

O USO DE ANTISSOLVENTES E CARVÃO ATIVADO PARA RECUPERAÇÃO E RECICLO DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS ORIUNDOS DA DESLIGNIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Palavras-Chave: Solventes eutéticos profundos, reciclo, carvão ativado

Autores(as):

Henrique Allan Borges Ribeiro, LEF - FEQ

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa, DDPP - FEQ

M.e Wellington Moreira Corrêa, LEF - FEQ

INTRODUÇÃO:

Os solventes eutéticos profundos (do inglês *deep eutectic solvents* (DES)) são misturas fáceis de serem preparadas a partir de um doador (HBD) e um receptor de ligações de hidrogênio (HBA). A sua eficiência na extração de componentes da biomassa lignocelulósica (BL) e a sua baixa toxicidade em comparação com os solventes alcalinos fortes, comumente utilizados nos processos Kraft, [1], [2], [3], tornam-os atrativos para a sua processos mais sustentáveis nas indústrias de papel e celulose. No entanto, o seu uso em grande escala é limitado devido à dificuldade de seu reciclo e da separação dos extrativos da BL, como a lignina, celulose e hemicelulose [1]. Os antissolventes, como a água, podem ser uma alternativa a este problema, pois podem desestabilizar o DES e promover a decantação dos extrativos [2], [4], facilitando a sua separação e o seu reciclo. Entretanto, alguns resíduos, como ceras, minerais, lignina de baixo peso molecular e açúcares, ficam dissolvidos na solução, diminuindo a eficiência da deslignificação. Neste contexto, o uso do carvão ativado surge como um meio para a remoção dessas impurezas [5], [6], [7]. Assim, este projeto tem a finalidade de encontrar uma alternativa para o reciclo do DES, utilizando antissolvente e carvão ativado para remoção das impurezas residuais.

MATERIAIS E METODOLOGIA:

1. Materiais

Os cavacos de madeira de eucalipto *E. urograndis* foram gentilmente doados pela empresa Suzano S.A. Os reagentes usados para preparação do DES, como o ácido málico e ácido malônico (HBD's) e a alanina com (HBA), foram adquiridos da Sigma-Aldrich no grau de pureza mais elevado. O carvão ativado granulado utilizado é de gramatura de 1 a 2 mm.

2. Metodologia

2.1 Deslignificação da BL

O DES foi preparado a partir do uso de ácido málico ou ácido malônico e alanina na razão molar de 3:1 com 10% de umidade. Essa mistura foi aquecida a 70°C até que o líquido formado apresentasse transparência e estivesse homogêneo [8]. Em seguida, essa mistura foi alocada em frascos reagentes e o cavaco de eucalipto foi adicionado na razão sólido:líquido de 1:6 em gramas e o frasco foi mantido sob agitação constante e aquecimento

a 90°C por 14 horas, para que ocorresse a deslignificação da BL. O rendimento foi calculado de acordo com as normas da TAPPI 222 om15.

2.2 Separação da lignina e reciclagem do DES

Após a deslignificação, a água foi utilizada como antissolvente, adicionada na razão de 5:1 mL/g (antissolvente:massa inicial de DES). A solução foi filtrada utilizando uma malha de Tyler 400 e armazenada a 4°C por 24 horas, para que ocorresse a precipitação da lignina insolúvel. Os resíduos sólidos, como cavaco e celulose, foram lavados com água destilada até que atingisse pH neutro; a água utilizada para a lavagem foi armazenada.

Em seguida, a solução de DES foi separada do precipitado que se formou, que contém a lignina insolúvel decantada. A lignina decantada foi centrifugada e adicionadas ao sobrenadante, nomeada aqui como solução residual de DES, que contém DES, antissolvente, impurezas, lignina solúvel e açúcares, foi diluída utilizando a água de lavagem. Essa diluição formou a solução diluída de DES, usada com o objetivo de avaliar a capacidade de recuperação de DES. Essa avaliação foi feita por medidas de espectrofotometria UV, em comprimento de onda de 205,0 nm (TAPPI 222 om150), com branco de água pura e com soluções de DES que apresentassem absorvância inicial inferior a 0,310.

