



FORMAÇÃO DE DUAS FASES AQUOSAS PARA A SEPARAÇÃO DA LIGNINA A PARTIR DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS E COSSOLVENTES

Palavras-Chave: EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO, LIGNINA, SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS.

Autores:

LARISSA KIYOMI TSUKAMOTO, LEF – FEQ

Prof^a. Dr^a. MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA, LEF - FEQ

Prof. Dr. RAFAEL MACEDO DIAS, LEF - FEQ

Prof. Dr. SÉRGIO VILAS BOAS, LEF - FEQ

INTRODUÇÃO:

A biomassa lignocelulósica é a matéria-prima para produção diversos tipos de biomateriais, sendo amplamente utilizada nas indústrias de papel e celulose [1]. Nesse tipo de indústria a biomassa é quebrada e seus componentes são separados para posterior aplicação, entretanto, para realizar essa separação, geralmente são usados solventes nocivos ao meio ambiente. Por ser prejudicial a natureza, diversos estudos têm sido elaborados a fim de encontrar solventes capazes de efetuar esse processo de forma sustentável [2,3]. Uma alternativa promissora encontrada é a aplicação de Solventes Eutéticos Profundos (DESs, do inglês *Deep Eutectic Solvents*), definidos como uma mistura formada a partir de doadores e receptores de hidrogênio, e que possuem um ponto de fusão muito inferior ao esperado, quando comparado a uma mistura ideal [4,5]. Nos últimos anos, os DESs têm sido usados com sucesso na extração e deslignificação da biomassa, entretanto, sua aplicação é limitada devido a questões de reciclo e reutilização desses solventes [4]. Uma alternativa para a recuperação dos DESs é o uso de sistemas aquosos bifásicos, em que a lignina é extraída da fase rica em DES e migra para a fase rica em cossolvente, tornando o DES passível de ser reciclado [6].

Diante do exposto, este trabalho avaliou a viabilidade da aplicação de sistemas bifásicos constituídos por água e cossolvente orgânico para a realização do fracionamento de misturas de lignina Kraft e DES. Os cossolventes empregados foram o 1-butanol e o acetato de etila e os DESs escolhidos foram o cloreto de colina (CC) com 1,3-propanodiol e o cloreto de colina (CC) com etilenoglicol, que apresentaram resultados promissores no que tange a deslignificação em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa em que este projeto foi executado. Foram estudados o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas formados por DES+água+cossolvente, determinando-se as curvas binodais e suas respectivas linhas de amarração. Posteriormente, a distribuição da lignina Kraft nas duas fases constituintes de cada

sistema foi avaliada por meio da determinação experimental de coeficientes de partição, para a quantificação das concentrações de lignina nas fases de topo e fundo [7].

METODOLOGIA:

1.1.1. Preparação dos DESs:

Para a preparação dos DESs, foi usado o método de aquecimento brando [8]. Frequentemente, os componentes dos DESs (HBA e HBD) são sólidos à temperatura ambiente e, portanto, devem ser aquecidos e agitados durante a preparação dos DES, até atingir o estado líquido e transparência total. Tal formação geralmente ocorre entre 2 e 4 horas.

1.1.2. Determinação do ELL de DESs/água/cossolvente

Curvas binodais

As curvas binodais foram determinadas gravimetricamente pelo método de ponto de névoa [9] a temperatura constante (298.15 K) e pressão atmosférica. Inicialmente, a solução aquosa de solvente e de DES foi preparada e, em seguida, uma quantidade conhecida de solução do solvente foi introduzida em uma célula de equilíbrio com controle de temperatura fornecido por um banho termostático. A solução foi mantida sob agitação magnética e foi titulada até observar turbidez na mistura (ponto de névoa). Logo em seguida, água foi adicionada à solução até se observar uma solução límpida novamente. Finalmente, as amostras de água e DES introduzidas no sistema foram pesadas, e a composição da solução calculada. Este procedimento foi repetido até se obter a quantidade de pontos suficiente para completar a curva binodal.



