



Filipe Miguel Rodrigues Afonso

Dissolução de Madeira de Eucalipto em Líquidos Iônicos

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Filipe Miguel Rodrigues Afonso

Dissolução de Madeira de Eucalipto em Líquidos Iónicos

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho

Professor Doutor Jorge Manuel dos Santos Rocha

Instituições:

Dep. Eng. Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

CIEPQPF – Centro de Investigação em Eng. Processos Químicos e dos Produtos da Floresta

Financiamento:

Enquadrado no Projeto “Energy and Mobility for Sustainable Regions” – EMSURE

(CENTRO-07-0224-FEDER-002004)

Coimbra, 2013

*“Some people succeed because they are destined to,
but most people succeed because they are determined to”.*

Henry Ford

AGRADECIMENTOS

O trabalho desenvolvido ao longo dos últimos meses que culmina agora neste relatório não teria sido possível sem a ajuda inequívoca de várias pessoas e entidades. A quem passo agradecer.

Em primeiro lugar o meu mais sentido agradecimento à Professora Doutora Graça Carvalho pelo apoio, dedicação e ajuda que sempre demonstrou, não só durante a realização desta dissertação, mas também ao longo de grande parte da minha vida académica.

Um outro grande agradecimento não poderia deixar de ir para o Professor Doutor Jorge Rocha e para o Professor Doutor Abel Ferreira pela orientação e ajuda na interpretação dos resultados/problemas ao longo da investigação.

Agradeço também às Mestres Ana Moura, Cátia Mendes e Eva Domingues pelo apoio demonstrado todos os dias no laboratório e pela ajuda prestada na resolução dos mais diversos problemas com os quais me deparei.

Aos funcionários do DEQ senhor José Santos e senhor António Amado agradeço por toda ajuda prestada no laboratório.

Aos meus pais, tios e irmão agradeço do fundo do meu coração, porque são a melhor família do mundo e sempre perceberam o meu mau feitio ao longo dos últimos meses.

Aos meus amigos, em especial ao Abílio Paulino, João Bernardo e João Martins agradeço pela amizade inequívoca sempre demonstrada e por todos os momentos de descontração proporcionados.

Um especial agradecimento à Daniela pelo carinho e coragem que me transmite todos os dias.

Por último à pessoa que me acompanha todos os dias da minha vida. Estejas onde estiveres, obrigado avô.

Este trabalho foi enquadrado sob a Iniciativa Energia para a Sustentabilidade da Universidade de Coimbra e apoiado pelo projeto “Energy and Mobility for Sustainable Regions” - EMSURE (CENTRO-07-0224-FEDER-002004).

A todos o meu sincero agradecimento.

RESUMO

Os graves problemas com que Portugal se depara actualmente, associados à necessidade inequívoca de se caminhar em direcção a um desenvolvimento sustentável tem levado à procura de novas tecnologias nos mais diversos ramos de investigação. A área da engenharia química tem contribuído inequivocamente, como sempre o fez, para se encontrar o desenvolvimento sustentável tão ambicionado. Assim, têm surgido novas tecnologias nesta área que podem conduzir a transformações económicas, sociais e ambientais de grande dimensão e com grande impacto na sociedade.

Os líquidos iónicos (LI) têm surgido cada vez mais como uma alternativa mais amiga do ambiente, do que os actuais solventes utilizados. Uma das aplicações dos LI's que nos últimos anos tem chamado atenção de muitos investigadores é a dissolução de materiais lenho-celulósicos com o intuito de facilitar o subsequente processo de produção de biocombustíveis.

O estudo efectuado neste trabalho centrou-se no desenvolvimento do procedimento experimental que maximize a dissolução de madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. em líquidos iónicos, nomeadamente no acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM]OAc). As variáveis do processo estudadas foram a relação madeira / LI, o tipo de agitação, o tempo de dissolução e a temperatura. Relações madeira / LI superiores a 1 / 10 (1 / 5 e 1 / 6,7) não foram eficazes. Pelo contrário, os maiores rendimentos de dissolução foram obtidos para a relação 1 / 20 (~99%). Na relação madeira/LI de 1 / 10, a quantidade de madeira tratada é o dobro da usada na relação 1 / 20 mas os rendimentos obtidos foram apenas um pouco mais baixos. Por isso, foi esta a relação seleccionada para os restantes ensaios. Assim, o pré-tratamento da madeira com [EMIM]OAc durante 8 a 14 horas, a 120°C e com agitação mecânica adequada à quantidade de mistura a tratar, conduz a uma eficaz dissolução deste tipo de biomassa, com rendimentos de dissolução superiores a 95%.

Na etapa de precipitação da madeira dissolvida obteve-se uma fase sólida designada por materiais ricos em celulose (MRC) correspondente a 60 - 69% do material dissolvido. Estes MRC continham 10 a 14% de lenhina, sendo estes valores inferiores à percentagem existente na madeira original (26%). Assim, o [EMIM]OAc apresenta ainda a capacidade de dissolver alguma lenhina para além de polissacarídeos. Através de balanços mássicos, verificou-se que, com este pré-tratamento, existe uma perda de polissacarídeos superiores a 10% como resultado da dissolução incompleta da madeira e da precipitação incompleta do material dissolvido.

Realizou-se ainda uma análise à dissolução da mesma madeira com mais quatro líquidos iónicos diferentes, nomeadamente, o acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OAc), o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl), o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) e o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl) nas mesmas condições (120°C, 14 h, relação madeira/LI de 1 / 10). Qualquer um destes LI's consegue dissolver uma determinada percentagem de madeira que varia em função de algumas propriedades físico-químicas destes solventes.

O líquido iónico [AMIM]Cl foi o que apresentou um rendimento de dissolução mais baixo (42%), seguido dos LI's [BMIM]Cl e [BMIM]OAc que exibiram rendimentos de dissolução de 62 e 75%, respectivamente. Por fim, o LI [EMIM]Cl exibiu um rendimento de dissolução de 87%, o que representa uma diferença cerca de 8% em comparação com o [EMIM]OAc. Concluiu-se assim, que o LI [EMIM]OAc é o mais eficiente no pré-tratamento da biomassa. No que respeita às propriedades físico-químicas, este LI é o que apresenta um ponto de fusão baixo, uma viscosidade pouco elevada, com catiões pequenos, cujos aniões possuem uma forte basicidade, conduzindo assim a rendimentos de dissolução mais elevados.

Dos resultados obtidos após o pré-tratamento verificou-se que ainda é necessário desenvolver alguns estudos posteriores na precipitação/separação dos componentes dissolvidos da madeira, sendo ainda indispensável testar a subsequente hidrólise enzimática e fermentação para perceber até que ponto os rendimentos destas etapas melhoram com o pré-tratamento efectuado.

Palavras-Chave:

Líquidos iónicos, pré-tratamento, dissolução, biomassa lenho-celulósica, madeira de eucalipto, biorefinaria, recursos renováveis, sustentabilidade.

ABSTRACT

The serious problems that Portugal is facing nowadays, together with the clear need to move towards sustainable development have led to the demand for new technologies in several research areas. The chemical engineering has contributed unequivocally, as it always did, to meet sustainable development as aspired. Thus, new technologies have emerged in this area that can lead to economic, social and environmental large scale transformations with great impact on society.

Ionic liquids (IL) have emerged as a more environmentally friendly alternative than the current solvents used. One of the IL's applications which in recent years has drawn attention of many researchers is the dissolution of lignocellulosic materials in order to facilitate the subsequent production of biofuels.

This study focused on the development of experimental procedures to maximize the dissolution of *Eucalyptus globulus Labill.* wood in ionic liquids, such as the 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM]OAc). The studied process variables were: wood / IL ratio, type of agitation, dissolution time and temperature. The results indicate that a wood / IL ratios higher than 1 / 10 (1 / 5 e 1 / 6,7) were not efficient. On the contrary, the highest dissolution yields were obtained for 1/20 ratio (~99%). For 1/10 ratio, the treated wood amount is twice than the one used for 1/20 ratio but the obtained yields were only slightly lower. Therefore, this ratio was selected for the subsequent trials. The wood pre-treatment with [EMIM]OAc, for 8 to 14 hours, at 120°C, with adequate mechanical stirring, leads to an efficient dissolution of such biomass with a dissolution yield of more than 95%.

In the precipitation stage of the dissolved wood a solid phase, called cellulose-rich materials (CRM), was obtained, corresponding to 60-69% of the dissolved material. These CRMs contain 10 to 14% lignin, being these values lower than the amount of lignin existing in the wood (26%). Therefore, [Emim]OAc also has the ability to dissolve some lignin as well as polysaccharides. Through mass balance, it was found that with this pretreatment, there is a loss of more than 10% of wood polysaccharides as a result of incomplete wood dissolution and incomplete precipitation of the dissolved material.

The dissolution process of the same wood with four different ionic liquids was also analyzed, namely with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([BMIM]OAc), 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) and 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([AMIM]Cl) in the same conditions (120°C, 14h, 1/10 wood ratio). Each one of these IL's can dissolve a certain proportion of wood but is affected by physico-chemical properties of these solvents.

The ionic liquid [AMIM]Cl showed the lower dissolution yield (42%), followed by the IL's [BMIM]Cl and [BMIM]OAc which exhibited dissolution yields of 62 and 75%, respectively. Finally, the IL [Emim]Cl exhibited a dissolution yield of 87%, which represents a difference of about 8% compared with [Emim]OAc. It was thus concluded that the [Emim]OAc is the most efficient IL for the biomass pre-treatment. Considering the physico-chemical properties, this IL has a low melting point, a low viscosity, with small cations, and anions exhibiting a strong basicity, thus leading to higher dissolution yields.

It was found from the results obtained after this pre-treatment that it is still necessary to develop some further studies on the precipitation/separation of the components dissolved from wood, being also necessary to test the subsequent enzymatic hydrolysis and fermentation to realize the extent to which the income of these steps is improved with the pre-processing performed.

Keywords:

Ionic liquids, pretreatment, dissolution, lignocellulosic biomass, eucalyptus wood, biorefinery, renewable resources, sustainability.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFEX - Ammonia fibre explosion

DMSO - Dimetilsulfóxido

Ensaio A5 - Ensaio nº5 na avaliação do efeito da agitação

Ensaio R8 - Ensaio nº8 na avaliação do efeito da relação madeira/LI

Ensaio t1 - Ensaio nº1 na avaliação do efeito do tempo de dissolução

Ensaio H2 - Ensaio nº2 na avaliação do efeito da temperatura de dissolução

GP - Grau de polimerização

LHW - Liquid hot water

LI's - Líquidos iônicos (LI - no singular)

m_{lp} - massa de lenhina precipitada

m_{md} - massa de madeira dissolvida

m_{mo} - massa de madeira original

m_{mrc} - massa de material rico em celulose

m_{res} - massa de resíduo obtido

MRC's - Materiais ricos em celulose (MRC – no singular)

Pf - Ponto de fusão

rpm - Rotações por minuto

RTIL's - "Room temperature ionic liquid"

T_d - Temperatura de decomposição

T_f - Temperatura de transição vítrea

TSIL's - "task-specific ionic liquids"

VOC's - Compostos orgânicos voláteis

% w/w - Percentagem massa/massa

% v/v - Percentagem volume/volume

[AMIM]Cl - cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio

[AMIM][HCO₂] - formiato de 1-alil-3-metilimidazólio

[BMIM]Ace - acessulfamato de 1-butil-3-metilimidazólio

[BMIM]Cl ou [C₄mim]Cl - cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

[BMIM][CH₃SO₄] ou [C₄mim][CH₃SO₄] - metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio

[BMIM]OAc ou [C₄mim]OAc - acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

[EMIM]Ace - acessulfamato de 1-etil-3-metilimidazólio

[EMIM]Cl ou [C₂mim]Cl - cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio

[EMIM]OAc ou [C₂mim]OAc - acetato de 1-etil-3-metilimidazólio

[MMIM][CH₃SO₄] - metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Âmbito e Motivação.....	1
1.2. Objectivos	4
1.3. Organização.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Biomassa lenho-celulósica: Composição química e estrutura	7
2.1.1. Celulose	8
2.1.2. As Hemiceluloses	10
2.1.3. Lenhina	11
2.1.4. “Ultra-estrutura”	13
2.2. Tecnologias de Pré-tratamento.....	15
2.2.1. Pré-tratamentos físicos	16
2.2.2. Pré-tratamentos físico-químicos.....	17
2.2.3. Pré-tratamentos químicos	19
2.2.4. Pré-tratamento biológico	22
2.3. Pré-tratamento com Líquidos Iónicos	23
2.3.1. Dissolução de celulose em LI’s	25
2.3.2. Dissolução de Lenhina em LI’s	30
2.3.3. Dissolução de Biomassa lenho-celulósica.....	31
3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.1.1. Madeira de eucalipto	35
3.1.2. Líquidos Iónicos	36
3.1.3. Outros produtos químicos importantes para o trabalho.....	37
3.2. Procedimento Experimental	38
3.2.1. Dissolução da madeira.....	40
3.2.2. Precipitação do material rico em celulose	42
3.2.3. Precipitação da lenhina e recuperação do LI.....	42
3.2.4. Determinação da lenhina e monossacarídeos	43
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	45
4.1. Avaliação das variáveis do processo.....	45
4.1.1. Relação madeira/líquido iónico	45
4.1.2. Agitação.....	47
4.1.3. Tempo.....	49
4.1.4. Temperatura.....	51

4.2. Dissolução de madeira em diferentes LI's	53
4.3. Rendimento dos materiais dissolvidos	56
4.4. Teor de deslenhificação alcançado	57
4.5. Monossacarídeos presentes na madeira e nos MRC.....	59
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
Anexo I – Copo de dissolução	71
Anexo II – Determinação de lenhina e monossacarídeos via HPLC	73
Anexo III – Ensaio preliminares.....	77
Anexo IV – Resultados da avaliação das variáveis.....	79
Anexo V – Preço dos líquidos iônicos	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Área ardida nos últimos 12 anos em Portugal (adaptado ICNF, 2013).....	2
Figura 2 - Processo de conversão de biomassa lenho-celulósica em bioetanol (adaptado de Galbe e Zacchi 2007; Karatzos, 2011; Lee <i>et al.</i> , 2008).	3
Figura 3 - Arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lenhina nas paredes celulares da biomassa lenho-celulósica (adaptado de Brandt <i>et al.</i> , 2013).	7
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose (adaptado de Sjöström, 1993).....	8
Figura 5 - Ligações de hidrogénio intra e intermoleculares na celulose (adaptado de Pikert, 2011).	9
Figura 6 - Hexoses e pentoses presentes nas Hemiceluloses (adaptado de Brandt <i>et al.</i> , 2013).	10
Figura 7 - Unidades precursoras presentes no polímero de lenhina (adaptado de Brandt <i>et al.</i> , 2013).....	11
Figura 8 - Estrutura parcial da lenhina de faia europeia (<i>Fagus sylvatica</i>) (Karatzos, 2011)..	12
Figura 9 - Estrutura detalhada de fibras celulósicas (adaptado de Karatzos, 2011).....	13
Figura 10 - Representação esquemática do papel do pré-tratamento da biomassa (adaptado de Kumar <i>et al.</i> , 2009).....	15
Figura 11 - Alguns dos aniões mais comuns encontrados em líquidos iónicos (adaptado Brandt <i>et al.</i> , 2013).....	24
Figura 12 - Alguns catiões mais comuns encontrados em líquidos iónicos (adaptado Wang <i>et al.</i> , 2010).....	24
Figura 13 - Mecanismo proposto de dissolução da celulose em [BMIM]Cl (adaptado de Pikert, 2011).	28
Figura 14 - Fluxograma do processo de dissolução da madeira e regeneração da celulose com recuperação do LI (adaptado de Sun <i>et al.</i> , 2011).....	33
Figura 15 - Madeira moída com tamanho de partícula, 0,250-0,500 mm.	35
Figura 16 - Líquido iónico [EMIM]OAc: a) estrutura química, b) aparência visual.	36
Figura 17 - Líquido iónico [BMIM]OAc: a) estrutura química, b) aparência visual.....	36
Figura 18 - Líquido iónico [EMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.....	36
Figura 19 - Líquido iónico [BMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.....	37
Figura 20 - Líquido iónico [AMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.....	37
Figura 21 - Esquema do procedimento experimental adoptado.	38
Figura 22 - Montagem dos equipamentos necessários para a dissolução da madeira.....	39
Figura 23 - Diferentes hastes de agitação utilizadas no processo de dissolução.....	40
Figura 24 - Evolução do rendimento em função do tempo de dissolução.....	50
Figura 25 - Evolução do rendimento de dissolução em função da temperatura.....	51
Figura 26 - Rendimento de dissolução em função do líquido iónico utilizado	53
Figura 27 - Rendimento de dissolução em função do líquido iónico utilizado	55
Figura 28 - Copo de dissolução.	71
Figura 29 - Exemplo de inclinação do Erlenmeyer para sedimentação da lenhina.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da madeira de eucalipto <i>globulus Labill.</i>	35
Tabela 2 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a relação madeira/líquido iónico .	45
Tabela 3 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação da velocidade de agitação	47
Tabela 4 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação das diferentes hastes de agitação	48
Tabela 5 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação das diferentes hastes de agitação	48
Tabela 6 - Resultados da precipitação dos materiais ricos em celulose e da lenhina.	56
Tabela 7 - Determinação de lenhina na madeira original e nos materiais ricos em celulose...	58
Tabela 8 - Determinação de monossacarídeos na madeira e nos materiais ricos em celulose.	59
Tabela 9 - Ensaios preliminares para optimização do procedimento experimental.....	77
Tabela 10 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a evolução do rendimento de dissolução em função do tempo.	79
Tabela 11 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a evolução do rendimento de dissolução em função da temperatura.	79
Tabela 12 - Resultados da dissolução de madeira em diferentes líquidos iónicos	80
Tabela 13 - Resultados da dissolução de madeira em diferentes líquidos iónicos	80
Tabela 14 - Resultados da determinação de lenhina na madeira original e nos materiais ricos em celulose.....	81
Tabela 15 - Resultados da determinação de monossacarídeos na madeira e nos materiais ricos em celulose.....	81
Tabela 16 - Preços dos líquidos iónicos utilizados no trabalho.	83

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e Motivação

Actualmente Portugal debate-se com uma grave crise económica e social, tornando-se evidente que é necessário criar riqueza para que a saída desta crise seja bem-sucedida. A investigação e o desenvolvimento associados a uma boa gestão dos recursos naturais existentes, surgem como um motor essencial para a solução de muitos dos problemas com os quais Portugal se depara presentemente.

O desenvolvimento sustentável é assim essencial para um futuro mais próspero para a sociedade actual e para as gerações futuras. Para o alcançar é necessário resolver vários problemas, muitos dos quais são do âmbito da Engenharia Química. Entre eles pode destacar-se a grande dependência do país em relação aos produtos petrolíferos, que são maioritariamente importados, bem como o grave problema dos incêndios florestais com o qual o país se depara em todos os verões.

Durante o último século e até à actualidade, de uma forma geral, o Mundo inteiro utilizou matéria orgânica fóssil, como carvão, gás e petróleo para a produção de energia e de produtos químicos que se utilizam nos dias de hoje. A produção e consumo deste tipo de materiais levam a uma geração de dióxido de carbono que estava armazenado nestas matérias-primas há milhões de anos sendo apontado como causador de mudanças climáticas significativas. Por outro lado, principalmente no que diz respeito ao petróleo, as reservas têm vindo a diminuir significativamente o que leva a um crescente aumento do preço desta matéria-prima. Este facto torna-se ainda mais preocupante para os países que dependem essencialmente das importações deste recurso natural, onde se insere Portugal (Clark *et al.*, 2009; Diniz, 2008; Duarte *et al.*, 2013).

De uma forma geral, o uso de recursos mais rapidamente do que a velocidade a que são repostos pelos ecossistemas e a produção de resíduos mais depressa do que a velocidade com que são processados pelo planeta para recursos úteis, não é sustentável. Assim, para se alcançar a sustentabilidade, é necessário procurar e investigar tecnologias para o uso de matérias primas renováveis, com o intuito de substituir as fontes fósseis de carbono (Clark *et al.*, 2009; Pickett, 2008). De entre estas tecnologias deve destacar-se a conversão de biomassa lenho-celulósica em combustíveis (biocombustíveis) e em produtos químicos (Brandt *et al.*, 2013).

Os biocombustíveis são vistos como combustíveis líquidos renováveis potencialmente neutros em dióxido de carbono, quer isto dizer que a sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ para atmosfera, como resultado do balanço de massa

nulo entre a emissão de CO₂ e a absorção do mesmo pelas plantas. Estes combustíveis são actualmente produzidos a partir dos produtos de culturas alimentares convencionais, como é o caso das culturas do trigo, milho, cana-de-açúcar, óleo de palma e colza, de onde se obtém amido, açúcar e óleo. É assim evidente que uma grande mudança para combustíveis que resultam no consumo destas culturas, levaria a uma concorrência directa com a sua utilização para a alimentação humana e animal, o que acarretaria graves problemas económicos e sociais. (Çetinkol *et al.*, 2010).

A biomassa lenho-celulósica é um dos materiais mais abundantes no planeta, disponível a um preço relativamente reduzido, o que a torna muito desejável para a produção de biocombustíveis, mais concretamente o bioetanol. Por outro lado, a utilização de biomassa lenho-celulósica proveniente de resíduos florestais (madeira de resinosas, madeira de folhosas e matos) e resíduos agrícolas (palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar e palha de milho) não acarretaria os problemas referidos no parágrafo anterior (Brandt *et al.*, 2013; Duarte *et al.*, 2013). No caso particular de Portugal o uso de resíduos florestais tem o benefício adicional de contribuir para a prevenção dos incêndios florestais (Diniz, 2008; Duarte *et al.*, 2013).

Os incêndios florestais que todos os anos fustigam Portugal de norte a sul levando à perda de vidas humanas e de milhares de hectares de floresta nacional, são sem dúvida um dos graves problemas sociais, ambientais e económicos que afectam a sustentabilidade dos nossos recursos naturais. Ano após ano são investidos milhões de euros no combate aos incêndios florestais, os quais representam uma perda económica, a nível nacional, de 700 a 800 milhões de euros por ano (BLC3, 2012). Por outro lado, a 26 de Agosto de 2013 depois de vários dias ininterruptos de grandes incêndios no país, podia-se ler num periódico “Governo prevê gastar 74 milhões de euros no combate aos fogos e apenas 20 milhões na prevenção. (...) Maior aposta na prevenção permitiria diminuir a despesa e aumentar a eficácia” (Público, 2013).

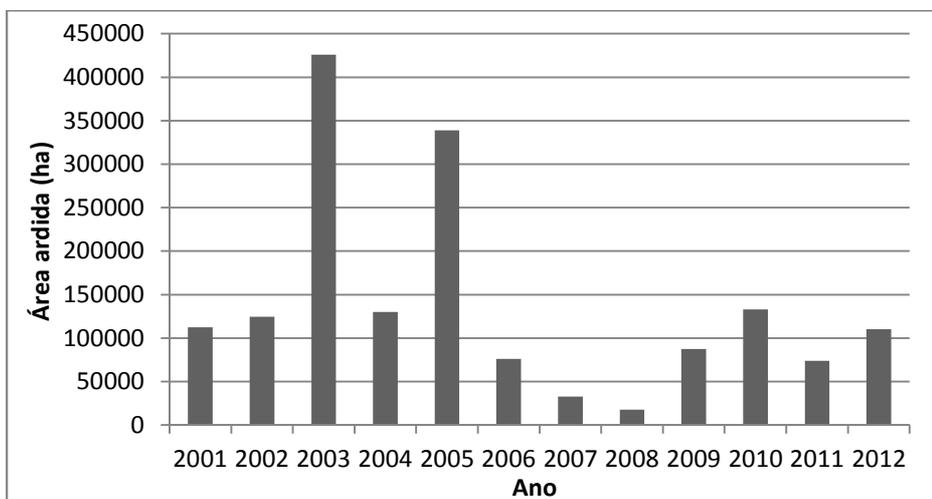


Figura 1 - Área ardida nos últimos 12 anos em Portugal (adaptado ICNF, 2013).

Como podemos observar na figura 1, a área média ardida em Portugal nos últimos doze anos foi superior a cento e trinta mil hectares, o que coloca o país entre os três países da União Europeia com maior perda de área florestal devido aos incêndios. Em 2003, pior ano dos últimos doze, ocorreram em Portugal 20854 incêndios que queimaram sensivelmente 420000 hectares, dos quais quase 300000 hectares foram florestas, o que equivale a 8,6% da área total de floresta no país. Isto tudo traduz-se em perdas muito significativas para o sector das indústrias florestais que representam cerca de 12% das exportações totais do país (Diniz, 2008; Duarte *et al.*, 2013; grupo Portucel Soporcel, 2008; San-Miguel-Ayanz *et al.*, 2013). Os incêndios são, portanto, um desafio para a gestão florestal em Portugal (San-Miguel-Ayanz *et al.*, 2013).

É assim evidente que se pode poupar milhões de euros no combate aos incêndios efectuando uma prevenção eficiente e capaz de minimizar este risco, e, por outro lado, pode alcançar-se milhões de euros com mais exportações na área das indústrias florestais. Uma das principais causas para a facilidade com que a propagação dos fogos ocorre está relacionada com o excesso de biomassa nas florestas. Limpar e reaproveitar esta biomassa florestal é essencial, quer para a diminuição do risco de incêndio, quer para o reaproveitamento de um resíduo que actualmente não tem qualquer utilização, podendo vir a ter um valor económico considerável para Portugal. Esta biomassa florestal constitui uma das principais matérias-primas para a produção de combustíveis líquidos renováveis e sustentáveis, o que poderá permitir reduzir a dependência energética externa do país e por conseguinte diminuir as importações de combustíveis de origem fóssil (Duarte *et al.*, 2013).

O processo de conversão de biomassa lenho-celulósica em biocombustíveis, nomeadamente bioetanol, envolve essencialmente três etapas como o ilustrado na figura 2.

