, permanecem até os dias atuais.

Contudo, apesar de relevante, houve um intervalo de quase duas décadas sem novas publicações sobre o tema. A produção científica só voltou a crescer de forma constante a partir de 2010, com um avanço após 2015. Esse aumento pode ser relacionado a mudanças no cenário global, especialmente nos esforços para combater as mudanças climáticas.

Adotado em 1997, o Protocolo de Kyoto representou o primeiro esforço internacional para impor metas de redução de emissões aos países desenvolvidos. No entanto, seu impacto foi restrito devido à adesão limitada e à ausência de sanções eficazes (Peters et al., 2011). A Conferência de Copenhague (COP15), em 2009, apesar de não ter resultado em um acordo vinculante, marcou uma mudança de postura: a adoção de metas voluntárias e progressivas, o que incentivou diversos países a buscarem soluções viáveis para reduzir suas emissões e abriu espaço para o debate sobre fontes renováveis (Christoff, 2010).

Esse novo modelo foi consolidado com o Acordo de Paris, em 2015, que fortaleceu o compromisso climático global e abriu oportunidades para tecnologias sustentáveis. A partir desse ponto, aumentaram os investimentos em energias renováveis, biocombustíveis e compostos substituintes para os de origem fóssil (Mor et al., 2023). Além disso, nos últimos anos documentos e acordos como o Waypoint 2050 (ATAG, 2020, 2021) destacaram o potencial da biomassa lignocelulósica, recurso amplamente disponível como resíduos agroindustriais.

Esses fatores ajudam a explicar o crescimento expressivo da produção científica sobre a valorização da lignina a partir de 2010, com destaque para o pico de 2021, quando foram publicados 22 artigos (**Figura 5**).

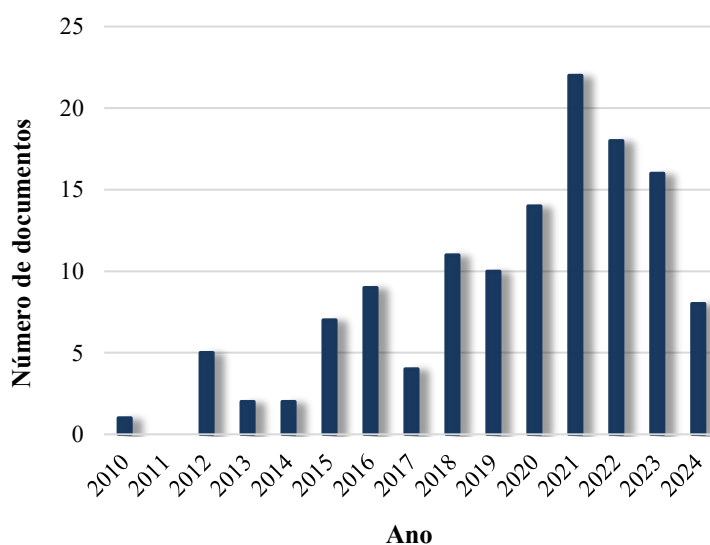


Figura 5. Produção anual de artigos científicos relacionados à conversão catalítica da LK em biocombustíveis (2010-2024)

A análise da distribuição geográfica das publicações evidencia uma concentração significativa da produção científica em alguns países, com destaque para a China, que lidera com 358 artigos publicados. Em seguida, aparecem Suécia (105), Coreia do Sul (92), Estados Unidos (46), Holanda (38), Índia (25) e Canadá (14). A predominância da China se intensifica

especialmente a partir de 2016, com um crescimento anual expressivo, tendência evidenciada no gráfico suplementar (**Apêndice A - Figura A1**), o que reflete uma estratégia nacional robusta de investimento em tecnologias sustentáveis, alinhada às metas internacionais de transição energética.

Além do volume, observa-se uma crescente internacionalização da pesquisa, refletida nas redes de colaboração científica (**Figura 6B**). As parcerias mais expressivas incluem colaborações entre China e Estados Unidos, a mais intensa, além de relações entre Suécia e Dinamarca, Holanda e Itália, China e Reino Unido e China e Bangladesh. Essas conexões indicam uma diversificação geográfica da pesquisa, reforçando o caráter global da agenda climática e a busca conjunta por soluções sustentáveis.

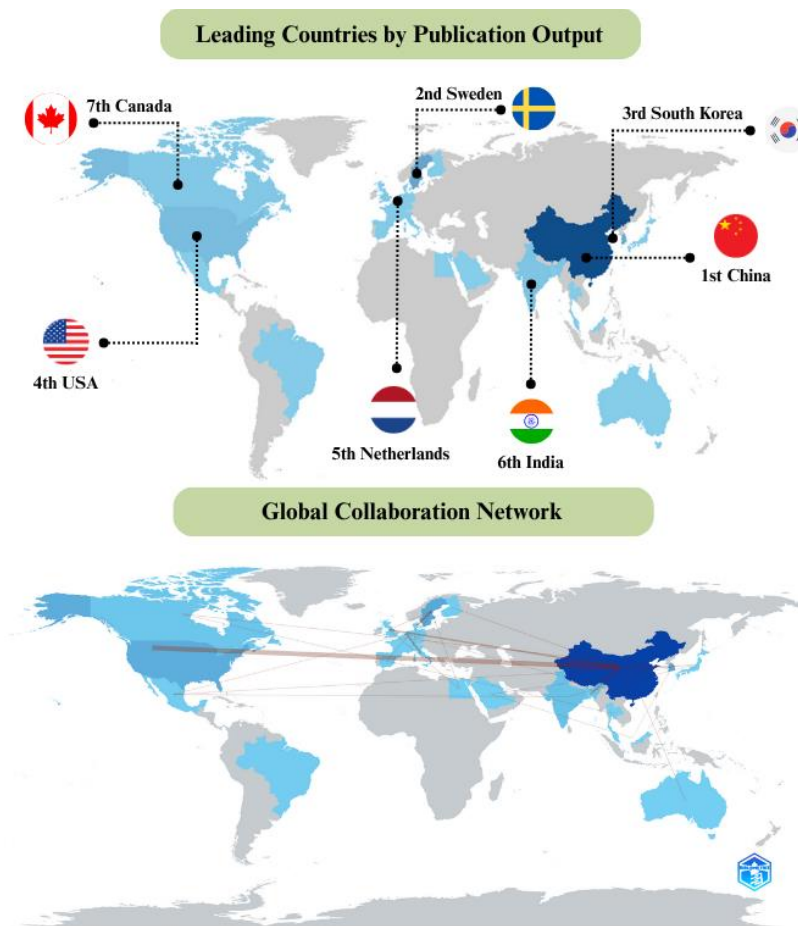


Figura 6. Panorama geográfico da produção científica sobre conversão catalítica da LK. (Superior - **A**) Principais países produtores, com base na frequência de publicações ao longo do período analisado;(inferior - **B**) Rede de colaboração internacional, destacando as principais parcerias científicas estabelecidas entre os países.

Os principais países produtores de celulose no mundo, em ordem decrescente, são China, Estados Unidos e Brasil (*Global forest products facts and figures 2023, 2024*). No entanto, os resultados apresentados na **Figura 6** mostram que o Brasil possui uma presença mínima no panorama científico analisado, o que é digno de nota. Embora o país seja o maior exportador mundial de celulose (IBÁ, 2024), o número de estudos relacionados à conversão catalítica da LK permanece baixo. Este cenário evidencia uma clara subutilização do potencial de pesquisa, especialmente considerando o grande volume de licor preto gerado nacionalmente como coproduto da indústria de papel e celulose. Essa lacuna pode refletir, em parte, uma histórica falta de integração entre o setor produtivo e as instituições acadêmicas brasileiras, o que limita o progresso em soluções tecnológicas voltadas à valorização da lignina.

Além de ampliar o volume de publicações, as colaborações internacionais são essenciais para o avanço científico e tecnológico na conversão da LK. Essas parcerias favorecem não apenas o intercâmbio de conhecimento e a formação de redes globais de pesquisa, mas também a adaptação de tecnologias a diferentes realidades econômicas, industriais e ambientais de cada país.

3.3.2. Análise temática: palavras-chave e tendências

As visualizações das redes de coocorrência permitem observar diferenças na densidade e na conectividade dos termos entre as palavras-chave atribuídas pelos autores (**Figura 7A**) e aquelas indexadas nas bases de dados (**Figura 7B**).

A rede criada a partir das palavras-chave dos autores (ver **Figura 7A**) é concisa e organizada em nove *clusters* distintos, apresentando um total de 68 termos e uma força de ligação cumulativa de 376. Tal agrupamento sugere que os autores tendem a utilizar uma terminologia mais específica, concentrando-se em áreas bem definidas dentro do campo de pesquisa de lignina, como “*catalytic pyrolysis*”, “*hydrodeoxygenation*” e “*catalytic depolymerization*”. A separação clara desses grupos indica que muitos esforços de pesquisa continuam a seguir caminhos relativamente independentes entre si.

Em contrapartida, a **Figura 7B**, gerada a partir das palavras-chave indexadas, mostra uma rede muito mais densa e conectada. Embora contenha apenas 71 termos (número semelhante ao da **Figura 7A**), a rede forma apenas quatro grandes *clusters* e apresenta um volume de conexões muito maior, com 1707 links e uma força de ligação total de 4691. Essa estrutura mais densa revela um vocabulário mais técnico e consolidado, onde termos como “*lignin*”, “*catalysis*” e “*pyrolysis*” servem como nós centrais que interconectam diferentes abordagens. Nesse caso, as palavras-chave abrangem não apenas os tópicos centrais, mas também os métodos, materiais e

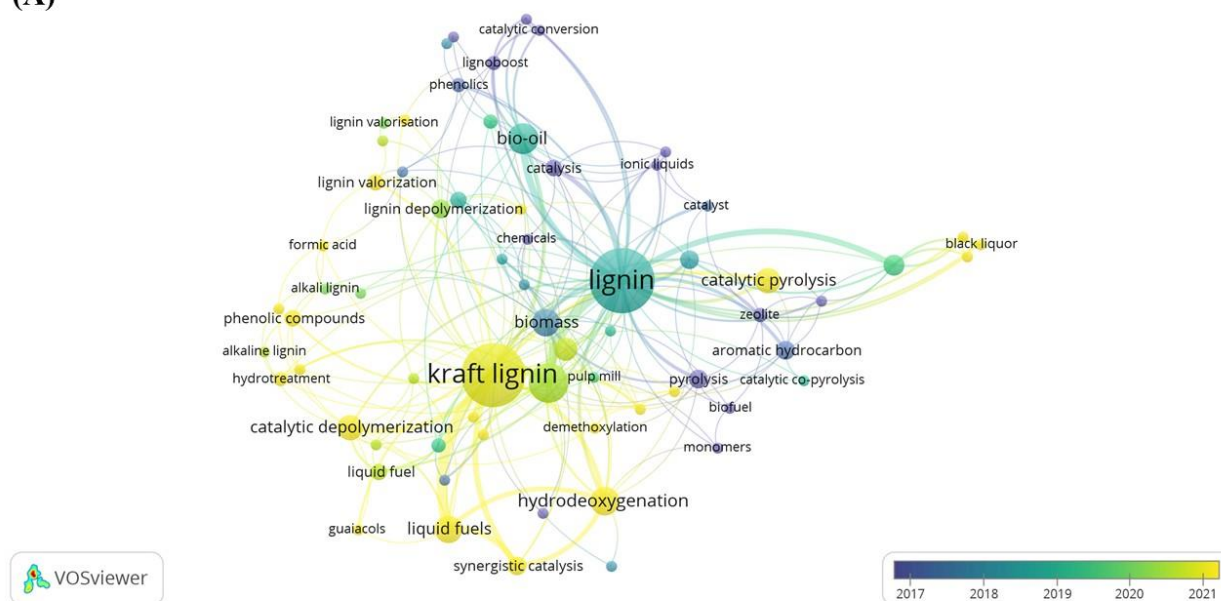
parâmetros técnicos utilizados nos estudos, como indicado pela presença de termos como “*nickel*” “*ethanol*”, “*reaction temperature*”, “*gas chromatography*”. Conjuntamente, esses padrões sugerem que, embora as linhas de pesquisa sejam diversas, existe um consenso técnico entre elas. A maior integração entre os termos indica que o campo se tornou mais interdisciplinar e interconectado nos últimos anos.

Outro aspecto relevante observado na análise da rede de coocorrência foi a variação temporal dos termos, representada pela escala de cores, que variou do azul (indicando um ano médio de publicação em torno de 2017) ao amarelo (indicando uma frequência maior a partir de 2021). Na **Figura 7A**, construída a partir das palavras-chave atribuídas pelos autores, os termos mais antigos concentram-se em áreas como “*catalysis*”, “*bio-oil*” e “*lignin valorization*”, refletindo os focos iniciais de pesquisa caracterizados por abordagens mais amplas e estudos voltados principalmente para a obtenção de produtos líquidos a partir da LK, frequentemente via pirólise ou hidrogenólise.

Por outro lado, os termos mais recentes, evidenciados em tons mais claros na rede, indicam uma transição temática importante. Conceitos como “*hydrodeoxygenation*” e “*synergistic catalysis*”, na **Figura 7A**, e “*supercritical ethanol*” e “*catalyst selectivity*”, na **Figura 7B**, sinalizam um avanço do campo em direção a abordagens mais específicas, centradas na seletividade de reações e na melhoria de eficiência catalítica.

A maior recorrência do termo “*hydrodeoxygenation*” entre as palavras-chave dos artigos mais recentes pode ser atribuída ao crescimento de estudos que buscam remover seletivamente o oxigênio dos produtos derivados da lignina, melhorando a qualidade do óleo obtido. Um exemplo é o trabalho de Dou et al. (2021) (Dou et al., 2021b), que empregaram um catalisador de Ni-Fe (H-NiFe₂O₄) para promover a despolimerização da LK, ao mesmo tempo em que suprimiam reações de repolimerização e favoreciam a hidroxigenação dos compostos fenólicos intermediários, obtendo alta fração líquida com baixo peso molecular e elevado poder calorífico.

(A)



(B)

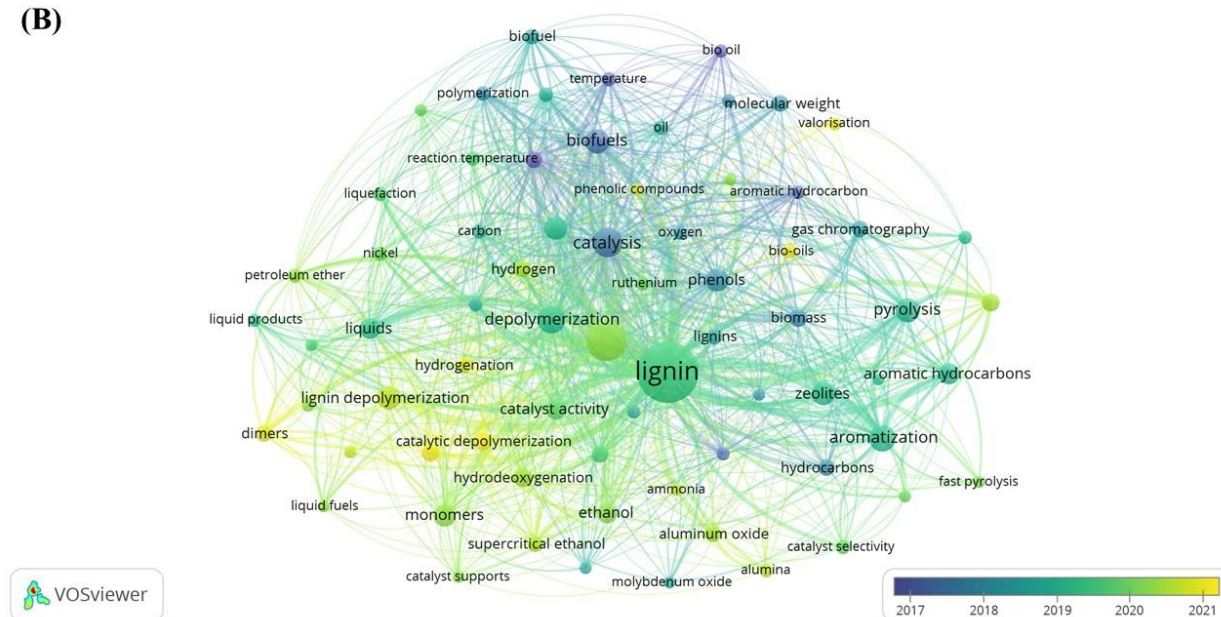


Figura 7. Visualização da rede de coocorrência. **(A)** Palavras-chave atribuídas pelos autores a partir dos artigos selecionados. O número total de palavras-chave identificadas é 309. Número mínimo de ocorrências para inclusão no mapa = 2. O número total de termos que atendem ao critério é 68. O número total de clusters formados é 9. Número total de links = 252. Força de ligação total = 376. **(B)** Palavras-chave indexadas pelas bases de dados. O número total de palavras-chave identificadas é 1312. Número mínimo de ocorrências para inclusão no mapa = 7. O número total de termos que atendem ao critério é 71. O número total de clusters formados é 4. Número total de links = 1707. Força de ligação total = 4691.

Já a presença do termo “*supercritical ethanol*” reflete o crescente interesse por rotas que utilizam solventes em condições supercríticas para favorecer a despolimerização da lignina e facilitar reações de hidroxigenação. Um exemplo é o estudo de Liao et al. (Liao et al., 2020), que investigou a conversão catalítica da lignina em etanol supercrítico utilizando zeólitas HY e ZSM-5. Os autores destacaram que o etanol, além de atuar como meio reacional, exerceu papel fundamental como fonte de hidrogênio, favorecendo a geração de radicais livres ($\cdot\text{H}$ e $\text{HO}\cdot$), os quais promoveram a quebra de ligações C-O e C-C da lignina e a estabilização de intermediários reativos. Como resultado, foi possível obter elevados rendimentos de bio-óleo (até 59,13 wt % com o catalisador HY) e diferentes distribuições de produtos, com destaque para a produção de alcanos na presença de HY e de aromáticos com ZSM-5. Esses resultados evidenciam a eficiência do etanol supercrítico em intensificar a solubilização da lignina, melhorar a taxa de liquefação e controlar as reações secundárias de repolimerização.

Além disso, a emergência do termo “*catalyst selectivity*” indica uma mudança de foco nas pesquisas mais recentes, voltadas não apenas à conversão global da lignina, mas também ao controle da distribuição dos produtos obtidos, com ênfase na formação seletiva de compostos-alvo. Um exemplo é o trabalho de Zeng et al. (2023) (Zeng et al., 2023), que utilizaram catalisadores bimetálicos à base de Ru-Pd suportados em HZSM-5 para promover a conversão da LK em presença de isopropanol como fonte de hidrogênio in situ. O estudo destacou a capacidade do sistema catalítico em modular a seletividade entre álcoois alifáticos e hidrocarbonetos monoméricos, além de avaliar o impacto de parâmetros reacionais como temperatura e tempo de reação na maximização dos rendimentos de monômeros desejados.

Essas tendências temporais reforçam que, ao longo da última década, o campo tem avançado para abordagens mais sofisticadas, incorporando conceitos de engenharia catalítica, ajuste de propriedades de materiais e uso de condições reacionais menos severas e mais seletivas.

3.3.3. Reações, catalisadores e solventes mais recorrentes

Nos estudos analisados, observou-se que a LK empregada como matéria-prima foi, majoritariamente, de origem comercial, fornecida por empresas como a Sigma-Aldrich. A recuperação da LK ocorre, em geral, por acidificação do licor preto para induzir sua precipitação. Entre os processos mais utilizados, destacam-se o Indulin AT e o LignoBoost. Além disso, alguns poucos trabalhos (6,15 %) relataram etapas adicionais de purificação, como lavagens ácidas para remoção de cinzas (Sebastian et al., 2021), combinações de acidificação e

neutralização (Di Francesco et al., 2021; Kong et al., 2022) e extrações com solventes para eliminar compostos de baixo peso molecular (Mukundan et al., 2021).

Considerando-se a presença de enxofre na LK, proveniente do próprio processo industrial, foi proposto que o uso de catalisadores previamente sulfetados, como o NiMoS, pode ser vantajoso, uma vez que o enxofre do próprio substrato contribui para a compatibilidade catalítica e reduz a necessidade de agentes sulfidantes adicionais durante o hidrotreatamento (Sebastian et al., 2021). Outros estudos também destacaram o emprego de catalisadores sulfetados, como reportado por (Cheah et al., 2023a, 2021a, 2021b; Kumar et al., 2015; Mukundan et al., 2021; Salam et al., 2021; Sirous-Rezaei et al., 2021). Além disso, esse mesmo estudo avaliou a influência de impurezas inorgânicas típicas da LK, como sódio, potássio, cálcio e ferro, demonstrando que, em baixas concentrações, tais elementos podem atuar como promotores da atividade catalítica, enquanto em concentrações mais elevadas promovem a desativação do catalisador, principalmente por deposição sobre sua superfície ativa.

Em relação aos processos catalíticos de conversão (**Apêndice A -Figura A2**), observou-se que a maioria das reações foi conduzida em fase líquida, representando 72,3 % dos casos. Dentre essas, 94,5 % ocorreram em reator único (*one-pot*), o que indica uma tendência de preferência por essa abordagem. O uso do sistema *one-pot* é justificado por suas diversas vantagens, como a integração de múltiplas etapas reacionais em um único recipiente, o que reduz custos operacionais, tempo de reação e risco de degradação dos produtos, além de facilitar sua recuperação seletiva (Haldar et al., 2022).

Os processos baseados em pirólise também continuam a ser empregados, representando 27,7% dos estudos analisados. A pirólise envolve diferentes estágios de decomposição térmica que levam à formação de gases, líquidos (bio-óleo) e carvão sólido (*char*). Embora possa despolimerizar prontamente a lignina em bio-óleo, este método apresenta desvantagens fundamentais, tais como a baixa seletividade para produtos aromáticos e a geração simultânea de água indesejada e coque (Lopez Camas and Ullah, 2022; Yang et al., 2024). Essas limitações podem justificar a crescente preferência por abordagens em fase líquida, geralmente conduzidas sob condições reacionais mais brandas e, conseqüentemente, menos onerosas.

Dentro das reações catalíticas em fase líquida, destacam-se os processos de solvólise, caracterizados pelo ataque nucleofílico de solventes que promovem a despolimerização da lignina. Esses solventes desempenham papel essencial ao dispersar a lignina e evitar sua aglomeração, o que reduz reações indesejadas e favorece maiores rendimentos de frações solúveis na fase orgânica. Além disso, facilitam a extração dos produtos dissolvidos. Nesse

processo, são empregados diversos tipos de solventes, incluindo meios alcalinos, água, álcoois, solventes orgânicos polares e, doadores de hidrogênio (Lopez Camas and Ullah, 2022; Raikwar et al., 2023).

A análise dos solventes utilizados nas reações catalíticas envolvendo LK revela uma variedade de sistemas. A **Figura 8** apresenta os solventes mais frequentemente empregados nos artigos analisados durante as reações. O metanol destacou-se como o solvente mais recorrente, com mais de 30 ocorrências, seguido por água, etanol e 1,4-dioxano.

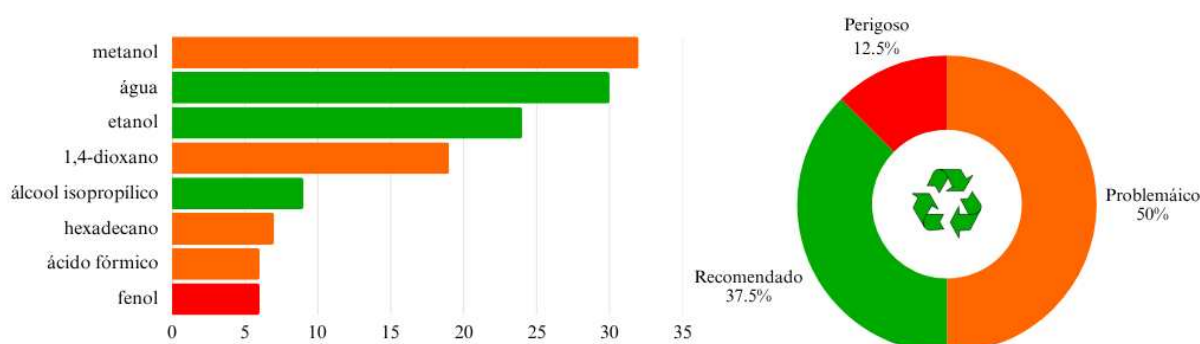


Figura 8. Solventes com maior frequência de uso e classificação toxicológica/ecotoxicológica.

O metanol, solvente mais empregado nos estudos analisados, é usualmente escolhido por sua elevada polaridade, baixo custo, disponibilidade a partir de fontes renováveis e facilidade de recuperação (Patil et al., 2020a). Sua efetividade está associada, principalmente, à capacidade de solubilizar compostos fenólicos derivados da lignina, o que favorece a deslignificação e a formação de monômeros. Adicionalmente, o metanol apresenta elevada eficiência como doador de hidrogênio, propriedade crucial para reações de solvólise catalítica (Raikwar et al., 2023). Essa característica está relacionada à sua menor energia de dissociação da ligação C-H ($96,1 \text{ kcal mol}^{-1}$), inferior à das ligações O-H ($117,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) e H-H ($104,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), tornando-o uma fonte mais acessível de hidrogênio ativo em comparação com água ou até mesmo com H_2 (Patil et al., 2020a).

Apesar da água aparecer como segundo solvente mais empregado sua utilização é frequentemente combinada a cossolventes. Sua atuação está fortemente associada a mecanismos hidrolíticos, promovendo reações como a clivagem de ligações éter (C-O), quebra de ligações C-C alifáticas, alquilação, desmetoxilação e, em alguns casos, repolimerização (Raikwar et al., 2023). Em sua maioria foi utilizada na forma subcrítica ou *near-critical*, geralmente em combinação com fenol como cossolvente e agente de bloqueio (*capping agent*), com o objetivo de inibir a repolimerização dos produtos fenólicos formados durante a reação.

Essa estratégia visa estabilizar os compostos obtidos e preservar sua estrutura monomérica, promovendo maior seletividade e rendimento (Belkheiri et al., 2018, 2016; Nguyen et al., 2014b, 2014a). A adoção da água como solvente contribui para a simplificação do processo, ao evitar a necessidade de secagem da matéria-prima. Além disso, suas propriedades, como toxicidade reduzida, ampla disponibilidade e compatibilidade ambiental, a tornam uma alternativa atrativa dentro do conceito de “solventes verdes” (Jiang et al., 2016; Zhou et al., 2019).

O etanol, embora de menos recorrente que o metanol, também aparece com destaque entre os solventes empregados na literatura. Ele favorece maiores rendimentos de monômeros por atuar como sequestrante de formaldeído, subproduto reativo da decomposição da lignina que pode induzir à repolimerização. Ao neutralizar esse composto, o etanol estabiliza os intermediários e atua como agente bloqueador (*capping agent*), impedindo reações secundárias indesejadas. Embora seja um doador de hidrogênio menos eficiente que o metanol, sua aplicação é vantajosa em sistemas que priorizam seletividade e preservação dos produtos formados (X. Huang et al., 2015).

O 1,4-dioxano foi comumente utilizado como cossolvente, sendo associado a sistemas com metanol (Kollman et al., 2023; Li et al., 2018), metanol/ácido fórmico (Zhang et al., 2024; Zhu et al., 2023) e água (Jin et al., 2018). Trata-se de um solvente aprótico de moderada polaridade (constante dielétrica $\epsilon = 2,2$ (Lide et al., 2006)), mas com elevada basicidade e capacidade de solvatação de espécies fenólicas, sendo reconhecido por sua boa capacidade de solubilizar lignina, o que justifica sua presença frequente nos sistemas reacionais (Tang et al., 2022; Y. Wang et al., 2023).

Além da identificação dos solventes mais frequentemente utilizados nos artigos analisados, foi realizada uma avaliação quanto à toxicidade e à sustentabilidade desses solventes, com base no guia de seleção “*Chemical manufacturing methods for the 21st century pharmaceutical industries - CHEM21*” (Prat et al., 2015). Esse guia classifica solventes segundo critérios de Segurança, Saúde e Meio Ambiente (SH&E), cada um avaliado com uma pontuação de 1 a 10, em que valores mais altos indicam maior grau de risco. Essas pontuações são atribuídas com base em dados físico-químicos, toxicológicos/ecotoxicológicos e regulatórios (como GHS/CLP e REACH). A combinação das três pontuações fornece uma classificação final em três categorias: “recomendado”, “problemático” ou “perigoso”.

Para complementar a análise, os solventes que não estavam originalmente incluídos na tabela do CHEM21, como fenol e hexadecano, foram classificados com base nos critérios

descritos no material suplementar fornecido pelo mesmo estudo. A **Figura 8** também apresenta a distribuição geral dos solventes empregados nos artigos de acordo com essa classificação. Observa-se que 12,5 % dos solventes utilizados são considerados perigosos e 50 % são problemáticos, enquanto apenas 37,5 % são recomendados. Essa constatação é preocupante, considerando que muitos dos estudos têm como foco a produção de combustíveis sustentáveis e a substituição de derivados fósseis por alternativas renováveis. A utilização de solventes com alto potencial de toxicidade e impacto ambiental contradiz os princípios da “Química Verde”, especialmente no contexto de valorização de biomassa. Assim, a adoção de solventes mais seguros e ambientalmente adequados deve ser considerada uma prioridade para futuros estudos, tanto pela coerência com os objetivos sustentáveis quanto pela viabilidade de aplicação em larga escala.

Ainda com relação aos solventes empregados, observou-se que 11,5 % dos trabalhos empregaram solventes em condições críticas, com predominância para o etanol supercrítico, seguido do metanol. Essa preferência pode ser atribuída às propriedades singulares dos solventes em condições supercríticas, que os tornam particularmente eficazes na despolimerização da lignina. O etanol supercrítico, além de atuar como solvente, também se comporta como doador de hidrogênio e agente bloqueador (*capping agent*), favorecendo a estabilização de intermediários reativos e inibindo reações secundárias, como a repolimerização. O metanol, por sua vez, apresenta comportamento similar, sendo ainda capaz de sofrer reforma catalítica, gerando H₂, CO e CO₂, com o hidrogênio produzido sendo consumido na clivagem de ligações β-O-4. Ambos os solventes apresentam vantagens operacionais frente à água supercrítica, especialmente por exigirem temperaturas e pressões críticas mais baixas (Patil et al., 2020a; Raikwar et al., 2023; Y. Wang et al., 2023). Ainda assim, a água sob tais condições também têm sido aplicada, apresentando baixa viscosidade, alta difusividade e constante dielétrica reduzida, o que favorece a solubilização da lignina e o rompimento de ligações éter e C-C alifáticas, embora possa também promover reações de repolimerização (Raikwar et al., 2023).

Embora menos representados no gráfico, outros solventes também foram identificados nos estudos, como tetraidrofurano, peróxido de hidrogênio, dodecano e *m*-cresol, entre outros. Além desses, também foi observado o uso de soluções alcalinas contendo hidróxido de sódio, visto que não atuam somente como meio reacional, mas também têm sido amplamente reconhecidas por promoverem a delignificação por meio da clivagem de ligações C-O, facilitando assim a fragmentação da estrutura lignínica e aumentando sua solubilidade (Cao et

al., 2020; Rana et al., 2018). Adicionalmente, em alguns estudos, as soluções alcalinas foram empregadas estrategicamente para suprimir a repolimerização durante a reação, favorecendo a dispersão completa das moléculas de lignina e contribuindo para uma maior eficiência na obtenção de compostos fenólicos (Walch et al., 2021; Zhang et al., 2021).

Diversos materiais catalíticos têm sido empregados na conversão da LK, refletindo os diferentes mecanismos desejados, como despolimerização seletiva, remoção de oxigênio e estabilização de intermediários reativos (Bourbiaux et al., 2021; Shu et al., 2020). Os sistemas redutivos se destacam por favorecer a quebra de ligações éter, como as do tipo β -O-4, especialmente na presença de H₂, que quando em pressões elevadas contribui para aumento do rendimento por inibir reações de despolimerização (Bourbiaux et al., 2021), resultando em compostos fenólicos de baixo peso molecular, que podem ser convertidos em hidrocarbonetos, e.g., BTX, por meio de reações como hidrogenólise, hidrogenação e HDO (Bourbiaux et al., 2021; Shu et al., 2020; Wu et al., 2020). Catalisadores monometálicos como Ru, Pd e Pt, têm sido amplamente investigados devido à sua elevada atividade hidrogenante, embora seu custo estimule o desenvolvimento de alternativas mais acessíveis, como catalisadores a base de Ni-, Cu- e Fe- (Bourbiaux et al., 2021; Wu et al., 2020). Estratégias bifuncionais também têm se mostrado promissoras, combinando sítios metálicos para reações de hidrogenólise e hidrogenação com suportes ácidos, como zeólitas do tipo HZSM-5, que promovem reações de craqueamento, isomerização e aromatização (Hicks, 2011; Shu et al., 2020; Wu et al., 2020).

A **Figura 9** apresenta os materiais catalíticos mais empregados na literatura para a conversão da LK, organizados por tipo metálico (gráfico de barras à esquerda) e por suporte (*treemap* à direita). Observa-se uma predominância do Ni e Mo evidenciando suas amplas aplicações em sistemas de hidrotreatamento, sendo frequentemente combinados com outros metais, como o Ru que também figura entre os mais recorrentes. Metais como Zn, Cu, Co e Pd também aparecem com frequência, compondo sistemas monometálicos ou bimetálicos adaptados a diferentes objetivos catalíticos. Metais como Zr, W e Ti aparecem frequentemente na forma de óxidos.

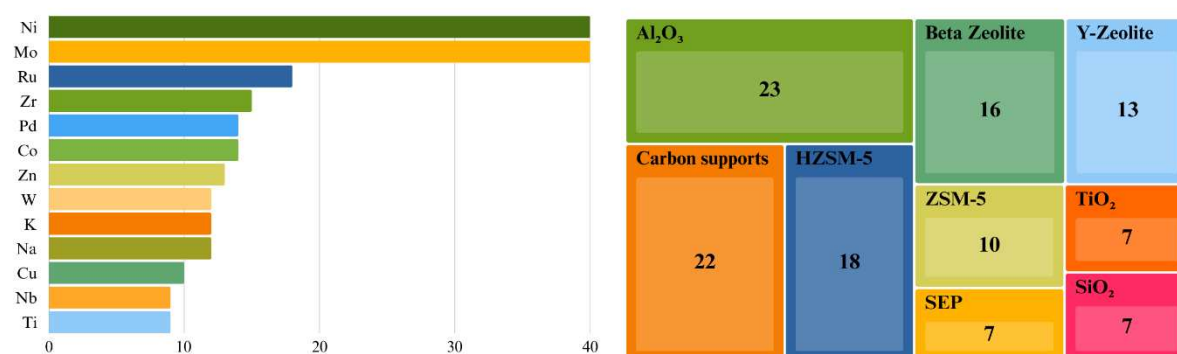


Figura 9. Representação dos materiais catalíticos mais utilizados na conversão da LK

Em relação aos suportes, a alumina (Al₂O₃) se destaca como o material mais utilizado, graças à sua estabilidade, elevada área superficial e à presença de sítios ácidos que auxiliam em reações secundárias (Wu et al., 2020). Suportes a base de carbono, como carvão ativado e grafite, também apresentou uso significativo, sobretudo por favorecer boa dispersão metálica (Bourbiaux et al., 2021). Já as zeólitas, como ZSM-5, Beta e HZSM-5, foram amplamente aplicadas em catalisadores bifuncionais, associadas a metais com atividade hidrogenante (Bourbiaux et al., 2021; Hicks, 2011). No entanto, apesar de suas propriedades ácidas bem definidas e de sua relevância na indústria de refino, a estrutura microporosa dessas zeólitas pode limitar o acesso das macromoléculas da lignina aos sítios ativos. Isso ocorre devido ao grande tamanho molecular e à complexidade estrutural da lignina, que dificultam a difusão nos poros estreitos dessas estruturas, podendo levar à baixa conversão, formação de coque e desativação do catalisador (Hicks, 2011).

Como complementação à análise das rotas reacionais, solventes e tipos de catalisadores apresentada nas seções anteriores, a **Tabela 2** reúne os artigos mais citados da literatura sobre conversão catalítica da LK publicados entre 2010 e 2024. Embora predomine o uso de sistemas em fase líquida do tipo *one-pot* com catalisadores metálicos ou zeolíticos, aspectos já discutidos. A tabela evidencia também a presença de rotas baseadas em pirólise, catalisadores de caráter básico e diversas combinações de solventes e condições operacionais. Essa diversidade metodológica reflete a multiplicidade de estratégias investigadas nos estudos de maior impacto na área, permitindo uma análise crítica tanto das abordagens predominantes quanto das alternativas que vêm contribuindo significativamente para o avanço tecnológico e científico do tema.

Como complemento a este panorama, a **Figura 10** fornece uma representação esquemática da estrutura da lignina, destacando suas principais ligações interunitárias e suas respectivas energias de dissociação de ligação. Esta visualização auxilia na contextualização da diversidade metodológica resumida na **Tabela 2**, uma vez que a estabilidade dessas ligações dita, em grande parte, a necessidade de diferentes estratégias catalíticas e ambientes reacionais.