*Figura 1 – Determinação do ELL.
Fonte: autoras.*

Linhas de Amarração (TLs)

As linhas de amarração (TLs) foram determinadas por gravimetria. Inicialmente foram preparadas amostras de composição conhecidas na região de miscibilidade parcial para os sistemas ternários. As soluções foram preparadas em tubos centrífugos, agitados vigorosamente utilizando um agitador vortex até que a mistura estivesse totalmente dissolvida. Em seguida, as amostras foram colocadas em repouso em um banho termostático em temperatura constante por 24 horas para atingir o equilíbrio. Após este período, as fases de topo e de fundo foram cuidadosamente separadas e pesadas utilizando uma pipeta de Pasteur de vidro. As composições foram determinadas a partir das equações de Merchuk [10].

1.1.3. Determinação do coeficiente de partição de lignina em DESs/água/cossolvente

A partição da lignina Kraft foi determinada experimentalmente nas TLs previamente medidas para os sistemas estudados. Inicialmente, foram pesados e adicionados em tubos centrífugos o DES, a água e o cossolvente, e a lignina foi dissolvida nessa solução. Esta solução final foi homogeneizada por um agitador vórtex e colocada em repouso por 24 horas em um banho termostático, à temperatura constante (25 °C) para atingir o equilíbrio termodinâmico. Finalmente, as fases de topo e fundo são cuidadosamente separadas e pesadas. A densidade de ambas as fases foi determinada utilizando um densímetro digital. Amostras de ambas as fases foram diluídas em DMSO, e curvas de calibração previamente preparadas foram utilizadas para quantificar a fração de lignina dissolvida em cada fase pela técnica de UV, no comprimento de onda de 280 nm. O coeficiente de partição da lignina foi definido como a razão entre a concentração de lignina na fase de topo e a concentração de lignina na fase de fundo.



Figura 2 – Determinação do coeficiente de partição de lignina. Fonte: autoras.

RESULTADOS:

As curvas binodais dos 4 sistemas estudados nesse projeto e suas respectivas linhas de amarração obtidas a partir das equações de Merchuk [10] estão ilustradas nas Figuras 3-6.

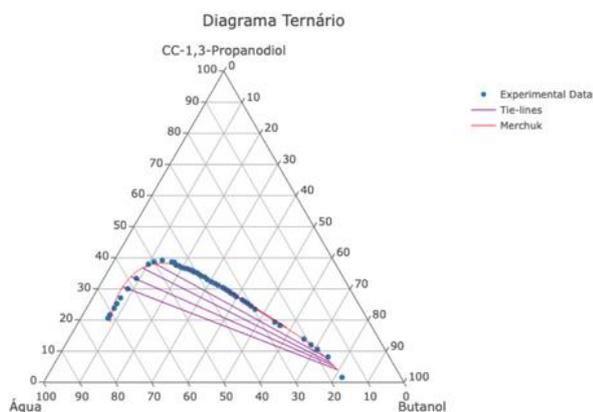


Figura 3 – Gráfico binodal do sistema CC-1,3-propanodiol+água+1-butanol e linhas de amarração. Fonte: autoras.

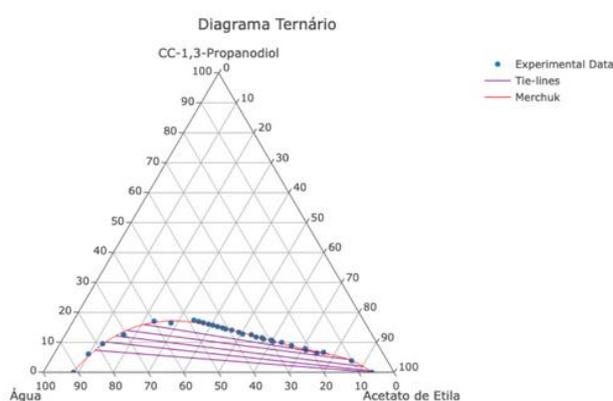


Figura 4 – Gráfico binodal do sistema CC-1,3-propanodiol+água+acetato de etila e linhas de amarração. Fonte:

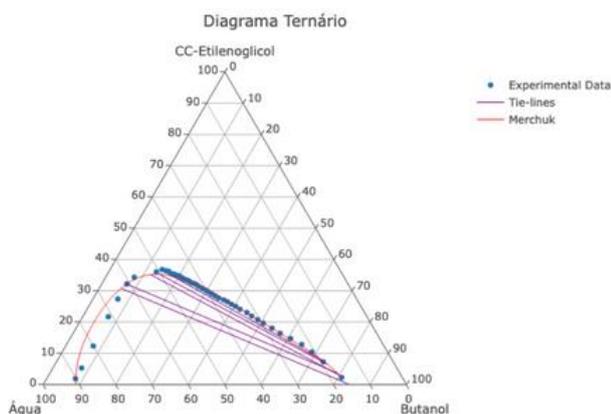


Figura 5 – Gráfico binodal do sistema CC-etilenoglicol+água+1-butanol e linhas de amarração. Fonte: autoras.

