

Tânia Sofia Neves Marques

Dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica com misturas de baixa temperatura de transição vítrea ou eutéctica

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

Fevereiro de 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Tânia Sofia Neves Marques

Dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica com misturas de baixa temperatura de transição vítrea ou eutética

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 de Graça Videira Sousa Carvalho
Professor Doutor Jorge Manuel dos Santos Rocha

Instituições:

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra
CIEPQPF-Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da
Floresta

Financiamento:

Enquadrado no Projecto “Energy and Mobility for Sustainable Regions”- EMSURE
(Centro-07-0224-FEDER-002004)

Coimbra, 2015

“A persistência é o menor caminho do êxito”

Charles Chaplin

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas e entidades, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

À Professora Doutora Graça Carvalho, por todo o apoio demonstrado, pelo tempo que generosamente dedicou e pelos conhecimentos transmitidos durante a realização desta dissertação.

Ao Professor Doutor Jorge Rocha e ao Professor Abel Ferreira, por todo o apoio, orientação e ajuda na interpretação de resultados/problemas ao longo desta dissertação.

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

Aos meus pais e a minha irmã Carolina, pelo apoio incondicional, incentivo e força. Obrigado por acreditarem nas minhas capacidades, pela paciência nestes últimos meses e por serem o maior exemplo de força e determinação que conheço.

Aos meus avós, pelo carinho, força e orgulho que demonstram desde sempre.

Ao Rui, o meu mais sentido agradecimento por tudo o que representa na minha vida e em especial, pelo apoio constante, carinho, força e paciência demonstrados diariamente, nestes últimos anos. Obrigado por tudo.

À Carolina e à Margarida por toda a amizade, apoio e compreensão nas minhas inúmeras ausências ao longo do curso.

Ao Paulo e à Teresa por toda a força e carinho demonstrados ao longo destes anos.

À Tânia Sintra, pela amizade e apoio desde o primeiro minuto em Coimbra. Obrigado por todos os momentos que passamos juntas.

Às minhas meninas, Cátia Gaspar, Carolina Pinheiro, Inês Leal e Dina Domingues por todos os momentos partilhados ao longo destes anos de Coimbra, pela amizade e companheirismo.

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

O desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em recursos renováveis (em particular, a biomassa lenhocelulósica) têm o potencial de conduzir a transformações económicas, sociais e ambientais com impacto favorável na sociedade.

O pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica com líquidos de baixa temperatura eutética/baixa temperatura de transição vítrea (líquidos de BTE/BTTV) surgiu recentemente como um pré-tratamento para a remoção selectiva da lenhina, numa forma próxima da lenhina original, permitindo a sua valorização. Os líquidos de BTE/BTTV são mais baratos e, na generalidade, são renováveis e menos poluentes que os solventes mais utilizados na valorização da biomassa.

O estudo efectuado neste trabalho começou com a dissolução de madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) em diferentes líquidos de BTE/BTTV, nomeadamente, (i) os líquidos [GC 20:1], [GC 100:1] (líquidos compostos por glicerol e cloreto de colina, razão molar 20:1 e 100:1, respectivamente), (ii) os líquidos [GCP 20:1] e [GCP 100:1] (líquidos compostos por glicerol e carbonato de potássio, razão molar 20:1 e 100:1, respectivamente) e (iii) os líquidos [LCCETMA 5:1], [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1] (líquidos compostos por ácido láctico ($\geq 98, 80$ e 95% , respectivamente) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio, razão molar 5:1). A madeira de eucalipto utilizada neste trabalho continha um teor total de lenhina de $25,3\%$. Os líquidos [GCP 20:1] e [GCP 100:1] foram os que apresentaram maiores rendimentos de dissolução ($14,7$ e $18,5\%$, respectivamente); contudo, não mostraram ser selectivos para a lenhina, tendo dissolvido apenas $0,8\%$ e $1,4\%$ de lenhina. Por outro lado, os líquidos [LCCETMA 5:1], [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1], apesar de terem apresentado rendimentos de dissolução mais baixos ($11,5$, $8,9$ e $9,5\%$, respectivamente), mostraram ser mais selectivos para a lenhina, dissolvendo $7,8$, $4,3$ e $5,6\%$, respectivamente). Por fim, os líquidos [GC 20:1] e [GC 100:1] apresentaram rendimentos de dissolução baixos ($7,9$ e $8,3\%$, respectivamente) e não foram selectivos para a lenhina. Dos líquidos estudados, conclui-se que o [LCCETMA (2) 5:1] é o mais selectivo para a lenhina e de baixo custo e o líquido [GCP 100:1] é o que permite obter maior rendimento de dissolução de madeira.

Realizou-se posteriormente a dissolução de três espécies de madeira diferentes, Mimosa (*Acacia dealbata*), Giesta (*Cytisus sp.*) e Silva (*Rubus sp.*), nos líquidos seleccionados, [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1]. Estas madeiras continham,

respectivamente, 26,5 , 22,5 e 29,6% de lenhina. Ao contrário do que sucedeu com as outras espécies, a dissolução da madeira de Mimosa nestes líquidos mostrou ser muito selectiva para a lenhina. De facto, o líquido [GCP 100:1] permitiu dissolver 8,4% desta madeira, correspondendo 7,7% a lenhina dissolvida; por sua vez, a dissolução com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] apresentou um rendimento de 9,9%, sendo 8,8% lenhina dissolvida.

Por último foram efectuadas dissoluções da madeira de Mimosa com os mesmos líquidos [GCP] e [LCCETMA(2)] mas com diferentes razões molares com o objectivo de perceber a influência da razão molar na selectividade para a lenhina. Nos líquidos [GCP], o aumento da proporção de glicerol de (20:1) para (200:1), (líquidos [GCP 20:1] e [GCP 200:1]) permitiu aumentar em cerca de 11% o teor de lenhina dissolvida. Por sua vez, na dissolução da Mimosa com o líquido [LCCETMA (2)], ao aumentar a proporção de ácido láctico de (5:1) para (10:1) (líquido [LCCETMA (2) 5:1] e [LCCETMA (2) 10:1]), a quantidade de lenhina dissolvida aumentou 5,6%.

Na tentativa de precipitar a lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV obtiveram-se rendimentos de precipitação relativamente baixos. Por exemplo, ao utilizar a água como anti-solvente, o rendimento de precipitação máximo foi de 45%. É então necessário prosseguir estudos nesta área para melhorar este desempenho.

Palavras-chave: Líquidos de BTE/BTTV, Pré-tratamento, biomassa lenhocelulósica, biorefinaria, recursos renováveis, sustentabilidade.

Abstract

The development of new technologies using renewable resources (such as lignocellulosic biomass) might be helpful to induce important economic, social and environmental changes within the society.

The pre-treatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents/low transition temperature mixtures (DES/LTTMs), has recently appeared in the market as a solution to primarily remove the lignin, as similarly as possible to the original, so that it might be re-used. Note, that the deep eutectic solvents/low transition temperature mixtures are economical, renewable and environmentally friendly solvents.

The present study was initiated by the dissolution of Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) into several different DES/LTTMs, namely: (i) [GC 20: 1], [GC 100: 1] (liquids comprising choline chloride and glycerol, with a molar ratio of 20: 1 and 100: 1, respectively); (ii) the [GCP 20: 1] and [GCP 100: 1] (liquids including glycerol and potassium carbonate, with a molar ratio of 20: 1 and 100: 1, respectively) and (iii) [LCCETMA 5: 1], [LCCETMA(1) 5: 1] and [LCCETMA(2) 5: 1] (composed by lactic acid ($\geq 98\%$, 80% and 95%, respectively) and (2 chloroethyl) trimethylammonium chloride with a molar ratio of 5: 1. Both the [GCP 20: 1] and [GCP 100: 1] liquids presented the higher dissolution efficiency (of 14,7% and 18,5%, respectively); nonetheless both proved not to be selective for lignin (having dissolved only 0,8% and 1,4% of the total amount of 25,3% of lignin). Subsequently, the results for the [LCCETMA 5: 1], [LCCETMA (1) 5: 1] and [LCCETMA (2) 5: 1] liquids, revealed a lower dissolution efficiency (11,5%, 8,9% and 9,5%, respectively), however they proved to more selective for lignin (having dissolved 7,8%, 4,3% and 5,6% of the total content, which was 25,3%). Finally, the results for the [GC 20: 1] and [GC 100: 1] liquids, presented low efficiency for the lignin dissolution (of about 7,9% and 8,3%, respectively) and proved also not to be selective for lignin. Therefore, the study concludes that the [LCCETMA (2) 5: 1] liquid is not only the more selective for lignin, but is also the less expensive one. On the other hand, the [GCP 100:1] liquid allows to obtaining higher yields of the wood dissolution.

Afterwards, the dissolution procedure was applied on three different types of wood (Mimosa – *Acacia dealbata*; Broom – *Cytisus sp*; and Silva – *Rubus sp*), using the [GCP 100: 1] and [LCCETMA (2) 5: 1] liquids. The Mimosa wood dissolution using the [GCP 100: 1] and [LCCETMA (2) 5: 1] liquids proved to be highly selective for the lignin. The dissolution with the [GCP 100: 1] liquid displayed a 8,4% dissolution yield and dissolved 7,7% of the lignin (of a total amount of: 26,5%); as for the dissolution with the [LCCETMA(2) 5: 1] liquid, the dissolution yield was of 9,9% and it dissolved about 8,8% of the lignin (of a total of: 26,5%). In contrast, the dissolution of the Broom and Silva wood using the [GCP 100: 1] and [LCCETMA (2) 5: 1] liquids, proved not to be selective for lignin.

Finally, the Mimosa wood was also dissolved with [GCP] liquid (which comprises glycerol and potassium carbonate) and [LCCETMA (2)] liquid (composed by lactic acid (95%) and (2-chloroethyl) trimethylammonium chloride, using different molar ratios, in order to understand the effect that these (the molar ratios) have on the lignin selection. By increasing the glycerol proportion in the [GCP] liquid – from (20: 1) to (200: 1), for the [GCP 20: 1] and [GCP 200: 1] liquids – the amount of dissolved lignin increased 5,6 %.

During the precipitation phase, the results of the dissolved lignin using the DES / LTTMs presented relatively lower precipitation yields. For instance, when using water as an anti-solvent, the maximum precipitation yields were 44,9%. Thus, it is required to undertake further studies about the lignin precipitation.

Keywords: DES / LTTMs, pre-treatment, lignocellulosic biomass, biorefinery, renewable resources, sustainability.

Índice

| | |
|--|-----|
| Índice de Figuras | xii |
| Índice de Tabelas..... | xiv |
| Nomenclatura | xvi |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Âmbito e Motivação | 1 |
| 1.2. Objectivos..... | 4 |
| 1.3. Organização da Dissertação..... | 4 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1. Biomassa lenhocelulósica: Composição química e estrutura | 5 |
| 2.1.1. Celulose..... | 6 |
| 2.1.2. As Hemiceluloses | 7 |
| 2.1.3. A Lenhina | 9 |
| 2.1.4. Ultra-Estrutura..... | 11 |
| 2.2. Processos de Pré-Tratamento..... | 12 |
| 2.2.1. Pré-Tratamentos Físicos | 14 |
| 2.2.2. Pré-Tratamentos Físico-Químicos..... | 15 |
| 2.2.3. Pré-Tratamentos Químicos..... | 17 |
| 2.2.4. Pré-Tratamento Biológico | 21 |
| 2.3. Pré-Tratamento com líquidos de Baixa Temperatura Eutética ou Baixa Temperatura de Transição Vítrea | 23 |
| 2.3.1. Selecção dos líquidos de BTE/BTTV | 25 |
| 2.3.2. Dissolução da biomassa lenhocelulósica em líquidos de BTE/BTTV | 28 |
| 2.3.3. Precipitação da lenhina e recuperação do líquido de BTE/ BTTV | 31 |
| 3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 33 |
| 3.1. Materiais | 33 |
| 3.1.1. Madeira de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva | 33 |
| 3.1.2. Reagentes | 34 |
| 3.2. Procedimento Experimental | 35 |
| 3.2.1. Preparação de Líquidos de BTE/BTTV | 36 |
| 3.2.2. Dissolução de lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV | 37 |
| 3.2.3. Dissolução selectiva da madeira com líquidos de BTE/ BTTV..... | 37 |
| 3.2.4. Determinação da lenhina e dos monossacarídeos no material não dissolvido 38 | |
| 3.2.5. Determinação da lenhina no material dissolvido no líquido de BTE/ BTTV | 39 |
| 3.2.6. Precipitação do material rico em lenhina | 40 |
| 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS | 43 |
| 4.1. Dissolução da madeira de Eucalipto em diferentes líquidos de BTE/BTTV | 44 |
| 4.1.1. Rendimentos de dissolução da madeira de Eucalipto | 45 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.1.2. | Identificação e quantificação dos componentes dissolvidos | 46 |
| 4.2. | Dissolução de diferentes espécies de madeira em líquidos de BTE/BTTV | 53 |
| 4.2.1. | Dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [GCP 100:1] .. | 53 |
| 4.2.2. | Dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] .. | 55 |
| 4.3. | Dissolução da Mimosa nos líquidos de BTE/BTTV | 57 |
| 4.3.1. | Dissolução da Mimosa no líquido [GCP] com diferentes razões molares | 57 |
| 4.3.2. | Dissolução da Mimosa no líquido [LCCETMA (2)] com diferentes razões molares .. | 59 |
| 4.4. | Rendimentos de precipitação da lenhina | 60 |
| 5. | CONCLUSÕES | 63 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 66 |
| | ANEXOS | 70 |
| | Anexo I – Intervalo de temperaturas a que se devem preparar os líquidos de BTE/BTTV | 70 |
| | Anexo II – Determinação da lenhina e monossacarídeos..... | 73 |
| | Anexo III – Dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV..... | 76 |
| | Anexo IV – Resultados completos da determinação da lenhina e monossacarídeos. | 80 |
| | Anexo V – Preços dos reagentes. | 83 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Esquema da produção de etanol a partir da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Santos et al. 2012). | 3 |
| Figura 2.1. Estrutura da celulose (adaptado de Pinkert,2011). | 6 |
| Figura 2.2. Ligações de hidrogénio, intermoleculares e intramoleculares na estrutura da celulose (adaptado de Kim, 2013). | 7 |
| Figura 2.3. Estrutura principal da glucuronoxilana da madeira de folhosas. Xylp-xilopirranose, Me-GlcpA-ácido 4-O-metil- α -D-glucopirranose-urónico, Ac-grupo acetilo) (Ek et al.,2009). | 8 |
| Figura 2.4. Representação estrutural da glactoglucomanana da madeira de resinosas. Manp-manopirranose, Glcp-glucopirranose, Galp- ácido galacturónico, Ac- grupo acetilo. (Ek et al.,2009). | 8 |
| Figura 2.5. Estrutura química das unidades precursoras primárias da lenhina: a) álcool p-cumarílico, b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico (adaptado de Pikert,2011). | 9 |
| Figura 2.6. Modelo da estrutura da lenhina de uma folhosa (<i>Fagus Sylvatica</i>), (Fengel e Wegener,1984). | 10 |
| Figura 2.7. Estrutura microscópica e submicroscópica da fibra de Celulose (Kocurek e Stevens, 1983). | 11 |
| Figura 2.8. Interligação entre lenhina, celulose e hemiceluloses na parede secundária: ML-lamela média, P-parede primária, S1/S2/S3-camadas da parede secundária (Kocurek e Stevens, 1983; Kerr e Goring, 1975) | 12 |
| Figura 2.9. Representação esquemática do efeito do pré-tratamento na biomassa lenhocelulósica (adaptado de Mosier et al.,2005). | 13 |
| Figura 2.10. Interações entre o dador ligação-H e o cloreto de colina (adaptado de Francisco et al., 2013). | 24 |
| Figura 3.1. Esquema do procedimento experimental (Líquido de BTE- líquido de baixa temperatura eutéctica; Líquido de BTTV-líquido de baixa temperatura de transição vítrea. | 35 |
| Figura 3.2. Equipamento necessário para a preparação do líquido de BTE/BTTV e dissolução da madeira. | 36 |
| Figura 4.1. Imagem da mistura da madeira com líquido [LCCETMA (1) 5:1] a) no início do ensaio; b) após dissolução a 60°C; c) após a dissolução a 80°C. | 49 |
| Figura 4.2. Lenhina dissolvida no líquido [GCP 100:1] com diferentes tipos de madeira. | 54 |
| Figura 4.3. Lenhina dissolvida no líquido [LCCETMA (2) 5:1] com diferentes tipos de madeira. | 56 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.4. Lenhina dissolvida da mimosa nos líquidos [GCP] com diferentes razões molares. | 59 |
| Figura 4.5. Lenhina dissolvida da mimosa no líquido [LCCETMA (2)] com razões molares 5:1 e 10:1..... | 60 |
| Figura 0.1. Diagrama (T,x) do sistema ácido láctico (1) + cloreto de tetrametilamónio (2) à pressão atmosférica. | 71 |
| Figura 0.2. Diagrama (T,x) do sistema ácido málico (1) + prolina(2) à pressão atmosférica. | 72 |
| Figura 0.3. Diagrama (T,x) do sistema glicerol (1)+carbonato de potássio(2) à pressão atmosférica. | 72 |
| Figura 0.4. Exemplo de inclinação do Erlenmeyer para sedimentação da lenhina. | 74 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1. Composição mássica de diferentes tipos de biomassa lenhocelulósica, (adaptado de Huang e Ragauskas, 2013). | 5 |
| Tabela 2.2. Processos de Pré-Tratamento, tipo de biomassa, vantagens e desvantagens. ... | 22 |
| Tabela 2.3. Exemplos de dadores de ligações de hidrogénio e sua estrutura química (NIST,2014). | 26 |
| Tabela 2.4. Exemplos de aceitadores de ligações de hidrogénio e sua estrutura química (NIST,2014) | 27 |
| Tabela 2.5. Combinação dos aceitadores e dadores de ligações de hidrogénio (Dios,2013;Francisco et al.,2012;Naser et al.,2013). | 28 |
| Tabela 3.1. Composição química das madeiras de eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>), mimosa (<i>Acacia dealbata</i>), giesta (<i>Cytisus sp.</i>) e silva (<i>Rubus sp.</i>) (Carvalho, 1999;Duarte et al.,2013). | 33 |
| Tabela 3.2. Condições de preparação dos líquidos de BTE/ BTTV. | 37 |
| Tabela 4.1. Resultados da dissolução da madeira de Eucalipto com diferentes líquidos de BTE/BTTV. | 45 |
| Tabela 4.2. Determinação da lenhina na madeira de Eucalipto, nos resíduos (madeira que não dissolveu) e lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV. As percentagens são referidas ao peso seco da madeira original. | 47 |
| Tabela 4.3. Rendimentos de dissolução e lenhina dissolvida com o líquido [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1]. | 48 |
| Tabela 4.4. Determinação da lenhina dissolvida no líquido BTE/BTTV por aplicação do método da lenhina klason e solúvel ao resíduo sólido e por aplicação directa da lei de Beer-Lambert ao meio líquido. | 49 |
| Tabela 4.5. Polissacarídeos presentes na madeira de Eucalipto e no material não dissolvido (resíduo). | 51 |
| Tabela 4.6. Rendimentos de dissolução obtidos com o líquido [GCP 100:1] para diferentes tipos de madeira. | 53 |
| Tabela 4.7. Rendimentos de dissolução obtidos com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] para diferentes tipos de madeira. | 55 |
| Tabela 4.8. Rendimentos de dissolução da mimosa com o líquido [GCP] com diferentes razões molares. | 58 |
| Tabela 4.9. Rendimentos de dissolução da mimosa com o líquido [LCCETMA (2)] com razões molares 5:1 e 10:1. | 59 |
| Tabela 4.10. Resultados da precipitação da lenhina. | 61 |