Entre os estudos mais referenciados, destaca-se o trabalho de Deepa *et al.* (Deepa et al., 2014), que empregou uma abordagem em fase líquida utilizando catalisadores ácidos sólidos para a conversão da lignina em monômeros aromáticos com potencial aplicação como aditivos de combustíveis. A reação foi realizada em sistema *one-pot*, sob atmosfera inerte (0,7 MPa de N₂ à temperatura ambiente), a 250 °C por 30 minutos e com agitação de 500 rpm. A mistura de água/metanol (1:5 v/v) foi escolhida como solvente devido à elevada solubilidade da lignina e à capacidade de minimizar a neutralização dos sítios ácidos pelos grupos hidroxílicos da água. Notavelmente, o estudo se diferenciou ao utilizar uma lignina técnica, com alto peso molecular (~60 kDa), perfil elementar conhecido e impurezas típicas, aproximando os resultados das condições industriais. Dentre os catalisadores avaliados, as zeólitas HUSY e HZSM-5 alcançaram os maiores rendimentos (~60 %) de monômeros aromáticos solúveis em tetrahidrofurano (THF), graças à sua alta acidez e estrutura porosa ordenada. No entanto, ambas sofreram colapso da porosidade após o uso, evidenciado por difração de raios X (XRD) e adsorção de N₂, comprometendo a reutilização e, portanto, a viabilidade em processos contínuos. O catalisador amorfo de SiO₂-Al₂O₃, por sua vez, embora menos ativo (30-40 % de rendimento), demonstrou maior estabilidade e possibilidade de reciclo. Apesar da abordagem eficiente, o rendimento global de monômeros ainda corresponde a uma fração limitada da massa lignocelulósica inicial, sinalizando desafios quanto à eficiência da conversão total.

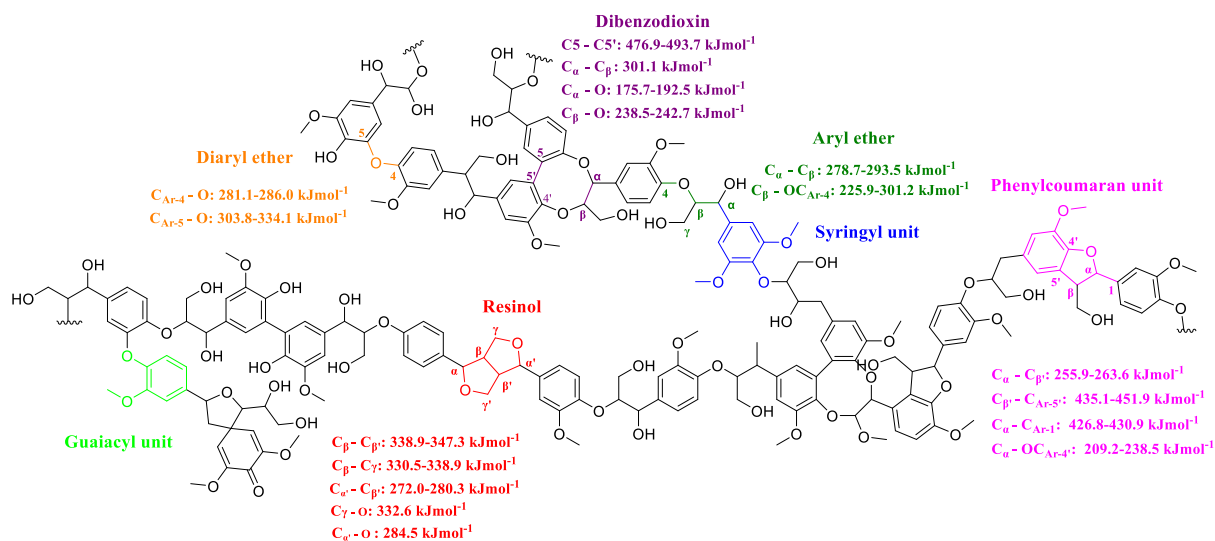


Figura 10. Representação esquemática da lignina destacando as principais ligações interunitárias e suas respectivas energias de dissociação de ligação. *Principais ligações interunitárias na lignina e suas energias de dissociação de ligação, adaptado de dados em (Liu et al., 2015; Lu et al., 2023; Parthasarathi et al., 2011; J. Wang et al., 2023)*

Outro estudo amplamente citado foi conduzido por Zakzeski *et al.* (Zakzeski et al., 2012), os quais propuseram a reforma catalítica em fase líquida (*liquid-phase reforming*, LPR) para converter diferentes tipos de lignina técnica (Kraft, organossolv e lignina de bagaço de cana-de-açúcar) em monômeros aromáticos e hidrogênio como coproduto. O processo consistiu na solubilização da lignina em uma mistura etanol/água (1:1 m/m), seguida da reação catalisada por Pt/Al₂O₃ a 225 °C e 5,8 MPa, na presença de co-catalisadores ácidos (ácido sulfúrico e ácido fosfotúngstico) ou básico (NaOH). A composição dos produtos obtidos variou de acordo com o tipo de co-catalisador utilizado. Sob condições ácidas, observou-se maior seletividade para monômeros aromáticos, com destaque para o guaiacol, seguido do etilcatecol e vanilina, com rendimentos totais de até 17,6 %. Além disso, essas condições favoreceram a produção simultânea de hidrogênio (3,79 %), agregando valor ao processo pela geração de um produto energético. Já sob condições básicas, também foi detectada a formação de guaiacol, mas acompanhada por produtos distintos, como álcoois benzílicos, resultando em menor rendimento total de aromáticos (~12,8 %). com concomitante produção de H₂. O estudo também avaliou uma etapa subsequente de redução catalítica, utilizando catalisadores metálicos (Pt/Al₂O₃, Ru/C) sob atmosfera de H₂ (3,0 MPa) a 200 °C por 4 horas, obtendo derivados alquilados como propilguaiacol com rendimentos isolados de até 6 %, mantendo-se o núcleo aromático intacto. A natureza da lignina teve influência marcante na distribuição dos produtos: a LK gerou

majoritariamente guaiacol (derivado de unidades G), enquanto a organossolv favoreceu compostos siringílicos (unidades S, com dois grupos metoxila) e a lignina de bagaço produziu fenóis alquilados e furfural. Essa variabilidade reflete diferenças estruturais e de impurezas entre os tipos de lignina. No entanto, o estudo não abordou a estabilidade ou a reusabilidade dos catalisadores, dificultando a avaliação da viabilidade em operações contínuas, o que representa uma lacuna importante para sua transposição tecnológica.

O trabalho de Dong *et al.* (Dong et al., 2019) representa um avanço expressivo na valorização catalítica da lignina ao demonstrar a quebra eficiente de ligações interunitárias C-C, comumente consideradas inertes sob condições moderadas. Utilizando um catalisador bifuncional de rutênio suportado em fosfato de nióbio (Ru/NbOPO₄), os autores converteram ligninas técnicas, incluindo a Kraft, em hidrocarbonetos monocíclicos do tipo C₆-C₉, alcançando rendimento molar relativo de até 153 % em relação ao valor teórico calculado pelo método de oxidação com nitrobenzeno, tradicionalmente utilizado como referência máxima de liberação de monômeros. Esse resultado foi atribuído à capacidade do catalisador em clivar não apenas ligações C-O, mas também ligações C-C recalcitrantes, como as do tipo 5-5 (formadas entre unidades G), cuja ruptura é especialmente desafiadora em sistemas convencionais. A eficiência foi viabilizada pela sinergia entre os sítios ácidos de Brønsted do suporte (NbOPO₄) e os centros metálicos de rutênio, que atuaram de forma coordenada para quebrar seletivamente essas ligações sem comprometer o núcleo aromático. A reação foi conduzida em sistema *one-pot* com dodecano como solvente, a 310 °C, 0,5 MPa de H₂ e por 40 horas, resultando em seletividade de 68 % para arenos monocíclicos (hidrocarbonetos aromáticos com um único anel). O sistema catalítico demonstrou excelente estabilidade ao longo de vários ciclos. No entanto, do ponto de vista prático, o processo apresentou limitações consideráveis: o tempo reacional prolongado (40 h) impõe custos operacionais elevados, e o uso de dodecano apresenta desafios ambientais e de recuperação, sendo classificado como solvente problemático segundo o guia CHEM21.

Dando continuidade às abordagens em fase líquida, o estudo de Ma X. *et al.* (Ma et al., 2015) investigou a despolimerização da LK em sistema *one-pot* empregando etanol em condições supercríticas (280 °C, ~10,6 MPa de pressão autogerada) como solvente e veículo de hidrogênio. Foram avaliados quatro catalisadores contendo molibdênio: óxido de molibdênio (MoO₃), molibdênio metálico (Mo⁰), nitreto de molibdênio (Mo₂N) e carbeto de molibdênio (α -MoC_{1-x}), suportados em Al₂O₃ ou carbono ativado (AC). O catalisador de melhor desempenho foi o α -MoC_{1-x}/AC, com rendimento total de 1640 mg de produtos por grama de lignina e sem

formação de coque. Em comparação, os rendimentos com Mo/Al₂O₃, Mo₂N/Al₂O₃ e MoO₃/Al₂O₃ foram de 1390, 1185 e 351 mg/g, respectivamente. Na ausência de catalisador, o rendimento caiu para apenas 173 mg/g, evidenciando a importância crítica da catálise nesse processo. A composição dos produtos variou com o tipo de catalisador: o α -MoC_{1-x}/AC favoreceu a formação de ésteres alifáticos de cadeia média (C₈-C₁₀), alcançando até 947 mg/g, e álcoois como o hexanol (409 mg/g); enquanto o Mo/Al₂O₃ destacou-se na produção de compostos aromáticos (até 333 mg/g), como guaiacol, metilguaiacol, o-xileno e álcool benzílico.

Apesar do alto rendimento e seletividade, o estudo evidenciou limitações relacionadas à estabilidade dos materiais. Após três ciclos de reutilização, os catalisadores contendo nitreto e carbeto apresentaram queda de desempenho, com rendimentos reduzidos a cerca de 80 % do valor inicial. Essa desativação foi atribuída à lixiviação parcial do Mo e sua conversão em espécies oxidadas solúveis. Tais fenômenos comprometem a viabilidade do processo em escala industrial, sobretudo quando se considera a necessidade de estabilidade e reaproveitamento em ciclos contínuos.

A comparação entre os estudos revela duas estratégias catalíticas distintas na valorização da lignina: por um lado, sistemas baseados em estruturas porosas ácidas, como as zeólitas, que favorecem a seletividade por meio de mecanismos de craqueamento e aromatização; por outro, catalisadores contendo metais ativos ou bifuncionais capazes de promover reações mais profundas de hidrogenólise e desoxigenação. Essas abordagens refletem caminhos complementares para superar as limitações estruturais da lignina e ampliar a eficiência na conversão de seus polímeros em produtos de maior valor agregado.

Embora a maioria dos estudos sobre conversão da lignina tenha se concentrado em sistemas catalíticos ácidos ou bifuncionais operando em fase líquida, abordagens que utilizam catalisadores básicos também vêm ganhando destaque como rotas alternativas promissoras. Nesse contexto, os trabalhos de Beauchet *et al.* (Beauchet et al., 2012) e Katahira *et al.* (Katahira et al., 2016) exploram diferentes estratégias de despolimerização catalisada por base (*base-catalyzed depolymerization* - BCD), ambas empregando hidróxido de sódio (NaOH) como agente principal. Beauchet *et al.* (Beauchet et al., 2012) aplicaram um sistema contínuo em meio aquoso alcalino (10 % de lignina e 5 % de NaOH), operando entre 270 e 315 °C e 130 bar, com tempos de residência variados. A proposta consistia em obter compostos monoméricos aromáticos (denominados *L-chems*) e uma fração oligomérica parcialmente desoxigenada (*L-fuels*). A melhor condição foi observada a 315 °C, com rendimento de até 19,1 % de

monômeros, sendo o pirocatecol o principal produto (25,8 % de seletividade). No entanto, apenas 8,4 % da massa total da lignina foi identificada como monômeros, indicando que a maior parte permaneceu como oligômeros, o que limita a aplicabilidade direta em rotas industriais.

Em contraste, Katahira *et al.* (Katahira et al., 2016) investigaram reações em batelada a 270-330 °C, com 2-4 % de NaOH, utilizando ligninas residuais oriundas de processos bioquímicos. Os rendimentos de compostos aromáticos variaram de 45 % a 78 %, dependendo do pré-tratamento aplicado à biomassa, evidenciando a influência direta da estrutura da lignina na eficiência da BCD. A seletividade do processo também foi afetada pela severidade reacional: condições mais brandas favoreceram a formação de monômeros fenólicos, enquanto temperaturas e concentrações mais elevadas induziram reações de dealquilação. Para a LK obtida de madeira de abeto-da-noruega (*Norway spruce*), composta majoritariamente por unidades G, os principais produtos foram acetofenonas. Em contraste, ligninas mais ricas em unidades S ou com diferentes padrões estruturais geraram benzenodióis, aldeídos e ácidos carboxílicos. A análise da fração aquosa confirmou a presença exclusiva de derivados G, coerente com a origem da amostra. Por fim, dados de RMN de estado sólido indicaram que o aumento da severidade do processo levou à degradação de carboidratos e cadeias laterais oxigenadas, culminando na formação de compostos aromáticos e materiais carbonáceos de maior peso molecular. Assim, ambos os estudos reforçam o potencial técnico da BCD, mas também apontam a importância crítica da compatibilidade entre o tipo de lignina e as condições reacionais adotadas.

Embora os sistemas em fase líquida, especialmente aqueles do tipo *one-pot*, apresentem vantagens operacionais, outras rotas de conversão da lignina também têm sido investigadas, com destaque para a pirólise catalítica. Essa abordagem se caracteriza por ser rápida, não requerer o uso de solventes e permitir a obtenção de frações voláteis com alto teor de compostos aromáticos. Quando combinada a catalisadores sólidos, busca-se ampliar a seletividade da conversão e minimizar a formação de subprodutos indesejados, como alcatrão e coque. Nos parágrafos a seguir, são analisados os principais estudos representativos dessa estratégia, os quais figuram entre os mais referenciados da literatura sobre processos catalíticos aplicados à LK.

A aplicação da pirólise catalítica rápida (CFP) como estratégia para a conversão de lignina tem sido amplamente investigada, com ênfase no uso de zeólitas ácidas, especialmente HZSM-5, visando aumentar a seletividade para aromáticos e reduzir compostos oxigenados. No estudo conduzido por Yu *et al.* (Yu et al., 2012), foram comparadas quatro zeólitas (ZSM-5, Beta,

Mordenita e Y) com foco na seletividade por forma (“*shape selectivity*”) e sua influência na conversão de compostos derivados da lignina. Os autores observaram que a temperatura elevada da pirólise (650 °C) promoveu a expansão térmica dos poros em até 3,4 Å, facilitando o acesso de moléculas maiores aos sítios ativos catalíticos. Zeólitas com poros mais amplos, como Beta e Y-zeólita (7,4-7,6 Å), demonstraram melhor desempenho na conversão de compostos S, enquanto a ZSM-5 (5,5 Å) foi mais eficiente para estruturas G. Apesar disso, a ZSM-5 apresentou o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos, reforçando sua eficácia na aromatização, embora tenha sido mais propensa à formação de coque. O estudo contribui significativamente para o entendimento das restrições estéricas envolvidas na CFP da lignina e propõe diretrizes para o design racional de catalisadores com base nas dimensões moleculares dos precursores lignínicos.

Resultados complementares foram observados por Li *et al.* (Li et al., 2012) e por Ben & Ragauskas (Ben and Ragauskas, 2013), ambos focados na influência da acidez das zeólitas HZSM-5 na composição dos produtos da pirólise da LK. Li et al. (Li et al., 2012) demonstraram que a presença da zeólita altera drasticamente o perfil de compostos gerados. Na ausência de catalisador, predominam fenóis e guaiacóis. Enquanto o uso da HZSM-5 promove a conversão desses compostos oxigenados em hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, observaram que o aumento da acidez (menor razão SiO₂/Al₂O₃) favorece rendimentos mais elevados em aromáticos, com destaque para a razão 25:1 como a mais eficiente. O estudo também evidenciou a importância de otimizar tempo e temperatura, sendo 650 °C por 10 segundos e razão catalisador:lignina de 20:1 as condições mais eficazes. De forma semelhante, Ben & Ragauskas (Ben and Ragauskas, 2013) mostraram que a razão Si/Al da zeólita influencia diretamente a composição e qualidade do bio-óleo. A zeólita com razão 50 promoveu significativa desoxigenação e redução do peso molecular, além de maior eficiência na clivagem de ligações metoxiladas e éter. No entanto, teores excessivos de acidez favoreceram a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), precursores de coque, comprometendo a estabilidade catalítica. Assim, os estudos ressaltam a necessidade de um balanço adequado entre acidez e estrutura de poros da zeólita para maximizar a produção de compostos aromáticos com menor teor de oxigênio, contribuindo para a obtenção de precursores renováveis mais adequados à formulação de biocombustíveis.

1 **Tabela 2.** Panorama dos trabalhos mais referenciados em processos catalíticos com LK

No.	Referência (Ano, Autores)	Lignina	Reação	Catalisador (metal/suporte)	Solvente	Condições (T, P, t)	Principais produtos	Rendimento (%)
1	DEEPA AK, 2015, ACS CATAL (Deepa et al., 2014)	Dealkaline lignin	Fase líquida; (<i>one-pot</i>)	Zeólitas ácidas sólidas, argilas e óxidos metálicos (e.g., H-ZSM-5, K10 e SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	Água:metanol (1:5 v/v)	C/L = 1:1; 250 °C; 30 min; 500 rpm; 0.7 MPa N ₂ , RT	Monômeros aromáticos	~60% em massa de prod. solúveis em solv. org. (contendo principalmente monômeros aromáticos)
2	YU Y, 2012, APPL CATAL A GEN (Yu et al., 2012)	LK (folhosas)	Pirólise rápida	Zeólitas ZSM-5, mordenita, beta e Y	-	C/L = 20:1; 650 °C; 20 s	Oxigenados e aromáticos	ZSM-5 apresentou o maior rendimento em aromáticos e a menor formação de coque
3	ZAKZESKI J, 2012, CHEMSUSCHEM (Zakzeski et al., 2012)	LK, organosolve e lignina de bagaço de cana	1) Reforma em fase líquida (LPR) 2) Redução lignina solubilizada	1) Pt/Al ₂ O ₃ 2) Pt/Al ₂ O ₃ , Ru/C, Pd/C	Água:etanol (1:1 m/m)	1) 225°C; 5.8 MPa He; 1.5 h 2) 200 °C, 3 MPa H ₂	1) Oxigenados aromáticos monoméricos e H ₂ 2) Derivados de guaiacol alquil-substituídos	1) 17% em peso de monômeros aromáticos e 3,7% de H ₂ 2) Até 6% em peso
4	DONG L, 2019, CHEM (Dong et al., 2019)	LK, lignina enzimática de sabugo de milho, pinho e bétula	Fase líquida; (<i>one-pot</i>)	Ru/NbOPO ₄	Dodecano	C/L = 2:1; 310 °C; 40 h; 0.5 MPa H ₂	C ₆ -C ₉ Arenos e cicloalcanos	Até 153% do rendimento teórico de monômeros (vs. NBO); 68% de arenos monocíclicos Monômeros: até 19,1% (máx. 8,4% monômeros identificados); Oligômeros: 45–70%
5	BEAUCHET R, 2012, BIORESOUR TECHNOL (Beauchet et al., 2012)	LK	Fase líquida Reator de fluxo contínuo	NaOH (5 wt %)	Alcalino aquoso	270-315 °C; 13 MPa, LHSV 1.4-4 h ⁻¹	CO ₂ ; pequenos compostos orgânicos; monômeros e oligômeros aromáticos	até 19,1% (máx. 8,4% monômeros identificados); Oligômeros: 45–70%
6	KATAHIRA R, 2016, ACS SUSTAINABLE CHEM ENG (Katahira et al., 2016)	LK e lignina de resíduos de palha de milho (DDR-EH, DTSR-EH, DAP-EH, CF-LEF)	Fase líquida	NaOH (2% ou 4% w/w)	Alcalino aquoso	270-330 °C; 40 min; pressão ambiente	Aromáticos e fenóis de baixa massa molecular derivados da lignina	Fração solúvel em água: 18-31% (2% NaOH) e 23-29% (4% NaOH)

7	LI X, 2012, FRONT ENVIRON SCI ENG CHINA (Li et al., 2012)	LK Duas amostras distintas	Pirólise rápida	H-ZSM-5 (Si/Al=25-200)	-	C/L = 1-20; 500-754°C; 3-99 s	Carvão residual, gases não condensáveis (óxidos de carbono, metano, etileno etc.) e voláteis condensáveis (predominantemente compostos fenólicos)	Aromáticos: 2,0% em peso (LA), 5,2% em peso (LB); monoaromáticos: 78,6% em peso (LA), 68,3% em peso (LB); >BTX; HZSM-5 (Si/Al = 25), 650 °C, 10s, C/L = 20.
8	MA X, 2015, ACS CATAL (Ma et al., 2015)	LK (comercial)	Fase líquida; (<i>one-pot</i>)	α -MoC _{1-x} /AC, MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , Mo/Al ₂ O ₃ , Mo ₂ N/Al ₂ O ₃	Etanol supercrítico	C/L = 1:2; 280 °C; 6 h 0.1 MPa N ₂ inicial	Compostos C ₆ -C ₁₀ ; álcoois alifáticos, ésteres, fenóis, álcoois benzílicos e arenos	carboneto > metal > nitreto > óxido; até 1636 mg/g de lignina. Aromáticos: 333 mg/g (metal); Ésteres: 947 mg/g (carboneto).
9	KUMAR CR, 2015, GREEN CHEM (Kumar et al., 2015)	LK	Hidrotratamento (<i>one-pot</i>)	S-NiMo, S-CoMo / Al ₂ O ₃ , ZSM-5, carvão ativado (AC), MgO-La ₂ O ₃	-	C/L = 1:20; 350 °C; 4 h, 1200 rpm 10 MPa	Alquilfenóis, aromáticos, alifáticos e oxigenados	87% de conversão; monômeros:26,4% em peso (15,7% alquil-fenólicos 5,9% aromáticos), NiMo/MgO-La ₂ O ₃ (sulfetado)
10	BEN H, 2013, ACS SUSTAINABLE CHEM ENG (Ben and Ragauskas, 2013)	LK (coníferas)	Pirólise	H-ZSM-5 (Si/Al = 23-280)	-	600 °C, 10 min	Óleo pesado (grupos hidroxila fenólicos e alifáticos), óleo leve (água, metanol, catecol e ácido acético), carvão e gases (CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂)	Óleo leve: 15.18%; Óleo pesado: 27.17%; Carvão: 46.68%; Gás: 10.97% (H-ZSM-5 50)

3.4. CONCLUSÕES

A análise bibliométrica conduzida neste estudo oferece uma visão abrangente das estratégias catalíticas aplicadas à conversão da LK, evidenciando avanços relevantes, divergências na literatura e lacunas críticas que ainda limitam o progresso do campo. Observa-se uma predominância de sistemas em fase líquida, majoritariamente baseados em processos de despolimerização via solvólise, frequentemente conduzidos em configurações *one-pot*, que integram etapas de clivagem, estabilização e funcionalização em um único reator. Nesses sistemas, destacam-se catalisadores metálicos à base de níquel, molibdênio e rutênio, usualmente suportados em alumina, carvão ativado ou zeólitas.

Apesar desses avanços, a análise evidencia como principal lacuna a limitada compreensão mecanística das reações envolvidas na despolimerização da LK. Apenas uma fração reduzida dos estudos (6,9 %) aborda aspectos mecanísticos, e, mesmo nesses casos, as discussões são frequentemente superficiais. Essa deficiência é particularmente crítica em processos de solvólise, nos quais a natureza do solvente, as interações catalisador-substrato e os caminhos de clivagem de ligações predominantes (como β -O-4) desempenham papel determinante na distribuição de produtos. A ausência de investigações aprofundadas (incluindo estudos cinéticos, identificação de intermediários e modelagem teórica) limita o desenvolvimento racional de sistemas catalíticos mais seletivos e eficientes.

Além disso, persistem divergências importantes na literatura quanto ao desempenho de diferentes suportes catalíticos. Enquanto zeólitas são frequentemente associadas a maior estabilidade estrutural, suportes como alumina tendem a proporcionar maiores rendimentos de produtos líquidos. Notavelmente, essas discussões já estavam presentes em estudos da década de 1990 e permanecem sem consenso consolidado, evidenciando que desafios fundamentais da despolimerização da LK ainda não foram plenamente resolvidos.

Outro ponto crítico identificado é a baixa utilização da LK real como substrato experimental. Muitos estudos recorrem a compostos modelo ou ligninas mais purificadas, o que compromete a extrapolação dos resultados para condições industriais. Soma-se a isso a falta de padronização na caracterização da LK, bem como a escassez de investigações sobre o impacto de impurezas típicas, *e.g.* enxofre e metais alcalinos, no desempenho catalítico, especialmente em sistemas de solvólise.

Adicionalmente, observou-se o uso recorrente de solventes classificados como problemáticos e perigosos segundo o guia CHEM21 (*eg.* 1,4-dioxano, metanol, fenol) que

contrasta com os princípios da Química Verde e levanta questionamentos sobre a viabilidade ambiental dessas rotas. Considerando que a solvólise é intrinsecamente dependente do meio reacional, a escolha do solvente emerge como um fator crítico ainda pouco explorado de forma sistemática.

Diante desse cenário, fica evidente que o avanço na valorização da LK depende diretamente de uma abordagem mais integrada e fundamentada da etapa de despolimerização, com ênfase na compreensão dos fenômenos que governam processos em meio solvente. Nesse contexto, torna-se necessário investigar as condições de solvólise, avaliando o efeito de parâmetros como temperatura, natureza do solvente e sistema catalítico sobre a eficiência de conversão e seletividade dos produtos.

Recomendam-se como perspectivas futuras:

- (i) Aprofundamento nos estudos mecanísticos voltados à despolimerização da LK, com ênfase em processos em fase líquida (solvólise);
- (ii) Investigação sistemática do papel do solvente na eficiência de clivagem de ligações e na seletividade dos produtos;
- (iii) Ampliação do uso de LK técnica real, acompanhada de caracterização detalhada de sua composição;
- (iv) Desenvolvimento de sistemas catalíticos mais seletivos, estáveis e recicláveis, especialmente em condições relevantes para aplicação industrial;
- (v) Substituição de solventes problemáticos e perigosos por alternativas alinhadas aos princípios da Química Verde;
- (vi) Fortalecimento de colaborações científicas internacionais que permitam acelerar a transição tecnológica da lignina em direção a aplicações energéticas e químicas de alto valor agregado.

4. CAPÍTULO 2: OTIMIZAÇÃO DA DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT VIA SOLVÓLISE

RESUMO

Este capítulo avaliou a despolimerização da lignina Kraft (LK) via solvólise, investigando a influência dos solventes e das condições operacionais, utilizando planejamento experimental (DOE) para maximizar a formação de compostos fenólicos de baixo peso molecular. O etanol destacou-se como o solvente mais equilibrado, conciliando elevada eficiência de despolimerização, seletividade para unidades siringil e vantagens associadas à sustentabilidade e à economia circular. O delineamento Doehlert permitiu a investigação simultânea dos efeitos da temperatura, teor de água no sistema reacional e carga de LK, possibilitando a modelagem do sistema com um número reduzido de experimentos. A complexidade dos produtos formados foi tratada por meio da decomposição em valores singulares (SVD), a qual se mostrou eficaz na redução da dimensionalidade dos dados cromatográficos. A primeira componente principal (PC1) respondeu por 83,06 % da variância total, permitindo representar a resposta global do sistema de forma satisfatória em um espaço de menor dimensionalidade. O modelo matemático obtido apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,980, R^2 ajustado de 0,944 e Q^2 de 0,809 e ausência de falta de ajuste ($p = 0,616$). A modelagem por regressão linear múltipla (MLR) associada à metodologia de superfície de resposta (RSM) identificou a temperatura como o fator predominante no controle da despolimerização, com contribuição relevante de efeitos lineares e quadráticos. A condição ótima identificada para o sistema etanólico correspondeu ao limite superior de temperatura (270 °C), carga de lignina entre 4 e 5 % e teor de água no meio reacional entre 40 e 50 %, sendo o siringol o produto majoritário da fração solúvel em acetato de etila. Além disso, a lignina residual (LR) apresentou poder calorífico superior (27,6 MJ kg⁻¹) em relação à LK inicial (25,2 MJ kg⁻¹), caracterizando-se como um bioproduto com potencial aplicação energética. De forma geral, os resultados estabelecem uma base experimental e quimiométrica sólida para a otimização do processo e para a valorização química da LK, abrindo perspectivas para etapas subsequentes de *upgrading* catalítico.

Palavras-chaves: Hidrólise, Doehlert; decomposição em valores singulares (SVD); metodologia superfície de resposta (RSM); economia circular.

4.1. Introdução

A lignina, sendo a maior fonte renovável de estruturas aromáticas presente na natureza, possui elevado potencial como matéria-prima para a obtenção de compostos químicos de interesse industrial (Cui et al., 2025; Han et al., 2023). No entanto, para que esses blocos aromáticos possam ser efetivamente valorizados, é necessária a clivagem das ligações interunitárias que compõem sua estrutura macromolecular, tornando a despolimerização uma etapa fundamental e desafiadora, especialmente no caso de ligninas técnicas (Kollman et al., 2023; Sebhat et al., 2020).

Diversas estratégias têm sido empregadas para superar esses desafios, incluindo processos químicos de natureza redutiva (Daelemans et al., 2025; De Saegher et al., 2025), oxidativa (Q. Zhang et al., 2025; Zhao et al., 2026) ou hidrolítica (Mahmood et al., 2015; Nguyen Lyckeskog et al., 2016), bem como abordagens enzimáticas (Mukhopadhyay et al., 2023; Zhao et al., 2016), catalíticas (Chen et al., 2021; Karnitski et al., 2023) e pirolíticas (Genuino et al., 2023; Lu and Gu, 2022; Sirous-Rezaei and Park, 2020). Grande parte desses processos envolve o uso de solventes, os quais podem atuar apenas como meio reacional ou, em sistemas específicos, participar diretamente das reações químicas envolvidas (Kouris et al., 2020; Sebhat et al., 2020). Dentre essas estratégias, destaca-se a solvólise, também referida como liquefação da lignina, na qual ocorre a despolimerização da macromolécula por meio da atuação ativa do solvente, promovendo simultaneamente a clivagem das ligações interunitárias e a estabilização dos produtos formados (Garcia et al., 2020; Patil et al., 2020a; Wu et al., 2019).

Na solvólise da lignina, diferentes classes de solventes orgânicos têm sido empregadas, incluindo álcoois, aromáticos, éteres, líquidos iônicos, solventes eutéticos profundos e outros (Díaz-Urrutia et al., 2016; Li and Wu, 2024; Wu et al., 2019; Yan et al., 2010; Zhang et al., 2023), sob condições brandas, subcríticas ou supercríticas (Lui et al., 2023; Mattsson et al., 2016), na presença ou ausência de água (Kouris et al., 2020; Wu et al., 2019).

Dentre esses sistemas, misturas aquoso-orgânicas têm recebido destaque. Acima de aproximadamente 374 °C e 22 MPa, a água encontra-se no estado supercrítico (Hunt and Attard, 2018). No estado subcrítico (temperaturas entre 100 °C e 374 °C, sob pressão suficiente para mantê-la no estado líquido), a água torna-se capaz de solubilizar compostos orgânicos de menor polaridade e de atuar simultaneamente como solvente e reagente (Cheng et al., 2021; Pińkowska et al., 2013). Com o aumento da temperatura, a constante dielétrica, a viscosidade e a tensão superficial diminuem, enquanto o coeficiente de difusão aumenta. Particularmente, entre 200 e 300 °C, a constante dielétrica da água subcrítica se aproxima daquela apresentada por solventes

orgânicos polares, como metanol e acetona. Essa redução da polaridade e da coesão da água aumenta sua interação com substâncias hidrofóbicas (Hunt and Attard, 2018). Adicionalmente, nessas condições, o produto iônico (K_w) da água se eleva significativamente (*e.g.*, cerca de 1000 vezes maior a 250 °C do que a 25 °C (Cheng et al., 2021)), favorecendo reações catalisadas por espécies H_3O^+ e OH^- (Hashmi et al., 2020). Nesse contexto, a adição controlada de água a solventes alcoólicos, como o etanol, tem sido associada ao aumento do rendimento de compostos fenólicos, evidenciando um efeito sinérgico entre os componentes do meio reacional (Patil et al., 2020a).

A eficiência da solvólise está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas do solvente, tais como polaridade, constante dielétrica, viscosidade, capacidade de gerar espécies reativas de hidrogênio e tamanho da cadeia alifática (Mukesh et al., 2024; Patil et al., 2020a). Solventes orgânicos de cadeia curta tendem a ser mais eficazes, pois promovem a rápida solubilização e remoção dos fragmentos reativos formados do meio reacional, reduzindo a probabilidade de reações secundárias de condensação por um efeito físico-químico de solvatação (Mukesh et al., 2024; Rana et al., 2021). Adicionalmente, a presença de espécies capazes de realizar interações do tipo ligação de hidrogênio auxilia na estabilização química desses fragmentos, atuando no bloqueio de intermediários reativos e limitando processos de repolimerização (Lawoko and Samec, 2023; Li and Wu, 2024).

Nesse contexto, sistemas binários de solventes têm se mostrado particularmente eficazes. Isso ocorre porque combinam solventes de polaridade intermediária, que favorecem a interação com os núcleos aromáticos e a clivagem das ligações éter. Em conjunto, solventes mais polares e próticos, geralmente contendo hidroxila, atuam na estabilização dos fragmentos formados, por meio de ligações de hidrogênio e da doação de espécies reativas de hidrogênio (Mukesh et al., 2024; Wu et al., 2019).

Apesar das vantagens associadas à solvólise, a viabilidade de sua aplicação em escala industrial está diretamente relacionada a aspectos econômicos, em especial aos custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX) do processo (Arts et al., 2021). Nesse sentido, em termos de viabilidade técnica e econômica, o aumento da eficiência tem como contrapartida uma maior severidade das condições, uma vez que condições mais severas tendem a aumentar a conversão da lignina, porém às custas de maior consumo energético, maior perda de solvente e maior complexidade na recuperação dos produtos (Daelemans et al., 2025; Kouris et al., 2020). Nesse contexto, a etapa de solvólise tem sido apontada como uma das mais críticas do processo, sendo o teor de lignina no meio reacional e a composição do solvente parâmetros determinantes tanto

para o rendimento em produtos de interesse quanto para o custo global do processo (Kouris et al., 2023).

Assim, a otimização das condições de solvólise torna-se essencial para alcançar um equilíbrio entre eficiência química e viabilidade econômica. No entanto, a complexidade inerente a esses sistemas, onde múltiplas variáveis (como temperatura, concentração de reagentes e composição do solvente) interagem simultaneamente, torna a abordagem univariada tradicional ineficiente e incapaz de detectar sinergismos entre variáveis ou de modelar curvaturas na resposta do processo (Box and Draper, 2007; Gemperline, 2006).

A essa complexidade experimental, soma-se a complexidade analítica. A despolimerização da lignina resulta em uma mistura complexa de derivados fenólicos, cuja avaliação por técnicas como cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) é dificultada pela sobreposição de sinais e pela diversidade de compostos formados (Schutyser et al., 2018). Nesse cenário, eleger a área de um único composto como variável resposta seria uma abordagem reducionista, incapaz de refletir o comportamento químico global do sistema. Torna-se mais apropriado, portanto, considerar o perfil cromatográfico completo de cada amostra, o que caracteriza um conjunto de dados tipicamente multivariado (Brereton, 2003; Francisco Teofilo, 2007; Hopke, 2003).

É nesse contexto que a quimiometria se destaca como uma abordagem sistemática e eficaz, estruturando-se em duas etapas principais. A primeira delas consistiu na análise exploratória dos dados, para a qual se empregou a decomposição em valores singulares (SVD) como técnica de compressão de dados, permitindo extrair informações relevantes do conjunto complexo de perfis cromatográficos e reduzir a dimensionalidade do problema sem perda significativa de informação (Brereton, 2003; Teofilo, 2007; Jolliffe, 1986).

A segunda etapa compreendeu o planejamento experimental multivariado. Diferentemente da abordagem univariada, o planejamento experimental (DOE) permite investigar simultaneamente os efeitos principais das variáveis e suas interações, de forma estatisticamente fundamentada e com número reduzido de ensaios (Gemperline, 2006). Quando o objetivo é construir modelos preditivos capazes de descrever curvaturas na superfície de resposta, os chamados planejamentos de segunda ordem são particularmente adequados (Box and Draper, 2007). Dentre eles, destaca-se a matriz de Doehlert, proposta por David H. Doehlert em 1970, que se baseia na distribuição uniforme dos pontos experimentais no espaço das variáveis (Teofilo, 2007).