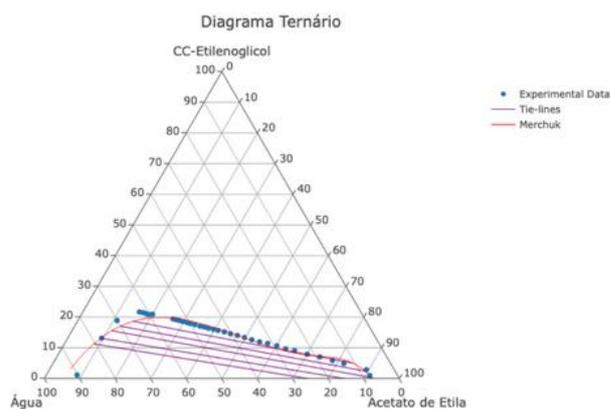


Figura 6 – Gráfico binodal do sistema CC-etilenoglicol+água+acetato de etila e linhas de amarração. Fonte: autoras.

A partição da lignina de cada sistema estudado foi realizada com o método do frasco agitado combinado com espectroscopia ultravioleta (UV-Vis) para a quantificação das concentrações de lignina nas fases de topo e fundo [7]. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 7 – 10 a seguir mostram que nos sistemas com CC-1,3-propanodiol, quanto menor a porcentagem global de DES presente no sistema, maior é a partição da lignina, ou seja, a lignina estará mais concentrada na fase de topo (rica em 1-butanol). Já os sistemas com CC-Etilenoglicol não apresentaram perfis de coeficientes de partição em função da porcentagem global de DES bem definidos.

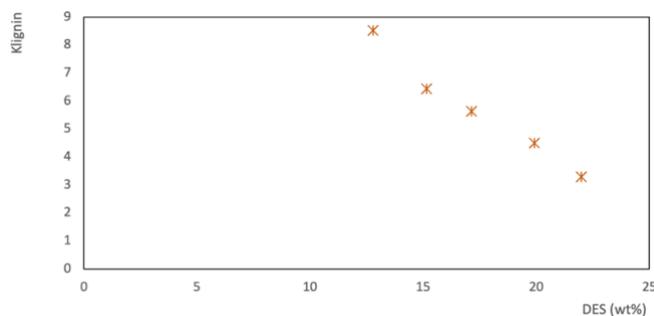


Figura 7 - Gráfico do coeficiente de partição da lignina por porcentagem global de DES (CC-1,3-propanodiol) do sistema DES+1-butanol+água. Fonte: autoras.

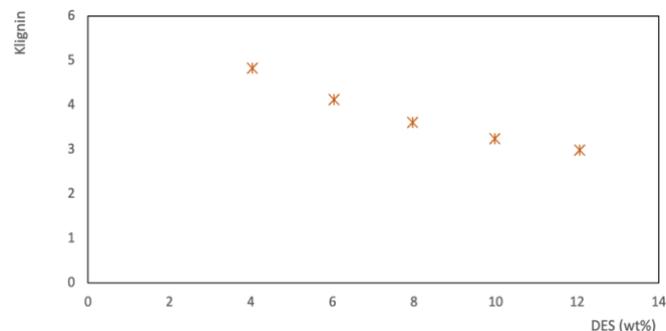


Figura 8 - Gráfico do coeficiente de partição da lignina por porcentagem global de DES (CC-1,3-propanodiol) do sistema DES+acetato de etila+água. Fonte: autoras.

