

# Valorização Catalítica de Biomassa Lignocelulósica a Produtos Químicos Renováveis

Igor Holanda Oliveira,<sup>1</sup> Pedro Miguel Vidinha Gomes,<sup>1</sup> Reinaldo Camino Bazito<sup>1</sup> Liane Marcia Rossi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo, SP, Brasil, e-mail: lrossi@iq.usp.br

## Resumo - Abstract

Os estudos de acidólise da lignina foram realizados pelo uso de um composto modelo. O 2-fenoxi-1-feniletanol **1** foi escolhido porque contém em sua estrutura as ligações  $\beta$ -O-4, que fazem parte da estrutura polimérica da lignina. A catálise foi promovida pelo ácido metanossulfônico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) em  $\text{CO}_2$  supercrítico e aquecimento durante 20 horas. O etilenoglicol (**7**) foi o co-solvente da reação e, ao mesmo tempo, atuou na reação de acetalização do fenilacetaldéido **5**, gerado *in situ*, formando o 2-benzil-1,3-dioxolano **2**. Foi observado que a reação de clivagem seletiva da ligação carbono-oxigênio de **1** ocorreu, já que para a formação do acetal **2**, é necessário a presença de fenilacetaldéido **5**. Os produtos obtidos a partir da clivagem de **1** foram identificados e quantificados através das análises realizadas em cromatografia gasosa, espectrometria de massas e por RMN-<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de 30 mol% de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  com 240 bar de  $\text{CO}_2$  a 150 °C. Altas conversões foram alcançadas com o uso de  $\text{CO}_2$  supercrítico quando comparado com a reação realizadas em 1,4-dioxano.

*Palavras-chave: etilenoglicol, acetalização, lignina, biomassa, dióxido de carbono*

Lignin acidolysis studies were performed using a model compound. 2-phenoxy-1-phenylethanol **1** was chosen because it contains  $\beta$ -O-4 bonds in its structure, which are part of the polymeric structure of lignin. Catalysis was promoted by methanesulfonic acid ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) in supercritical  $\text{CO}_2$  and heating for 20 hours. Ethylene glycol (**7**) was the co-solvent reaction and, at the same time, acted in the acetalization reaction of phenylacetaldehyde **5**, generated *in situ*, forming 2-benzyl-1,3-dioxolane **2**. It was observed that the reaction of selective cleavage of the carbon-oxygen bond of **1** occurred, since for the formation of acetal **2**, the presence of phenylacetaldehyde **5** is necessary. The products obtained from the cleavage of **1** were identified and quantified through analyzes carried out in gas chromatography, spectrometry by mass and by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR. The best results were obtained using 30 mol% of  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  with 240 bar of  $\text{CO}_2$  at 150 °C. High conversions were achieved with the use of supercritical  $\text{CO}_2$  when compared to the reaction carried out in 1,4-dioxane.

*Keywords: ethylene glycol, acetalization, lignin, biomass, carbon dioxide*

## Introdução

A biomassa lignocelulósica é a fonte de energia renovável mais abundante do mundo. Aproximadamente 50 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente no mundo, desse total, cerca de 98-99% são incinerados para gerar energia.<sup>1</sup> O desenvolvimento de metodologias de extração e de processamento, permite transformar a lignina em produtos de alto valor agregado.<sup>2</sup> A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose (40-60%), hemicelulose (10-40%) e lignina (15-30%).<sup>3</sup> A fração mássica desses constituintes é dependente da espécie vegetal. A celulose está na forma de fibrilas, as quais são mantidas unidas pela formação da barreira física formada pela hemicelulose e lignina.<sup>4</sup> Segundo esse modelo, essa distribuição espacial confere rigidez a parede celular dos vegetais. A biossíntese da lignina acontece via reações radiculares entre os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. Essas unidades reagem entre si randomicamente e geram núcleos monoméricos com padrões de substituição

conhecidos como *para*-hidroxifenil (H), Guaiacil (G) e Seringil (S), respectivamente.<sup>5</sup> Deste modo, a síntese da lignina resulta na construção de uma cadeia polimérica que apresenta diferentes padrões de ligações ao longo de sua cadeia. As mais importantes são as ligações  $\beta$ -O-4.<sup>6</sup>

Para direcionar os estudos de degradação da lignina para quebras de ligações específicas, por exemplo, as ligações  $\beta$ -O-4, o uso de compostos modelo é amplamente relatado<sup>7,8</sup>. De maneira geral, os compostos modelo usados nos estudos de despolimerização da lignina são sintéticos<sup>9</sup>. Dentre os desafios encontrados nos processos de valorização da lignina, as reações laterais merecem atenção. Sob condições de acidólise, reações de condensação aldólica cruzada podem ocorrer, assim como a recombinação entre seus fragmentos reativos gerados. O resultado disso é a formação de lignina recalcitrante, formada por novas ligações carbono-carbono. Nesse contexto, a acetalização de compostos carbonílicos tem sido bastante eficiente na estabilização da lignina e seus fragmentos.<sup>10</sup> Os acetais são

compostos mais estáveis porque não sofrem hidrólise e não desidratam. Neste trabalho, tem-se como objetivo estudar a acidólise de 2-fenóxi-1-feniletanol **1** e a influência do CO<sub>2</sub> supercrítico no comportamento de CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H na catálise e no padrão dos produtos de clivagem obtidos. O entendimento obtido será estendido à compostos modelo mais complexos.

