

ESTUDO DE DESLIGNIFICAÇÃO DA BIOMASSA DO EUCALIPTO A PARTIR DA APLICAÇÃO DE SOLVENTES EUTÉTICOS CONTENDO BETAÍNA

Palavras-Chave: DES, VALORIZAÇÃO DE LIGNINA, SOLUBILIDADE

Autores(as):

JULIA YUKIE MURATA, LEF – FEQ

MSc. PEDRO HENRIQUE GOMES DE AQUINO (Coorientador), LEF – FEQ

Eng. FERNANDA SOSSAI ALTOÉ, LEF - FEQ

Prof^a. Dr^a. MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA (Orientadora), LEF – FEQ

INTRODUÇÃO:

As indústrias que mais obtêm lignina são as indústrias de papel e celulose, que utilizam o método Kraft para a deslignificação de madeira [1]. Esse método envolve o uso de compostos inorgânicos não sustentáveis e obtêm lignina de forma condensada ou com heterogeneidade em sua estrutura, o que justifica sua pouca aplicabilidade [2, 3]. Nesse contexto, os DESs (*Deep Eutetic Solvents*) surgem como uma possível solução para realizar o fracionamento da biomassa lignocelulósica, por apresentarem alta polaridade e alta miscibilidade em água, e possuírem vantagens em relação aos solventes convencionais, como preparação simples, baixo custo, maior biodegradabilidade e baixa toxicidade [4].

Os DESs são caracterizados por serem uma mistura com um grande desvio negativo da idealidade, com o ponto de fusão muito menor que os pontos de fusão de seus precursores, e geralmente são formados por um componente que se comporta como doador (HBD) e outro que se comporta como receptor (HBA) de ligação de hidrogênio [5,6]. O DES formado com o uso de componentes naturais ou de origens naturais recebe o nome de NADES, que podem implicar em um menor impacto ambiental [6]. Um dos componentes estudados atualmente é a betaína, que é obtida como subproduto na produção açucareira e se destaca pela sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade [7, 8].

Neste trabalho foram estudados os DESs formados por betaína como HBA e os álcoois glicerol, 1,4-butanodiol e etilenoglicol como HBD, para investigar a proporção de HBA:HBD em que o ponto eutético se encontra, seguida das deslignificações de cavaco de madeira de eucalipto nas respectivas proporções e, finalmente, a determinação das solubilidades da lignina nos respectivos DESs.

METODOLOGIA:

1. Estimativa do ponto eutético

Para a estimativa da composição molar dos solventes eutéticos no ponto eutético foram preparados 2 g de cada DES nas proporções molares 1:19, 1:9, 1:6, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 e 4:1. Os reagentes nessas proporções foram aquecidos a 60 °C, até a formação de um líquido homogêneo e transparente. Os líquidos foram resfriados gradualmente até que apenas uma das composições permanecesse na fase líquida, indicando maior proximidade ao ponto eutético.

2. Deslignificação do cavaco de eucalipto

As deslignificações de cavacos de eucalipto foram feitas em triplicata, utilizando 8 g de cavaco em 50 g de DES, preparados nas proporções molares obtidas pela estimativa do ponto eutético. O teor de água no solvente foi determinado em titulador Karl-Fischer, e ajustado para 10% m/m. As deslignificações foram feitas em banho térmico de glicerina a 90 °C, com agitação, por 14 horas. O cavaco deslignificado foi lavado com água destilada até a total remoção do DES, indicada pela obtenção da água de lavagem em pH neutro. Após secagem na estufa, o cavaco foi moído a 20 mesh para remoção de extrativos por extração Soxhlet, conforme a norma NREL/TP-510-42619 [9]. O rendimento da deslignificação foi calculado pela Equação 1, que expressa a quantidade de lignina retirada pelo processo (L_{Des}) como resultado da subtração entre a quantidade de lignina presente na biomassa de eucalipto não tratada (NT) e as quantidades de lignina solúvel (LS) e insolúvel (LI), obtidas conforme as normas TAPPI para determinação de lignina insolúvel (T-222 om-02) e solúvel (UM-250) em ácido sulfúrico [10, 11].

