



# Partição de lignina Kraft usando dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos contendo solventes eutéticos profundos

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

**Autores:**

**LENIN PEDRONI IVONICA, LEF – FEQ**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIANA CONCEIÇÃO DA COSTA, LEF – FEQ**

**Prof. Dr. RAFAEL MACEDO DIAS, IQ – UFG**

**Msc. SÉRGIO ANTONIO MENDES VILAS BOAS, LEF – FEQ**

---

## INTRODUÇÃO:

A biomassa lignocelulósica atualmente constitui o tipo de biomassa mais abundante do planeta e possui elevada renovabilidade e baixo custo<sup>1</sup>. Constituída majoritariamente por celulose (31–45%), hemicelulose (16–30%) e lignina (12–31%), a biomassa lignocelulósica pode ser explorada na produção de diversos produtos de maior valor agregado. A lignina, por exemplo, pode ser usada na produção de resinas, bioplásticos, hidrogéis ou biocombustíveis; a celulose tem sido usada na produção de papel e manufaturados; a hemicelulose pode ser utilizada para fabricação de polímeros, químicos (furfural), ou etanol<sup>1</sup>. Neste contexto, o fracionamento da biomassa lignocelulósica em seus componentes majoritários constitui uma etapa de suma importância para a valorização desta matéria-prima de importância global.

Dentre os solventes considerados menos agressivos ao meio ambiente, os solventes eutéticos (DES) surgem como uma alternativa bastante promissora em processos de remoção da lignina de biomassas, devido ao processo de deslignificação com estes solventes apresentarem elevado rendimento e preservarem a estrutura da lignina. Os DESs são solventes constituídos por uma molécula doadora (HBD) e uma aceptora (HBA) de ligação de hidrogênio<sup>2</sup>, e têm como principal característica o abaixamento do ponto de fusão da mistura dos componentes devido ao estabelecimento de fortes ligações de hidrogênio<sup>3</sup>. Além de apresentarem características adequadas para utilização em larga escala, como baixo preço de produção e facilidade de descarte em relação a solventes tradicionais, os DESs possuem propriedades bastante singulares, como biodegradabilidade e biocompatibilidade, baixas pressões de vapor, baixa inflamabilidade e elevada estabilidade térmica capacidade e de solvatação<sup>3,4</sup>.

No entanto, embora trabalhos que avaliem a aplicação dos DESs para a extração da lignina da biomassa tenham ganhado destaque na comunidade acadêmica, estudos que avaliem a separação da lignina do DES são escassos na literatura. Uma alternativa recentemente proposta consiste na aplicação de sistemas aquosos bifásicos com solventes orgânicos, como álcoois e ésteres. Neste contexto, dados de equilíbrio-líquido de sistemas de sistemas formados por DES/água/cossolvente orgânico são cruciais para projetar os processos de separação do DES da lignina por esta via. Além disso, dados de coeficiente de partição de lignina em sistemas constituídos por DES/água/cossolvente orgânico são importantes, uma vez que refletem os perfis de distribuição da lignina entre as fases orgânica e aquosa.

Diante deste panorama, o presente trabalho tem como objetivo investigar o sistema 1-butanol/água na separação da lignina de solventes eutéticos. Foram selecionados quatro solventes eutéticos distintos: cloreto de colina + ácido fórmico (1:2), cloreto de colina + ácido acético (1:2), cloreto de colina + ácido propiônico (1:2) e cloreto de colina + ureia (1:2). Por meio do método gravimétrico, determinou-se as concentrações onde há formação de duas fases e (curva binodal) para os quatro sistemas estudados constituídos por DES/água/1-butanol. Além disso, foram determinadas linhas de amarração para os sistemas estudados por meio da aplicação da equação de Merchuk. Por fim, o coeficiente de partição da lignina foi medido experimentalmente nas linhas de amarração determinadas pelo método de Merchuk para os sistemas estudados.

## **METODOLOGIA:**

- Sendo os DESs escolhidos: Ureia + Cloreto de Colina, Ácido Fórmico + Cloreto de Colina, Ácido Propiônico + Cloreto de Colina e Ácido Acético + Cloreto de Colina. Sendo confeccionados pelo método de aquecimento brando a temperatura de 60 °C em agitação até que seja observada a formação de uma solução líquida e transparente.
- As curvas binodais foram determinadas por meio do método do ponto de névoa (gravimetria, ou formação de duas fases) à temperatura constante (298.15 K), sendo utilizada uma célula de equilíbrio com temperatura controlada e com a mistura sob constante agitação. A solução parte de uma composição binária, de água + cossolvente onde é observado o ponto de névoa e anotada a sua composição. Adiciona-se o DES, o solvente, ao sistema até que a solução esteja límpida. Então se adiciona água ou cossolvente em busca de uma próxima composição do ponto de névoa. Repetindo o procedimento até se completar a curva binodal.
- Na determinação de Linhas de Amarração, foi feita a sua determinação por meio de gravimetria, ou seja, da escolha de composições por meio da equação de Merchuk e se comportando como um sistema bifásico e, portanto, dentro da região binodal. Sendo preparadas estas composições em tubos centrífugos que serão agitados vigorosamente e mantidos em equilíbrio termodinâmico por 24 horas, sendo separadas e pesadas as fases de topo e de fundo.