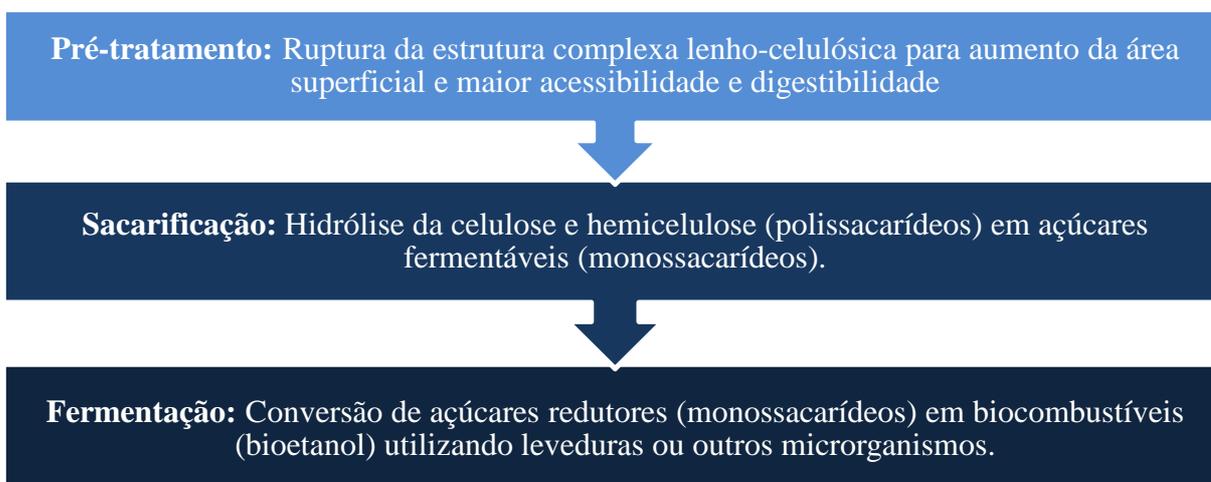


Figura 2 - Processo de conversão de biomassa lenho-celulósica em bioetanol (adaptado de Galbe e Zacchi 2007; Karatzos, 2011; Lee *et al.*, 2008).

A biomassa lenho-celulósica é essencialmente constituída por três biopolímeros: celulose, hemicelulose e lenhina, o que traduz alguma complexidade a esta matéria-prima quando comparada com a sacarose extraída das culturas de cana-de-açúcar, que pode ser directamente fermentada ou do amido proveniente das culturas trigo e milho, onde é apenas necessário antes da fermentação um processo de sacarificação. Assim, o principal obstáculo à utilização de biomassa lenho-celulósica está relacionado com a necessidade de um passo adicional de ruptura da estrutura complexa lenho-celulósica altamente recalcitrante. Portanto, um método de pré-tratamento adequado, eficiente e economicamente viável é o passo mais importante e difícil de obter, uma vez que o pré-tratamento utiliza uma fracção importante da energia necessária para o processamento da biomassa, para além de estar intimamente ligado à eficácia e custos de todos os outros processos posteriores, nomeadamente sacarificação e fermentação. Por outro lado, o aproveitamento da fracção que não são hidratos de carbono, nomeadamente a lenhina, é importante e desejável para a viabilidade económica do processo (Brandt *et al.*, 2013; Çetinkol *et al.*, 2010; Hu *et al.* 2008; Mosier *et al.*, 2005).

A optimização deste processo, mais concretamente da etapa de pré-tratamento é essencial para a viabilidade económica de uma futura biorefinaria.

1.2. Objectivos

O trabalho desenvolvido teve como principal propósito o estudo do pré-tratamento químico da biomassa lenho-celulósica com recurso a líquidos iónicos como solventes, analisando-se as diversas variáveis processuais que podem afectar o rendimento de dissolução, nomeadamente, a temperatura, o tempo de dissolução, a relação madeira/líquido iónico (sólido/líquido) e o tipo de agitação.

A madeira de eucalipto *globulus Labill.*, que ocupa aproximadamente 21% da área florestal portuguesa (Duarte *et al.*, 2013), foi a matéria-prima escolhida para o trabalho de investigação desenvolvido. No entanto, o objectivo principal é desenvolver e otimizar as condições de pré-tratamento com esta matéria-prima para posteriormente, em trabalhos futuros, se aplicar o pré-tratamento optimizado a outros tipos de resíduos de biomassa lenho-celulósica da floresta Portuguesa.

1.3. Organização

O trabalho aqui apresentado encontra-se dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo, efectua-se uma breve introdução referindo o âmbito, motivação e os objectivos do estudo realizado. No segundo capítulo é feita a revisão bibliográfica, expondo as principais características da biomassa lenho-celulósica, as técnicas de pré-tratamento desta biomassa mais relevantes actualmente e os princípios mais importantes do pré-tratamento com líquidos iónicos. No terceiro capítulo são referidos os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adoptados. O quarto capítulo consiste na apresentação dos vários resultados alcançados e na sua análise e discussão. Por fim, no quinto capítulo são resumidas as principais conclusões obtidas e as propostas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa lenho-celulósica: Composição química e estrutura

Como já referido previamente, a biomassa lenho-celulósica é essencialmente constituída por substâncias macromoleculares tais como a lenhina e os polissacarídeos (celulose, e hemiceluloses). Estes são componentes estruturais, constituintes das paredes das células vegetais, como o ilustrado na figura 3.

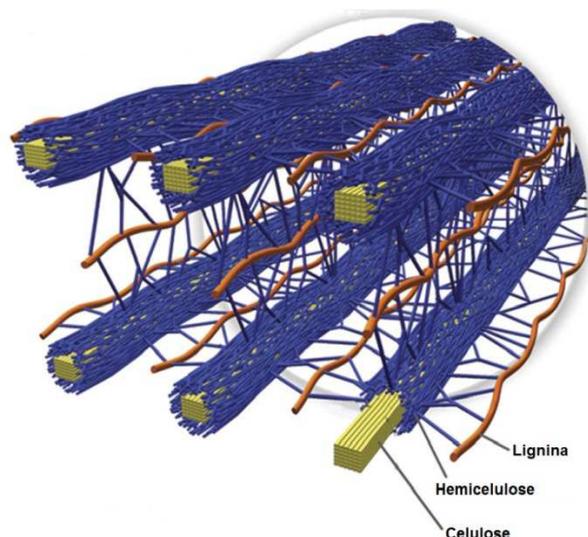


Figura 3 - Arranjo espacial da celulose, hemicelulose e lenhina nas paredes celulares da biomassa lenho-celulósica (adaptado de Brandt *et al.*, 2013).

A percentagem dos principais componentes químicos da biomassa lenho-celulósica podem variar de acordo com os diferentes tipos de biomassa em causa, seja madeira de folhosas (Eucalipto, Bétula, Faia, Carvalho, Choupo e Acácia), madeira de resinosas (Pinheiro, Abeto e Cipreste), gramíneas (palha de trigo, palha de milho e palha de arroz) ou resíduos agrícolas e florestais provenientes destas culturas. Tipicamente, a percentagem de celulose na biomassa lenho-celulósica varia entre 40 a 50% (w/w), a de hemiceluloses entre 20 a 35% (w/w) e a de lenhina entre 15 a 30% (w/w) (Holm e Lassi, 2011; Jerger *et al.*, 1982; Jørgensen *et al.*, 2007). Inclusivamente, dentro do mesmo tipo de biomassa verificam-se variações de composição devido à idade da planta, condições de crescimento, condições climáticas entre outras condições.

Para além destes três componentes principais existem ainda substâncias de baixo peso molecular, pequenas quantidades de pectinas, materiais inorgânicos (cinzas), proteínas e materiais orgânicos (extractáveis) (Brandt *et al.*, 2013; Harmsen *et al.*, 2010). Em virtude do seu baixo teor e de não serem fulcrais para a compreensão deste trabalho, estes não vão ser descritos com mais pormenor nas secções seguintes.

2.1.1. Celulose

A celulose, como se sabe, é o polímero mais abundante na natureza, sendo muitas vezes considerada uma fonte quase inesgotável de matéria-prima para a crescente procura de produtos “amigos” do ambiente e biocompatíveis, uma vez que é continuamente reposta na natureza através da redução fotossintética do dióxido de carbono pela luz (Pikert, 2011). A sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n é o grau de polimerização médio. O valor n poderá atingir 17 000 unidades na biomassa, embora varie com o tipo de biomassa e com a localização na parede celular; vulgarmente encontram-se valores de n entre 800 e 10 000 unidades (Harmsen *et al.*, 2010).

A celulose é um homopolímero linear de cadeia longa e peso molecular elevado, sendo composto exclusivamente por unidades de β -D-glucopirranose ligadas entre si por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, ou seja, duas moléculas de glucose adjacentes ligam-se entre si pelos grupos hidroxilos do carbono C_1 e C_4 , como ilustrado na figura 4. Esta ligação leva à eliminação de uma molécula de água e ao aparecimento de uma molécula de celobiose (dissacarídeo), sendo esta a unidade estrutural que se repete ao longo da cadeia polimérica (Jørgensen *et al.*, 2007; Sjöström, 1993).

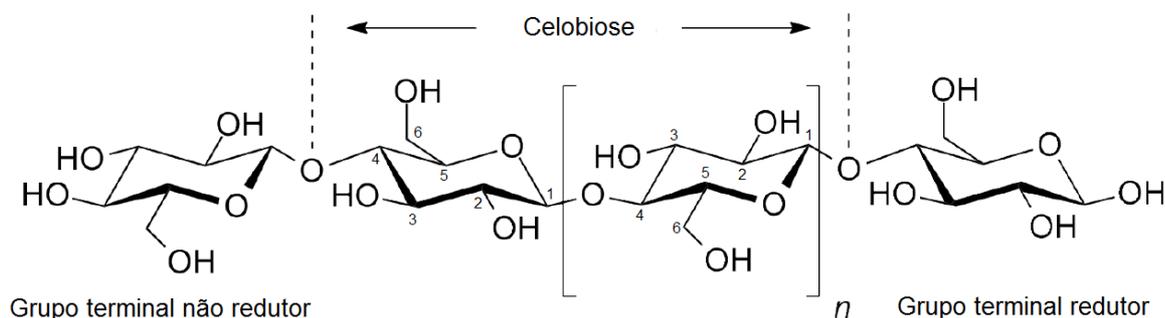


Figura 4 - Estrutura molecular da celulose (adaptado de Sjöström, 1993).

Nas extremidades da cadeia polimérica de celulose encontram-se dois resíduos terminais que diferem na sua reactividade química. De um dos lados, um grupo aldeído que contém uma estrutura de hemiacetal cíclico na posição do carbono C_1 , sendo designado por grupo terminal redutor e do outro lado um grupo hidroxilo alcoólico na posição do carbono C_4 , que se denomina grupo não redutor (Sjöström, 1993).

Numa estrutura tridimensional, ilustrada na figura 4, o monómero adopta a conformação em cadeira ficando os grupos substituintes nas posições C_2 , C_3 e C_5 orientados equatorialmente. Assim, a molécula de celulose é completamente linear formando ligações de hidrogénio intra e intermoleculares no mesmo plano e forças de van der Waals entre diferentes planos. As ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ muito estáveis são reforçadas por ligações de hidrogénio intramoleculares, como representado na figura 5, que conferem rigidez

às cadeias simples. As ligações de hidrogénio intramoleculares formam-se entre o grupo hidroxilo do carbono na posição C₃ e o oxigénio do anel anterior (ligação 1, figura 5) e entre o grupo hidroxilo do carbono na posição C₂ e o oxigénio do carbono na posição C₆ (ligação 2, figura 5) (Pikert, 2011).

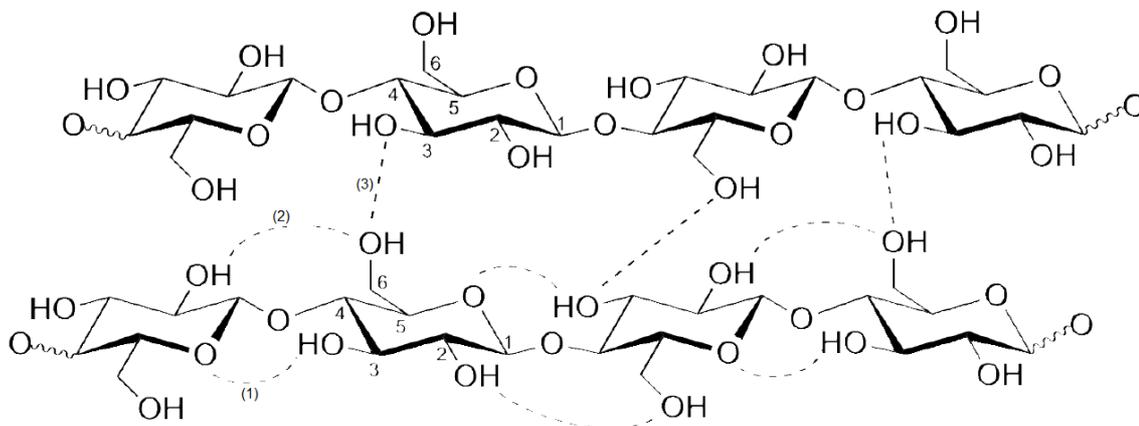


Figura 5 - Ligações de hidrogénio intra e intermoleculares na celulose (adaptado de Pikert, 2011).

No que diz respeito às ligações intermoleculares, entre diferentes cadeias poliméricas de celulose, estas existem entre o grupo hidroxilo do carbono na posição C₆ e o grupo hidroxilo do carbono na posição C₃ da cadeia polimérica vizinha (ligação 3, figura 5) (Pikert, 2011). Este conjunto de interacções proporciona uma estrutura cristalina e da associação de várias cadeias poliméricas de celulose resultam microfibrilas onde zonas cristalinas alternam com zonas amorfas.

O custo associado ao processamento de biomassa lenho-celulósica é negativamente afectado pelos seguintes factores relacionados com a celulose:

- As fortes ligações glicosídicas associadas com inúmeras ligações de hidrogénio intra e intermoleculares na celulose, que são responsáveis pela sua grande estabilidade química e mecânica, o que se reflecte na sua insolubilidade na maioria dos solventes e numa elevada resistência à degradação microbiana;
- O grau de cristalinidade da celulose: quanto mais elevado, maior é a densidade, rigidez e resistência à tracção e menor será a reactividade química e a capacidade de absorção de solventes;
- A difícil acessibilidade à celulose, uma vez que está incorporada na parede celular das plantas juntamente com a hemicelulose e a lenhina.

2.1.2. As Hemiceluloses

As hemiceluloses representam a principal fracção não celulósica dos polissacarídeos presentes na biomassa lenho-celulósica e são diferentes da celulose uma vez que apresentam uma estrutura aparentemente amorfa e cadeias poliméricas mais curtas (grau de polimerização entre 100 a 200), geralmente ramificadas (Brandt *et al.*, 2013).

Ao contrário da celulose, em que as cadeias poliméricas são apenas constituídas por um único monómero (glucose), as hemiceluloses são constituídas por vários tipos de monómeros (ilustrados na figura 6): hexoses (por exemplo: D-glucose, D-manose ou D-galactose), pentoses (por exemplo: D-xilose ou L-arabinose) e em menor quantidade ácidos urónicos (por exemplo: D-glucurónico ou D-galactourónico) (Sjöström, 1993).

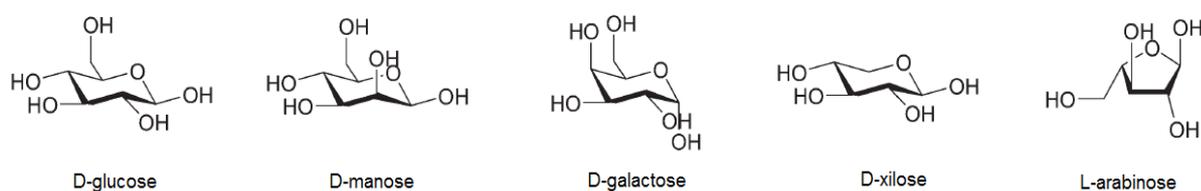


Figura 6 - Hexoses e pentoses presentes nas Hemiceluloses (adaptado de Brandt *et al.*, 2013).

Geralmente, as hemiceluloses são designadas de acordo com o monómero que existe em maior proporção. Assim, os polímeros constituídos essencialmente por hexoses e pentoses, denominam-se, respectivamente, hexosanas e pentosanas e formam cadeias poliméricas através de ligações glicosídicas, na maioria das vezes do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (Carvalho, 1999).

As hemiceluloses provenientes de madeira de resinosas (abeto ou pinheiro) são maioritariamente galactoglucomananas, constituídas pelos monómeros galactose, glucose e manose, que representam cerca de 20% da massa total. Neste tipo de madeira existem ainda arabinoglucouranoxilanas, outro tipo de hemicelulose, que representa 5 a 10% (Jørgensen *et al.*, 2007; Sjöström, 1993).

Na madeira de folhosas (eucalipto, carvalho ou faia), as hemiceluloses presentes em maior número são as glucuronoxilanas: a sua percentagem mássica varia entre 15 e 30%. Estas são xilanas (pentosanas cuja unidade estrutural mais repetida é a xilose) que possuem ligações laterais com ácidos metilglucurónicos e grupos acetilo. Existem ainda as glucomananas (hexosanas), constituídas pelos monómeros glucose e manose, que representam aproximadamente 2 a 5% da massa total (Jørgensen *et al.*, 2007; Sjöström, 1993).

As hemiceluloses interagem com as cadeias de celulose através de ligações de hidrogénio. Apresentam uma estrutura amorfa e cadeias curtas e ramificadas o que permite uma maior reactividade, sendo muito mais fáceis de hidrolisar (especialmente em condições ácidas) do que a celulose. Por isso, a obtenção dos monossacarídeos que as constituem é

relativamente simples, em comparação com a obtenção da glucose a partir da celulose (Brandt *et al.*, 2013).

2.1.3. Lenhina

A lenhina é um dos polímeros que constituem a parede celular das plantas, em conjunto com a celulose e as hemiceluloses, sendo a maior fracção não-polissacarídea dos materiais lenho-celulósicos. Actua como agente de ligação entre as células na madeira e confere rigidez à parede celular, aglomerando as fibrilas contendo as cadeias de celulose e hemiceluloses, o que torna esta estrutura resistente ao impacto, aos ataques microbianos e à compressão, sendo o componente mais recalcitrante da parede celular. Quanto maior for a fracção de lenhina na biomassa, mais difícil será a hidrólise química ou a enzimática. Assim, a lenhina constitui a principal resistência mecânica e química à utilização da celulose e da hemicelulose para a produção de biocombustíveis (Brandt *et al.*, 2013; Jørgensen *et al.*, 2007).

A lenhina é constituída por unidades precursoras primárias provenientes do fenilpropano, que estão interligadas covalentemente entre si de uma maneira complexa e aleatória, formando um polímero fenólico altamente ramificado. As unidades precursoras aparecem em diferentes proporções consoante a espécie, o tipo, a idade das células e a sua localização na parede celular, sendo identificadas pela estrutura do anel aromático, denominando-se guaiacilo, siringilo e p-hidroxifenilo como se ilustra na figura 7.

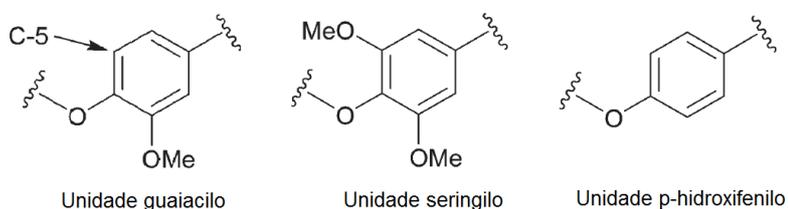


Figura 7 - Unidades precursoras presentes no polímero de lenhina (adaptado de Brandt *et al.*, 2013).

Tanto a quantidade como a composição da lenhina variam entre os diferentes tipos de biomassa: as madeiras de resinosas possuem maior quantidade de lenhina e esta é composta maioritariamente por unidades guaiacilo; as madeiras de folhosas possuem uma quantidade menor de lenhina, quando comparadas com as anteriores, sendo esta composta por unidades de guaiacilo e siringilo em proporções variáveis; por fim, as gramíneas (trigo, milho ou arroz) são as que possuem menores quantidades de lenhina, tendo estas unidades p-hidroxifenilo na sua composição. Estas diferentes composições da lenhina produzem grandes efeitos sobre a química de deslenhificação e por conseguinte, na desconstrução da biomassa lenho-celulósica (Brandt *et al.*, 2013; Jørgensen *et al.*, 2007).

O polímero de lenhina contém uma grande variedade de ligações entre as unidades precursoras do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo, embora aproximadamente 50% das

ligações entre unidades sejam ligações éter β -O-4. Existem ainda ligações éter α -O-4, ligações carbono-carbono, nomeadamente β - β , β -5 e β -1 e do tipo arilo-arilo com ligações 4-O-5 e 5-5. O tipo de ligação predominante influencia de forma decisiva a reactividade química da lenhina (Jørgensen *et al.*, 2007; Brandt *et al.*, 2013; Carvalho, 1999). As unidades guaiacilo são mais orientadas para formação de ligações cruzadas carbono-carbono (C-C) na posição do carbono C₅ do anel desta unidade, representado na figura 7. Estas ligações não conseguem ser hidrolisadas por ácidos ou bases, pelo que a deslenhificação nas resinosas tende a ser mais difícil do que na folhosas e nas gramíneas, para além da menor porosidade e maior teor de lenhina exibidos (Brandt *et al.*, 2013; Carvalho, 1999).

Devido aos vários tipos de ligações possíveis entre as diferentes unidades precursoras, a lenhina apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa, que não se consegue descrever por uma fórmula estereoquímica simples (Carvalho, 1999). Para melhor compreensão da complexidade associada à estrutura da lenhina, a figura 8 representa de forma parcial o polímero de lenhina de uma folhosa, neste caso faia europeia (*Fagus sylvatica*). Nesta figura consegue-se identificar os diferentes tipos de ligações anteriormente referidas.

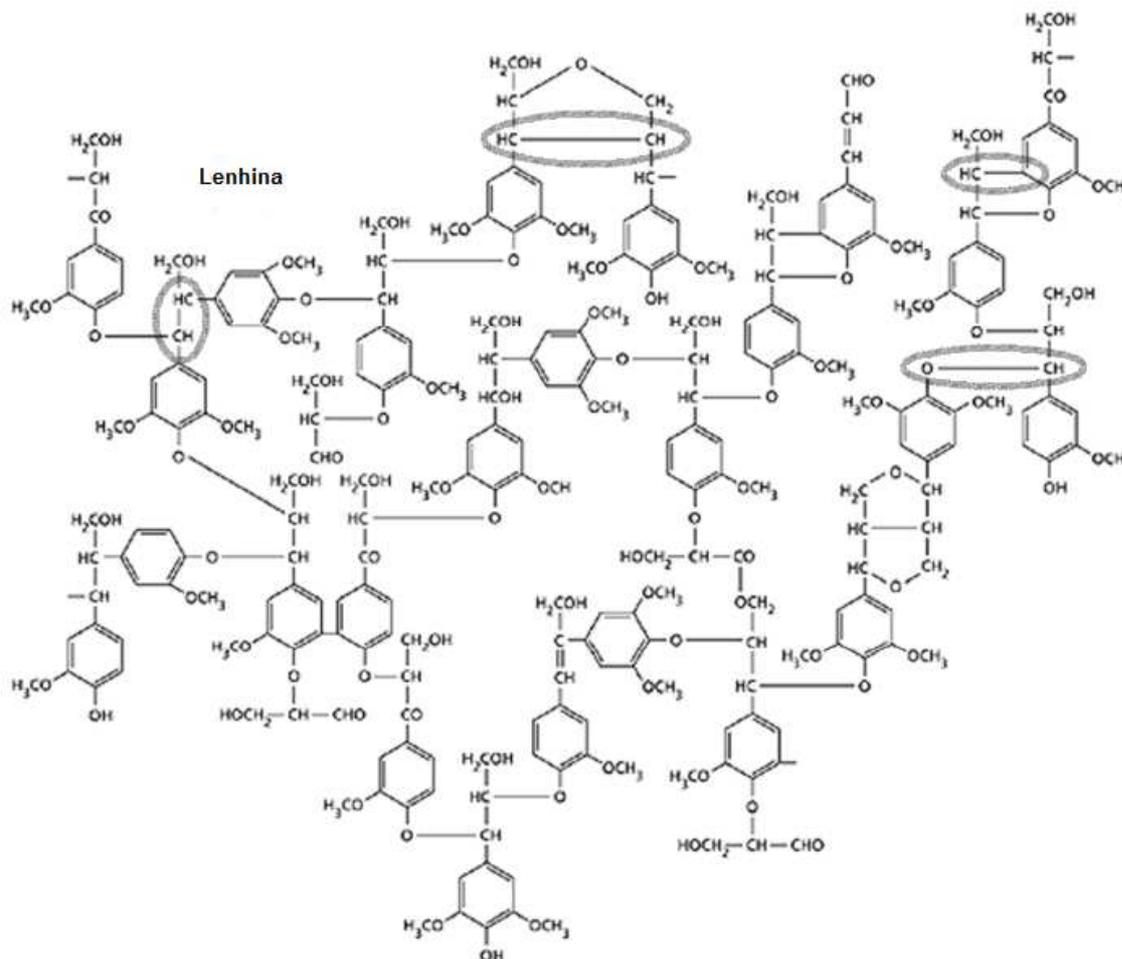


Figura 8 - Estrutura parcial da lenhina de faia europeia (*Fagus sylvatica*) (Karatzos, 2011).

A lenhina contém ainda grupo funcionais, tais como grupos hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, hidroxilos benzílicos e carbonilos, alguns presentes na figura 8. A presença em maior ou em menor número destes grupos na lenhina pode influenciar um possível processamento de lenhina extraída com o intuito de criar produtos de valor acrescentado (Karatzos, 2011).

2.1.4. “Ultra-estrutura”

A biomassa lenho-celulósica resulta da associação dos vários componentes químicos que a constituem, combinando-se num sistema ordenado para formar as paredes das diferentes células. “Ultra-estrutura” acaba por ser a designação dada à organização interna da parede das células (Carvalho, 1999).