A escolha do delineamento de Doehlert para este trabalho fundamenta-se em suas reconhecidas vantagens, a saber: *i)* elevada eficiência, definida pela razão entre o número de coeficientes do modelo e o número de experimentos necessários; *ii)* flexibilidade para atribuir diferentes números de níveis a cada variável, permitindo explorar com maior resolução os fatores considerados mais críticos; e *iii)* número reduzido de ensaios em comparação a outros planejamentos de segunda ordem, como o Composto Central ou o de Box-Behnken (Alavi-Borazjani et al., 2023; Teofilo, 2007)

No presente estudo, o delineamento Doehlert foi aplicado para investigar a influência simultânea de três variáveis independentes: concentração de LK (teor de sólidos inicial), proporção de água na mistura etanol-água e temperatura do sistema reacional. Essas variáveis foram selecionadas por serem consideradas determinantes para o comportamento químico da despolimerização (Abu-Omar et al., 2021; Goldmann et al., 2020; Sang et al., 2024). Assim, foi possível desenvolver um modelo matemático de segunda ordem que correlacionasse a eficiência da despolimerização da lignina com três fatores críticos, bem como identificar as condições ótimas de processo pela RSM (Gemperline, 2006).

4.2. Materiais e métodos

4.2.1. Reagentes e matéria-prima

A LK, proveniente do cozimento Kraft de *Eucalyptus spp.*, foi fornecida por uma fábrica nacional de celulose e papel, sendo extraída pelo processo LignoBoost. Os reagentes n-decano (99 %), ácido siríngico, ácido vanílico, acetovanilona, acetosiringona, vanilina, 4-hidroxibenzaldeído e cloreto de sódio foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os solventes acetato de etila e acetato de butila, grau P.A., também foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O álcool isopropílico P.A.-ACS e a acetona P.A.-ACS foram adquiridos da Cinética; o álcool etílico P.A.-ACS, da Dinâmica; e o álcool metílico e o dioxano-1,4 (99%), grau P.A.-ACS, foram adquiridos da Vetec.

4.2.2. Caracterização da lignina Kraft

Previamente às análises, determinou-se o teor absolutamente seco (A.S.%) da LK, em triplicata, por meio gravimétrico em estufa com circulação de ar a (105 ± 3) °C até massa constante, conforme a norma TAPPI T 264 cm-97 (Industry, 1997). Este valor foi utilizado para a correção da massa de lignina inserida nos ensaios reacionais e para a expressão dos resultados das análises elementar e calorimétrica em base seca.

A composição elementar da LK foi determinada por meio da análise elementar, mensurando-se os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). Para as análises, foram utilizados os equipamentos TruSpec CHN Micro e o módulo TruSpec S (LECO) de acordo com a norma EN 15104 (“Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen - Instrumental methods.,” 2011). O poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) foi determinado em bomba calorimétrica adiabática (modelo 6300, PARR), seguindo as diretrizes da norma ABNT NBR 8633/84 (ABNT, 1984).

4.2.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise dos espectros de infravermelho foi realizada em espectrômetro modelo Shimadzu IRSpirit-T com QATR-S. Os dados espectrais serão coletados realizando-se 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Para preparar a amostra para análise, a amostra foi previamente seca à 75 °C por 8 horas. Posteriormente, a amostra seca foi analisada por espectroscopia FTIR para obter as informações espectrais e identificar os grupos funcionais presentes na amostra.

4.2.4. Ensaios preliminares: Seleção de solventes

Realizaram-se ensaios preliminares com o objetivo de avaliar a influência do solvente na despolimerização da LK. Os solventes avaliados foram: metanol, etanol, isopropanol, acetona, acetato de etila, acetato de butila, 1,4-dioxano e água (Sameni et al., 2017; Sang et al., 2024; Wu et al., 2019).

Em cada ensaio, utilizou-se 1 g (base seca) de LK e 50 mL do respectivo solvente. As reações foram conduzidas em autoclaves de aço inoxidável com revestimento interno de politetrafluoretileno (PTFE), sob pressão autógena. O aquecimento foi realizado em forno rotativo a 250 °C, por um período de 4 h, com rotação constante de 150 rpm.

No final do experimento, os reatores foram resfriados bruscamente em banho de gelo até atingirem a temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada a abertura dos reatores em capela de exaustão, seguida de filtração a vácuo da mistura reacional. O sólido retido (lignina residual, LR) foi lavado com 10 mL do respectivo solvente utilizado na reação e seco em estufa a 75 °C até massa constante (aproximadamente 24 h), para posterior determinação da conversão gravimétrica.

A fase líquida foi coletada em frascos âmbar e mantida sob refrigeração a -18 °C. A seleção do solvente para a etapa de otimização foi baseada em critérios de desempenho químico, avaliados por meio da conversão gravimétrica, bem como da abundância e intensidade dos compostos despolimerizados, determinadas a partir da área cromatográfica total obtida por GC-MS. Adicionalmente, foram considerados critérios de viabilidade técnica e econômica, incluindo custo, toxicidade e potencial de recuperação.

4.2.5. Planejamento Experimental (Delineamento Doehlert)

Para a otimização das condições de despolimerização, utilizou-se um delineamento experimental Doehlert para três variáveis independentes: Carga de Lignina (X_1), Concentração de Água (X_2) e Temperatura (X_3). Os níveis das variáveis, tanto em valores codificados quanto decodificados (reais), estão apresentados na **Tabela 3**.

De modo geral, para J fatores, o número total de experimentos em um planejamento Doehlert pode ser estimado por relação $J^2 + J + p_c$, em que J representa o número de fatores estudados e p_c o número de repetições no ponto central. Considerando $J = 3$, o planejamento resultou em um total de 15 experimentos (12 ensaios distintos mais 3 repetições no ponto central).

Tabela 3. Níveis do delineamento Doehlert para a despolimerização da lignina

Variáveis	Níveis da variável 1						
%Lig. (m/v).	-1	-0,5	0	0,5	1		
	2	2,75	3,5	4,25	5		
Níveis da variável 2							
%H ₂ O (v/v)	-0,866	-0,577	-0,289	0	0,289	0,577	0,866
	0	8,342956	16,65704	25	33,34296	41,65704	50
Níveis da variável 3							
Temp. (°C).		-0,817	0	0,817			
		170	220	270			

4.2.6. Procedimento reacional e extração líquido-líquido

As reações foram conduzidas em reator de alta pressão, modelo YZRJ-250, utilizando como solvente o etanol e misturas etanol/água conforme o planejamento experimental. As alíquotas foram coletadas via sistema de amostragem acoplado ao reator, dotado de filtro metálico. Para garantir a integridade das amostras e a interrupção das reações secundárias, as alíquotas foram resfriadas imediatamente após a coleta. Em casos de saturação do sistema de filtragem interno, após 4 h, o reator foi resfriado em banho de gelo até temperatura ambiente para coleta manual e posterior filtração em membrana de PTFE 0,22 µm.

O conteúdo restante no reator foi submetido à filtração a vácuo utilizando papel de filtro quantitativo. A LR foi lavada com água para garantir a interrupção imediata de qualquer interação solvente-soluto e remoção de resíduos de solvente e, em seguida, seco em estufa a 75 °C, até massa constante. Adicionalmente, foi realizada a análise de FTIR da LR conforme descrito no **tópico 4.2.3**.

Para a obtenção do bio-óleo, realizou-se uma extração líquido-líquido (ELL) das alíquotas em acetato de etila (AcOEt). Previamente à extração, adicionou-se 100 µL de uma solução do padrão interno n-decano (25 mg/mL) a 5 mL de amostra. Nos experimentos contendo água, adicionou-se 5 mL de solução saturada de NaCl para promover o efeito *salting-out* e facilitar a separação de fases. A extração foi realizada em três etapas com 3 mL de AcOEt cada. A fase orgânica resultante foi transferida para balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com AcOEt, para posterior análise instrumental. Os experimentos em que o meio reacional foi apenas etanol, não foi necessário realizar a extração líquido-líquido, apenas sendo necessário colocar a mesma quantidade de padrão interno n-decano nas amostras. Sendo assim, foi adicionado 3,205 µL no balão de 25 mL contendo 5 mL de amostra em etanol e avolumado com AcOEt.

4.2.7. Condições analíticas (GC-MS)

A análise qualitativa e semiquantitativa dos compostos presentes no extrato orgânico foi realizada em um cromatógrafo a gás modelo GCMS-QP2020 (Shimadzu), equipado com coluna capilar ULTRA ALLOY 5 (30 m × 0,25 mm diâmetro interno × 0,25 µm de espessura de filme). As condições operacionais do GC foram:

- Gás de arraste: hélio (He), vazão de 1,6 mL min⁻¹ (velocidade linear de 45,6 cm s⁻¹);
- Modo de injeção: split razão 2, com volume de 1 µL;
- Programa de temperatura do forno: 40 °C por 2 minutos, seguido por aquecimento à taxa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C, mantido por 1 minuto, e posteriormente aumento à taxa de 5 °C min⁻¹ até 290 °C, permanecendo por 13 minutos.

O espectrômetro de massas operou em modo de ionização por impacto eletrônico (70 eV), com varredura completa no intervalo de 45-700 *m/z*.

Para verificar a adequação do método cromatográfico e assegurar a correta atribuição dos tempos de retenção, foi injetada uma mistura de padrões analíticos usualmente empregados na análise de produtos da despolimerização da LK, contendo os seguintes compostos: fenol, 2-metoxifenol, 4-hidroxibenzaldeído, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanon-1-ona, ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico, 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído, 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)etanon-1-ona e ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico, todos na concentração de 1 mg mL⁻¹.

Os tempos de retenção obtidos para os padrões foram utilizados como referência para auxiliar na identificação dos compostos correspondentes nas amostras. Não foram realizadas curvas de calibração, uma vez que o objetivo da análise não foi a quantificação absoluta dos compostos, mas sim a obtenção dos perfis cromatográficos para análises multivariadas (escores), visando a discriminação entre os diferentes solventes avaliados.

A identificação dos compostos nas amostras foi realizada por comparação dos espectros de massas com as bibliotecas NIST 17, adotando-se um limite mínimo de similaridade de 90 % para atribuição positiva. O espectro de massas dos compostos identificados encontra-se no **Apêndice B** (Pág. 128-141). Os demais compostos (similaridade < 90 %) foram designados como compostos não identificados (CNI).

4.2.8. Pré-processamento e Decomposição em Valores Singulares (SVD)

Os dados brutos obtidos por GC-MS foram exportados e processados no MATLAB [R2016a] e SVD com a extensão PLS Toolbox 862. Para mitigar variações instrumentais e

garantir a comparabilidade entre os ensaios, aplicou-se um protocolo de pré-processamento consistindo em:

- **Normalização:** Os sinais foram normalizados em função da massa inicial de lignina, utilizando um fator de escala de 10^6 , tratamento exemplificado na **Figura 11**.

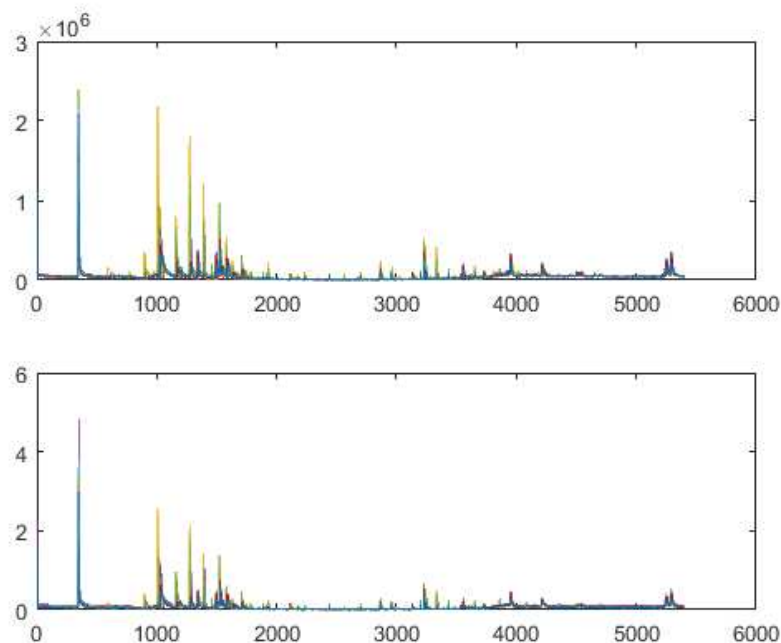


Figura 11. Cromatogramas sobrepostos antes e após a normalização pela massa inicial de LK. *O painel superior apresenta os dados brutos, enquanto o painel inferior mostra os cromatogramas normalizados, ajustados para uma mesma escala (10^6).*

Tratamento de Sinal: Aplicou-se a correção de linha de base (*baseline*) para eliminar a deriva instrumental, garantindo que as áreas dos picos correspondam exclusivamente à resposta dos analitos, sem interferência de flutuações térmicas ou eletrônicas do sistema. Em seguida, foi realizado a suavização de Savitzky-Golay (janela de 15 pontos e polinômio de 2^a ordem), visando aumentar a relação sinal-ruído sem comprometer a resolução dos picos.

Alinhamento: Devido a pequenas flutuações experimentais nos tempos de retenção, foi utilizado o algoritmo COW para o alinhamento dos sinais. Este método utiliza uma abordagem de deformação segmentada (segmento 5, slack 10) para sincronizar os picos cromatográficos com base em um perfil de referência, garantindo a comparabilidade estatística entre as amostras.

Adicionalmente foi realizado a exclusão de trechos correspondentes à linha de base nos quais não foram observados sinais cromatográficos, mantendo-se apenas as regiões contendo

informação analítica. Esse procedimento foi adotado para evitar a influência de variáveis sem significado químico nos modelos estatísticos.

Após o tratamento, os dados foram submetidos à SVD. Este método de redução de dimensionalidade permitiu converter o perfil cromatográfico complexo em escores, que resumem a variância química dos experimentos.

4.2.9. Planejamento Experimental (DOE) e Modelagem Matemática (MLR)

Utilizou-se um delineamento Doehlert para avaliar o efeito de três variáveis independentes: temperatura (3 níveis), concentração de água (7 níveis) e carga de lignina (5 níveis). Como variável resposta (Y), para a modelagem no software MODDE PRO 13.1, adotou-se o escore da primeira componente principal (PC1), uma vez que representou 82% da variância total dos dados.

A significância estatística dos efeitos principais e de suas interações foi verificada por meio da Análise de Variância (ANOVA), adotando-se um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$). A confiabilidade do modelo foi avaliada pelos coeficientes de determinação (R^2) e de preditividade (Q^2). A qualidade do ajuste foi confirmada pela análise de erro puro (via triplicatas do ponto central) e pela análise de resíduos, verificando-se a normalidade e a distribuição aleatória dos mesmos para garantir a ausência de erros sistemáticos.

4.2.10. Caracterização Complementar do Experimento Otimizado

Para o experimento que apresentou o melhor desempenho no planejamento experimental, foi realizado um acompanhamento temporal da reação por meio da análise dos cromatogramas obtidos a cada hora, até o tempo total de 4 h, com o objetivo de avaliar a evolução cinética do processo.

Alíquotas foram coletadas durante a reação e submetidas ao mesmo procedimento de extração e análise cromatográfica descrito anteriormente (**tópico 4.2.6. e 4.2.7.**), não havendo alterações nas condições experimentais previamente estabelecidas.

Adicionalmente, a evaporação do solvente presente na fração orgânica obtida foi conduzida em rotaevaporador a 40 °C, sob pressão reduzida. Com o sólido resultante foram executadas análises de poder calorífico e FTIR, descritas previamente no **tópico 4.2.3.**

4.3. Resultados e discussões

4.3.1. Seleção do solvente

A escolha do solvente é um fator determinante para o sucesso da solvólise da lignina, uma vez que ele atua em duas etapas consecutivas e interligadas: primeiro, promovendo a dissolução e a reorganização estrutural da macromolécula; segundo, atuando como meio reacional para sua despolimerização (Li et al., 2025; Sang et al., 2024). Nesse contexto, a seletividade da despolimerização refere-se à capacidade do sistema reacional (solvente e condições operacionais) de direcionar a clivagem das ligações da lignina preferencialmente para a formação de compostos de baixo peso molecular, *e.g.*, derivados aromáticos de interesse, em detrimento de reações paralelas indesejáveis, como a condensação ou repolimerização dos fragmentos gerados (Radhika et al., 2022).

Para avaliar a capacidade de um solvente em promover a etapa inicial de solubilização da lignina, aplicou-se o modelo dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP). Originalmente, o conceito de parâmetro de solubilidade foi introduzido por Hildebrand para sistemas apolares, baseando-se na energia necessária para vaporizar um líquido (energia coesiva total). Hansen estendeu esse conceito ao propor que a energia coesiva total é a soma de três contribuições intermoleculares independentes: forças de dispersão (δ_D), interações polares (δ_P) e ligações de hidrogênio (δ_H). Dessa forma, cada substância (solvente ou soluto) é representada por um ponto em um espaço tridimensional cujas coordenadas são (δ_D , δ_P , δ_H) (Hansen, 2000).

No caso de um soluto sólido, como a lignina, Hansen complementou o modelo definindo uma esfera de solubilidade no mesmo espaço tridimensional. Essa esfera possui centro nas coordenadas (δ_D , δ_P , δ_H) do soluto e um raio característico (R_0 , também chamado de raio de interação). Um solvente é considerado capaz de solubilizar (ou ter alta afinidade com) o soluto se o ponto que o representa estiver localizado dentro dessa esfera (de Paula et al., 2024; Hansen, 2000; Kouris et al., 2020). Para quantificar essa condição, calcula-se a distância (R_a) entre o solvente e o soluto no espaço de Hansen, conforme a Equação 01 (Hansen, 2000).

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2} \quad \text{(Equação 01)}$$

Em seguida, define-se a Diferença Relativa de Energia (RED), conforme Equação 02, que normaliza a distância R_a pelo raio da esfera de solubilidade do soluto (R_0):

$$RED = \frac{R_a}{R_0} (2) \quad \text{(Equação 02)}$$

A interpretação do valor de RED é direta:

- **RED < 1:** o solvente encontra-se dentro da esfera de solubilidade. Alta afinidade, prevendo-se boa solubilização (total ou parcial).
- **RED = 1 (ou ≈ 1):** solvente sobre a superfície da esfera. Condição limite, solubilidade incerta ou parcial.
- **RED > 1:** solvente fora da esfera. Baixa afinidade, solubilização improvável; quanto maior o RED, menor a interação.

Neste estudo, adotaram-se os parâmetros de Hansen para a lignina reportados por Björkman ($\delta_D = 21,9 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta_P = 14,1 \text{ MPa}^{1/2}$; $\delta_H = 16,9 \text{ MPa}^{1/2}$; $R_0 = 13,7$), bem como os valores de HSP e volume molar (V) para cada solvente avaliado, ambos obtidos da literatura (Hansen, 2000). Esses dados são apresentados na Tabela 4, juntamente com os valores de RED calculados para cada solvente em relação à lignina.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas, HSP em $\text{MPa}^{1/2}$, volume molar e RED dos solventes avaliados.

Solventes	Parâmetros				Volume molar ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
	δ_D	δ_P	δ_H	RED	
acetona	15,5	10,4	7,0	1,21	74,0
acetato de butila	15,8	3,7	6,3	1,40	132,5
acetato de etila	15,8	5,3	7,2	1,31	98,5
isopropanol	16,0	6,8	17,4	1,12	75,2
etanol	15,8	8,8	19,4	0,99	58,5
metanol	15,1	12,3	22,3	1,08	40,7
1,4-dioxano	19,0	1,8	7,4	1,20	85,7

* O raio de interação da lignina (R_0) adotado foi 13,7

Entre os solventes avaliados, o etanol apresentou o menor valor de RED (0,99), inferior à unidade e, portanto, indicativo de boa afinidade de solvatação. O metanol, que possui o segundo menor valor de RED (1,08), não resultou em maior conversão, condizente com o valor de RED acima da unidade. Apesar de tanto o metanol quanto o etanol apresentarem, por mol, capacidades similares de formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas da lignina, a organização espacial dessas interações é distinta. Embora o metanol possua menor volume molar ($V = 40,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), o que teoricamente favoreceria a penetração na matriz de lignina, a formação de uma rede mais rígida pode favorecer a agregação hidrofóbica dos anéis aromáticos da lignina, limitando o acesso aos sítios reativos (Hashmi et al., 2020). Em contrapartida, o etanol parece apresentar um balanço mais adequado entre interações de hidrogênio e forças dispersivas, o que lhe confere maior capacidade de penetração na matriz

polimérica e de exposição das ligações β -O-4 ao ataque solvolítico (Li et al., 2025; Sang et al., 2024)

Ainda dentro da série de solventes próticos, o isopropanol apresenta valor de RED (1,12) esse indicativo de desempenho inferior sugere que outros fatores se sobrepõem à afinidade termodinâmica. O volume molar do isopropanol ($75,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) é o mais elevado entre os álcoois testados, o que pode limitar sua capacidade de difusão na matriz de lignina e, conseqüentemente, a solvatação efetiva de intermediários específicos (Solomons et al., 2016; Wang and Rinaldi, 2012).

A literatura relata que solventes próticos, como etanol, metanol e isopropanol, podem ter capacidade de estabilizar intermediários reacionais levando ao aumento do desempenho na despolimerização da LK. Considerando o caráter polar prótico desses solventes e as condições reacionais empregadas, é plausível que a clivagem das ligações β -O-4 envolva etapas compatíveis com mecanismos de substituição nucleofílica unimolecular (S_N1). Nesse contexto, a formação de um carbocátion benzílico estabilizado constitui a etapa determinante da reação, sendo fortemente influenciada pela polaridade do meio e pela capacidade do solvente em estabilizar espécies carregadas por meio de interações de solvatação e de doação eletrônica (Solomons et al., 2016).

Em contraste com o mecanismo S_N1 predominante em solventes próticos, a despolimerização da lignina em condições térmicas também pode ocorrer por meio de rotas radicalares. Essas rotas envolvem a homólise de ligações e a formação de intermediários fenóxidos altamente reativos (Patil et al., 2020a). Tais intermediários podem seguir diferentes trajetórias reacionais, levando tanto à formação de compostos fenólicos de interesse quanto a reações paralelas indesejáveis, como condensação ou repolimerização entre fragmentos aromáticos (Argyropoulos et al., 2023; Wu et al., 2019). Esse tipo de mecanismo é particularmente relevante para solventes apróticos, como 1,4-dioxano, acetato de etila, acetona e acetato de butila, cujo desempenho na despolimerização foi analisado a partir da possível participação destes em processos radicalares.

O 1,4-dioxano apresentou valor de RED (1,2), que teoricamente sugeriria uma afinidade termodinâmica inferior à dos solventes próticos, como o etanol (RED = 0,99). Contudo, nas condições empregadas, observou-se a formação de compostos de baixo peso molecular com intensidades relativamente próximas ao etanol (**Figura 12**). Tal discrepância evidencia que a eficiência de um solvente na despolimerização da lignina não é estritamente ditada pelos HSPs, sendo necessário considerar também o mecanismo de reação predominante em cada meio.

No caso do 1,4-dioxano, sua elevada capacidade de despolimerização pode estar associada a dois fatores: *i*) seu caráter básico, que favorece a estabilização de intermediários ionizados; e *ii*) a possível formação de peróxidos durante a reação, que podem atuar como iniciadores de processos radicalares, promovendo a clivagem das ligações da lignina.

Os demais solventes apróticos avaliados (AcOEt, acetona e acetato de butila) apresentaram comportamento intermediário. Embora esses solventes não possuam caráter prótico e possam operar preferencialmente via mecanismos radicalares, seus desempenhos foram distintos. O AcOEt destacou-se pela elevada seletividade, promovendo a maior intensidade relativa de siringaldeído (C16) entre todos os meios avaliados (**Figura 12**). Esse comportamento sugere que o AcOEt atua predominantemente por solubilização preferencial das frações de lignina de menor peso molecular e menor grau de condensação, as porções terminais ou mais solúveis da macromolécula, promovendo a extração seletiva dessas unidades sem necessariamente promover a desconstrução extensiva da rede polimérica (de Paula et al., 2024; Li et al., 2025). Assim, embora o AcOEt seja altamente eficiente para a recuperação seletiva de monômeros específicos a partir das frações mais acessíveis da LK, sua capacidade de promover a despolimerização global do polímero é limitada quando comparada a solventes próticos como o etanol. Para acetona e acetato de butila, os perfis cromatográficos sugerem um comportamento menos pronunciado, situando-se entre a alta seletividade do AcOEt e a eficiência global dos álcoois.

Conforme observado na **Figura 12**, a identificação de compostos com similaridade superior a 90% permitiu traçar um perfil de compostos de baixo peso molecular. Os produtos majoritários identificados foram: **siringaldeído (C16)**, **siringol (C4)**, **metoxieugenol (C17)**, **ácido siríngico (C20)** e **acetosiringona (C19)**. O código de identificação, nomenclatura e estrutura das substâncias encontradas são fornecidos no **Apêndice B - Figura B1**.

Tendo em vista que os principais compostos identificados são fenóis metoxilados, aldeídos aromáticos, cetonas aromáticas e ácidos aromáticos, derivados das unidades estruturais da lignina, infere-se que sua formação esteja associada a processos de solvólise que promovem a clivagem de ligações éter interunidades, por possuírem menor BDE, acompanhados por reações secundárias como oxidação, desmetilação e rearranjos da cadeia lateral (Deroma et al., 2025; Hashmi et al., 2020; Ročnik et al., 2022).

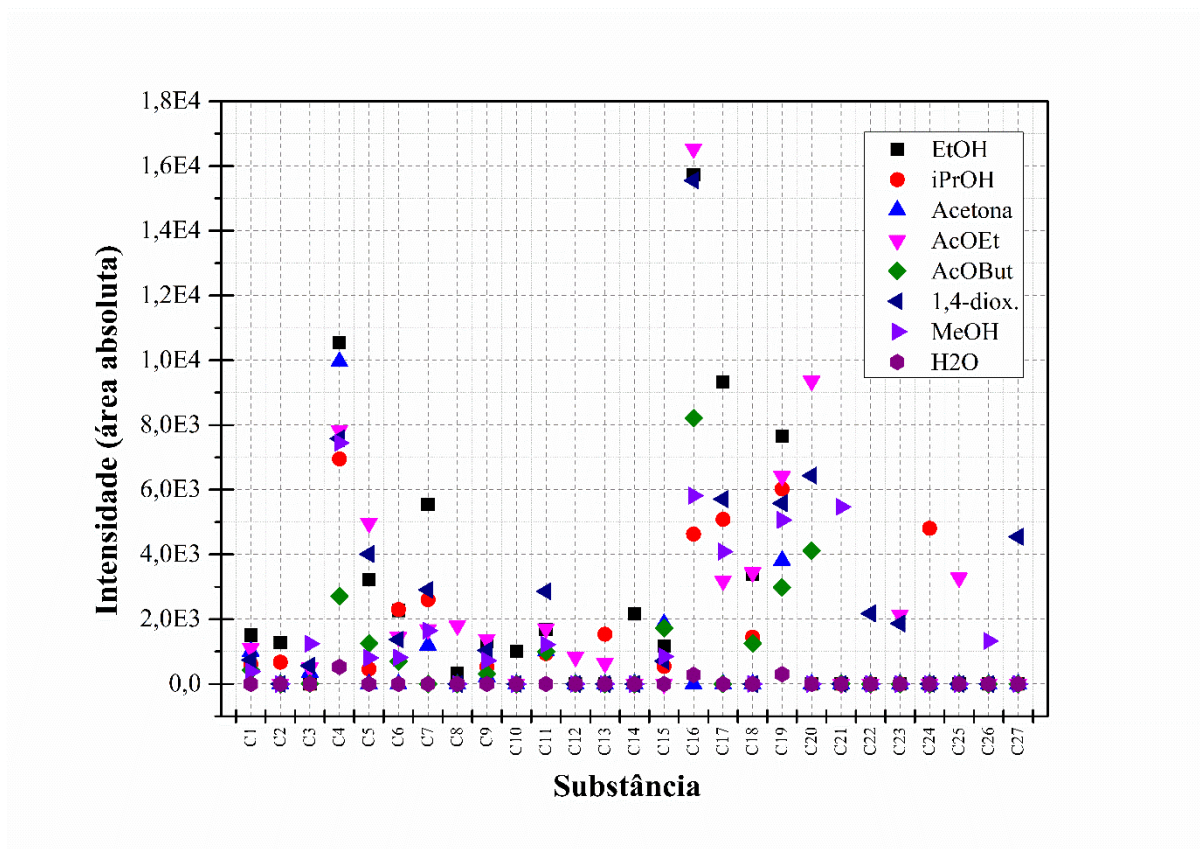
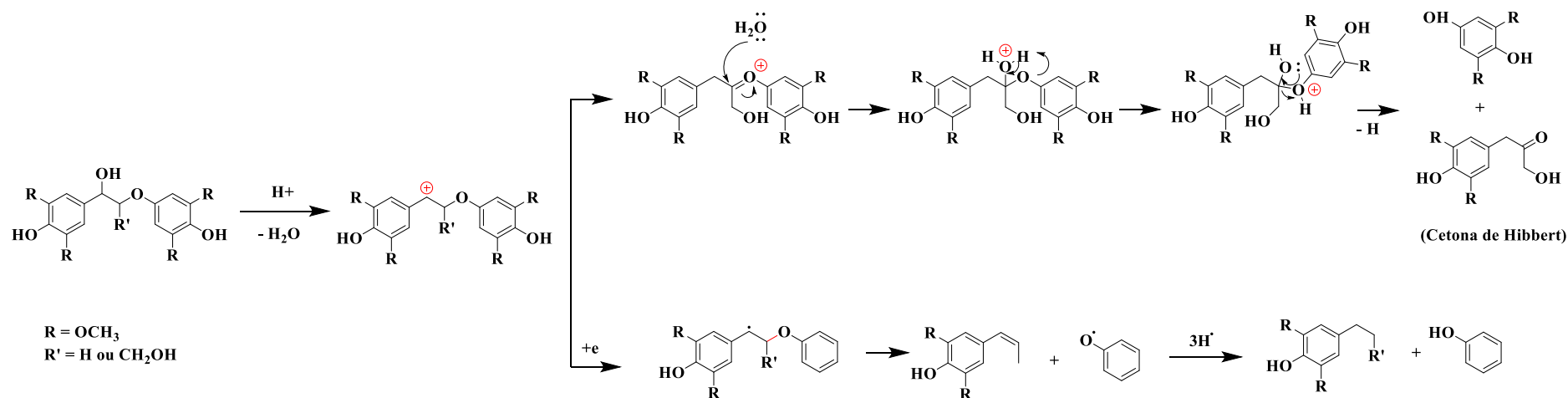


Figura 12. Perfil de formação dos compostos identificados (similaridade $\geq 90\%$) nos diferentes solventes. **Compostos:** C1) *guaiacol*; C2) *p-etilguaiacol*; C3) *p-vinilguaiacol*; C4) *siringol*; C5) *vanilina* C6) *4-metilsiringol*; C7) *eugenol*; C8) *p-propilguaiacol*; C9) *acetovanilona*; C10) *p-butilguaiacol*; C11) *4-vinilsiringol*; C12) *guaiacilacetona*; C13) *ácido vanílico*; C14) *vanilato de etila*; C15) *4-propenilsiringol*; C16) *siringaldeído*; C17) *metoxieugenol*; C18) *homosiringaldeído*; C19) *acetosiringona*; C20) *ácido siríngico*; C21) *siringato de metila*; C22) *siringilacetona*; C23) *derivado do estilbeno*; C24) *acetilsiringato de isopropila*; C25) *Tipo de polifenol/estilbenoide*; C26) *siringopropiofenona*; C27) *siringaresinol*. *Em vermelho estão destacadas as substâncias que apresentaram maior área absoluta em etanol.

Observa-se que os cinco principais compostos identificados são produtos da despolimerização de unidades (S) da lignina. Essas unidades são caracterizadas por um anel aromático com uma hidroxila fenólica na posição 1 e dois grupos metoxila nas posições 3 e 5. Tanto a hidroxila quanto os grupos metoxila são substituintes ativadores e orientadores *orto/para*, aumentando a densidade eletrônica do anel aromático e favorecendo a estabilização de intermediários reativos durante a solvólise (Clayden et al., 2012; Sang et al., 2024). No entanto, nas unidades (S), as posições *orto* em relação à hidroxila (posições 3 e 5) estão ocupadas pelos grupos metoxila, o que bloqueia esses sítios e dificulta reações de condensação

que normalmente ocorreriam nessas posições (de Paula et al., 2024). Como consequência, ligninas ricas em unidades (S) apresentam menor grau de condensação e maior proporção de ligações β -O-4, tornando-se mais suscetíveis a processos de despolimerização (Abu-Omar et al., 2021).

A clivagem das ligações β -O-4, predominantes em ligninas ricas em unidades (S), frequentemente envolve a geração de intermediários reativos do tipo quinona metídeo e carbocátions benzílicos. Esses intermediários podem sofrer diferentes transformações dependendo do ambiente reacional, incluindo hidrólise, rearranjos ou reações redox, originando compostos fenólicos com diferentes funcionalidades na cadeia lateral (Hashmi et al., 2020; Ročnik et al., 2022; Schutyser et al., 2018). Como consequência, fragmentos aromáticos liberados podem evoluir para fenóis simples, como o siringol, ou para compostos oxigenados mais elaborados, como aldeídos, cetonas e ácidos aromáticos, a depender do grau de oxidação do carbono α da cadeia propanoide, além de poderem sofrer repolimerização (Garbarino et al., 2025; Ročnik et al., 2022; Schutyser et al., 2018). As **Figuras 13 e 14** exemplificam a formação desses intermediários tanto em reações por mecanismos radicalares e iônicos, bem como a possível formação de alguns compostos identificados.



5

6 **Figura 14.** Elucidação de possíveis rotas para formação de derivados da lignina durante a despolimerização via solvólise. Representação de quebras
 7 heterotólicas e homolíticas da β -O-4 com formação de intermediários benzílicos e exemplificação de possíveis produtos (Agarwal et al., 2020;
 8 Mukesh et al., 2024; Zhang et al., 2023)

Foi observada uma diferença de seletividade entre os solventes alcoólicos: enquanto metanol e isopropanol apresentaram maior tendência à formação de siringol, o etanol mostrou maior afinidade para produção de siringaldeído. No entanto, a complexidade do meio reacional e a coexistência de diferentes mecanismos (*e.g.*, S_N1, substituição nucleofílica a carbonila e radicalar) dificultam a atribuição inequívoca desses efeitos à seletividade observada, sendo necessários estudos complementares para uma compreensão mais aprofundada.

O etanol ganha relevância não apenas pelo seu desempenho químico, evidenciado pela formação de compostos de interesse, mas também por seu potencial de integração em biorrefinarias lignocelulósicas. Nesse contexto, pode ser produzido e recuperado na própria biorrefinaria (Patil et al., 2020a; Raikwar et al., 2023).

A presença de água nos sistemas de solvólise desempenha um papel importante na modulação da solubilidade da lignina e na estabilidade dos intermediários formados durante a reação (Goldmann et al., 2020). Misturas água-solvente orgânico são amplamente utilizadas por apresentarem parâmetros de solubilidade mais próximos aos da lignina, favorecendo sua dissolução parcial e aumentando a acessibilidade das ligações suscetíveis à clivagem (Ročnik et al., 2022; Sang et al., 2024). Além disso, a água pode participar diretamente nas reações, atuando como nucleófilo em mecanismos S_N1 e contribuindo para a estabilização de carbocátions benzílicos por meio de interações de solvatação, comportamento análogo ao observado para solventes próticos (Hashmi et al., 2020; Zhou et al., 2022).

É importante destacar que, quando avaliada isoladamente em condições experimentais análogas, na ausência de solvente orgânico, a água pura não promoveu a formação de produtos identificáveis por cromatografia. Embora a literatura reporte a despolimerização da LK e a obtenção de compostos fenólicos em meio aquoso (Abdelaziz and Hultberg, 2020; Mattsson et al., 2016; Mushtaq et al., 2021; Ranaware et al., 2019), esse contraste pode estar relacionado às condições experimentais empregadas neste estudo, especialmente à ausência de catalisadores. Portanto, o planejamento experimental foi delineado para avaliar a sinergia da água como co-solvente em mistura com etanol, em condições não catalíticas, conforme ilustrado na **Figura 15**.