| | |
|--|----|
| Tabela 0.1. Propriedades químicas dos dadores e aceitadores de ligação de hidrogénio (NIST,2014). | 70 |
| Tabela 0.2. Especificações para análise dos hidrolisados por HPLC..... | 75 |
| Tabela 0.3. Resultados da dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV. . | 76 |
| Tabela 0.4. Resultados da determinação da absorvidade molar, ϵ , para cada líquido de BTE/BTTV | 79 |
| Tabela 0.5. Determinação da lenhina na madeira de Eucalipto, resíduos e lenhina dissolvida em diferentes líquidos de BTE/BTTV. | 80 |
| Tabela 0.6. Determinação da concentração de lenhina dissolvida pela aplicação directa da equação de Beer-Lambert e massa de lenhina dissolvida. | 80 |
| Tabela 0.7. Determinação de monossacarídeos e por sua vez polissacarídeos na madeira e resíduos..... | 81 |
| Tabela 0.8. Determinação da lenhina nas madeiras de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva e resíduos da dissolução com o líquido [GCP 100:1]. | 81 |
| Tabela 0.9. Determinação da lenhina nas madeiras de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva e resíduos da dissolução com o líquido [LCCETMA (2) 5:1]. | 82 |
| Tabela 0.10. Determinação da lenhina na madeira de Mimosa e resíduos da dissolução com o líquido [GCP] com diferentes razões molares..... | 82 |
| Tabela 0.11. Determinação da lenhina na madeira de mimosa e resíduos da dissolução com líquido [LCCETMA2] com diferentes razões molares. | 83 |
| Tabela 0.12. Preço dos reagentes utilizados para preparar os líquidos de BTE/BTTV. | 83 |

NOMENCLATURA

AFEX – Ammonia fibre explosion

Líquido BTE – Líquido de baixa temperatura eutética

Líquido BTTV – Líquido de baixa temperatura de transição vítrea

m_{mi} - Massa de madeira inicial

m_{nd} – Massa de madeira que não dissolveu

m_{lp} - Massa de lenhina precipitada

m_{ld} - Massa de lenhina dissolvida

MND- Material não dissolvido

Abs/ABS – Absorvância

a – Percurso percorrido pela luz.

ϵ – Absortividade molar

$\epsilon_{BTE/BTTV}$ – Absortividade molar determinada por dissolução de lenhina kraft comercial nos líquidos BTE/BTTV.

FD – Factor de diluição

rpm- Rotações por minuto

% p/p – Percentagem massa/massa

% v/v – Percentagem volume/volume

Líquido [GC 20:1] – Líquido composto por glicerol e cloreto de colina, com razão molar 20:1.

Líquido [GC 100:1] - Líquido composto por glicerol e cloreto de colina, com razão molar 100:1.

Líquido [GCP 20:1] – Líquido composto por glicerol e carbonato de potássio, com razão molar 20:1.

Líquido [GCP 50:1] – Líquido composto por glicerol e carbonato de potássio, com razão molar 50:1.

Líquido [GCP 100:1] – Líquido composto por glicerol e carbonato de potássio, com razão molar 100:1.

Líquido [GCP 200:1] – Líquido composto por glicerol e carbonato de potássio, com razão molar 200:1.

Líquido [MC 1:1] - Líquido composto por ácido málico e cloreto de colina, com razão molar 1:1.

Líquido [LCCETMA 5:1] – Líquido composto por ácido láctico (≥ 98 %) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio, com razão molar 5:1.

Líquido [LCCETMA (1) 5:1] – Líquido composto por ácido láctico (80%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio, com razão molar 5:1.

Líquido [LCCETMA (2) 5:1] – Líquido composto por ácido láctico (95%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio, com razão molar 5:1.

Líquido [LCCETMA (2) 10:1] – Líquido composto por ácido láctico (95%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio, com razão molar 10:1.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e Motivação

Portugal é um país pobre em recursos energéticos de origem fóssil mas a sua economia é bastante dependente deles, de maneira que é de extrema importância para a economia do país investir na diversificação dos recursos energéticos, no aproveitamento dos recursos renováveis e em desenvolver métodos alternativos de criar riqueza de uma forma sustentável.

Os recursos fósseis (petróleo, gás e carvão) são ainda hoje muito utilizados para a produção de energia e de produtos químicos. O uso crescente destes combustíveis aumentou de forma exponencial as concentrações de CO₂ na atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. O consumo dos combustíveis fósseis mais rapidamente do que a velocidade com que são repostos pelos ecossistemas não é sustentável (Philbrook et al., 2013), pelo que é essencial procurar e investigar novas tecnologias para o uso de matérias-primas renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis.

Segundo uma publicação sobre novas energias no Diário Económico de 8 de Maio de 2014, “ se todos os resíduos que são sustentáveis e estão disponíveis fossem convertidos em biocombustíveis, as emissões de CO₂ poderiam diminuir até cerca de 85%.” Para além disso, também se iria reduzir as importações de petróleo e impulsionar a economia rural ao desenvolver a área dos combustíveis avançados feitos com desperdícios e resíduos (Diário Económico, 2014).

Os biocombustíveis são energias renováveis, derivados de produtos agrícolas (cana-de-açúcar, biomassa florestal, plantas oleaginosas) e outras fontes de matéria orgânica, que podem ser produzidos através de várias tecnologias de conversão. Estes são combustíveis potencialmente neutros em dióxido de carbono, ou seja, a sua obtenção e queima não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ para a atmosfera, como resultado do balanço de massa nulo entre a emissão de CO₂ e a absorção deste pelas plantas.

O principal objectivo do uso dos biocombustíveis em detrimento dos combustíveis fósseis é diminuir a dependência de recursos não renováveis e a redução das emissões de gases de efeito de estufa (Santos et al., 2012).

A biomassa lenhocelulósica é o recurso renovável mais abundante no planeta e tem um papel promissor nas energias renováveis e na produção de biocombustíveis. A utilização da biomassa lenhocelulósica 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 compete com a cultura alimentar como acontece na produção de biocombustíveis de 1ª geração, obtidos a partir de produtos de culturas alimentares convencionais (culturas do milho, cana-de-açúcar, óleo de palma, colza, entre outras) e tem um custo associado relativamente baixo (Brandt et al., 2013; Narayanaswamy et al., 2013). A utilização de resíduos florestais tem a vantagem adicional de contribuir para a prevenção dos incêndios florestais, um problema social e ambiental que em Portugal é responsável por uma perda de cerca de 800 milhões de euros por ano (Duarte et al., 2013).

O processo de conversão da biomassa lenhocelulósica em biocombustíveis, nomeadamente o bioetanol, envolve essencialmente três etapas: o pré-tratamento, que consiste na ruptura da estrutura complexa lenhocelulósica para aumento da área superficial e maior acessibilidade e digestibilidade; a hidrólise (ou sacarificação) que é a quebra das ligações glicosídicas nas fracções da hemicelulose e da celulose (polissacarídeos), reduzindo-as aos seus açúcares simples (monossacarídeos) e por último, a fermentação, que consiste na conversão destes em bioetanol utilizando leveduras ou outros microorganismos (Quilho, 2011; Santos et al., 2012). A Figura 1.1 esquematiza a forma de obtenção de etanol a partir da biomassa lenhocelulósica.

A grande dificuldade da conversão da biomassa lenhocelulósica num biocombustível deve-se à estrutura complexa da biomassa que é constituída por celulose envolvida numa matriz de hemiceluloses e lenhina. É esta matriz que actua como uma barreira natural ao ataque de microorganismos e/ou enzimas tornando os materiais estruturalmente rígidos e pouco reactivos. Deste modo, o maior obstáculo à utilização da biomassa lenhocelulósica prende-se com a necessidade de um passo adicional de ruptura da estrutura complexa lenhocelulósica altamente recalcitrante (Santos et al., 2012). É então essencial encontrar um método de pré-tratamento adequado, eficiente e economicamente viável. A etapa de pré-tratamento é uma das etapas mais relevantes em termos de custo directo, para além de afectar a eficácia e custos de todos os processos posteriores.

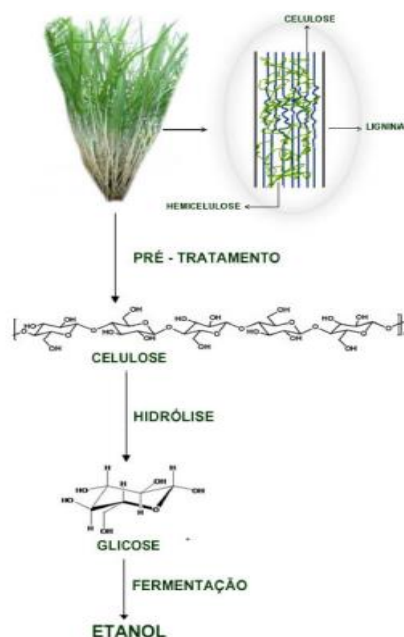


Figura 1.1. Esquema da produção de etanol a partir da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Santos et al. 2012).

Considera-se actualmente que para se ter uma valorização da biomassa lenhocelulósica, é necessário um fraccionamento selectivo, para que ocorra uma separação mais eficiente dos componentes poliméricos, não permitindo a sua degradação e consequente perda de potencial de valorização (Viegas, 2013). Em estudos recentes (Dios, 2013; Francisco et al., 2012, Francisco et al., 2013) o pré-tratamento com líquidos de baixa temperatura eutética/baixa temperatura de transição vítrea (líquidos de BTE/BTTV) apresenta ser promissor para o fraccionamento selectivo da biomassa lenhocelulósica. Os líquidos BTE/BTTV testados mostram elevada solubilidade para a lenhina e muito pouca ou insignificante solubilidade para a celulose e hemiceluloses. Assim, o desenvolvimento de estudos nesta área é fundamental para que no futuro possam ser implementados pré-tratamentos selectivos, eficientes e economicamente viáveis.

1.2. Objectivos

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como principal objectivo o estudo de um pré-tratamento que fosse selectivo na dissolução da biomassa lenhocelulósica. Para que tal fosse possível recorreu-se a líquidos de baixa temperatura eutéctica/líquidos de baixa temperatura de transição vítrea.

As madeiras de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*), Mimosa (*Acacia dealbata*), Giesta (*Cytisus sp.*) e Silva (*Rubus sp.*) foram a matéria-prima escolhida para o trabalho de investigação realizado. Assim, foi possível comparar os rendimentos de dissolução para diferentes tipos de biomassa lenhocelulósica.

1.3. Organização da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo é apresentado o âmbito, a motivação deste trabalho e ainda os seus principais objectivos. No segundo capítulo encontra-se a revisão bibliográfica onde são abordadas as principais características da biomassa lenhocelulósica, os principais processos de pré-tratamento e o pré-tratamento com líquidos de baixa temperatura eutécticos/líquidos de baixa temperatura de transição vítrea. No terceiro capítulo são apresentados os materiais utilizados e o procedimento experimental seguido. O quarto capítulo é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos. O quinto e último capítulo é dedicado às principais conclusões desta dissertação e sugestões para trabalhos futuros

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa lenhocelulósica: Composição química e estrutura

A biomassa lenhocelulósica representa uma fonte importante de matéria orgânica renovável. Com o objectivo de desenvolver tecnologias de pré-tratamento eficazes para destruir a sua estrutura interna, complexa e recalcitrante, é essencial conhecer não só o modo como os diversos componentes estão interligados mas também a sua composição química.

Os principais componentes da biomassa lenhocelulósica são a celulose, as hemiceluloses e a lenhina. A percentagem mássica de celulose varia tipicamente entre 30-50 % , a de hemiceluloses entre 20-35 % e a de lenhina entre 12-33 % (Huang e Ragauskas, 2013, Kim, 2013). Para além destes compostos de elevado peso molecular, também estão presentes compostos de baixo peso molecular em pequenas quantidades, de natureza inorgânica (cinzas) ou orgânica (extractáveis) e proteínas (Sjöström, 1993). A composição química depende muito do tipo de biomassa lenhocelulósica: na Tabela 2.1 podem observar-se diferenças significativas no teor de celulose, hemicelulose e lenhina. Para além do tipo de biomassa, também existem variações devido à idade da planta, às condições de crescimento, entre outros factores.

Tabela 2.1. Composição mássica de diferentes tipos de biomassa lenhocelulósica, (adaptado de Huang e Ragauskas, 2013).

| Tipo de Biomassa | | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lenhina (%) |
|------------------|----------------|--------------|------------------|-------------|
| Folhosas | Eucalipto | 49,5 | 13,1 | 27,7 |
| | Choupo | 44,7 | 18,5 | 26,4 |
| Resinosas | Pinho | 43,3 | 20,5 | 28,3 |
| | Abeto | 45 | 22,9 | 27,9 |
| Gramíneas | Palha de milho | 36,8 | 30,6 | 23,1 |
| | Palha de trigo | 44,1 | 23,8 | 20,5 |

2.1.1. Celulose

A celulose é o principal componente da biomassa lenhocelulósica e é o composto orgânico mais abundante na natureza. A sua fórmula geral é $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n é o grau de polimerização médio. O valor de n pode atingir 10000 unidades na madeira, variando com a espécie e com a localização na parede celular (Sjöström, 1993).

A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de anidro-D-glucopirranose, apresentando ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$. Este tipo de ligação faz com que a unidade estrutural que se repete ao longo da cadeia seja na realidade, a celobiose (duas unidades β -D-glucopirranose), como se pode observar na Figura 2.1 (Kim, 2013). Os dois grupos terminais presentes na cadeia polimérica da celulose diferem na sua reactividade química. O grupo terminal redutor tem um grupo aldeído que contém uma estrutura hemiacetal cíclico na posição do carbono C-1, e o grupo não redutor tem um grupo hidroxilo alcoólico na posição do carbono C-4 (Sjöström, 1993).

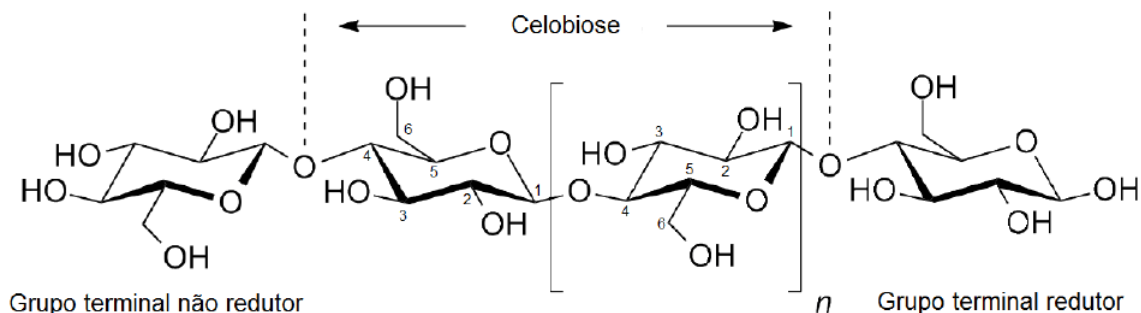


Figura 2.1. Estrutura da celulose (adaptado de Pinkert, 2011).

Na superfície das cadeias de celulose, por cada unidade de β -D-glucopirranose existem três grupos hidroxilo (grupos OH), que funcionam como locais de ligação, através de pontes de hidrogénio, entre moléculas de β -D-glucopirranose dentro de cada cadeia de celulose (ligações intramoleculares) e entre cadeias de celulose (ligações intermoleculares), resultando uma associação lateral forte entre moléculas de celulose. Na Figura 2.2, encontra-se uma representação esquemática destas ligações. Para além das ligações de hidrogénio no mesmo plano, intramoleculares e intermoleculares representadas na figura anterior, também existem forças de van der Waals entre diferentes planos.

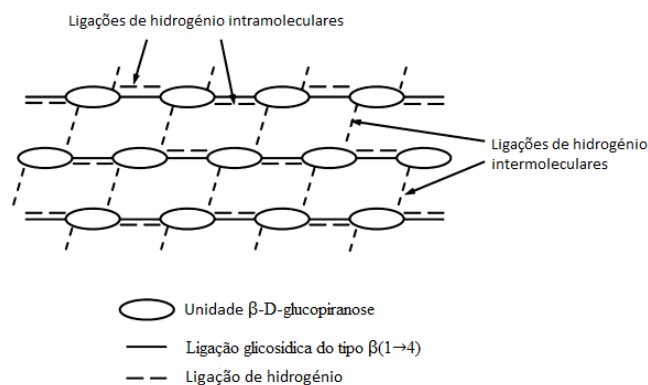


Figura 2.2. Ligações de hidrogênio, intermoleculares e intramoleculares na estrutura da celulose (adaptado de Kim, 2013).

2.1.2. As Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos, constituídas por vários monossacarídeos (contrariamente ao que acontece com a celulose que é constituída apenas por um) ligados entre si, maioritariamente, por ligações glicosídicas do tipo β(1→4). Estes polissacarídeos apresentam uma estrutura amorfa e cadeias mais curtas, geralmente ramificadas. Para além disso, têm um grau de polimerização relativamente baixo, e, tal como a celulose, funcionam como suporte nas paredes celulares (Kim, 2013; Sjöström, 1993).