Moléculas de celulosas paralelas e agrupadas em feixes unem-se por ligações de hidrogénio formando as microfibrilas. Estas por sua vez agrupam-se com orientações diversas em relação ao eixo da célula como se fossem pequenos fios dentro de um cabo. Cada “cabo” (união de vários fios) corresponde às macrofibrilas. Por sua vez, estas agregam-se formando as paredes das células. O interior da célula designa-se por lúmen e é oco (Karatzos, 2011; Sjöström, 1993). A organização descrita é ilustrada na figura 9.

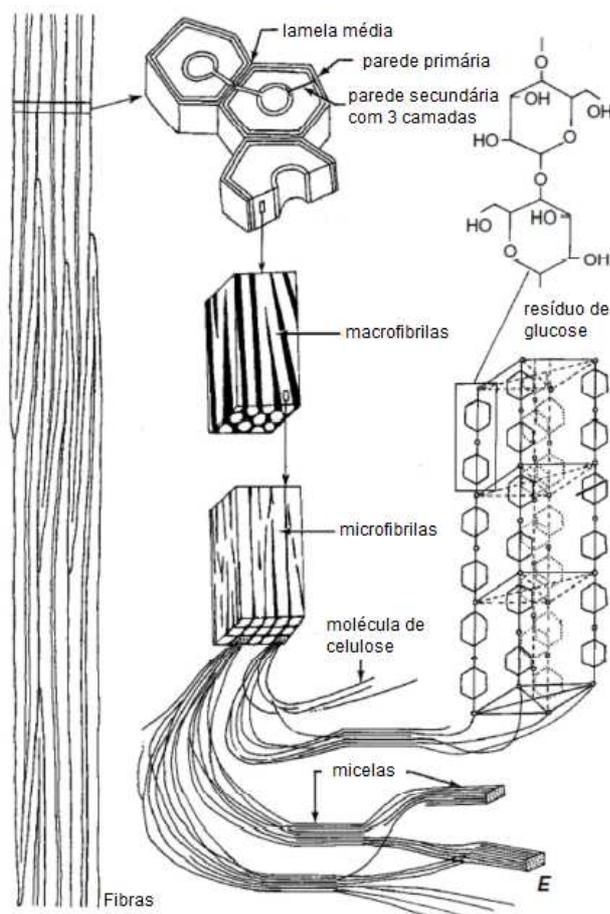


Figura 9 - Estrutura detalhada de fibras celulósicas (adaptado de Karatzos, 2011).

A parede lenhificada de uma célula adulta é organizada em camadas, também ilustradas na figura 9. Existe assim, a lamela média que preenche os espaços intercelulares e liga as células umas às outras sendo esta camada maioritariamente composta por lenhina. A parede primária é uma camada fina que consiste em celulose, hemicelulose, pectinas e proteínas imersas em lenhina. A parede secundária representa a maior parte da massa das células, formam-se do lado interno da parede primária após a diferenciação e expansão celular, sendo composta essencialmente por celulose e hemiceluloses. Esta parede subdivide-se ainda em três sub-camadas onde varia a orientação e os ângulos das microfibrilas em relação ao eixo da célula hélices. Apesar da percentagem relativa de lenhina ser baixa, a maior parte deste componente está localizado nesta parede dada a sua maior espessura (Carvalho, 1999; Karatzos, 2011).

A percepção da distribuição e da função dos componentes da biomassa lenhocelulósica na parede celular é fundamental para um melhor entendimento do processo de deslenhificação da biomassa, uma vez que este processo assume uma importância elevada no processamento de biomassa para produção de biocombustíveis.

2.2. Tecnologias de Pré-tratamento

A abundância de biomassa lenho-celulósica, como já se referiu anteriormente, e o seu conteúdo rico em polissacarídeos, torna este material numa fonte de carbono muito atraente para a produção de biocombustíveis. No entanto, a estrutura complexa que esta apresenta, em conjunto com a natureza parcialmente cristalina das fibrilas de celulose, coloca muitos entraves à produção de combustíveis com base na fermentação dos monossacarídeos a serem produzidos por sacarificação. Surge assim a necessidade de aumentar a acessibilidade através do pré-tratamento da biomassa lenho-celulósica antes da decomposição dos polissacarídeos presentes na biomassa nos seus monossacarídeos constituintes (Karatzos, 2011).

O pré-tratamento pode ser físico, químico, físico-químico ou biológico através do qual a estrutura recalcitrante e inacessível da biomassa lenho-celulósica se torna disponível para o processo de hidrólise ácida ou enzimática dos polissacarídeos e posterior produção de combustíveis ou outros produtos de valor acrescentado (Karatzos, 2011; Shill *et al.*, 2011). A figura 10 representa esquematicamente o efeito do pré-tratamento na biomassa lenho-celulósica.

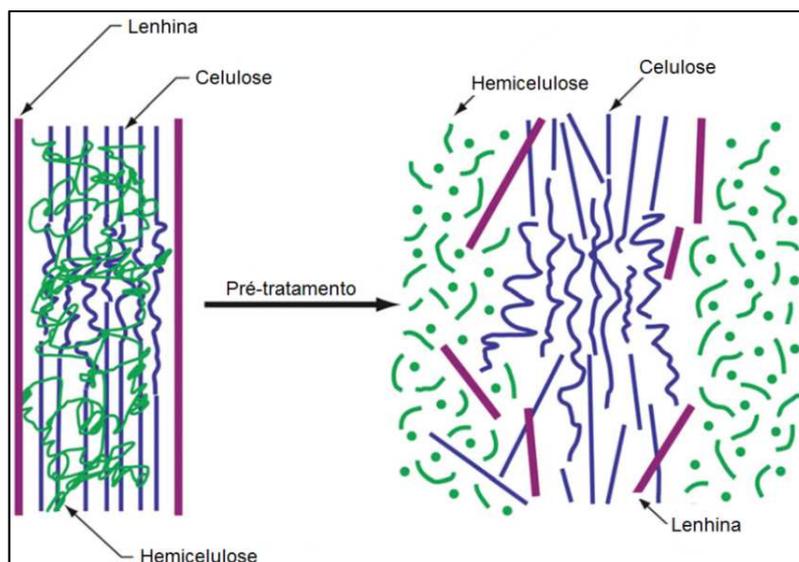


Figura 10 - Representação esquemática do papel do pré-tratamento da biomassa (adaptado de Kumar *et al.*, 2009).

É consensual que a tecnologia de pré-tratamento ideal deve (Balat *et al.*, 2008; Jørgensen *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2009):

- Maximizar a hidrólise dos polissacarídeos para a obtenção de açúcares fermentáveis a partir da celulose e das hemiceluloses;
- Evitar a perda de açúcares ou a sua degradação;
- Permitir a produção de outros subprodutos valiosos, por exemplo lenhina;
- Não exigir a adição e evite a formação de produtos químicos tóxicos para as enzimas (no caso da hidrólise enzimática) ou para os microrganismos usados na fermentação;

- Diminuir o uso de energia, produtos químicos e equipamentos;
- Ser possível o seu “scale-up” industrial.

A investigação desenvolvida recentemente nesta área tem demonstrado que o pré-tratamento é o passo mais importante no sucesso da produção de biocombustíveis a partir de biomassa lenho-celulósica, uma vez que o pré-tratamento está directamente relacionado com a extensão e o custo da conversão dos polissacarídeos presentes na biomassa em bioetanol (Balat et al., 2008).

A maioria das tecnologias de pré-tratamento actuais deriva das indústrias de pasta e papel onde se usam ácidos ou bases diluídos(as). Estas tecnologias envolvem geralmente o uso de pressões e temperaturas elevadas, requerendo, portanto, equipamentos especiais e consumo de muita energia. Além disso, os solventes utilizados são muitas das vezes poluentes e necessitam ser recuperados. Assim, o maior desafio actual reside na definição de novas tecnologias de pré-tratamento que sejam mais eficazes, requeiram menos energia e utilizem solventes recicláveis (Çetinkol *et al.*, 2010). Consequentemente, várias tecnologias de pré-tratamento têm sido apresentadas nos últimos anos.

Seguidamente ir-se-á fazer uma breve referência a algumas tecnologias de pré-tratamento disponíveis, apresentando algumas das suas vantagens e desvantagens.

2.2.1. Pré-tratamentos físicos

Fragmentação mecânica

No pré-tratamento mecânico o objectivo é a redução do tamanho das partículas da biomassa lenho-celulósica, de modo a aumentar a área específica e reduzir o grau de polimerização. A diminuição da cristalinidade da celulose também é conseguida. Este pré-tratamento consiste na combinação de fragmentação (redução a estilhas) (10-30 mm) com a moagem e/ou trituração (0,2-2 mm). A utilização de uma ou das duas etapas é dependente do tamanho final de partícula desejado, o qual é função da etapa de processamento seguinte (Harmsen *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2009).

O pré-tratamento mecânico requer muita energia, que depende do tamanho final pretendido para a partícula e das características da biomassa lenho-celulósica. Outra desvantagem prende-se com o facto de que este pré-tratamento é incapaz de remover a lenhina a qual pode interferir no rendimento da hidrólise enzimática. No entanto, este método pode ser aplicado em processos em grande escala (Kumar *et al.*, 2009).

Extrusão

A extrusão é um processo no qual a biomassa lenho-celulósica é sujeita a aquecimento, mistura, cisalhamento e compressão em simultâneo. À medida que a biomassa é sujeita a este processo sofre alterações físicas e químicas. Estas alterações resultam em melhorias significativas no processo de hidrólise seguinte.

Como se trata de um processo contínuo é relativamente fácil de adaptar em larga escala, para além de que, durante este processo, não existe produção de qualquer fracção líquida. Por isso, não existe a necessidade de descarga ou tratamento de efluentes. Esta tecnologia aparenta ser um dos processos de pré-tratamento contínuo de biomassa mais viável (Quilhó, 2011).

Irradiação

Esta tecnologia de pré-tratamento consiste na irradiação da biomassa lenho-celulósica com raios gama, feixe de electrões e micro-ondas que quebram as ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Isto resulta num aumento da área de superfície das partículas e na diminuição da cristalinidade da celulose, o que permite melhorar o rendimento da hidrólise enzimática dos materiais lenho-celulósicos (Quilhó, 2011; Galbe e Zacchi, 2007). Contudo, em grande escala esta tecnologia é demasiado dispendiosa, o que torna praticamente inviável a sua utilização (Galbe e Zacchi, 2007).

2.2.2. Pré-tratamentos físico-químicos

Métodos que combinam acção mecânica e química:

Explosão a vapor

A explosão a vapor (não catalisada ou catalisada) é um dos processos de pré-tratamento mais utilizado no processamento de biomassa lenho-celulósica, uma vez que, este processo é o que requer menores consumos de produtos químicos e de energia (Harmsen *et al.*, 2010, Quilhó, 2011).

O vapor saturado de alta pressão é injectado num reactor descontínuo ou contínuo cheio de biomassa e a temperatura eleva-se até 160-260°C durante um período de tempo que pode variar entre alguns segundos até vários minutos. Seguidamente, a pressão é subitamente reduzida e a biomassa sofre uma descompressão explosiva que provoca a degradação das hemiceluloses e a ruptura da matriz da lenhina, expondo assim a superfície da celulose e aumentando a acessibilidade das enzimas às microfibrilas de celulose (Harmsen *et al.*, 2010, Kumar *et al.*, 2009).

As vantagens deste método são essencialmente os baixos consumos energéticos quando comparado com os pré-tratamentos mecânicos (os quais exigem mais energia para alcançar a mesma redução no tamanho de partícula), a não necessidade de reciclagem de solventes e os baixos custos ambientais. No entanto, durante este pré-tratamento formam-se alguns produtos derivados da degradação que podem inibir os processos subsequentes, nomeadamente a hidrólise enzimática e a fermentação (Galbe e Zacchi, 2007; Kumar *et al.*, 2009).

Explosão a vapor com adição de catalisador

O pré-tratamento anterior pode ser melhorado utilizando um catalisador ácido, tal como H_2SO_4 ou SO_2 . O ácido aumenta a recuperação das hemiceluloses, melhora a hidrólise enzimática, reduz a formação de compostos inibidores e permite diminuir o tempo e a temperatura do processo. Esta tecnologia é particularmente importante no tratamento de madeiras de resinosas, uma vez que este tipo de matéria-prima é geralmente mais difícil de degradar. O pré-tratamento com adição de um catalisador encontra-se mais próximo da comercialização, tendo já sido amplamente testado em equipamentos à escala piloto e com diferentes materiais lenho-celulósicas (Galbe e Zacchi, 2007; Jørgensen *et al.*, 2007).

A principal desvantagem desta tecnologia prende-se com a necessidade de equipamentos mais robustos, uma vez que é essencial a sua resistência a ambientes fortemente ácidos. O uso de ácidos também pode acarretar alguns custos ambientais que não existiam no pré-tratamento anterior (Quilhó, 2011).

Explosão de fibras com amoníaco (AFEX-Ammonia fibre explosion)

A explosão de fibras com amoníaco é um método alcalino, semelhante ao processo de explosão a vapor. A biomassa lenho-celulósica é exposta a amoníaco líquido durante cerca de 10-60 minutos a uma temperatura moderada ($100^\circ C$) mas com pressão elevada (acima de 3 MPa). Seguidamente a pressão é reduzida rapidamente, o que leva a uma rápida expansão do gás amoníaco e a consequentemente dilatação e ruptura das fibras de biomassa. Normalmente são utilizados dois quilogramas de amoníaco por cada quilograma de biomassa seca (Galbe e Zacchi, 2007).

Este processo pode reduzir o teor de lenhina na biomassa, remover algumas hemiceluloses e diminuir a cristalinidade da celulose. Por conseguinte, a estrutura do material é modificada originando um aumento da digestibilidade da biomassa. (Harmsen *et al.*, 2010).

A protecção do ambiente e o elevado custo do amoníaco leva à necessidade da sua recuperação. A separação do amoníaco do resto dos materiais é relativamente fácil sendo

recuperado através da redução da pressão, uma vez que é extremamente volátil à pressão atmosférica (Yang e Wyman, 2008).

A principal vantagem deste processo é a inexistência da formação de compostos inibidores que afectam os processos biológicos seguintes. No entanto, este pré-tratamento também apresenta desvantagens, tais como a necessidade de recuperação do amoníaco no final do processo e a baixa eficiência no tratamento de materiais com elevados teores de lenhina, quando comparado com outras tecnologias (Quilho, 2011).

Água líquida sobreaquecida (LHW-Liquid hot-water)

Este tipo de pré-tratamento consiste em “cozer” a biomassa lenho-celulósica em água quente sobreaquecida com o objectivo de solubilizar principalmente as hemiceluloses, tornar a celulose mais acessível e evitar a formação de compostos inibidores para os processos subsequentes. Trata-se de um método bastante semelhante à explosão a vapor, mas envolve o uso de quantidades inferiores de biomassa seca (Quilho, 2011).

Durante o processo, a biomassa contacta com a água quente (sobre pressão para se manter no estado líquido) durante aproximadamente 15 minutos a temperaturas entre os 200 e 300°C. Consegue-se, assim, a dissolução de 40-60% da biomassa, a remoção de 4-22% da celulose, 35-60% de lenhina e a totalidade da hemicelulose. Mais de 90% desta hemicelulose pode ser recuperada na forma de açúcares monoméricos, quando se aplica uma hidrólise ácida ao líquido resultante (rico em hemiceluloses) (Galbe e Zacchi, 2007; Harmsen *et al.*, 2010).

As desvantagens principais deste pré-tratamento prendem-se com a possibilidade de existir a formação de ácido acético que funciona como catalisador da hidrólise de polissacarídeos, resultando assim na formação de açúcares, que por sua vez, podem decompor-se em furfural. Este composto orgânico pode inibir a fermentação subsequente (Harmsen *et al.*, 2010). Além disso, este processo exige elevados requisitos de água e de energia. A ausência de adição de produtos químicos e a não necessidade de equipamentos robustos feitos com materiais anticorrosivos são algumas das vantagens deste pré-tratamento.

2.2.3. Pré-tratamentos químicos

Pré-tratamento ácido

O objectivo deste tipo de pré-tratamento passa pela solubilização das hemiceluloses da biomassa lenho-celulósica e melhoria da acessibilidade à celulose por parte das enzimas usadas na posterior sacarificação. Este processo pode ter duas abordagens diferentes:

- Pré-tratamento com ácido concentrado:

São aplicadas baixas temperaturas e concentrações elevadas de ácido, donde resulta consumos energéticos baixos. Sendo os ácidos fortes poderosos agentes de hidrólise da celulose, não é necessária uma sacarificação posterior. No entanto, as elevadas concentrações de ácido torna este tóxico, corrosivo e perigoso, o que se pode reflectir em custos elevados na construção de equipamentos seguros e resistentes à corrosão. Para além disso, o preço elevado do ácido concentrado leva à necessidade da sua recuperação, que é um processo extremamente dispendioso em termos energéticos (Harmsen *et al.*, 2010, Kumar *et al.*, 2009).

- Pré-tratamento com ácido diluído:

Este processo pode ser utilizado como pré-tratamento para uma posterior hidrólise enzimática ou mesmo como método de hidrólise para obter açúcares fermentáveis. Embora neste processo a concentração do ácido seja baixa, são necessárias altas temperaturas (140-200°C) (Quilho, 2011). As hemiceluloses são hidrolisadas e os açúcares dissolvidos são libertados da matriz da parede celular para a fase líquida (o hidrolisado). Este processo permite aumentar a porosidade e melhorar a digestibilidade enzimática. Para além disso, consegue-se a remoção praticamente total das hemiceluloses com uma boa recuperação dos monossacarídeos constituintes (Kumar *et al.*, 2009; Yang e Wyman, 2008).

Este processo apresenta algumas desvantagens, uma vez que, tem sido demonstrado que os materiais sujeitos à hidrólise ácida podem ser mais difíceis de fermentar, devido à presença de substâncias tóxicas (Galbe e Zacchi, 2007). Por exemplo, pode haver a formação de furfural, prejudicial para os processos seguintes de hidrólise enzimática e fermentação, sendo ainda necessário a neutralização do pH. Este método ineficaz na dissolução de lenhina. Por conseguinte, torna-se inadequado para o tratamento de biomassa lenho-celulósica com altos teores de lenhina. Este pré-tratamento apresenta normalmente custos mais elevados que os pré-tratamentos físico-químicos (Quilhó, 2011).

Pré-tratamento alcalino

O principal objectivo do pré-tratamento alcalino é a remoção de lenhina da biomassa lenho-celulósica, melhorando assim a reactividade dos polissacarídeos. Adicionalmente, este tipo de pré-tratamento também remove os grupos acetilo e os múltiplos ácidos urónicos presentes nas hemiceluloses, que por norma, dificultam a acessibilidade das enzimas às hemiceluloses e celulose (Harmsen *et al.*, 2010).

Quando comparado com outras técnicas de pré-tratamento, este processo utiliza temperaturas e pressões mais baixas, podendo mesmo ser efectuado em condições ambientais. No entanto, requer tempos de residência elevados, o que se reflecte em tratamentos durante

horas ou dias, em vez de segundos ou minutos. Este processo pode ainda provocar menos degradação dos açúcares fermentáveis do que o pré-tratamento ácido. Muitos dos reagentes de pré-tratamento podem ser recuperados e/ou regenerados, embora deva ser tida em consideração a possível produção de compostos inibidores para processos subsequentes (Balat *et al.*, 2008; Kumar *et al.*, 2009).

As bases mais apropriadas para pré-tratamento são o hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e o hidróxido de amónio (NH₄OH). O hidróxido de sódio tem sido o mais estudado (Kumar *et al.*, 2009). O tratamento de biomassa lenho-celulósica com hidróxido de sódio resulta na expansão da biomassa, o que provoca um aumento da área superficial interna, um decréscimo da cristalinidade da celulose, a quebra das ligações estruturais entre a lenhina e os polissacarídeos e a ruptura da estrutura da lenhina. Por outro lado, o hidróxido de cálcio apresenta custos e requisitos de segurança menos significativos do que o hidróxido de sódio ou de potássio (Quilho, 2011).

Organosolv

Organosolv é uma técnica de pré-tratamento da biomassa lenho-celulósica que utiliza um solvente orgânico ou uma mistura de solventes orgânicos e água para a remoção de lenhina. Ocorre também a hidrólise das hemiceluloses que se vai reflectir num aumento da digestibilidade enzimática da fracção de celulose (Harmsen *et al.*, 2010).

O etanol, o metanol, a acetona e o etilenoglicol são os solventes orgânicos mais correntemente utilizados neste processo, sendo também necessárias temperaturas e pressões elevadas, 200°C e 1 a 2 MPa, respectivamente. Temperaturas mais baixas podem ser suficientes, dependendo do tipo de biomassa lenho-celulósica, bem como do uso de catalisadores, como sejam ácidos orgânicos ou inorgânicos (Galbe e Zacchi, 2007).

A principal desvantagem deste pré-tratamento prende-se com a necessidade de separação dos solventes, através de lavagem, do material rico em polissacarídeos, porque podem actuar como inibidores nos processos posteriores. Para a sustentabilidade económica e ambiental deste processo também é importante a recuperação dos solventes utilizados (Harmsen *et al.*, 2010).

A hidrólise de hemiceluloses que acontece neste pré-tratamento e que leva a um aumento da digestibilidade enzimática da fracção de celulose, permite que não seja necessária uma quantidade elevada de enzimas para a hidrólise seguinte. Para além disso, existe ainda a produção de lenhina de alta qualidade que pode ser facilmente utilizada em aplicações de valor mais elevado, apresentando-se assim como uma das mais-valias deste pré-tratamento (Harmsen *et al.*, 2010).

2.2.4. Pré-tratamento biológico

Um elevado número de microrganismos possuem a capacidade de degradar e utilizar a celulose e as hemiceluloses como fonte de carbono e energia (Quilho, 2011). No entanto, só um grupo muito mais restrito de microrganismos, os fungos filamentosos, conseguem fragmentar a lenhina. Os microrganismos adaptados ao eficiente tratamento de biomassa lenho-celulósica são, por exemplo, os fungos de podridão branca (white-rot fungi), que possuem a capacidade de degradar de forma eficaz a lenhina em CO₂. Os fungos de podridão negra (brown-rot fungi) são outros microrganismos que detêm a capacidade degradar os materiais lenho-celulósicos, mas apenas conseguem modificar a lenhina sem a degradar eficientemente (Kumar *et al.*, 2009; Quilho, 2011).

Este pré-tratamento pode ser realizado a baixas temperaturas, o que resulta em baixos consumos energéticos, e não requer a utilização de produtos químicos sendo assim considerado uma processo “amigo” do ambiente. Contudo, o baixo ritmo de processamento dos materiais lenho-celulósicos (requerendo longos tempos de residência) é a principal desvantagem dos métodos de pré-tratamento biológico (Galbe e Zacchi, 2007; Harmsen *et al.*, 2010).

Existem outros pré-tratamentos que não foram abordados neste trabalho, entre os quais:

- Pirólise;
- Oxidação húmida;
- Ozonólise;
- Explosão com CO₂;
- Ultra-sons;
- Deslenhificação oxidativa.

Nos últimos anos tem vindo assistir-se a um crescente interesse por um novo tipo de pré-tratamento, designadamente, o pré-tratamento com líquidos iónicos. No entanto, a aplicação desta tecnologia à biomassa lenho-celulósica encontra-se pouco desenvolvida, o que se pretende colmatar com a investigação apresentada neste trabalho. Como se trata do pré-tratamento analisado em detalhe surge a necessidade de uma secção exclusivamente dedicada à sua revisão bibliográfica.

2.3. Pré-tratamento com Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LI's) são um novo grupo de sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente ou a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100°C). Tipicamente, estes sais são compostos iônicos constituídos por catiões orgânicos volumosos e por pequenos aniões inorgânicos ou orgânicos (Holm e Lassi, 2011; Wang *et al.*, 2010).

Foi na área da electroquímica, nomeadamente na sua aplicação em dispositivos electroquímicos (baterias e pilhas de combustíveis) que os LI's, conhecidos no início do século XX por sais líquidos, começaram a ser estudados (Pereira, 2010). Nos últimos anos, a compreensão do papel dos LI's na síntese de produtos químicos, na catálise, na biocatálise ou na sua aplicação como fluidos térmicos, hidráulicos e lubrificantes (por exemplo: fluidos de transferência de calor) tem vindo a aumentar exponencialmente. Este interesse generalizado tem tido como consequência a descoberta de uma série de aplicações industriais para os líquidos iônicos (Brandt *et al.*, 2013). Dentro destas aplicações destaca-se o pré-tratamento de biomassa lenho-celulósica, objectivo de estudo neste trabalho.

Como já referido, existem inúmeros líquidos iônicos que se encontram no estado líquido à temperatura ambiente, quando isto se verifica são normalmente denominados por “Room Temperature Ionic Liquids” (RTIL's), este facto torna estes solventes ideais para muitos processos industriais (Pereira, 2010). Para além disso, quando comparados com os solventes tradicionais, os LI's apresentam propriedades muito interessantes, tais como (Brennecke e Maginn, 2001; Wang *et al.*, 2010; Yang e Wyman, 2008):

- Elevada estabilidade química e térmica. A temperatura de decomposição de muitos IL's pode ser superior a 300°C (em atmosfera de azoto ou ar);
- Ausência de inflamabilidade;
- Pressão de vapor negligenciável/Baixa volatilidade (< 0,1 Pa a 25°C);
- Líquidos numa vasta gama de temperaturas (-200°C a 300°C);
- Excelente desempenho na dissolução de compostos orgânicos, inorgânicos e materiais poliméricos;
- Condutividade elevada e larga janela electroquímica (diferença de potencial entre a redução e a oxidação do solvente, isto é, diferença entre os limites catódico e anódico do solvente);
- Recicláveis.