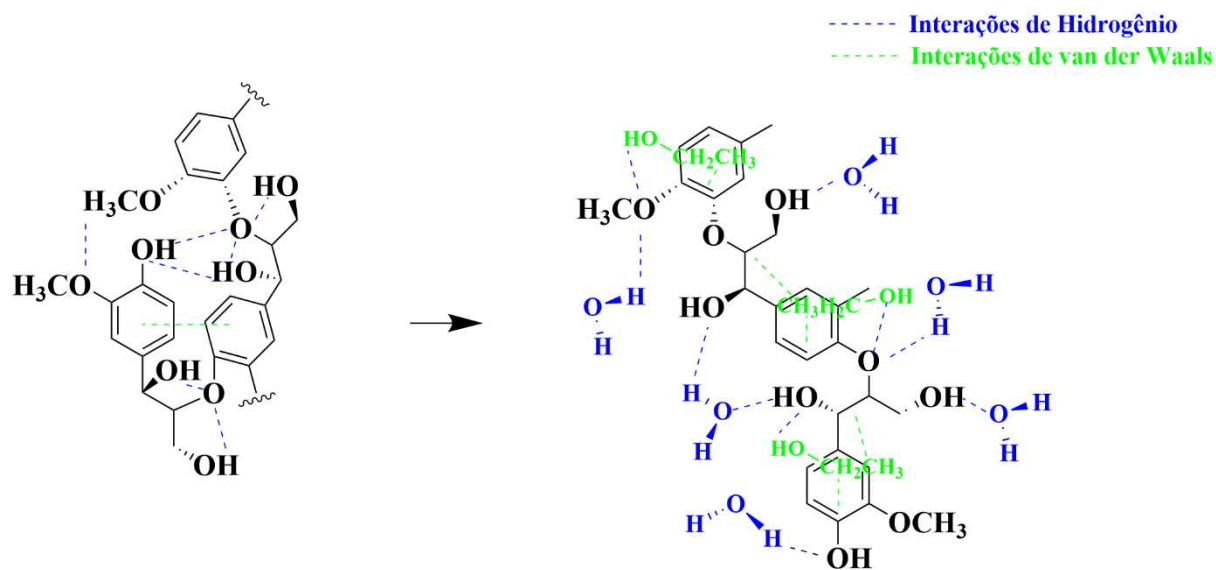


Figura 15. Representação das interações moleculares da lignina antes e após solvatação (Patil et al., 2020a)

No contexto de uma indústria de celulose, a utilização de etanol como meio reacional para a valorização da LK pode ser associada ao conceito de biorrefinarias integradas (Hashmi et al., 2020; Ralph et al., 2004). Nesse cenário, a produção do solvente poderia ser integrada ao próprio setor industrial a partir de líquidos ricos em açúcares gerados ao longo do processamento da madeira, como o licor de pré-hidrólise, bem como efluentes do preparo e lavagem de cavacos contendo frações solúveis de hemiceluloses (Kang et al., 2012; Saeed et al., 2012). Essas rotas permitem a obtenção de etanol sem competir diretamente com a produção industrial de etanol combustível ou com a geração de energia térmica nas caldeiras de biomassa. Adicionalmente, o emprego de misturas alcoólicas diluídas em água, como as utilizadas neste estudo, favorece o uso direto da LK úmida, dispensando etapas de secagem e contribuindo para diminuição de custos.

Assim, considerando o conjunto dos resultados experimentais e os critérios de sustentabilidade, o etanol se destaca como o solvente mais promissor para a solvólise da LK de *Eucalyptus spp.*, combinando bom desempenho na despolimerização, formação de compostos aromáticos de baixo peso molecular, viabilidade econômica e alinhamento com os princípios de uma biorrefinaria integrada.

4.3.2. Planejamento experimental e definição do espaço experimental

A matriz experimental foi construída de modo a permitir o ajuste de um modelo polinomial de segunda ordem, adequado para descrever efeitos lineares, quadráticos e de

interação entre as variáveis independentes. A matriz experimental construída a partir do delineamento Doehlert, bem como os valores dos escores obtidos para a primeira componente principal (PC1), estão apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Matriz experimental do delineamento Doehlert e escores da primeira componente principal (PC1).

Exp.	Teor Lignina (%)	Teor de água (%)	Temperatura (°C)	PC1 Escore (10^{12})
PE01	5,0	25	220	2,93
PE02	4,25	50	220	3,40
PE03	4,25	33,3	270	8,18
PE04	2,0	25	220	2,53
PE05	2,75	0	220	3,74
PE06	2,75	16,7	170	2,54
PE07	4,25	0	220	3,31
PE08	4,25	16,7	170	2,74
PE09	2,75	50	220	2,77
PE10	3,5	41,7	170	2,39
PE11	2,75	33,3	270	6,44
PE12	3,5	8,3	270	7,29
PE13	3,5	25	220	3,70
PE14	3,5	25	220	3,93
PE15	3,5	25	220	3,02

As variáveis independentes correspondem ao teor de lignina (%), teor de água (%) e temperatura (°C), enquanto a variável resposta é representada pelo escore da PC1 extraída a partir da análise dos cromatogramas GC-MS, as quais serão discutidas adiante.

4.3.3. Aplicação da SVD aos cromatogramas

Para contornar a elevada dimensionalidade dos dados cromatográficos (15×5400), aplicou-se a SVD, permitindo a projeção da informação original em um espaço de menor dimensão (15×1), sem perda significativa do conteúdo informacional relevante. Essa abordagem possibilitou condensar a variabilidade global do sistema em variáveis latentes ortogonais, facilitando tanto a interpretação dos dados quanto sua utilização posterior em modelagem estatística.

Conforme apresentado na **Figura 16**, que mostra o gráfico tridimensional dos escores das duas componentes principais para os 15 ensaios experimentais, PC1 explicou 83,06 % da variância total dos dados, enquanto a segunda componente principal (PC2) foi responsável por 12,93 %, totalizando aproximadamente 96 % da variabilidade capturada nas duas primeiras componentes. Esses resultados indicam que a maior parte da informação contida nos

cromatogramas foi adequadamente representada em um espaço de baixa dimensionalidade, evidenciando a eficiência da SVD na redução da complexidade do sistema.

A distribuição dos escores observada na **Figura 16** evidencia uma cobertura homogênea do espaço experimental, refletindo a adequada variação dos níveis das variáveis estudadas. Embora a PC1 concentre a maior fração da variabilidade global, a contribuição da PC2 indica que o planejamento foi capaz de explorar diferentes regiões do domínio experimental, evitando redundância entre os ensaios.

Com o objetivo de facilitar a visualização e a interpretação da distribuição dos escores, são apresentadas no **Apêndice B** (Figuras **B2** e **B3**) representações complementares do gráfico tridimensional, incluindo a vista superior e uma visualização com o eixo Z centralizado, permitindo melhor compreensão da dispersão dos ensaios no espaço definido pelas componentes principais.

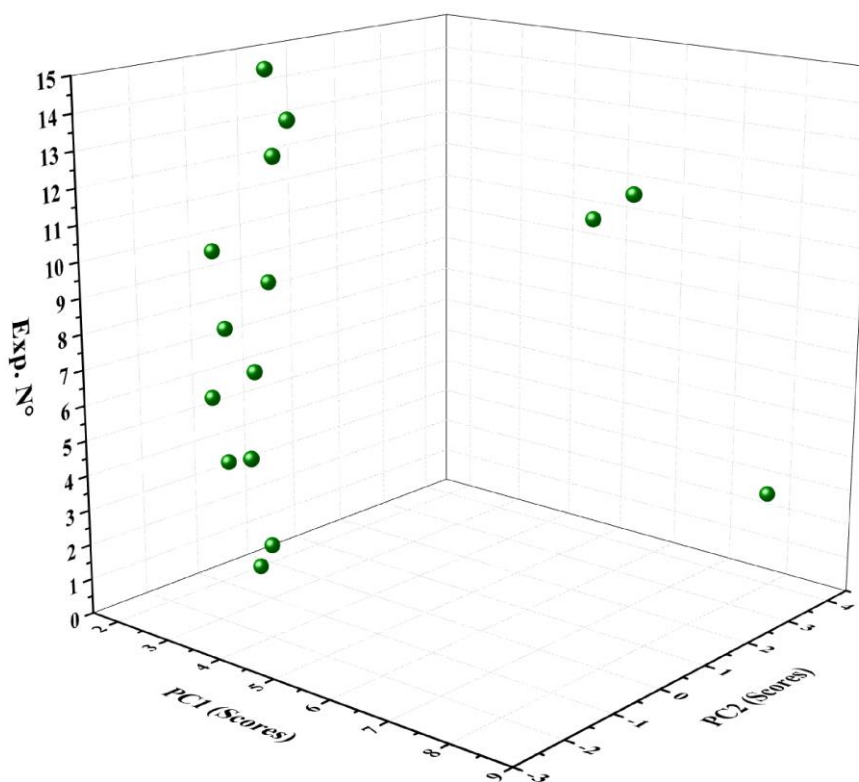


Figura 16. Distribuição dos ensaios experimentais no espaço tridimensional das duas primeiras componentes principais (PC1 × PC2 × número do experimento).

Destaca-se que o experimento PE03 apresentou os maiores valores de escores tanto em PC1 quanto em PC2, indicando que essa condição experimental está associada a uma resposta

global mais elevada e a uma maior variação no espaço definido pelas componentes principais em relação aos demais ensaios. Essa posição diferenciada no gráfico de escores sugere que o experimento PE03 ocupa uma região limite do domínio experimental estudado, refletindo a adequada exploração dos níveis das variáveis no planejamento experimental adotado.

Uma vez que a PC1 sintetiza as principais alterações globais observadas nos cromatogramas, esta foi selecionada como variável resposta (y) para a modelagem matemática subsequente. A fim de compreender quais regiões dos cromatogramas contribuem de forma mais significativa para as componentes principais, foi realizada a análise dos *loadings* associados à PC1 e à PC2, o gráfico é apresentado na **Figura 17**.

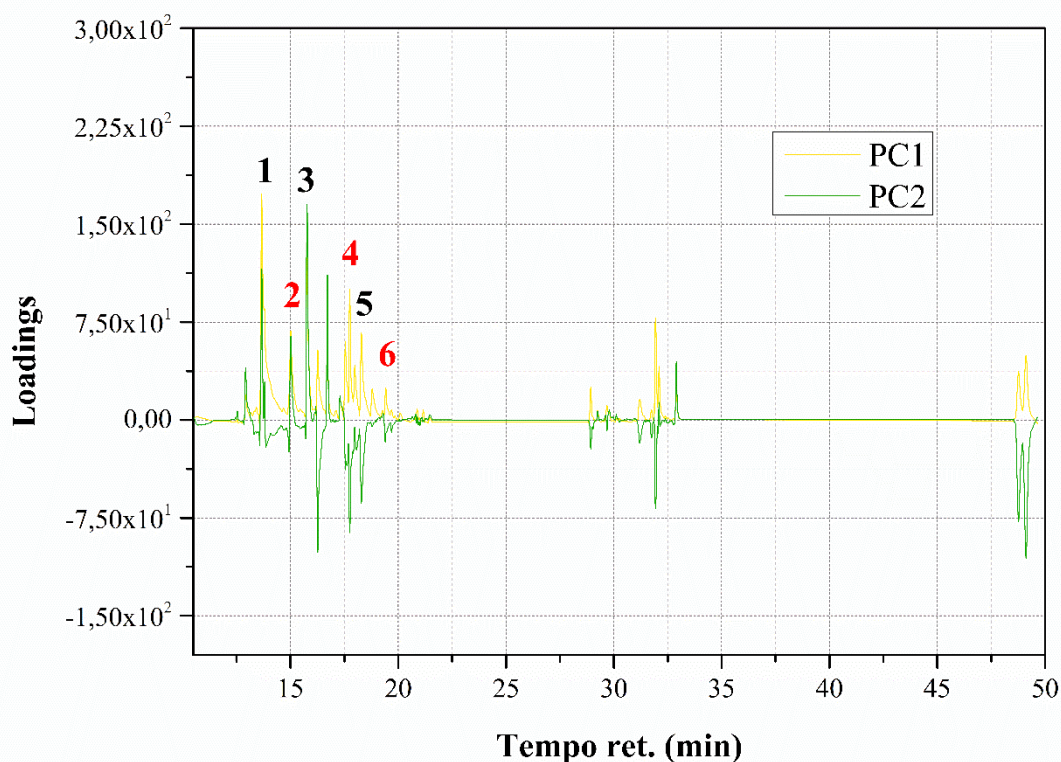


Figura 17. Gráfico de *loadings* associado às duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2). O gráfico de *loadings* indica as regiões dos cromatogramas que mais contribuem para a variabilidade capturada pela PCA. Alguns picos cromatográficos foram destacados e identificados com base em padrões analíticos (vermelho) ou por estarem presentes em todos os ensaios experimentais (preto), com o objetivo de auxiliar a interpretação das componentes principais. **Legenda:** (1) siringol; (2) acetovanilona; (3) p-vinilsiringol; (4) siringaldeído; (5) p-propenilsiringol; (6) acetosiringona.

Ressalta-se que a indicação dos compostos no gráfico de *loadings* tem caráter ilustrativo, visando apenas auxiliar na interpretação das regiões cromatográficas associadas às componentes principais. Essa análise fornece a base para a discussão detalhada dos perfis cromatográficos e dos compostos formados, apresentada nas seções subsequentes.

A análise dos *loadings* indica que as regiões cromatográficas associadas à PC1 e à PC2 apresentam padrões distintos de contribuição, refletindo a independência entre as fontes de variabilidade capturadas por essas componentes, conforme esperado para componentes principais ortogonais.

Embora a PC1 e a PC2 concentrem a maior parte da variância, os *loadings* das componentes PC3 e PC4 também foram analisados com o objetivo de auxiliar na identificação de regiões cromatográficas associadas a variações locais e sinais de menor intensidade (**Apêndice B, Figura B4**). Observa-se que alguns picos cromatográficos apresentam baixos valores de *loadings* em PC1 e PC2, indicando que esses sinais não estão associados às principais fontes de variabilidade global do sistema, mas sim a variações locais ou de menor intensidade, capturadas por componentes de ordem superior.

4.3.4. Modelagem multivariada por MLR associada à RSM

A integração entre MLR e RSM permitiu a modelagem das respostas multivariadas (escores da PC1) em função das variáveis do planejamento experimental.

De forma geral, o comportamento da variável resposta em função das variáveis experimentais pode ser descrito pela **Equação 03**:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^J \beta_i X_i + \sum_{j=1}^J \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{f < j} \sum_j \beta_{fj} X_f X_j + e \quad \text{(Equação 03)}$$

Em que, J corresponde, ao número de variáveis X , logo, à concentração de lignina, à proporção de água no meio reacional e à temperatura. O termo β_0 representa a constante do modelo, ou seja, valor populacional da média de todas as respostas obtidas, enquanto β_i , β_{jj} e β_{ij} são os coeficientes associados aos efeitos lineares, quadráticos e de interação das variáveis e (e) é o erro aleatório associado ao modelo (Teofilo, 2007). A adequação e a significância estatística do modelo e dos coeficientes foram avaliadas por meio de análise de variância (ANOVA).

O modelo ajustado para o escore de PC1 apresentou regressão estatisticamente significativa ($p < 0,001$) e ausência de falta de ajuste ($p = 0,616$), indicando que o modelo de segunda ordem descreve adequadamente a variação das respostas dentro do domínio experimental estudado. Além disso, os valores elevados de R^2 (0,980), R^2 ajustado (0,944) e Q^2

(0,809) confirmam a robustez e a alta capacidade preditiva do modelo. Os dados detalhados da ANOVA estão dispostos na **Tabela B2** do **Apêndice B**.

A confiabilidade do ajuste foi visualmente avaliada através do gráfico de valores observados versus preditos (**Figura 18**). A forte aderência dos pontos à linha diagonal demonstra que o modelo descreve com precisão a relação entre as variáveis de processo e o escore de PC1, sem a presença de desvios sistemáticos.

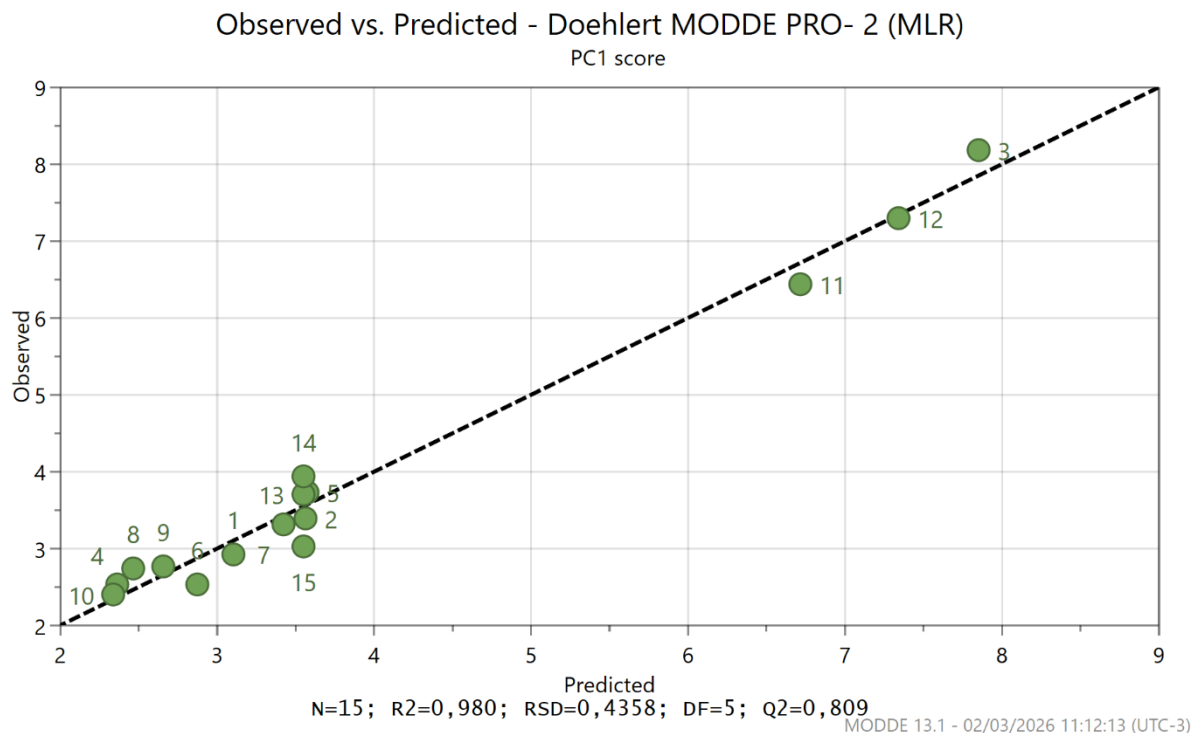


Figura 18. Validação do modelo por comparação entre valores observados e preditos.

A análise dos coeficientes do modelo evidencia a temperatura como o principal fator associado à variação dos escores de PC1, sendo a única variável cujos termos linear e quadrático apresentaram significância estatística (**Figura 19**). Esse resultado indica que a resposta do sistema é fortemente dependente do regime térmico aplicado. Mais detalhes sobre a análise estatística do modelo ajustado para o escore PC1 são apresentados no **Apêndice B, Tabela B3**.

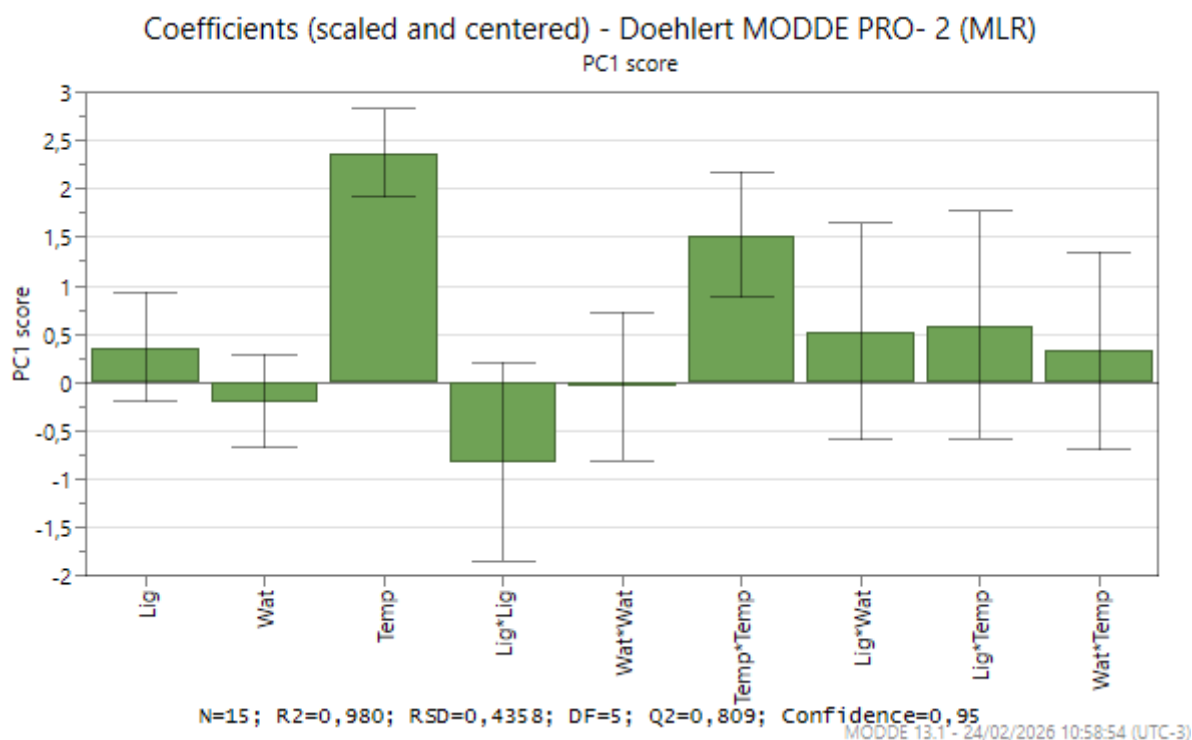


Figura 19. Gráfico de coeficientes dos efeitos das variáveis e interações sobre a PC1, obtido a partir do planejamento Doehlert. As barras representam os coeficientes escalados e centrados; as linhas verticais indicam os intervalos de confiança (95%). Variáveis cujos intervalos cruzam o zero não são estatisticamente significativas para o modelo. $N = 15$, $R^2 = 0,980$, $Q^2 = 0,809$.

O termo linear da temperatura apresentou coeficiente positivo do modelo ($2,37$; $p = 4,23 \times 10^{-5}$), confirmando que o aumento da temperatura promove uma elevação significativa dos escores da PC1, os quais estão associados a maiores intensidades cromatográficas globais e maior contribuição de compostos detectáveis no perfil cromatográfico.

Adicionalmente, o termo quadrático também positivo da temperatura ($Temp. \times Temp.$; coef. = $1,53$; $p = 0,0018$) indica a presença de um efeito não linear, no qual incrementos térmicos nas faixas superiores do domínio experimental resultam em aumentos progressivamente mais acentuados nos escores.

Esse comportamento pode ser explicado pelo papel central da temperatura nos processos de despolimerização da lignina. Resultados semelhantes foram observados por Goldman et al. (2020), que avaliaram a solvólise da LK em temperaturas entre 200 e 300 °C e verificaram, por análise de GPC, um deslocamento progressivo da distribuição de massas molares para valores menores com o aumento da temperatura, evidenciando maior extensão de despolimerização (Goldman et al., 2020).

No entanto, embora temperaturas mais elevadas favoreçam a formação de fragmentos de lignina e aumentem a intensidade de compostos detectáveis, condições excessivamente severas podem promover reações secundárias de recondensação, resultando na formação de estruturas mais condensadas e resíduos carbonáceos (Patil et al., 2020a). Esse material sólido é formado principalmente pela repolimerização de espécies reativas, como monômeros e dímeros fenólicos, por meio de reações de entrecruzamento que originam novas ligações C-C entre fragmentos aromáticos (Ročnik et al., 2022).

Esse comportamento não linear, caracterizado por um aumento progressivamente mais acentuado nos escores da PC1 nas faixas superiores de temperatura, está em consonância com os achados de Rana *et al.* (Rana et al., 2021), que investigaram a despolimerização da lignina precipitada do licor preto de pinus. Em seu planejamento experimental, os autores observaram que o rendimento da fração orgânica com monômeros fenólicos aumentou com a elevação da temperatura até um ponto ótimo em torno de 330 °C, a partir do qual sofreu redução, acompanhada pelo aumento da formação de char. Segundo os autores, esse comportamento reflete a competição entre as reações de despolimerização, favorecidas em temperaturas moderadas, e as reações de repolimerização das espécies reativas intermediárias, predominantes em condições mais severas.

Em direção semelhante, Wu *et al.* (Wu et al., 2025) investigaram a solvólise direta do licor preto em meio alcalino e observaram que o maior rendimento de bio-óleo foi obtido a 280 °C, enquanto o aumento subsequente para 300 °C resultou em decréscimo do rendimento. Esse efeito foi atribuído à intensificação das reações de condensação por radicais livres, que competem com as reações de despolimerização em temperaturas mais elevadas, limitando a formação de produtos solúveis.

Em contraste, os efeitos lineares da carga de lignina e do teor de água não apresentaram significância estatística ($p > 0,05$), sugerindo que, dentro da janela experimental avaliada, esses fatores não controlam diretamente a magnitude global da resposta quando comparados à temperatura. Contudo, o termo quadrático da carga de lignina ($Lig. \times Lig.$) apresentou significância ao nível de 10 % ($p < 0,10$), sugerindo um comportamento curvilíneo da resposta em função da concentração de substrato. O coeficiente quadrático negativo associado à carga de lignina indica um comportamento do tipo máximo, no qual o aumento da concentração de substrato favorece a formação de compostos de baixo peso molecular até um limite ótimo, a partir do qual ocorre uma sutil redução da resposta, esse comportamento é evidenciado no gráfico de predição (**Figura 20**).

Estudos mostram que maiores razões lignina/solvente pode levar simultaneamente ao aumento da massa molar média dos produtos e à formação de maior quantidade de resíduo sólido, indicando a ocorrência de reações de repolimerização entre fragmentos de lignina (Huang et al., 2014). Além disso, razões solvente/lignina muito baixas podem deslocar o sistema para condições mais próximas de pirólise, favorecendo reações secundárias e reduzindo a formação de monômeros desejáveis (Patil et al., 2020a).

Nesse contexto, Kouris *et al.* (Kouris et al., 2023) investigaram o efeito da carga de lignina na despolimerização e observaram que o aumento da concentração de lignina no meio reacional resultou em um efeito negativo significativo sobre o grau de despolimerização, atribuído à menor solubilidade da lignina no solvente. Esse efeito foi particularmente acentuado a 250 °C, onde cargas mais elevadas de lignina enfatizaram as reações de condensação dominantes, produzindo quantidades significativas de carvão.

Esses achados reforçam que a solubilidade da LK no meio reacional é um fator importante para o sucesso da despolimerização, uma vez que a baixa solubilidade limita o contato entre as moléculas de lignina e o solvente, reduzindo a eficiência das reações de clivagem e favorecendo a repolimerização entre fragmentos parcialmente despolimerizados.

Contudo, no presente trabalho o fator carga de lignina não apresentou efeito estatisticamente significativo sobre os escores da PC1 dentro do domínio experimental avaliado. Uma possível explicação para essa discrepância em relação aos achados da literatura reside na faixa de variação investigada. Enquanto os estudos citados exploraram variações amplas na razão lignina/solvente, frequentemente abrangendo desde condições diluídas até sistemas com alta concentração de substrato, o planejamento experimental empregado neste estudo restringiu a carga de lignina a uma faixa relativamente estreita, entre 2 e 5% (m/v). Essa variação limitada pode não ter sido suficiente para induzir mudanças significativas na solubilidade da lignina no meio reacional, tampouco para deslocar o equilíbrio entre despolimerização e repolimerização de forma detectável pelo modelo multivariado.

Dessa forma, embora a carga de lignina seja reconhecidamente um parâmetro relevante para o processo, sua influência não se manifestou nas condições específicas avaliadas, sugerindo que, dentro dessa faixa de concentração, o sistema se mantém em uma região onde os efeitos da temperatura predominam sobre os efeitos de solubilidade.

A análise do gráfico de predição (**Figura 20**) para o teor de água corrobora a falta de significância estatística dessa variável dentro da faixa estudada (0-50 % v/v). Este resultado pode ser compreendido pelo possível efeito sinérgico das misturas de etanol-água na

despolimerização da lignina, cujo ponto ótimo é frequentemente reportado em torno de 50 % v/v (Cheng et al., 2012; Huang et al., 2014; Lee et al., 2016; Rana et al., 2021). Neste sistema, o etanol possivelmente atua como estabilizador dos fragmentos reativos da lignina, prevenindo reações de repolimerização e a formação de resíduo sólido. Já a água pode atuar como promotora das reações de hidrólise, favorecendo a clivagem das ligações éter da macromolécula (Lee et al., 2016).

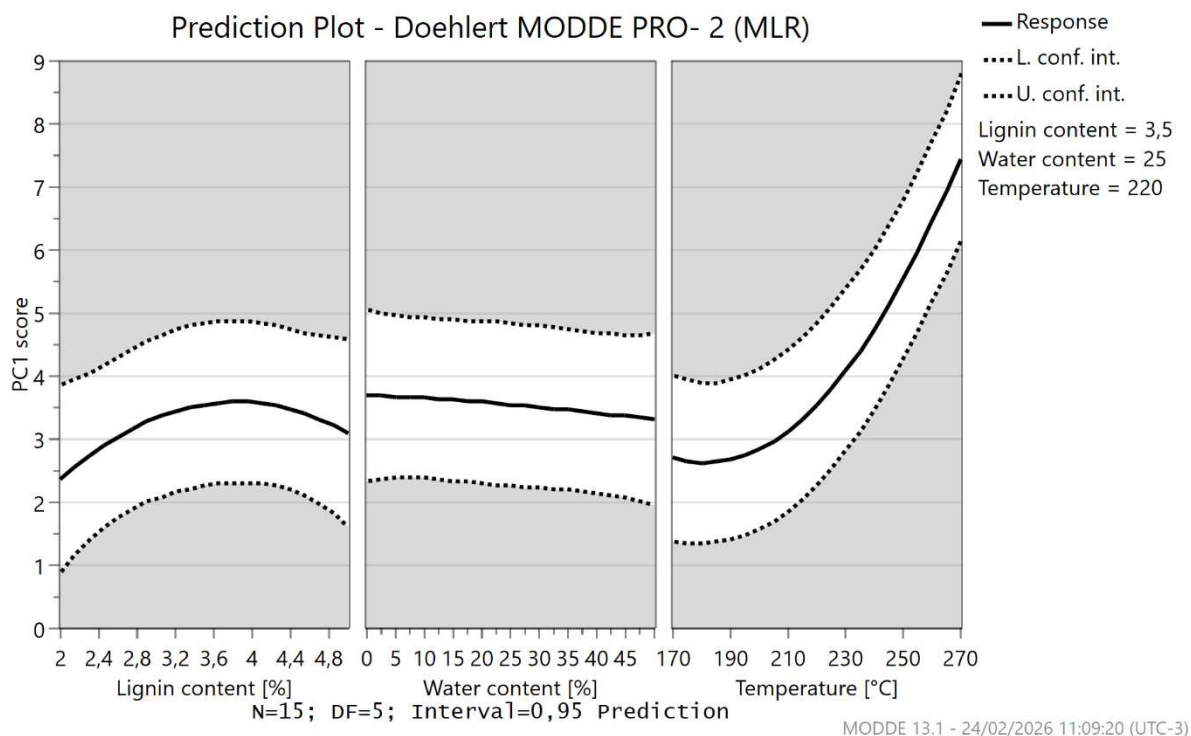


Figura 20. Condições experimentais (teor de lignina, teor de água e temperatura) e respectivos escores da PC1 obtidos a partir do modelo para os pontos centrais e adjacências

Dessa forma, a ausência de significância estatística para a variável água sugere que, no intervalo de 0 a 50 %, os benefícios de cada mecanismo se equivalem. Nas misturas com menor teor de água, a capacidade do etanol de solubilizar e estabilizar os fragmentos pode estar compensando a menor taxa de hidrólise. À medida que a proporção de água aumenta em direção ao ponto ótimo de 50 % (Rana et al., 2021), o efeito hidrolítico se torna mais pronunciado, enquanto o etanol, ainda presente em quantidade significativa, continua a exercer seu papel estabilizador. Este balanço entre os dois mecanismos mantém a eficiência global do processo em um patamar estatisticamente semelhante em toda a faixa investigada.

Corroborando essa interpretação de um equilíbrio entre diferentes mecanismos reacionais, Hashmi *et al.* (Hashmi et al., 2020) demonstraram que o aumento da proporção de

água afeta a seletividade da reação, favorecendo a formação de compostos como siringol e guaiacol em detrimento de outros, como vanilina e siringaldeído. Esse resultado indica que, embora o teor de água não tenha exercido influência significativa sobre os escores de PC1, sua presença desempenha papel relevante na estabilização de intermediários específicos, modulando a distribuição dos produtos obtidos.

No planejamento experimental, o principal composto formado foi o siringol (C4), em contraste com a etapa de triagem dos solventes, na qual o siringaldeído (C16) apresentou maior intensidade. Adicionalmente, a maior intensidade desse composto no planejamento experimental foi observada no experimento PE05, conduzido na ausência de água (0% v/v), conforme apresentado na **Figura 21**. Os resultados indicam que a presença de água pode alterar a seletividade da reação, favorecendo rotas reacionais que favorecem a formação de compostos fenólicos, como o siringol (C4).

A distribuição das áreas absolutas dos compostos detectados revela uma hierarquia de formação liderada por **siringol (C4) > *p*-metilsiringol (C6) > *p*-propilguaiacol (C8) > *p*-propenilsiringol (C15) > *p*-etilguaiacol (C2)**. O C4 foi a substância com maior intensidade para todos os experimentos avaliados. O predomínio de C4 e seus derivados está de acordo com estudos de solvólise que identificaram monômeros e derivados do tipo siringol como produtos principais em matéria prima oriunda de folhosas (Kouris et al., 2020). A presença significativa de compostos alquilados como C2, C6, C8 e C15 evidencia a ocorrência de reações de alquilação durante o processo. Estudos anteriores demonstram que monômeros fenólicos são altamente propensos à formação de produtos C-alquilados na presença de álcoois (Rana et al., 2021), e que o etanol atua como agente alquilante e doador de hidrogênio (Løhre et al., 2016).

Notavelmente, a maior abundância de *p*-propilguaiacol (C8) em comparação ao *p*-etilguaiacol (C2) está em consonância com os resultados prévios de estudos de despolimerização solvolítica da LK de coníferas em água/etanol e ácido fórmico. No qual foi observado também concentrações superiores de *p*-propilguaiacol (2,86 %) frente ao *p*-etilguaiacol (2,38 %) (Rana et al., 2021). Esta tendência pode estar relacionada à hidrogenação de cadeias propenila (Jacobs et al., 2023).

A detecção de *p*-propenilsiringol (C15) como um dos produtos majoritários é consistente com relatos da literatura que também o identificam entre os principais derivados monoméricos dos processos de solvólise da lignina (Sang et al., 2024).

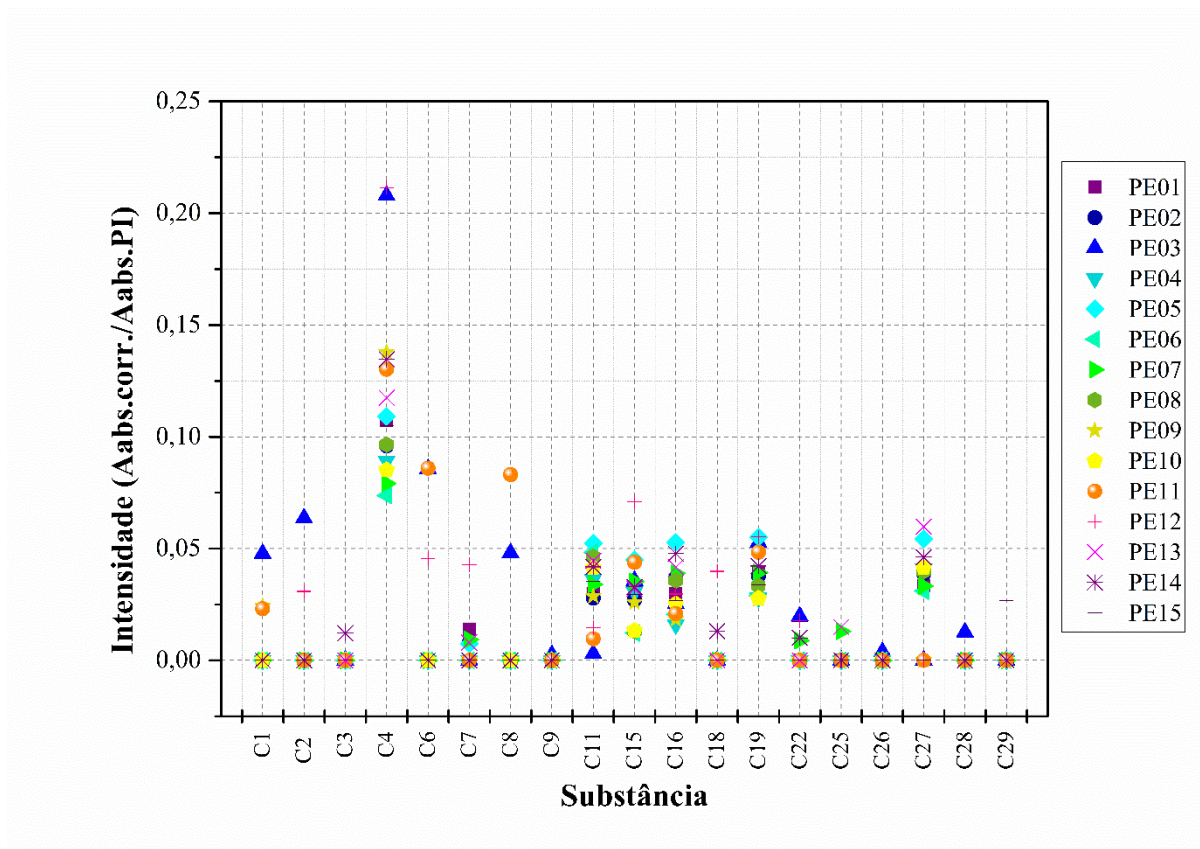


Figura 21. Perfil de formação dos compostos identificados (similaridade $\geq 90\%$) dos ensaios experimentais do delineamento Doehlert. **Compostos:** C1) guaiacol; C2) *p*-etilguaiacol; C3) *p*-vinilguaiacol; C4) siringol; C6) *p*-metilsiringol; C7) isoeugenol; C8) *p*-propilguaiacol; C9) acetovanilona; C11) *p*-vinilsiringol; C15) *p*-propenilsiringol; C16) siringaldeído; C18) homosiringaldeído; C19) acetosiringona; C22) siringilacetona; C25) tipo de polifenol/estilbenoide; C26) siringopropiofenona; C27) siringaresinol; C28) creosol C29) tipo de estilbeno.