As hemiceluloses estão divididas em dois grandes grupos: as pentosanas e as hexosanas. As pentosanas são polímeros de pentoses como, D-xilose ou L-arabinose e as hexosanas são polímeros de hexoses como, D-glucose, D-manose ou D-galactose. As pentosanas são mais abundantes nas folhosas (como o Eucalipto) enquanto as hexosanas são mais abundantes nas resinosas (como o Pinheiro). Para além de pentoses e hexoses, as hemiceluloses também têm na sua constituição grupos ácidos, como o ácido 4-O-metil-D-glucurónico e ácido D-galacturónico e pequenas quantidades de deoxi-hexoses (L-ramnose e L-fucose) (Sjöström, 1993).

O teor, a proporção, o grau de polimerização e a razão molar entre as unidades de açúcar das hemiceluloses variam com a espécie e, mesmo dentro da própria espécie, variam de árvore para árvore, com o tipo de células e com a localização na parede celular (Carvalho, 1999). Na madeira de folhosas, a hemicelulose presente em maior número é a glucuronoxilana (Figura 2.3). A sua percentagem mássica varia entre 15 e 30% na madeira e apresenta um grau de polimerização de 200. A cadeia principal é ramificada e constituída

por unidades de β -D-xilopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Algumas das unidades de xilose estão acetiladas nos carbonos C-2 ou C-3 e existe ramificação com o ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico por ligações $\alpha(1\rightarrow2)$ (Sjöström, 1993). As folhosas também possuem glucomananas (hexosanas que por hidrolise libertam simultaneamente glucose e manose) mas em muito menor quantidade, cerca de 2 a 5% da massa total (Sjöström, 1993).

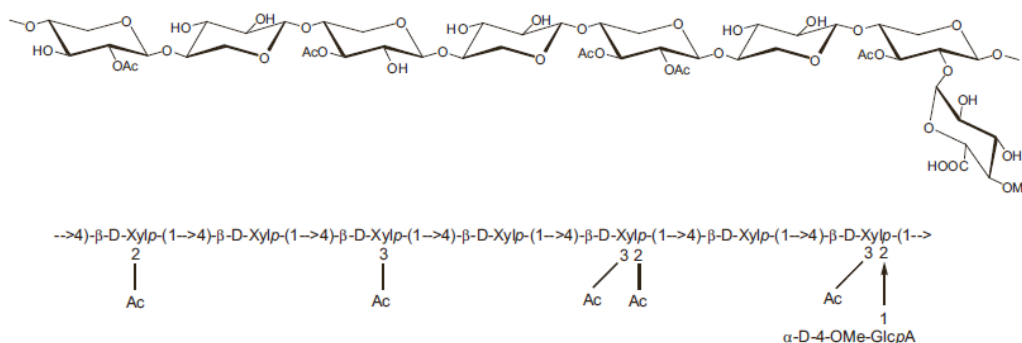


Figura 2.3. Estrutura principal da glucuronoxilana da madeira de folhosas. Xylp-xilopiranosose, Me-GlcpA-ácido 4-O-metil- α -D-glucopiranosose-urónico, Ac-grupo acetilo) (Ek et al.,2009).

Na madeira de resinosas a principal hemicelulose é a galactoglucomanana (Figura 2.4). A sua percentagem mássica é de cerca de 20% e apresenta um grau de polimerização de 100, sendo a sua cadeia principal constituída por β -D-glucopiranosose e unidades de β -D-manopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Nas resinosas para além das galactoglucomananas também existem arabinoglucouranoxilanas, que representam cerca de 7 a 10 % da massa total (Sjöström, 1993).

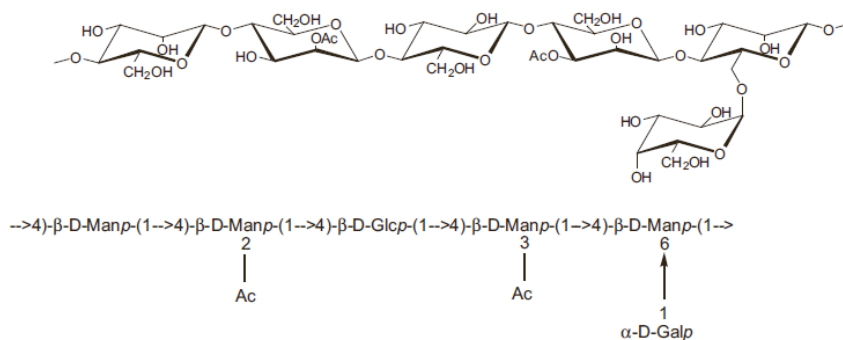


Figura 2.4. Representação estrutural da galactoglucomanana da madeira de resinosas. Manp-manopiranosose, Glcp-glucopiranosose, Galp- ácido galacturónico, Ac- grupo acetilo. (Ek et al.,2009).

2.1.3. A Lenhina

A lenhina é uma macromolécula tridimensional, amorfa e altamente ramificada que pode ser encontrada na lamela média e na parede celular. Esta tem a função de actuar como agente de ligação entre as células na madeira, conferindo-lhe firmeza e rigidez. É devido a estas características que a lenhina é considerado o componente que confere a principal resistência mecânica e química à desconstrução da biomassa lenhocelulósica.

A lenhina é um polímero fenólico e forma-se a partir da oxidação (por perda de um electrão) e subsequentes reacções de polimerização de três precursores primários: os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 2.5). Estes dão origem a subunidades p-hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) e siringilo (S), respectivamente (Sjöström, 1993).

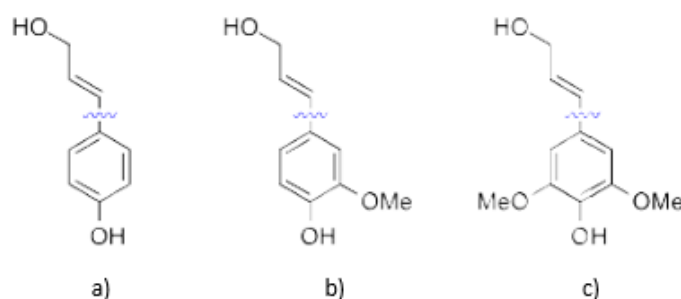


Figura 2.5. Estrutura química das unidades precursoras primárias da lenhina: a) álcool p-cumarílico, b) álcool coniferílico e c) álcool sinapílico (adaptado de Pikert,2011).

As unidades precursoras da lenhina estão ligadas covalentemente entre si de uma maneira complexa e aparecem em diferentes proporções consoante a espécie, o tipo, a idade das células e a localização na parede celular. A lenhina predominante na madeira de resinosas é do tipo guaiacilo (G). A madeira de folhosas possui menor quantidade de lenhina quando comparada com a madeira de resinosas e tem diferentes tipos de lenhina. Nesta madeira a lenhina predominante é do tipo guaiacilo (G) e siringilo (S). As gramíneas possuem menor quantidade de lenhina, tendo na sua composição unidades de p-hidroxifenilo (H) (Brandt et al., 2013; Kim,2013; Sjöström, 1993).

As ligações existentes entre as unidades precursoras da lenhina são muito heterogéneas, podendo ser do tipo alquilo-alquilo ou alquilo-arilo, quer na posição α , quer na β , dando origem a ligações éter, tais como β -O-4 e α -O-4. Para além destas, existem também ligações carbono-carbono, nomeadamente β - β , β -5, β -1 ou ainda do tipo arilo-arilo como as ligações 4-O-5 e 5-5. No entanto, a ligação mais frequente é a ligação β -O-4, com 50 e 60 % das ligações na lenhina da madeira de resinosas e folhosas, respectivamente (Sjöström, 1993).

O tipo de ligação predominante influencia de forma decisiva a reactividade química da lenhina. Por exemplo, a lenhina do tipo guaiacilo (G) tem a posição C-5 do anel aromático livre e disponível para a formação de ligações cruzadas carbono-carbono, o que torna a estrutura mais condensada e, conseqüentemente, dificulta a sua remoção. Estas ligações não conseguem ser hidrolisadas por ácidos ou bases, o que faz com os processos de deslenhificação na madeira de resinosas sejam mais difíceis comparando com a madeira de folhosas e gramíneas (Brandt et al., 2013; Carvalho, 1999).

É devido aos vários tipos de ligações possíveis entre as diferentes unidades precursoras que a lenhina apresenta uma estrutura tridimensional e amorfa que não se consegue descrever por uma fórmula estereoquímica simples. A Figura 2.6 apresenta um modelo da estrutura da lenhina de uma folhosa (*Fagus Sylvatica*). Na figura podem-se observar os grupos funcionais mais abundantes na lenhina de folhosas: grupos metoxilo e grupos hidroxilo fenólicos e alifáticos.

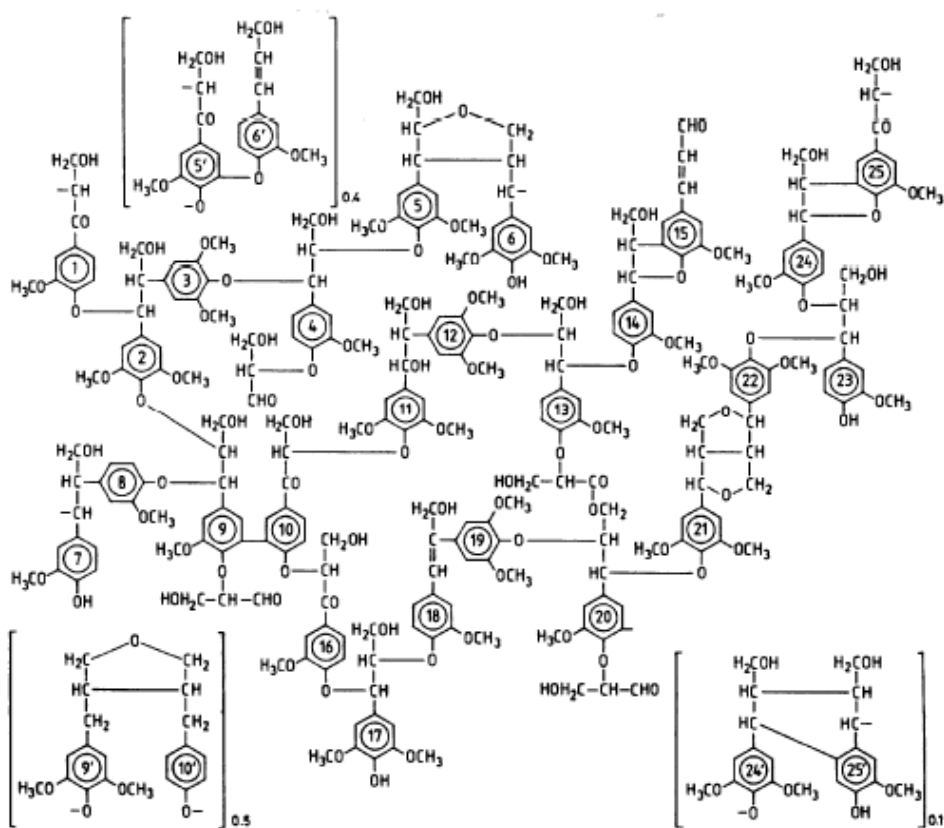


Figura 2.6. Modelo da estrutura da lenhina de uma folhosa (*Fagus Sylvatica*), (Fengel e Wegener, 1984).

2.1.4. Ultra-Estrutura

A biomassa lenhocelulósica resulta da associação de componentes químicos que se combinam num sistema ordenado e coeso para formar as paredes das células. A organização interna da parede das células é frequentemente denominada por “ultra-estrutura”. É então importante perceber a distribuição e a função dos componentes que constituem a biomassa lenhocelulósica por forma a compreender como actuam os diferentes tipos de pré-tratamento.

As cadeias de celulose agrupam-se em feixes e unem-se por ligações de hidrogénio formando as microfibrilas onde zonas cristalinas alternam com zonas amorfas. As microfibrilas, por sua vez, associam-se em macrofibrilas, que se agregam em fibrilas cujos conjuntos formam as paredes das células - Figura 2.7. O interior da célula é oco, tendo a designação de lúmen (Sjöström, 1993).

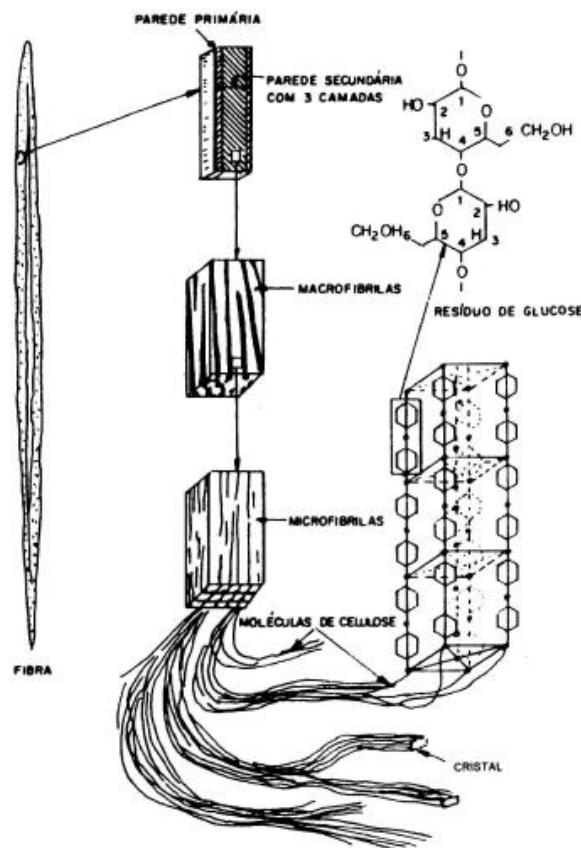


Figura 2.7. Estrutura microscópica e submicroscópica da fibra de Celulose (Kocurek e Stevens, 1983).

A parede celular vegetal é subdividida em parede primária e parede secundária. A parede primária, mais fina é uma camada composta por celulose, hemicelulose, pectina e proteína. A parede secundária, do lado interno da parede primária, é constituída por três subcamadas: a externa (S_1), a intermédia (S_2) e a interna (S_3). As células encontram-se ligadas pela lamela média que preenche os espaços intercelulares sendo maioritariamente composta por lenhina (Sjöström, 1993). A Figura 2.8, representa esquematicamente as diferentes camadas que constituem a parede da célula vegetal e a interligação da celulose, hemicelulose e lenhina na parede secundária da célula.

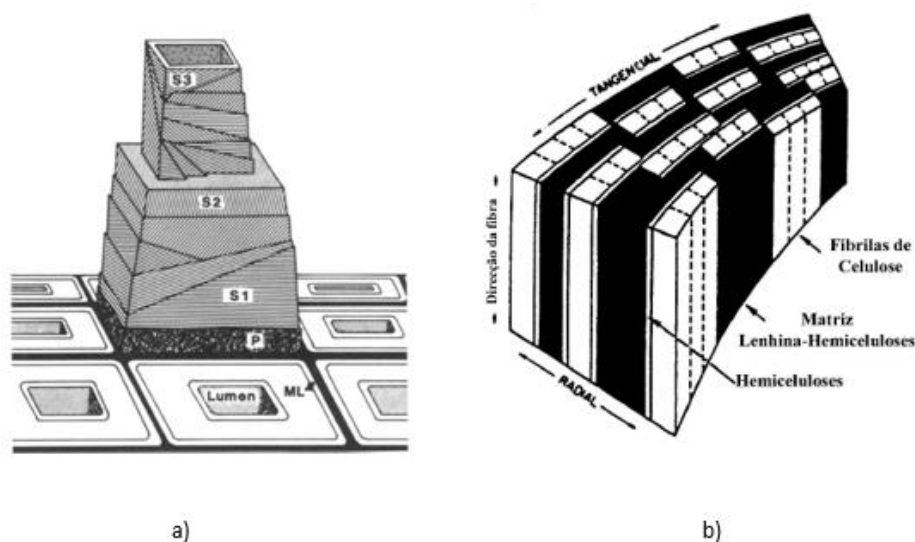


Figura 2.8. Interligação entre lenhina, celulose e hemiceluloses na parede secundária: ML- lamela média, P- parede primária, S1/S2/S3-camadas da parede secundária (Kocurek e Stevens, 1983; Kerr e Goring, 1975)

2.2. Processos de Pré-Tratamento

A etapa de pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica é uma das etapas mais importantes em termos de custo, além de influenciar também significativamente o custo e a eficiência das etapas subsequentes. O objectivo principal de qualquer pré-tratamento é alterar ou remover impedimentos estruturais ou químicas à subsequente conversão da matéria-prima no (s) produtos(s) pretendido(s) - Figura 2.9 (Balat et al., 2008). A separação eficiente permite ainda reduzir a quantidade de enzimas no processo de hidrólise da celulose e hemicelulose, o que por sua vez, reduz os custos de produção. Para valorizar de forma

eficiente a biomassa lenhocelulósica é necessário um fracionamento selectivo, isto é, a separação dos seus componentes, não permitindo a sua degradação e conseqüente perda de potencial de valorização (Viegas, 2013).

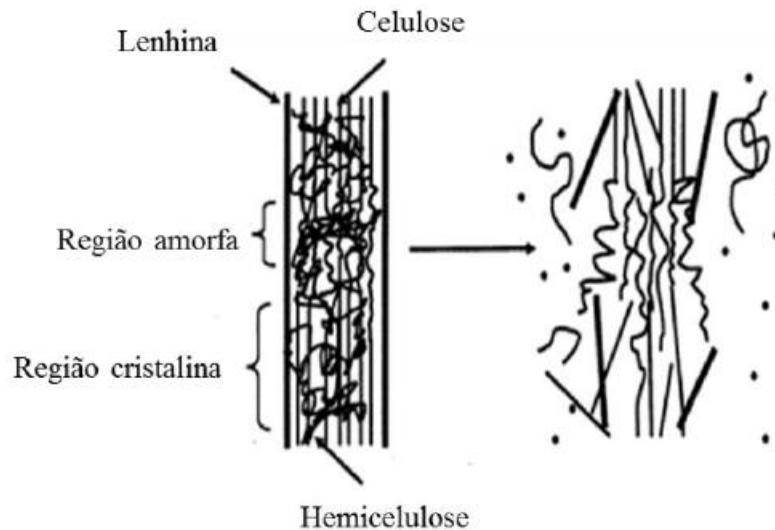


Figura 2.9. Representação esquemática do efeito do pré-tratamento na biomassa lenhocelulósica (adaptado de Mosier et al., 2005).