- Para os coeficientes de partição de lignina serão utilizadas as linhas de amarração calculadas anteriormente, de forma que o sistema água + DES + cossolvente esteja descrito em composição pela linha de amarração. A lignina será dissolvida no DES e o sistema será montado e agitado em tubos de centrífuga, com cuidado para evitar a precipitação de lignina. Após 24 horas em equilíbrio termodinâmico, serão separadas as fases de fundo e de topo e as densidades de cada fase serão determinadas por meio de um densímetro digital. As amostras serão diluídas em DMSO e a determinação das frações mássicas de lignina em cada fase será feita por meio da espectrofotometria UV-vis com absorvância das amostras à 280 nm com base nas curvas de calibração pré-determinadas. Sendo o coeficiente de lignina calculado como a razão da concentração de lignina na fase de topo pela concentração na fase de fundo.

## **OBJETIVOS PROPOSTOS**

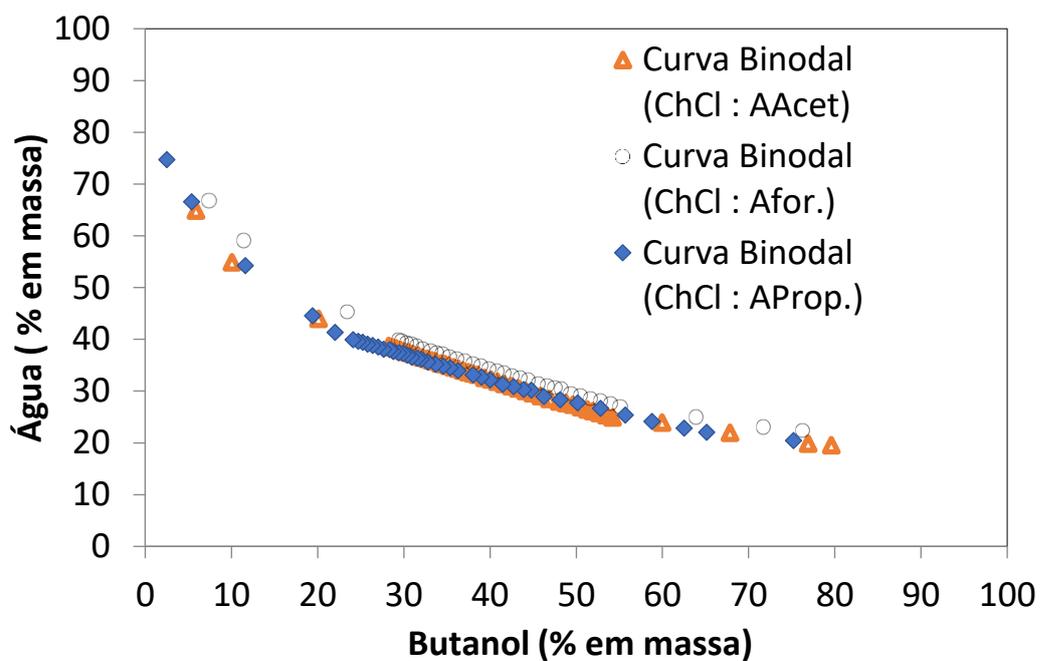
O objetivo principal deste trabalho consiste na avaliação do desempenho do sistema água/1-butanol para separar lignina de solventes eutéticos. Foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

1. Determinação de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas formados por: DES + 1-butanol + água, incluindo curvas bimodais e linhas de amarração.
2. Determinação dos coeficientes de partição da lignina Kraft nos sistemas estudados, a fim de quantificar a porção de lignina em cada fase (topo e fundo);
3. Análise crítica dos resultados obtidos.