Observou-se que o siringaresinol (C27), um dímero característico das lignanas do tipo β - β (L. Zhang et al., 2025), estava presente nos produtos das reações a 170 e 220 °C, mas ausente a 270 °C (PE03, PE11 e PE12). Este comportamento pode ser explicado com base no estudo cinético da despolimerização e repolimerização da solvólise de lignina (Garbarino et al., 2025). Os autores demonstram que, em temperaturas elevadas (≥ 200 °C), o equilíbrio reacional se desloca da simples despolimerização para um regime onde as reações de repolimerização se tornam significativas. Espécies de baixo peso molecular, como dímeros, tornam-se instáveis e atuam como precursores para a formação de oligômeros maiores por meio de reações de condensação. Portanto, a ausência do (C27) a 270°C sugere que, embora possa ter sido formado

pela clivagem da lignina (**Figura 22**), ele foi subsequentemente consumido como intermediário reativo em reações de repolimerização, promovidas pelas condições mais severas.

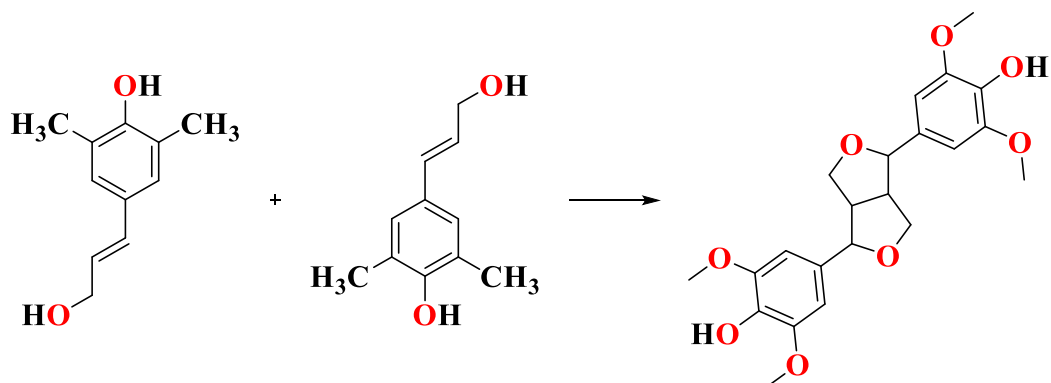


Figura 22. Formação do siringaresinol.

Além do (C27), foram detectados dois dímeros do tipo estilbeno, (C25) e (C29). Diferentemente do (C27), que apareceu consistentemente nas temperaturas mais baixas (170-220 °C), estes compostos apresentaram ocorrência apenas esporádica e também estiveram ausentes a 270 °C.

Esta diferença comportamental pode ser explicada pela maior reatividade intrínseca dos estilbenos. Conforme destacado por Garbarino *et al.* (Garbarino et al., 2025), metoxifenóis insaturados formados durante a despolimerização são propensos a sofrer repolimerização, particularmente na ausência de um agente estabilizante. A presença de uma ligação dupla na estrutura dos estilbenos os torna sítios altamente reativos para reações de condensação, atuando como intermediários fugazes que, uma vez formados, são rapidamente consumidos na formação de oligômeros maiores.

O gráfico da superfície de contorno (**Figura 23**) é a representação visual da equação de regressão e sua análise deixa evidente que a temperatura atua como único fator com influência estatisticamente significativa sobre o escore de PC1 ($p < 0,001$). Observa-se que em temperaturas de 170°C e 220°C a resposta de escore de PC1 permanece em níveis basais (**23-a** e **23-b**), independentemente das variações de carga de LK e água.

dentro do domínio experimental explorado. Esse comportamento pode ser mais bem observado no gráfico de superfície de resposta, conforme **Figura 24**.

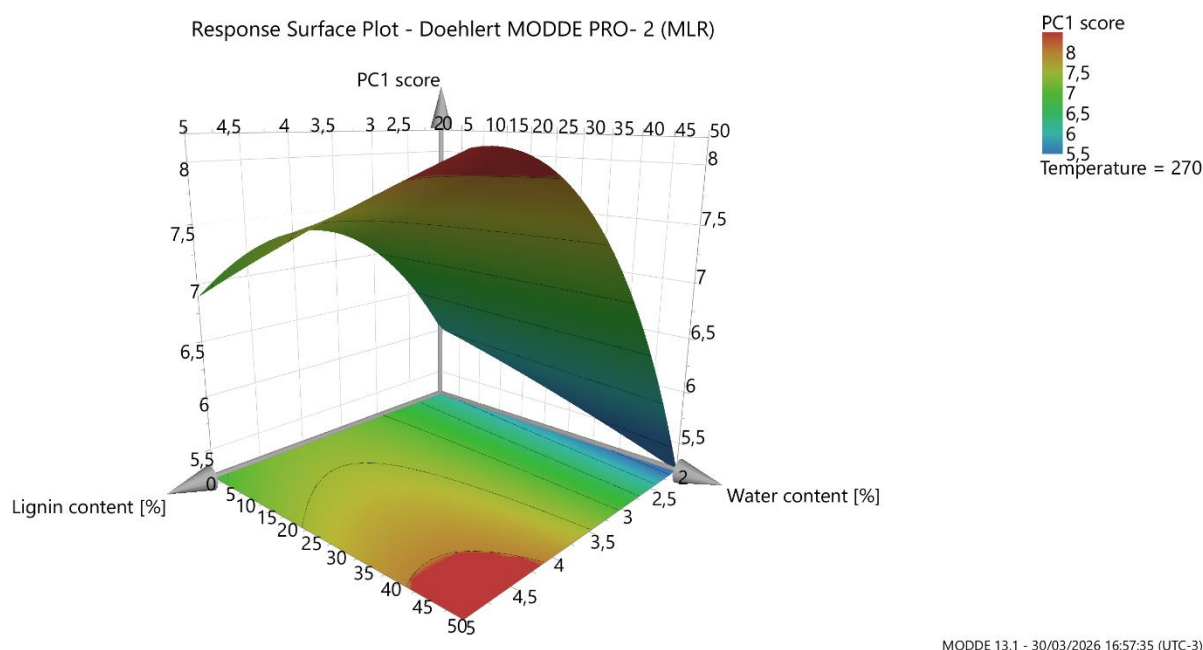


Figura 24. Superfície de resposta para a despolimerização da LK em função das variáveis operacionais. *Representação tridimensional da superfície de resposta, mostrando a influência simultânea das variáveis independentes no processo de despolimerização da LK, permitindo a identificação de regiões ótimas de operação.*

A **Tabela 6** apresenta a comparação entre o melhor ponto obtido experimentalmente (PE03) e as predições geradas pelo modelo estatístico. Observa-se que o modelo identifica um máximo teórico (8,22) em condições de extremo do domínio experimental. A proximidade entre os valores experimentais e preditos, aliada ao elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,98$), valida a capacidade preditiva do delineamento Doehlert utilizado.

Tabela 6. Comparação entre resultados experimentais e predições do modelo para os escores de PC1.

Parâmetro	Lignina (%)	Água (%)	Temp. (°C)	Escore PC1
Melhor Resultado Experimental (PE03)	4,25	33,3	270	8,18
Máximo Teórico Predito	5	50	270	8,22

A análise das superfícies de resposta revela que as curvas de nível dos escores da PC1 não convergem para um máximo ou mínimo centrais, mas apresentam uma tendência ascendente contínua em direção aos níveis superiores de temperatura (270 °C), teor de água (50 %) e carga de lignina (5 %). Esse comportamento é corroborado pelos coeficientes positivos e significativos para os efeitos lineares e quadráticos da temperatura, indicando que a resposta ainda não atingiu um patamar de saturação dentro dos limites avaliados.

De acordo com a fundamentação teórica de Box & Draper (Box and Draper, 2007), situações como esta indicam que o ponto ótimo não está no interior do domínio investigado, mas sim em sua fronteira. Nesse contexto, as condições experimentais que maximizam a resposta correspondem aos níveis mais elevados das variáveis dentro das restrições operacionais estabelecidas. Assim, os resultados obtidos permitem concluir que, embora a região ótima não tenha sido completamente capturada dentro do domínio experimental avaliado, as condições de maior temperatura, teor de água e carga de lignina testadas representam o melhor desempenho possível dentro dos limites investigados.

Embora as superfícies de resposta sugiram uma tendência ascendente para os escores de PC1 em temperaturas superiores a 270 °C, o domínio experimental foi limitado por restrições operacionais de segurança do reator. Testes preliminares indicaram que a 280 °C a pressão interna excede os limites de segurança do equipamento, impossibilitando a exploração de patamares térmicos mais elevados.

Adicionalmente, como mencionado anteriormente a literatura reporta fenômenos de recondensação de lignina em temperaturas severas, o que corrobora a escolha de 270 °C como o patamar ideal para maximizar o escore. A robustez estatística do modelo, evidenciada pela ausência de falta de ajuste ($p = 0,616$), confere segurança à interpretação dessas tendências, mesmo diante das complexidades químicas inerentes ao processo.

A análise da intensidade das áreas absolutas dos compostos normalizados com a massa de lignina em cada experimento e com a área do padrão interno (**Figura 21**) corrobora os resultados da PCA e os coeficientes do MODDE PRO 13.1, destacando a superioridade dos ensaios PE03, PE11 e PE12 (todos à 270 °C) na produção de compostos fenólicos, especialmente o siringol (C4).

Para compreender o perfil de formação dos compostos gerados, uma alíquota foi retirada a cada hora durante o experimento PE03, melhor resultado experimental, ao longo de um período de 4 h (**Figura 25**). Observa-se um rápido aumento inicial na abundância dos produtos, seguido de estabilização ou declínio em tempos mais longos. De modo geral, a maioria dos

compostos atinge maiores intensidades nas primeiras horas de reação (até 2 h), com destaque para os derivados de siringila, especialmente o siringol (C4), que domina o perfil de produtos.

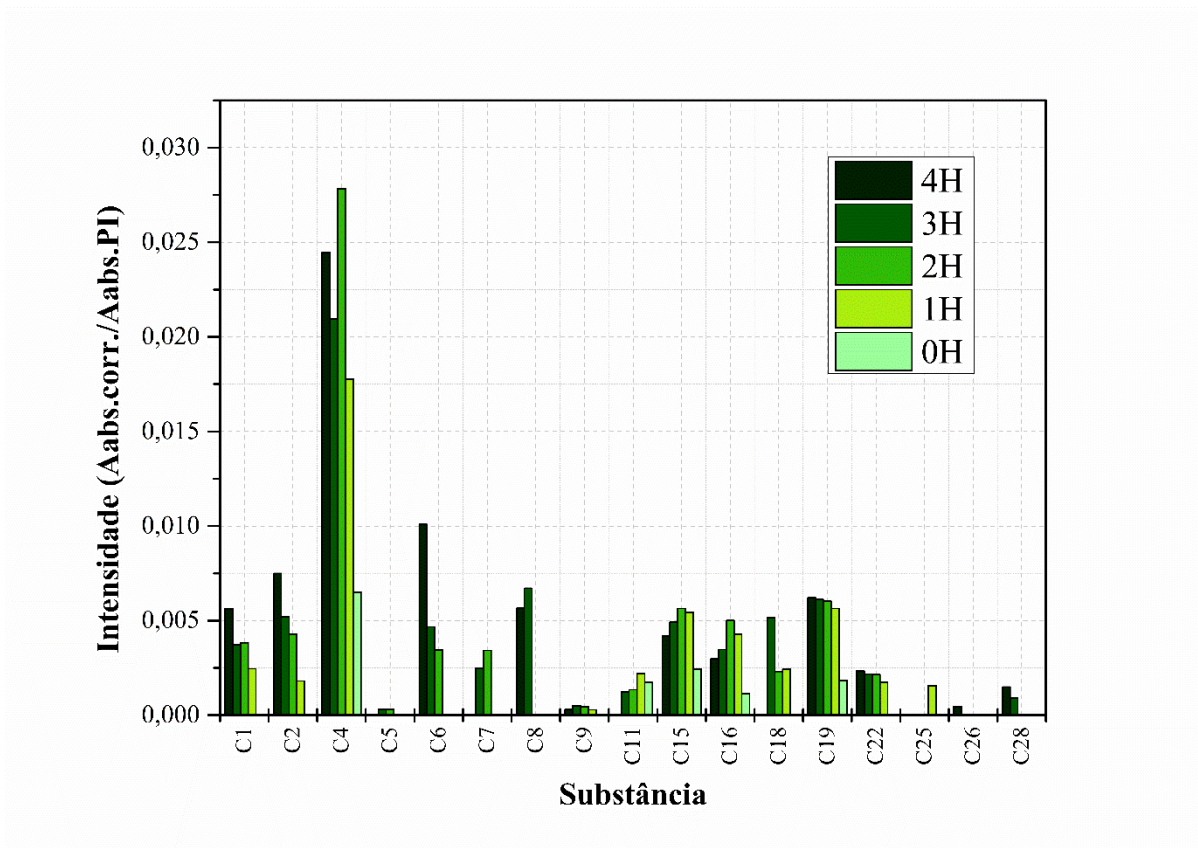


Figura 25. Evolução temporal da abundância relativa de monômeros fenólicos identificados por GC-MS durante o ensaio PE03 (270 °C). **Compostos:** C1) guaiacol; C2) *p*-etilguaiacol; C3) *p*-vinilguaiacol; C4) siringol; C5) vanilina C6) *p*-metilsiringol; C7) eugenol C8) *p*-propilguaiacol; C9) acetovanilona; C11) *p*-vinilsiringol; C15) *p*-propenilsiringol; C16) siringaldeído; C18) homosiringaldeído; C19) acetosiringona; C22) siringilacetona; C25) tipo de polifenol/estilbenoide; C26) siringopropiofenona; C28) creosol.

Após esse período, há uma mudança no regime reacional: enquanto alguns compostos continuam a se formar ou se acumulam gradualmente, uma parcela significativa apresenta redução na intensidade, sugerindo o início de reações secundárias, como degradação ou recondensação. Esse comportamento é consistente com a literatura, que aponta que tempos de residência prolongados favorecem reações consecutivas que podem levar à formação de gases ou produtos de maior massa molar, reduzindo o rendimento de monômeros (Huang et al., 2014; Patil et al., 2020a).

Além disso, a detecção de compostos com insaturações na cadeia lateral ao longo do tempo indica a ocorrência de reações de eliminação e desidratação, típicas em condições mais severas. Em paralelo, o aumento relativo de compostos formados em tempos mais longos sugere que parte dos produtos iniciais pode atuar como intermediários para reações subsequentes.

Dessa forma, a análise global do sistema indica que o tempo de 2 h representa uma condição próxima ao ótimo para a obtenção de monômeros fenólicos, pois corresponde ao ponto em que a despolimerização é maximizada antes que reações de recondensação passem a impactar negativamente o rendimento, em concordância com estudos que indicam uma janela ideal de tempo para maximizar produtos de baixo peso molecular (Bernhardt et al., 2021; Huang et al., 2014).

A análise da LR (gravimétrica) revelou uma dispersão considerável, especialmente visível nos pontos centrais (PE13, 14 e 15), onde os valores oscilaram entre 29,2 % e 43,8 % (**Tabela 7**). Observa-se que o desvio padrão relativo (RSD) nos pontos centrais foi de 20,4%, o que compromete a confiabilidade desses dados, mas não para a PC1. Diferentemente dos escores de PC1 obtidos a partir dos perfis cromatográficos, que se baseiam em um conjunto amplo de dados e permitem modelagem estatística robusta, a quantificação da LR foi realizada a partir de uma única medida por ensaio, estando, portanto, sujeita a incertezas inerentes às etapas de transferência do material do reator para o sistema de filtração, lavagem, secagem e pesagem.

Esse fato reforça a superioridade das ferramentas quimiométricas sobre os métodos gravimétricos convencionais na interpretação de sistemas complexos de biomassa, onde o erro experimental inerente à manipulação física do resíduo sólido pode mascarar as tendências químicas do processo.

A caracterização elementar da LK evidenciou teores de C 63,4 %, H 5,71 %, N 0,059 % e S 2,40 %, que são condizentes com a literatura para lignina extraída do licor de polpação Kraft como reportado por Wörner et al., (Wörner et al., 2024), que também aplicou o processo *Lignoboost*, C 60,3 %, H 5,7 %, N < 0,1 % e S 2,6 %. A LR apresentou aumento no poder calorífico superior (27,6 MJ kg⁻¹) em relação à LK (25,2 MJ kg⁻¹), sugerindo a ocorrência de reações de condensação térmica e desoxigenação, que levam à formação de uma fração sólida mais rica em carbono e com maior razão C/O (Gomes et al., 2021). Adicionalmente, em sistemas contendo solventes alcoólicos, reações de alquilação podem contribuir para o enriquecimento em carbono dos produtos, reforçando esse comportamento observado (Løhre et al., 2016).

Tabela 7. Resultados da determinação gravimétrica de lignina residual (LR) e variabilidade nos pontos centrais

PE	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
LR (%)	34,4	42,3	39,5	6,98	20,0	6,63	12,2	8,28	45,7	26,4	8,35	12,9	29,2	41,0	43,8
RSD (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20,4

Em contraste, o bio-óleo obtido no ensaio PE03 apresentou PCS pouco inferior (19,5 MJ kg⁻¹), o que pode ser atribuído à seletividade do AcOEt na extração de compostos monoméricos e oligoméricos, altamente oxigenados, conforme evidenciado por GC-MS (Raikwar et al., 2023).

A análise de FTIR das três amostras (LK, PE03 e LR) indicou ausência de diferenças consideráveis, uma vez que os espectros são semelhantes, apresentando as mesmas bandas de absorção (**Figura 26**). Observa-se em 3374 cm⁻¹ a banda referente ao estiramento de O-H; em 2931 e 2840 cm⁻¹, foram observados bandas de estiramentos assimétrico e simétrico de grupos =CH₂; em 1607 cm⁻¹, foi observada a banda referente aos estiramentos de C=O conjugados com os anéis aromáticos; em 1517 cm⁻¹, foi observada a banda referente ao estiramento de C=C; em 1450 cm⁻¹, foi observada a banda referente ao deformação angular assimétrica de CH₃ e CH₂; em 1208 cm⁻¹, foi observada a banda referente ao sobreposição de bandas atribuídas ao estiramento de C-C e C-O; em 1107 cm⁻¹, foi observada a banda referente ao deformação angular de álcoois e éteres; e, por fim, em 1032 cm⁻¹, foi observada a banda referente ao deformação angular no plano de C-H aromático (Hashmi et al., 2020; Stefan, Y. Lin; Carlton, n.d.).

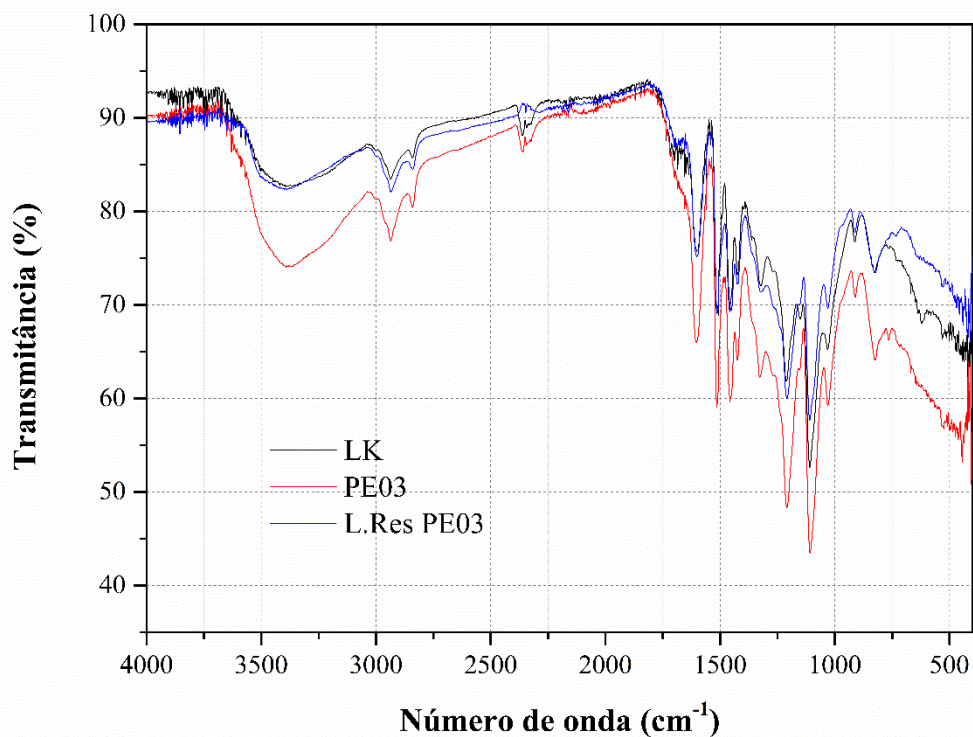


Figura 26. Comparação dos espectros de FTIR das amostras LK, PE03 e LR.

A valorização simultânea dessas frações representa uma alternativa promissora ao uso convencional do licor preto restrito à geração de energia, ao promover a complementaridade entre densidade energética e funcionalidade química. Nesse contexto, a fração sólida se mostra mais adequada para aplicações energéticas, enquanto a fração solúvel em AcOEt se destaca como fonte de compostos de maior valor agregado.

4.4. Conclusões

Os resultados obtidos permitem afirmar que a solvólise da LK em meio etanólico é uma rota promissora para a obtenção de compostos aromáticos de valor. Baseado nos parâmetros de solubilidade de Hansen, o etanol foi o solvente com menor valor de RED (0,99), mostrou-se favorável à solubilização da lignina, indicando boa afinidade com a mistura solvente. Além disso, o processo apresentou perfil adequado para formação de compostos de baixo peso molecular, seletividade para unidades S e alinhamento com os princípios da Química Verde, o que viabiliza sua aplicação em biorrefinarias de celulose.

Do ponto de vista estatístico, o delineamento Doehlert associado à SVD mostrou-se eficaz para lidar com a complexidade dos dados cromatográficos. A PC1 explicou 83,06 % da variância total, e o modelo matemático de segunda ordem obtido apresentou boa capacidade preditiva e significância estatística, com $R^2 = 0,980$, R^2 ajustado = 0,944 e $Q^2 = 0,809$, confirmando a precisão da modelagem. Vale destacar que variáveis consideradas não significativas do ponto de vista estatístico foram mantidas no modelo por apresentarem relevância química e processual, uma vez que a ausência de significância nem sempre equivale à ausência de efeito prático sobre o sistema reacional.

Entre as variáveis estudadas, a temperatura teve influência dominante, com efeitos lineares e quadráticos significativos ($p < 0,005$). O aumento da temperatura favoreceu o aumento nos escores de PC1, que pode ser interpretado como aumento nas fragmentações da LK e no maior número de picos e intensidades dos mesmos no perfil cromatográfico.

A condição otimizada do processo foi estabelecida no limite superior da temperatura estudada (270 °C), com carga de lignina entre 4 % e 5 % e teor de água no meio reacional entre 40 % e 50 %. Nessas condições, o siringol foi identificado como produto majoritário da fração solúvel em AcOEt. A detecção de *p*-propilguaiacol e *p*-etilguaiacol está de acordo com a literatura, que aponta que o etanol atua não apenas como solvente, mas também como agente alquilante e doador de hidrogênio, auxiliando na estabilização dos fragmentos fenólicos.

Embora o teor de água não tenha se mostrado uma variável estatisticamente significativa no modelo, foi possível observar sua influência sobre a seletividade da reação. No planejamento experimental, o principal composto formado foi o siringol (C4), diferentemente do observado na etapa de triagem de solventes, na qual o siringaldeído (C16) apresentou maior intensidade. Além disso, observou-se que a intensidade do siringol atingiu seu máximo em 2 h de reação, sugerindo uma janela reacional específica para esse composto.

A presença de água na faixa de 40 % a 50 % mostrou-se ideal do ponto de vista operacional. O uso de sistemas hidroetanólicos confere sustentabilidade à rota tecnológica, além de permitir o processamento da lignina com sua umidade residual, eliminando etapas onerosas de secagem prévia e reduzindo o consumo energético e os custos operacionais da biorrefinaria.

A caracterização da lignina residual revelou aumento no poder calorífico superior (27,6 MJkg⁻¹) em comparação à lignina inicial (25,2 MJkg⁻¹), o que sugere a ocorrência de reações de condensação térmica concomitantes à despolimerização.

Em suma, os resultados demonstram que a solvólise otimizada em sistema etanol-água constitui uma etapa estratégica para a conversão da lignina em blocos aromáticos de alto valor, fornecendo uma base sólida para processos subsequentes de *upgrading* catalítico e para a produção de biocombustíveis e outros bioprodutos.

5. CONCLUSÕES GERAIS

A presente dissertação integrou a análise das tendências científicas sobre a valorização da LK com a otimização experimental de um processo de despolimerização em meio etanol-água.

A análise bibliométrica apresentada no Capítulo 1 mostrou que o interesse pela LK cresceu de forma acentuada a partir de 2010, com predominância de processos catalíticos em fase líquida do tipo *one-pot*. Também foi identificado que a maior parte dos estudos utiliza solventes classificados como perigosos ou problemáticos e que ainda há poucos trabalhos voltados à compreensão dos mecanismos envolvidos nesses sistemas reacionais.

Com base nesse cenário, o Capítulo 2 avaliou o sistema etanol-água como alternativa alinhada aos princípios da Química Verde. Os resultados mostraram que o etanol atua tanto na solubilização da lignina quanto na estabilização de fragmentos reativos, reduzindo a repolimerização. A adição de água, além de tornar o processo mais sustentável, permite o uso da lignina com sua umidade residual, eliminando a necessidade de secagem prévia e reduzindo o consumo energético.

Do ponto de vista analítico, a combinação de SVD, RLM e RSM permitiu tratar de forma eficiente os dados cromatográficos e construir um modelo com elevado ajuste ($R^2 = 0,980$), explicando mais de 83% da variância total.

Entre as variáveis estudadas, a temperatura foi o fator de maior influência. A despolimerização da LK e a formação de compostos fenólicos, como siringol e guaiacol, ocorreram de forma mais intensa a 270 °C, independentemente da carga de substrato e do teor de água.

Os resultados demonstram que a solvólise em meio etanol-água é uma estratégia eficaz para a despolimerização da LK, gerando um bioproduto rico em compostos aromáticos renováveis de baixo peso molecular, com potencial para aplicação como intermediários químicos de maior valor agregado. Além da fração líquida, o processo também produz uma segunda fração sólida enriquecida em carbono, com aumento do PCS, o que amplia as possibilidades de aproveitamento energético do material. Dessa forma, o trabalho contribui para o desenvolvimento de rotas sustentáveis para a valorização integral da biomassa lignocelulósica, com aproveitamento tanto da fração química quanto da fração energética obtidas no processo.

6. PERSPECTIVAS

Embora os solventes avaliados neste estudo tenham permitido uma análise comparativa robusta da solvólise da LK, algumas oportunidades não exploradas merecem destaque para investigações futuras.

O ácido acético apresenta relevância particular no contexto da indústria de celulose e papel, uma vez que está presente nos processos de polpação e poderia ser integrado a biorrefinarias lignocelulósicas. Sua avaliação como solvente para a solvólise da LK poderia revelar sinergias interessantes, especialmente considerando sua capacidade de atuar como doador de prótons e sua miscibilidade com água.

Outra oportunidade promissora reside no aproveitamento dos compostos sulfurados reduzidos totais (TRS), como sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, sulfeto de dimetila e dissulfeto de dimetila, gerados durante o processo de polpação Kraft. Atualmente, esses compostos são tratados como poluentes e incinerados em caldeiras ou fornos de cal. No entanto, sua natureza redutora e potencial para atuar como agentes de transferência de elétrons ou nucleófilos poderia ser explorada em sistemas de despolimerização da lignina, abrindo caminho para uma integração ainda mais ampla entre a produção de celulose e a valorização de seus subprodutos gasosos e líquidos.

Adicionalmente, os produtos obtidos neste estudo, como siringol, siringaldeído e acetosiringona, podem ser submetidos a processos de *upgrading* catalítico. O uso de catalisadores como Ru/Al₂O₃ em reações de HDO ou hidrogenação permitiria a conversão desses compostos em produtos de maior valor agregado, como hidrocarbonetos aromáticos ou cicloalcanos, ampliando as possibilidades de aplicação da LK como matéria-prima renovável para a indústria química de biocombustíveis e outros bioprodutos.

7. REFERÊNCIAS

- Abdelaziz, O.Y., Hulteberg, C.P., 2020. Lignin Depolymerization under Continuous-Flow Conditions: Highlights of Recent Developments. *ChemSusChem* 13, 4382–4384. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202001225>;JOURNAL:JOURNAL:1864564X;PAGEGROUP:STRING:PUBLICATION
- ABNT, 1984. Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico, in: NBR8633. p. 13.
- Abu-Omar, M.M., Barta, K., Beckham, G.T., Luterbacher, J.S., Ralph, J., Rinaldi, R., Román-Leshkov, Y., Samec, J.S.M., Sels, B.F., Wang, F., 2021. Guidelines for performing lignin-first biorefining. *Energy Environ. Sci.* <https://doi.org/10.1039/d0ee02870c>
- Agarwal, A., Park, S.J., Park, J.H., 2020. Catalytic upgrading of Kraft lignin derived bio-oil in supercritical ethanol over different crystal size hierarchical nano-HZSM5. *Fuel* 271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117630>
- Akash, B., 2015. Thermochemical Depolymerization of Biomass. *Procedia Comput. Sci.* 52, 827–834. <https://doi.org/10.1016/J.PROCS.2015.05.139>
- Alavi-Borazjani, S.A., de Faria Gomes, H.G.M., da Cruz Tarelho, L.A., Capela, M.I., 2023. Application of Doehlert design in optimizing the solid-state hydrogenogenic stage augmented with biomass fly ash in a two-stage biohythane production process. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 46, 879. <https://doi.org/10.1007/S00449-023-02873-6>
- Alonso, D.M., Bond, J.Q., Dumesic, J.A., 2010. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* 12, 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>
- An, S., Wang, J., Zhou, Z., Zhang, B., Xue, F., Wang, H., Li, W., 2021. Efficient lignin depolymerization with Ru- and W- modified bi-functional solid acid catalyst. *Bioresources* 17, 1062–1089. <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.1062-1089>
- Anil, N., Rao, P.K., Sarkar, A., Kubavat, J., Vadivel, S., Manwar, N.R., Paul, B., 2024. Advancements in sustainable biodiesel production: A comprehensive review of bio-waste derived catalysts. *Energy Convers. Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118884>
- Argyropoulos, D.D.S., Crestini, C., Dahlstrand, C., Furusjö, E., Gioia, C., Jedvert, K., Henriksson, G., Hulteberg, C., Lawoko, M., Pierrou, C., Samec, J.S.M., Subbotina, E., Wallmo, H., Wimby, M., 2023. Kraft Lignin: A Valuable, Sustainable Resource, Opportunities and Challenges. *ChemSusChem.* <https://doi.org/10.1002/cssc.202300492>

- Aria, M., Cuccurullo, C., 2017. bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *J. Informetr.* 11, 959–975. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>
- Arias, P., Bustamante, M., Elgizouli, I., Flato, G., Howden, M., Méndez-Vallejo, C., Pereira, J.J., Pichs-Madruga, R., Rose, S.K., Saheb, Y., Sánchez Rodríguez, R., Ürge-Vorsatz, D., Xiao, C., Yassaa, N., Romero, J., Kim, J., Haites, E.F., Jung, Y., Stavins, R., Birt, A., Ha, M., Orendain, D.J.A., Ignon, L., Park, S., Park, Y. (Eds.), 2023. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report, Summary for Policymakers. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001>
- Arts, W., Ruijten, D., Van Aelst, K., Trullemans, L., Sels, B., 2021. The RCF biorefinery: Building on a chemical platform from lignin, in: *Advances in Inorganic Chemistry*. Academic Press Inc., pp. 241–297. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2021.02.006>
- ATAG, 2021. Waypoint 2050. Geneva.
- Beauchet, R., Monteil-Rivera, F., Lavoie, J.M., 2012. Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresour. Technol.* 121, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.061>
- Belkheiri, T., Andersson, S.I., Mattsson, C., Olausson, L., Theliander, H., Vamling, L., 2018. Hydrothermal liquefaction of kraft lignin in sub-critical water: the influence of the sodium and potassium fraction. *Biomass Convers. Biorefin.* 8, 585–595. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0307-9>
- Belkheiri, T., Mattsson, C., Andersson, S.I., Olausson, L., Åmand, L.E., Theliander, H., Vamling, L., 2016. Effect of pH on Kraft Lignin Depolymerisation in Subcritical Water. *Energy and Fuels* 30, 4916–4924. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00462>
- Ben, H., Ragauskas, A.J., 2013. Influence of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on the properties of lignin pyrolysis products. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 316–324. <https://doi.org/10.1021/sc300074n>
- Bernhardt, J.J., Rößiger, B., Hahn, T., Pufky-Heinrich, D., 2021. Kinetic modeling of the continuous hydrothermal base catalyzed depolymerization of pine wood based kraft lignin in pilot scale. *Ind. Crops Prod.* 159. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113119>
- Bilal, M., Qamar, S.A., Yadav, V., Cheng, H., Khan, M., Adil, S.F., Taherzadeh, M.J., Iqbal, H.M.N., 2021. Exploring the potential of ligninolytic armory for lignin valorization – A

- way forward for sustainable and cleaner production. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129420>
- Bourbiaux, D., Pu, J., Rataboul, F., Djakovitch, L., Geantet, C., Laurenti, D., 2021. Reductive or oxidative catalytic lignin depolymerization: An overview of recent advances. *Catal. Today* 373, 24–37. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.03.027>
- Box, G.E.P., Draper, N.R., 2007. *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses*, 2nd ed. Wiley-Interscience.
- Brereton, R.G., 2003. *An introduction to chemometrics : data analysis for the laboratory and chemical plant*. Wiley.
- Cao, Y., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Clark, J.H., Budarin, V.L., Hu, C., Wu, K.C.W., Zhang, S., 2020. Microwave-assisted depolymerization of various types of waste lignins over two-dimensional CuO/BCN catalysts. *Green Chemistry* 22, 725–736. <https://doi.org/10.1039/c9gc03553b>
- Chakraborty, A., Adhikari, S., Bhattacharya, M., Sinha, A., 2024. *A Basic Handbook of Science, Technology and Innovation for Inclusive Development*. <https://doi.org/10.52756/bhstiid.2024.e01>
- Cheah, Y.W., Intakul, R., Salam, M.A., Sebastian, J., Ho, P.H., Arora, P., Öhrman, O., Creaser, D., Olsson, L., 2023a. Slurry co-hydroprocessing of Kraft lignin and pyrolysis oil over unsupported NiMoS catalyst: A strategy for char suppression. *Chemical Engineering Journal* 475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146056>
- Cheah, Y.W., Salam, M.A., Arora, P., Öhrman, O., Creaser, D., Olsson, L., 2021a. Role of transition metals on MoS₂-based supported catalysts for hydrodeoxygenation (HDO) of propylguaiacol. *Sustain. Energy Fuels* 5, 2097–2113. <https://doi.org/10.1039/d1se00184a>
- Cheah, Y.W., Salam, M.A., Sebastian, J., Ghosh, S., Arora, P., Öhrman, O., Olsson, L., Creaser, D., 2023b. Upgrading of triglycerides, pyrolysis oil, and lignin over metal sulfide catalysts: A review on the reaction mechanism, kinetics, and catalyst deactivation. *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 109614. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2023.109614>
- Cheah, Y.W., Salam, M.A., Sebastian, J., Ghosh, S., Öhrman, O., Creaser, D., Olsson, L., 2021b. Thermal annealing effects on hydrothermally synthesized unsupported MoS₂ for enhanced deoxygenation of propylguaiacol and kraft lignin. *Sustain. Energy Fuels* 5, 5270–5286. <https://doi.org/10.1039/d1se00686j>
- Chen, C., Liu, P., Sharma, B.K., Xia, H., Zhou, M., Jiang, J., 2022. Insights into catalytic valorization of different lignin feedstocks into liquid fuels with microwave heating in