Um pré-tratamento eficiente deve obedecer aos seguintes requisitos (Galbe e Zacchi., 2010; Kumar et al., 2009):

- Facilitar a produção de açúcares simples a partir dos polímeros;
- Evitar a degradação ou perda de hidratos de carbono;
- Evitar a formação de subprodutos que sejam inibidores dos passos subsequentes de hidrólise e fermentação;
- Apresentar uma boa relação custo-benefício;
- Diminuir o uso de energia, de produtos químicos e de equipamentos;
- Permitir uma fácil recuperação da lenhina e dos outros constituintes para conversão em produtos de valor acrescentado;
- Ser possível o seu “scale-up” industrial.

Vários métodos de pré-tratamento têm sido propostos e desenvolvidos nos últimos anos dependendo do objectivo final. Estes métodos podem ser classificados em físicos, químicos, físico-químicos, biológicos ou uma combinação destes. Dentro das várias categorias de métodos, os pré-tratamentos químicos e físico-químicos têm sido os mais explorados, uma vez que removem a lenhina sem degradar a cadeia celulósica. No entanto, nestes processos ocorre uma degradação parcial das hemiceluloses dado que estas estão quimicamente ligadas à lenhina. Contudo, alguns investigadores defendem novas ideias para

o aproveitamento da biomassa lenhocelulósica com base no conceito de biorefinaria: remover a lenhina em primeiro lugar, numa forma mais próxima possível da lenhina original (protolenhina) dado que é a mais reactiva, tirando maior partido do seu valor químico.

2.2.1. Pré-Tratamentos Físicos

Os pré-tratamentos físicos definem-se como sendo aqueles que não incluem a adição de compostos químicos ou biológicos. Dentro destes incluem-se a fragmentação mecânica, a extrusão e a irradiação.

A fragmentação mecânica tem como objectivo a redução do tamanho das partículas e da cristalinidade da biomassa lenhocelulósica com o intuito de eliminar as limitações à transferência de massa e calor durante as reacções de hidrólise, de aumentar a área específica e de reduzir o grau de polimerização. 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 redução de tamanho é conseguida utilizando uma combinação de diferentes tensões mecânicas, como o impacto, a compressão, a fricção e o cisalhamento (Barakat et al., 2014). As maiores desvantagens deste processo encontram-se directamente ligadas aos elevados custos energéticos e à sua incapacidade de remover a lenhina que dificulta o eventual processo de hidrólise enzimática (Quilho, 2011).

A extrusão é um processo que envolve aquecimento, mistura, cisalhamento e compressão da biomassa lenhocelulósica em simultâneo. À medida que a biomassa é sujeita a este processo sofre alterações físicas e químicas. Essas alterações levam a melhorias significativas no processo de hidrólise que se segue. Este pré-tratamento contínuo é de fácil adaptação em larga escala e apresenta algumas vantagens quando comparado com os outros pré-tratamentos, das quais se destacam: baixo custo, permite um melhor acompanhamento e controlo de todas as variáveis do processo, não há produtos de degradação dos açúcares, boa adaptação a diferentes modificações do processo e alto rendimento contínuo. A extrusão é considerada um dos pré-tratamentos contínuos mais promissores (Zheng e Rehmam, 2014).

A irradiação da biomassa lenhocelulósica consiste na irradiação com raios gama, feixe de electrões e micro-ondas que quebram as ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Este pré-tratamento aumenta a área superficial das partículas e diminui a cristalinidade da celulose, o que permite melhorar o rendimento da subsequente hidrólise enzimática da biomassa lenhocelulósica. No entanto, este processo tem elevados custos associados, o que torna a sua utilização a nível industrial inviável (Galbe e Zacchi, 2007; Taherzadeh e Karimi, 2008).

2.2.2. Pré-Tratamentos Físico-Químicos

Os quatro tipos de pré-tratamentos físico-químicos mais referidos na literatura são: a auto-hidrólise, a explosão a vapor, a explosão a vapor com adição de um catalisador, na presença de amoníaco (Ammonia fiber explosion-AFEX) ou de CO_2 .

A auto-hidrólise é um tratamento que utiliza água quente comprimida sob condições de temperatura situadas entre 160-260°C, pressões elevadas que variam entre 0.69-4.83 MPa e um período de exposição da biomassa lenhocelulósica a estas condições que vai desde alguns segundos a alguns minutos (Toor et al., 2013). O objectivo deste pré-tratamento é solubilizar maioritariamente a hemicelulose, tornar a celulose mais acessível e evitar a formação de compostos inibidores (Alvira et al., 2010). Neste pré-tratamento os grupos O-acetilo e os ácidos urónicos libertam-se das hemiceluloses formando-se ácido acético e outros ácidos orgânicos. A libertação destes ácidos catalisa a formação e a remoção de oligossacarídeos podendo no entanto ocorrer uma degradação dos açúcares libertados das hemiceluloses, em particular o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF), sendo estes considerados produtos de inibição para os organismos fermentativos (Mosier et al., 2005). No entanto, se o pH for mantido entre 4 e 7, a degradação dos monossacarídeos e a formação de compostos inibidores podem ser minimizadas (Alvira et al., 2010). As principais vantagens deste pré-tratamento são: não haver necessidade de adição de produtos químicos e não necessitar de equipamentos com material anticorrosivo. No entanto, é um pré-tratamento com elevados requisitos de água e de energia (Alvira et al., 2010).

A explosão a vapor é um pré-tratamento semelhante à auto-hidrólise no qual a biomassa lenhocelulósica é sujeita a vapor pressurizado, durante um período de tempo que

pode variar entre alguns segundos até vários minutos, seguida de uma despressurização repentina até à pressão atmosférica (Toor et al., 2013). Esta despressurização repentina leva à vaporização da água resultando na quebra de ligações inter e intra moleculares e provocando uma desagregação da matriz lenhocelulósica e consequente separação das fibras (Toor et al., 2013). Esta técnica combina estas forças mecânicas com efeitos químicos devido à auto-hidrólise que ocorre quando as altas temperaturas promovem a formação de ácido acético a partir dos grupos acetilo (Quilho, 2011). As vantagens deste pré-tratamento incluem o baixo uso de energia comparativamente com os processos de pré-tratamento mecânicos convencionais, os quais requerem 70% mais energia para alcançar a mesma redução de tamanho das partículas (Toor et al., 2013). No entanto, apresenta como limitações a destruição de uma fracção da xilana e a geração de subprodutos inibitórios que poderão ter impacto na etapa seguinte, a fermentação (Kumar et al., 2009). Os maiores inibidores são os derivados furânicos, ácidos fracos e compostos fenólicos. Os principais derivados furânicos são o furfural e o 5-hidroximetilfurfural (HMF) originados na degradação das pentoses e das hexoses, respectivamente. Os ácidos fracos gerados durante a explosão a vapor são maioritariamente o ácido acético, formado a partir dos grupos acetilo presentes na fracção da hemicelulose, o ácido fórmico e o ácido levulínico, derivados da degradação posterior do furfural e do HMF (Alvira et al., 2010).

A explosão a vapor com adição de um catalisador, como H_2SO_4 e SO_2 , é a tecnologia mais próxima da comercialização. Este pré-tratamento já foi testado num grande número de matérias-primas lenhocelulósicas e implementado à escala piloto (Kumar et al., 2009). A adição de um catalisador ácido, antes do pré-tratamento, permite diminuir o tempo e a temperatura do mesmo e simultaneamente aumentar a recuperação de açúcares, reduzir a formação de compostos inibitórios e melhorar a hidrólise enzimática posterior. A principal desvantagem deste pré-tratamento é a necessidade de equipamentos mais robustos com resistência a ambientes fortemente ácidos (Alvira et al., 2010).

A explosão na presença de amoníaco (AFEX) é um processo similar à explosão a vapor. A biomassa lenhocelulósica é exposta ao amoníaco líquido a elevada temperatura e pressão durante um curto período de tempo. A pressão é depois libertada, originando uma rápida expansão do gás de amoníaco com a consequente dilatação e ruptura

das fibras de biomassa (Alvira et al., 2010). Contrariamente à explosão a vapor, o processo AFEX não promove a solubilização da hemicelulose, mas requer a recuperação do amoníaco por razões económicas e ambientais (Toor et al., 2013). A principal vantagem deste pré-tratamento é não produzir compostos inibitórios para os processos biológicos que se seguem, evitando a lavagem com água e o seu consequente tratamento. Para além disso também não requer tamanhos de partículas reduzidos para aumentar a sua eficácia (Quilho, 2011).

A explosão na presença de CO₂ consiste na utilização de CO₂ supercrítico e é um processo semelhante à explosão a vapor e ao processo AFEX, embora seja mais económica que o último e forme menos compostos inibidores que o pré-tratamento por explosão a vapor. O CO₂ expande-se como um gás, preenchendo os espaços da biomassa lenhocelulósica, mas a sua densidade é semelhante à de um líquido (Kumar et al., 2009). Em solução aquosa o CO₂ forma ácido carbónico que favorece a hidrólise de polímeros. As moléculas de CO₂ são semelhantes em tamanho às da água e às do amoníaco e são capazes de penetrar nos poros da biomassa lenhocelulósica. Este mecanismo é facilitado devido à elevada pressão. Quando ocorre a despressurização, a estrutura da celulose e da hemicelulose sofrem perturbações e consequentemente a área de superfície acessível aumenta. A eficiência deste pré-tratamento pode melhorar com o uso de co-solventes, como o etanol. A utilização de CO₂ tem várias vantagens, uma vez que não é tóxico, não é inflamável e é de fácil recuperação. No entanto, a aplicação deste método a escala industrial ainda não é economicamente viável (Alvira et al., 2010).

2.2.3. Pré-Tratamentos Químicos

O pré-tratamento químico da biomassa lenhocelulósica inclui o uso de ácidos, bases, ozono, solventes orgânicos e líquidos iónicos.

O pré-tratamento ácido tem como objectivo a solubilização da fracção hemicelulósica da biomassa tornando a celulose mais acessível à hidrólise subsequente. Este pré-tratamento pode ser dividido em duas etapas, o pré-tratamento com ácido concentrado e o pré-tratamento com ácido diluído.

O pré-tratamento com ácido concentrado utiliza ácidos fortes como o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Este pré-tratamento ocorre a temperaturas baixas a moderadas (p.e. 40°C) o que é uma vantagem em comparação com o pré-tratamento com ácido diluído (Taherzadeh e Karimi, 2008). No entanto, a utilização de ácidos com elevada concentração

torna o processo extremamente corrosivo e perigoso. A recuperação dos ácidos é fundamental para a viabilidade económica, uma vez que os custos de neutralização têm dificultado a utilização deste pré-tratamento. Para além disso, também os problemas de corrosão são uma desvantagem adicional, sendo necessário equipamentos especializados, com materiais não metálicos. O elevado investimento e os custos de manutenção diminuem o interesse comercial deste processo (Kumar et al., 2009).

O pré-tratamento com ácido diluído pode ser realizado com dois níveis de temperatura: temperaturas altas ($T > 160^{\circ}\text{C}$), indicadas para processos contínuos, sendo aplicada uma razão sólido/líquido baixa (5-10%) ou temperaturas mais baixas ($T < 160^{\circ}\text{C}$), adequadas para processos descontínuos nos quais a carga de sólidos varia entre 10 a 40 % (Kumar et al., 2009). Este processo pode atingir velocidades de reacção elevadas e permite uma remoção quase completa e muito selectiva das hemiceluloses, aumentando a eficiência da hidrólise subsequente da celulose. No entanto, dependendo da temperatura do pré-tratamento, alguns compostos derivados da degradação dos açúcares, tais como o furfural, o 5-hidroximetilfurfural e compostos aromáticos derivados da degradação da lenhina, podem ser formados, afectando o metabolismo dos microrganismos na fermentação subsequente. Mesmo assim, produz menos produtos de degradação quando comparado com o pré-tratamento com ácido concentrado (Alvira et al., 2010).

No **pré-tratamento alcalino** ocorre a remoção da lenhina, reduzindo simultaneamente o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose. Adicionalmente, remove os grupos acetilo e os ácidos urónicos nas hemiceluloses (Carvalho et al., 2008; Mosier et al., 2005). Provoca também o aumento da área superficial disponível, e consequentemente a acessibilidade dos hidratos de carbono às enzimas.

O hidróxido de sódio (NaOH), de potássio (KOH), de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou de amónio (NH_4OH) são as bases mais apropriadas para este pré-tratamento. A base mais forte, o hidróxido de sódio, é a que tem sido mais estudada. Os pré-tratamentos alcalinos utilizam temperaturas e pressões mais baixas do que as outras tecnologias de pré-tratamento. No entanto, também podem ser efectuados pré-tratamentos em condições de temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas, mas os tempos de pré-tratamento podem atingir horas ou até mesmo por dias (Alvira et al., 2010).

O pré-tratamento alcalino é caracterizado por causar menor degradação de açúcares do que os pré-tratamentos ácidos e demonstrou ser mais eficiente em resíduos agrícolas do que em materiais lenhosos. No entanto, a perda possível de açúcares fermentáveis e a produção de compostos inibidores deve ser tida em consideração para otimizar as condições de pré-tratamento. Este pré-tratamento apresenta algumas vantagens em relação ao pré-tratamento ácido, tais como, ser relativamente barato, não requer equipamento especial, uma vez que é menos corrosivo, e os reagentes podem ser recuperados e reciclados (Mosier et al., 2005).

A **ozonólise** consiste na utilização do ozono para remover a lenhina presente na biomassa lenhocelulósica, sem formação de subprodutos tóxicos. Este processo limita-se essencialmente à degradação da lenhina, sendo que a hemicelulose é pouca afectada e a celulose não chega a ser afectada. As principais vantagens deste pré-tratamento são a ausência de quaisquer produtos de degradação que podem interferir com as etapas subsequentes, hidrólise ou fermentação e as reacções ocorrem à temperatura ambiente e pressão normal. No entanto, o uso de ozono em grande quantidade torna o processo dispendioso (Huang e Ragauskas, 2013).

No processo **organosolv** um composto orgânico ou uma mistura aquosa de solventes orgânicos com catalisadores ácidos (HCl ou H₂SO₄) são usados para quebrar as ligações internas da lenhina e da hemicelulose, expondo a celulose a um ataque mais eficiente por parte do ácido (Kumar et al., 2009). Os solventes mais usados são: o metanol, o etanol, a acetona, o etilenoglicol, trietilenoglicol e álcool tetrahidrofurfurílico. Ácidos orgânicos como o oxálico, o acetilsalicílico e salicílico também podem ser usados como catalisadores (Kumar et al., 2009). Este pré-tratamento ocorre a temperaturas e pressões elevadas, 200°C e 1 a 2 MPa, respectivamente. No entanto, temperaturas mais baixas podem ser suficientes, dependendo do tipo de biomassa lenhocelulósica, bem como do tipo de catalisadores usados, ácidos orgânicos ou inorgânicos (Galbe e Zacchi, 2007).

A principal vantagem deste pré-tratamento é a obtenção de lenhina de alta qualidade que pode ser facilmente utilizada em aplicações de valor acrescentado. Contudo, uma limitação deste pré-tratamento prende-se com a necessidade de separação dos solventes, através de lavagem, do material rico em polissacarídeos, porque estes podem actuar como

inibidores nos processos posteriores (hidrólise e fermentação). Para além disso, também é importante a recuperação dos solventes utilizados (Huang e Ragauskas, 2013).

Os **líquidos iónicos** são um grupo de sais orgânicos líquidos numa vasta gama de temperaturas (ambiente até temperaturas moderadas) e são compostos por catiões orgânicos volumosos e por pequenos aniões inorgânicos ou orgânicos (Brandt et al., 2013). Os líquidos iónicos mais conhecidos são os que contêm catiões do tipo polialquilimidazólio, devido a serem fáceis de sintetizar, apresentarem baixa viscosidade e estabilidade térmica e electroquímica. Estes líquidos iónicos apresentam uma forte interacção iónica, o que faz com que os pontos de ebulição sejam elevados, sendo esta uma vantagem em relação aos solventes comuns. A pressão de vapor não é mensurável à temperatura ambiente, ou seja, permite que sejam utilizados a temperaturas elevadas sem que haja emissão de vapores.

Os líquidos iónicos podem dissolver os polissacarídeos e/ou a lenhina. O líquido iónico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]Cl combinado com um co-solvente (dimetilsulfóxido DMSO) demonstrou ser capaz de dissolver parcialmente a madeira com tamanho inferior a 1 mm. No entanto, Sun e seus colaboradores (2009) mostraram que o líquido iónico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]OAc é melhor solvente do que [BMIM]Cl para a dissolução da madeira. A maior capacidade de dissolução do [EMIM]OAc está relacionado com a basicidade forte do anião acetato que pode interromper de forma eficiente as ligações de hidrogénio inter e intramoleculares na madeira. Para além disso, o ponto de fusão baixo e a baixa viscosidade facilitam a dissolução da madeira. Afonso (2013) também concluiu que o líquido [EMIM]OAc é o que melhor dissolve a madeira de eucalipto, obtendo rendimentos de dissolução da ordem dos 95% com as seguintes condições de ensaio: relação madeira/LI de (1/10), durante 14 horas e a 120°C.

Após a dissolução da madeira no líquido iónico o material rico em celulose pode ser recuperado, livre de lenhina, por precipitação com um anti-solvente, como por exemplo, água, metanóis, etanóis ou acetona. Após filtração, obtém-se o filtrado que é uma mistura de líquido iónico com lenhina dissolvida e anti-solvente. Depois, evapora-se o anti-solvente e precipita a lenhina. Assim, o líquido iónico pode ser recuperado e reaproveitado por destilação/evaporação do anti-solvente (Brandt et al., 2013).

As principais vantagens do pré-tratamento com líquidos iónicos são o facto de não produzir produtos tóxicos ou inflamáveis, e ter boas capacidades para dissolver na

totalidade a madeira (Quilho, 2011). A principal desvantagem desta tecnologia prende-se com a dificuldade de recuperação do líquido iónico o que pode tornar o pré-tratamento economicamente inviável e a posterior dificuldade de implementar na indústria (Francisco et al., 2012).