Posteriormente, a fim de separar a lignina solúvel e remover impurezas do DES, a solução residual de DES foi acondicionada com carvão ativado em diferentes proporções (1:5, 1:10 e 1:12) e condições (de 1 a 7 dias) à 4°C. Após o tratamento com carvão, a solução foi filtrada a vácuo com um filtro de papel quantitativo faixa branca e um microfiltro de fibra de vidro de 90 mm de diâmetro, para reter lignina solúvel e resquícios de carvão ativado.

O filtrado obtido foi levado ao rotoevaporador com pressão de 630 mmHg e temperatura de 55°C, garantindo que não ocorresse borbulhamento, até atingir 10% de umidade, recuperando assim o DES.

3. Microscopia Ótica

Microscópio óptico Linkan com placa de aquecimento, com uma lente de 10 vezes de aumento foi utilizado para analisar as amostras após a rotoevaporação, utilizando um perfil de aquecimento de 25°C a 70°C para verificar a presença de sólidos em suspensão no DES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

1. Seleção do DES

Foi analisada a capacidade de deslignificação dos DES's formados pelos ácido málico e ácido malônico com a alanina. O DES formado pelo ácido málico apresentou rendimento em deslignificação de 13,65%, enquanto para o DES formado pelo HBD ácido malônico o rendimento foi de 6,65%.

Apesar de apresentar um rendimento superior ao do ácido malônico, o rendimento obtido pelo DES de ácido málico não foi tão alto quanto o esperado. Resultados apresentados por Carlos Alvarez-Vasco (2016), mostraram que as deslignificações realizadas em madeiras macias apresentam rendimentos superiores àqueles realizados com madeiras duras, como o eucalipto. Alguns fatores, como o tipo de biomassa, condições processuais, pH, teor de umidade, temperatura, dimensão da amostra e o tempo de deslignificação, podem ter afetado os resultados [9], [10]. Diante desses resultados, este trabalho irá prosseguir com o DES formado pelo ácido málico por ter apresentado o maior rendimento em deslignificação.

2. Reciclo do DES

Após a deslignificação e a obtenção do material residual, foi efetuada a etapa de reciclo. Para isso, foi adicionado o carvão ativado, inicialmente na razão de 1:10 g/mL (carvão ativado:solução residual de DES). Na Figura 1.a, pode-se observar que a solução apresenta coloração amarelada que pode estar relacionada com a presença da lignina de baixo peso molecular e a turbidez da solução pode estar relacionada a presença de açúcares [11].

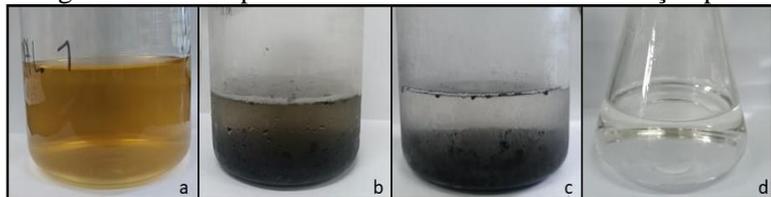


Figura 1: (a) solução residual de DES; (b) 2 dias com carvão ativado; (c) 7 dias com carvão ativado e (d) filtrado.
Fonte: Autoria própria

Na Figura 1.b, após 2 dias, foi possível notar mudanças na coloração e na turbidez da solução. Após 7 dias, Figura 1.c, pode ser observado que a solução apresenta maior transparência e menor turbidez. Isso pode ter ocorrido

devido à adsorção física, a partir das interações entre os grupos funcionais do carvão ativado e as terminações fenólicas da lignina e alcoólicas dos açúcares [5], [6], [7], [11], [12]. A solução final, representada pela Figura 1.d, foi levada ao rotoevaporador até que atingisse 10% de umidade e a massa final obtida de DES foi de 27,31 g, resultando em uma recuperação média de 37,96%.

Para observar a presença de sólidos e impurezas na solução após o reciclo, foi feita a análise microscopia ótica. Podemos observar na Figura 2.a a presença de sólidos em suspensão do DES que, em temperatura ambiente, apresenta comportamento metaestável. Dessa forma, as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 1°C/min até que houvesse desaparecimento desses sólidos próximo à temperatura de preparação do DES.



Figura 2: Microscopia ótica à (a) 25 °C (b) 50 °C (c) próximo à 70 °C e (d) 70 °C.
Fonte: Autoria própria.