- hydrogen-donor solvents. *Biomass Convers. Biorefin.* 12, 3817–3826. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00849-0>
- Chen, M., Shi, J., Wang, Y., Tang, Z., Yang, Z., Wang, J., Zhang, H., 2021. Conversion of Kraft lignin to phenol monomers and liquid fuel over trimetallic catalyst W-Ni-Mo/sepiolite under supercritical ethanol. *Fuel* 303. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121332>
- Cheng, S., Wilks, C., Yuan, Z., Leitch, M., Xu, C., 2012. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent. *Polym. Degrad. Stab.* 97, 839–848. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.044>
- Cheng, Y., Xue, F., Yu, S., Du, S., Yang, Y., 2021. Subcritical Water Extraction of Natural Products. *Molecules* 26, 4004. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26134004>
- Cherubini, F., 2010. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Convers. Manag.* 51, 1412–1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Christoff, P., 2010. Cold Climate in Copenhagen: China and the United States at COP15. *Env. Polit.* 19, 637–656. <https://doi.org/10.1080/09644016.2010.489718>
- Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., 2012. *Organic Chemistry Organic Chemistry-online support*, 2nd ed. Oxford university press.
- Colodette, J.L., Gomes, F.J.B., 2015. *Branqueamento de Polpa Celulósica: Da Produção da Polpa Marrom ao Produto Acabado*, Editora UFV. ed.
- Cseri, L., Razali, M., Pogany, P., Szekely, G., 2018. Organic Solvents in Sustainable Synthesis and Engineering, in: *Green Chemistry: An Inclusive Approach*. Elsevier Inc., pp. 513–553. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00020-0>
- Cui, J., Tang, J., Bian, X., Lei, S., Wang, Y., Wu, S., Li, S., Jiang, J., Zhang, Y., Wang, L., 2025. Synergistic strategies for efficient lignin valorization: A review from model compounds to practical applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 330, 148195. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.148195>
- Daelemans, B., Sridharan, B., Jusner, P., Mukherjee, A., Chen, J., Kenny, J.K., Van Dael, M., Vanbroekhoven, K., Deuss, P.J., Stone, M.L., Feghali, E., 2025. From lignin to market: a technical and economic perspective of reductive depolymerization approaches. *Green Chemistry* 27, 13160–13178. <https://doi.org/10.1039/d5gc02316e>
- de Paula, H.B., Nunes, C.C.Z., Demuner, I.F., Carvalho, A.M.M.L., 2024. Chemical characterization of heat-treated kraft lignin after fractionation with organic solvents and

- pH effect. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2015–2037. <https://doi.org/10.1002/bbb.2680>
- De Saegher, T., Elmroth Nordlander, J., Hallböök, F., Atanasova, B., Vermeir, P., Van Geem, K.M., De Clercq, J., Verberckmoes, A., Hulteberg, C., Lauwaert, J., 2025. Mild reductive catalytic depolymerization of lignin in a continuous flow reactor using a Cu-enhanced Pd catalyst. *Chemical Engineering Journal Advances* 22, 100710. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2025.100710>
- Deepa, A K, Dhepe, Paresh Laxmikant, Deepa, Ayillath K, Dhepe, Paresh L, 2014. Lignin depolymerization into aromatic monomers over solid acid catalysts.
- Demuner, I.F., Colodette, J.L., Demuner, A.J., Jardim, C.M., 2019. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. *Bioresources* 14, 7543–7581. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.Demuner>
- Deroma, M., Lauwaert, J., Thybaut, J.W., De Clercq, J., Verberckmoes, A., 2025. Mechanistic insights into the mild reductive depolymerization of hydrolysis lignin: effects of catalyst, temperature and reaction time. *Chemical Engineering Journal* 524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.168789>
- Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods., 2011. , in: DIN EN 15104. DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, Berlin, p. 15.
- Di Francesco, D., Dahlstrand, C., Löfstedt, J., Orebom, A., Verendel, J., Carrick, C., Håkansson, Å., Eriksson, S., Rådberg, H., Wallmo, H., Wimby, M., Huber, F., Federsel, C., Backmark, M., Samec, J.S.M., 2021. Debottlenecking a Pulp Mill by Producing Biofuels from Black Liquor in Three Steps. *ChemSusChem* 14, 2414–2425. <https://doi.org/10.1002/cssc.202100496>
- Díaz-Urrutia, C., Hurisso, B.B., Gauthier, P.M.P., Sedai, B., Singer, R.D., Baker, R.T., 2016. Catalytic aerobic oxidation of lignin-derived bio-oils using oxovanadium and copper complex catalysts and ionic liquids. *J. Mol. Catal. A Chem.* 423, 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.035>
- Dong, L., Lin, L., Han, X., Si, X., Liu, X., Guo, Y., Lu, F., Rudić, S., Parker, S.F., Yang, S., Wang, Y., 2019. Breaking the Limit of Lignin Monomer Production via Cleavage of Interunit Carbon–Carbon Linkages. *Chem* 5, 1521–1536. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.007>

- Dou, X., Jiang, X., Li, W., Zhu, C., Liu, Q., Lu, Q., Zheng, X., Chang, H. min, Jameel, H., 2020. Highly efficient conversion of Kraft lignin into liquid fuels with a Co-Zn-beta zeolite catalyst. *Appl. Catal. B* 268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118429>
- Dou, X., Li, W., Zhu, C., 2021a. Catalytic hydrotreatment of Kraft lignin into liquid fuels over porous ZnCoOx nanoplates. *Fuel* 283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118801>
- Dou, X., Li, W., Zhu, C., Jiang, X., 2021b. Catalytic waste Kraft lignin hydrodeoxygenation to liquid fuels over a hollow Ni-Fe catalyst. *Appl. Catal. B* 287. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119975>
- Eero Sjöström, 1993. *Wood chemistry, fundamentals and applications*, 2nd ed, Academic Press. Academic Press, London.
- EI, E.I., 2024. *Statistical Review of World Energy*.
- European Commission, 2021. 'Fit for 55': delivering the EU's 2030 Climate Target on the way to climate neutrality. Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the region. Bruxelles.
- Fao, 2024. *Pulp and paper capacities, survey 2023–2025 / Capacités de la pâte et du papier, enquête 2023–2025 / Capacidades de pulpa y papel, estudio 2023-2025*. FAO. <https://doi.org/10.4060/cd2190t>
- Fengel, D., Wegener, G., 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- Francisco Teofilo, R., 2007. *Metodos quimiometricos em estudos eletroquimicos de fenóis sobre filmes de diamante dopado com boro*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2007.408805>
- Garbarino, L.I., Atanasova, B., Bjelić, A., Lauwaert, J., Thybaut, J.W., 2025. Solvolytic transformations of Soda Miscanthus lignin: A modelling assessment of de- and repolymerization kinetics via continuous lumping. *Chemical Engineering Journal* 516. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163729>
- Garcia, A.C., Cheng, S., Cross, J.S., 2020. Solvolysis of Kraft Lignin to Bio-Oil: A Critical Review. *Clean Technologies*. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol2040032>
- Gemperline, Paul., 2006. *Practical guide to chemometrics*. CRC/Taylor & Francis.
- Genuino, H.C., Contucci, L., Velasco, J.O., Sridharan, B., Wilbers, E., Akin, O., Winkelman, J.G.M., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., 2023. Pyrolysis of LignoBoost lignin in ZnCl₂-

- KCl-NaCl molten salt media: Insights into process-pyrolysis oil yield and composition relations. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 172. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106005>
- Gierer, J., 1980. Chemical Aspects of Kraft Pulping. *Wood Sci. Technol.* 241–266. [https://doi.org/0043-7719/80/0014/0241/\\$5.20](https://doi.org/0043-7719/80/0014/0241/$5.20)
- Global forest products facts and figures 2023, 2024. , Global forest products facts and figures 2023. FAO. <https://doi.org/10.4060/cd3650en>
- Goldmann, W.M., Anthonykutti, J.M., Ahola, J., Komulainen, S., Hiltunen, S., Kantola, A.M., Telkki, V.V., Tanskanen, J., 2020. Effect of Process Variables on the Solvolysis Depolymerization of Pine Kraft Lignin. *Waste Biomass Valorization* 11, 3195–3206. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00701-1>
- Gomes, B., Ribeiro, M., Fontes, I., Jos, F., Carvalho, L., Gomes, S., 2021. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 156.
- Gu, S., Choi, J.-W., Lee, H., Suh, D.J., Choi, J., Ha, J.-M., 2021. Improved catalytic depolymerization of lignin waste using carbohydrate derivatives. *Environmental Pollution* 268, 115674. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115674>
- Gundekari, S., Karmee, S.K., 2022. Catalytic Hydrolysis of Lignin for the Preparation of Cyclic Hydrocarbon-Based Biofuels. *Catalysts*. <https://doi.org/10.3390/catal12121651>
- Guo, G., Chen, D., Ahmed, T., Dou, X., Chen, K., Li, W., 2021a. Catalytic depolymerization of Kraft lignin towards liquid fuels over bifunctional molybdenum oxide based supported catalyst. *Fuel* 306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121599>
- Guo, G., Li, W., Ahmed, T., Hu, D.D., Cui, R., Zhang, B., Zhang, X., 2021b. Production of liquid fuels from Kraft lignin over bimetallic Ni-Mo supported on ZIF-derived porous carbon catalyst. *RSC Adv.* 11, 37932–37941. <https://doi.org/10.1039/d1ra05354j>
- Guo, G., Li, W., Dou, X., Ogunbiyi, A.T., Ahmed, T., Zhang, B., Wu, M., 2021c. Hydroconversion of Kraft lignin for biofuels production using bifunctional rhenium-molybdenum supported zeolitic imidazolate framework nanocatalyst. *Bioresour. Technol.* 321. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124443>
- Ha, J.M., Hwang, K.R., Kim, Y.M., Jae, J., Kim, K.H., Lee, H.W., Kim, J.Y., Park, Y.K., 2019. Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 111, 422–441. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.034>

- Haldar, D., Dey, P., Thomas, J., Singhania, R.R., Patel, A.K., 2022. One pot bioprocessing in lignocellulosic biorefinery: A review. *Bioresour. Technol.* 365, 128180. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128180>
- Han, Y., Simmons, B.A., Singh, S., 2023. Perspective on oligomeric products from lignin depolymerization: their generation, identification, and further valorization. *Industrial Chemistry & Materials* 1, 207–223. <https://doi.org/10.1039/D2IM00059H>
- Hansen, C.M., 2000. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. CRC Press.
- Haq, I., Mazumder, P., Kalamdhad, A.S., 2020. Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications – A review. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123636>
- Hashmi, S.F., Meriö-Talvio, H., Ruuttunen, K., Sixta, H., 2020. Influence of reaction conditions on solvolysis of organosolv lignin using water and green organic co-solvents as reaction medium. *Fuel Processing Technology* 197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106200>
- Hicks, J.C., 2011. Advances in C-O bond transformations in lignin-derived compounds for biofuels production. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 2280–2287. <https://doi.org/10.1021/jz2007885>
- Hoegh-Guldberg, O., D. Jacob, M. Taylor, M. Bindi, S. Brown, I. Camilloni, A. Diedhiou, R. Djalante, K.L. Ebi, F. Engelbrecht, J. Guiot, Y. Hijikata, S. Mehrotra, A. Payne, S.I. Seneviratne, A. Thomas, R. Warren, G. Zhou, 2022. Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems, in: *Global Warming of 1.5°C*. Cambridge University Press, pp. 175–312. <https://doi.org/10.1017/9781009157940.005>
- Hopke, P.K., 2003. The evolution of chemometrics, in: *Analytica Chimica Acta*. Elsevier, pp. 365–377. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00944-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00944-9)
- Hu, J., Zhang, Q., Lee, D.J., 2018. Kraft lignin biorefinery: A perspective. *Bioresour. Technol.* 247, 1181–1183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.169>
- Huang, J.B., Wu, S. Bin, Cheng, H., Lei, M., Liang, J.J., Tong, H., 2015. Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 43, 429–436. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(15\)30011-6](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(15)30011-6)
- Huang, S., Mahmood, N., Tymchyshyn, M., Yuan, Z., Xu, C.C., 2014. Reductive depolymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source. *Bioresour. Technol.* 171, 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.045>

- Huang, X., Korányi, T.I., Boot, M.D., Hensen, E.J.M., 2015. Ethanol as capping agent and formaldehyde scavenger for efficient depolymerization of lignin to aromatics. *Green Chemistry* 17, 4941–4950. <https://doi.org/10.1039/C5GC01120E>
- Hunt, A.J., Attard, T.M. (Eds.), 2018. *Supercritical and Other High-pressure Solvent Systems*, Green Chemistry Series. Royal Society of Chemistry, Cambridge. <https://doi.org/10.1039/9781788013543>
- IATA, 2023. *Energy and New Fuels Infrastructure Net Zero Roadmap*.
- IBÁ, 2024. *Relatório Anual 2024*. Brasília.
- Industry, T.A. of the P. and P., 1997. Preparation of wood for chemical analysis, in: *TAPPI T 264 Cm-97*. Atlanta.
- Jacobs, B., Van Nieuwenhove, I., Lauwaert, J., De Saegher, T., Gracia-Vitoria, J., Vanbroekhoven, K., Renders, T., De Roo, T., De Clercq, J., Verberckmoes, A., 2023. Valorizing Kraft Lignin by a Catalytic Reductive Depolymerization in Ethanol/Water with Formic Acid as a Supplementary H₂ Donor. *Waste Biomass Valorization* 14, 1447–1460. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01958-9>
- Jiang, W., Lyu, G., Wu, S., Lucia, L.A., 2016. Near-critical water hydrothermal transformation of industrial lignins to high value phenolics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120, 297–303. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.05.017>
- Jin, L., Li, W., Liu, Q., Wang, J., Zhu, Y., Xu, Z., Wei, X., Zhang, Q., 2018. Liquefaction of kraft lignin over the composite catalyst HTaMoO₆ and Rh/C in dioxane-water system. *Fuel Processing Technology* 178, 62–70. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.05.014>
- Jolliffe, I.T., 1986. *Principal Component analysis*. Springer Verlag.
- Joshi, D.R., Adhikari, N., 2019. An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *J. Pharm. Res. Int.* 1–18. <https://doi.org/10.9734/jpri/2019/v28i330203>
- Kang, L., Lee, Y.Y., Yoon, S.-H., Smith, A.J., Krishnagopalan, G.A., 2012. Ethanol from prehydrol. sludges, *BioResources*.
- Karnitski, A., Choi, J.W., Suh, D.J., Yoo, C.J., Lee, H., Kim, K.H., Kim, C.S., Kim, K., Ha, J.M., 2023. Roles of metal and acid sites in the reductive depolymerization of concentrated lignin over supported Pd catalysts. *Catal. Today* 411–412. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.07.012>
- Katahira, R., Mittal, A., McKinney, K., Chen, X., Tucker, M.P., Johnson, D.K., Beckham, G.T., 2016. Base-Catalyzed Depolymerization of Biorefinery Lignins. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 1474–1486. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01451>

- Kim, C.-H., Lee, J.-Y., Park, S.-H., Moon, S.-O., 2019. Global Trends and Prospects of Black Liquor as Bioenergy. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry* 51, 3–15. <https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2019.10.51.5.3>
- Kitanosono, T., Masuda, K., Xu, P., Kobayashi, S., 2018. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society. *Chem. Rev.* <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00417>
- Kollman, M.S., Jiang, X., Sun, R., Zhang, X., Li, W., Chang, H. min, Jameel, H., 2023. Towards jet fuel from technical lignins: Feedstock-catalyst-product interactions revealed during catalytic hydrogenolysis. *Chemical Engineering Journal* 451. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138464>
- Kong, L., Dai, L., Wang, Y., 2023. Enhancing aromatic hydrocarbon formation via catalytic depolymerization of lignin waste over Ru/WO_x/N-C catalyst. *Fuel* 332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126263>
- Kong, X., Liu, C., Fan, Y., Xu, W., Xiao, R., 2022. Production of Jet Fuel Precursors from Waste Kraft Lignin with a Complex Copper Acid Catalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 10, 495–507. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06830>
- Kouris, P.D., Brini, A., Schepers, E., Boot, M.D., Van Den Heuvel, E.R., Hensen, E.J.M., 2023. Optimizing Catalytic Depolymerization of Lignin in Ethanol with a Day-Clustered Box–Behnken Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 62, 6874–6885. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03618>
- Kouris, P.D., Van Osch, D.J.G.P., Cremers, G.J.W., Boot, M.D., Hensen, E.J.M., 2020. Mild thermolytic solvolysis of technical lignins in polar organic solvents to a crude lignin oil. *Sustain. Energy Fuels* 4, 6212–6226. <https://doi.org/10.1039/d0se01016b>
- Kumar, A., Anushree, Kumar, J., Bhaskar, T., 2020. Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute.* <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
- Kumar, A., Bell, D.C., Yang, Z., Heyne, J., Santosa, D.M., Wang, H., Zuo, P., Wang, C., Mittal, A., Klein, D.P., Manto, M.J., Chen, X., Yang, B., 2024. A simultaneous depolymerization and hydrodeoxygenation process to produce lignin-based jet fuel in continuous flow reactor. *Fuel Processing Technology* 263, 108129. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2024.108129>
- Kumar, C.R., Anand, N., Kloekhorst, A., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F., Barta, K., Heeres, H.J., 2015. Solvent free depolymerization of Kraft lignin to alkyl-phenolics using

- supported NiMo and CoMo catalysts. *Green Chemistry* 17, 4921–4930. <https://doi.org/10.1039/c5gc01641j>
- Lange, H., Bartzoka, E.D., Crestini, C., 2015. Lignin biorefinery: structure, pretreatment and use, in: Aresta, M., Dibenedetto, A., Dumeignil, F. (Eds.), *Biorefineries: An Introduction*. DE GRUYTER, pp. 257–282. <https://doi.org/10.1515/9783110331585-015>
- Laskar, D.D., Yang, B., Wang, H., Lee, J., 2013. Pathways for biomass-derived lignin to hydrocarbon fuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 7, 602–626. <https://doi.org/10.1002/bbb.1422>
- Lawoko, M., Samec, J.S.M., 2023. Kraft lignin valorization: Biofuels and thermoset materials in focus. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100738>
- Lee, H. shik, Jae, J., Ha, J.M., Suh, D.J., 2016. Hydro- and solvothermolysis of kraft lignin for maximizing production of monomeric aromatic chemicals. *Bioresour. Technol.* 203, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.022>
- Lee, H.W., Cha, J.S., Park, Y.K., 2018. Catalytic co-pyrolysis of kraft lignin with refuse-derived fuels using ni-loaded ZSM-5 type catalysts. *Catalysts* 8. <https://doi.org/10.3390/catal8110506>
- Li, G., Sang, Y., Li, X., Chen, H., Li, Y., 2025. Solvolysis of enzymatic hydrolysis lignin in fuel compatible solvents. *Chem. Eng. Sci.* 310, 121549. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2025.121549>
- Li, J., Guan, D., Xia, S., Fan, Y., Zhao, K., Zhao, Z., Zheng, A., 2024. Recent advances, challenges, and opportunities in lignin valorization for value-Added chemicals, biofuels, and polymeric materials. *Energy Convers. Manag.* <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119123>
- Li, W., Dou, X., Zhu, C., Wang, J., Chang, H. min, Jameel, H., Li, X., 2018. Production of liquefied fuel from depolymerization of kraft lignin over a novel modified nickel/H-beta catalyst. *Bioresour. Technol.* 269, 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.125>
- Li, W., Wu, S., 2024. Investigating the depolymerization behavior of structurally modified kraft lignin in deep eutectic solvents. *Bioresources* 20, 219–234. <https://doi.org/10.15376/biores.20.1.219-234>
- Li, Xiangyu, Su, L., Wang, Y., Yu, Y., Wang, C., Li, Xiaoliang, Wang, Z., 2012. Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons.

- Frontiers of Environmental Science and Engineering in China 6, 295–303.
<https://doi.org/10.1007/s11783-012-0410-2>
- Liao, W., Wang, X., Li, L., Fan, D., Wang, Z., Chen, Y., Li, Y., Xie, X., 2020. Catalytic Alcoholysis of Lignin with HY and ZSM-5 Zeolite Catalysts. *Energy and Fuels* 34, 599–606. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03729>
- Lide, D.R., Baysinger, G., Berger, L.I., Goldberg, R.N., Kehiaian, H. V, Kuchitsu, K., Roth, D.L., Zwillinger, D., 2006. CRC Handbook of Chemistry and Physics Editor-in-Chief.
- Liu, B., Abu-Omar, M.M., 2021. Lignin extraction and valorization using heterogeneous transition metal catalysts. *Adv. Inorg. Chem.* 77, 137–174.
<https://doi.org/10.1016/BS.ADIOCH.2021.02.001>
- Liu, G., Bao, J., 2017. Evaluation of electricity generation from lignin residue and biogas in cellulosic ethanol production. *Bioresour. Technol.* 243, 1232–1236.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.022>
- Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q., 2015. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. *Green Chemistry.*
<https://doi.org/10.1039/c5gc01054c>
- Löfstedt, J., Dahlstrand, C., Orebom, A., Meuzelaar, G., Sawadjoon, S., Galkin, M. V., Agback, P., Wimby, M., Corresa, E., Mathieu, Y., Sauvanaud, L., Eriksson, S., Corma, A., Samec, J.S.M., 2016. Green Diesel from Kraft Lignin in Three Steps. *ChemSusChem* 9, 1392–1396. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600172>
- Løhre, C., Barth, T., Kleinert, M., 2016. The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 119, 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.003>
- Lopez Camas, K., Ullah, A., 2022. Depolymerization of lignin into high-value products. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 40, 102306. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2022.102306>
- Lu, X., Gu, X., 2022. A review on lignin pyrolysis: pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts* 2022 15:1 15, 1–43. <https://doi.org/10.1186/S13068-022-02203-0>
- Lu, X., Guo, H., Wang, D., Xiu, P., Qin, Y., Chen, J., Xu, C., Gu, X., 2023. A review on catalytic conversion of lignin into high-value chemicals over Ni-based catalysts. *Biomass Convers. Biorefin.* 13, 11339–11381. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01903-1>

- Lui, M.Y., Masters, A.F., Maschmeyer, T., Yuen, A.K.L., 2023. Molybdenum carbide, supercritical ethanol and base: Keys for unlocking renewable BTEX from lignin. *Appl. Catal. B* 325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122351>
- Ma, D., Lu, S., Liu, X., Guo, Y., Wang, Y., 2019. Depolymerization and hydrodeoxygenation of lignin to aromatic hydrocarbons with a Ru catalyst on a variety of Nb-based supports. *Chinese Journal of Catalysis* 40, 609–617. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63317-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63317-6)
- Ma, X., Ma, R., Hao, W., Chen, M., Yan, F., Cui, K., Tian, Y., Li, Y., 2015. Common Pathways in Ethanolysis of Kraft Lignin to Platform Chemicals over Molybdenum-Based Catalysts. *ACS Catal.* 5, 4803–4813. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01159>
- Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Xu, C.C., 2015. Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents. *Bioresour. Technol.* 190, 416–419. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.074>
- Malik, K., Capareda, S.C., Kamboj, B.R., Malik, S., Singh, K., Arya, S., Bishnoi, D.K., 2024. Biofuels Production: A Review on Sustainable Alternatives to Traditional Fuels and Energy Sources. *Fuels* 5, 157–175. <https://doi.org/10.3390/fuels5020010>
- Margellou, A., Triantafyllidis, K.S., 2019. Catalytic transfer hydrogenolysis reactions for lignin valorization to fuels and chemicals. *Catalysts*. <https://doi.org/10.3390/catal9010043>
- Mattsson, C., Andersson, S.I., Belkheiri, T., Åmand, L.E., Olausson, L., Vamling, L., Theliander, H., 2016. Using 2D NMR to characterize the structure of the low and high molecular weight fractions of bio-oil obtained from LignoBoost™ kraft lignin depolymerized in subcritical water. *Biomass Bioenergy* 95, 364–377. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.09.004>
- Mor, S., Aneja, R., Madan, S., Ghimire, M., 2023. Kyoto Protocol and Paris Agreement: Transition from Bindings to Pledges – A Review. *Millennial Asia*. <https://doi.org/10.1177/09763996221141546>
- Mujtaba, M., Fernandes Fraceto, L., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S.M., Araujo de Medeiros, G., do Espírito Santo Pereira, A., Mancini, S.D., Lipponen, J., Vilaplana, F., 2023. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *J. Clean. Prod.* 402, 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>

- Mukesh, C., Huang, G., Qin, H., Liu, Y., Ji, X., 2024. Insight into lignin oxidative depolymerization in ionic liquids and deep eutectic solvents. *Biomass Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107305>
- Mukhopadhyay, D., Sharma, R.K., Gupta, P., 2023. Microbial peroxide-producing cell coupled in-situ enzymatic depolymerization for lignin biorefinery. *Fuel Cells* 23, 97–105. <https://doi.org/10.1002/fuce.202200101>
- Mukundan, S., Chowdari, R.K., Beltramini, J., 2021. External Solvent-Free Catalytic Hydrodeoxygenation of Softwood Lignin to Aromatics over Carbon–ZrO₂ Supported Ni/MoS₂ Catalysts. *Adv. Sustain. Syst.* 5. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000243>
- Mushtaq, U., Park, J., Riaz, A., Ranaware, V., Khan, M.K., Verma, D., Kim, J., 2021. High-Yield Production of Deoxygenated Monomers from Kraft Lignin over ZnO-Co/N-CNTs in Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 3232–3245. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08664>
- Nguyen Lyckeskog, H., Mattsson, C., Åmand, L.E., Olausson, L., Andersson, S.I., Vamling, L., Theliander, H., 2016. Storage Stability of Bio-oils Derived from the Catalytic Conversion of Softwood Kraft Lignin in Subcritical Water. *Energy and Fuels* 30, 3097–3106. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00087>
- Nguyen, T.D.H., Maschietti, M., Åmand, L.E., Vamling, L., Olausson, L., Andersson, S.I., Theliander, H., 2014a. The effect of temperature on the catalytic conversion of Kraft lignin using near-critical water. *Bioresour. Technol.* 170, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.051>
- Nguyen, T.D.H., Maschietti, M., Belkheiri, T., Åmand, L.E., Theliander, H., Vamling, L., Olausson, L., Andersson, S.I., 2014b. Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water. *Journal of Supercritical Fluids* 86, 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.022>
- Ohra-Aho, T., Linnekoski, J., 2015. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012>
- Panoutsou, C., Singh, A., 2020. A value chain approach to improve biomass policy formation. *GCB Bioenergy* 12, 464–475. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12685>
- Parthasarathi, R., Romero, R.A., Redondo, A., Gnanakaran, S., 2011. Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 2660–2666. <https://doi.org/10.1021/jz201201q>

- Patil, V., Adhikari, S., Cross, P., Jahromi, H., 2020a. Progress in the solvent depolymerization of lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110359>
- Pereira, E., Pereira, D.T.V., Rabelo, S.C., Ceriani, R., Costa, A.C. da, 2025. Green solvent pretreatments for lignocellulosic biorefineries: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* 13, 115303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115303>
- Peters, G.P., Minx, J.C., Weber, C.L., Edenhofer, O., 2011. Growth in emission transfers via international trade from 1990 to 2008. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108, 8903–8908. <https://doi.org/10.1073/pnas.1006388108>
- PETTERSEN, R.C., 1984. The Chemical Composition of Wood. *Advances in Chemistry* 57–126. <https://doi.org/10.1021/ba-1984-0207.ch002>
- Pińkowska, H., Wolak, P., Oliveros, E., 2013. Application of Doehlert matrix for determination of the optimal conditions of hydrothermolysis of rapeseed meal in subcritical water. *Fuel* 106, 258–264. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.12.023>
- Prat, D., Wells, A., Hayler, J., Sneddon, H., McElroy, C.R., Abou-Shehada, S., Dunn, P.J., 2015. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. *Green Chemistry* 18, 288–296. <https://doi.org/10.1039/c5gc01008j>
- Radhika, N.L., Sachdeva, S., Kumar, M., 2022. Lignin depolymerization and biotransformation to industrially important chemicals/biofuels. *Fuel* 312, 122935. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.122935>
- Raikwar, D., Majumdar, S., Shee, D., 2023. Effects of solvents in the depolymerization of lignin into value-added products: a review. *Biomass Convers. Biorefin.* 13, 11383–11416. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02030-7>
- Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P.F., Marita, J.M., Hatfield, R.D., Ralph, S.A., Christensen, J.H., Boerjan, W., 2004. Lignins: Natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl- propanoids. *Phytochemistry Reviews* 3, 29–60. <https://doi.org/10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4>
- Rana, M., Islam, M.N., Agarwal, A., Taki, G., Park, S.J., Dong, S., Jo, Y.T., Park, J.H., 2018. Production of Phenol-Rich Monomers from Kraft Lignin Hydrothermolysates in Basic-Subcritical Water over MoO₃/SBA-15 Catalyst. *Energy and Fuels* 32, 11564–11575. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02616>

- Rana, M., Nshizirungu, T., Park, J.H., 2021. Synergistic effect of water-ethanol-formic acid for the depolymerization of industrial waste (black liquor) lignin to phenolic monomers. *Biomass Bioenergy* 153. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106204>
- Rana, M., Park, J.H., 2025. One-pot catalytic hydrogenolysis and hydrogenation of Kraft lignin to highly selective catechols in subcritical water over Co-supported activated red mud catalyst. *Biomass Bioenergy* 196. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107741>
- Ranaware, V., Verma, D., Insyani, R., Riaz, A., Kim, S.M., Kim, J., 2019. Highly-efficient and magnetically-separable ZnO/Co@N-CNTs catalyst for hydrodeoxygenation of lignin and its derived species under mild conditions. *Green Chemistry* 21, 1021–1042. <https://doi.org/10.1039/c8gc03623c>
- Ročnik, T., Likozar, B., Jasiukaitytė-Grojzdek, E., Grilc, M., 2022. Catalytic lignin valorisation by depolymerisation, hydrogenation, demethylation and hydrodeoxygenation: Mechanism, chemical reaction kinetics and transport phenomena. *Chemical Engineering Journal* 448, 137309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137309>
- Saeed, A., Fatehi, P., Ni, Y., 2012. An integrated process for removing the inhibitors of the prehydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp process via cationic polymer treatment. *Biotechnol. Prog.* 28, 998–1004. <https://doi.org/10.1002/btpr.1563>
- Salam, M.A., Cheah, Y.W., Ho, P.H., Olsson, L., Creaser, D., 2021. Hydrotreatment of lignin dimers over NiMoS-USY: effect of silica/alumina ratio. *Sustain. Energy Fuels* 5, 3445–3457. <https://doi.org/10.1039/D1SE00412C>
- Sameni, J., Krigstin, S., Sain, M., 2017. Acetylation & lignin solubility, *BioResources*.
- Sang, Y., Li, G., Li, X., Gong, H., Yang, M., Savary, D., Fei, Z., Dyson, P.J., Chen, H., Li, Y., 2024. A synergistic approach for lignin biofuel production: Integrating non-catalytic solvolysis with catalytic product upgrading. *Chemical Engineering Journal* 495. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153624>
- Santana Junior, J.A., Menezes, A.L., Ataíde, C.H., 2019. Catalytic upgrading of fast hydrolysis vapors from industrial Kraft lignins using ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 144. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104720>
- Schutyser, W., Renders, T., Van Den Bosch, S., Koelewijn, S.F., Beckham, G.T., Sels, B.F., 2018. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chem. Soc. Rev.* <https://doi.org/10.1039/c7cs00566k>

- Sebastian, J., Cheah, Y.W., Bernin, D., Creaser, D., Olsson, L., 2021. The promotor and poison effects of the inorganic elements of kraft lignin during hydrotreatment over nimos catalyst. *Catalysts* 11, 874. <https://doi.org/10.3390/CATAL11080874/S1>
- Sebhat, W., El-Roz, A., Crepet, A., Ladavière, C., Perez, D.D.S., Mangematin, S., Almada, C.C., Vilcocq, L., Djakovitch, L., Fongarland, P., 2020. Comparative study of solvolysis of technical lignins in flow reactor. *Biomass Convers. Biorefin.* 10, 351–366. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00435-z>
- Shen, Y., Liu, C., Cui, C., Ren, H., Gu, M., Liu, H., Zhou, Z., Qi, F., 2024. Effect of Cu-modified HZSM-5 zeolites on catalytic pyrolysis of lignin to producing aromatic hydrocarbons. *Fuel* 361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130719>
- Shu, R., Li, R., Lin, B., Wang, C., Cheng, Z., Chen, Y., 2020. A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels. *Biomass Bioenergy* 132, 105432. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.105432>
- Sirous-Rezaei, P., Creaser, D., Olsson, L., 2021. Reductive liquefaction of lignin to monocyclic hydrocarbons: ReS₂/Al₂O₃ as efficient char inhibitor and hydrodeoxygenation catalyst. *Appl. Catal. B* 297, 120449. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120449>
- Sirous-Rezaei, P., Park, Y.K., 2020. Catalytic hydroxylation of lignin: Suppression of coke formation in mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics. *Chemical Engineering Journal* 386. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.224>
- Sixta, Herbert., 2006. *Handbook of pulp*. Wiley-VCH ; [John Wiley, distributor].
- Solomons, T.W.Graham., Fryhle, C.B., Snyder, S.A., 2016. *Organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Sridharan, B., Wilbers, E., Winkelman, J.G.M., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., 2024. Efficient depolymerization of kraft lignin using zinc chloride based (molten) salts. *Biomass Bioenergy* 188, 107309. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107309>
- Stefan, Y. Lin; Carlton, W.Dence. (Eds), n.d. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest.
- Sun, Q.Q., Liu, C., Zhang, G.Q., Liu, Z.Q., Wang, M.Y., Wang, A.M., Liu, Y., Shen, R., Ying, A., 2025. Synergistic enhancement of catalytic hydrodeoxygenation performance by oxygen vacancies and frustrated Lewis pairs. *Fuel* 382. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133748>

- Tang, B., Li, W., Zhang, X., Zhang, B., Zhang, H., Li, C., 2022. Depolymerization of Kraft lignin to liquid fuels with MoS₂ derived oxygen-vacancy-enriched MoO₃ in a hydrogen-donor solvent system. *Fuel* 324. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124674>
- Train, P.M., Klein, M.T., 1991. Hydroprocessing lignin and lignin model compounds: products, kinetics, and catalyst aging. *Fuel Science and Technology International* 9, 193–227. <https://doi.org/10.1080/08843759108942262>
- Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, n.d. UNFCCC, U.N.F.C. on C.C., 2026. COP30 Executive Report. Belém.
- van Eck, N.J., Waltman, L., 2010. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics* 84, 523–538. <https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3>
- Walch, F., Abdelaziz, O.Y., Meier, S., Bjelić, S., Hulteberg, C.P., Riisager, A., 2021. Oxidative depolymerization of Kraft lignin to high-value aromatics using a homogeneous vanadium-copper catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 11, 1843–1853. <https://doi.org/10.1039/d0cy02158j>
- Wang, J., Hong, S., Wang, B., Shen, X., Wen, J.L., Yuan, T.Q., 2023. Harnessing zeolite catalyst for the cleavage of targeted chemical bonds in lignin. *Chem Catalysis* 3, 100797. <https://doi.org/10.1016/J.CHECAT.2023.100797>
- Wang, J., Li, W., Wang, H., Ma, Q., Li, S., Chang, H. min, Jameel, H., 2017. Liquefaction of kraft lignin by hydrocracking with simultaneous use of a novel dual acid-base catalyst and a hydrogenation catalyst. *Bioresour. Technol.* 243, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.024>
- Wang, J., Li, W., Wang, H., Ogunbiyi, A.T., Dou, X., Ma, Q., 2020. Effects of the novel catalyst Ni-S₂O₈²⁻-K₂O/TiO₂ on efficient lignin depolymerization. *RSC Adv.* 10, 8558–8567. <https://doi.org/10.1039/c9ra10675h>
- Wang, X., Rinaldi, R., 2012. Solvent Effects on the Hydrogenolysis of Diphenyl Ether with Raney Nickel and their Implications for the Conversion of Lignin. *ChemSusChem* 5, 1455–1466. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200040>
- Wang, Y., Tang, Z., Chen, M., Zhang, J., Shi, J., Wang, C., Yang, Z., Wang, J., 2020. Effect of Mo content in Mo/Sepiolite catalyst on catalytic depolymerization of Kraft lignin under supercritical ethanol. *Energy Convers. Manag.* 222. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113227>
- Wang, Y., Wei, L., Hou, Q., Mo, Z., Liu, X., Li, W., 2023. A Review on Catalytic Depolymerization of Lignin towards High-Value Chemicals: Solvent and Catalyst.