2.2.4. Pré-Tratamento Biológico

Os pré-tratamentos biológicos consistem em submeter a biomassa lenhocelulósica à acção de microrganismos com o objectivo de degradar a lenhina e hemiceluloses, conseguindo-se manter a celulose quase intacta devido à sua maior resistência face ao ataque biológico.

Neste tipo de pré-tratamento são utilizados especialmente fungos da podridão branca (white-rot fungi) que possuem a capacidade de degradar eficientemente a lenhina em CO₂. Outros fungos capazes de degradar a biomassa lenhocelulósica são os fungos da podridão castanha que apenas conseguem modificar a lenhina, sem a degradar. As vantagens do pré-tratamento biológico são o uso de menor intensidade energética quando comparado com os processos químicos e físico-químicos, não necessitar de produtos químicos, ter baixos custos de capital, ser seguro e amigo do ambiente, requerendo condições de operação moderadas. No entanto, o processo é muito lento, o que o torna pouco atractivo para uso industrial (Keshwani e Cheng, 2008).

Na Tabela 2.2, encontra-se um resumo dos pré-tratamentos abordados, vantagens e desvantagens:

Tabela 2.2. Processos de Pré-Tratamento, tipo de biomassa, vantagens e desvantagens.

| Processo de Pré-tratamento | Tipo de Biomassa | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------------------------|--|---|---|
| Fragmentação mecânica | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Reduz a cristalinidade da celulose. | Elevado consumo energético |
| Extrusão | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Não produz efluentes; Processo contínuo e facilmente adaptável a escala industrial. | Elevado consumo energético |
| Irradiação | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Pode ser combinado com outros pré-tratamentos | Elevado custo e difícil implementar à escala industrial |
| Pré-tratamento ácido | Herbáceas, resíduos agrícolas e em madeiras de folhosas e resinosas. | Tempos de reacção rápidos; Dissolve quase a totalidade de hemiceluloses. | Requisitos e custos de equipamentos elevados. |
| Pré-tratamento alcalino | Resíduos agrícolas e madeira de folhosas. | Aumenta a área de superfície acessível; Baixo custo quando comparando ao pré-tratamento ácido; Não requer equipamento especial. | Necessita de maiores tempos de residência. |
| Ozonólise | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Deslenhificação a temperatura ambiente. | Necessita de grandes quantidades de ozono, o que leva a custos elevados no processo. |
| Organosolv | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Obtenção de lenhina de alta qualidade. | Necessita de separação dos solventes; Recuperação dos solventes. |
| Pré-tratamento com líquidos iónicos | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). Tamanho de partícula <1 mm. | Não produzir produtos tóxicos ou inflamáveis; Boa capacidade de dissolução da madeira. | Difícil recuperação do líquido iónico. |
| Auto-hidrólise | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Não necessita de produtos químicos; Elevada taxa de recuperação de pentoses; Baixa produção de substâncias inibidoras. | Processo energeticamente intensivo; Elevados consumos de água. |
| Explosão a vapor | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). Tamanho de partícula <1 mm. | Altera a lenhina e solubiliza a hemicelulose; Baixo custo energético quando comparado com os processos mecânicos. | Destruição de uma fracção de hemicelulose; Geração de subprodutos inibitórios que poderão ter impacto na etapa que segue, a fermentação |
| Explosão a vapor com catalisador | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). Tamanho de partícula <1 mm. | Permite aumentar a recuperação de açúcares; Reduz a formação de compostos inibitórios; Melhora a hidrólise enzimática. | Necessidade de equipamentos mais robustos com resistência a ambientes fortemente ácidos. |
| AFEX | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). Tamanho de partícula <1 mm. | Não produz compostos inibitórios para os processos biológicos que se seguem; Aumenta a área de superfície acessível; Elevada taxa de recuperação de pentoses. | Não é eficiente para materiais com elevados teores de lenhina; Elevado custo do amoníaco. |
| Explosão de CO ₂ | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). Tamanho de partícula <1mm. | Mais económico que processo AFEX; Forma menos compostos inibidores que o pré-tratamento por explosão a vapor. | Aplicação à escala industrial ainda não é economicamente viável |
| Biológico | Resíduos agrícolas, resíduos florestais (madeira de folhosas e resinosas). | Requer pouca energia; Não necessita de produtos químicos; Baixo custo. | Processo é muito lento, o que o torna pouco atractivo para uso industrial. |

Em suma, existe uma vasta gama de pré-tratamentos que são apropriados para os diferentes tipos de biomassa lenhocelulósica. Contudo um pré-tratamento pode ser eficiente para um tipo de biomassa e não funcionar para outra. Os pré-tratamentos referidos nesta dissertação são apenas alguns exemplos.

Actualmente tem vindo a crescer o interesse por pré-tratamentos mais selectivos e económicos, em particular, o pré-tratamento com líquidos de baixa temperatura eutética e líquidos de baixa temperatura de transição vítrea. Como este pré-tratamento ainda se encontra pouco desenvolvido é o objecto de estudo desta dissertação. A sua revisão bibliográfica é apresentada na secção que se segue.

2.3. Pré-Tratamento com líquidos de Baixa Temperatura Eutética ou Baixa Temperatura de Transição Vítrea

Na literatura a designação “ líquidos de baixa temperatura de transição vítrea (líquidos de BTTV) ” aparece muitas vezes associada ao termo “Líquidos de baixa temperatura eutética (líquidos de BTE) “ apesar de serem conceitos distintos. O termo “líquidos de baixa temperatura eutética” não abrange a classe completa de solventes, uma vez que muitas das misturas não apresentam pontos eutéticos, mas sim, transições vítreas (Koor et al.,2013). Um líquido de BTE é uma mistura de compostos químicos (dador e aceitador de ligação de hidrogénio) numa determinada proporção na qual o ponto de fusão é o mais baixo possível. Por sua vez, um líquido de BTTV é uma mistura de compostos químicos numa determinada proporção que apresenta uma temperatura de transição vítrea.

Os líquidos de BTE foram apresentados pela primeira vez por Abbott et al., (2004) como solventes alternativos aos líquidos iónicos convencionais. Estes solventes são compostos geralmente por um dador e um aceitador de ligações de hidrogénio, ambos no estado sólido, associados entre si por ligações de hidrogénio, tendo o conjunto um ponto de fusão mais baixo do que o de cada componente individual (Francisco et al., 2012; Zhang et al., 2013; Francisco et al., 2013). A força das ligações de hidrogénio pode ser correlacionada com a temperatura de transição de fase, a estabilidade e as propriedades do solvente. Em geral, quanto maior for a capacidade de estabelecer ligações por pontes de hidrogénio nos materiais de partida, maior é a diminuição do ponto de congelação (Francisco et al., 2013).

Os líquidos de BTE podem ser formados por uma mistura de um sal de amónio quaternário ou de fosfónio com um agente dador de ligação de hidrogénio, por exemplo, ácidos, álcoois, aminas ou hidratos de carbono (Francisco et al., 2012;Dios, 2013). A

diversidade de combinações possíveis dos materiais de partida permite controlar as propriedades físicas e o comportamento de fase destes solventes.

O primeiro líquido de BTE referido na literatura envolve a ureia e o cloreto de colina. A mistura de cloreto de colina com a ureia numa razão molar de 1:2 produz um líquido incolor que solidifica a 12°C, valor bastante baixo, comparando com os pontos de fusão dos seus constituintes (o cloreto de colina funde a 302°C e a ureia funde a 134°C). O baixo ponto de fusão ocorre devido à deslocalização de carga resultante das ligações de hidrogénio estabelecidas entre o anião haleto e o dador de ligação de hidrogénio (Costa, 2012). O ponto de fusão da mistura será dependente da energia de rede do sal e do dador de ligação de hidrogénio e de como estas forças são contrabalançadas pela interacção anião-dador ligação de hidrogénio e pelas alterações resultantes da entropia de formação do líquido (Costa, 2012). Na Figura 2.10, podem-se observar essas interacções.



Figura 2.10. Interações entre o dador ligação-H e o cloreto de colina (adaptado de Francisco et al., 2013).

Após o primeiro trabalho de investigação sobre líquidos de BTE apresentado por Abbott et al., (2004), foram exploradas outras combinações de materiais de partida com o objectivo de encontrar solventes mais amigos do ambiente e renováveis (Francisco et al., 2013). Em 2011, Choi et al apresentaram 30 combinações com cloreto de colina, ácidos carboxílicos naturais, diferentes açúcares e até mesmo a água, que formaram líquidos viscosos designados de “líquidos de BTE naturais”. Em 2012, Francisco et al., citaram novos solventes “verdes”, designados agora “líquidos de baixa temperatura de transição vítrea (líquidos de BTTV)” que tem na sua constituição cloreto de colina, aminoácidos, diferentes ácidos carboxílicos naturais e outras matérias-primas amigas do ambiente. No

entanto, os princípios que estão subjacentes à formação destes líquidos ainda não são bem compreendidos (Francisco et al., 2013).

Os líquidos de BTTV são também preparados misturando os materiais de partida a temperaturas moderadas e sem necessidade de purificação adicional. A maior parte destes líquidos podem ser preparados a partir de materiais de partida baratos, facilmente disponíveis, não tóxicos e de baixo custo comparando com os líquidos iónicos. Estes líquidos apresentam a maioria das vantagens dos líquidos iónicos convencionais e superam algumas das suas limitações. As principais propriedades dos líquidos de BTE e BTTV são (Francisco et al., 2012; Francisco et al., 2013; Koor et al., 2013):

- Baixa volatilidade
- Líquidos numa vasta gama de temperaturas
- Compatibilidade com a água
- Baixa pressão de vapor
- Não inflamabilidade
- Não tóxicos
- Biocompatibilidade
- Biodegradabilidade

Os líquidos de BTE e os líquidos de BTTV possuem uma composição ajustável e capacidade para dissolver vários solutos de composições diferentes. Existe também a possibilidade de recuperar facilmente os materiais de partida, uma vez que não existem reacções químicas durante a sua formação (Francisco et al., 2013). Este factor é bastante importante numa implementação destes líquidos à escala industrial.

Os líquidos de BTE e BTTV já foram aplicados com sucesso, como solventes ou catalisadores de reacções químicas, electrodeposição de metais, síntese de nano partículas, separações de líquidos e gases e fluidos de transferência de calor. Para além destas aplicações, parecem também ser promissores na dissolução da biomassa lenhocelulósica (Zhang et al., 2013).

2.3.1. Selecção dos líquidos de BTE/BTTV

A selecção dos materiais de partida para a preparação dos líquidos de BTE /BTTV é feita analisando os grupos funcionais disponíveis e as interacções que podem ocorrer na dissolução da biomassa lenhocelulósica. Tal como já referido um líquido de BTE/BTTV é formado por um dador e aceitador de ligação de hidrogénio. Na Tabela 2.3,

encontram-se alguns exemplos de dadores de ligações de hidrogénio e na Tabela 2.4, encontram-se exemplos de aceitadores de ligações de hidrogénio.

Tabela 2.3. Exemplos de dadores de ligações de hidrogénio e sua estrutura química (NIST,2014).

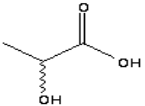
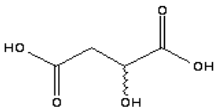
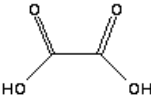
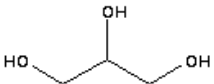
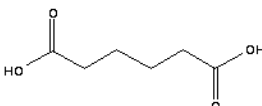
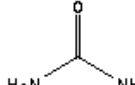
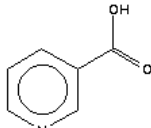
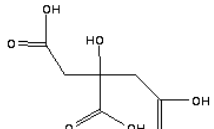
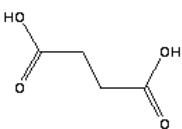
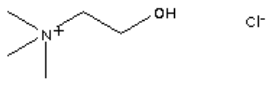
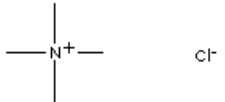
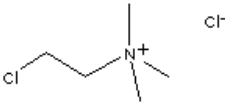
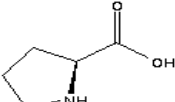
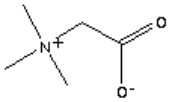
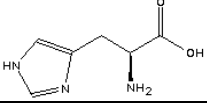
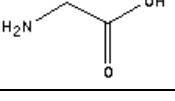

| Nome | Estrutura |
|------------------|--|
| Ácido Láctico |  |
| Ácido Málico |  |
| Ácido Oxálico |  |
| Glicerol |  |
| Ácido Adípico |  |
| Ureia |  |
| Ácido Nicotínico |  |
| Ácido Cítrico |  |
| Ácido succínico |  |

Tabela 2.4. Exemplos de aceitadores de ligações de hidrogénio e sua estrutura química (NIST,2014)

| Nome | Estrutura |
|---|--|
| Cloreto de Colina |  |
| Cloreto de Tetrametilamónio |  |
| Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio |  |
| Prolina |  |
| Betaína |  |
| Histidina |  |
| Glicina |  |
| Carbonato de Potássio |  |

Os líquidos de BTE/BTTV podem ser uma mistura de sais com ácidos orgânicos ou aminoácidos (por exemplo, cloreto de colina + ácido málico), misturas de ácidos orgânicos com aminoácidos (por exemplo, prolina + ácido málico), misturas de sais com álcoois ou aldeídos (por exemplo, cloreto de colina + glicerol) entre outras combinações. Apesar de existirem inúmeras combinações para preparar líquidos de BTE/ BTTV, nem todos resultam num líquido sem formação de partículas sólidas quando ocorre arrefecimento (Kroon et al.,2013). Nestes casos, não houve formação de um líquido de BTE/BTTV. Na Tabela 2.5, encontram-se exemplos de combinações que formam líquidos de BTE/BTTV e respectivas razões molares.

Tabela 2.5. Combinação dos aceitadores e dadores de ligações de hidrogénio (Dios,2013;Francisco et al.,2012;Naser et al.,2013).

| Dador Ligação-H | Aceitador Ligação-H | Razão molar | Nomenclatura |
|-----------------|---|-------------|-----------------------------|
| Ácido Láctico | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio | 2:1; 5:1 | [LCCETMA 2:1]; [LCETMA 5:1] |
| | Cloreto de Tetrametilamónio | 2:1 ; 3:1 | [LCTMA 2:1]; [LCTMA 3:1] |
| | Betaína | 2:1 | [LB 2:1] |
| | Histidina | 5:1; 10:1 | [LH 5:1]; [LH 10:1] |
| | Cloreto de Colina | 2:1; 9:1 | [LCC 2:1]; [LC9:1] |
| Ácido Málico | Cloreto de Colina | 1:1 | [MC 1:1] |
| | Prolina | 1:3 | [MP 1:3] |
| Glicerol | Carbonato de Potássio | 20:1; 100:1 | [GCP 20:1]; [GCP 100:1] |
| | Cloreto de Colina | 20:1; 100:1 | [GCC 20:1]; [GCC 100:1] |

A preparação dos líquidos de BTE/BTTV é feita através da mistura do dador de ligação de hidrogénio com o aceitador de ligação de hidrogénio a uma determinada temperatura e com agitação mecânica de 400 rpm (Naser et al.,2013). O dador e o aceitador de ligação de hidrogénio podem ser sólidos em pó ou líquidos. A temperatura seleccionada para a preparação de cada líquido depende da estabilidade e do ponto de fusão dos diferentes precursores. No Anexo I – Intervalo de temperaturas a que se devem preparar os líquidos de BTE/BTTV, encontra-se um estudo realizado para perceber o intervalo de temperaturas a que se deve trabalhar para preparar cada líquido.

2.3.2. Dissolução da biomassa lenhocelulósica em líquidos de BTE/BTTV

Os líquidos de BTE/BTTV surgiram como uma alternativa promissora aos líquidos iónicos. Apesar destes serem eficientes na dissolução da biomassa lenhocelulósica tem-se verificando limitações na implementação em grande escala devido às dificuldades na recuperação do líquido e ao seu custo associado. As vantagens da dissolução da biomassa em líquidos de BTE/BTTV são (Kroon et al.,2013):

- Os líquidos de BTE e BTTV são solventes baratos, renováveis e não-tóxicos.
- Os líquidos de BTE e BTTV dissolvem a lenhina selectivamente a partir da biomassa lenhocelulósica.

- A lenhina recuperada tem maior qualidade quando comparada com a lenhina recuperada por outros processos de tratamento da biomassa e pode ser valorizada.
- A celulose remanescente é de qualidade superior (menos degradação e fibras mais longas devido às condições do processo serem mais amenas) em comparação com a celulose recuperada por outros processos.
- É necessária menor quantidade de água, em comparação com processos convencionais anteriores, o que significa que a necessidade energética no processo de recuperação é muito reduzida, isto é, é necessária menos energia para a evaporação de grandes quantidades de água.

O próximo passo é avaliar o potencial dos líquidos de BTE/BTTV para desconstruir a estrutura recalcitrante da biomassa lenhocelulósica. É desejável uma elevada selectividade para a separação da lenhina da celulose e hemicelulose e uma elevada solubilidade permite que a hidrólise seja eficiente. Duas abordagens diferentes podem ser considerados para a hidrólise com líquidos de BTE/BTTV: hidrólise catalítica ou enzimática. Garantir boas solubilidades é uma necessidade para a hidrólise catalítica da celulose ou hemicelulose, enquanto a deslenhificação é desejável para um melhor desempenho das enzimas (Kroon et al.,2013).

Francisco et al., (2012) realizaram testes de solubilidade da celulose e lenhina nos líquidos de BTE e BTTV permitindo retirar as seguintes conclusões: misturas de ácido láctico e cloreto de colina (líquidos [LCC]) apresentam elevada solubilidade na lenhina e pouca solubilidade para a celulose. A solubilidade da lenhina no líquido [LCC] aumenta com o teor de ácido láctico. A mistura de ácido málico e prolina (líquido [MP]) também possui elevada solubilidade para a lenhina, no entanto ao contrário do que acontece com as misturas de ácido láctico, a solubilidade diminui com o teor de ácido málico. A solubilidade da lenhina nas misturas com ácido láctico e betaína (razão molar 2:1), líquido [LB 2:1], e ácido láctico e histidina (razão molar 10:1), líquido [LH 10:1] também é elevada.