A pressão de vapor destes solventes não é mensurável à temperatura ambiente, ou seja, permite que sejam utilizados a elevadas temperaturas sem que haja emissão de gases tóxicos ou explosivos, ao contrário de muitos solventes tradicionais. Assim, a utilização de líquidos

iónicos em detrimento de alguns solventes convencionais contribui para a diminuição dos níveis de compostos orgânicos voláteis (VOC's) presentes no ambiente. Usualmente, devido às propriedades evidenciadas, os líquidos iónicos são denominados de solventes “verdes” e acredita-se que no futuro venham a substituir os solventes orgânicos convencionais (Anderson *et al.*, 2002; Brennecke e Maginn, 2001; Pereira, 2010).

Existem inúmeras possibilidades de aniões e catiões que podem ser usados na síntese de líquidos iónicos, alguns exemplos destes aniões e catiões são apresentados na figura 11 e 12, respectivamente. Ajustando o tipo de anião e variando o comprimento e as ramificações dos grupos alquila que são incorporados ao catião, é possível alterar as propriedades físico-químicas dos líquidos iónicos, tais como, o ponto de fusão, a viscosidade, a solubilidade, a densidade, o índice de refração, a hidrofobicidade e a estabilidade à hidrólise. Isto permite projectar/desenhar estes solventes em função da aplicação e das propriedades pretendidas. Os líquidos iónicos que são produzidos para uma utilização específica são rotineiramente designados de “task-specific ionic liquids” (TSIL's) (Alvira *et al.*, 2010; Holm e Lassi, 2011).

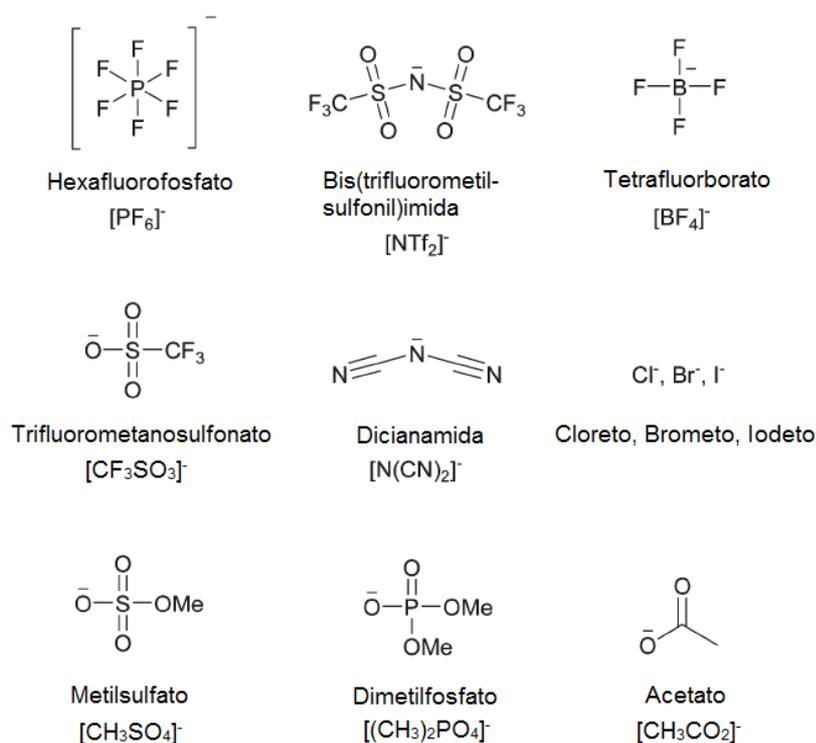


Figura 11 - Alguns dos aniões mais comuns encontrados em líquidos iónicos (adaptado Brandt *et al.*, 2013).

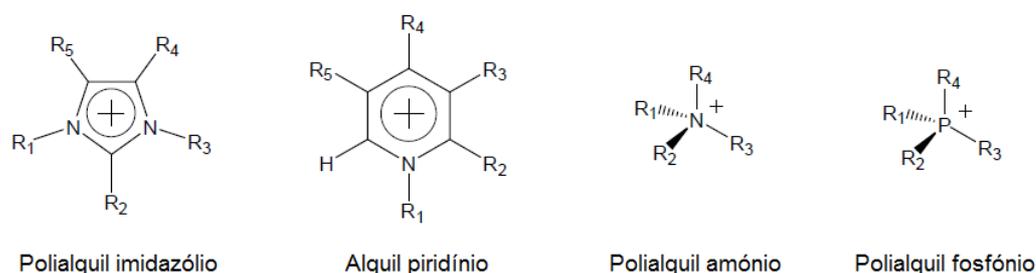


Figura 12 - Alguns catiões mais comuns encontrados em líquidos iónicos (adaptado Wang *et al.*, 2010).

Tem sido demonstrado em estudos recentes que os LI's constituídos por catiões imidazólio têm um desempenho melhor na dissolução e separação dos componentes da biomassa lenho-celulósica, quando comparados com outros LI's sob as mesmas condições experimentais. Isto deve-se provavelmente aos baixos pontos de fusão, menor viscosidades, maior estabilidade térmica e à estrutura única dos líquidos iónicos com catiões imidazólio. Da mesma forma, os LI's que contêm aniões como cloreto $[Cl]^-$, formiato $[HCO_2]^-$, acetato $[CH_3CO_2]^-$, metil-sulfato $[CH_3SO_4]^-$, xileno-sulfonato $[(CH_3)_2C_6H_3SO_3]^-$ ente outros são eficientes no tratamento de biomassa lenho-celulósica (Wang *et al.*, 2010).

2.3.1. Dissolução de celulose em LI's

Como já referido em secções anteriores a celulose é o polissacarídeo em maior percentagem na biomassa lenho-celulósica, torna-se assim evidente que compreender as suas interações com os líquidos iónicos é importante para um eficiente processamento de biomassa em LI's.

Na década de 30 do século XX descobriu-se pela primeira vez que a celulose podia ser dissolvida em líquidos iónicos, nomeadamente em cloreto de N-etilpiridino fundido. No entanto, nesta época pouca importância se viria a dar a este facto (Wang *et al.*, 2010). No início do século XXI, com o notável progresso na pesquisa e desenvolvimento de líquidos iónicos, tem-se reconhecido a importância da aplicação destes solventes nesta área.

Em 2002, um novo estudo mostrou pela primeira vez que era possível dissolver celulose com líquidos iónicos constituídos por catiões imidazólio, sendo que este processo poderia ser executado de forma eficiente com temperaturas baixas ($\leq 100^\circ C$) (Wang *et al.*, 2010). Este estudo abriu o caminho para o desenvolvimento de uma nova classe de solventes de celulose (Feng e Chen, 2008).

O estudo referido anteriormente mostra que o líquido iónico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ($[BMIM]Cl$ ou $[C_4mim]Cl$) dissolve de forma eficiente celulose (GP=1000), apresentando uma solubilidade de 10% (w/w) a $100^\circ C$ e subindo para 25% (w/w) quando a dissolução de celulose ocorre sob aquecimento com microondas (Swatloski *et al.*, 2002).

Posteriormente, outros líquidos iónicos mostraram ser eficientes na dissolução de celulose (GP=650), nomeadamente, cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ($[AMIM]Cl$ ou $[Amim]Cl$), sendo referidas solubilidades de 5% (w/w) com aquecimento a $80^\circ C$ durante 30 minutos e 14,5% (w/w) de solubilidade a $80^\circ C$ durante longos períodos de dissolução (Zhang *et al.*, 2005). Outro líquido iónico referenciado foi o formiato de 1-alil-3-metilimidazólio ($[AMIM][HCO_2]$), que apresenta um anião diferente do anterior. A solubilidade de celulose com este LI foi de cerca 10% (w/w) com aquecimento a $60^\circ C$ (Fukaya *et al.*, 2006).

Mais recentemente foram relatadas solubilidades mais elevadas de 15,5% (w/w) de celulose microcristalina em acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OAc ou [C₄mim]OAc) e 19% (w/w) de celulose também com este LI mas com adição de 1% de acetato de lítio (LiAc), com aquecimento a 70°C em ambos os casos (Xu *et al.*, 2010).

Actualmente são conhecidos mais de 20 líquidos iónicos que dissolvem eficientemente os vários tipos de celulose. A capacidade dos LI's para dissolver celulose depende de vários factores, para além do tipo de líquido iónico (catião e anião), depende também da natureza da celulose (grau de polimerização (GP) e cristalinidade), das condições de operação (temperatura, tempo de reacção e concentração inicial de celulose no líquido iónico) e da presença de impurezas (água). Este último factor, nomeadamente quando se trata de água no líquido iónico, pode afectar bastante a solubilidade da celulose, tornam-se assim essencial que o líquido iónico esteja desidratado para se conseguir uma dissolução eficiente (Holm e Lassi, 2011).

Efeito do anião na dissolução

Os estudos realizados sobre o efeito do anião na dissolução de celulose apresentados na literatura mostram que líquidos iónicos que apresentem aniões cloretos na sua constituição são bons para a dissolução de celulose, facto que foi evidenciado pelos exemplos apresentados anteriormente. Podia-se assim esperar que líquidos iónicos constituídos com aniões halogenetos fossem também boas hipóteses para a dissolução de celulose. No entanto, outras investigações provaram que os líquidos iónicos com aniões brometo e iodeto não se apresentam como bons solventes para a celulose (Holm e Lassi, 2011; Zavrel *et al.*, 2009).

Apesar dos líquidos iónicos que contêm o anião cloreto serem uma boa hipótese para a dissolução de celulose, o seu elevado ponto de fusão (> 70°C), a sua elevada viscosidade e a sua alta higroscopicidade, podem-se reflectir numa desvantagem técnica, conduzindo a limitações na aplicação prática destes LI's no processamento de celulose (Holm e Lassi, 2011).

Líquidos iónicos com aniões formiato, acetato ou fosfato também são citados na literatura como sendo eficientes na dissolução de celulose, apresentando condições de dissolução mais suaves do que as utilizadas na aplicação de LI's com aniões cloretos. No entanto, entre estas três possibilidades, são os LI's constituídos com aniões acetato que apresentam maior interesse entre os investigadores, devido ao seu baixo ponto de fusão, baixa viscosidade, menor toxicidade e corrosão em comparação com os líquidos iónicos com aniões cloretos e por serem termicamente mais estáveis que os líquidos iónicos com aniões formiato (Feng e Chen, 2008; Fukaya *et al.*, 2006; Olivier-Bourbigou *et al.*, 2010).

A elevada eficiência apresentada pelos líquidos iónicos referidos anteriormente na dissolução de celulose tem sido justificada pela capacidade destes LI's efectuarem ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilos da celulose durante a dissolução. Uma vez que, os aniões acetato, formiato, fosfato e cloreto têm sido referidos como sendo bons receptores de ligações de hidrogénio. Por outro lado, líquidos iónicos que contem aniões com baixa basicidade (inibem as ligações de hidrogénio), como por exemplo dicianamida, não são eficientes na dissolução de celulose (Wang *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2010).

Efeito do catião na dissolução

Apesar de já se ter evidenciado que o anião tem um papel crucial na dissolução de celulose, é por outro lado plausível que o catião possa também interferir na capacidade de um determinado LI para dissolver celulose. Uma vez que a presença de um anião específico com um qualquer catião na formação de um líquido iónico não assegura por si só a dissolução de celulose eficientemente (Dadi *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2012).

Estudos evidenciam que aumentar o comprimento da cadeia alquilo no catião dialquilo-imidazólio (metil, etil, propil ou butil) leva à diminuição da solubilidade da celulose (Olivier-Bourbigou *et al.*, 2010).

Investigações desenvolvidas na dissolução de celulose com líquido iónico [AMIM]Cl apresentam valores de solubilidade relativamente maiores do que quando esta dissolução ocorre com [BMIM]Cl, 14, 5% (w/w) e 13% (w/w), respectivamente (Olivier-Bourbigou *et al.*, 2010). Portanto, verifica-se que a introdução de um grupo alilo no catião imidazólio parece fornecer melhorias na dissolução da celulose, isto comparando com os catiões imidazólio com grupo butil. Assim, na dissolução de celulose com LI's formados com catião [AMIM], o seu tamanho tem sido apontado como a principal razão para os melhores resultados evidenciados, uma vez que este catião é pequeno e contém apenas três átomos de carbono na cadeia lateral, por outro lado, têm uma ligação dupla com forte polaridade e densidade electrónica que também tem sido mencionado como uma das razões para melhor solubilidade da celulose em LI com este catião. (Feng e Chen, 2008; Zhang *et al.*, 2005). Outros estudos têm indicado conclusões semelhantes, nomeadamente, o líquido iónico cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl ou [C₂mim]Cl) tem apresentado melhores resultados na dissolução de celulose quando em comparação com [BMIM]Cl devido ao tamanho do catião, uma vez que, [EMIM] apresenta uma cadeia lateral apenas com dois carbonos e [BMIM] tem quatro carbonos na sua cadeia lateral. Assim, o tamanho do catião é decisivo para a eficiência da dissolução, uma vez que este afecta directamente a capacidade do líquido iónico efectuar ligações de hidrogénio com a celulose (Holm e Lassi, 2011).

A presença de determinados grupos funcionais no catião pode interferir na dissolução da celulose, nomeadamente, líquidos iónicos com catiões com grupo terminal hidroxilo têm menor capacidade de dissolver celulose eficientemente. Por outro lado, LI's com catiões de cadeia mais longa (6 e 8 carbonos) parecem ser praticamente ineficazes na dissolução de celulose, esta evidência tem sido justificada com a redução efectiva da concentração de aniões dentro destes líquidos iónicos (Holm e Lassi, 2011; Swatloski *et al.*, 2002).

Devido ao tamanho do catião (pequeno) e ao tipo de anião (bom receptor de ligações de hidrogénio), o líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc ou [C₂mim]OAc) tem sido referido com sendo o solvente mais eficiente para a celulose (Zavrel *et al.*, 2009). Por esta razão foi o líquido iónico escolhido para análise do processo de dissolução da madeira estudado neste trabalho.

Mecanismo de dissolução de celulose em LI's

Com já se referiu anteriormente as principais propriedades dos líquidos iónicos que afectam a dissolução e as modificações funcionais da celulose são as suas características polares, a basicidade dos aniões presentes nestes IL's e sua capacidade para gerar ligações de hidrogénio. Esta última propriedade é sem dúvida a mais importante, uma vez que permite formar ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilos da celulose (Olivier-Bourbigou *et al.*, 2010). O anião deve ser bom receptor de ligações de hidrogénio e o catião bom doador destas ligações, para além de que, este não deve ser muito grande, como já se concluiu anteriormente.

O mecanismo de dissolução da celulose em líquidos iónicos proposto na literatura encontra-se esquematizado de uma forma exemplificativa na figura 13, para o líquido iónico [BMIM]Cl. Este mecanismo envolve os átomos de oxigénio e de hidrogénio do grupo hidroxilo da celulose que formam um complexo dador-receptor de electrões por interacção com o líquido iónico. Nesta interacção os átomos de oxigénio da celulose agem como dadores de um par de electrões e os átomos de hidrogénio actuam como receptores de electrões do anião do líquido iónico.

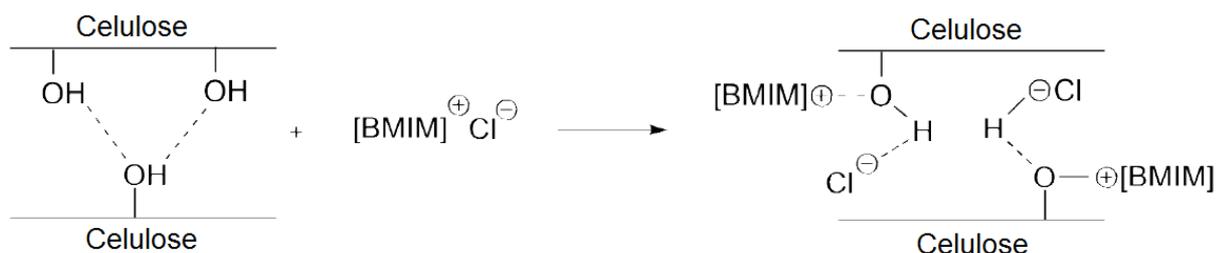


Figura 13 - Mecanismo proposto de dissolução da celulose em [BMIM]Cl (adaptado de Pikert, 2011).

De forma correspondente, os catiões pequenos dos líquidos iónicos actuam como um centro receptor de electrões que atacam o oxigénio do grupo hidroxilo da celulose, por sua vez, o anião actua como um centro dador de electrões devido à sua carga negativa. Estes dois centros dadores e receptores de electrões devem estar o suficientemente perto no espaço para permitir a interacção e a formação do complexo doador-receptor de electrões.

Os catiões do LI associam-se com os átomos de oxigénio do grupo hidroxilo da celulose e os aniões livres do líquido iónico agregam-se ao hidrogénio. Assim, após esta interacção, os átomos de oxigénio e de hidrogénio dos diferentes grupos hidroxilos são separados levando à ruptura das ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas de celulose, o que por fim resulta na dissolução da celulose (Feng e Chen, 2008; Holm e Lassi, 2011).

Regeneração da celulose

No final do processo anterior a celulose dissolvida no líquido iónico pode ser recuperada por precipitação com um não-solvente (anti-solvente) como por exemplo, água, metanol, etanol ou acetona (Swatloski *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2010). A celulose regenerada precipitada pode ser separada por filtração ou centrifugação; por outro lado, o líquido iónico pode ser recuperado e reaproveitado por destilação/evaporação do anti-solvente. No entanto, a recuperação do LI ainda requer alguma pesquisa, uma vez que é um processo que necessita de alguma energia o que pode representar custos consideráveis, para além disso é necessário evitar a degradação do LI (Holm e Lassi, 2011; Wang *et al.*, 2010).

A morfologia macroscópica da celulose regenerada depende de como é efectuada a mistura entre o anti-solvente e a solução de celulose/LI. Para além disto, o tipo de celulose obtida geralmente difere da celulose nativa, tanto na microestrutura como no grau de cristalinidade. Por norma, a celulose regenerada apresenta menor grau de cristalinidade ou nenhuma cristalinidade quando comparada com a celulose nativa, o que permite que a hidrólise enzimática desta celulose em glucose seja mais fácil e eficiente. No entanto, é de referir que é necessário um cuidado especial durante a regeneração da celulose com a remoção dos resíduos de líquido iónico, uma vez que estes podem ser prejudiciais para o processo de hidrólise enzimática (inibidores) (Dadi *et al.*, 2006; Olivier-Bourbigou *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010).

2.3.2. Dissolução de Lenhina em LI's

A lenhina presente na biomassa lenho-celulósica (lenhina nativa) é mais difícil de dissolver que os outros componentes lenho-celulósicos, devido às fortes ligações covalentes e à estrutura complexa que esta apresenta. A lenhina na sua forma nativa difere bastante das lenhinas produzidas por métodos comerciais comuns, no entanto, a solubilidade desta em líquidos iónicos tem sido determinada com recurso a alguns tipos comerciais de lenhina, tais como, a alcalina, a kraft e a organosolv (Brandt *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2010).

Em 2007, Pu *et al.* (2007) efectuaram a determinação da solubilidade de lenhina isolada a partir de pasta kraft de resinosas. O estudo mostrou que os líquidos iónicos metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio ([MMIM][CH₃SO₄]) e metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][CH₃SO₄]) dissolvem eficientemente lenhina à temperatura ambiente, mas quando a solução foi aquecida até 50 a 70°C a lenhina foi dissolvida mais rapidamente. Neste estudo também se concluiu que a solubilidade de lenhina em líquidos iónicos com catiões [BMIM] segue a seguinte ordem no que diz respeito ao anião usado: [CH₃SO₄]⁻ > Cl⁻ > Br⁻ >> PF₆⁻. Assim, à semelhança do que acontece na dissolução da celulose o anião tem um papel importante neste processo de dissolução e quanto maior é o seu tamanho pior é o desempenho do líquido iónico que o inclui (Karatzos, 2011; Pu *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010).

Como já referido a lenhina da biomassa lenho-celulósica é muito mais difícil de dissolver do que a lenhina isolada. Portanto, é essencial a pesquisa de líquidos iónicos que dissolvam a lenhina presente na biomassa lenho-celulósica eficientemente, com o intuito de aumentar o número de possíveis aplicações desta biomassa e por outro lado obter um produto isolado de elevado valor comercial.

Na secção seguinte vão ser referidos alguns estudos dos últimos 5 anos que têm mostrado ser possível dissolver eficientemente a biomassa lenho-celulósica, ou seja, consegue-se dissolver tanto os polissacarídeos (celulose e hemicelulose) como a lenhina presente nesta biomassa.

Mais recentemente foi apresentada a possibilidade de dissolver selectivamente lenhina da biomassa lenho-celulósica. A ideia consiste em desenvolver um procedimento de extracção selectiva de lenhina sem degradação ou perda de materiais celulósicos, com recurso a um líquido iónico que dissolva eficientemente a lenhina mas que não interaja com o material celulósico. A escolha do líquido iónico no estudo referido na literatura recaiu sobre o acesulfamato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Ace) e o acesulfamato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Ace). Estes LI's podem ser sintetizados a partir de acesulfamato de potássio, que é um açúcar comercial de baixo custo e não tóxico, por outro lado, como já

referido os líquidos iónicos com aniões grande, como é o caso do [Ace], não dissolvem eficientemente a celulose e os dois iões destes LI's devido ao seu carácter aromático interagem com a lenhina. O referido estudo mostrou que o processo de extracção de lenhina de madeira de resinosas ou de madeira de folhosas apresenta uma eficiência elevada, permitindo assim obter lenhina isolada que pode ser utilizada como matéria-prima de produtos químicos aromáticos com elevado valor económico (Piker, 2011).

2.3.3. Dissolução de Biomassa lenho-celulósica

Como já foi referido anteriormente, a estrutura complexa que a biomassa lenho-celulósica apresenta, em conjunto com a natureza parcialmente cristalina das fibrilas de celulose, coloca muitos entraves à conversão de biomassa em combustíveis ou em produtos químicos valiosos. Assim, é essencial conseguir quebrar esta estrutura recalcitrante para se alcançar uma eficiente separação dos componentes principais da biomassa lenho-celulósica. Embora seja bastante difícil atingir este objectivo, o pré-tratamento com líquidos iónicos como solventes da biomassa tem mostrado várias características atractivas e nos últimos anos tem sido dada alguma importância a esta área, sendo relatados resultados importantes.

Em contraste com os métodos de deslenhificação da madeira que dependem da insolubilidade da celulose, o líquido iónico tem a capacidade de dissolver os polissacarídeos e a lenhina simultaneamente. Assim ocorre efectivamente a ruptura da rede complexa de interacções não covalentes entre os polímeros da biomassa lenho-celulósica, No primeiro estudo desenvolvido neste âmbito, Fort *et al.* (2007) demonstraram que o líquido iónico [BMIM]Cl combinado com um co-solvente (ajuda a dissolução), neste caso dimetilsulfóxido (DMSO), era capaz de dissolver parcialmente madeira não tratada com dureza variável o que resulta na possibilidade de regeneração da celulose e hemicelulose sem lenhina. (Fort *et al.*, 2007; Yang e Wyman, 2008).

Na mesma altura Kilpeläinen *et al.* (2007) apresentaram conclusões semelhantes, nomeadamente a possibilidade de dissolver parcialmente aparas de madeira de diferentes durezas (abeto e pinho) em alguns líquidos iónicos. Amostras de serradura de madeira foram processadas com [BMIM]Cl e [AMIM]Cl, tendo-se verificado uma solubilidade de 8% em ambos os casos, quando o processo de dissolução decorreu durante 8 horas a 110°C. Neste mesmo estudo, conclui-se que a taxa de dissolução é altamente dependente do tamanho das partículas da amostra de madeira. Isto porque a estrutura compacta e complexa da parede celular deste material dificulta a difusão do líquido iónico para o seu interior, o que resulta numa dissolução apenas parcial das aparas de madeira. Assim, foi possível definir a ordem de eficiência de dissolução dos materiais lenho-celulósicos tendo por base o tamanho de

partícula, concluindo-se que pó de madeira (< 0,1 mm) é o mais fácil de dissolver, seguindo-se serradura (0,1-2 mm) e pasta termomecânica e por fim, com taxas de dissolução bastante inferiores quando comparadas com os materiais anteriores, aparas de madeira (5 mm × 5 mm × 1 mm) (Kilpeläinen *et al.*, 2007).

Mais recentemente, a equipa do Dr. Robin D. Rogers tem estudado a dissolução de diferentes tipos de biomassa lenho-celulósica, nomeadamente, madeira de pinho e carvalho e bagaço de cana-de-açúcar (Wang *et al.*, 2012).

Em 2009, Sun *et al.* (2009) demonstraram que cerca de 5% (w/w) de madeira de pinho (teor total de lenhina: 31,8%) e de madeira carvalho (teor total de lenhina: 23,8%) pode ser dissolvida completamente em [EMIM]OAc durante várias horas a 110°C. Neste estudo mostraram ainda que a madeira de carvalho apresenta uma maior e mais rápida dissolução do que a madeira de pinho. Isto pode ser justificado pelas diferenças entre os dois tipos de composição da madeira, a madeira de folhosas (carvalho) tem uma densidade maior e fibras mais longas, no entanto, a madeira de resinosas (pinho) contém mais lenhina que está ligada à hemicelulose, resultando numa estrutura complexa e de difícil acesso, o que torna mais difícil a dissolução, como já foi evidenciado anteriormente (Sun *et al.*, 2011).

Por outro lado, Sun *et al.* (2009) evidenciaram que o líquido iónico [EMIM]OAc é um solvente melhor do que [BMIM]Cl para a dissolução de madeira. As duas principais razões que podem explicar esta constatação são: em primeiro lugar a basicidade forte do anião acetato que pode interromper de forma eficiente as ligações de hidrogénio inter e intramoleculares na madeira e em segundo lugar o ponto de fusão baixo e a baixa viscosidade do [EMIM]OAc que pode facilitar a dissolução da madeira. Neste estudo também foi evidenciado que o tempo de dissolução pode ser diminuído através da aplicação de aquecimento por pulsos de microondas ou por ultra-sons, sendo isto um tratamento preliminar da madeira antes do pré-tratamento com LI's (Brandt *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2010).