$$L_{Des} = L_{NT} - (L_{LS} + L_{LI}) \quad (1)$$

3. Solubilidade da lignina em DES

Para a construção da curva de solubilidade dos DES Bet:But e Bet:Gly foi utilizado o método do frasco agitado [12], em que foram preparadas amostras de composições de 1, 10, 20, 35, 45, 50, 70, 90 e 100 wt% de água para cada DES, tendo uma curva de calibração previamente medida. Para cada composição, foram preparadas duas amostras de 5 g e adicionada certa quantidade de lignina, até que houvesse alguma precipitação, garantindo, assim, que a solução estivesse saturada. Após, as amostras foram colocadas em uma placa de agitação a 40 °C por 24 horas, e, em seguida, deixadas em repouso por mais 24 horas à mesma temperatura, para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico. Posteriormente, amostras foram coletadas em duplicata com o uso de seringas de plástico e filtros de polipropileno, de forma a se obter apenas a solução saturada. Essas amostras foram então diluídas com dimetilsulfóxido (DMSO) para obter a concentração de lignina presente na solução pela leitura no espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 280 nm, sendo obtida pela Equação 2 [12]:

$$\text{Solubilidade de lignina (\%)} = \frac{\text{massa de lignina}}{\text{massa de solução de DES} + \text{massa de água}} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A partir da estimativa da composição mais próxima do ponto eutético, as proporções utilizadas e as quantidades de lignina solúvel e insolúvel obtidas estão presentes na Figura 1.

Sendo a porcentagem de lignina da biomassa não tratada igual a 29,7 % em massa, observou-se um baixo rendimento nas três deslignificações efetuadas, uma vez que as porcentagens da lignina

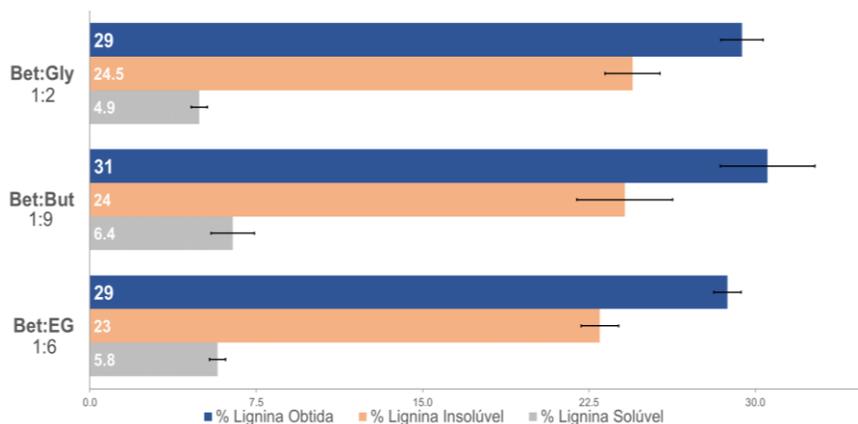


Figura 1 – Resultado das deslignificações com os DESs formados pelos álcoois citados.

obtida se aproximam dessa porcentagem. Observa-se ainda um grande desvio-padrão entre as triplicatas, o que se deve, entre outras razões, pelo uso da biomassa lignocelulósica, uma vez que, sendo ela uma matriz composta, possui uma composição variável, impactando assim na sua deslignificação.

Em relação ao DES de 1,4-butanodiol, observou-se um aumento de massa, possivelmente ocasionado pelas diversas reações que ocorrem durante esse processo, como a repolimerização [13], que, caso envolva as cadeias do solvente, resultaria em um aumento de massa.