Francisco et al., (2012) realizaram também experiências preliminares para testar se o líquido composto por ácido láctico e cloreto de colina (razão molar 2:1), líquido [LCC 2:1] dissolvia a palha de trigo e verificaram que 2% de lenhina foi dissolvida (teor total de lenhina: 20,5%).

Dios (2013) realizou testes de dissolução da madeira de pinho e palha de trigo em líquidos de BTE/BTTV e verificou que o líquido composto por ácido málico e prolina

(líquido [MC]) é difícil de trabalhar devido à sua elevada viscosidade. Observou também que a dissolução da lenhina da madeira de pinho e palha de trigo no líquido composto por ácido láctico e cloreto de colina (líquido [LCC]) aumenta com o aumento da proporção de ácido láctico, o que está de acordo com o estudo feito por Francisco et al., (2012). O líquido [LCC 2:1] dissolveu 1,7% de lenhina na madeira de pinho (teor total de lenhina: 28,3 %) e 1,5% na palha de trigo (teor total de lenhina:20,5%). Ao aumentar a proporção de ácido láctico, líquido [LCC 9:1], dissolveu-se 3,4% de lenhina na madeira de pinho (teor total de lenhina: 28,3 %) e 3,0% na palha de trigo (teor total de lenhina:20,5%).

O mesmo comportamento foi também encontrado no líquido composto por ácido láctico e cloreto de tetrametilamónio (líquido [LCTMA]) e ácido láctico e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio (líquido [LCCETMA]). Os líquidos [LCTMA] e [LCCETMA] mostraram ser selectivos para a lenhina.

O líquido [LCTMA 2:1] dissolveu na madeira de pinho 2,9 % de lenhina presente na madeira e na palha de trigo com o mesmo líquido dissolveu-se 7,3%. Ao aumentar a proporção de ácido láctico, líquido [LCTMA 3:1], a dissolução de lenhina na madeira de pinho aumentou para 4,4 % e na palha de trigo aumentou para 9,5%. Já o líquido [LCCETMA 2:1] dissolveu na madeira de pinho 3,2% de lenhina e na palha de trigo dissolveu 5,7% de lenhina. Ao aumentar a proporção de ácido láctico, líquido [LCCETMA 5:1], a dissolução de lenhina na madeira de pinho aumentou para 7,8% e na palha de trigo, a dissolução de lenhina diminui para 0,6% (Dios, 2013).

O procedimento experimental utilizado para a dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica apresentado por Dios, (2013) é o seguinte: preparação das amostras a dissolver (adicionar 0,5 gramas de biomassa lenhocelulósica e 10 gramas de líquido de BTE/BTTV num frasco de 15 mL). De seguida, colocar as amostras num banho de óleo de silicone e deixar sob agitação durante a noite (pelo menos 14 horas) a uma determinada temperatura (que depende do líquido BTE/BTTV que está a utilizar). Deixar as amostras arrefecer até a temperatura ambiente. Depois é necessário centrifugar as amostras (30 minutos a 3000 rpm) para promover a separação da biomassa lenhocelulósica. Se as amostras forem pouco viscosas: retirar o sobrenadante (líquido de BTE/BTTV com biomassa lenhocelulósica dissolvida (rica em lenhina)) com uma pipeta de Pasteur e colocar num tubo adequado. Caso contrário, adicionar 5 mL de etanol para diminuir a viscosidade. Depois de

retirar o sobrenadante é necessário lavar o material que não dissolveu (duas a quatro vezes) e transferir para uma placa de Petri que vai durante a noite à estufa a 90°C.

2.3.3. Precipitação da lenhina e recuperação do líquido de BTE/ BTTV

Após a dissolução da lenhina no líquido de BTE/BTTV é necessário precipitar a lenhina para que possa ser valorizada. O anti-solvente mais eficaz para precipitar a lenhina é o ácido sulfúrico. Contudo, se o objectivo for recuperar o líquido de BTE/BTTV para tornar o processo mais económica, o ácido sulfúrico não pode ser utilizado, visto que é extremamente corrosivo. Assim os estudos de precipitação de lenhina neste processo vão no sentido de evitar a sua utilização.

Segundo Francisco e seus colaboradores (2012), a água e o etanol são anti-solventes que têm capacidade para precipitar a lenhina dissolvida no líquido de BTE/ BTTV. Soluções de etanol e água (3:7, 1:1, 7:3 [v/v]) foram testadas na precipitação da lenhina. Porém, a precipitação não foi completa e por isso é necessário estudar anti-solventes capazes de precipitar toda a lenhina dissolvida.

Dios (2013) e Koor e colaboradores (2013), também referem que a lenhina dissolvida pode ser recuperada por adição de água. A lenhina não é solúvel em água, e, por conseguinte, a água actua como um anti-solvente para a lenhina. Para remover a lenhina da mistura líquida de BTE/BTTV e água é necessário recorrer a uma separação sólido-líquido (por exemplo, filtração ou sedimentação/centrifugação). A lenhina obtida tem uma qualidade superior quando comparada com a lenhina obtida a partir dos processos de produção de pasta convencional e pode ser valorizada de maneiras diferentes. Para além de a lenhina poder ser aproveitada termicamente (maneira convencional de dar uso a lenhina e de fraco valor acrescentado) também pode ser convertida em produtos químicos de maior valor acrescentado, como fenóis, aditivo para a preparação de polímeros, substituinte de resinas fenólicas, estabilizador de emulsões e na obtenção de vanilina.

A mistura do líquido de BTE/BTTV e água podem ser directamente encaminhados para tratamento de efluentes, uma vez que a água e o líquido de BTE/BTTV são de baixo custo. No entanto, como já foi referido, o processo pode tornar-se mais económico se o líquido de BTE/BTTV for reciclado de forma eficiente. Para a recuperação do líquido de BTE/BTTV podem utilizar-se vários métodos. A evaporação da água é uma

possibilidade, se a quantidade de água a ser removida for pequena. Caso contrário, o líquido de BTE /BTTV pode ser recuperado adicionado um anti-solvente, por exemplo, a acetona, e de seguida uma etapa de destilação. O líquido de BTE/BTTV precipitado pode ser separado como um sólido. Após o aquecimento, o líquido de BTE/BTTV pode ser reutilizado. A única exigência energética neste processo de recuperação é na separação da acetona da água, permitindo assim que também a água e a acetona sejam reutilizadas.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Nesta secção são apresentadas as madeiras e os reagentes utilizados na realização deste trabalho experimental.

3.1.1. Madeira de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva

As madeiras de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*), Mimosa (*Acacia dealbata*), Giesta (*Cytisus sp.*) e Silva (*Rubus sp.*) foram a matéria-prima deste trabalho experimental. Na Tabela 3.1, apresenta-se a composição química de cada madeira.

Tabela 3.1. Composição química das madeiras de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), mimosa (*Acacia dealbata*), giesta (*Cytisus sp.*) e silva (*Rubus sp.*) (Carvalho, 1999;Duarte et al.,2013).

| | Eucalipto (<i>Eucalyptus globulus</i>) | Mimosa (<i>Acacia dealbata</i>) | Giesta (<i>Cytisus sp.</i>) | Silva (<i>Rubus sp.</i>) |
|--|---|--|----------------------------------|-------------------------------|
| Celulose (%) | 50,1 | 38,8 | 43,8 | 23,4 |
| Hemiceluloses | | | | |
| -Pentosanas (%) | 13,8 | 18,6 | 20,7 | 12,8 |
| -Ácidos Urónicos (%) | 7,8 | 6,8 | 6,2 | 7,4 |
| Lenhina | | | | |
| -Klason (%) | 22,2 | 23,3 | 18,2 | 21,9 |
| -Solúvel (%) | 4,3 | 3,2 | 3,9 | 7,7 |
| Extractáveis (%) | 1,4 | 5,2 | 1,7 | 11,0 |
| Cinzas (%) | 0,3 | 1,8 | 0,9 | 3,3 |
| Lenhina (determinada nesta dissertação) | | | | |
| -Klason (%) | 21,0 | 23,6 | 19,9 | 22,5 |
| -Solúvel (%) | 4,3 | 2,9 | 2,6 | 7,1 |

As percentagens de celulose, hemiceluloses, lenhina extractáveis e cinzas apresentadas na Tabela 3.1 são valores publicados na literatura pelo grupo de investigação. É também apresentada a percentagem de lenhina Klason e solúvel determinada experimentalmente neste trabalho, a qual é muito próxima dos valores publicados.

A madeira utilizada nos ensaios foi previamente moída até ficar praticamente em serradura e posteriormente foi crivada tendo sido seleccionada a gama de tamanhos de partícula 0,250-0,500 mm. Esta fracção foi previamente extraída com acetona num extractor Soxhlet para evitar que os compostos extractáveis afectassem as metodologias usadas para

a determinação da composição química, tanto na madeira original, quanto na madeira tratada com os líquidos BTE/BTTV.

3.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos líquidos de baixa temperatura eutética e baixa temperatura de transição vítrea foram os seguintes:

- Ácido Láctico (pureza ≥ 98 %) da Sigma Aldrich;
- Ácido Láctico (pureza, 80 %) da Sigma Aldrich;
- Ácido Málico (pureza $\geq 99\%$) da Sigma Aldrich;
- Carbonato de Potássio (pureza $\geq 99\%$), da Panreac;
- Cloreto de Colina (pureza ≥ 98 %) da Sigma Aldrich;
- Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio (pureza ≥ 98 %) da Sigma Aldrich;
- Glicerol (pureza $\geq 99\%$) da Fischer Scientific UK.

Para além destes reagentes, outros produtos químicos foram utilizados neste trabalho experimental:

- **Lenhina kraft**, com 5% impurezas da Sigma Aldrich. – Foi utilizada para fazer testes de dissolução nos líquidos preparados;
- **Etilenoglicol (1,2-Etanodiol)** (fornecida pela Fischer Scientific UK) – Foi utilizado como fluido de aquecimento (banho de aquecimento), uma vez que apresenta elevado ponto de ebulição ($\sim 197^\circ\text{C}$);
- **Água destilada** – Obtida a partir do destilador existente no laboratório do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra;
- **Etanol** (pureza, 96%, fornecido pela Panreac);
- **Acetona** (pureza $\geq 99,5$ %, fornecida pela Fischer Scientific UK).

3.2. Procedimento Experimental

O procedimento experimental utilizado neste trabalho está esquematizado na Figura 3.1, tendo sido adaptado de outros descritos na literatura (Dios, 2013; Francisco et al., 2012) por forma a otimizar o processo de lavagem e obtenção do material não dissolvido após a dissolução da madeira. Adicionou-se uma etapa de filtração a vácuo após as várias lavagens.

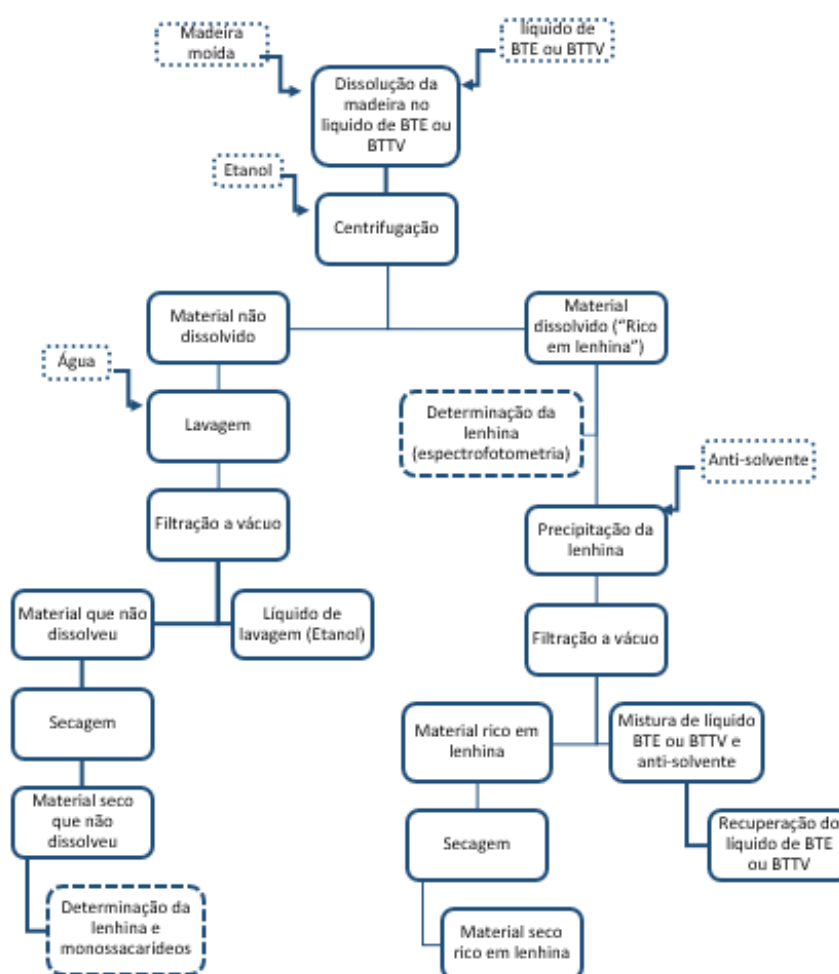


Figura 3.1. Esquema do procedimento experimental (Líquido de BTE- líquido de baixa temperatura eutética; Líquido de BTTV-líquido de baixa temperatura de transição vítrea).

A primeira etapa foi a montagem do equipamento necessário para a preparação dos líquidos de BTE/BTTV para a dissolução da madeira. Os equipamentos e materiais utilizados foram os seguintes:

- Duas placas de aquecimento com agitação mecânica (VWR-modelo VMS-C7 e Selecta-modelo Agimatic-E;

- Dois agitadores mecânicos (CAT-modelo R100C e Heidolph-modelo RZR1);
- Dois copos para o líquido de aquecimento (Etilenoglicol);
- Garras, nozes e suportes para suportar os copos de dissolução e os termómetros de controlo da temperatura do líquido de aquecimento.

Na Figura 3.2, pode observar-se o equipamento utilizado para a preparação dos líquidos de BTE e BTTV e para a dissolução da madeira.



Figura 3.2. Equipamento necessário para a preparação do líquido de BTE/BTTV e dissolução da madeira.

Esta montagem foi efectuada em duplicado com o objectivo de otimizar o tempo disponível, uma vez que os ensaios de dissolução demoram cerca de 16 horas.

De seguida apresenta-se em detalhe as etapas do procedimento experimental apresentado na Figura 3.1.

3.2.1. Preparação de Líquidos de BTE/BTTV

O procedimento adoptado para a preparação dos líquidos de BTE/BTTV envolve as seguintes etapas: pesar a quantidade necessária de cada reagente e colocar num gobelé de 50 mL; colocar o gobelé num banho de aquecimento em etilenoglicol que se encontra a uma dada temperatura (função do líquido a usar); se os dois reagentes de partida forem sólidos, deixar a mistura sem agitação mecânica até começar a existir líquido e de seguida, ligar o

agitador; caso um dos reagentes de partida seja líquido, ligar o agitador mecânico logo no início (velocidade de agitação de 400 rpm). A Tabela 3.2 apresenta os líquidos de BTE/BTTV preparados e as respectivas condições de preparação.

Tabela 3.2. Condições de preparação dos líquidos de BTE/ BTTV.

| Dador ligação-H | Aceitador ligação-H | Razão molar | T (°C) | Tempo (h) | Líquido BTE/BTTV | Referência |
|-------------------------------|---|-------------|--------|-----------|--------------------|----------------------------------|
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Cloreto de colina ($\geq 98\%$) | 20:1 | 85 | 2 | [GC 20:1] | |
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Cloreto de colina ($\geq 98\%$) | 100:1 | 85 | 2 | [GC 100:1] | |
| Ácido Málico ($\geq 99\%$) | Cloreto de colina ($\geq 98\%$) | 1:1 | 130 | 4 | [MC 1:1] | Francisco et al.,2012; Dios,2013 |
| Ácido Láctico ($\geq 98\%$) | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ($\geq 98\%$) | 5:1 | 65 | 4 | [LCCETMA 5:1] | Dios,2013 |
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Carbonato de Potássio ($\geq 99\%$) | 20:1 | 80 | 2 | [GCP 20:1] | Naser et al.,2013 |
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Carbonato de Potássio ($\geq 99\%$) | 50:1 | 80 | 2 | [GCP 50:1] | Naser et al.,2013 |
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Carbonato de Potássio ($\geq 99\%$) | 100:1 | 80 | 2 | [GCP 100:1] | Naser et al.,2013 |
| Glicerol ($\geq 99\%$) | Carbonato de Potássio ($\geq 99\%$) | 200:1 | 80 | 2 | [GCP 200:1] | Naser et al.,2013 |
| Ácido Láctico (80%) | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ($\geq 98\%$) | 5:1 | 65 | 4 | [LCCETMA (1) 5:1] | |
| Ácido Láctico (95%) * | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ($\geq 98\%$) | 5:1 | 65 | 4 | [LCCETMA (2) 5:1] | |
| Ácido Láctico (95%) * | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ($\geq 98\%$) | 10:1 | 65 | 4 | [LCCETMA (2) 10:1] | |

* Ácido láctico (95%) - obtido a partir do ácido láctico (80%), após a evaporação de ~15 % de H₂O.

3.2.2. Dissolução de lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV

Numa primeira fase, foram realizados testes de dissolução da lenhina comercial (lenhina kraft) nos líquidos de BTE/BTTV para perceber se o líquido tinha capacidade para dissolver a lenhina comercial. Caso o líquido dissolvesse a lenhina comercial já era um bom indicador de que podia dissolver a lenhina na madeira. Porém, é importante referir que a dissolução na madeira nada tem a ver com a simples dissolução da lenhina comercial. A dissolução da lenhina presente na madeira é muito mais complexa, uma vez que é necessário quebrar as ligações existentes entre a celulose, hemicelulose e lenhina. O estudo aqui apresentado encontra-se no Anexo III – Dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV.

3.2.3. Dissolução selectiva da madeira com líquidos de BTE/ BTTV

A primeira etapa do processo de dissolução da madeira é a pesagem da quantidade de madeira e de líquido de BTE/BTTV necessários à realização de cada ensaio.

O tamanho de partícula utilizado foi de [0,250-0,500] mm. As quantidades seguiram uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de 1/20. De seguida, a madeira e o líquido de BTE/BTTV foram colocados num copo de dissolução de fundo redondo.