Mais recentemente, Li *et al.* (2011) mostraram que a biomassa lenho-celulósica pode ser dissolvida e separada de forma mais eficiente usando uma temperatura de dissolução acima da temperatura de transição vítrea (T_g) da lenhina que varia entre 130°C e 190°C. As temperaturas elevadas permitem que a dissolução ocorra durante curtos intervalos de tempo que podem variar entre 10 minutos e poucas horas (2 a 3 horas). Os autores deste estudo referem que esta rápida dissolução, mesmo em altas temperaturas, pode fornecer poupanças de energia para todo o processo; no entanto, estudos mais aprofundados com balanços de massa e energia completos são necessário para provar isto (Li *et al.*, 2011).

Recuperação dos materiais ricos em celulose e Reutilização do LI

Depois do processo de dissolução pode ser efectuada a recuperação dos materiais ricos em celulose, livres de lenhina, dissolvidos no líquido iónico. Esta recuperação é realizada através da precipitação destes materiais com adição de um solvente (anti-solvente), como já foi referido anteriormente.

Sun *et al.* (2009) apresentaram um potencial esquema, representado na figura 14, para o processo de dissolução da madeira, recuperação dos vários componentes desta e possível reutilização do líquido iónico, da água e da acetona.

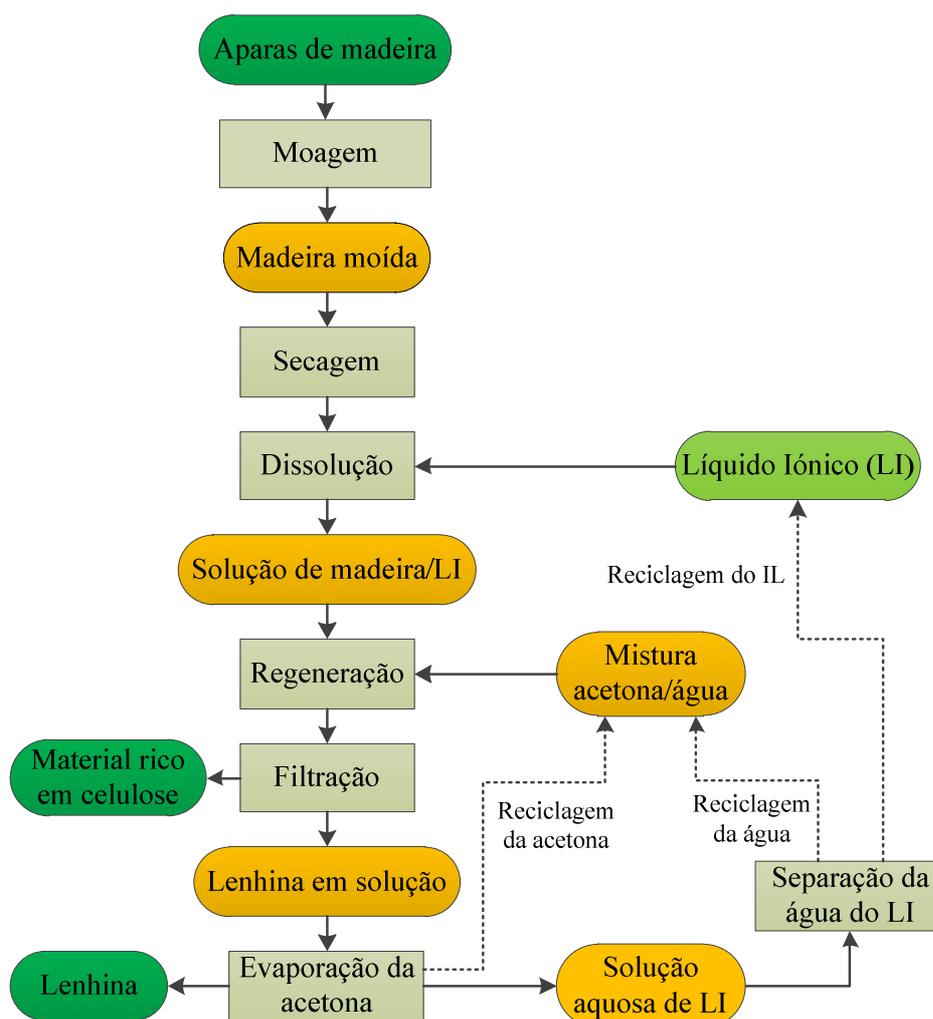


Figura 14 - Fluxograma do processo de dissolução da madeira e regeneração da celulose com recuperação do LI (adaptado de Sun *et al.*, 2011).

Após o processo de dissolução, a madeira dissolvida encontra-se em solução com o líquido iónico. Uma mistura de acetona/água (1:1) pode ser adicionada a esta solução levando à precipitação dos materiais ricos em celulose, estes posteriormente podem ser recuperados do seio do líquido por filtração (Sun *et al.*, 2009).

O filtrado recolhido, para além da mistura acetona/água, contém ainda o líquido iónico e a lenhina em solução. Efectuando a evaporação da acetona a lenhina precipita, permitindo assim a sua remoção (Sun *et al.*, 2009).

Surge assim um novo filtrado que contém essencialmente o líquido iónico em solução aquosa. Este por sua vez pode ser recuperado evaporando a água, filtrando-se e secando-se numa estufa a vácuo a 90°C durante 24 horas. No entanto, o processo de recuperação do líquido iónico ainda não está bem desenvolvido, uma vez que existe a acumulação de lenhina no LI ao longo de etapas sucessivas de dissolução e recuperação (Li *et al.*, 2011).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Madeira de eucalipto

A madeira de eucalipto globulus Labill., matéria-prima para este trabalho, apresenta aproximadamente a seguinte composição química:

Tabela 1 - Composição química da madeira de eucalipto *globulus Labill.*

Celulose*	47,5-50,1%
Hemiceluloses*	
• Pentosanas	13,8-15,4%
• Ácidos Urónicos	7,8-9%
Lenhina	
• Klason	22,2-22,4%
• Solúvel	4,3-4,4%
Extractáveis	1,2-1,4%
Cinzas*	0,3-0,5%

* - Valores obtidos em Carvalho (1999).

As percentagens de celulose, hemicelulose e cinzas apresentadas na tabela são apenas ilustrativas, uma vez que neste trabalho apenas se determinou a percentagem de lenhina (Klason e solúvel) e de extractáveis (valores apresentados na tabela).

A madeira foi previamente moída até ficar praticamente em serradura, como representado na figura 15, posteriormente foi separada em diferentes tamanhos de partícula (<0,105 mm; 0,105-0,250 mm; 0,250-0,500 mm; 0,500-1,000 mm) com recurso a um crivo (peneiro) mecânico.



Figura 15 - Madeira moída com tamanho de partícula, 0,250-0,500 mm.

3.1.2. Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos escolhidos para utilizar neste trabalho, devido às boas capacidades que evidenciam para a dissolução de madeira (ver secção 2.3.3.), foram adquiridos à IoLiTec (Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn, Germany) e são apresentados seguidamente, com respectiva estrutura e imagem ilustrativa:

- **Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio – [EMIM]OAc**, pureza $\geq 95\%$, ponto de fusão $< -20^\circ\text{C}$ e temperatura de decomposição (T_d) = $\sim 173^\circ\text{C}$ (Solvionic, s.d.-a).

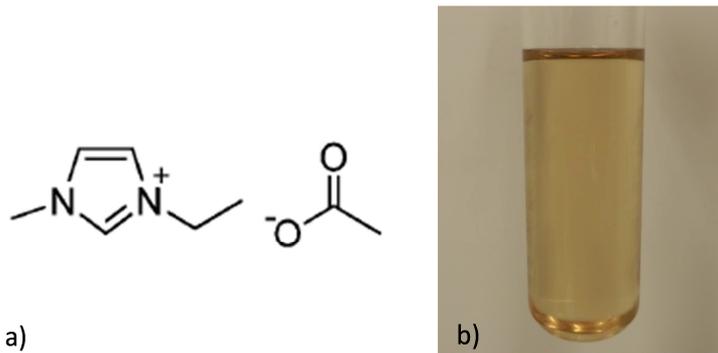


Figura 16 - Líquido iónico [EMIM]OAc: a) estrutura química, b) aparência visual.

- **Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio – [BMIM]OAc**, pureza $\geq 98\%$, ponto de fusão $< -20^\circ\text{C}$, temperatura de decomposição (T_d) = $\sim 220^\circ\text{C}$ (Solvionic, s.d.-b).

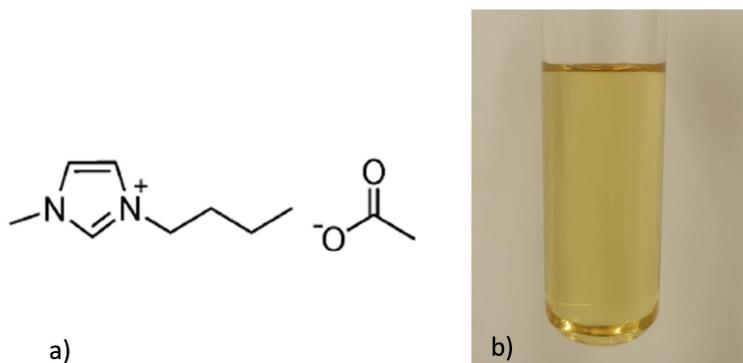


Figura 17 - Líquido iónico [BMIM]OAc: a) estrutura química, b) aparência visual.

- **Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio – [EMIM]Cl**, pureza $\geq 95\%$, ponto de fusão = $77-79^\circ\text{C}$, temperatura de decomposição (T_d) = $\sim 285^\circ\text{C}$ (Solvionic, s.d.-c).

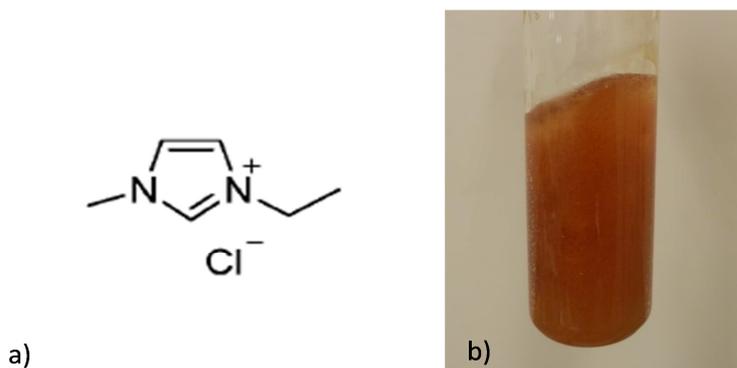


Figura 18 - Líquido iónico [EMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.

- **Cloreto de 1-butil-3-metiliimidazólio – [BMIM]Cl**, pureza $\geq 99\%$, ponto de fusão = 73°C , temperatura de decomposição (T_d) = $\sim 250^{\circ}\text{C}$ (Solvionic, s.d.-d).

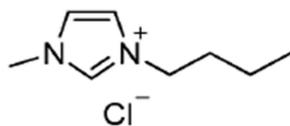


Figura 19 - Líquido iónico [BMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.

- **Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio – [AMIM]Cl**, pureza $\geq 98\%$, ponto de fusão = 65°C (Solvionic, s.d.-e).

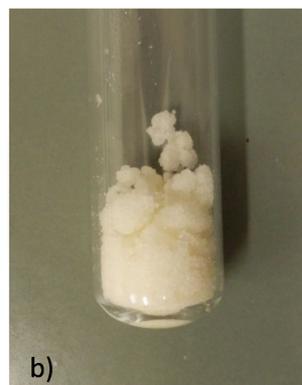
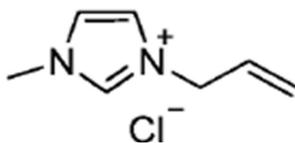


Figura 20 - Líquido iónico [AMIM]Cl: a) estrutura química, b) aparência visual.

3.1.3. **Outros produtos químicos importantes para o trabalho**

Os dois produtos químicos seguintes foram fornecidos pela Fisher Scientific UK (Loughborough, United Kingdom):

- ***Dimetilsulfóxido (DMSO)*** foi utilizado essencialmente para diminuir a viscosidade da solução madeira/LI depois da dissolução. Também se realizaram alguns ensaios em que o DMSO foi utilizado como co-solvente (ajuda a dissolução);

- ***Etilenoglicol (1,2 – Etanodiol)*** a sua única função foi servir de fluido de aquecimento (banho de aquecimento), uma vez que apresenta um elevado ponto de ebulição ($\sim 197^{\circ}\text{C}$);

- ***A água destilada e a água desionizada*** foram obtidas a partir do destilador e desionizador existentes no laboratório do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra;

- ***Acetona*** (pureza $\geq 99,5\%$) foi também fornecida pela Fisher Scientific UK (Loughborough, United Kingdom).

Durante o trabalho desenvolvido a água destilada, a água desionizada e a acetona foram utilizadas para separação e lavagem, como se apresentará no procedimento experimental.

3.2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental usado foi baseado no estudo apresentado por Sun *et al.*, (2009). No entanto os primeiros rendimentos de dissolução obtidos foram relativamente baixos, o que levou à necessidade de se efectuar uma operacionalização deste procedimento. Assim, o processo que se vai expor seguidamente é uma versão otimizada do procedimento seguido por Sun *et al.*, (2009). No anexo III, encontra-se apresentada a investigação desenvolvida para optimização da metodologia experimental.

Para se perceber mais facilmente o procedimento experimental adoptado neste trabalho de investigação e as suas várias etapas, a figura 21 apresenta um esquema dos vários passos percorridos.

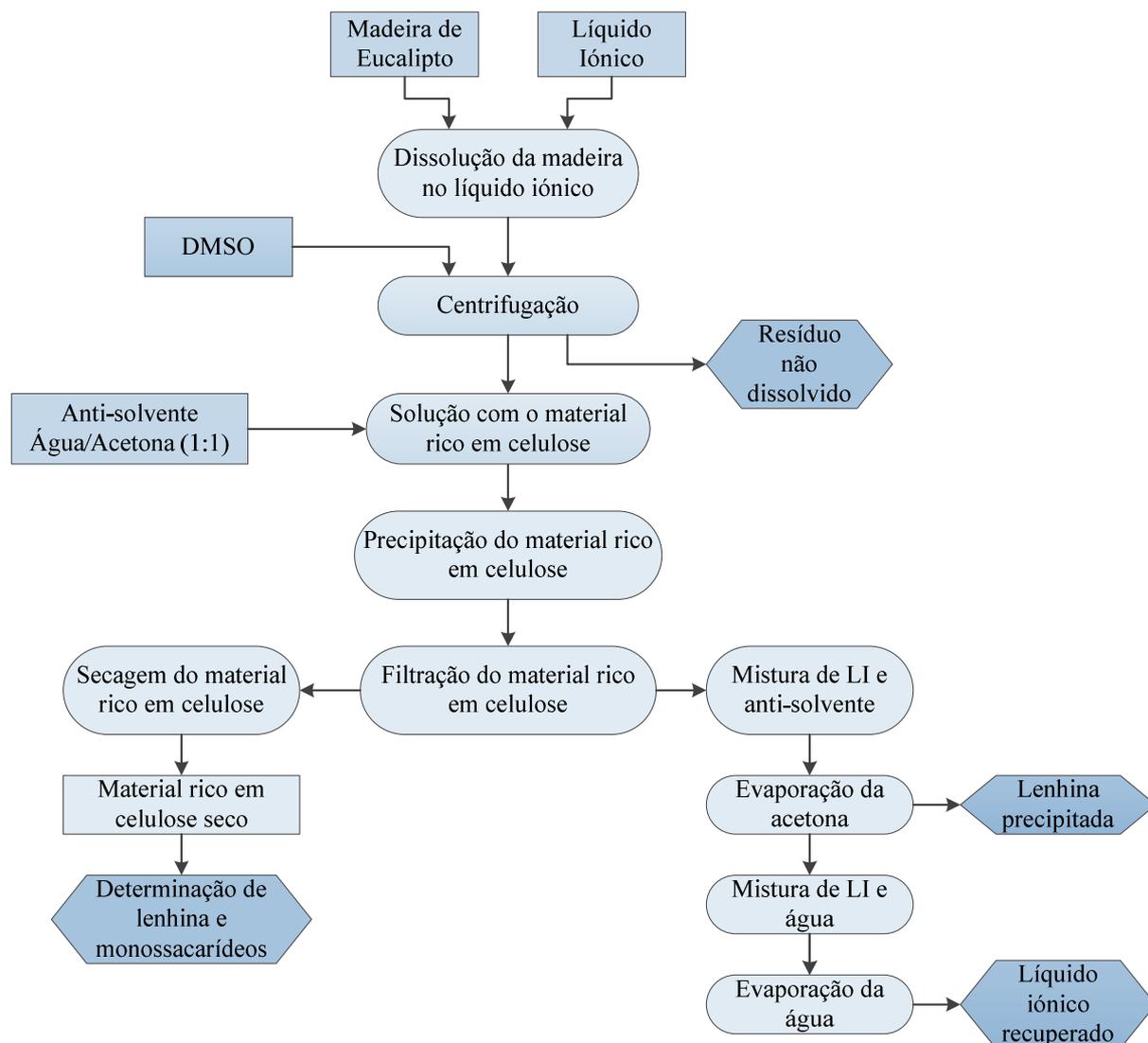


Figura 21 - Esquema do procedimento experimental adoptado.

Antes de se começar com os ensaios de dissolução propriamente ditos, foi preciso fazer a montagem dos vários equipamentos essenciais para o início destes mesmo ensaios, assim foram necessários os seguintes equipamentos/materiais:

- Dois agitadores mecânicos (Heidolph, tipo: RZR1);
- Duas placas de aquecimento com agitação mecânica (VWR Advanced, modelo: VMS - C7; Ovan, modelo: MCG15E);
- Dois recipientes para o líquido de aquecimento;
- Duas placas de acrílico previamente desenhadas e preparadas, com o intuito de evitar a evaporação do líquido de aquecimento, uma vez que esta se verificava devido à convecção forçada à superfície do líquido;
- Todo o material restante essencial para segurar os copos de dissolução e os termómetros de controlo de temperatura do líquido de aquecimento (garras, nozes e suportes).

Na figura 22, pode observar-se a montagem devidamente organizada de todos os equipamentos necessários para efectuar a dissolução da madeira em líquidos iónicos. Deve referir-se que foi efectuada a montagem em duplicado, com o intuito de otimizar o tempo disponível, uma vez que cada ensaio podia demorar entre 8 a 14 horas.



Figura 22 - Montagem dos equipamentos necessários para a dissolução da madeira.

Seguidamente serão explicadas cada uma das etapas do procedimento experimental apresentadas na figura 21.

3.2.1. Dissolução da madeira

Na dissolução de madeira a primeira etapa passava pela pesagem das quantidades de madeira (o tamanho de partícula utilizado na maioria dos ensaios foi [0,105-0,250] mm) e de líquido iônico definidas para cada um dos ensaios em função da variável que se pretendia estudar. Estas quantidades dependiam da relação madeira/LI, tendo esta variado entre 1 / 20 e 1 / 5. A dissolução efectuou-se num copo de fundo redondo (imagem apresentada no anexo I), o que permitia evitar a possibilidade de formação de zonas mortas no fundo do mesmo, algo que provavelmente aconteceria em copos de fundo plano.

Seguidamente os copos com a mistura madeira/LI eram colocados no banho de aquecimento. Durante a investigação efectuaram-se ensaios com diferentes:

- Temperaturas (105 a 120°C com intervalos de 5°C);
- Tempos de dissolução (2 horas a 14 horas com intervalos de 2 horas);
- Hastes de agitação (apresentadas na figura 23);
- Quantidade total de madeira+LI, ou seja, a relação madeira/LI foi mantida constante mas os ensaios foram efectuados com o dobro das quantidades destes materiais. Assim, foi possível avaliar as variações provocadas pelo aumento de escala e obter posteriormente uma quantidade maior de material rico em celulose necessária para a análise da lenhina e dos monossacarídeos.

A agitação da mistura durante os vários ensaios foi mantida constante a aproximadamente 700 rpm (posição 2 do agitador mecânico), à excepção de um ensaio realizado com velocidade de agitação de 200 rpm com o intuito de avaliar esta variável.

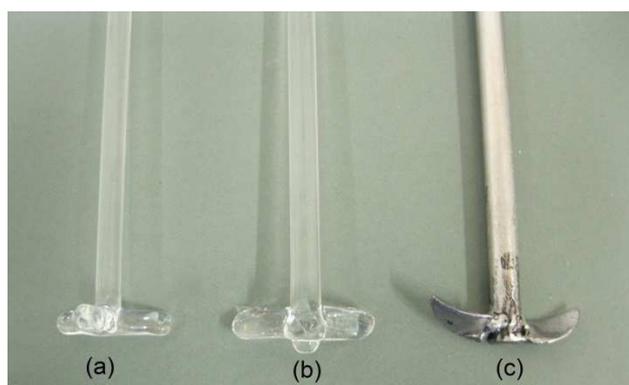


Figura 23 - Diferentes hastes de agitação utilizadas no processo de dissolução.

Como referido anteriormente, efectuaram-se ensaios com três tipos de hastes de agitação diferentes. A haste de agitação (a) tem três pás com 1 cm de comprimento, 0,5 cm de altura e 0,3 cm de espessura, esta haste devido ao seu tamanho pequeno é adequada para quantidades menores de madeira+LI, por outro lado, a haste (b) tem duas pás com 1,5 cm de comprimento, 0,8 cm altura e 0,3 cm de espessura (maior que a anterior), tornando-se mais

adequada para quantidades maiores de madeira+LI. Por fim a haste (c) é de inox tem duas pás com 1,3 cm de comprimento, 0,8 cm de altura e 0,2 cm de espessura. Esta haste foi desenhada e construída (no DEQ) com uma configuração distinta das anteriores, com o intuito de analisar se esta diferença de configuração influenciava o rendimento de dissolução da madeira no líquido iónico.

Após o tratamento de dissolução da madeira, 10 mL de DMSO foram adicionados à mistura para reduzir a viscosidade, seguidamente ligou-se novamente a agitação para permitir a homogeneização da mistura. Após alguns minutos (10 a 15) de agitação retirou-se a mistura para tubos próprios para centrifugação, lavando-se com 10 mL de DMSO o tubo de dissolução com o intuito de retirar todo o material presente neste. Posteriormente efectuou-se a centrifugação da mistura a alta velocidade durante 10 minutos a 3000 rpm, esta operação foi efectuada numa centrífuga (Hettich, Universal 320). No final da centrifugação retirou-se o clarificado para um frasco apropriado Este processo foi repetido 3 vezes, com a adição de 10 mL de DMSO de cada vez, com o objectivo de remover quaisquer substâncias dissolvidas que tenham ficado adsorvidas ou aprisionadas dentro da textura sólida.

O resíduo obtido foi lavado com água desionizada por filtração a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro (GVS - nylon membrane, 0,45 µm tamanho poro, 47 mm diâmetro) previamente seco e tarado (cadinho + filtro). O resíduo lavado foi seco a 105°C durante a noite (mínimo 12 horas) e posteriormente pesado (cadinho + filtro + resíduo). Assim, foi possível calcular o rendimento de madeira dissolvida em cada ensaio pela seguinte equação:

$$\mathbf{Madeira\ dissolvida\ (\%)} = \frac{m_{mo} - m_{res}}{m_{mo}} \times \mathbf{100} \quad (\text{eq. 1})$$

Nesta equação, m_{mo} representa a massa de madeira original sujeita a dissolução e m_{res} a massa de resíduo obtido.

Deve ser referido que a lavagem com DMSO descrita anteriormente não implica mais dissolução da madeira. Apesar do DMSO dissolver a lenhina livre de polissacarídeos, a lenhina nativa presente na madeira tem uma estrutura mais complexa, com muitas ligações entre as unidades de lenhina e entre estas unidades e os polissacarídeos, o que impede a dissolução da lenhina em DMSO.

3.2.2. Precipitação do material rico em celulose

Para a regeneração dos materiais dissolvidos no líquido iónico, nomeadamente os materiais ricos em celulose livres de lenhina, a solução de madeira dissolvida/LI obtida na etapa de centrifugação do procedimento anterior (clarificado) foi colocada num recipiente de 250 mL com tampa. A este recipiente foi adicionado 100 mL de uma solução de acetona/água destilada (1:1 v/v) (50 mL de acetona + 50 mL de água destilada) e seguidamente o recipiente foi fechado para evitar a evaporação da acetona e colocado numa placa de agitação magnética (Heidolph, type: MR Hei-Standard) a 1000 rpm.

Ao final de 1 hora o precipitado formado foi filtrado a vácuo num funil de placa porosa com filtro (Macherey-Nagel – GF-1, 0,7 µm tamanho poro, 70 mm diâmetro) previamente seco e tarado (funil + filtro). Posteriormente, o material rico em celulose obtido foi novamente misturado com 100 mL de uma solução acetona/água (1:1 v/v), este processo de lavagem repetiu-se 6 vezes consecutivas para assegurar que todo líquido iónico e toda a lenhina dissolvida eram separados do material rico em celulose.

Por fim, o material rico em celulose obtido depois do processo de lavagem foi seco a 105°C durante a noite (mínimo 12 horas), no dia seguinte o material seco foi pesado. Após esta etapa é possível determinar a percentagem de material rico em celulose obtido em relação à quantidade de madeira dissolvida, pela seguinte equação:

$$\text{Material rico em celulose (\%)} = \frac{m_{mrc}}{m_{md}} \times 100 \quad (\text{eq. 2})$$

Na equação anterior, m_{mrc} representa a quantidade de material rico em celulose obtido e m_{md} a quantidade de madeira dissolvida.

3.2.3. Precipitação da lenhina e recuperação do LI

O filtrado obtido do processo anterior contém, para além de uma quantidade considerável de acetona e água, o líquido iónico e a lenhina em solução. Esta mistura foi deixada ao ar durante alguns dias para evaporação da acetona e subsequente precipitação da lenhina; para garantir que toda a acetona evaporava aqueceu-se moderadamente a solução durante algumas horas antes de se efectuar a filtração da lenhina precipitada.