De acordo com o esperado, quando a temperatura foi se aproximando dos 70 °C, os sólidos começaram a fundir, como mostra a Figura 2.c e 2d. Avaliando as imagens apresentadas, não foi observado nenhum sólido em suspensão de tamanho que pudessem ser detectados pelo microscópio que fosse diferente dos possíveis componentes dos DES. Dessa forma, foi determinado que o carvão ativado apresentou resultados satisfatórios para a recuperação dos DES.

2.1. Padronização da solução residual

Como o volume de recuperação do DES foi abaixo do esperado, 37,96 %, parte do DES não recuperado pode estar no interior dos cavacos ou pode ter sido carregado pela água no processo de lavagem e descartado. Paralelamente a isso, foi observado que, quando a concentração de lignina solúvel, presente na solução residual de DES tem absorvância na faixa 0.310 a 205nm, há uma diminuição da eficiência do reciclo com o carvão ativado. Portanto, foi avaliada a influência da diluição da solução residual de DES utilizando a água destilada e a água de lavagem do material sólido.

Não há diferença relevante entre os dois resultados e, além disso, quando adicionada a água de lavagem, a recuperação do DES subiu de 37,96 % para 45,51%.

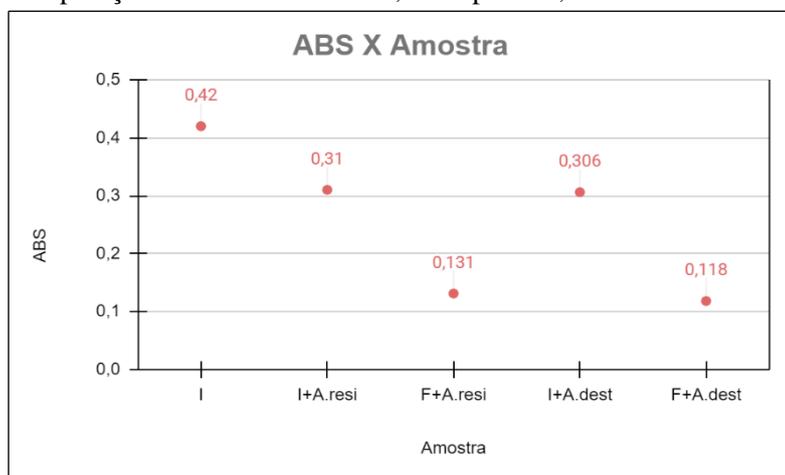


Figura 3: Gráfico de dispersão relativo aos testes envolvendo a utilização de água destilada e água de lavagem para preparação da solução diluída de DES.
Fonte: Autoria própria.

A Figura 3 representa as seguintes amostras: Inicial (I), inicial adicionada de água residual (I+A.resi), final adicionada de água residual (F+A.resi), inicial adicionada de água destilada (I+A.dest) e final adicionada de água destilada (I+A.dest).

Ainda é possível notar que, ao fim do processo não houve diferença significativa entre os dois sinais de absorvância para o uso da água de lavagem e água destilada. Este comportamento pode ter acontecido devido a área superficial do carvão ter saturado, diminuindo a capacidade de adsorção e causando menor eficiência no processo quando há maior concentração de lignina solúvel [11]. Portanto, será utilizada para sequência deste trabalho a água residual do processo de lavagem por permitir uma maior recuperação do DES.

2.2. Avaliação da razão sólido:líquido (carvão ativado:solução diluída de DES)

As amostras de DES foram preparadas e padronizadas com a absorbância inicial de 0,310 como descrito nas etapas anteriores. A Figura 4 e 5 mostram os resultados e a coloração para as amostras com diferentes massas de carvão ativado.