Posteriormente, coloca-se o copo de dissolução com a madeira e o líquido de BTE/BTTV num banho de aquecimento de etilenoglicol, liga-se o agitador mecânico e coloca-se a agitar a 700 rpm durante 16 horas. As temperaturas de dissolução variaram de 60 a 85°C em função do líquido de BTE/BTTV utilizado.

Após as 16 horas de tratamento da dissolução da madeira, retira-se o copo de dissolução e deixa-se arrefecer. De seguida retira-se a mistura obtida para um tubo próprio para centrifugação, lavando-se com 10 mL de etanol o copo de dissolução com o objectivo de retirar todo o material presente neste. Depois efectuou-se a centrifugação da mistura durante 20 minutos a 3000 rpm. No fim da centrifugação retirou-se o clarificado (material dissolvido no líquido de BTE/BTTV, “rico em lenhina”) com uma pipeta de Pasteur e colocou-se num frasco apropriado. Este processo foi repetido 3 vezes, com adição de 10 mL de etanol de cada vez, com o objectivo de remover substancias dissolvidas que tenham ficado adsorvidas ou aprisionadas dentro da textura sólida. Por fim o material que não dissolveu foi lavado com água destilada por filtração a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro de 0.7 µm de tamanho de poro previamente seco e tarado (cadinho + filtro). Depois o material que não dissolveu foi seco a 105 °C durante a noite e posteriormente foi pesado (cadinho + filtro + material que não dissolveu).

É então possível calcular a quantidade de madeira dissolvida (rendimento de dissolução) em cada ensaio pela seguinte equação:

$$\text{Madeira dissolvida (\%)} = \frac{m_{mi} - m_{nd}}{m_{mi}} \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo, m_{mi} a quantidade de madeira inicial que foi colocada a dissolver e m_{nd} a quantidade de madeira que não dissolveu após o tratamento da madeira.

3.2.4. Determinação da lenhina e dos monossacarídeos no material não dissolvido

Para saber a quantidade de lenhina que não foi dissolvida e por sua vez a lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV, foram determinadas as percentagens de lenhina presentes na madeira e no material não dissolvido. 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, usando H_2SO_4 para hidrolisar a amostra de biomassa. A descrição dos procedimentos experimentais destas determinações encontram-se no Anexo II – Determinação da lenhina e monossacarídeos.

Nos hidrolisados de madeira e do material não dissolvido, obtidos após a aplicação do método de determinação da lenhina, determinou-se os monossacarídeos por HPLC. O procedimento utilizado encontra-se no Anexo II – Determinação da lenhina e monossacarídeos. O objectivo desta determinação foi perceber se no processo de dissolução da madeira estava a ocorrer dissolução de celulose/hemiceluloses para além da dissolução da lenhina, uma vez que, em alguns casos, a quantidade de madeira dissolvida era superior a quantidade de lenhina dissolvida.

3.2.5. Determinação da lenhina no material dissolvido no líquido de BTE/ BTTV

Esta determinação é muito semelhante à da lenhina solúvel descrita na secção anterior. Para determinar a lenhina no material retirou-se 20 μ L do sobrenadante (lenhina dissolvida no líquido de BTE/BTTV) e diluiu-se com água de modo a que no momento de medição da absorvância a 205 nm, esta se encontra-se entre 0.2 e 0.8. Usou-se uma célula de quartzo e efectuou-se a leitura da absorvância a 205 nm, contra um branco constituído por líquido de BTE/BTTV. A concentração de lenhina dissolvida foi determinada através da aplicação directa da lei de Beer-Lambert, tal como o método da determinação da lenhina solúvel TAPPI UM 250, tendo em conta o factor de diluição usado e a absortividade molar da lenhina em cada líquido BTE/BTTV. O valor da absortividade molar foi determinado através da dissolução de lenhina kraft comercial nos diferentes líquidos de BTE/BTTV, dado que o meio líquido não era ácido sulfúrico (tal como no método TAPPI UM 250) e cada líquido BTE/BTTV interage de forma diferente com a lenhina:

$$[\text{Lenhina}] \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Abs}}{\epsilon_{\text{BTE/BTTV}} \left(\frac{\text{L}}{\text{g} \cdot \text{cm}} \right) \times a(\text{cm})} \text{FD} \quad (3.2)$$

Onde:

Abs – Absorvância lida a 205 nm

a – Percurso percorrido pela luz, correspondente à largura da célula, $L = 1$ cm

$\epsilon_{\text{BTE/BTTV}}$ – absortividade molar determinada por dissolução da lenhina kraft comercial nos líquidos de BTE/BTTV (ver Anexo III – Dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV.)

FD – factor de diluição, $FD = \frac{V_{\text{amostra original}} + V_{\text{água}}}{V_{\text{amostra original}}}$

Este é um método rápido de determinar a lenhina que ficou dissolvida no líquido de BTE/BTTV. Verificou-se contudo que os valores obtidos nalguns casos não eram fiáveis, como se vai poder constatar na análise e discussão de resultados na secção 4.1.2.

3.2.6. Precipitação do material rico em lenhina

Para a precipitação da lenhina que está dissolvida no líquido de BTE/BTTV é necessário adicionar um anti-solvente que seja capaz de regenerar a lenhina. Os anti-solventes utilizados para precipitar a lenhina foram os seguintes: água, solução de acetona/água (1:1 v/v), solução de etanol/água (1:1 v/v) e ácido sulfúrico (0,05M). O ácido sulfúrico como já foi referido anteriormente, não é o anti-solvente ideal para precipitar a lenhina uma vez que não permite a recuperação do líquido de BTE/BTTV. No entanto, este foi utilizado com o objectivo de ver a sua influência no rendimento de precipitação.

Para precipitar a lenhina, adicionou-se 10 gramas de anti-solvente ao frasco que continha o material que dissolveu e agitou-se vigorosamente num misturador Vortex até começar a surgir um precipitado. De seguida filtra-se a vácuo a mistura por forma a reter a lenhina num cadinho de placa porosa com um filtro de 0,22 μm de tamanho de poro, previamente seco e tarado (cadinho + filtro). A lenhina obtida foi seca a 105 °C durante a noite e no dia seguinte foi pesada a massa de lenhina obtida (cadinho + filtro + lenhina precipitada). É então possível determinar o rendimento de precipitação (3.3).

$$\text{Lenhina precipitada (\%)} = \frac{m_{1p}}{m_{1d}} \times 100 \quad (3.3)$$

Sendo

m_{1p} - Quantidade de lenhina precipitada.

m_{1d} - Quantidade de lenhina dissolvida é calculada pela equação 3.4,

(3.4)

$$m_{ld} = m_{mi} \times ld(\%)$$

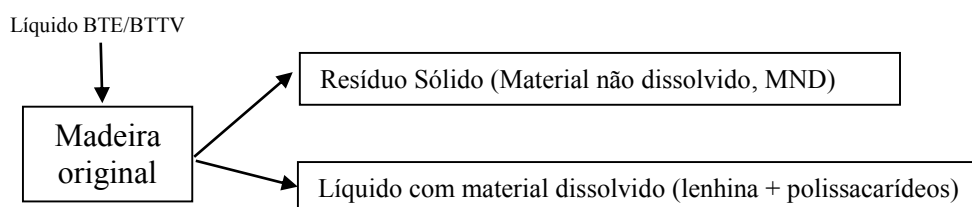
m_{mi} - Massa de madeira inicial

$ld(\%)$ - Lenhina dissolvida obtida a partir da determinação da lenhina klason e solúvel na madeira original e no material não dissolvido.

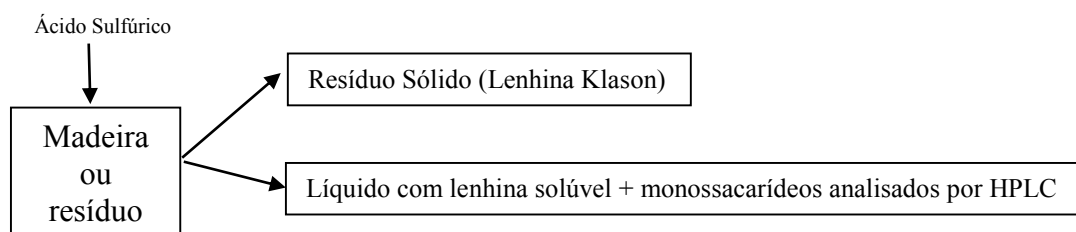
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo está dividido em quatro subcapítulos. O primeiro subcapítulo 4.1 é dedicado ao estudo da dissolução da madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) com diferentes líquidos de BTE/BTTV, sendo efectuada a identificação e quantificação detalhada dos componentes que se dissolveram em cada líquido. No subcapítulo 4.2 é realizado um estudo da dissolução de madeiras de espécies diferentes: Mimosa (*Acacia dealbata*), Giesta (*Cytisus sp.*) e Silva (*Rubus sp.*) com os líquidos que mostraram ser mais eficientes no subcapítulo anterior. No subcapítulo 4.3 é efectuado um estudo detalhado da dissolução da madeira de Mimosa nos líquidos de BTE/BTTV, visto que a dissolução desta espécie apresentou resultados promissores. O subcapítulo 4.4 é dedicado à precipitação da lenhina que se dissolveu nos líquidos de BTE/BTTV.

Usado a metodologia experimental no capítulo 3 foi determinado i) o rendimento de dissolução, sendo este o resultado do balanço mássico ao sólido antes e após o tratamento com os líquidos BTE/BTTV, como mostra o seguinte esquema:



ii) Na madeira e no resíduo sólido foi aplicado o método da determinação da lenhina klason e solúvel (que usa ácido sulfúrico), como mostra o esquema seguinte:



A diferença entre a lenhina na madeira e a lenhina no resíduo dá informação sobre a quantidade de lenhina dissolvida durante o tratamento com o líquido BTE/BTTV.

Subtraindo a quantidade de lenhina dissolvida à massa de material dissolvido, obtém-se a quantidade de polissacarídeos dissolvidos.

iii) Por outro lado, a análise dos monossacarídeos provenientes da madeira residual pela técnica HPLC também permite determinar a quantidade de polissacarídeos dissolvidos. O balanço mássico entre os polissacarídeos na madeira original e os polissacarídeos na madeira residual permite determinar o teor de polissacarídeos dissolvidos no líquido BTE/BTTV. No entanto, como se irá ver mais adiante, os valores obtidos pelas metodologias descritas em iii) e ii) foram significativamente diferentes pelo que será necessário em trabalhos futuros estudar este assunto com maior profundidade.

4.1. Dissolução da madeira de Eucalipto em diferentes líquidos de BTE/BTTV

Numa primeira fase foram realizados testes de dissolução de lenhina comercial em líquidos de BTE/BTTV com o objectivo de perceber se os líquidos eram eficientes na sua dissolução. Em função dos resultados obtidos foram seleccionados os líquidos a utilizar na dissolução da madeira. Este estudo encontra-se no Anexo III – Dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV.

Para avaliar a capacidade de dissolução da madeira de Eucalipto em diferentes líquidos de BTE/BTTV foram efectuados ensaios com sete líquidos diferentes: líquido composto por glicerol e cloreto de colina com razão molar 20:1 e 100:1 ([GC 20:1] e [GC 100:1]), líquido composto por ácido láctico ($\geq 98\%$) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA 5:1]), líquido composto por glicerol e carbonato de potássio com razão molar 20:1 e 100:1 ([GCP 20:1] e [GCP 100:1]), líquido composto por ácido láctico (80%) e cloreto de (2-cloroetil) timetilamónio ([LCCETMA (1) 5:1]) e líquido composto por ácido láctico (95%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA (2) 5:1]). Dos líquidos utilizados para este estudo só o líquido [LCCETMA 5:1] é que se encontra referido na literatura como sendo capaz de dissolver selectivamente a madeira. Os restantes líquidos foram testados pela primeira vez neste trabalho.

4.1.1. Rendimentos de dissolução da madeira de Eucalipto

Para avaliar o rendimento de dissolução da madeira com os diferentes líquidos de BTE/BTTV foram efectuados ensaios com uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de (1/20), durante 16 horas e com agitação mecânica a uma velocidade de 700 rpm. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Resultados da dissolução da madeira de Eucalipto com diferentes líquidos de BTE/BTTV.

| Ensaio | Líquido BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Massa de líquido BTE/BTTV (g) | Temperatura (°C) | Massa não dissolvida (resíduo) (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%) * |
|--------|--------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| E1 | [GC 20:1] | 0,507 | 10,370 | 80 | 0,467 | 0,040 | 7,94 |
| E2 | [GC 100:1] | 0,509 | 10,305 | 80 | 0,466 | 0,042 | 8,33 |
| E3 | [GCP 20:1] | 0,505 | 10,531 | 75 | 0,431 | 0,074 | 14,66 |
| E4 | [GCP 100:1] | 0,509 | 10,302 | 75 | 0,415 | 0,094 | 18,47 |
| E5 | [LC CETMA 5:1] | 0,503 | 10,029 | 60 | 0,445 | 0,058 | 11,47 |
| E6 | [LC CETMA (1) 5:1] | 0,507 | 10,525 | 60 | 0,462 | 0,045 | 8,86 |
| E7 | [LC CETMA (2) 5:1] | 0,505 | 10,495 | 60 | 0,457 | 0,048 | 9,50 |

*Rendimento de dissolução =(massa dissolvida/ massa de madeira original) × 100, em base seca.

Ao analisar a Tabela 4.1 verifica-se que todos os líquidos testados dissolveram parcialmente a madeira, apesar de apresentarem diferentes rendimentos de dissolução. Estas incluídos os líquidos não referidos na literatura para este propósito e que foram testados pela primeira vez neste trabalho.

Dos líquidos de BTE/BTTV estudados, os líquidos que permitiram obter um maior rendimento de dissolução foram o [GCP 100:1] e o [GCP 20:1] com rendimentos de 18,5 e 14,7% , respectivamente.

Analisando agora em detalhe os rendimentos de dissolução obtidos pode observar-se que o rendimento de dissolução com o líquido composto por glicerol e cloreto de colina ([GC]) aumenta com o aumento da proporção de glicerol. Com o líquido [GC 20:1], obteve-se um rendimento de dissolução de 7,9% e quando se dissolve a madeira no líquido [GC 100:1], o rendimento aumenta cerca de 0,40% . Na dissolução da madeira com o líquido composto por glicerol e carbonato de potássio ([GCP]) também se verifica o aumento do rendimento de dissolução com o aumento da proporção de glicerol. Quando se utiliza o líquido [GCP 20:1], o rendimento de dissolução é de 14,7%, o qual aumenta cerca de 3,8% quando se usa o líquido [GCP 100:1]. Assim, pode concluir-se que a proporção de glicerol no líquido mostra ter influência na dissolução de madeira.

Observando agora os outros resultados apresentados, pode verificar-se que dos líquidos compostos por ácido láctico e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA]), o que apresenta maior rendimento de dissolução é o líquido [LCCETMA 5:1], 11,5 %. Este líquido é o que tem na sua constituição ácido láctico com maior pureza ($\geq 98\%$). Contudo, o ácido láctico utilizado nos líquidos, [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1], têm um preço mais baixo (ver Anexo V – Preços dos reagentes) e comparando o rendimento de dissolução do líquido [LCCETMA 5:1] com os líquidos [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1] verifica-se que diferença não é muito significativa (2,6 e 2 %, respectivamente).

Na subsecção que se segue é feita uma análise ao material dissolvido e ao resíduo (material não dissolvido) para perceber que componentes da madeira é que se dissolveram no líquido de BTE/BTTV. Na literatura (Dios, 2013; Francisco et al., 2012; Francisco et al., 2013), tem sido mostrado que os líquidos de BTE/BTTV são selectivos para a lenhina.

4.1.2. Identificação e quantificação dos componentes dissolvidos

Nesta subsecção é feita a comparação de resultados obtidos para a quantidade de lenhina que dissolveu nos líquidos de BTE/BTTV usando dois métodos: o método da determinação da lenhina klason e da lenhina solúvel e o método da aplicação directa da lei de Beer-Lambert usando a absorvidade molar determinada neste trabalho. É realizado também um pequeno estudo sobre o efeito da temperatura na dissolução da madeira. Por fim, é analisada a quantidade de polissacarídeos dissolvidos usando a técnica de HPLC.

Lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV

Com o intuito de perceber o que estava a ser dissolvido nos líquidos de BTE/BTTV, decidiu-se determinar a quantidade de lenhina presente na madeira de Eucalipto (M1) e comparar esta quantidade com a determinada no resíduo (massa de madeira que não dissolveu) (o procedimento experimental encontra-se no Anexo II – Determinação da lenhina e monossacarídeos). Assim, a quantidade de lenhina que não estava presente no resíduo teria ficado dissolvida no líquido de BTE/BTTV. A Tabela 4.2 apresenta os resultados da determinação da lenhina na madeira de Eucalipto, nos resíduos dos diferentes

ensaios de dissolução e a lenhina dissolvida no líquido BTE/BTTV. A lenhina dissolvida é obtida pela diferença entre a quantidade de lenhina presente na madeira de Eucalipto original e a quantidade de lenhina presente no resíduo (madeira que não dissolveu). Os resultados completos da determinação da lenhina klason e solúvel encontram-se na Tabela 0.5, Anexo IV – Resultados.

Tabela 4.2. Determinação da lenhina na madeira de Eucalipto, nos resíduos (madeira que não dissolveu) e lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV. As percentagens são referidas ao peso seco da madeira original.

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Rendimento de dissolução (%) | Lenhina klason (%) | Lenhina solúvel (%) | Lenhina total (%) | Lenhina dissolvida (%)* |
|--------|---------------------|------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|
| M1 | - | - | 20,97 | 4,27 | 25,25 | - |
| E1 | [GC 20:1] | 7,94 | 19,28 | 5,62 | 24,90 | 0,34 |
| E2 | [GC 100:1] | 8,33 | 20,10 | 4,95 | 25,06 | 0,19 |
| E3 | [GCP 20:1] | 14,66 | 19,64 | 4,84 | 24,48 | 0,77 |
| E4 | [GCP 100:1] | 18,47 | 19,13 | 4,72 | 23,86 | 1,39 |
| E5 | [LCCETMA 5:1] | 11,47 | 11,64 | 5,79 | 17,43 | 7,82 |
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 8,86 | 15,69 | 5,26 | 20,95 | 4,30 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 9,50 | 14,62 | 5,07 | 19,69 | 5,56 |

*Lenhina dissolvida = Lenhina total M1-Lenhina total no ensaio E_i, sendo i=1,...7.

