

APLICAÇÃO DE UM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO PARA O RECICLO DE DES ORIUNDO DA DESLIGNIFICAÇÃO DE EUCALIPTO.

Palavras-Chave: Solventes eutéticos profundos, curva binodal, linhas de amarração

Autores(as):

Leticia Bagodi Missura, Faculdade de engenharia química – FEQ

Prof^a. Dr^a. Mariana Conceição da Costa, DDPP - FEQ

INTRODUÇÃO:

Os DES são alternativas promissoras para a extração de derivados da biomassa lignocelulósica devido à sua baixa toxicidade, biodegradabilidade e fácil preparo^{[1],[2],[4]}. No entanto, o maior obstáculo na aplicação dos DES no setor industrial está na dificuldade de reaproveitamento, seu reciclo, após a extração^[3], pois a maioria dos trabalhos acabam não removendo a lignina de menor peso molecular na etapa de reciclo e atribuem a isto a diminuição do rendimento em deslignificação^{[5],[6]}. Nesse contexto, os SAB surgem como uma estratégia viável para a recuperação e reutilização dos DES^[7].

Portanto, neste trabalho serão utilizados como co-solventes (CS) 1-butanol e acetato de etila (solventes orgânicos) para a formação de SAB formando uma mistura de DES+CS+H₂O na separação da lignina do DES para remoção da lignina de baixo peso molecular^[6]. Para isso, foi utilizado o método de ponto de névoa para determinar a curva binodal e suas respectivas linhas de amarração.

METODOLOGIA:

3.1. Preparo do solvente eutético profundo

O DES foi preparado a partir do cloreto de colina como HBD e o etilenoglicol como HBA, mantendo o teor de água de 5%. A mistura foi feita na razão molar de 1:2 sob agitação constante e aquecidos na temperatura de 80°C, até formar um líquido com aparência homogênea e transparente^[1]. Para confirmar o teor de água no DES foi utilizado um titulador Karl Fischer.

3.2 Determinação do ELL de DES / água / co-solvente

3.2.1. Curvas binodais

As curvas binodais foram determinadas pelo método de ponto de névoa^[2] a temperatura constante (298,15 K) e pressão atmosférica ambiente (95,0 kPa). Para isso, preparou-se uma solução aquosa contendo o solvente e o DES. Em seguida, uma quantidade conhecida de solvente foi adicionada a uma célula de equilíbrio com a temperatura controlada por um banho termostático (Tecnal, TE-184) e mantida sob agitação magnética (Fisatom, 752). A solução de DES foi titulada até a formação de turbidez (ponto de névoa), seguida da adição de água até a solução se tornar límpida novamente. As amostras de água e DES foram pesadas (Shimadzu AU220), e a composição da solução foi calculada. O procedimento foi repetido até obter dados suficientes para traçar a curva binodal. As curvas bimodais forma ajustadas segundo o modelo de Hu^[9].

3.2.2. Linhas de Amarração (LAs)

As linhas de amarração (LAs) foram determinadas por gravimetria. Amostras de composição conhecidas na região de miscibilidade parcial foram preparadas e agitadas em um vortex (Phoenix Luferco AP59, Brasil) até completa dissolução. Em seguida, permaneceram em repouso em um banho termostático (Marconi MA -184, Brasil) em temperatura constante por 24 horas para atingir o equilíbrio termodinâmico. Após este período, as fases de topo e de fundo foram separadas e pesadas.

3.2.3. Determinação do coeficiente de partição de lignina em DES/água/solvente

A lignina foi dissolvida no DES, seguida da adição de água e solvente, e a solução final foi homogeneizada por um agitador vortex, selada e colocada em repouso por 24 horas em um banho termostático, à temperatura constante. As composições utilizadas são as mesmas das LAs retiradas pela metodologia 3.2.2. Por fim, as fases de topo e fundo foram separadas e pesadas. Amostras de ambas as fases foram diluídas em DMSO e quantificadas pela técnica de UV (SHIMADZU UV-1700, Pharma-Spec spectrometer) no comprimento de onda de 280 nm, valor característico da lignina kraft⁷¹. Por fim, também foi feita a determinação da densidade de cada fase (Anton Paar, Lyza 7000) para calcular-se as massas de cada uma delas, informação essa, necessária para o cálculo do coeficiente de partição.

RESULTADOS

4.1 Linhas de amarração

Tabela 1. Cálculo das massas para as linhas de amarração para o sistema água, acetato de etila, DES.

Amostra	Composto – massa (g)			Massa de topo (g)
	Água	Acetato de etila	DES	
1	5,8720	6,0054	0,1394	5,4641
2	5,9849	5,6265	0,3619	5,1636
3	5,8423	5,5133	0,6252	5,0958
4	5,9722	5,1412	0,8483	4,6280
5	6,0874	4,7959	1,2216	4,8793

Com base nos valores obtidos para as linhas de amarração, é notório que a massa de topo é predominantemente composta por acetato de etila, enquanto o DES permanece na fase de fundo juntamente com a água. Esse resultado evidencia a maior afinidade do DES pela fase aquosa, demonstrando sua solubilidade nesse meio.