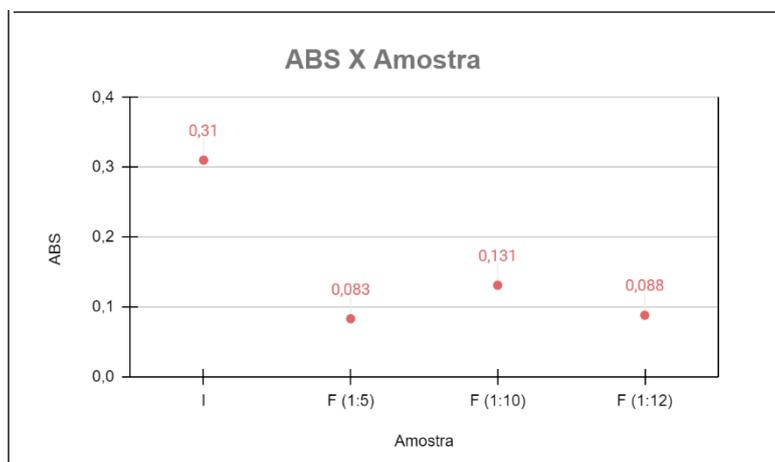


Figura 4: Gráfico de dispersão relativo aos testes envolvendo o estudo da razão de carvão ativado para o tratamento dos DES's.

Fonte: Autoria própria.

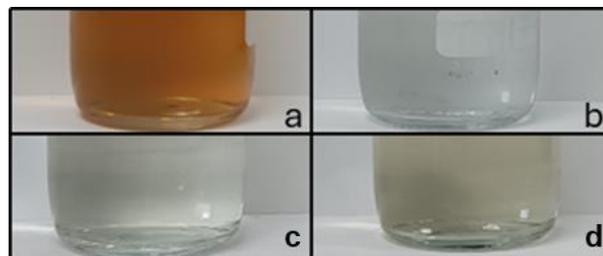


Figura 5: Soluções referentes às amostras (a) (I), (b) (F (1:5)), (c) (F (1:12)) e (d) (F (1:10)).

Fonte: Autoria própria.

As amostras representam as seguintes soluções: Inicial (I), final tratada com carvão ativado em razão 1:5 g/mL (F (1:5)), final tratada com carvão ativado em razão 1:10 g/mL (F (1:10)) e final tratada com carvão ativado em razão 1:12 g/mL (F (1:12)), todas após 7 dias de acondicionamento com o carvão ativado a 4°C.

Dos valores obtidos, a amostra F (1:5) resultou em uma maior adsorção da lignina solúvel e o mesmo resultado pode ser observado pela coloração da amostra na Figura 5.b, quando comparadas as outras. Entretanto, os valores de cada amostras não se diferenciaram expressivamente, indicando que os resultados podem apresentar maior similaridade visto que a precisão é menor para as últimas casas decimais da medida.

Dessa forma, o método definido para tratamento da solução diluída de DES é utilizando a razão de 1:5 g/mL (carvão ativado:solução diluída de DES) de carvão ativado.

2.3. Avaliação do tempo e da preparação da solução diluída de DES

Foi avaliado o tempo em relação a adsorção física da lignina no carvão ativado durante os sete dias. As Figuras 6 e 7 representam os resultados de adsorção ao longo dos dias.

A Figura 6 mostra que o valor de absorbância para a amostra inicial diminuiu em 24 horas (1 dia) mais de 50% e não apresentou variação significativa a partir do quinto dia. Os resultados apresentados mostram que cinco dias são o suficiente para a adsorção da lignina. Na Figura 7, verifica-se a variação da coloração das soluções lado a lado.

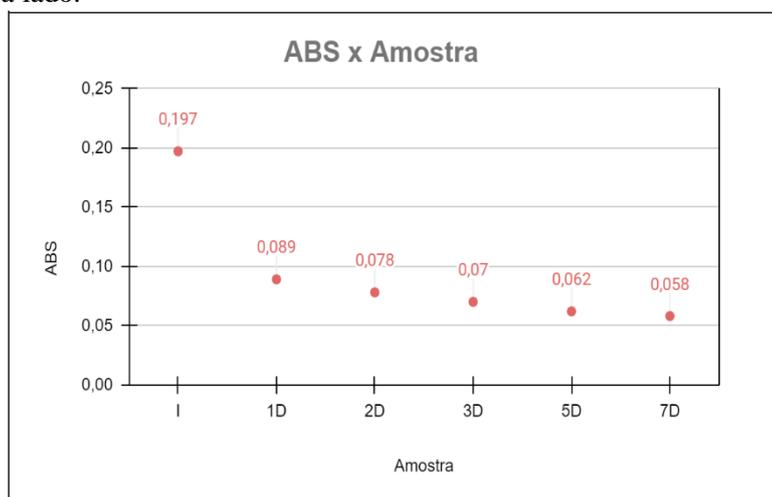


Figura 6: Gráfico de dispersão relativo ao tratamento dos DES's com carvão ativado ao longo de 7 dias.