Assim, a etapa seguinte consistiu na filtração da lenhina precipitada, para isso utilizou-se um cadinho de placa porosa com um filtro (GVS - nylon membrane, 0,45 µm tamanho poro, 47 mm diâmetro) previamente seco e tarado (cadinho + filtro). A lenhina obtida foi seca a 105°C durante a noite (mínimo 12 horas) e no dia seguinte foi determinada a sua massa. Com a massa de lenhina obtida é possível determinar (teoricamente) a percentagem desta que

se conseguiu dissolver da biomassa lenho celulósica (equação 3), assumindo que toda a lenhina dissolvida é precipitada e tanto o material rico em celulose como o líquido iónico saiam do processo sem lenhina.

$$\textit{Lenhina dissolvida} (\%) = \frac{m_{lp}}{m_{md}} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

Na equação anterior, m_{lp} representa a quantidade de lenhina precipitada e m_{md} a quantidade de madeira dissolvida.

Como se vai verificar na discussão de resultados a percentagem de lenhina obtida nesta etapa é muito baixa. Alguns estudos referem que se deve ajustar o pH da solução para 2-3 com H_2SO_4 concentrado, resultando assim na precipitação de mais lenhina, no entanto, esta estratégia leva à inviabilidade da recuperação do líquido iónico (Sun *et al.*, 2009).

O filtrado da etapa anterior é constituído essencialmente por uma mistura água/líquido iónico. Para se efectuar a recuperação deste LI, a mistura foi aquecida até 105°C o que levou à evaporação da água, no entanto, este procedimento é uma etapa bastante preliminar do processo total de recuperação do líquido iónico.

A recuperação total do LI, para posterior reutilização deste, não vai ser abordada neste trabalho.

3.2.4. Determinação da lenhina e monossacarídeos

O teor de deslenhificação alcançado com o pré-tratamento da madeira em líquidos iónicos, foi avaliado através da determinação das percentagens de lenhina presentes na madeira e nos materiais ricos em celulose obtidos. Esta determinação foi efectuada segundo os métodos TAPPI T222 e TAPPI UM 250, que permitem determinar a lenhina insolúvel (Klason) e a lenhina solúvel, respectivamente. Como se tratam de dois métodos bastante comuns, a descrição do procedimento experimental de cada um deles encontra-se no anexo II.

No final da aplicação destes métodos obtiveram-se hidrolisados da madeira e dos materiais ricos em celulose, aproveitando esta situação, efectuou-se a determinação dos monossacarídeos via HPLC para cada um dos materiais, o procedimento utilizado também se encontra no anexo II.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Avaliação das variáveis do processo

Como já referido no início da secção 3.2., a primeira fase da investigação desenvolvida consistiu na definição do procedimento experimental óptimo, os ensaios desenvolvidos para se chegar a essa optimização são apresentados no anexo III e a sua análise e discussão é efectuada nesse mesmo anexo. Deve referir-se, nesta primeira fase concluiu-se que a eficiência de dissolução da madeira está directamente relacionada com a qualidade de agitação da mistura madeira/LI durante o pré-tratamento.

Nesta secção apresentasse o efeito das quatro variáveis processuais que se consideraram mais importantes, respectivamente relação madeira/líquido iónico, agitação, temperatura e tempo de dissolução.

4.1.1. Relação madeira/líquido iónico

Os ensaios efectuados para se estudar a evolução do rendimento de dissolução da madeira em função do aumento da relação madeira/líquido iónico são apresentados na tabela 2. A dissolução da madeira foi realizada, neste conjunto de ensaios, durante 14 horas, a temperatura constante e igual a 120°C e com agitação permanente a 700 rpm (haste (b), ver secção 3.2.1.).

A massa de madeira e de líquido iónico inicialmente pesados são apresentados na tabela 2, assim como a massa de resíduo obtido depois da dissolução. A massa dissolvida foi obtida por subtracção da massa de resíduo à massa de madeira original, o rendimento de dissolução foi calculado como anteriormente descrito.

Tabela 2 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a relação madeira/líquido iónico (14 h, 120°C, haste(b), velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Relação madeira / LI (em massa)	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (% w/w)*
R1	1 / 5	2,003	10,020	0,681	1,322	65,98
R2	1 / 6,7	1,501	10,186	0,334	1,167	77,79
R3		1,004	10,015	0,035	0,969	96,48
R4		1,002	10,071	0,050	0,952	94,98
R5	1 / 10	1,003	10,235	0,049	0,954	95,13
R6		1,006	10,034	0,040	0,966	96,04
R7		0,502	10,069	0,005	0,497	99,06
R8	1 / 20	0,502	10,355	0,004	0,498	99,16
R9		0,501	10,004	0,002	0,499	99,56

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original $\times 100$, em base seca.

** - nos ensaios onde foram efectuadas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média \pm desvio padrão.

Pelos rendimentos de dissolução apresentados, pode-se afirmar que para as relações madeira/líquidos iónico (1 / 10 e 1 / 20) o rendimento de dissolução é sempre superior a 95% (w/w). Verifica-se ainda que a diferença no rendimento de dissolução não é muito significativa (no máximo 4% (w/w)) entre relações madeira/LI (1 / 10) e (1 / 20), podendo-se assim concluir que a melhor relação madeira/LI será (1 / 10), uma vez que, com a mesma quantidade de líquido iónico consegue-se dissolver quase o dobro da madeira.

Por outro lado, verifica-se que a utilização de relações madeira/LI (1 / 6,7) e (1 / 5), resultam num decréscimo acentuado do rendimento de dissolução, tendo-se ainda confirmado experimentalmente que nestes casos a agitação da mistura é praticamente ineficiente, devido à elevada viscosidade que a mistura apresenta. Estes factos são confirmados com resultados provenientes da literatura, uma vez, que até ao momento nenhum autor apresentou dissoluções de madeira eficientes com uma quantidade de madeira no líquido iónico superior à apresentada neste estudo, sendo os rendimentos da dissolução de madeira obtidos nesta investigação (95,66%) superiores aos apresentados no estudo efectuado por Sun *et al.*, (2009) (40%). No entanto, deve referir-se que os resultados alcançados no estudo referido foram obtidos com um tipo de madeira diferente (*Southern yellow pine*), uma vez que na literatura não se encontraram resultados obtidos com madeira de eucalipto para efeitos de comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Alguns estudos da literatura referem a utilização da mistura LI/DMSO de modo a diminuir a viscosidade da mistura, o que permite uma difusão facilitada do LI para dentro da madeira e uma agitação mais eficiente. No entanto, nos ensaios realizados com a adição DMSO (ensaios R1, R2 e os ensaios apresentados na discussão do efeito das variáveis tempo e temperatura de dissolução), não se verificou praticamente melhorias na dissolução de madeira. Como os ensaios foram realizados com copos de dissolução abertos para a atmosfera e a temperaturas elevadas, isto levou a que DMSO evaporasse praticamente na totalidade. Assim desprezou-se o efeito do DMSO nos ensaios realizados com a adição deste.

4.1.2. Agitação

Para avaliar o efeito da agitação na dissolução de madeira foram efectuados ensaios com diferentes velocidades de agitação e tipo de haste utilizada (ver secção 3.2.1.).

Os ensaios apresentados na tabela 3 foram realizados com relações madeira/líquido iónico (1 / 20), durante 14 horas com temperatura constante e igual a 120°C e com a haste de agitação (b). Com os valores obtidos é possível analisar o efeito da velocidade de agitação na dissolução de madeira em LI.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação da velocidade de agitação (relação madeira/LI = 1 / 20, 14 h, 120°C, haste(b)).

Ensaio	Velocidade de agitação (rpm)	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (% w/w)*
A1	200	0,509	10,043	0,222	0,287	56,44
A2	700	0,502	10,069	0,005	0,497	99,06
A3	700	0,502	10,355	0,004	0,498	99,16 99,26±0,26**
A4	700	0,501	10,004	0,002	0,499	99,56

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original $\times 100$, em base seca.

** - nos ensaios onde foram efectuadas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média \pm desvio padrão.

Verifica-se que a velocidade de agitação tem um efeito determinante no rendimento de dissolução, uma vez que uma velocidade 3,5 vezes (200 \rightarrow 700 rpm) superior conduziu a um aumento do rendimento de dissolução em mais de 40% (w/w). Este facto seria algo espectável, uma vez que, nos resultados preliminares apresentados no Anexo III conclui-se que a agitação é uma das variáveis mais importantes na dissolução da madeira. Assim, neste trabalho definiu-se que a velocidade de agitação mais adequada seria 700 rpm. No entanto, estudos mais aprofundados sobre o efeito desta variável devem ser efectuados (apenas foram realizados ensaios com duas velocidades diferentes), com o intuito de perceber qual é a velocidade de agitação mais adequada.

Na tabela 4 são apresentados os ensaios realizados com os diferentes tipos de hastes de agitação, todos os ensaios foram realizados com relação madeira/líquido iónico de (1 / 10), durante 14 horas a uma temperatura constante igual a 120°C e com velocidade de agitação de 700 rpm. Deve referir-se que para a haste (b), haste de maiores dimensões, os ensaios foram realizados com o dobro da quantidade de madeira e de líquido iónico, isto porque caso os ensaios se realizassem com uma quantidade inferior desta mistura, as pás de agitação não ficariam totalmente imersas, o que levaria a uma agitação pouco eficiente e à dispersão da mistura pelas paredes do copo de dissolução. Assim, de modo complementar, é possível perceber minimamente o efeito do aumento de escala no rendimento do processo de dissolução de madeira.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação das diferentes hastes de agitação (relação madeira/LI = 1 / 10, 14 h, 120°C, velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Haste de agitação	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (% w/w)*
A5	a	0,502	5,002	0,008	0,494	98,49
A6		0,501	5,013	0,024	0,477	95,22
A7		0,502	5,009	0,010	0,492	97,97
A8		0,501	5,038	0,010	0,491	98,04
						97,43±1,49**
A9	b	1,004	10,015	0,035	0,969	96,48
A10		1,002	10,071	0,050	0,952	94,98
A11		1,003	10,235	0,049	0,954	95,13
A12		1,006	10,032	0,040	0,966	96,04
						95,66±0,72**
A13	c	0,501	5,012	0,009	0,492	98,14
A14		0,501	5,038	0,010	0,491	98,04
A15		0,501	5,065	0,020	0,481	96,07
						97,42±1,17**

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - nos ensaio onde foram efectuadas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Dos resultados obtidos constata-se que os diferentes tipos de hastes de agitação não provocam uma variação significativa no rendimento de dissolução da madeira. A variação obtida entre a haste (c) e a haste (b) (ver figura 23) é de menos de 2% (w/w) (semelhante ao que acontece entre as hastes (a) e (b)), o que pode ser justificado pelo facto de a haste (b) ser utilizada com o dobro da quantidade de madeira+LI. Por outro lado, a diferença entre as hastes (c) e (a), onde se utilizou a mesma quantidade de madeira+LI, é nula. Concluindo-se assim, que efeito destas duas hastes na dissolução de madeira acaba por ser igual, apesar de apresentarem diferentes formatos e dimensões.

No entanto, quando se efectuou a dissolução de madeira com a haste (a) e (b), nas mesmas condições que as apresentadas anteriormente mas durante menos tempo (8 horas), as diferenças obtidas foram bem mais significativas, como pode ser comprovado pelos resultados apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliação das diferentes hastes de agitação (relação madeira/LI = 1 / 10, 8 h, 120°C, velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Haste de agitação	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*
A16	a	0,505	5,042	0,060	0,445	88,21
A17		0,502	5,027	0,080	0,422	84,00
A18		0,508	5,169	0,067	0,441	86,79
						86,33±2,14**
A19	b	1,008	10,071	0,169	0,839	83,29
A20		1,004	10,026	0,148	0,856	85,31
A21		1,008	10,258	0,198	0,810	80,33
A22		1,006	10,038	0,203	0,803	79,81
						82,18±2,59**

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - nos ensaio onde foram efectuadas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Como se pode confirmar pelos valores apresentados, o rendimento de dissolução sofre uma diminuição de aproximadamente 4% (w/w) quando se usam as hastes de agitação (a) e (b) durante menos tempo de dissolução. Para além disso, os valores do desvio padrão¹ associado às réplicas efectuadas com as duas hastes, são relativamente elevados, o que significa (como se pode comprovar pelos valores tabela 5) que os rendimentos de dissolução obtidos nos ensaios realizados variam bastante, mesmo quando estes ensaios são efectuados com a mesma haste de agitação. Pode-se assim concluir que numa fase inicial do processo de dissolução de madeira, a haste de agitação e a quantidade de madeira+LI utilizada têm um influência mais importante do que quando a dissolução da madeira entra numa fase final, perto da dissolução total. Este facto será mais fácil de perceber na secção seguinte quando se analisar a evolução do rendimento de dissolução em função do tempo.

No entanto, apesar dos ensaios realizados com uma quantidade maior de madeira+IL apresentarem valores inferiores de rendimento, em cerca de 4% (w/w) às 8 horas e 1% (w/w) às 14 horas, estas diferenças podem não ser consideradas muito significativas. Isto porque os consumos energéticos (aquecimento e agitação) nos ensaios com a haste (a) ou com a haste (b) são aproximadamente iguais. No entanto com a haste (b) consegue-se dissolver aproximadamente o dobro da quantidade de madeira, com os mesmos gastos energéticos, como se pode comprovar pela quantidade de madeira dissolvida, apresentada na tabela 4 e 5. Isto pode certamente representar uma poupança significativa na implementação deste pré-tratamento à escala piloto ou industrial.

4.1.3. Tempo

Para avaliar o efeito do tempo na dissolução de madeira, foram efectuados ensaios com intervalos temporais de duas horas, começando com duas horas de dissolução e acabando nas catorze horas. Os ensaios representados na figura 24 foram realizados com uma relação madeira/líquido iónico (1 / 10), a uma temperatura constante e igual a 120°C e velocidade de agitação de 700 rpm com haste (a), uma vez que para quantidade de madeira+LI utilizada esta haste era a mais adequada. Nesta figura é possível observar a evolução do rendimento de dissolução em função do tempo de dissolução. Os resultados apresentados na figura 24 estão compilados na tabela 10 no anexo IV.

¹ Valor que reflecte a variabilidade dos resultados em relação à sua média

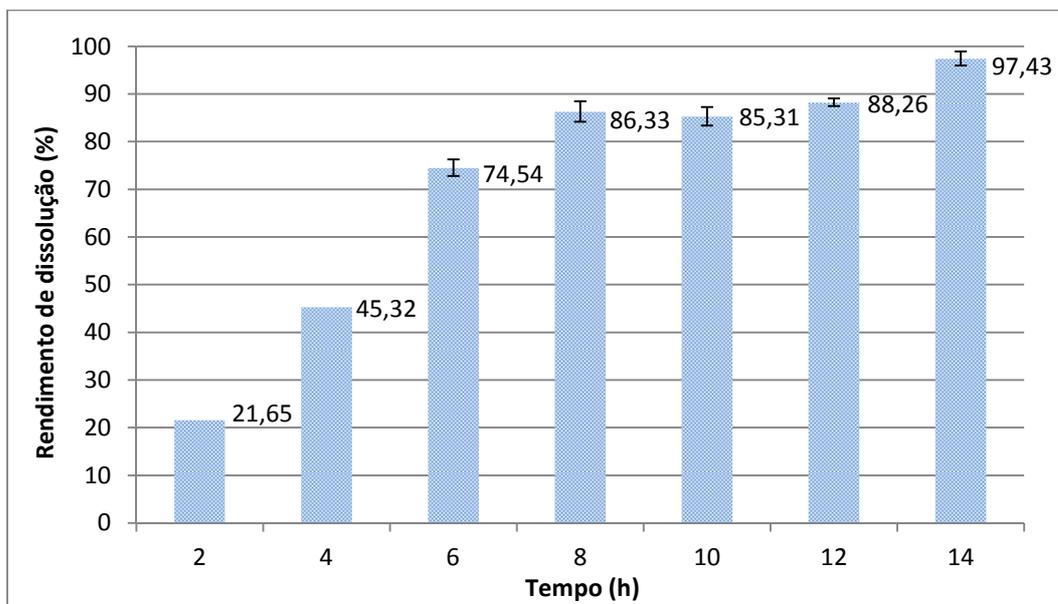


Figura 24 - Evolução do rendimento em função do tempo de dissolução (relação madeira/LI = 1 / 10, 120°C, haste (a), velocidade de agitação = 700 rpm).

Analisando aos dados representados, verifica-se que o processo de dissolução se divide sensivelmente em duas fases ao longo do tempo, ou seja, numa primeira fase entre as duas e as oito horas o aumento do rendimento é bastante acentuado, havendo uma diferença percentual de aproximadamente 65% entre as oito e as duas horas de dissolução. Numa segunda fase, entre as oito e as catorze horas o rendimento de dissolução cresce mais lentamente, aproximadamente 11%, com diferenças bastante baixas de duas em duas horas.

Existem estudos na literatura que referem que alguns polissacarídeos (celulose e hemicelulose) não se encontram ligados ou tem poucas ligações com a lenhina na estrutura da madeira, isto pode explicar por que razão a fase inicial do processo de dissolução apresenta um crescimento bastante acentuado, ou seja, estes polissacarídeos que não se encontram ligados à lenhina são mais fáceis de dissolver, logo, a sua dissolução irá ocorrer nesta fase inicial.

Numa segunda fase o líquido iónico irá dissolver a lenhina e os polissacarídeos que lhe estão ligados. A lenhina nativa presente na madeira é mais difícil de dissolver, bem como os polissacarídeos ligados à lenhina, o que levará a que a dissolução decorra mais lentamente e com poucas diferenças no rendimento de dissolução, entre intervalos de tempo curtos (2 horas), isto pode ser um dos factos que justifique o que se observa na figura 24 a partir das oito horas.

Deve ser referido ainda, que das conclusões tiradas dos dados recolhidos e apresentados, parece ser necessário efectuar mais ensaios a partir das oito horas, uma vez que existe bastante variação nos valores obtidos e um comportamento difícil de explicar. Isto porque, o valor médio das duas réplicas efectuadas para as dez horas acaba por ser inferior ao

valor médio das réplicas efectuadas para as oito horas, o que na realidade não parece ser muito lógico.

Por fim, pode concluir-se que pode ser benéfico parar o processo de dissolução antes de este ocorrer na totalidade, visto que, às oito horas de dissolução aproximadamente 86% da madeira já foi dissolvida e passado seis horas apenas mais 11% se dissolveu. Estas seis horas podem representar um custo elevado em termos de consumos energéticos para o aquecimento e agitação, e os 11% de dissolução madeira alcançados podem não justificar estes custos, para além disso, muito provavelmente destes 11% uma grande parte será lenhina. Esta questão voltará a ser abordada na secção onde se discutirá o teor de deslenhificação alcançado com o pré-tratamento.

4.1.4. Temperatura

A última variável a ser testada foi a temperatura, tendo sido inicialmente aceite que a temperatura óptima estaria perto dos 120°C, de acordo com o referido na literatura.

Para analisar o efeito da temperatura na dissolução de madeira, foram efectuados alguns ensaios entre os 105°C e os 120°C com intervalos de 5°C. Os ensaios representados na figura 25 foram executados com uma relação madeira/líquido iónico (1 / 10), durante 14 horas e agitação a 700 rpm com a haste (a). Na tabela 11 do anexo IV encontram-se compilados os resultados dos ensaios apresentados na figura 25. Esta figura apresenta a evolução do rendimento de dissolução da madeira em função da temperatura.

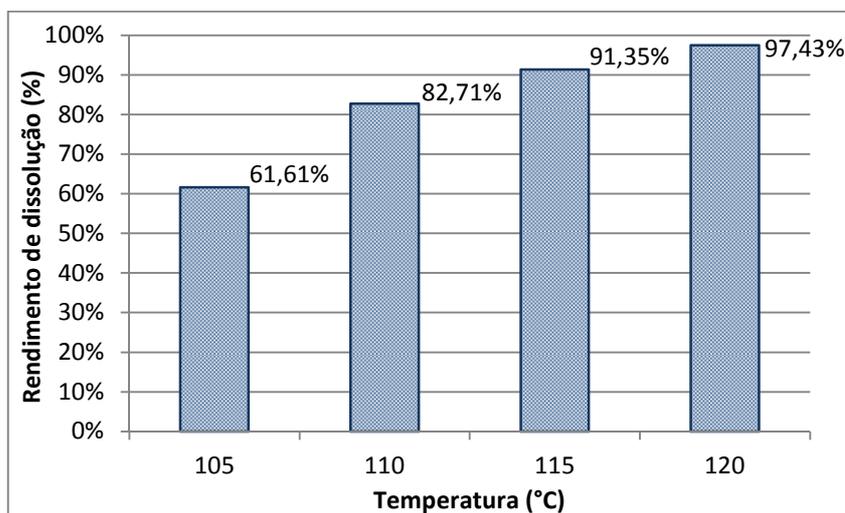


Figura 25 - Evolução do rendimento de dissolução em função da temperatura (relação madeira/LI = 1 / 10, 14 h, haste (a), velocidade de agitação = 700 rpm).

Analisando a figura 25 conclui-se que a temperatura mais adequada para o pré-tratamento da madeira, dentro do intervalo testado, é 120°C. As temperaturas mais baixas, respectivamente 105 e 110°C representam diferenças no rendimento de dissolução mais significativas, ou seja, o rendimento varia 20% com um incremento de 5°C na temperatura (de

105°C para 110°C). Por outro lado, as temperaturas intermédias do intervalo testado, respectivamente 110 e 115°C, já apresentam uma diferença menos significativa, de apenas 9%. Porém, é ainda menor o incremento no rendimento de dissolução provocado pelo aumento de 5°C, de 115°C para 120°C, tendo-se verificado apenas uma diferença de 6%.

No entanto, como se tratam de intervalos de temperatura relativamente próximos, parece ser razoável utilizar uma temperatura mais elevada para atingir rendimentos maiores, ou seja, não parece que exista uma poupança significativa no uso de uma temperatura de dissolução mais baixa, de por exemplo 115°C (5°C mais baixa que a considerada óptima), que justifique a sua utilização em detrimento de uma temperatura de mais 5°C que representa um aumento de 6% no rendimento de dissolução.

Os resultados apresentados da evolução do rendimento de dissolução em função da temperatura estão de acordo com aquilo que é referido na literatura, nomeadamente, Li *et al.* (2011) referem que temperaturas mais elevadas favorecem a dissolução de biomassa lenhocelulósica, podendo mesmo ser possível diminuir bastante o tempo de tratamento sem reduzir o rendimento de dissolução. Assim, será necessário no futuro efectuar alguns balanços energéticos e económicos para se perceber até que ponto é plausível usar temperaturas mais elevadas, em detrimento de períodos de dissolução mais longos (Li *et al.*, 2011). No entanto deve referir-se que é preciso atender à temperatura de degradação dos líquidos iónicos, o que pode inviabilizar a sua reutilização.

4.2. Dissolução de madeira em diferentes LI's

Com o intuito de avaliar como se comportava a dissolução da madeira de eucalipto com outros líquidos iónicos foram realizados alguns ensaios com mais quatro LI's diferentes do apresentado anteriormente, nomeadamente, com o acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OAc), o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl), o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) e o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl). Estes líquidos iónicos não se mostraram tão eficazes como o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc). Os líquidos iónicos estudados são referidos na literatura como capazes de dissolver diferentes tipos de biomassa lenho-celulósica eficientemente. Este estudo permitiu ainda determinar a influência do anião e do catião na dissolução de madeira, através da comparação entre os resultados obtidos para cada um dos líquidos iónicos.

Assim, foram efectuados ensaios com uma relação madeira/LI de (1 / 10), durante 8 e 14 horas, a uma temperatura constante de 120°C e com agitação mecânica a uma velocidade de 700 rpm com a haste (b). Os resultados dos ensaios obtidos encontram-se representados na figura 26 e 27, para 14 horas e 8 horas de dissolução, respectivamente. Os resultados completos deste estudo encontram-se apresentados na tabela 12 e 13 do anexo IV.

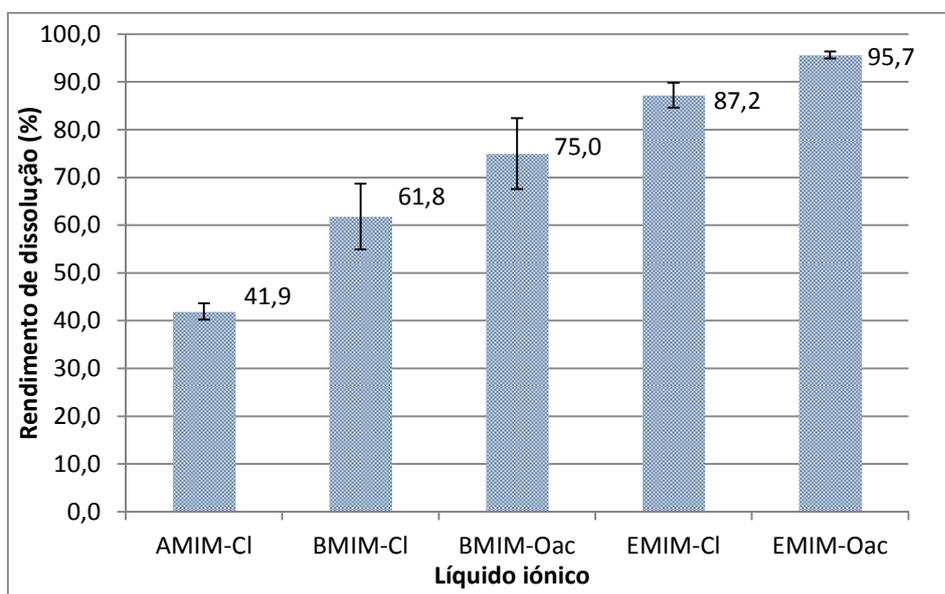


Figura 26 - Rendimento de dissolução em função do líquido iónico utilizado (relação madeira/LI = 1 / 10, 14 h, 120°C, haste (b), velocidade de agitação = 700 rpm).