4.2. Análise de UV e densidade

Tabela 2. Fase de topo – análise de UV e densidade para o sistema água, acetato de etila, SEP.

Amostra	Massa				Absorbância				Densidade	
	DMSO	Amostra	DMSO							
1	0,2246	3,0217	0,1948	3,661	0,8358	0,8643	0,3579	0,3541	0,90004	0,90007
2	0,2052	3,0549	0,1822	3,0229	0,5250	0,5277	0,4939	0,4805	0,90003	0,89995
3	0,2015	3,1011	0,2140	3,0521	0,8503	0,8550	0,9656	0,9696	0,90004	0,90006
4	0,2276	3,0503	0,1909	3,0437	0,4807	0,4698	0,6746	0,6962	0,89993	0,89990
5	0,1328	3,9397	0,1053	3,4694	0,9609	0,9512	0,5898	0,5776	0,90007	0,90002

Tabela 3. Fase de fundo – análise de UV e densidade para o sistema água, acetato de etila, SEP.

Amostra	Massa				Absorbância				Densidade	
	DMSO	Amostra	DMSO							
1	1,0303	1,9426	1,3631	1,9523	0,1229	0,1283	0,1360	0,0955	0,99851	0,99911
2	1,0518	2,3740	1,1611	1,9796	0,0931	0,0936	0,1294	0,1189	1,00291	1,0030
3	1,1750	2,2079	-	-	0,2642	0,2712	-	-	1,00768	1,00771
4	1,0021	2,1079	1,1540	1,9994	0,0153	0,0162	0,0432	0,0411	1,01074	-

4.3 Coeficiente de partição da lignina

Tabela 4. Coeficiente de partição da lignina pela modelagem de Hu (2003) para o sistema com o co-solvente acetato de etila.

<i>Tie Line</i>	Massa de fundo (DES)	Massa de topo (DES)	K_{lignina}
1	0,1177	0,0223	14,1103
2	0,1523	0,0619	15,9752
3	0,0856	0,0065	20,4521
4	0,1062	0,0141	11,9959
5	0,1316	0,0514	16,5809

Tabela 5. Coeficiente de partição da lignina pela modelagem de Hu (2003) para o sistema com o co-solvente butanol.

<i>Tie Line</i>	Massa de fundo (DES)	Massa de topo (DES)	K_{lignina}
1	0,0359	0,0668	39,7458
2	0,1150	0,0708	17,2219
3	0,1951	0,0848	23,6286
4	0,2653	0,1179	6,6756
5	0,3265	0,1193	17,0864

4.4 Diagramas ternários

No diagrama ternário apresentado na Figura 1 formado por água, acetato de etila e DES, observa-se uma região bifásica pequena, uma vez que a quantidade máxima de DES para que o sistema ainda permaneça com duas fases é de, aproximadamente, 20% em massa, o que indica que a separação entre fases ocorre em uma faixa restrita de composições devido à alta miscibilidade entre os componentes.

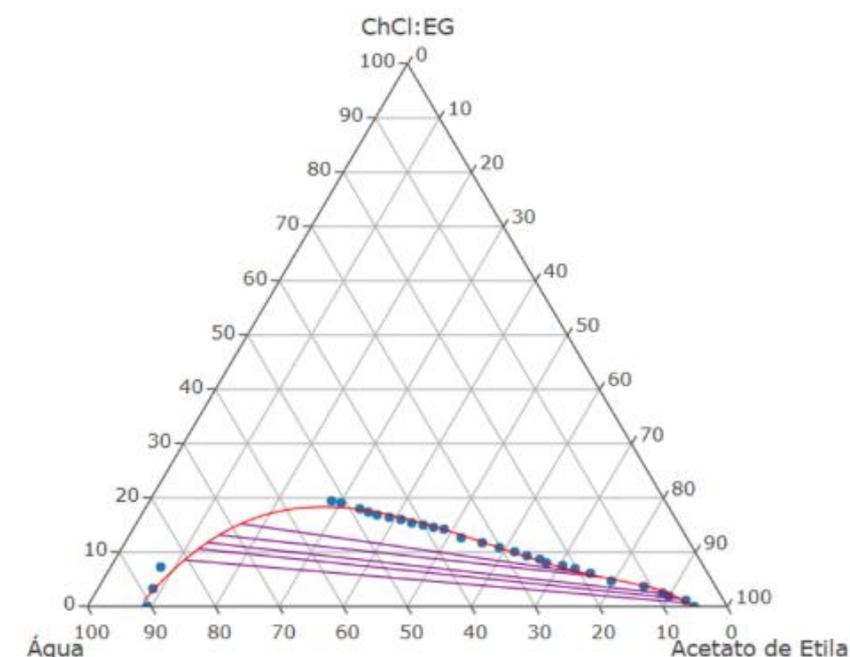


Figura 1. Diagrama ternário água, acetato de etila e DES.