Fonte: Autoria própria.

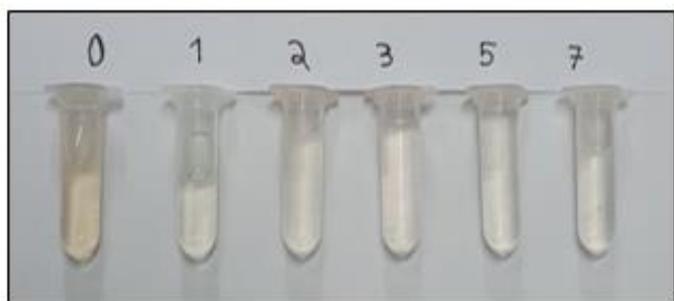


Figura 7: Soluções referentes às amostras I, 1D, 2D, 3D, 5D e 7D.
Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES:

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, o uso do DES de alanina e ácido málico apresentou melhores resultados em rendimento de deslignificação. Já para o reciclo do DES foi observado que a concentração de lignina da solução residual deve ser inferior a uma absorbância de 0.310. Quanto a quantidade de carvão, não houve nenhuma melhora com o aumento da massa. Além disso, foi observado que 5 dias é tempo suficiente para a adsorção da lignina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. J. G. P. Van Osch, L. J. B. M. Kollau, A. Van Den Bruinhorst, S. Asikainen, M. A. A. Rocha, and M. C. Kroon, "Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 2636–2665, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6CP07499E.
- [2] O. V. Morozova, I. S. Vasil'eva, G. P. Shumakovich, E. A. Zaitseva, and A. I. Yaropolov, "Deep Eutectic Solvents for Biotechnology Applications," *Biochemistry (Moscow)* 2023 88:1, vol. 88, no. 1, pp. S150–S175, Feb. 2023, doi: 10.1134/S0006297923140092.
- [3] S. M. Zakaria, A. Idris, K. Chandrasekaram, and Y. Alias, "Efficiency of bronsted acidic ionic liquids in the dissolution and depolymerization of lignin from rice husk into high value-added products," *Ind Crops Prod*, vol. 157, p. 112885, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.INDCROP.2020.112885.
- [4] A. Isci and M. Kaltschmitt, "Recovery and recycling of deep eutectic solvents in biomass conversions: a review," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 12, no. 1, pp. 197–226, Jul. 2022, doi: 10.1007/S13399-021-01860-9/FIGURES/7.
- [5] T. E. Chestnutt, M. T. Bach, and D. W. Mazyck, "Improvement of thermal reactivation of activated carbon for the removal of 2-methylisoborneol," *Water Res*, vol. 41, no. 1, pp. 79–86, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.WATRES.2006.09.010.
- [6] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.067.
- [7] S. Nagano, H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa, and T. Suzuki, "Activated carbon from municipal waste," *Carbon N Y*, vol. 38, no. 6, pp. 915–920, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00208-0.
- [8] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, and V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 70–71, Jan. 2003, doi: 10.1039/B210714G.
- [9] C. Alvarez-Vasco et al., "Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 19, pp. 5133–5141, Sep. 2016, doi: 10.1039/C6GC01007E.
- [10] B. Soares, A. M. da Costa Lopes, A. J. D. Silvestre, P. C. Rodrigues Pinto, C. S. R. Freire, and J. A. P. Coutinho, "Wood delignification with aqueous solutions of deep eutectic solvents," *Ind Crops Prod*, vol. 160, p. 113128, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.INDCROP.2020.113128.
- [11] D. Montané, D. Nabarlantz, A. Martorell, V. Tomé-Fernández, and V. Fierro, "Removal of lignin and associated impurities from xylo-oligosaccharides by activated carbon adsorption," *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 7, pp. 2294–2302, Mar. 2006, doi: 10.1021/IE051051D/ASSET/IMAGES/LARGE/IE051051DF00007.JPEG.
- [12] J. C. Parajó, H. Domínguez, and J. M. Domínguez, "Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates," *Bioresour Technol*, vol. 66, no. 1, pp. 25–40, Oct. 1998, doi: 10.1016/S0960-8524(98)00037-6.