Os gráficos das Figuras 2 e 3 apresentam os resultados do estudo da solubilidade da lignina nos DESs Bet:But e Bet:Gly. É possível observar que a solubilidade da lignina diminui com o aumento da quantidade de água na mistura, causado principalmente pela pouca solubilidade da lignina em água [14]. A dissolução da lignina em DES se deve pela formação de ligações de hidrogênio por meio dos grupos hidroxila presentes no solvente e, com a presença de água, há uma competição pelos grupos hidroxila, dificultando assim a formação das ligações entre o DES e a lignina [14], o que explica a diminuição da solubilidade.

Além disso, a lignina se mostrou mais solúvel no DES de 1,4-butanodiol como HBD (Figura 2), de forma que a curva se manteve entre os valores de 0,35 g/g DES a 0,40 g/g DES até 50 wt%, com a maior solubilidade sendo de 0,39 g/g DES na solução de 45 wt%, e teve uma queda brusca a partir de 70 wt%. Isso indica que é possível aumentar o teor de água da solução mantendo a solubilidade da lignina, o que é vantajoso, uma vez que a presença de água diminui a viscosidade do DES. Além disso, estudos indicam que a água é capaz de agir como um antisolvente no processo Kraft [12].

Já nas soluções com o glicerol como HBD (Figura 3), a lignina se mostrou pouco solúvel, sendo a maior solubilidade de 0,08 g/g DES com 20 wt%. Uma explicação para tal resultado está no fato do glicerol possuir um grupo hidroxila a mais que o 1,4-butanodiol, sendo assim, a água possui um maior impacto nas interações entre o solvente e a lignina [14]. Devido à viscosidade do DES de Bet:Gly, não foi possível obter as solubilidades a 1 wt% e 10 wt%.

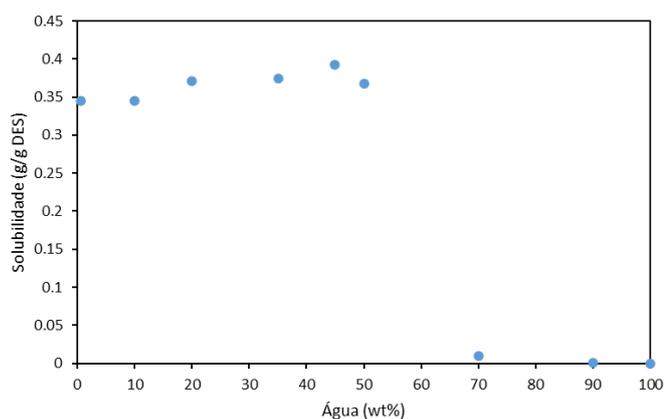


Figura 2 – Curva de solubilidade de lignina em soluções aquosas de DES de betaína e 1,4-butanodiol.

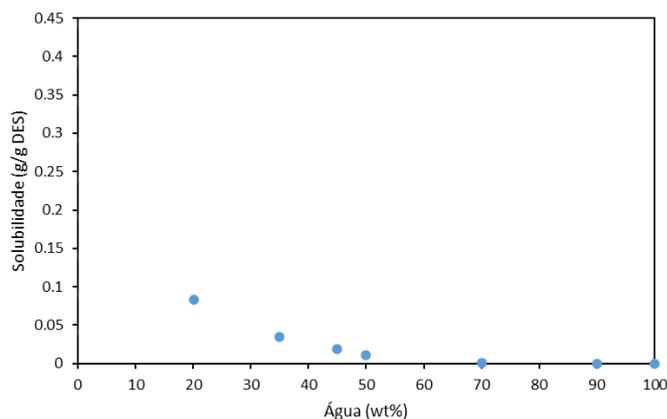


Figura 3 – Curva de solubilidade de lignina em soluções aquosas de DES de betaína e glicerol.