Já a Figura 2 mostra o diagrama ternário formado por água, butanol e DES. Este sistema apresenta uma região bifásica maior, indicando maior capacidade do sistema em promover a partição dos compostos entre as fases.

O sistema no qual o butanol é o co-solvente apresentou valores maiores de partição da lignina, indicando maior eficiência na extração da mesma para a fase rica em DES e maior potencial para ser usado na sua separação.

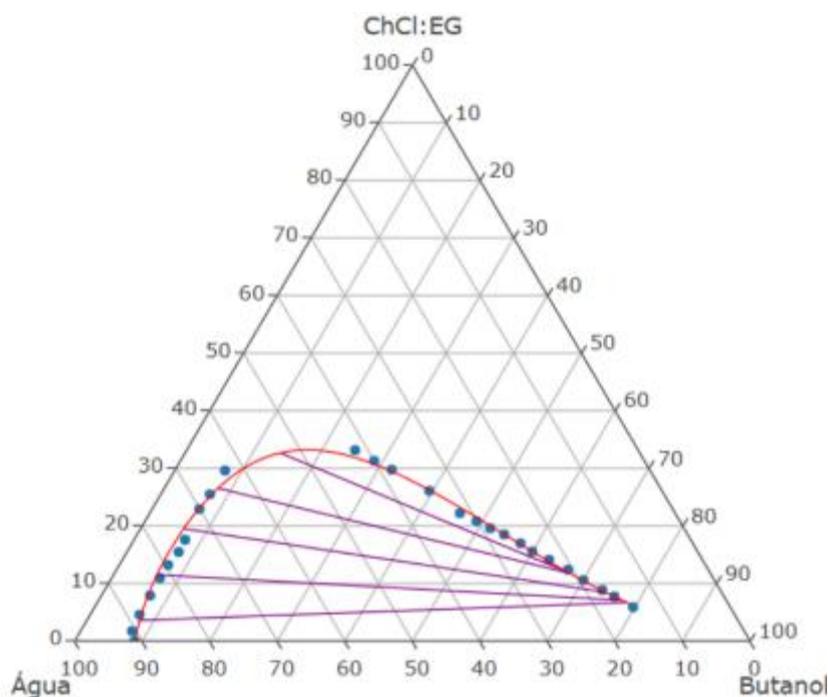


Figura 3. Diagrama ternário água, butanol e DES.

Em ambas as Figuras a linha sólida vermelha é o resultado do modelo de Hu (2003) que descreve relativamente bem a curva binodal dos sistemas.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a viabilidade do uso de sistemas aquosos bifásicos (SAB) para a separação da lignina do DES após processo de deslignificação, destacando a influência dos co-solventes no diagrama de fases e no coeficiente de partição. A análise das linhas de amarração confirmou que o DES apresenta maior afinidade pela fase aquosa, enquanto o acetato de etila se concentra na fase de topo, evidenciando a eficiência do sistema na separação de compostos.

REFERÊNCIAS

- [1] H. S. P. Rao, "Deep Eutectic Solvents," *Resonance*, vol. 28, no. 12, pp. 1865–1874, Dec. 2023, doi: 10.1007/S12045-023-1724-Z/METRICS.
- [2] T. R. Sekharan, R. M. Chandira, S. Tamilvanan, S. C. Rajesh, and B. S. Venkateswarlu, "Deep Eutectic Solvents as an Alternate to Other Harmful Solvents," *Review*, vol. 12, no. 1, pp. 847–860, 2022, doi: 10.33263/BRIAC121.847860.
- [3] 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.
- [4] Y. L. Chen, X. Zhang, T. T. You, and F. Xu, "Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: a mini-review," *Cellulose*, vol. 26, no. 1, pp. 205–213, Jan. 2019, doi: 10.1007/S10570-018-2130-7/FIGURES/4.
- [5] Y. Wang et al., "Investigation of a lignin-based deep eutectic solvent using p-hydroxybenzoic acid for efficient woody biomass conversion," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 33, pp. 12542–12553, Aug. 2020, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C03533/SUPPL_FILE/SC0C03533_SI_001.PDF.

- [6] D. Smink, S. R. A. Kersten, and B. Schuur, "Process development for biomass delignification using deep eutectic solvents. Conceptual design supported by experiments," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 164, pp. 86–101, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.CHERD.2020.09.018.
- [7] DIAS, R. M. et al. Aqueous two-phase system formed by alkanolammonium-based Protic Ionic Liquids and acetone: Experimental data, thermodynamic modeling, and Kraft lignin partition. *Separation and Purification Technology*, v. 250, p. 117207, 6 jun. 2020.
- [8] MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. DE. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, n. 8, p. 1248–1255, 2013.
- [9] HU, Y., Tang, H., Jiang, Y., Li, C. (2003). *A new empirical equation for correlating liquid–liquid equilibrium data of aqueous two-phase systems*. *Fluid Phase Equilibria*, 215(2), 185–192.