Efectuando uma análise à figura 26, verifica-se que os líquidos iónicos estudados apresentam um rendimento de dissolução inferior ao do [EMIM]OAc, que foi LI estudado até agora. Contudo, pode dizer-se que todos os líquidos iónicos são capazes de dissolver madeira de eucalipto, apesar de apresentarem diferentes rendimentos de dissolução. Este facto muito provavelmente deriva das diferentes propriedades estabelecidas nos líquidos iónicos pelos

diferentes aniões e catiões que os constituem, nomeadamente, a afinidade para efectuar ligações de hidrogénio que vão permitir romper a estrutura complexa da biomassa lenhocelulósica, o ponto de fusão, a viscosidade e a higroscopicidade. Além disso, as forças moleculares entre os iões (forças de coulomb) variam entre os diferentes líquidos iónicos.

Analisando mais concretamente o líquido iónico [AMIM]Cl, que apresenta o rendimento de dissolução mais baixo, pode constatar-se que a sua elevada higroscopicidade pode estar na origem destes resultados, para além disso a carga positiva efectiva do catião será menor para efeitos de indução na ligação dupla alilo que existe neste catião. A elevada capacidade deste líquido iónico para absorver água, pode inibir a dissolução de madeira, uma vez que, a carga positiva do catião que permite efectuar ligações de hidrogénio com a celulose será menor devido às ligações com as moléculas de água, este facto tem sido relatado na literatura como uma das principais razões para a ineficiência de alguns líquidos iónicos na dissolução de biomassa. No entanto, não se pode desprezar a possibilidade deste líquido iónico ser selectivo na dissolução, ou seja, ter a capacidade de dissolver apenas um dos componentes da madeira. Contudo, este facto necessita de ser provado com outros estudos e análises aos resíduos e aos materiais ricos em celulose obtidos depois do processo de dissolução.

Observando agora os outros resultados apresentados, pode verificar-se que os dois líquidos iónicos que apresentam um catião maior, nomeadamente [BMIM]Cl e [BMIM]OAc, exibem rendimentos de dissolução inferiores aos dos líquidos iónicos com um catião mais pequeno, [EMIM]Cl e [EMIM]OAc. O tamanho do catião presente no líquido iónico tem sido apontado na literatura como sendo decisivo para a eficiência da dissolução, isto porque afecta directamente a capacidade dos LI's efectuar ligações de hidrogénio com a celulose. Estudos referem que líquidos iónicos com catiões maiores resultam em dissoluções da biomassa com rendimentos mais baixos, os resultados obtidos vão assim de encontro ao constatado nestes estudos. No entanto é necessário referir que os valores obtidos nas três réplicas efectuadas para dissolução de madeira com os líquidos iónicos [BMIM]Cl e [BMIM]OAc apresentaram uma grande variabilidade, como ilustrado com as barras de erro na figura 26. Novos estudos são necessários para perceber até que ponto diferentes condições de operação podem permitir obter melhores rendimentos de dissolução com estes dois LI's.

Analisando agora as diferenças evidenciadas entre líquidos iónicos com o mesmo catião mas com diferentes aniões, como é o caso, dos pares [BMIM]Cl, [BMIM]OAc e [EMIM]Cl, [EMIM]OAc, pode constatar-se que os LI's que possuem os aniões cloretos apresentam rendimentos de dissolução inferiores aos LI's com aniões acetatos. Este facto

também é bastante discutido na literatura (como já referido na secção 2.3.3.) onde são apontadas essencialmente duas razões para esta constatação.

- A basicidade forte que o anião acetato exhibe pode permitir que as ligações de hidrogénio inter e intramoleculares na madeira se fragmentem com mais facilidade, possibilitando assim uma mais fácil dissolução da madeira em líquidos iónicos que contenham este anião;
- O ponto de fusão (P_f) baixo e a baixa viscosidade que os líquidos iónicos [BMIM]OAc ($P_f < -20^\circ\text{C}$) e [EMIM]OAc ($P_f < -20^\circ\text{C}$) apresentam em comparação com [BMIM]Cl ($P_f = 73^\circ\text{C}$) e [EMIM]Cl ($P_f = 77-79^\circ\text{C}$), podem facilitar a sua difusão na madeira, o que permitirá um contacto mais eficiente entre o LI e os constituintes da madeira e por conseguinte uma dissolução com um rendimento mais elevado;

No entanto, apesar dos líquidos iónicos [EMIM]OAc, [EMIM]Cl apresentarem uma diferença de aproximadamente 8% no rendimento de dissolução, este facto poderá perder significado, uma vez que o preço do líquido iónico [EMIM]Cl é relativamente mais baixo que o preço do LI [EMIM]OAc (preços dos LI's apresentados na tabela 16 do Anexo V). Assim será necessário em trabalhos futuros analisar não só o rendimento de dissolução mas também efectuar alguns balanços económicos, para se perceber até que ponto este facto pode influenciar a escolha do líquido iónico para a dissolução de biomassa.

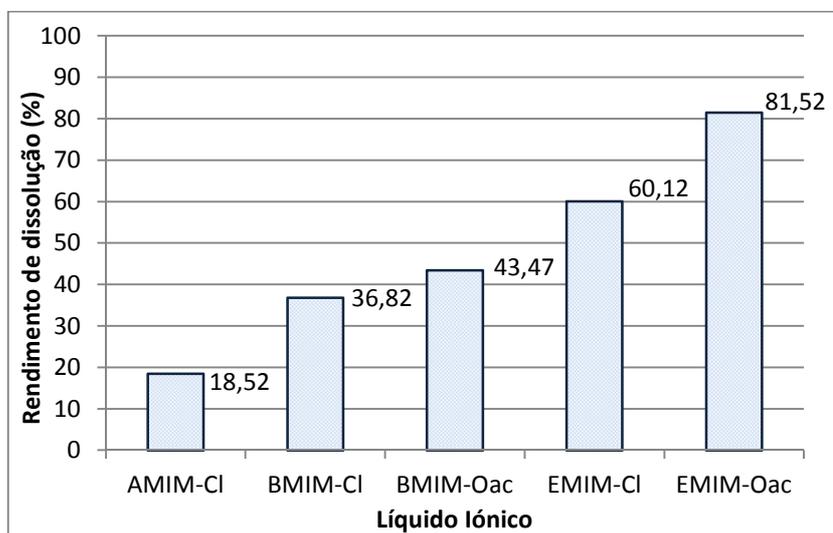


Figura 27 - Rendimento de dissolução em função do líquido iónico utilizado (relação madeira/LI = 1 / 10, 8 h, 120°C , haste (b)).

Por fim, na figura 27 são apresentados os resultados de dissoluções com uma duração de apenas 8 horas, para cada líquido iónico foi apenas realizado um ensaio (à excepção do [EMIM]OAc com o qual foram realizados mais). Estes resultados servem apenas para evidenciar que a dissolução com os diferentes líquidos iónicos, durante menos tempo, apresenta um comportamento aparentemente semelhante do que quando se utiliza mais tempo.

Contudo, os rendimentos de dissolução obtidos são bastante inferiores, como seria espectável pelo já evidenciado anteriormente.

4.3. Rendimento dos materiais dissolvidos

Na tabela 6 são apresentados os resultados obtidos da precipitação dos materiais ricos em celulose e lenhina segundo o procedimento apresentado nas secções 3.2.2. e 3.2.3.. Na tabela estão representados ensaios que já foram referidos anteriormente, nomeadamente na secção 4.1.. Como descrito no processo de precipitação, os resultados expostos resultam da precipitação da madeira dissolvida em líquidos iónicos. Nos ensaios R7, A15 e A1, antes da precipitação da lenhina o pH da mistura de líquido iónico e anti-solvente, que contém a lenhina, proveniente da filtração do material rico em celulose (filtrado) (ver figura 21) foi ajustado para 2-3 com adição de H₂SO₄ concentrado.

Tabela 6 - Resultados da precipitação dos materiais ricos em celulose e da lenhina.

Ensaio	Massa de madeira (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (% w/w)**	Massa dos MRC (g)	MRC* (% w/w)***	Massa de lenhina (g)	Lenhina dissolvida (% w/w)****
R8	0,502	0,498	99,16	0,330	66,27	0,004	0,84
R7	0,502	0,497	99,06	0,290	58,26	0,073	14,60
A4	0,502	0,494	98,49	0,285	57,57	0,001	0,18
A15	0,501	0,481	96,07	0,331	68,75	0,071	14,25
A6	0,501	0,477	95,22	0,327	68,61	0,001	0,19
A10	1,002	0,952	94,98	0,599	62,89	0,001	0,07
A20	1,004	0,856	85,31	0,598	69,85	0,002	0,22
A1	0,509	0,287	56,44	0,184	64,02	0,075	14,68

* - MRC = Materiais ricos em celulose = Celulose + Hemicelulose.

** - quociente entre a massa dissolvida e a massa de madeira original $\times 100$, em base seca.

*** - quociente entre a massa precipitada de MRC e a massa dissolvida $\times 100$, em base seca.

**** - quociente entre a massa precipitada de lenhina e a massa dissolvida $\times 100$, em base seca.

Começando pela análise da percentagem de materiais ricos em celulose dissolvidos, verifica-se que na maioria dos casos esta percentagem é superior a 60%, aparentemente as diferentes condições de operação e consequentes rendimentos de dissolução distintos não têm qualquer interferência/relação com as percentagens obtidas para os MRC, visto que existem ensaios em que o rendimento de dissolução foi elevado (99%) e a percentagem dos MRC (58%) é relativamente mais baixa (casos R7 e A4), por outro lado, no ensaio A20 o rendimento de dissolução é menos elevado (85%) e a percentagem de MRC's é aproximadamente 70%.

No entanto, sabendo que a madeira de eucalipto contém aproximadamente entre 70% a 75% de polissacarídeos (celulose + hemiceluloses) (ver secção 3.1.1.), pode concluir-se que existe uma perda significativa destes polissacarídeos durante o pré-tratamento ou no processo

de precipitação/separação. Isto porque as percentagens dos MRC apresentadas nunca foram superior a 70%, ou seja, supondo que os MRC só contêm celulose e hemicelulose, então os resultados mostrariam que 70% da madeira dissolvida eram estes polissacarídeos, o que na verdade não corresponde à realidade. Com rigor os MRC contêm ainda lenhina (< 14%, como se irá apresentar na secção seguinte), ou seja, 70% não corresponde apenas a celulose mais hemicelulose, mas sim a estes polissacarídeos mais alguma lenhina.

Analisando agora a percentagem de lenhina dissolvida, percebe-se que a sua separação das soluções aquosas que contem o LI não é eficaz, uma vez que, a percentagem de lenhina obtida pelo processo simples de precipitação/separação nunca chega a 1%. Quer isto dizer, que a lenhina não é praticamente precipitada e contínua em solução com o líquido iónico, isto pode-se apresentar como um problema importante para a reutilização subsequente do líquido iónico.

Nos casos em que o pH da mistura de acetona, água, LI e lenhina foi ajustado com ácido concentrado (ensaios R7, A15 e A1), confirma-se o referido na literatura, ou seja, a percentagem de lenhina dissolvida calculada a seguir à precipitação/separação desta, atinge valores muito mais elevados. Os resultados obtidos são tão elevados (em comparação com as percentagens de lenhina na madeira, sabendo que os MRC contêm também alguma lenhina), que muito provavelmente para além de lenhina, também se precipita alguma celulose e hemiceluloses que não tinham sido recuperadas anteriormente.

Caso se encontre uma alternativa mais “amiga” do ambiente, em substituição do ácido concentrado, para auxiliar a precipitação da lenhina, este processo pode permitir a recuperação e reutilização eficiente do líquido iónico sem lenhina.

4.4. Teor de deslenhificação alcançado

Com o intuito de perceber a deslenhificação alcançada com o pré-tratamento da madeira com líquidos iónicos e a relação entre esta deslenhificação e o rendimento de dissolução da madeira, decidiu-se determinar a quantidade de lenhina presente na madeira original (M1 e M2) e comparar esta quantidade com a determinada para ensaios com diferentes tempos de dissolução e por conseguinte diferentes rendimentos de dissolução.

Os ensaios A12, A11, A19 e A23, já foram apresentados anteriormente, por sua vez, os ensaios A24 e A25 foram efectuados com uma relação madeira/líquido iónico (1 / 10), durante 6 horas com temperatura constante e igual a 120°C e com agitação com a haste (b).

A tabela 6 apresenta os resultados da determinação da lenhina na madeira original e nos materiais ricos em celulose escolhidos. Os resultados completos da determinação de lenhina são apresentados na tabela 14 do anexo IV.

Tabela 7 - Determinação de lenhina na madeira original e nos materiais ricos em celulose.

Ensaio	Tempo de dissolução (h)	Rendimento de dissolução (% w/w)	Lenhina Klason (L _K) (%)	Lenhina solúvel (L _{AS}) (%)	Lenhina total (L _T) (%)*
M1	-	-	22,42	4,26	26,67
M2	-	-	22,18	4,27	26,45
A12	14	96,04	9,74	4,35	14,09
A11	14	95,13	9,12	4,78	13,90
A19	8	83,29	7,42	5,26	12,69
A23	8	78,86	6,99	5,26	12,25
A24	6	70,75	6,38	5,27	11,65
A25	6	66,67	6,34	3,67	10,01

* - Lenhina total (L_T) = Lenhina Klason (L_K) + Lenhina solúvel (L_{AS})

Pelos resultados obtidos verifica-se que se consegue diminuir significativamente o teor de lenhina com o pré-tratamento com líquidos iónicos, uma vez que, a diferença entre a madeira original (~26% de lenhina) e os ensaios que apresentam maior rendimento de dissolução (~14% lenhina) é da ordem dos 12%. Por outro lado verifica-se ainda que quanto menor é o rendimento de dissolução, ou seja, quanto menor é o tempo de dissolução menor é a lenhina contida nos materiais ricos em celulose. Por outras palavras, a quantidade de lenhina presente nos materiais ricos em celulose é directamente proporcional ao rendimento de dissolução (quando um cresce o outro também cresce e vice-versa). Este facto pode ser bastante interessante, porque apesar de tempos de dissolução mais curtos representarem rendimentos de dissolução mais baixos, pode ser benéfico parar o processo de dissolução mais cedo, pois assim se consegue obter um material rico em celulose com cerca de menos 16% de lenhina em comparação com a madeira original e menos 4% em relação aos ensaios com um rendimento de dissolução maior.

Como já mencionado anteriormente, alguns estudos referem, que esta situação se deve ao facto de alguns hidratos de carbono não se encontrarem ligados ou de terem poucas ligações com lenhina na estrutura da madeira, o que resulta na dissolução preferencial destes. Por outro lado, as dificuldades já apresentadas na dissolução de lenhina nativa também podem explicar estes resultados, uma vez, que esta lenhina precisará de mais tempo para se conseguir dissolver. Assim, é possível separar celulose quase pura a partir da madeira, ajustado o tempo de dissolução em função da percentagem de lenhina desejada.

4.5. Monossacarídeos presentes na madeira e nos MRC

A determinação de monossacarídeos foi apenas uma etapa complementar à determinação de lenhina na madeira e nos materiais ricos em celuloses. Esta determinação serve apenas para, de uma forma muito preliminar, perceber qual o efeito do pré-tratamento com líquidos iónicos na percentagem de monossacarídeos que se obtém após hidrólise. É de referir que se tratou de uma hidrólise ácida (anexo II), assim é necessário ter alguns cuidados na interpretação destes resultados, isto porque um dos objectivos do pré-tratamento da madeira é melhorar os rendimentos da hidrólise enzimática, no entanto, torna-se totalmente erróneo comparar estes valores com valores de hidrólise enzimática.

Na tabela 8 são apresentados os resultados obtidos na determinação de monossacarídeos via HPLC, foram efectuadas apenas injeções de algumas das amostras apresentadas na determinação de lenhina, como podemos comprovar pelos ensaios apresentados nesta tabela, de onde foram retirados os ensaios M2, A12 e A19 uma vez que exibiam teores de lenhina total muito semelhantes aos apresentados. É de referir ainda que a quantidades de outros monossacarídeos (galactose, arabinose e manose) são insignificantes, não tendo sido consideradas. Os resultados completos da determinação dos monossacarídeos encontram-se apresentados na tabela 15 do anexo IV.

Tabela 8 - Determinação de monossacarídeos na madeira e nos materiais ricos em celulose.

Ensaio	Tempo de dissolução (h)	Rendimento de dissolução (% w/w)	Lenhina total (%)	Glucose (%)	Xilose (%)	Monossacarídeos totais (%)*
M1	-	-	26,67	42,37	9,19	51,56
A12	14	96,04	14,09	56,01	8,25	64,26
A23	8	78,86	12,25	59,22	8,96	68,19
A24	6	70,75	11,65	59,61	10,86	70,47
A25	6	66,67	10,01	62,59	9,32	71,91

* - Monossacarídeos totais = Glucose + Xilose

Analisando os resultados da tabela 8, verifica-se com facilidade que a percentagem de monossacarídeos totais presentes no hidrolisado aumenta com a diminuição do tempo de dissolução, do rendimento de dissolução e da percentagem de lenhina total. Algo que seria espectável, uma vez que, se os materiais ricos em celulose contêm menos lenhina à medida que o tempo de dissolução diminui, têm obrigatoriamente que conter uma percentagem maior de celulose e hemiceluloses que se hidrolisaram em glucose e xilose, respectivamente.

Comprova-se assim que as conclusões retiradas na determinação de lenhina, são adequadas, ou seja, a percentagem de lenhina nos materiais ricos em celulose aumenta com o aumento do tempo de dissolução (aumento do rendimento de dissolução) e por conseguinte a percentagem de celulose e hemiceluloses presentes nos MRC's diminui.

5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos conclui-se que existem algumas variáveis importantes no processo de pré-tratamento da madeira de eucalipto com líquidos iónicos importantes e que devem merecer atenção em desenvolvimentos futuros desta tecnologia. Verificou-se que alterações das variáveis processuais estudadas neste trabalho, tais como o tipo de agitação da mistura madeira/LI, tempo de dissolução, a temperatura de dissolução e a relação madeira/LI conduzem a grandes variações no rendimento de dissolução da madeira. Assim, da análise efectuada a estas variáveis retiraram-se condições operatórias que maximizam a dissolução, tais como:

- Agitação mecânica com hastes adequadas à quantidade de mistura a tratar;
- Duração do tratamento superior a 8 horas, ocorrendo dissolução total da madeira passado 14 horas;
- Temperatura de dissolução de 120°C ou superior;
- Relação madeira/LI de 1 / 10, esta relação não representa o maior rendimento de dissolução obtido (99% com relação 1 / 20); no entanto, é com esta relação que a quantidade de madeira tratada é mais elevada utilizando a mesma quantidade de LI.

Da dissolução efectuada com cinco líquidos iónicos diferentes, acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc), acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]OAc), cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl), cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl) e cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl), conclui-se que os líquidos iónicos que apresentam um ponto de fusão baixo (inferior à temperatura ambiente), uma viscosidade pouco elevada (<10 mPa.s a 80°C) e na sua composição aniões com uma forte basicidade e catiões pequenos, são os melhores para tratamento da biomassa lenho-celulósica eficientemente. Assim, será interessante no futuro desenvolver líquidos iónicos com características específicas (TSIL'S) que proporcionem maiores rendimentos com condições processuais mais atractivas.

Quando se efectuou a quantificação dos materiais ricos em celulose (MRC's) obtidos após a dissolução verificou-se que existe uma perda significativa de polissacarídeos, entre as várias razões que podem ser apontadas para este facto, sobressai a possível baixa eficácia do processo de precipitação/separação dos componentes dissolvidos ou por outro lado a degradação das hemiceluloses durante o processo de dissolução, fenómeno várias vezes referido na literatura. A lenhina também pode ser separada da solução acetona/água que contém o LI, no entanto os resultados obtidos mostram que a lenhina não é praticamente precipitada o que pode dificultar o reaproveitamento desta macromolécula de elevado valor

comercial e por outro lado inviabilizar uma posterior reutilização do líquido iónico. Percebe-se que é necessário estudar melhor esta etapa de forma obter-se separações mais eficientes que facilitem os processos posteriores ao pré-tratamento.

Por fim, da determinação de lenhina e monossacarídeos nos MRC's conclui-se que o teor de lenhina destes materiais depois do processo de dissolução é cerca de 12 a 16% inferior ao valor existente na madeira original (26%). Para a obtenção de um MRC mais puro será necessário parar o processo de dissolução mais cedo, uma vez que períodos de dissolução mais curtos conduzem a MRC's com teores de lenhina mais baixos, em alternativa também se pode otimizar o processo de separação subsequente à dissolução.

De uma forma geral, a tecnologia de pré-tratamento da biomassa lenho-celulósica com líquidos iónicos apresenta enormes vantagens face a outras tecnologias actuais. Possibilitando a recuperação quase total da celulose e hemicelulose, sem ser necessário o recurso a solventes perigosos para o meio ambiente.

Para a determinação das condições óptimas de pré-tratamento é essencial efectuar balanços entre o teor de lenhina pretendido/pureza dos MRC's e o rendimento de dissolução, bem como ter em consideração os consumos energéticos com aquecimento e agitação. Por outro lado, a recuperação e reutilização dos líquidos iónicos é imprescindível para posterior aplicação desta tecnologia a nível industrial.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Aplicar as melhores condições de pré-tratamento definidas neste trabalho a outros tipos de biomassa lenho-celulósica provenientes das florestas portuguesas;
- Estudar a influência do pré-tratamento com LI's nos processos subsequentes para a produção de biocombustíveis, nomeadamente na hidrólise enzimática e na fermentação;
- Compreender/determinar as transformações morfológicas da madeira e alterações na cristalinidade da celulose provocadas pelo pré-tratamento;
- Desenvolver uma eficiente separação dos materiais dissolvidos no líquido iónico;
- Estudar as possibilidades de recuperação do líquido iónico;
- Analisar detalhadamente os líquidos iónicos menos estudados neste trabalho e outros ainda não estudados, como por exemplo líquidos iónicos com catiões amónio;
- Efectuar balanços mássicos, energéticos e económicos que permitam determinar os custos e benefícios desta tecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M.J. (2010) “Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review” *Bioresource Technology*. 101, 4851-4861.
- Anderson, Jared L.; Ding, Jie; Welton, Thomas; Armstrong Daniel W. (2002) “Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions” *Journal of the American Chemical Society*. 124, 14247-14254.
- BLC3-Plataforma de Desenvolvimento da Região Interior Centro (2012, 18 de Setembro) “BioREFINA-TER”, <http://www.blc3.pt/index.php/pt/projectos/biorefina-ter> [27 de Agosto de 2013].
- Balat, Mustafa; Balat, Havva; Öz, Cahide (2008) “Progress in bioethanol processing” *Progress in Energy and Combustion Science*. 34, 551-573.
- Brandt, Agnieszka; Gräsvik, John; Hallett, Jason P; Welton, Tom (2013) “Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids” *Green Chemistry*. 15(3), 537-848.
- Brennecke, Joan F; Maginn, Edward J. (2001) “Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing” *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 47(11), 2384-2389.
- Carvalho, Maria G.V.S. (1999) *Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pastas Kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de Doutoramento em Engenharia Química especialidade de Processos Químicos. Universidade de Coimbra.
- Çetinkol, Özgül P.; Dibble, Dean C.; Cheng, Gang; Kent, Michael S.; Knierim, Bernhard; Auer, Manfred; Wemmer, David E.; Pelton, Jeffrey G.; Melnichenko, Yuri B.; Ralph, John; Simmons, Blake A.; Holmes, Bradley M. (2010) “Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on eucalyptus” *Biofuels*. 1(1), 33-46.
- Clark, James H.; Deswarte, Fabien E. I.; Farmer, Thomas J. (2009) “The integration of green chemistry into future biorefineries” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 3, 72-90.
- Dadi, Anantharam P.; Varanasi, Sasidhar; Schall, Constance A. (2006) “Enhancement of Cellulose Saccharification Kinetics Using an Ionic Liquid Pretreatment Step” *Biotechnology and Bioengineering*. 95(5), 904-910.

- Diniz, David S. (2008) *Produção de Álcool Etílico Utilizando como Matérias-primas Resíduos Florestais e Agrícolas*. Dissertação de Mestrado em Bioenergia. Universidade Nova de Lisboa.
- Duarte, G. V.; Moura, A. I.; Moreira, R.; Nunes, J.; Figueiredo, M. M.; Carvalho, M. G. (2013) “Evaluation of Several Forest Residues as Potential Raw Material for Bioethanol Production in Portugal” *Journal of Bioprocess Engineering and Biorefinery*. 2(1), 1-6.
- Feng, Li; Chen, Zhong-lan (2008) “Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids” *Journal of Molecular Liquids*. 142, 1-5.
- Fort, Diego A.; Remsing, Richard C.; Swatloski, Richard P.; Moyna, Patrick; Moyna, Guillermo; Rogers, Robin D. (2007) “Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride” *Green Chemistry*. 9(1), 63-69.
- Fukaya, Yukinobu; Sugimoto, Akiko; Ohno, Hiroyuki (2006) “Superior Solubility of Polysaccharides in Low Viscosity, Polar, and Halogen-Free 1,3-Dialkylimidazolium Formates” *Biomacromolecules*. 7(12), 3295-3297.
- Grupo Portucel Soporcel (2008, 6 de Agosto) “Floresta em Portugal”, <http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/docs/08.html> [28 de Agosto de 2013].
- Galbe, Mats; Zacchi, Guido (2007) “Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production” *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 108, 41-65.
- Harmsen, P.F.H.; Huijgen, W.J.J.; López, L.M. Bermúdez; Bakker, R.R.C. (2010) “Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass” *Energy research centre of the Netherlands*. <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10013.pdf> [3 de Setembro de 2013].
- Holm, Jana; Lassi, Ulla (2011) “Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass” in Kokorin, Alexander (ed.) *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. InTech, Chapter 24.
- Hu, Gang; Heitmann, John A.; Rojas, Orlando J. (2008) “Feedstock pretreatment strategies” *BioResources*. 3(1), 270-294.