## Experimental

### Reações de acidólise em CO<sub>2</sub> supercrítico.

As reações de acidólise de **1** foram realizadas em reator cilíndrico de aço, com volume total de 10 mL. Foram adicionados 21 mg de **1** (0,10 mmol), 300 µL de etileno glicol (**7**), 30 µL de H<sub>2</sub>O e 2,0 µL de CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. O reator foi fechado e purgado com CO<sub>2</sub> (5x). Após a inserção de 50 bar de CO<sub>2</sub> a t.a., o sistema foi aquecido a 150 °C. Após estabilização da temperatura, o CO<sub>2</sub> foi pressurizado à pressão de 240 bar. A reação foi mantida sob agitação durante 20 horas.

## Resultados e Discussão

Os estudos de acidólise realizados neste trabalho foram baseados na literatura<sup>1</sup>. Deste modo, as reações de clivagem foram estudadas pelo uso do composto modelo **1** devido a presença das ligações β-O-4, estas presente na lignina<sup>2</sup>. As reações foram realizadas a 150 °C com excesso de etileno glicol (**7**) durante 20 horas. Inicialmente foram empregados 240 bar de CO<sub>2</sub>, 30 mol% de ácido metanossulfônico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H), 10% (v/v) de H<sub>2</sub>O e etileno glicol (**7**), entrada 1. Nessa condição reacional foi obtido 98% de conversão de **1**, em rendimentos de 22,4% e 10,6% para o acetal **2** e fenol (**3**), respectivamente.

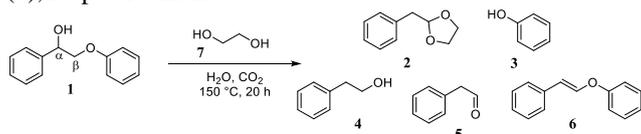


Figura 1. Reação modelo aplicada nos estudos de acidólise de **1**.

Tabela 1. Clivagem do composto modelo de lignina β-O-4 **1** catalisada por ácido metanossulfônico em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Entrada	Conv.(%)	Rendimento (%)				
		2	3	4	5	6
1	98	22,4	10,6	1,9	1,5	34,6
2 <sup>1</sup>	95	1,5	0	0	0	5,7
3 <sup>2</sup>	0	0	0	0	0	0

0,1 mmol de **1**, 240 bar de CO<sub>2</sub>, 300 µL de **7**, 30 µL de H<sub>2</sub>O, 2 µL (30 mol%) de CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H a 150 °C durante 20 horas. <sup>1</sup>Ausência de H<sub>2</sub>O.

<sup>2</sup>Substituição de CO<sub>2</sub> por 1,4-dioxano.

Os resultados da entrada 2 mostraram que, ainda que a conversão de **1** tenha sido alta, em cerca de 95%, os rendimentos de **2** (1,5%) e de **6** (5,7%) foram baixos na ausência de água. A reação em solvente convencional, 1,4-dioxano, não ocorre (entrada 3).

## Conclusões

Os resultados obtidos até o momento mostraram que o uso de CO<sub>2</sub> em estado supercrítico foi promissor para a reação de acidólise proposta. A obtenção do acetal **2** e do fenol (**3**) mostraram que, tanto a tentativa de clivagem de **1** mediada por CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, como a estratégia de estabilização do fenilacetaldéido **5** gerado *in situ*, foram bem-sucedidas. Não houve reação quando o CO<sub>2</sub> supercrítico foi substituído pelo 1,4-dioxano. Estudos posteriores para avaliar os possíveis efeitos de pressão nessa reação estão em andamento.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio do RCGI – USP e FAPESP (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e Shell Brasil, e a importância estratégica do apoio dado pela ANP através do incentivo regulatório de P&D. IHO agradece a CAPES.

## Referências

- Demuner, I. F.; Colodette, J. L.; Demuner, A. J.; Jardim, C. M. *BioResources* 2019, 14 (3), 7543–7581.
- Suota, M. J.; Kochevka, D. M.; Moura, M. G. G.; Pirich, C. L.; Magalhães, W. L. E.; Ramos, L. P. *BioResources* 2021, 16 (3), 6471–6511.
- Schutyser, W.; Renders, T.; Van Den Bosch, S.; Koelewijn, S. F.; Beckham, G. T.; Sels, B. F. *Chem Soc Rev* 2018, 47 (3), 852–908.
- 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. *Energy Environ Sci* 2021, 14 (1), 262–292.
- Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A. R. C.; Da Costa Lopes, A. M.; Łukasik, R. M.; Anastas, P. T. *Green Chem* 2017, 19 (18), 4200–4233.
- Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *Angew Chemie - Int Ed* 2016, 55 (29), 8164–8215.
- Lahive, C. W.; Deuss, P. J.; Lancefield, C. S.; Sun, Z.; *et. al J Am Chem Soc* 2016, 138 (28), 8900–8911.
- Lahive, C. W.; Kamer, P. C. J.; Lancefield, C. S.; Deuss, P. J. *ChemSusChem* 2020, 13 (17), 4238–4265.
- Dias, R. M. P.; De Oliveira, G. P.; Burtoloso, A. C. B. *Org Biomol Chem* 2020, 18 (25), 4815–4823.
- Questell-Santiago, Y. M.; Galkin, M. V.; Barta, K.; Luterbacher, J. S. *Stabilization Strategies in Biomass Nat Rev Chem* 2020, 4 (6), 311–330.