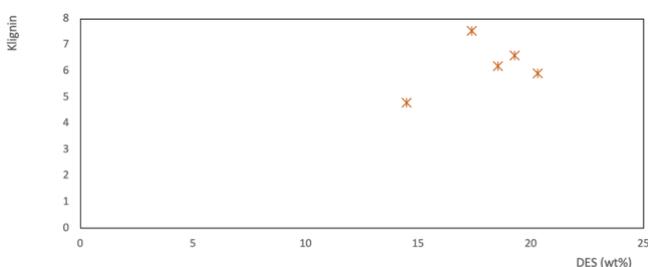


Figura 9 - Gráfico do coeficiente de partição da lignina por porcentagem global de DES (CC-Etilenoglicol) do sistema DES+1-butanol+água. Fonte: autoras.

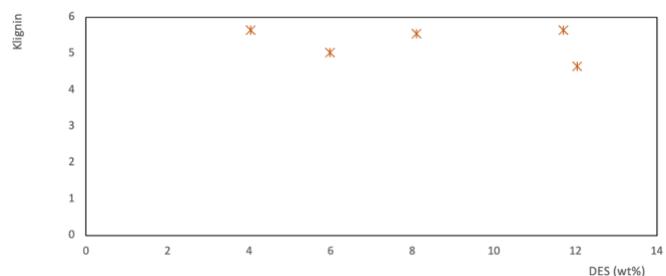


Figura 10 - Gráfico do coeficiente de partição da lignina por porcentagem global de DES (CC-Etilenoglicol) do sistema DES+acetato de etila+água. Fonte: autoras.

DISCUSSÕES E CONCLUSÃO:

Observando os resultados obtidos, percebe-se que nos sistemas com CC-1,3-propanodiol, quanto menor a porcentagem global de DES presente no sistema, maior é a partição da lignina, ou seja, a lignina estará mais concentrada na fase de topo (rica em 1-butanol). Já nos sistemas com CC-Etilenoglicol não apresentaram perfis de coeficientes de partição em função da porcentagem global de DES bem definidos. Além disso, o ajuste feito pela equação de Merchuk [25] no sistema CC-Etilenoglicol+1-butanol + água não descreve o sistema de forma satisfatória, uma vez que se afasta dos valores dos dados experimentais, principalmente na região com maior concentração de água.

Para todos os casos analisados, valores de coeficientes de partição superiores a 1 foram observados, indicando que a lignina possui maior afinidade com a fase orgânica. Além disso, o sistema que apresentou maior coeficiente de partição foi o de CC-1,3-propanodiol+água+1-butanol, composto por aproximadamente 13% de DES e apresentando $K = 8,51$. Dessa forma, dentre os sistemas e composições estudadas neste projeto, o DES CC-1,3-propanodiol é o mais adequado para a separação da lignina da água, quando utilizado com 1-butanol.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.M. Dias, L.C.G. Petrin, F.H.B. Sosa, A.M. da Costa Lopes, J.A.P. Coutinho, M.C. Costa, **An investigation of Kraft lignin solubility in Protic Ionic Liquids and their aqueous solutions**, Ind. Eng. Chem. Res. (n.d.).
- [2] Z. Chen, A. Ragauskas, C. Wan, **Lignin extraction and upgrading using deep eutectic solvents**, Ind. Crops Prod. 147 (2020) 112241.
- [3] E.G.A. Rocha, T.C. Pin, S.C. Rabelo, A.C. Costa, **Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation**, Fuel. 206 (2017) 145–154.
- [4] Y. Chen, T. Mu, **Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion**, Green Energy Environ. 4 (2019) 95–115.
- [5] M.A.R. Martins, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, **Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures**, J. Solution Chem. (2018) 1–3.
- [6] D. Smink, S.R.A. Kersten, B. Schuur, **Recovery of lignin from deep eutectic solvents by liquid-liquid extraction**, Sep. Purif. Technol. 235 (2019) 116127.
- [7] Dias RM, Netto GCA, Petrin LCG, Pelaquim FP, Sosa FHB, Costa MC da. **Aqueous two-phase system formed by alkanolammonium-based Protic Ionic Liquids and acetone: Experimental data, thermodynamic modeling, and Kraft lignin partition**. Sep Purif Technol 2020;250:117207.
- [8] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, **Novel solvent properties of choline chloride / urea mixtures**, R. Soc. Chem. 1 (2003) 70–71.
- [9] Cunha SC, Fernandes JO. **Extraction techniques with deep eutectic solvents**. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2018;105:225–39.
- [10] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, **Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion**, J. Chromatogr. B Biomed. Appl. 711 (1998) 285–293.