- Weyand, J., Adelung, S., Wallinder, J., Sridharan, B., Venderbosch, R., Heeres, H.J., Dietrich, R.U., 2025. Sustainable aviation fuel from Kraft lignin – Technical, economic and ecological process analysis. *J. Clean. Prod.* 500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144559>
- Wörner, M., Werner, L., Hornung, U., Islongo Canabarro, N., Baudouin, D., Dahmen, N., 2024. The Impact of Sulfur-Containing Inorganic Compounds during the Depolymerization of Lignin by Hydrothermal Liquefaction of Black Liquor. *Energy and Fuels* 38, 6036–6047. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.3C04737/ASSET/IMAGES/LARGE/EF3C04737_0013.JPEG
- Wu, Z., Chen, L., Deng, Y., Qiu, Y., Liu, B., Li, Y., Pan, Y., Dong, B., Chai, Y., 2025. Direct solvolysis of papermaking black liquor in strong alkali coupled with catalytic hydrodeoxygenation to produce aviation fuel-range arenes. *Ind. Crops Prod.* 235, 121823. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121823>
- Wu, Z., Hu, L., Jiang, Y., Wang, X., Xu, J., Wang, Q., Jiang, S., 2020. Recent advances in the acid-catalyzed conversion of lignin. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2020 13:1 13, 519–539. <https://doi.org/10.1007/S13399-020-00976-8>
- Wu, Z., Zhao, X., Zhang, J., Li, X., Zhang, Y., Wang, F., 2019. Ethanol/1,4-dioxane/formic acid as synergistic solvents for the conversion of lignin into high-value added phenolic monomers. *Bioresour. Technol.* 278, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.082>
- Y. Lin, S., W. Dence, C., 1992. *Methods in Lignin Chemistry*.
- Yan, N., Yuan, Dykeman, R., Kou, Y., Dyson, P.J., 2010. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes by using nanoparticle catalysts combined with Brønsted acidic ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 5549–5553. <https://doi.org/10.1002/anie.201001531>
- Yang, B., Hongliang Wang, 2021. Hydrodeoxygenation of lignin to hydrocarbons using bimetallic catalysts. US 11,078,432 B2.
- Yang, C., Qin, J., Sun, S., Gao, D., Fang, Y., Chen, G., Tian, C., Bao, C., Zhang, S., 2024. Progress in developing methods for lignin depolymerization and elucidating the associated mechanisms. *Eur. Polym. J.* <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112995>

- Yang, Z., Xu, Z., Feng, M., Cort, J.R., Gieleciak, R., Heyne, J., Yang, B., 2022. Lignin-based jet fuel and its blending effect with conventional jet fuel. *Fuel* 321, 124040. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124040>
- Yin, Y., Suo, C., Ma, C., Liu, S., 2025. Recent progress towards fuels and value-added chemicals through lignin depolymerization. *J. Environ. Chem. Eng.* 13, 116321. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2025.116321>
- Yu, Y., Li, X., Su, L., Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, H., 2012. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 447–448, 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>
- Zakzeski, J., Jongerijs, A.L., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., 2012. Catalytic lignin valorization process for the production of aromatic chemicals and hydrogen. *ChemSusChem* 5, 1602–1609. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100699>
- Zeng, Q., Du, Z., Luo, L., 2023. Selective preparation of monomers from hydrotreatment of lignin using isopropanol over Ru-Pd/HZSM-5 catalysts. *Biomass Convers. Biorefin.* 13, 10701–10710. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01886-z>
- Zevallos Torres, L.A., Lorenci Woiciechowski, A., de Andrade Tanobe, V.O., Karp, S.G., Guimarães Lorenci, L.C., Faulds, C., Soccol, C.R., 2020. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>
- Zhang, C., Shen, X., Jin, Y., Cheng, J., Cai, C., Wang, F., 2023. Catalytic Strategies and Mechanism Analysis Orbiting the Center of Critical Intermediates in Lignin Depolymerization. *Chem. Rev.* <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00664>
- Zhang, H., Fu, S., 2022. Highly efficient catalytic transfer hydrogenolysis for the conversion of Kraft lignin into bio-oil over heteropoly acids. *Green Chemistry* 24, 6619–6630. <https://doi.org/10.1039/d2gc01808j>
- Zhang, L., Choi, C., Machida, H., Huo, Z., Norinaga, K., 2021. Catalytic hydrotreatment of alkaline lignin and its consequent influences on fast pyrolysis. *Carbon Resources Conversion* 4, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.09.001>
- Zhang, L., Tian, Y., Zhang, Lingling, Zhang, H., Yang, J., Wang, Y., Lu, N., Guo, W., Wang, L., 2025. A comprehensive review on the plant sources, pharmacological activities and pharmacokinetic characteristics of Syringaresinol. *Pharmacol. Res.* 212, 107572. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2024.107572>

- Zhang, Q., Wang, S., Jia, S., Shi, J., Xu, W., 2025. Advances in oxidative fractionation and depolymerization for sustainable lignin valorization. *Molecular Catalysis* 586, 115436. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2025.114864>
- Zhang, X., Jiang, Y., Li, W., Zhu, L., Wang, L., 2024. Production of liquid fuels via catalytic transfer hydrogenation promoting lignin depolymerization on modified Y zeolite: Formic acid as a continuous hydrogen source. *Energy Convers. Manag.* 302. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118144>
- Zhang, X., Li, W., Wang, J., Zhang, B., Guo, G., Shen, C., Jiang, Y., 2022. Depolymerization of Kraft lignin into liquid fuels over a WO₃ modified acid-base coupled hydrogenation catalyst. *Fuel* 323. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124428>
- Zhao, C., Xie, S., Pu, Y., Zhang, R., Huang, F., Ragauskas, A.J., Yuan, J.S., 2016. Synergistic enzymatic and microbial lignin conversion. *Green Chemistry* 18, 1306–1312. <https://doi.org/10.1039/c5gc01955a>
- Zhao, Yuze, Wang, G., Luo, Y., Han, Y., Li, W., Zhao, Yutong, Wang, N., Sui, W., Li, D., Si, C., 2026. Catalytic oxidative depolymerization of lignin into oligomers with multifunctional plant growth regulation in low dose. *Bioresour. Technol.* 442, 133678. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.133678>
- Zhou, F., Hearne, Z., Li, C.J., 2019. Water—the greenest solvent overall. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 18, 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.05.004>
- Zhou, N., Thilakarathna, W.P.D.W., He, Q.S., Rupasinghe, H.P.V., 2022. A Review: Depolymerization of Lignin to Generate High-Value Bio-Products: Opportunities, Challenges, and Prospects. *Front. Energy Res.* 9, 1–18. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.758744>
- Zhu, C., Dou, X., Li, W., Liu, X., Li, Q., Ma, J., Liu, Q., Ma, L., 2019. Efficient depolymerization of Kraft lignin to liquid fuels over an amorphous titanium-zirconium mixed oxide supported partially reduced nickel-cobalt catalyst. *Bioresour. Technol.* 284, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.126>
- Zhu, L., Cui, C., Liu, H., Zhou, Z., Qi, F., 2022. Thermochemical depolymerization of lignin: Process analysis with state-of-the-art soft ionization mass spectrometry. *Frontiers in Chemical Engineering* 4, 982126. <https://doi.org/10.3389/FCENG.2022.982126/BIBTEX>
- Zhu, L., Li, W., Zhang, H., Zhang, X., Jin, J., Wu, M., 2023. Bimetallic ruthenium- and zinc-doped beta zeolite for efficiently depolymerizing Kraft lignin. *Fuel* 349. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128766>

Zou, Q., He, H., Xie, J., Han, S., Lin, W., Mondal, A.K., Huang, F., 2023. Study on the mechanism of acid modified H-Beta zeolite acidic sites on the catalytic pyrolysis of Kraft lignin. *Chemical Engineering Journal* 462, 142029. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142029>

8. APÊNDICE A

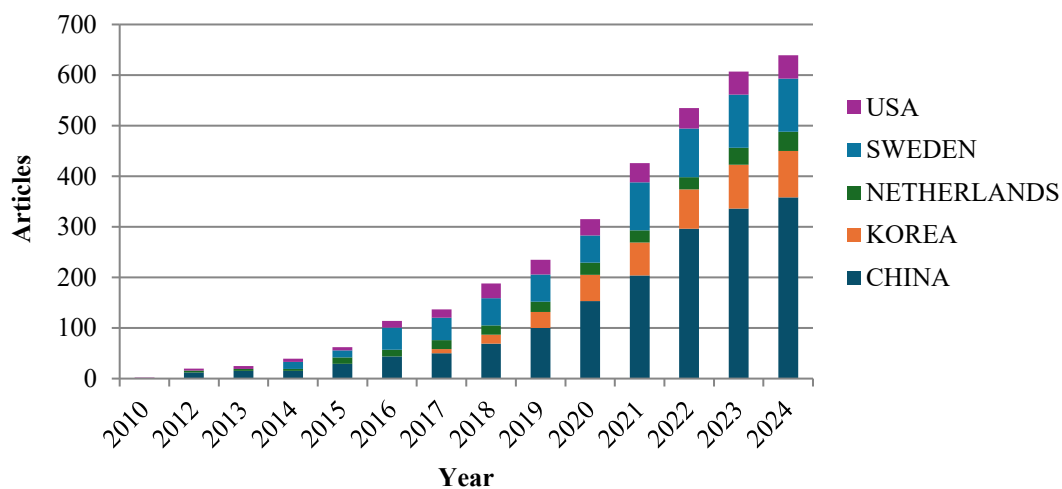


Figura A1. Distribuição geográfica das publicações científicas sobre conversão catalítica de LK, destacando os países com maior contribuição ao longo dos anos.

Nota: A análise em nível de país é baseada na contagem total de coautorias. Isso significa que um único artigo coautorado por pesquisadores de diferentes países é contado uma vez para cada país, o que explica por que a soma de publicações por país (**Figura A1**) é maior do que o número total de artigos únicos (130).

Tabela A1. Produção científica anual na área de pesquisa entre 1991 e 2024.

Ano	Artigos
1991	1
2010	1
2011	0
2012	5
2013	2
2014	2
2015	7
2016	9
2017	4
2018	11
2019	10
2020	14
2021	22
2022	18
2023	16
2024	8

Nota: Obtido por meio de análise bibliométrica utilizando o software Bibliometrix. Os valores reportados nesta tabela foram utilizados para gerar a Figura 1 do capítulo 1.

Tabela A2. Produção científica por país/região

Região	Freq
CHINA	358
SWEDEN	105
SOUTH KOREA	92
USA	46
NETHERLANDS	38
INDIA	25
CANADA	14
UK	11
BELGIUM	10
SPAIN	8
THAILAND	7
BRAZIL	6
GERMANY	6
ITALY	6
SWITZERLAND	6
FRANCE	5
JAPAN	5
DENMARK	4
AUSTRALIA	3
FINLAND	3
BANGLADESH	2
EGYPT	2
MEXICO	2
MALAYSIA	1
SAUDI ARABIA	1

Nota: Com base na análise bibliométrica realizada com o software Bibliometrix. Os valores reportados nesta tabela foram utilizados para gerar a Figura 2A do capítulo 1.

Tabela A3. Colaborações científicas internacionais por país

From	To	Frequency
CANADA	THAILAND	1
CHINA	BANGLADESH	2
CHINA	FINLAND	1
CHINA	HONG KONG	1
CHINA	JAPAN	1
CHINA	KOREA	1
CHINA	UNITED KINGDOM	2
CHINA	USA	10
HONG KONG	AUSTRALIA	1
INDIA	JAPAN	1
INDIA	MEXICO	1
JAPAN	MEXICO	1
KOREA	CANADA	1
KOREA	MALAYSIA	1
KOREA	SAUDI ARABIA	1
MALAYSIA	SAUDI ARABIA	1
NETHERLANDS	ITALY	2
NETHERLANDS	MEXICO	1
SWEDEN	DENMARK	2
SWEDEN	EGYPT	1
SWEDEN	GERMANY	1
SWEDEN	SPAIN	1
SWEDEN	SWITZERLAND	1
SWEDEN	UNITED KINGDOM	1
SWITZERLAND	DENMARK	1
UNITED KINGDOM	EGYPT	1
UNITED KINGDOM	HONG KONG	1

Nota: Identificado por meio de análise bibliométrica utilizando o software Bibliometrix. Os valores reportados nesta tabela foram utilizados para gerar a Figura 2B no capítulo 1.

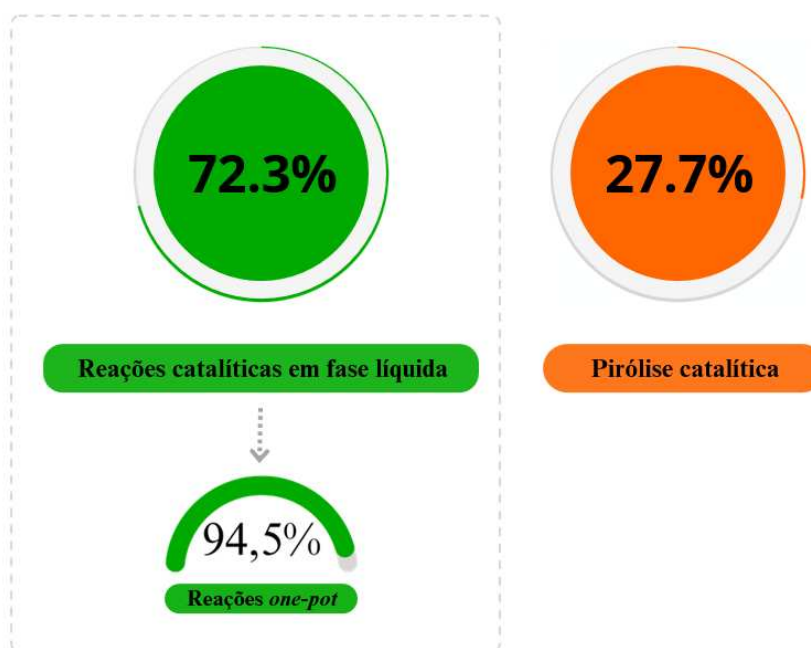


Figura A2. Distribuição dos tipos de processos catalíticos utilizados na conversão da LK.

9. APÊNDICE B

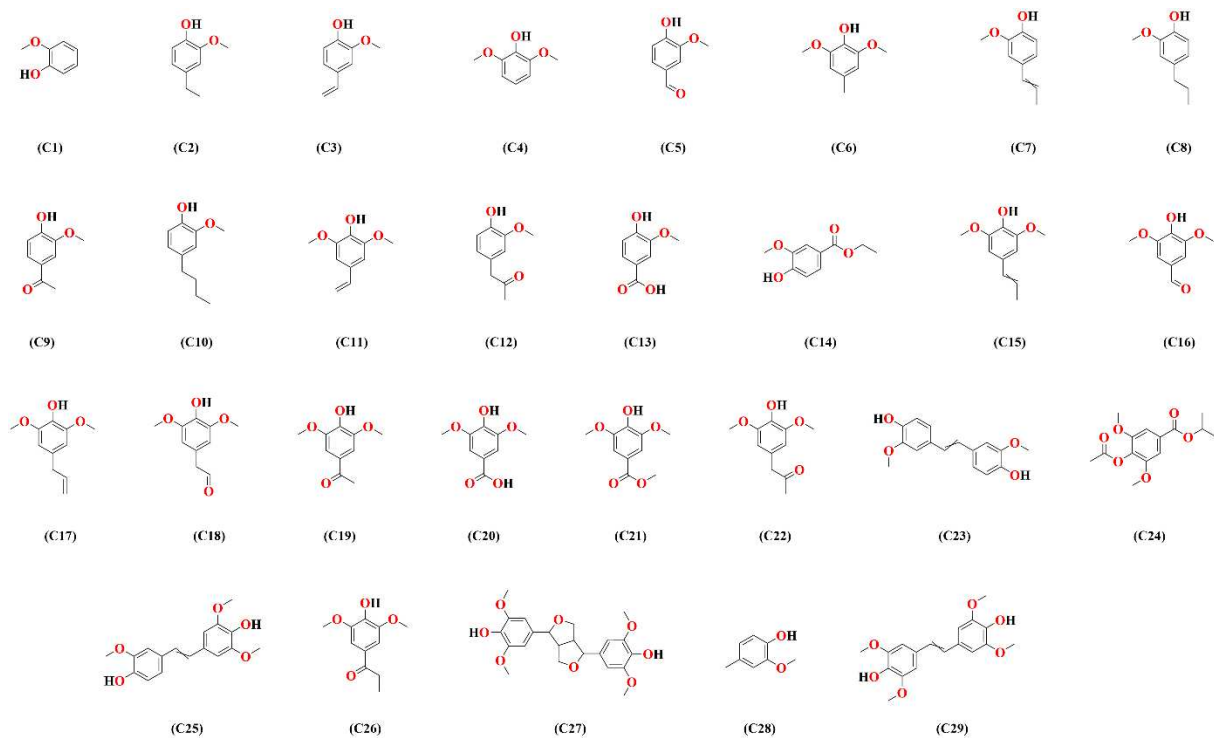


Figura B1. Compostos identificados por GC-MS com similaridade acima de 90%.

Tabela B1. Código de identificação e nomenclatura dos compostos identificados por GC-MS

Código	Nomenclatura
C1	2-metoxifenol
C2	4-etil-2-metoxifenol
C3	2-metoxi-4-vinilfenol
C4	2,6-dimetoxifenol
C5	4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído
C6	2,6-dimetoxi-4-metilfenol
C7	2-metóxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol
C8	2-metoxi-4-propilfenol
C9	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)etanon-1-ona
C10	2-metoxi-4-butilfenol
C11	4-etenil-2,6-dimetoxifenol
C12	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona
C13	ácido 3-hidroxi-4-metoxibenzoico
C14	4-hidroxi-3-metoxibenzoato de etila
C15	2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol
C16	4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído
C17	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)fenol
C18	2-(4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeído
C19	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)etanona
C20	ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico
C21	4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoato de metila
C22	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-2-propanona
C23	3,3'-dimetoxi-4,4'-di-hidroxiestilbeno
C24	4-acetóxi-3,5-dimetoxibenzoato de propan-2-ila
C25	4-[2-(4-hidróxi-3-metoxifenil)etenil]-2,6-dimetoxifenol
C26	1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-1-propanona
C27	4,4'-(1S,3aR,4S,6aR)-tetrahydro-1H,3H-furo[3,4-c]furan-1,4-diylbis(2,6-dimethoxyphenol)
C28	2-metóxi-4-metilfenol
C29	4,4'-(eteno-1,2-diil)bis(2,6-dimetoxifenol)

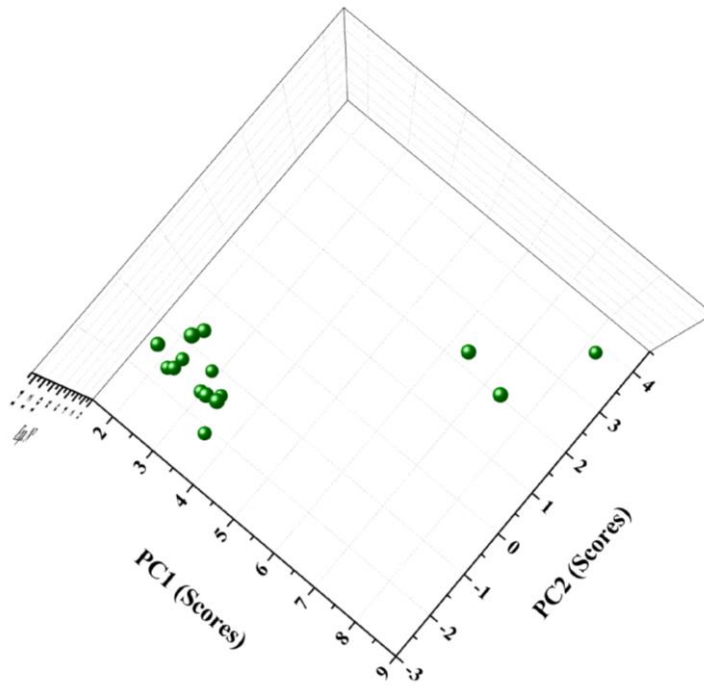


Figura B2. Vista superior da distribuição dos ensaios experimentais no espaço tridimensional das duas primeiras componentes principais (PC1 × PC2 × número do experimento).

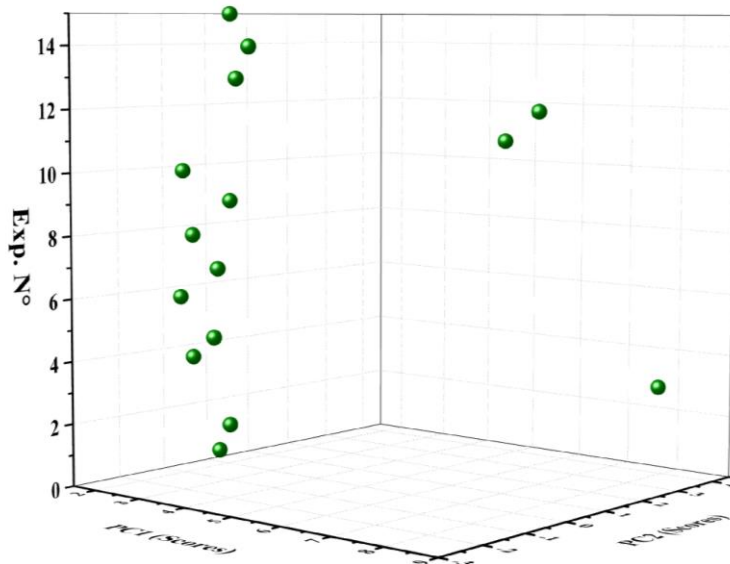


Figura B3. Vista fixada no eixo Z da distribuição dos ensaios experimentais no espaço tridimensional das duas primeiras componentes principais (PC1 × PC2 × número do experimento).

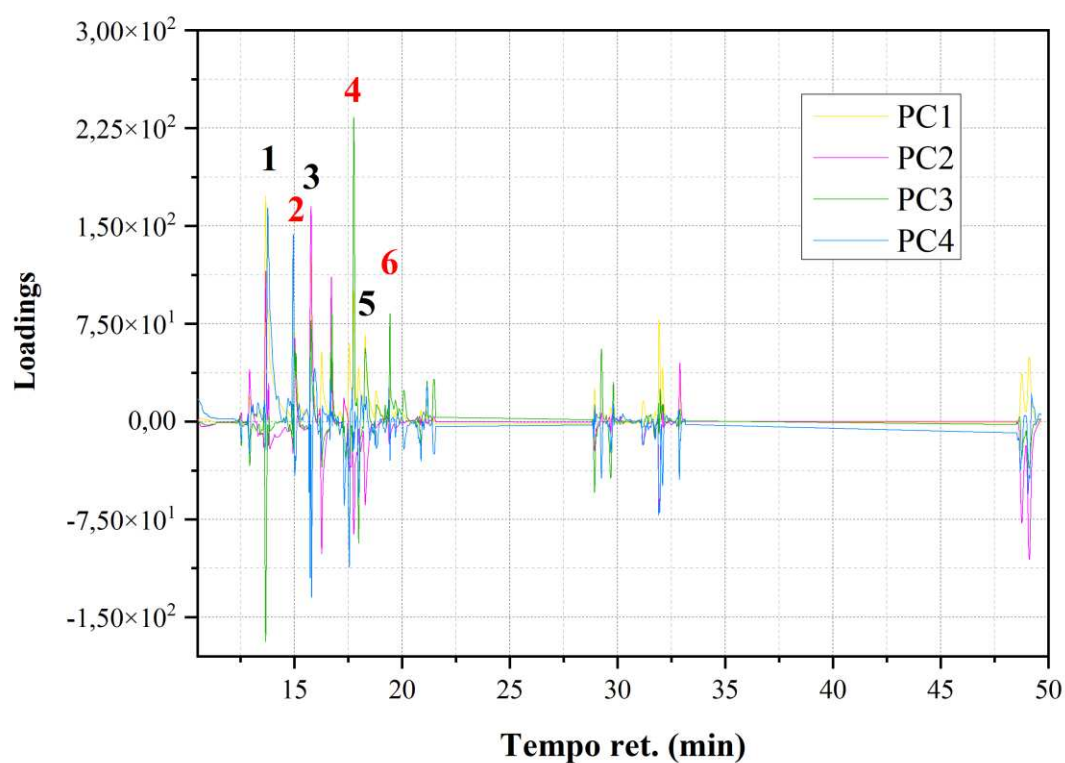


Figura B4. Gráfico de *loadings* associado às duas primeiras componentes principais (PC1, PC2, PC3 e PC4). O gráfico de *loadings* indica as regiões dos cromatogramas que mais contribuem para a variabilidade capturada pela SVD. Alguns picos cromatográficos foram destacados e identificados com base em padrões analíticos (vermelho) ou por estarem presentes em todos os ensaios experimentais (preto), com o objetivo de auxiliar a interpretação das componentes principais. **Legenda:** (1) *siringol*; (2) *acetovanilona*; (3) *p*-vinilsiringol; (4) *siringaldeído*; (5) *p*-propenilsiringol; (6) *acetosiringona*.

Tabela B2. Análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático ajustado para o escore de PC1.

PC1 score	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
Total	15	278,6	18,6			
Constant	1	231,4	231,4			
Total corrected	14	47,3	3,38			1,84
Regression	9	46,3	5,15	27,0963	0	2,27
Residual	5	0,950	0,190			0,436
Lack of Fit (Model error)	3	0,502	0,167	0,74691	0,616	0,409
Pure error (Replicate error)	2	0,448	0,224			0,473

Tabela B3. Coeficientes de regressão e significância estatística do modelo quadrático ajustado para o escore de PC1.

PC1 score	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	3,55	0,25	3,22E-05	0,65
Lignin content	0,37	0,22	0,15	0,56
Water content	-0,19	0,19	0,35	0,49
Temperature	2,37	0,18	4,24E-05	0,46
Lig*Lig	-0,82	0,40	0,09	1,02
Wat*Wat	-0,04	0,30	0,90	0,77
Temp*Temp	1,53	0,25	1,76E-03	0,65
Lig*Wat	0,53	0,44	0,28	1,12
Lig*Temp	0,59	0,46	0,25	1,18
Wat*Temp	0,33	0,40	0,45	1,02
N = 15	Q² = 0,809		Cond. no. = 5,385	
DF = 5	R² = 0,980		RSD = 0,436	
	R² adj. = 0,944			
	Confidence = 0,95			

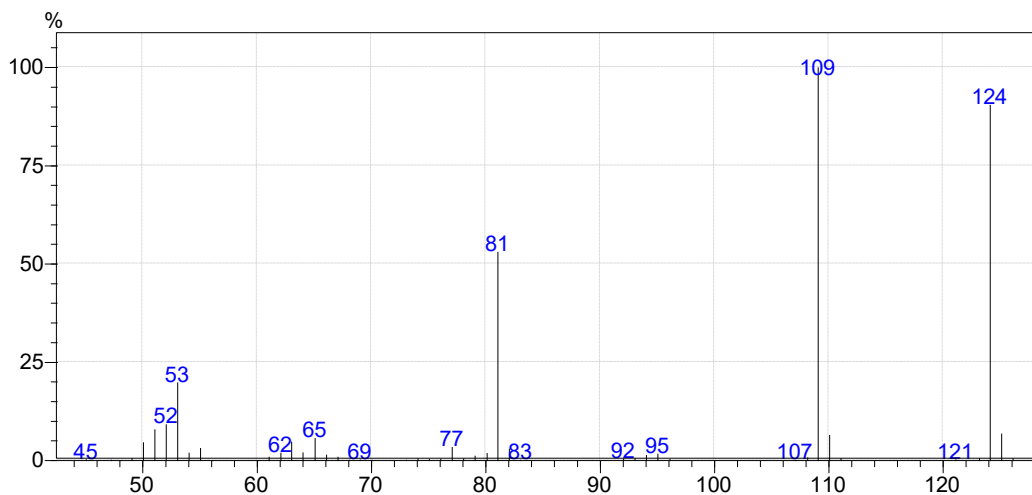


Figura B5. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2-metoxifenol (C1). MM = 124,14 gmol⁻¹

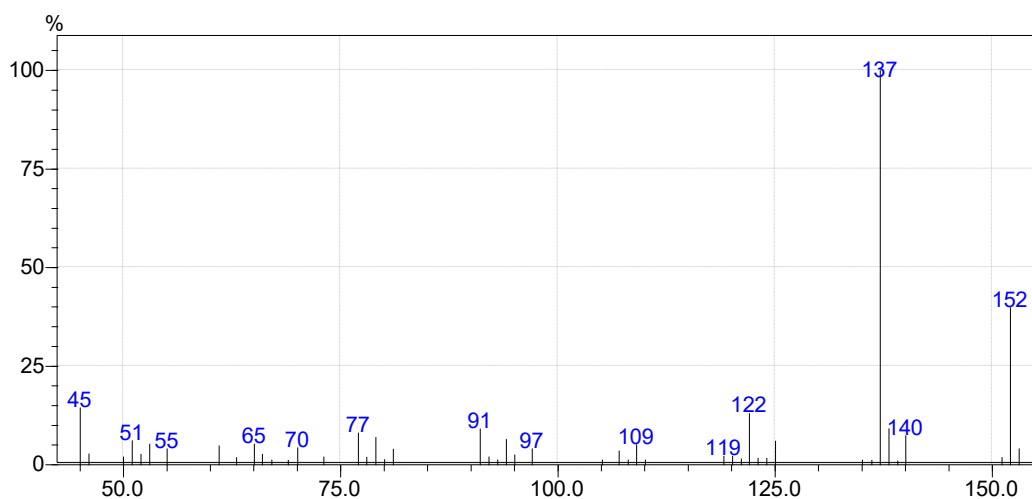


Figura B5. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-etil-2-metoxifenol (C2). MM = 152,19 gmol⁻¹

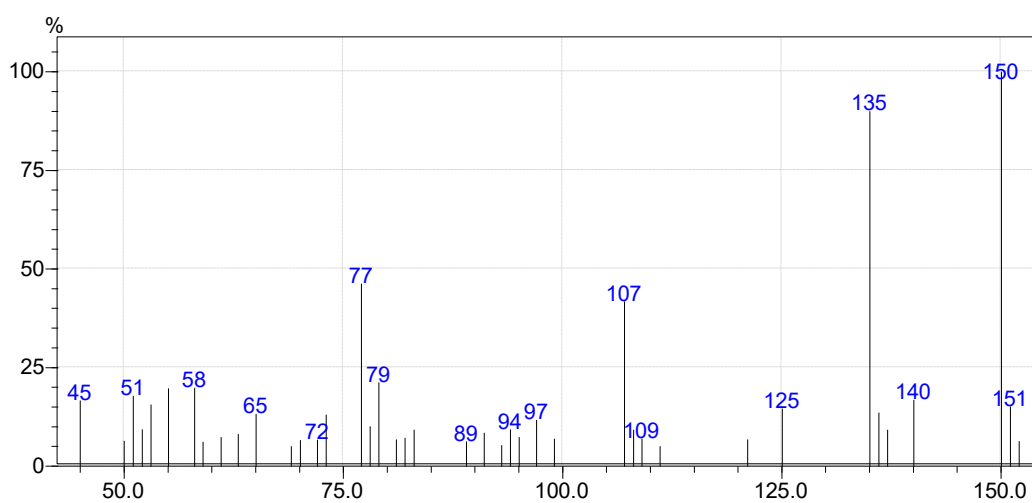


Figura B6. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2-metoxi-4-vinilfenol (C3). MM = 150,07 gmol⁻¹

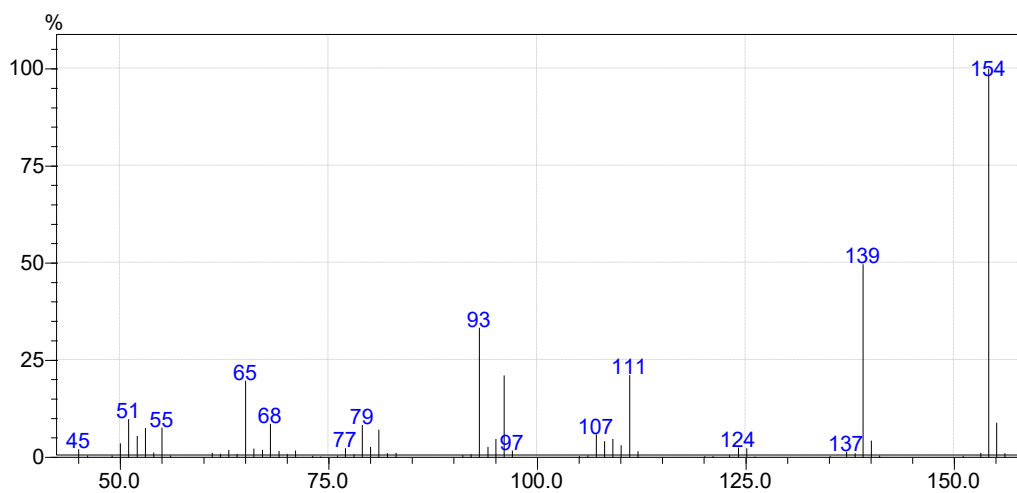


Figura B7. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2,6-dimetoxifenol (C4). MM = 154,16 gmol⁻¹

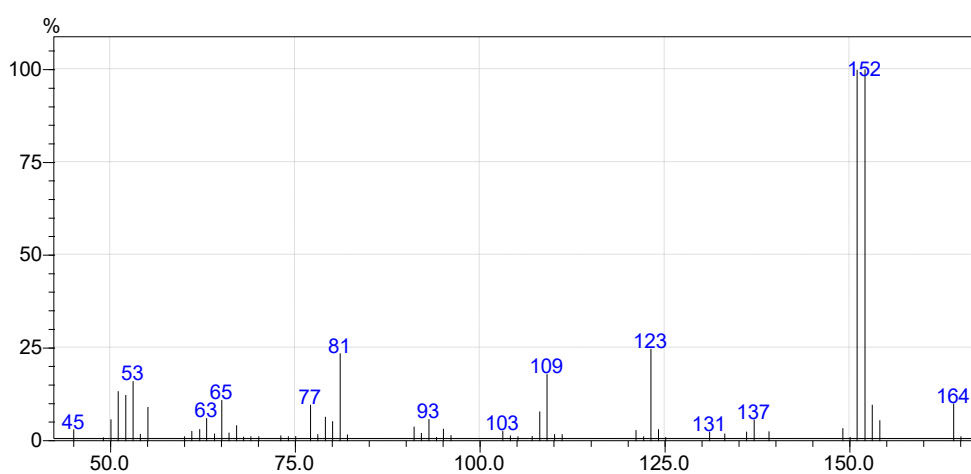


Figura B8. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído (C5). MM = 152,05 gmol⁻¹

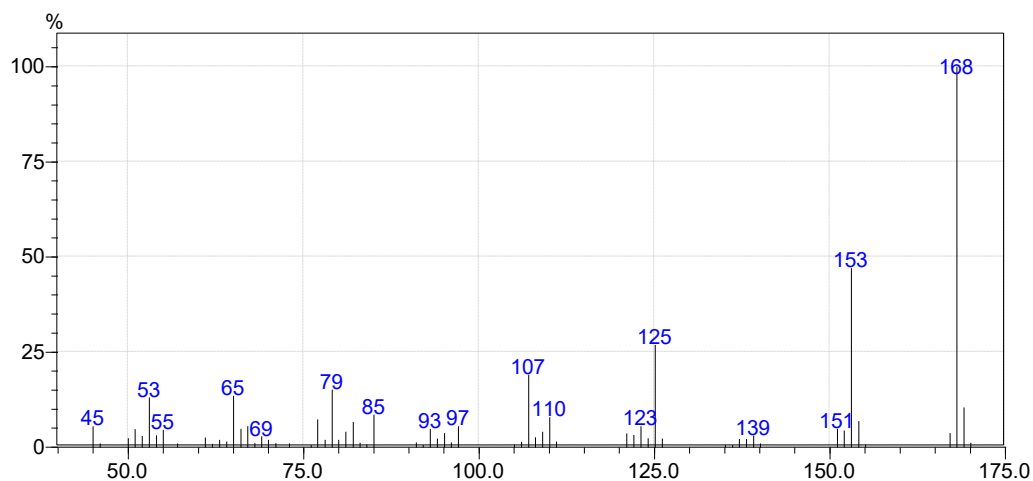


Figura B9. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2,6-dimetóxi-4-metilfenol (C6). MM = 168,19 gmol⁻¹

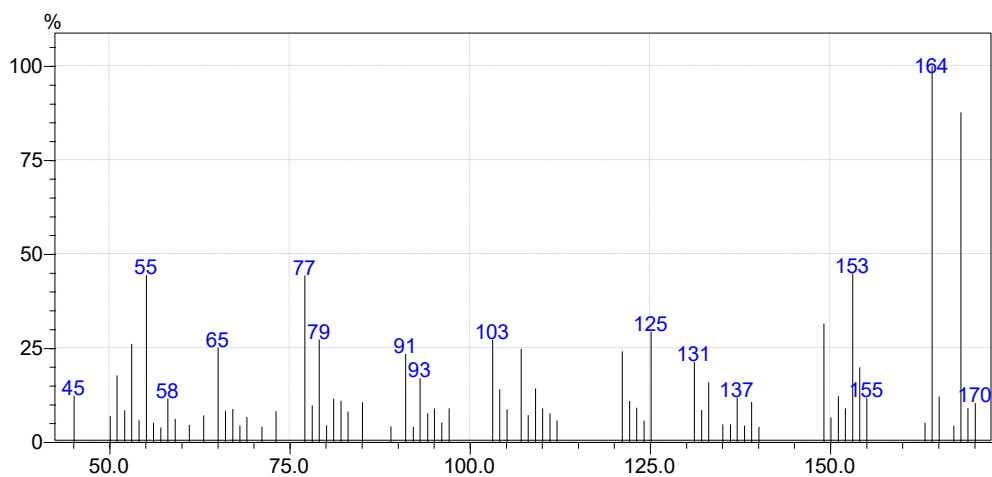


Figura B10. Espectro de massas (IE 70eV) do 2-metoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol (C7).MM = 164,08 gmol⁻¹

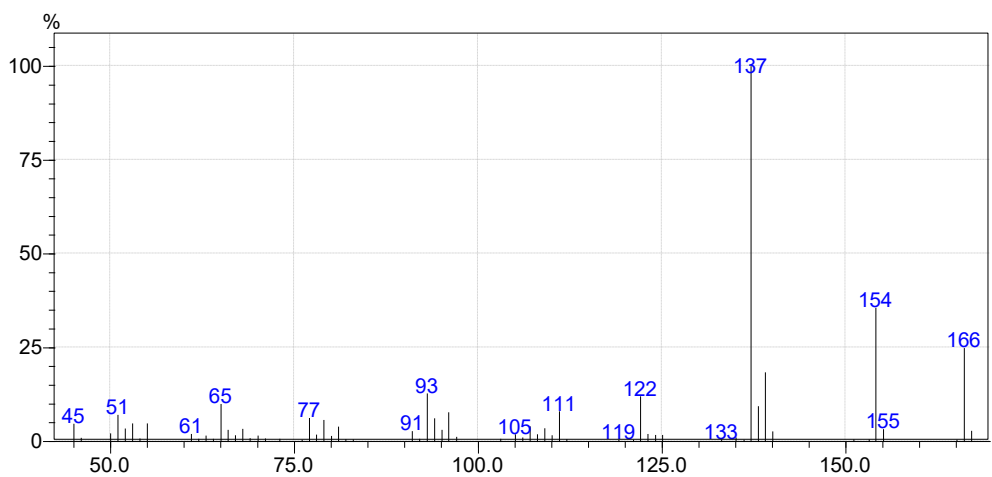


Figura B11. Espectro de massas (IE 70eV) do 2-metoxi-4-propilfenol (C8).MM = 166,22 gmol⁻¹