CONCLUSÕES:

O estudo considerou os DES de betaína como HBA e os álcoois glicerol, 1,4-butanodiol e etilenoglicol como HBD, com a obtenção das proporções mais próximas do ponto eutético da mistura, sendo elas, de 1:2, 1:9 e 1:6, respectivamente. Usando dessas proporções foram realizadas as deslignificações, com a obtenção de um baixo rendimento, sendo ainda observado um aumento de massa na lignina obtida com o DES Bet:But em relação à quantidade de lignina na madeira não tratada. É possível que este aumento seja resultado de reações de repolimerização da lignina envolvendo cadeias carbônicas dos DES, fenômeno observado em pesquisas de outras aplicações de DES na valorização de lignina [13].

Para a solubilidade, o aumento da quantidade de água no DES resultou em uma diminuição da solubilidade da lignina, devido à competição entre as moléculas do solvente e da água, o que dificulta a formação de ligações de hidrogênio do DES com a lignina. Entretanto, o impacto causado pela água diferiu entre os DES estudados, uma vez que foi obtida uma alta solubilidade de lignina no DES Bet:But, que manteve uma solubilidade praticamente constante até 50 wt%, enquanto obteve-se uma baixa solubilidade no DES Bet:Gly, possivelmente causada pela presença de um grupo hidroxila a mais, aumentando o efeito da adição de água. Assim, os resultados da solubilidade são importantes para a compreensão do efeito da água nas soluções, já que a água auxilia na diminuição da viscosidade do DES, uma das características que limitam seu uso.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] ZHANG, Yuling. et al. **The effect of water content on lignin solubilization in deep eutectic solvents.** Journal of Molecular Liquids, v. 374, 2023.
- [2] SOARES, B. et al. **Wood delignification with aqueous solutions of deep eutectic solvents.** Industrial Crops and Products, v. 160, p. 113128, 2021.
- [3] HONG, S. et al. **Structure-function relationships of deep eutectic solvents for lignin extraction and chemical transformation.** Green Chemistry, Royal Society of Chemistry, 2020.

- [4] SHARMA, V. et al. **Deep eutectic solvents as promising pretreatment agents for sustainable lignocellulosic biorefineries: A review**. Bioresource Technology, Elsevier Ltd, 2022.
- [5] MONTEIRO, H. et al. **Structure and Dynamic Properties of a Glycerol-Betaine Deep Eutectic Solvent: When Does a des Become an Aqueous Solution?** ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 10, n. 11, p. 3501–3512, 2022.
- [6] MERO, A. et al. **Comparison of physicochemical and thermal properties of choline chloride and betaine-based deep eutectic solvents: The influence of hydrogen bond acceptor and hydrogen bond donor nature and their molar ratios**. Journal of Molecular Liquids, v. 377, 2023.
- [7] ABRANCHES, D. O. et al. **Understanding the Formation of Deep Eutectic Solvents: Betaine as a Universal Hydrogen Bond Acceptor**. ChemSusChem, v. 13, n. 18, p. 4916–4921, 2020.
- [8] MOHD FUAD, F.; MOHD NADZIR, M. **The formulation and physicochemical properties of betaine-based natural deep eutectic solvent**. Journal of Molecular Liquids, v. 360, 2022.
- [9] SLUITER, A. et al. **Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)**; Issue Date 7/17/2005. 2008.
- [10] TAPPI (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY). **Standard Method T 222 om-02 Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. 2006.
- [11] TAPPI (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY). **Standard Method. UM 250 Acid-Soluble Lignin in Wood and Pulp**. 1991.
- [12] DIAS, R. M.; VILAS-BOAS, S. M.; DA COSTA, M. C. **Unveiling the ability of protic and aprotic ionic liquids to dissolve and modify Kraft lignin**. Separation and Purification Technology, v. 350, 18 dez. 2024.
- [13] HONG, S. et al. **Structure-function relationships of deep eutectic solvents for lignin extraction and chemical transformation**. Green Chemistry, Royal Society of Chemistry, 7 nov. 2020.
- [14] SOSA, F. H. B. et al. **Kraft Lignin Solubility and Its Chemical Modification in Deep Eutectic Solvents**. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, v. 8, n. 50, p. 18577–18589, 21 dez. 2020.