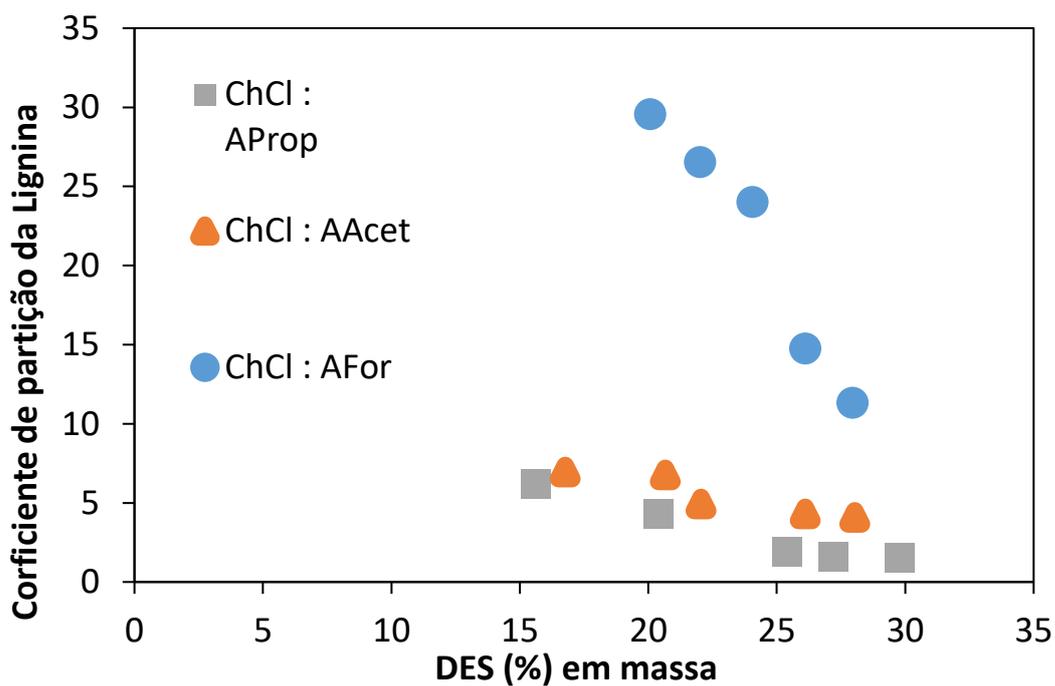
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO:**

Como resultados foram obtidas as curvas binodais, linhas de amarração e coeficientes de partição de lignina dos sistemas propostos pode-se ampliar os estudos sobre as aplicações dos solventes eutéticos profundos e sua viabilidade em processos industriais. Além de auxiliar a integrar amostras de dados experimentais, como a Figura 1, que apresenta as regiões binodais para 3 dos solventes e podem ser usados em futuras pesquisas correlacionadas com estes sistemas e até mesmo processos de separação.

Assim como a partir das determinações destas curvas binodais podemos montar os sistemas para o cálculo das partições de lignina. Onde a partir destes valores podemos qualificar a eficiência dos DESs, na Figura 2, onde há os valores dos coeficientes de partição. Com o ácido fórmico apresentando os melhores resultados para a separação da lignina, que estará concentrada na fase orgânica, rica em DES, sendo possível obter esta lignina por processos de separação líquido-sólido, como a evaporação do solvente.



**Figura 1:** Curvas binodais dos sistemas cloreto de colina e ácido acético, cloreto de colina + ácido fórmico e cloreto de colina + ácido propiônico medidos à 298.15 K e 95 kPa.



**Figura 2:** Coeficientes de partição dos sistemas cloreto de colina e ácido acético, cloreto de colina + ácido fórmico e cloreto de colina + ácido propiônico medidos à 298.15 K e 95 kPa.

## CONCLUSÕES:

Com base nas regiões determinadas pelas curvas binodais foram calculadas concentrações para determinar a solubilidade da lignina dos sistemas escolhidos. Observando os resultados dos coeficientes de partição de lignina (também definido como:  $K$ ), os maiores valores obtidos foram os do sistema 1-butanol/água/ácido fórmico, com a concentração em massa do sistema de 20% de DES se obteve o valor de  $K = 29,57$ . De forma que a lignina presente no sistema estará concentrada na fase orgânica, que permitiria a obtenção da lignina e sua extração em sistemas aquosos.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) New, E. K.; Tnah, S. K.; Voon, K. S.; Yong, K. J.; Procentese, A.; Yee Shak, K. P.; Subramonian, W.; Cheng, C. K.; Wu, T. Y. **The Application of Green Solvent in a Biorefinery Using Lignocellulosic Biomass as a Feedstock.** *J. Environ. Manage.* **2022**, *307* (December 2021), 114385.
- (2) Bjelic, A.; Hočevár, B.; Grilc, M.; Novak, U.; Likozar, B. **A Review of Sustainable Lignocellulose Biorefining Applying (Natural) Deep Eutectic Solvents (DESs) for Separations, Catalysis and Enzymatic Biotransformation Processes.** *Rev. Chem. Eng.* **2022**, *38* (3), 243–272.
- (3) Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. **Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications.** *Chem. Rev.* **2014**, *114* (21), 11060–11082.
- (4) Smink, D.; Kersten, S. R. A.; Schuur, B. **Recovery of Lignin from Deep Eutectic Solvents by Liquid-Liquid Extraction.** *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235* (July 2019), 116127.