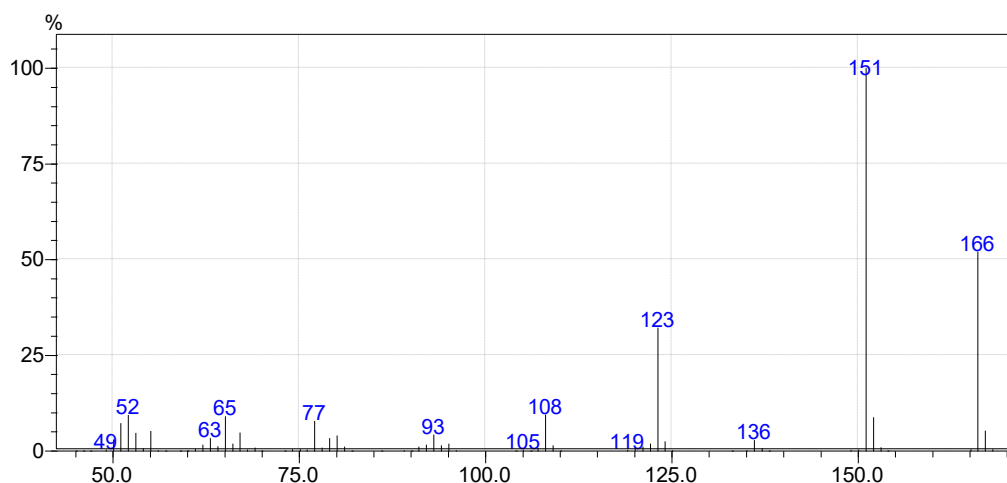


Figura B12. Espectro de massas (IE 70 eV) do 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanon-1-ona (C9). MM = 166,18 gmol⁻¹

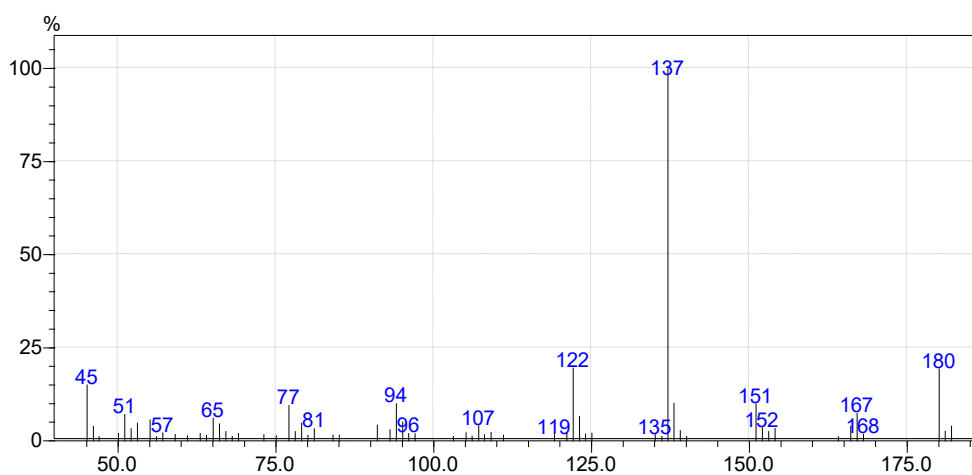


Figura B13. Espectro de massas (IE 70eV) do 2-metoxi-4-butilfenol (**C10**).MM = 180,12 gmol⁻¹

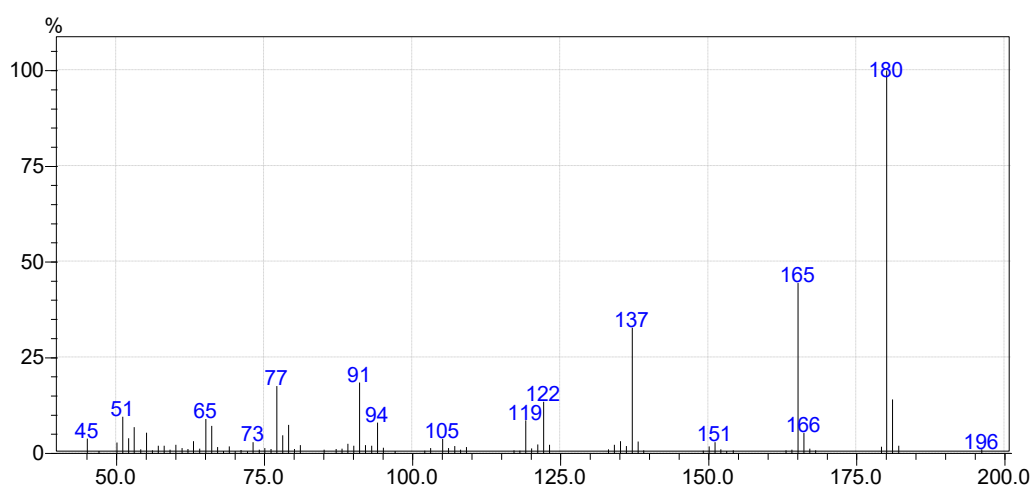


Figura B14. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-etenil-2,6-dimetoxifenol (**C11**). MM = 180,08 gmol⁻¹

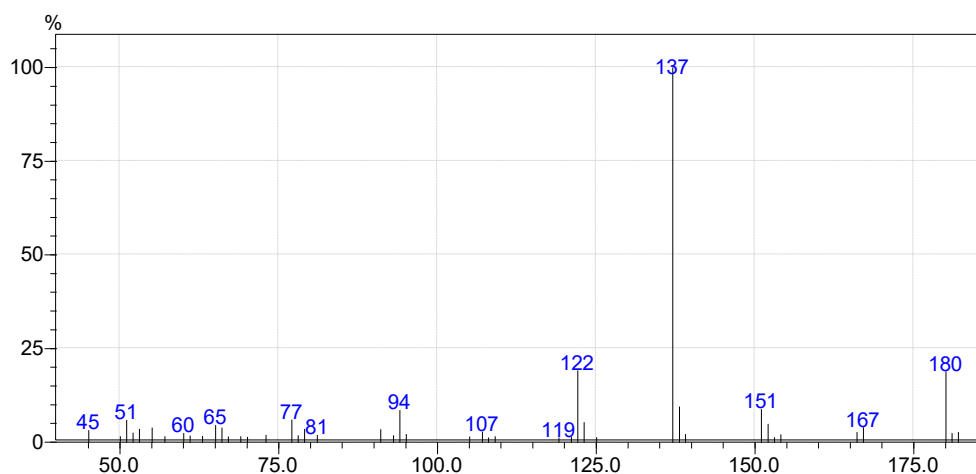


Figura B15. Espectro de massas (IE 70 eV) do 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona (**C12**). MM = 180,08 gmol⁻¹

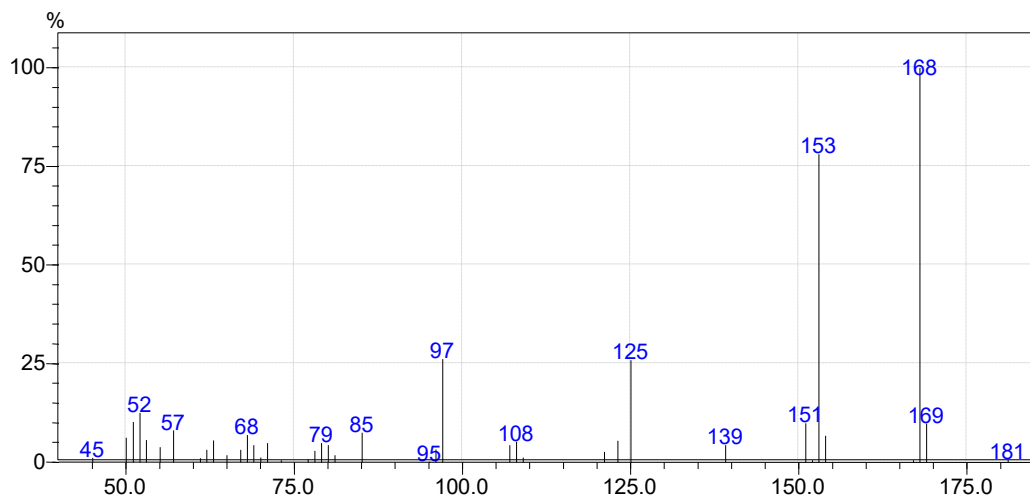


Figura B16. Espectro de massas (IE 70 eV) do ácido 3-hidroxi-4-metoxibenzoico (C13). MM = 168,04 g mol^{-1}

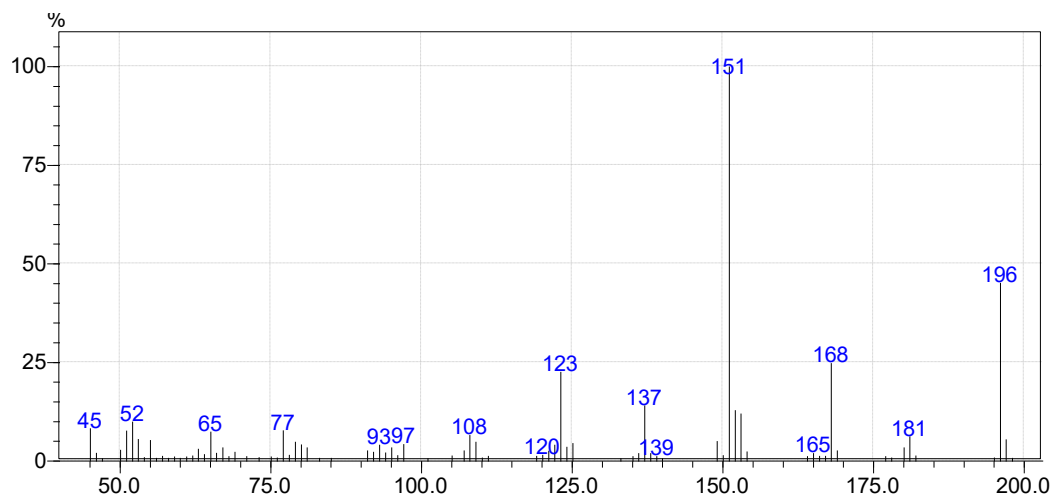


Figura B17. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-hidroxi-3-metoxibenzoato de etila (C14). MM = 196,07 g mol^{-1}

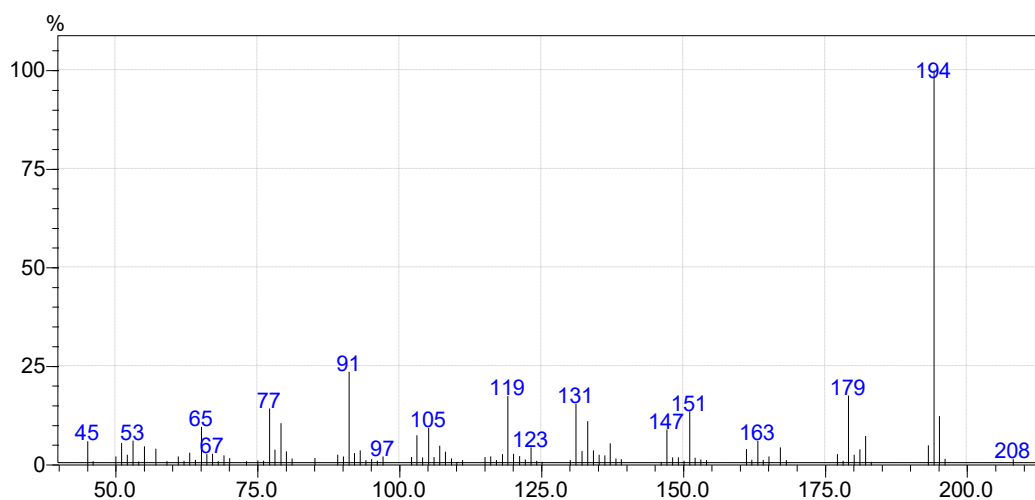


Figura B18. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2,6-dimetoxi-4-(prop-1-en-1-il)fenol (C15). MM = 194,09 g mol^{-1}

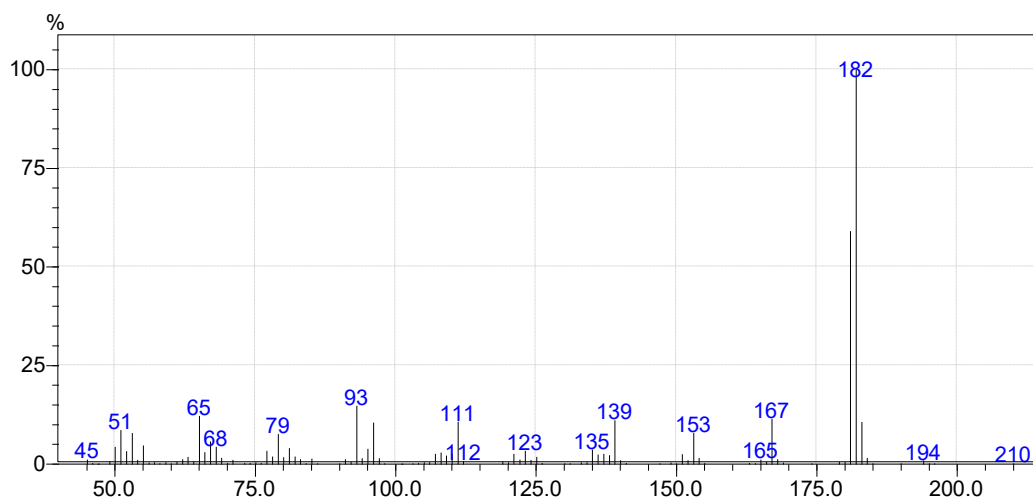


Figura B19. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído (C16). MM = 182,06 gmol^{-1}

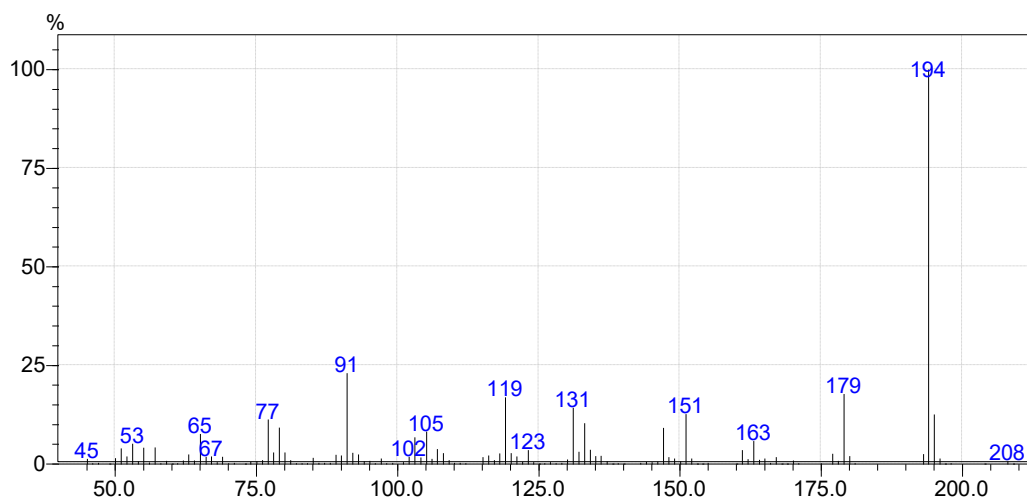


Figura B20. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)fenol (C17). MM = 194,09 gmol^{-1}

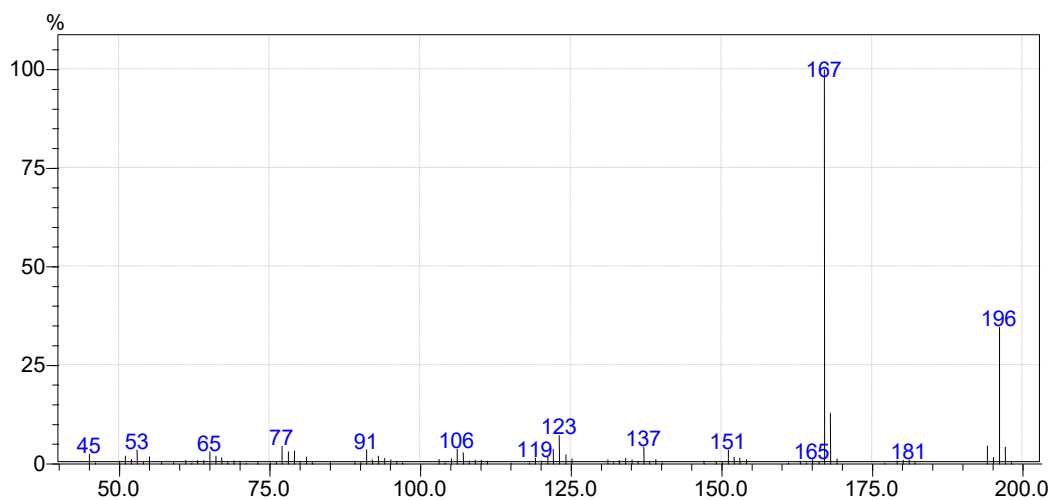


Figura B21. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acetaldeído (C18). MM = 196,20 gmol^{-1}

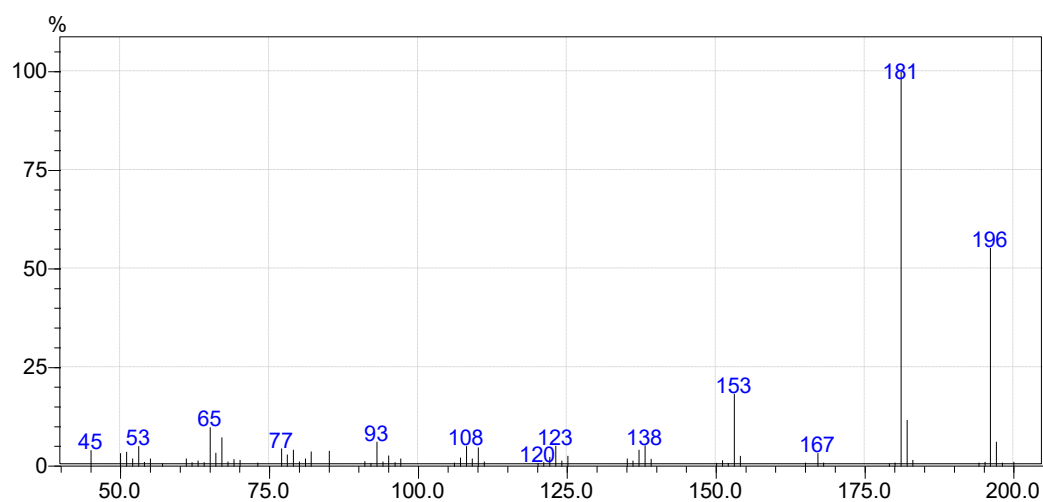


Figura B22. Espectro de massas (IE 70 eV) do 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)etanona (C19). MM = 196,07 g mol^{-1}

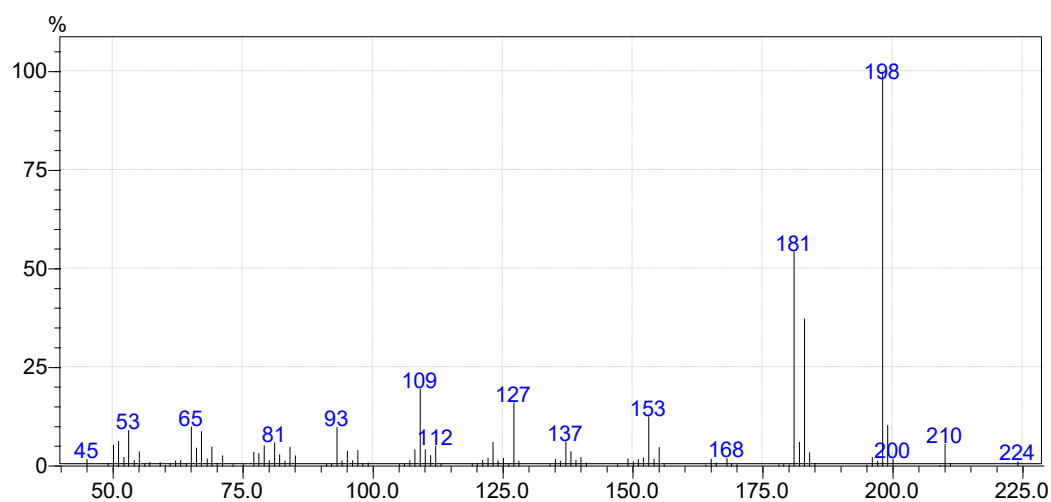


Figura B23. Espectro de massas (IE 70 eV) do ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico (C20). MM = 210,23 g mol^{-1}

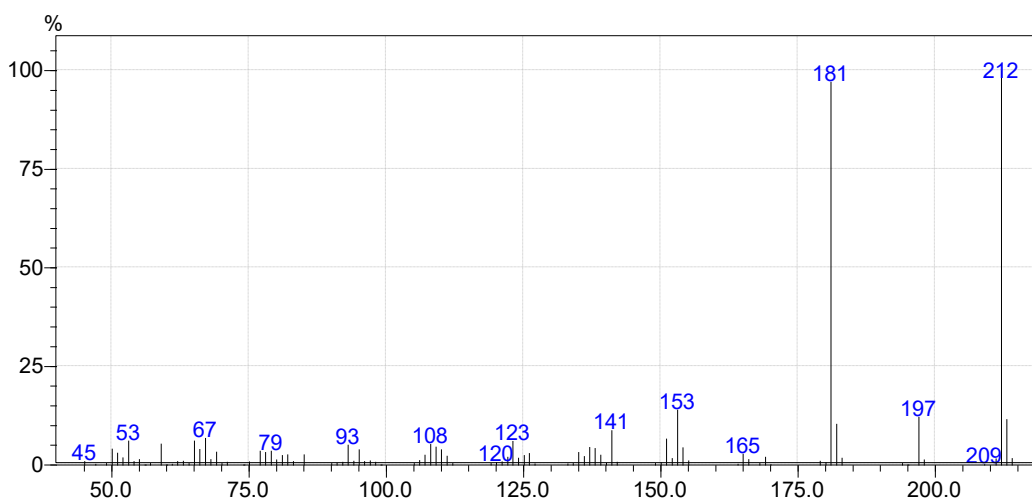


Figura B24. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoato de metila (C21). MM = 212,07 g mol^{-1}

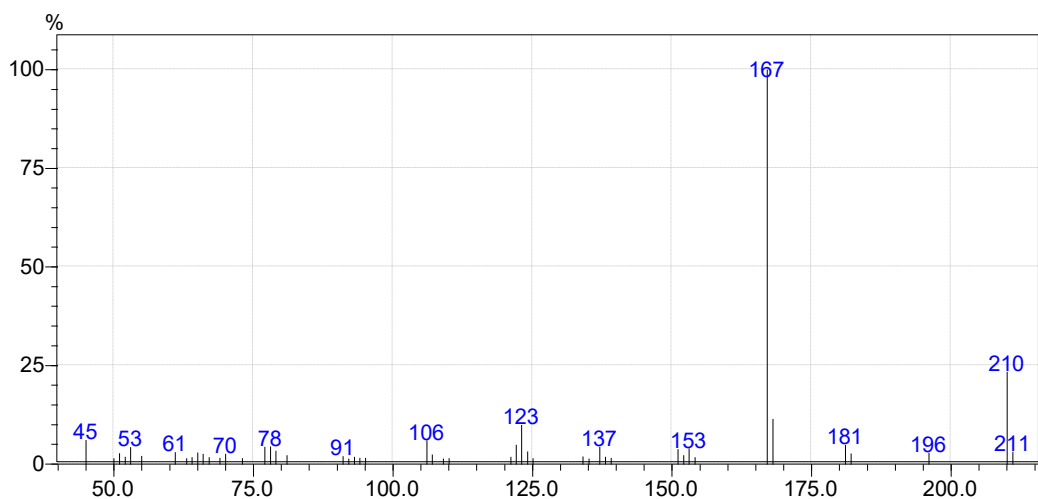


Figura B25. Espectro de massas (IE 70 eV) do 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-2-propanona (C22). MM = 210,09 g mol⁻¹

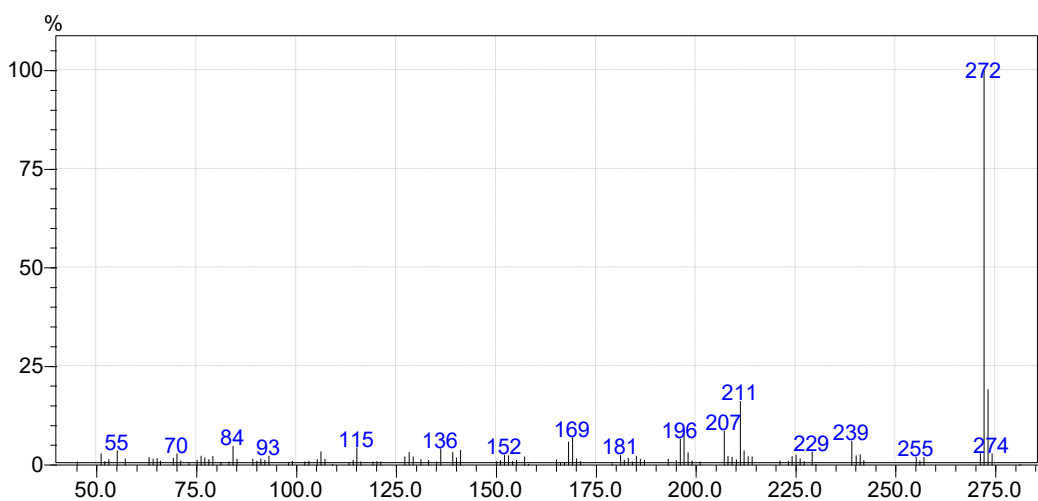


Figura B26. Espectro de massas (IE 70 eV) do 3,3'-dimetoxi-4,4'-di-hidroxiestilbeno (C23). MM = 272,10 g mol⁻¹

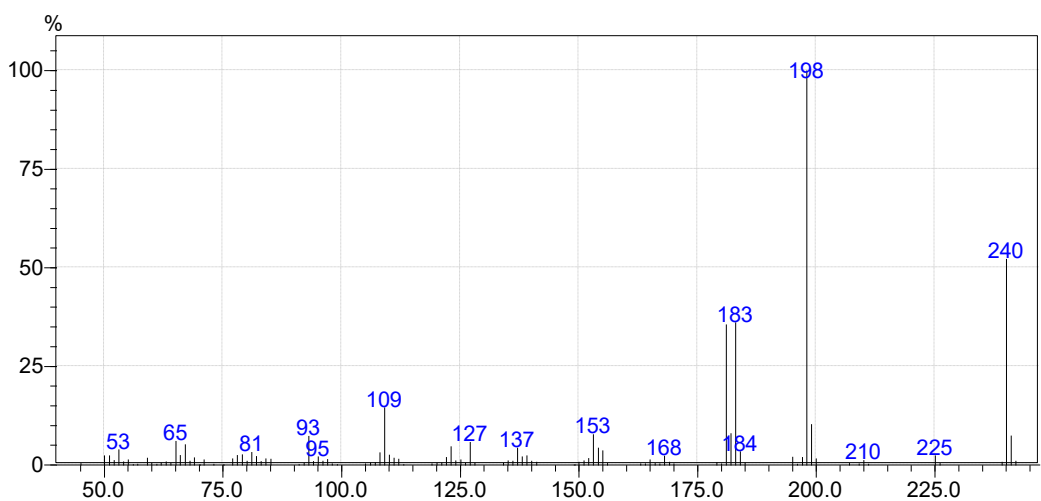


Figura B27. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-acetoxi-3,5-dimetoxibenzoato de propan-2-ila (C24). MM = 282,11 g mol⁻¹

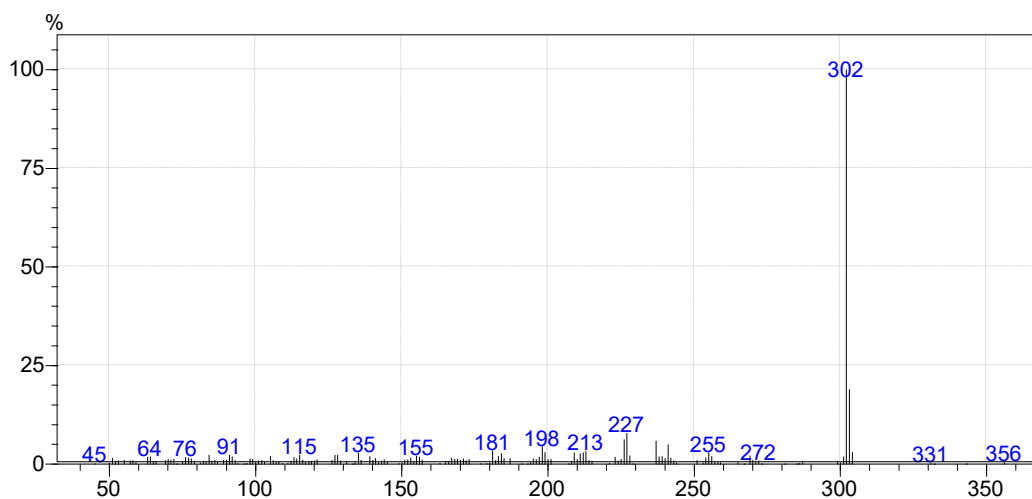


Figura B28. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4-[2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etenil]-2,6-dimetoxifenol (C25). MM = 302,33 gmol⁻¹

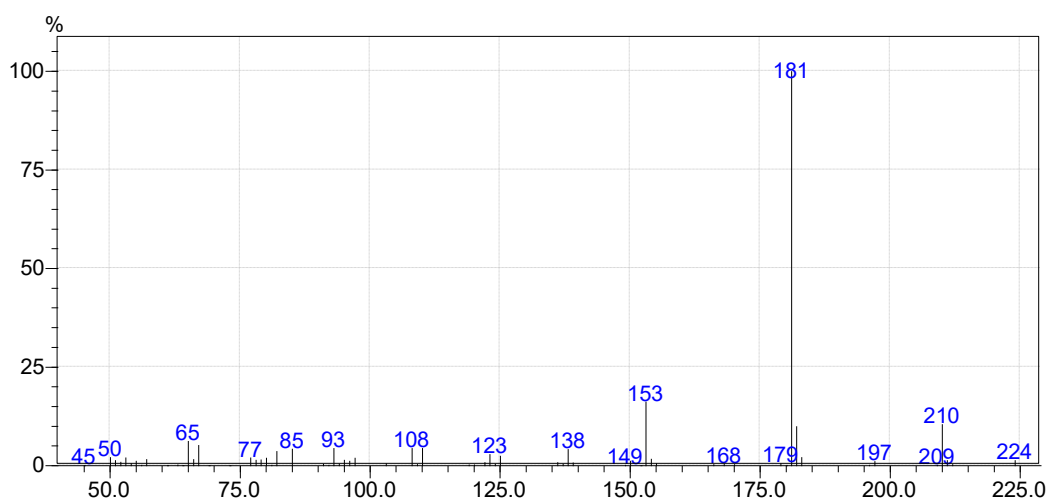


Figura B29. Espectro de massas (IE 70 eV) do 1-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)-1-propanona (C26). MM = 210,09 gmol⁻¹

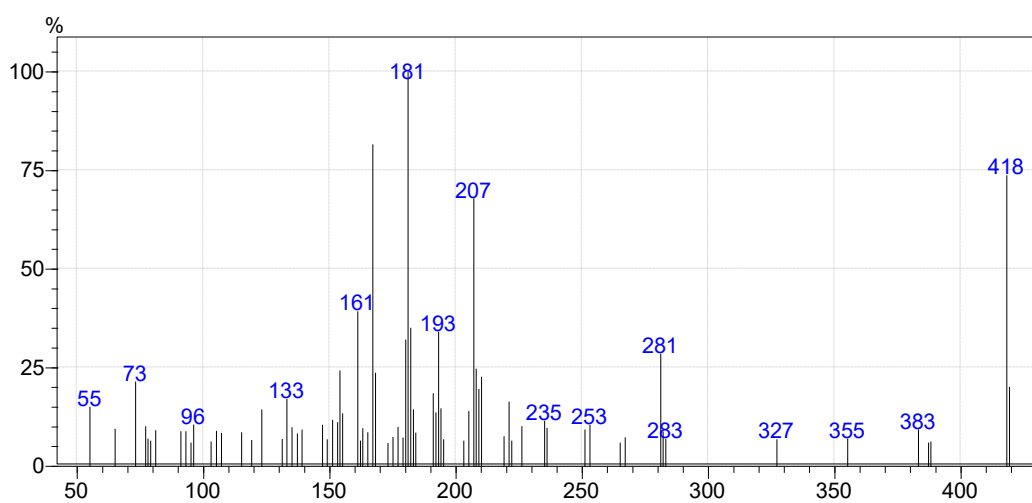


Figura B30. Espectro de massas (IE 70 eV) do siringaresinol (C27). MM = 418,16 gmol⁻¹

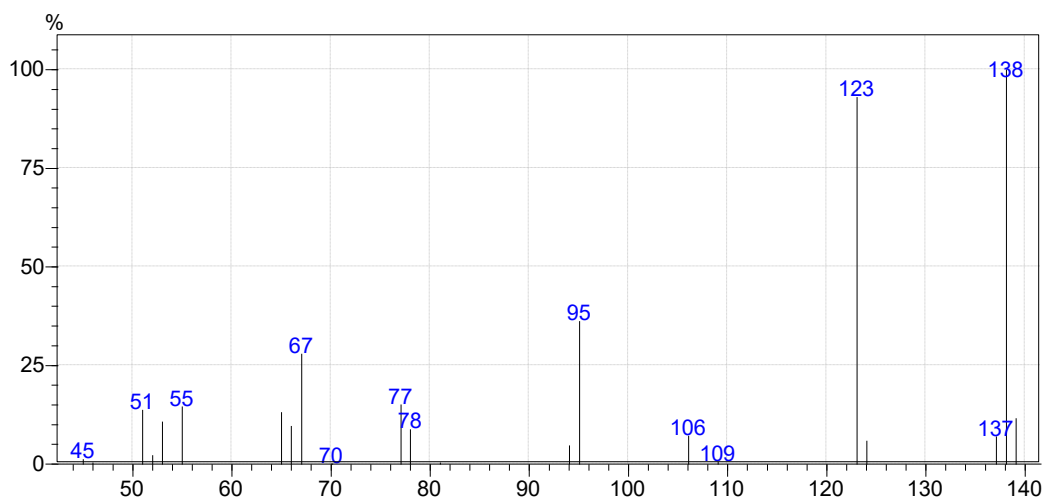
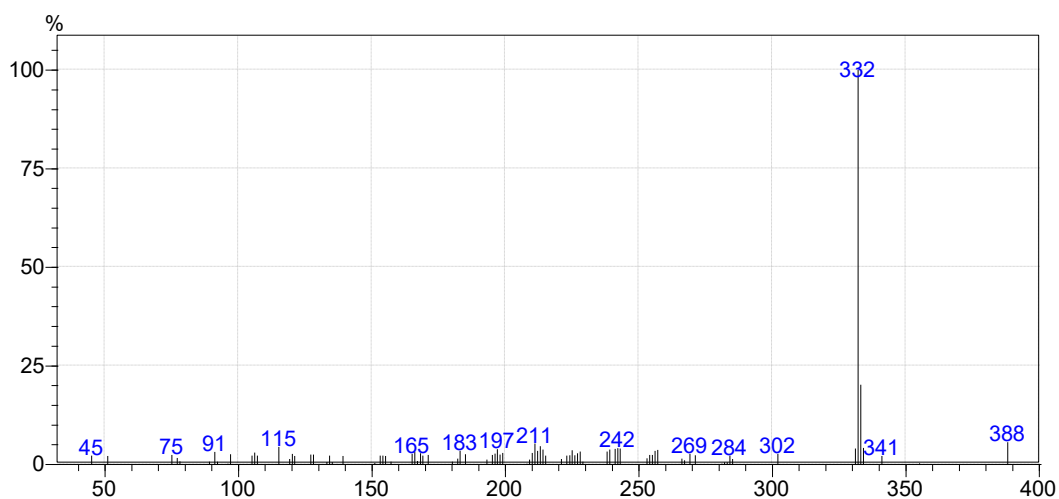


Figura B31. Espectro de massas (IE 70 eV) do 2-metoxi-4-metilfenol (**C28**). MM = 138,07 gmol⁻¹



v

Figura B33. Espectro de massas (IE 70 eV) do 4,4'-(eten-1,2-diil)bis(2,6-dimetoxifenol) (**C30**). MM = 332,13 gmol⁻¹