- ICNF-Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (2013, 8 de Agosto) “Incêndios Florestais”, <http://www.icnf.pt/portal/florestas/dfci/relat/rel-if> [27 de Agosto de 2013].
- Jerger, Douglas E.; Dolenc, Dan A.; Chynoweth, David P. (1982) “Bioconversion of Woody Biomass as a Renewable Source of Energy” *Biotechnology and Bioengineering Symposium*. 12, 233-248.
- Jørgensen, Henning; Kristensen, Jan Bach; Felby, Claus (2007) “Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 1, 119-134.
- Karatzos, Sergios K. (2011) *Ionic liquid pretreatment and fractionation of sugarcane bagasse for the production of bioethanol*. Doctor of Philosophy. Faculty of Science and Technology Queensland University of Technology. http://eprints.qut.edu.au/55172/1/Sergios_Karatzos_Thesis.pdf [28 de Agosto de 2013].
- Kilpeläinen, I.; Xie, H.; King, A.; Granström, M.; Heikkinen, S.; Argyropoulos, D.S. (2007). “Dissolution of wood in ionic liquids” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55(22), 9142-9148.
- Kumar, Parveen; Barrett, Diane M.; Delwiche, Michael J.; Stroeve, Pieter (2009) “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production” *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 3713-3729.
- Lee, Sang H.; Doherty, Thomas V.; Linhardt, Robert J.; Dordick, Jonathan S. “Ionic Liquid-Mediated Selective Extraction of Lignin From Wood Leading to Enhanced Enzymatic Cellulose Hydrolysis” *Biotechnology and Bioengineering*. 102(5), 1368-1376.
- Li, Weiyang; Sun, Ning; Stoner, Breena; Jiang, Xinyu; Lu, Xingmei; Rogers, Robin D. (2011) “Rapid dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquids using temperatures above the glass transition of lignin” *Green Chemistry*. 13, 2038-2047.
- Mosier, Nathan; Wyman, Charles; Dale, Bruce; Elander, Richard; Lee, Y.Y.; Holtzaple, Mark; Ladisch, Michael (2005) “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass” *Bioresource Technology*. 96, 673-686.
- Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. (2010) “Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications” *Applied Catalysis A: General*. 373, 1-56.

- Pereira, Juliana A. N. (2010) *Estudo da estabilidade, actividade e cinética enzimática da lacase em líquidos iónicos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de Aveiro.
- Pickett, J. (2008) *Sustainable biofuels: prospects and challenges*. London: The Royal Society. http://royalsociety.org/uploadedFiles/Royal_Society_Content/policy/publications/2008/7980.pdf [23 de Agosto de 2013].
- Pinkert, André (2011) *Investigations of the use of ionic liquids for superior biomass processing*. Doctor of Philosophy. University of Canterbury.
- Pu, Yunqiao; Jiang, Nan; Ragauskas, Arthur J. (2007) “Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin” *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 27(1), 23-33.
- Público (2013, 26 de Agosto) “Estado gasta quase quatro vezes mais no combate do que na prevenção dos fogos”, <http://www.publico.pt/incendios-florestais/jornal/estado-gasta-quase-quatro-vezes-mais-no-combate-do-que-na-prevencao-dos-fogos-27004091> [27 de Agosto de 2013].
- Quilhó, Luís F.T.L. (2011) *Produção de Bioetanol a partir de Materiais Lenho-celulósicos de Sorgo Sacarino: Revisão Bibliográfica*. Dissertação de Mestrado em Energia e Bioenergia. Universidade Nova de Lisboa.
- San-Miguel-Ayanz, Jesús; Moreno, Jose Manuel; Camia, Andrea (2013) “Analysis of large fires in European Mediterranean landscapes: Lessons learned and perspectives” *Forest Ecology and Management*. 294, 11-22.
- Shill, Kierston; Padmanabhan, Sasisanker; Xin, Qin; Prausnitz, John M.; Clark, Douglas S.; Blanch, Harvey W. (2011) “Ionic Liquid Pretreatment of Cellulosic Biomass: Enzymatic Hydrolysis and Ionic Liquid Recycle” *Biotechnology and Bioengineering*. 108(3), 511-520.
- Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. San Diego: Academic Press.
- Solvionic (s.d.-a) “Product Information - 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate” http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im0212c_R1.pdf [11 de Setembro de 2013].

- Solvionic (s.d.-b) “Product Information - 1-Butyl-3-Methylimidazolium Acetate”
http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im0412c_R1.pdf [11 de Setembro de 2013].
- Solvionic (s.d.-c) “Product Information - 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride”
http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im0201c_R1.pdf [11 de Setembro de 2013].
- Solvionic (s.d.-d) “Product Information - 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride”
http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im0401c_R1.pdf [11 de Setembro de 2013].
- Solvionic (s.d.-e) “Product Information - 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride”
http://en.solvionic.com/files/solvionic/fiches/Product_Im1301c_R1.pdf [11 de Setembro de 2013].
- Sun, N.; Rahman, M.; Qin, Y.; Maxim, M. L.; Rodríguez, H.; Rogers, R. D. (2009) “Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate” *Green Chemistry*. 11(5), 646-655.
- Sun, N.; Rodríguez, H.; Rahman, M.; Rogers, R. D. (2011) “Where are ionic liquid strategies most suited in the pursuit of chemicals and energy from lignocellulosic biomass?” *Chemical Communications*. 47, 1405-1421.
- Swatloski, Richard P.; Spear, Scott K.; Holbrey, John D.; Rogers, Robin D. (2002) “Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids” *Journal of the American Chemical Society*. 124, 4974-4975.
- Wang, Hui; Gurau, Gabriela; Rogers, Robin D. (2012) “Ionic liquid processing of cellulose” *Chemical Society Reviews*. 41, 1519-1537.
- Wang, Jianji; Zheng, Yong; Zhang, Suojian (2010) “The Application of Ionic Liquids in Dissolution and Separation of Lignocellulose” in Eguchi, Kei (ed.) *Clean Energy Systems and Experiences*. InTech, Chapter 4.
- Xu, Airong; Wang, Jianji; Wang, Huiyong (2010) “Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems” *Green Chemistry*. 12, 268-275.

- Yang, Bin; Charles, Wyman E. (2008) "Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol" *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2, 26-40.
- Zavrel, Michael; Bross, Daniela; Funke, Matthias; Büchs, Jochen; Spiess, Antje C. (2009) "High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose" *Bioresource Technology*. 100, 2580-2587.
- Zhang, Hao; Wu, Jin; Zhang, Jun; He, Jiasong (2005) "1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose" *Macromolecules*. 38, 8272-8277.

Anexos

Anexo I – Copo de dissolução

Na figura 28 encontra-se representado o copo de fundo redondo utilizado na dissolução da madeira. Trata-se de um reaproveitamento de tubos de centrífuga que actualmente não são utilizados para este fim. Este copo tem 10 cm de comprimento, 4,3 cm de diâmetro externo e 0,25 cm de espessura de parede.

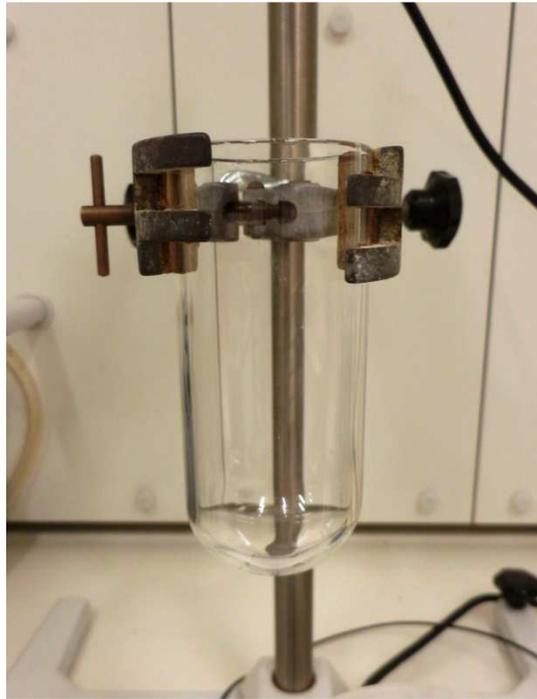


Figura 28 - Copo de dissolução.

Deve ainda referir-se que as resistências à transferência de calor na parede deste copo foram desprezadas (condutividade térmica do vidro (k_T) = $0,78-1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), tendo-se assumido que a temperatura dentro do copo era aproximadamente igual à temperatura do banho de aquecimento.

Anexo II – Determinação de lenhina e monossacarídeos via HPLC

Neste método procede-se à hidrólise da amostra de madeira/MRC moída de modo semelhante à determinação da lenhina Klason pelo método Tappi 222, com a excepção da hidrólise secundária (HS) ser com ácido a 4% em vez de 3%. A lenhina Klason e solúvel podem ser quantificadas após esta hidrólise. Para determinação de monossacarídeos é necessário neutralizar o hidrolisado obtido com hidróxido de sódio (NaOH) até um pH de 5 a 9 para posterior injeção no HPLC.

Procedimento Lenhina Klason Modificado para 4%

- 1 - Pesar uma quantidade predefinida de madeira/MRC previamente seca e moída (entre 20 e 60 mesh), para um copo de 50 mL;
- 2 - Adicionar 15 mL de H₂SO₄ 72% (densidade 1.63) e homogeneizar bem a mistura com uma vareta de vidro. Deixar hidrolisar durante duas horas a 20° com agitação magnética;
- 3 - Aquecer ~500 mL água destilada (por excesso), num balão Erlenmeyer de 1 L (com uma marca nos 440 mL), até cerca de 90°C durante a última hora da hidrólise primária – HP;
- 4 - No fim das duas horas da HP, transferir a mistura devagar para o Erlenmeyer contendo água quente. Uma vez que a água está perto do ponto de ebulição, a diluição do ácido de 72% para 4% (densidade 1.025) pode provocar uma ebulição descontrolada e perda de material. Utilizar a água retirada do Erlenmeyer para lavagem do copo de modo a garantir que todo o material foi transferido e perfazer o volume de 440 mL;
- 5 - Deixar em ebulição durante 4h, adicionando água quente (95-100°C) de modo a manter o volume constante. Caso a ebulição esteja muito forte, pode ser adicionado um pouco de água mais fria;
- 6 - Após as 4h de ebulição, retirar o Erlenmeyer da placa, aferir o volume até à marca de 440 mL e deixar em repouso durante a noite (de preferência inclinado entre 20 e 40°) para sedimentação da lenhina;

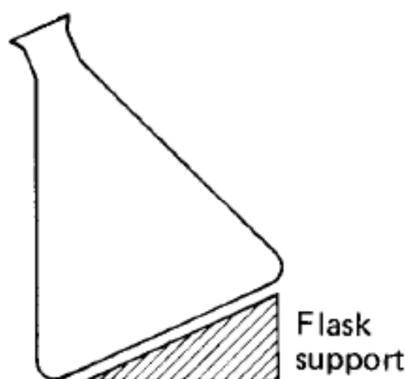


Figura 29 - Exemplo de inclinação do Erlenmeyer para sedimentação da lenhina.

7 - No dia seguinte, filtrar a vácuo, o sedimento (lenhina insolúvel) num cadinho de placa porosa com papel de filtro previamente seco e tarado;

8 - Antes de lavar o Erlenmeyer com água destilada, medir o volume do filtrado e recolher uma amostra para um frasco (com o filtrado recolhido é possível determinar a lenhina solúvel, por espectrofotometria UV a 250 nm e a quantidade de monossacarídeos existentes na amostra, por HPLC);

9 - Lavar o Erlenmeyer, bem lavado, com água destilada, recolhendo todo o material insolúvel para o cadinho;

10 - O cadinho com a lenhina é seco a 105°C até peso constante (> 4h, máximo durante a noite);

11 - Determinar Lenhina Klason do seguinte modo:

$$\text{Lenhina Klason (\%)} = \frac{\text{massa de lenhina (g)}}{\text{massa de madeira/MRC (g)}} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

Procedimento de Lenhina Solúvel

Diluir o hidrolisado obtido anteriormente de modo a que a sua absorvância (Abs) a 205 nm se encontre entre 0.2 e 0.8. Proceder ao seguinte cálculo tendo em conta o volume total (L) de hidrolisado obtido, o factor de diluição (FD) utilizado, a massa de madeira/MRC (g) e o coeficiente específico de extinção da lenhina (110):

$$\text{Lenhina solúvel (\%)} = \frac{\text{Abs} \times \text{FD} \times \text{V}(\text{hidrolisado})}{110 \times \text{massa de madeira/MRC}} \times 100 \quad (\text{eq. 5})$$

Procedimento para determinação dos monossacarídeos via HPLC

1 - Transferir 10 ml de hidrolisado para um copo e adicionar hidróxido de sódio (NaOH) até a neutralização completa (medir o pH com uma sonda), efectuar este processo com agitação magnética;

2 - Transferir a mistura para um tubo adequado e centrifugar a 2500 rpm durante 3 minutos;

3 - Filtrar a solução com o pH ajustado usando um filtro de seringa com 0.2 µm de tamanho de poro e proceder à injeção no HPLC;

Especificações para análise dos hidrolisados por HPLC

Coluna	Aminex HPX-87P, BioRad
Pré-coluna	PL HI-PLEX ca
Temperatura do forno	80°C/85°C
Eluente	Água ultra-pura filtrada a vácuo (filtro 0.45 µm) e colocada nos ultra-sons (15min)
Caudal	0.6 mL/min

4 - Calcular a percentagem de cada monossacarídeo na madeira/MRC tendo em conta o volume de hidrolisado (mL), a massa de madeira/MRC inicial (mg) e a concentração de monossacarídeo no hidrolisado dado pelo HPLC (mg/mL):

$$\text{Monossacarídeo (\%)} = \frac{C(\text{HPLC}) \times V(\text{hidrolisado})}{\text{Massa de madeira/MRC}} \quad (\text{eq. 6})$$

Calibração do HPLC e determinação da linha de base

A calibração do HPLC e a determinação da linha base para a coluna utilizada foi efectuada preliminarmente pela Engenheira Cátia Mendes. Como esta preparação tinha sido realizada à relativamente pouco tempo e os ensaios para análise eram poucos e serviam apenas para comprovar resultados da determinação de lenhina, não foi efectuada este processo pessoalmente.

Anexo III – Ensaio preliminares

Inicialmente foram efectuados alguns ensaios com o intuito de otimizar o procedimento experimental. Estes primeiros ensaios foram baseados no estudo apresentado por Sun *et al.*, (2009). Neste estudo, foi utilizada agitação magnética (700 rpm) e os recipientes de dissolução eram frascos com tampa, diferentes do copo apresentado no anexo I. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 9 e seguidamente procede-se à análise e discussão deste.

Tabela 9 - Ensaio preliminares para optimização do procedimento experimental.

Ensaio	t (h)	T (°C)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*
1	8	90	0,504	10,056	0,470	0,034	6,75
2	8	120	0,501	10,134	0,472	0,029	5,71
3	14	90	0,510	10,032	0,337	0,173	33,99
4	14	120	0,512	10,046	0,311	0,201	39,30
5	20	120	0,509	10,005	0,294	0,215	42,23
6	14	120	0,251	10,010	0,096	0,154	61,52
7	14	120	0,508	10,063	0,239	0,269	52,91
8	14	120	0,508	10,043	0,233	0,275	54,21
9	14	120	0,250	10,056	0,100	0,150	60,06
10	14	120	0,504	10,012	0,221	0,283	56,14
11	14	120	0,505	10,101	0,208	0,297	58,77
12	20	120	0,257	10,006	0,081	0,175	68,21
13	14	120	0,252	10,077	0,072	0,180	71,46
14	14	120	0,502	10,355	0,004	0,498	99,20

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original $\times 100$, em base seca.

As primeiras 5 experiências realizaram-se com uma relação madeira/LI de 1 / 20 e com uma velocidade de agitação de 700 rpm. Analisando os rendimentos de dissolução apresentados verifica-se que são bastante baixos quando comparados com os referidos na literatura (rendimentos acima de 90%) obtidos em condições semelhantes (Sun *et al.*, 2009).

Decidiu-se assim efectuar algumas modificações, nomeadamente a relação madeira/LI foi alterada para 1 / 40 nos ensaios 6, 9, 12 e 13, o que se reflectiu no aumento significativo do rendimento de dissolução mas ainda longe dos 90% referidos na literatura.

No ensaio 7 (realizado com a adição de 10 mL de DMSO) e nos ensaios 8 e 9, antes da dissolução, foi efectuado um pré-tratamento com ultra-sons, estas duas alterações levaram a um aumento do rendimento de dissolução para valores próximos dos 60%. Apesar de ser um valor relativamente bom ainda se encontrava longe da dissolução completa da madeira.

Assim, decidiu-se no ensaio 10 diminuir o tamanho da partícula de madeira para valores inferiores a 0,105 mm. Esta alteração não evidenciou uma melhoria significativa em relação às alterações anteriores, o rendimento de dissolução permaneceu abaixo de 60%. No

ensaio 11 trocou-se o recipiente de dissolução para um frasco mais largo. Apesar de se terem notado alterações nítidas na forma com a mistura era agitada isto não se reflectiu num aumento do rendimento de dissolução para valores acima de 60%.

O ensaio 12 para além de ser efectuado com menos madeira alterou-se também o tempo de dissolução para 20 horas. Assim, conseguiu-se passar a barreira dos 60% de rendimento de dissolução, atingindo-se um valor de 68%. Tentando aumentar ainda mais a dissolução, o ensaio 13 foi realizado com uma relação madeira/LI de 1 / 40, com o recipiente de dissolução mais largo e com uma velocidade de agitação de 1000 rpm. Estas modificações permitiram atingir mais de 70% de rendimento de dissolução.

Percebendo-se que as modificações na velocidade agitação e no recipiente de dissolução tinham tido uma importância significativa no aumento do rendimento de dissolução, decidiu-se modificar completamente o tipo de agitação utilizada. Assim, o ensaio 14 foi efectuado com agitação mecânica e com o copo de dissolução apresentado no anexo I. Estas modificações levaram a rendimentos de dissolução perto dos 100%, ou seja, a madeira foi praticamente toda dissolvida no líquido iónico.

Assim, em relação ao procedimento experimental apresentado por Sun *et al.*(2009), a principal modificação efectuada foi no tipo de agitação utilizada, o que levou obrigatoriamente à utilização de um recipiente de dissolução sem tampa, como apresentado no anexo I.

Anexo IV – Resultados da avaliação das variáveis

Tempo

Tabela 10 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a evolução do rendimento de dissolução em função do tempo (relação madeira/LI = 1 / 10, 120°C, haste (a), velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Tempo (h)	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
t1	2	0,503	5,032	0,394	0,109	21,65	
t2	4	0,502	5,039	0,275	0,228	45,32	
t3	6	0,506	5,039	0,120	0,386	76,30	74,54±1,76**
t4		0,502	5,211	0,137	0,365	72,78	
t5	8	0,505	5,042	0,060	0,446	88,21	86,33±2,14***
t6		0,502	5,027	0,080	0,422	84,00	
t7		0,508	5,169	0,067	0,441	86,79	
t8	10	0,503	5,039	0,084	0,419	83,34	85,31±1,97**
t9		0,501	5,139	0,064	0,437	87,28	
t10	12	0,507	5,066	0,063	0,444	87,48	88,26±0,78**
t11		0,503	5,133	0,055	0,448	89,04	
t12	14	0,502	5,002	0,008	0,494	98,49	97,43±1,49***
t13		0,501	5,013	0,024	0,477	95,22	
t14		0,502	5,009	0,010	0,492	97,97	
t15		0,501	5,038	0,010	0,491	98,04	

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - nos ensaios onde foram efectuadas apenas duas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio médio.

*** - nos ensaios onde foram efectuadas mais de três réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Temperatura

Tabela 11 - Resultados dos ensaios efectuados para avaliar a evolução do rendimento de dissolução em função da temperatura (relação madeira/LI = 1 / 10, 14 h, haste (a), velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Temperatura (°C)	Massa de madeira original (g)	Massa de IL (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
H1	105	0,5041	5,1533	0,1852	0,3189	63,26	61,61±1,65**
H2		0,5076	5,1906	0,2032	0,3044	59,97	
H3	110	0,5010	5,0373	0,0866	0,4144	82,71	
H4	115	0,5043	5,0669	0,0436	0,4607	91,35	
H5	120	0,5005	5,0133	0,0239	0,4766	95,22	97,43±1,49***
H6		0,5020	5,0021	0,0076	0,4944	98,49	
H7		0,5017	5,0088	0,0102	0,4915	97,97	
H8		0,5012	5,0376	0,0098	0,4914	98,04	

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - nos ensaios onde foram efectuadas apenas duas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio médio.

*** - nos ensaios onde foram efectuadas mais de três réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Dissolução de madeira em diferentes LI's

Tabela 12 - Resultados da dissolução de madeira em diferentes líquidos iônicos (relação madeira/LI = 1 / 10, 14 h, 120°C, haste (b), velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
[AMIM]Cl	1,012	10,531	0,605	0,407	40,23	41,93±1,70**
	1,003	10,032	0,566	0,438	43,63	
[BMIM]Cl	1,002	10,058	0,428	0,574	57,27	61,84±6,89***
	1,009	10,049	0,419	0,590	58,50	
	1,009	10,452	0,305	0,704	69,77	
[BMIM]Oac	1,009	10,119	0,194	0,815	80,77	75,00±7,44***
	1,005	10,055	0,225	0,780	77,62	
	1,003	10,070	0,335	0,668	66,61	
[EMIM]Cl	1,010	10,149	0,156	0,854	84,59	87,20±2,62**
	1,008	10,199	0,103	0,905	89,82	
[EMIM]Oac	1,004	10,015	0,035	0,969	96,48	95,66±0,72***
	1,002	10,071	0,050	0,952	94,98	
	1,003	10,235	0,049	0,954	95,13	
	1,006	10,032	0,040	0,966	96,04	

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - nos ensaio onde foram efectuadas apenas duas réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio médio.

*** - nos ensaio onde foram efectuadas mais de três réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Tabela 13 - Resultados da dissolução de madeira em diferentes líquidos iônicos (relação madeira/LI = 1 / 10, 8 h, 120°C, haste (b), velocidade de agitação = 700 rpm).

Ensaio	Massa de madeira original (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
[AMIM]Cl	1,009	10,094	0,822	0,187	18,52	
[BMIM]Cl	1,010	10,126	0,638	0,372	36,82	
[BMIM]Oac	1,004	10,132	0,568	0,437	43,47	
[EMIM]Cl	1,003	10,050	0,400	0,603	60,12	
[EMIM]Oac	1,008	10,071	0,168	0,839	83,29	82,18±2,59**
	1,004	10,026	0,148	0,856	85,31	
	1,008	10,258	0,198	0,810	80,33	
	1,006	10,038	0,203	0,803	79,81	

* - quociente entre massa dissolvida e massa de madeira original × 100, em base seca.

** - no ensaio onde foi efectuado mais de três réplicas é apresentado o rendimento de dissolução médio = média ± desvio padrão.

Determinação lenhina

Tabela 14 - Resultados da determinação de lenhina na madeira original e nos materiais ricos em celulose.

Ensaio	Massa de madeira/MRC* (g)	Massa de lenhina (g)	L_K (%) ^{3*}	ABS ^{1*}	FD ^{2*}	V (L) ^{4*}	L_{AS} (%) ^{5*}	Lenhina total (%) ^{6*}
M1	0,413	0,093	22,416	0,421	10	0,460	4,26	26,67
M2	0,401	0,089	22,175	0,419	10	0,450	4,27	26,45
A12	0,427	0,039	9,121	0,510	10	0,440	4,78	13,90
A11	0,383	0,037	9,741	0,453	10	0,405	4,35	14,09
A19	0,437	0,032	7,423	0,562	10	0,450	5,26	12,69
A23	0,416	0,029	6,990	0,587	10	0,410	5,26	12,25
A24	0,440	0,028	6,381	0,580	10	0,440	5,27	11,65
A25	0,375	0,024	6,340	0,345	10	0,440	3,67	10,01

* - MRC - materiais ricos em celulose.

^{1*} - ABS - Absorvância.

^{2*} - FD - Factor de diluição.

^{3*} - L_K - Lenhina Klason = quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MRC \times 100, em base seca.

^{4*} - V - Volume de hidrolisado (L).

^{5*} - L_{AS} - Lenhina solúvel = $100 \times (\text{absorvância} \times \text{factor de diluição} \times \text{volume sobre } 110 \times \text{massa de madeira/MRC})$.

^{6*} - Lenhina total = lenhina Klason + lenhina total.

Determinação dos monossacarídeos

Tabela 15 - Resultados da determinação de monossacarídeos na madeira e nos materiais ricos em celulose.

Ensaio	Massa de madeira/MRC* (mg)	C_{celulose} (HPLC) (mg/mL)	$C_{\text{hemicelulose}}$ (HPLC) (mg/mL)	V (mL) ^{1*}	Glucose (%) ^{2*}	Xilose (%) ^{3*}	Monossacarídeos totais (%) ^{4*}
M1	413,1	0,381	0,083	460	42,37	9,19	51,56
A11	382,9	0,530	0,078	405	56,01	8,25	64,26
A23	416,3	0,601	0,091	410	59,22	8,96	68,19
A24	440,4	0,597	0,109	440	59,61	10,86	70,47
A25	375,4	0,534	0,080	440	62,59	9,32	71,91

* - MRC - material rico em celulose.

^{1*} - V - Volume de hidrolisado (mL).

^{2*} - Glucose (%) = $100 \times (C_{\text{celulose}} \text{ (HPLC)} \times \text{volume de hidrolisado a dividir pela massa de madeira/MRC})$.

^{3*} - Hemicelulose (%) = $100 \times (C_{\text{hemicelulose}} \text{ (HPLC)} \times \text{volume de hidrolisado a dividir pela massa de madeira/MRC})$.

^{4*} - Monossacarídeos totais = Celulose + Hemicelulose.

Anexo V – Preço dos líquidos iónicos

Os preços dos líquidos iónicos fornecidos pela IoLiTec (Ionic Liquids Technologies GmbH, Heilbronn, Germany) encontram-se apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Preços dos líquidos iónicos utilizados no trabalho.

Líquido Iónico (LI)	Preço (€)
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio - [EMIM]OAc, 500g, >95%	265,00
Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio - [BMIM]OAc, 500 g, >98%	347,00
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio - [EMIM]Cl, 500g, >95%	167,00
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio - [BMIM]Cl, 500g, 99%	189,00
Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio - [AMIM]Cl, 100g, >98%	95,00