Ao analisar a Tabela 4.2, verifica-se que os ensaios E3 e E4 com [GCP] são os que apresentam maior rendimento de dissolução, 14,7 e 18,5%, respectivamente, embora não seja consequência da dissolução da lenhina, dado que se quantificou apenas 0,8 e 1,4% de lenhina dissolvida. É por isso necessário identificar o que foi dissolvido para além da lenhina, nomeadamente analisar a possibilidade da dissolução de hemiceluloses e/ou celulose.

Analisando agora os ensaios E1 e E2, pode verificar-se que os rendimentos de dissolução são baixos, tendo também sido dissolvidas quantidades insignificantes de lenhina. Portanto, pode concluir-se que os líquidos [GC 20:1] e [GC 100:1] não são eficientes na dissolução desta madeira.

Os ensaios de dissolução, E5, E6 e E7, apesar de também apresentarem rendimentos baixos, mostram ser mais selectivos para a lenhina. A selectividade para a lenhina exibida pelo líquido [LCCETMA 5:1] está de acordo com apresentado por Dios (2013). No ensaio E5, o rendimento de dissolução é de 11,5% e dissolveu-se 7,8% de lenhina, ou seja, só 3,7% é que corresponde a outros materiais dissolvidos. No ensaio E6, o

rendimento de dissolução é de 8,9% sendo 4,3% lenhina dissolvida e os restantes 4,6% correspondem a outros materiais dissolvidos. Por fim, no ensaio E7, o rendimento de dissolução é de 9,5% sendo 5,6% lenhina dissolvida e os restantes 3,9% correspondem a outros materiais dissolvidos.

Como os ensaios E6 e E7 mostraram dissolver a lenhina presente na madeira, optou-se por aumentar a temperatura de dissolução para 80°C para ver a influência da temperatura na dissolução da madeira, ensaios T6 e T7. Estes ensaios foram efectuados com uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de (1/20), durante 16 horas e com agitação mecânica a uma velocidade de 700 rpm. Na Tabela 4.3, são apresentados os rendimentos de dissolução obtidos e a lenhina dissolvida. Os resultados completos da determinação da lenhina dissolvida encontram-se na Tabela 0.5, Anexo IV – Resultados.

Tabela 4.3. Rendimentos de dissolução e lenhina dissolvida com o líquido [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1].

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Massa de líquido de BTE/BTTV (g) | Temperatura (°C) | Massa não dissolvida (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%)* | Lenhina dissolvida (%) |
|--------|---------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,507 | 10,525 | 60 | 0,462 | 0,045 | 8,86 | 4,30 |
| T6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,503 | 10,112 | 80 | 0,439 | 0,065 | 12,82 | 4,87 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 10,495 | 60 | 0,457 | 0,048 | 9,50 | 5,56 |
| T7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 10,242 | 80 | 0,413 | 0,093 | 18,30 | 5,92 |

*Rendimento de dissolução =(massa dissolvida/ massa de madeira original) × 100, em base seca.

Ao analisar a Tabela 4.3, observa-se que na dissolução de madeira com o líquido [LCCETMA (1) 5:1], ensaio E6, a 60°C, o rendimento de dissolução é de 8,9%, sendo 4,3% lenhina dissolvida. Ao aumentar a temperatura para 80°C, ensaio T6, o rendimento de dissolução aumentou cerca de 4% e o teor de lenhina dissolvida aumentou cerca de 0,6%, ou seja, a lenhina dissolvida praticamente não se alterou. O mesmo acontece no líquido [LCCETMA (2) 5:1], ensaio E7, quando a dissolução é feita a temperatura de 60°C, o rendimento é de 9,5%, sendo 5,6 % lenhina dissolvida. Ao aumentar a temperatura para 80°C, ensaio T7, o rendimento aumentou cerca de 9 % e a lenhina dissolvida aumentou cerca de 0,4%. Portanto, o aumento da temperatura provoca um aumento do rendimento de dissolução, mas a selectividade para a lenhina parece não aumentar significativamente. Na

Figura 4.1 são apresentadas três imagens que correspondem ao ensaio E6 a) antes da dissolução, b) depois da dissolução a 60°C e c) depois da dissolução a 80°C (T6).

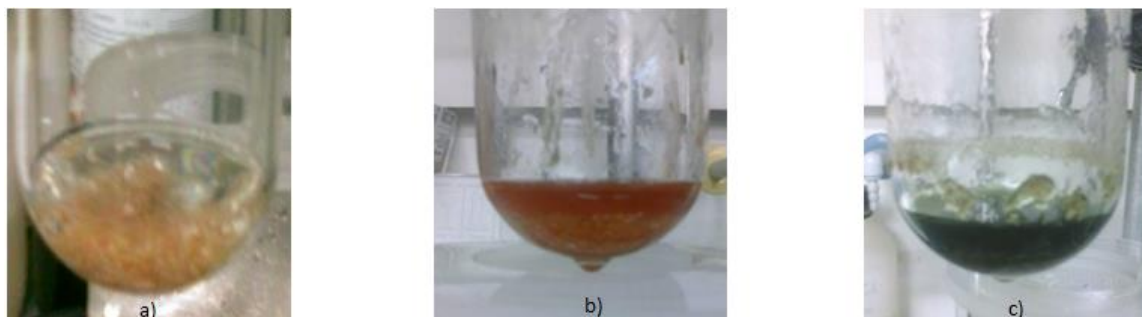


Figura 4.1. Imagem da mistura da madeira com líquido [LCCETMA (1) 5:1] a) no início do ensaio; b) após dissolução a 60°C; c) após a dissolução a 80°C.

Ao observar o aspecto das dissoluções da madeira a 60°C (Figura 4.1 b)) e 80°C (Figura 4.1 c)), verifica-se que após a dissolução a 60°C, obteve-se uma cor alaranjada, o que dá indicação que ocorreu dissolução de lenhina. Este cor também foi descrita por Francisco et al., (2012) e Dios, (2013). Por sua vez, após a dissolução da madeira a 80°C verifica-se que a cor obtida foi verde-escuro. Conclui-se assim que o aumento da temperatura na dissolução da madeira com os líquidos de BTE/BTTV, para além de não favorecer a dissolução selectiva da lenhina, leva à ocorrência de reacções indesejáveis, como reacções de degradação do líquido de BTE/BTTV, nomeadamente formação de compostos de amónio.

Na Tabela 4.4, encontram-se os resultados da massa de lenhina dissolvida obtidos pelo método da lenhina klason e solúvel, já apresentados anteriormente, e a massa de lenhina dissolvida obtida pela aplicação directa da lei de Beer-Lambert usando a absorvidade molar determinada neste trabalho (procedimento experimental na secção 3.2.5). Os resultados completos desta última determinação encontram-se no Tabela 0.6, Anexo IV – Resultados.

Tabela 4.4. Determinação da lenhina dissolvida no líquido BTE/BTTV por aplicação do método da lenhina klason e solúvel ao resíduo sólido e por aplicação directa da lei de Beer-Lambert ao meio líquido.

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Lenhina dissolvida (%) | Massa lenhina dissolvida (Método da lenhina Klason e solúvel) (g)* | Massa lenhina dissolvida (Aplicação directa da lei de Beer-Lambert) (g) |
|--------|---------------------|-------------------|------------------------|--|---|
| E3 | [GCP 20:1] | 0,505 | 0,77 | 0,004 | 0,035 |
| E4 | [GCP 100:1] | 0,509 | 1,39 | 0,007 | 0,030 |
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,507 | 4,30 | 0,022 | 0,027 |
| T6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,503 | 4,87 | 0,024 | 0,025 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 5,56 | 0,028 | 0,032 |
| T7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 5,92 | 0,030 | 0,033 |

*-Massa lenhina dissolvida=Massa de madeirax (Lenhina dissolvida/100)

Comparando os resultados da massa de lenhina dissolvida avaliada pelos dois métodos apresentados, verifica-se uma diferença acentuada nos ensaios E3 e E4 entre a massa de lenhina dissolvida determinada pela aplicação da lei de Beer-Lambert ao meio líquido e a massa de lenhina dissolvida por aplicação do método da lenhina klason e solúvel ao resíduo de madeira. Este facto pode indiciar alterações estruturais da lenhina durante o processo de dissolução com o líquido [GCP] que alteraram significativamente a absorvidade molar calculada com o uso de lenhina kraft comercial. Além disso, a presença de outros compostos provenientes da eventual degradação dos líquidos de BTE/BTTV, que absorvem no mesmo comprimento de onda, poderá ter contribuído para os resultados obtidos. Aparentemente, isso não aconteceu nos ensaios com o líquido [LCCETMA].

Sendo o método da determinação da lenhina klason e solúvel credível, e de maior aplicabilidade, nos ensaios seguintes só foi utilizado este método. A grande vantagem da determinação da lenhina dissolvida pela aplicação da lei de Beer-Lambert seria a rapidez com que se obtém os resultados, enquanto que a determinação da lenhina klason e solúvel demora aproximadamente 2 dias.

Monossacarídeos presentes no resíduo (madeira não dissolvida)

A determinação dos monossacarídeos na madeira não dissolvida (resíduo sólido) foi efectuada para perceber se os líquidos de BTE/BTTV estariam a dissolver a celulose e/ou hemiceluloses. Assim, decidiu-se determinar os monossacarídeos na madeira original de Eucalipto, por HPLC, e comparar com os monossacarídeos nos resíduos. Para a determinação dos monossacarídeos utilizaram-se os hidrolisados provenientes da hidrólise ácida realizada para a determinação da lenhina klason e solúvel. Durante a hidrólise ácida a celulose e as hemiceluloses são hidrolisadas em glucose e xilose, respectivamente. É de referir ainda que as quantidades de outros monossacarídeos presentes (galactose, arabinose e manose) são insignificantes, não tendo sido consideradas. Os polissacarídeos totais (celulose e hemiceluloses) foram determinados a partir dos monossacarídeos glucose e xilose, respectivamente utilizado o factor de correcção correspondente à conversão de monossacarídeos a polissacarídeos. Na Tabela 4.5 são apresentadas as percentagens mássicas dos polissacarídeos na madeira e os que ficaram no resíduo sólido. Por diferença entre estes dois valores fica a conhecer-se o teor de polissacarídeos dissolvidos nos líquidos.

Dado que nas Tabelas 4.2 e 4.3 já tinha sido determinada a quantidade de madeira dissolvida e a quantidade de lenhina dissolvida, então, a diferença entre estas duas quantidades deveriam corresponder à dissolução de outros componentes da madeira. Os resultados completos da determinação dos monossacarídeos encontram-se na Tabela 0.7, Anexo IV – Resultados.

Tabela 4.5. Polissacarídeos presentes na madeira de Eucalipto e no material não dissolvido (resíduo).

| Ensaio | Líquido BTE/BTTV | Polissacarídeos dissolvidos (%)* | Celulose (%) | Hemiceluloses (xilanas) (%) | Polissacarídeos totais (%)** | Polissacarídeos dissolvidos (HPLC) (%)*** |
|--------|-------------------|----------------------------------|--------------|-----------------------------|------------------------------|---|
| M1 | - | - | 47,71 | 10,41 | 58,11 | - |
| E1 | [GC 20:1] | 7,60 | 40,16 | 8,17 | 48,33 | 9,78 |
| E2 | [GC 100:1] | 8,14 | 45,89 | 9,72 | 55,61 | 2,51 |
| E3 | [GCP 20:1] | 13,89 | 46,52 | 8,05 | 54,58 | 3,54 |
| E4 | [GCP 100:1] | 17,08 | 45,72 | 7,67 | 53,38 | 4,73 |
| E5 | [LCCETMA 5:1] | 3,65 | 45,08 | 9,16 | 54,24 | 3,87 |
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 4,56 | 47,22 | 7,97 | 55,20 | 2,92 |
| T6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 7,95 | 30,48 | 9,07 | 39,55 | 18,56 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 3,94 | 45,27 | 8,55 | 53,82 | 4,30 |
| T7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 12,38 | 34,87 | 7,28 | 42,15 | 15,97 |

* Polissacarídeos dissolvidos (Tabela 4.2 e 4.3) = Rendimento de dissolução-Lenhina dissolvida
 **Polissacarídeos totais= Celulose +Hemiceluloses
 ***Polissacarídeos dissolvidos (HPLC) = Polissacarídeos totais na M1- Polissacarídeos totais no resíduo do ensaio E_i, sendo i=1,..7 ,ou T_i, sendo i=6,7.

No ensaio E1 o rendimento de dissolução era de 7,9%, sendo 0,3 % o teor de lenhina dissolvida. Assim, a diferença entre estas duas quantidades 7,6% deveriam corresponder a polissacarídeos dissolvidos no líquido de [GC 20:1] (celulose e hemiceluloses). No entanto, da análise aos polissacarídeos no resíduo conclui-se que 9,8% da madeira deveria ter sido dissolvida como celulose e hemiceluloses. Tendo em conta o somatório de erros associados a determinação da lenhina bem como à quantificação dos açúcares por HPLC a diferença entre estes dois valores não é significativa. Contudo, no ensaio E2 , o rendimento de dissolução foi de 8,3% , sendo 0,2% lenhina dissolvida, pelo que 8,1% deveria corresponder ao teor de polissacarídeos dissolvidos. Através da determinação dos polissacarídeos no resíduo conclui-se que apenas 2,5% é que teriam sido dissolvidos no líquido. Esta discordância entre estas duas abordagens também é notório no ensaio T6, onde os polissacarídeos dissolvidos são cerca de 8 e 18 % consoante a metodologia usada. Assim sendo, os resultados são inconclusivos e não foi possível, no curto espaço de tempo disponível para elaboração desta dissertação, obter informação complementar para identificar a causa mais provável para estas diferenças. Uma dessas causas pode estar relacionada com o facto dos resíduos de madeira terem componentes

dissolvidos que provém dos líquidos de BTE/BTTV e que possam estar a interferir com as determinações dos monossacarídeos. Além disso, os líquidos de BTE/BTTV devem ser submetidos a iguais condições de extracção, mas sem adição de madeira, para avaliar eventuais degradações.

As principais conclusões da dissolução da madeira de Eucalipto (teor de lenhina de 25,3%) com diferentes líquidos de BTE/BTTV são as seguintes:

- ✓ A dissolução da madeira com os líquidos [GC 20:1] e [GC 100:1] apresentou baixos rendimentos de dissolução (~8%) e verificou-se que estes não são selectivos para a lenhina.
- ✓ O líquido [GCP 100:1] foi o que conseguiu dissolver maior quantidade de madeira (18,5%).
- ✓ O líquido [LCCETMA 5:1] foi o que dissolveu mais lenhina 7,82%, no entanto, um dos componentes do líquido, o ácido láctico tem um custo elevado. Em alternativa, estudou-se a dissolução com os líquidos [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1], em que o ácido láctico é de preço reduzido, obtendo-se 4,3 e 5,6% de lenhina dissolvida, respectivamente.
- ✓ A análise da lenhina dissolvida por aplicação directa da lei de Beer-Lambert, apesar de ser um método rápido não permitiu obter resultados concordantes com o método da lenhina klason devido ao desconhecimento do valor correcto da absorvidade molar.
- ✓ Para uma determinação de monossacarídeos mais eficiente é necessário escolher outra técnica ou uma coluna de HPLC mais adequada para a quantificação dos diferentes componentes que possam estar presentes nos hidrolisados dos resíduos.
- ✓ Aumentar a temperatura nos ensaios de dissolução da madeira não favorece a dissolução selectiva da lenhina.

4.2. Dissolução de diferentes espécies de madeira em líquidos de BTE/BTTV

Após a análise dos resultados da dissolução da madeira de Eucalipto com diferentes líquidos de BTE/BTTV, verificou-se que o líquido [GCP 100:1] era o que permitia obter maior rendimento de dissolução da madeira de Eucalipto e o líquido [LCCETMA (2) 5:1] permitia dissolver maior quantidade de lenhina, sendo de baixo custo. Portanto, era interessante perceber o comportamento destes líquidos em madeiras de espécies diferentes. As madeiras seleccionadas para este estudo foram a Mimosa (*Acacia dealbata*), a Giesta (*Cytisus sp.*) e a Silva (*Rubus sp.*). Estas espécies são abundantes em Portugal, sendo a Mimosa e a Giesta consideradas verdadeiras pragas. Segundo Duarte et al. (2013) estas espécies são matérias-primas promissoras para a produção de bioetanol, tendo 60 a 70 % de hidratos de carbono.

Para avaliar o rendimento de dissolução de diferentes espécies de madeira com os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1] foram efectuados ensaios com uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de 1/20, durante 16 horas e com agitação mecânica a uma velocidade de 700 rpm. Para os ensaios com o líquido [GCP 100:1] a temperatura de dissolução foi de 75°C e nos ensaios com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] a temperatura de dissolução foi de 60°C.

4.2.1. Dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [GCP 100:1]

Os resultados obtidos na dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [GCP 100:1] encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Rendimentos de dissolução obtidos com o líquido [GCP 100:1] para diferentes tipos de madeira.

| Ensaio | Madeira | Massa madeira (g) | Massa de BTE/BTTV (g) | Massa não dissolvida (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%) * |
|--------|-----------|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|
| E4 | Eucalipto | 0,509 | 10,302 | 0,415 | 0,094 | 18,47 |
| E8 | Mimosa | 0,504 | 10,127 | 0,461 | 0,042 | 8,38 |
| E9 | Giesta | 0,503 | 10,237 | 0,413 | 0,090 | 17,91 |
| E10 | Silva | 0,505 | 10,588 | 0,426 | 0,079 | 15,67 |

*Rendimento de dissolução = (massa dissolvida/ massa de madeira original) × 100, em base seca

Os maiores rendimentos de dissolução obtidos foram de 18,5 e 17,9 %, respectivamente para a madeira de Eucalipto e Giesta (ensaios E4 e E9). Para saber qual o tipo de componentes é que foram dissolvidos em cada teste, realizaram-se ensaios de determinação da lenhina klason e solúvel na madeira de Eucalipto (M1), Mimosa (M2), Giesta (M3) e Silva (M4) e compararam-se com os valores dos resíduos obtidos (material que não dissolveu nos líquidos de BTE/BTTV). A diferença entre a lenhina presente nas madeiras originais e nos resíduos permitiu determinar a lenhina que dissolveu no líquido de BTE/BTTV. A Figura 4.2 apresenta a lenhina dissolvida em cada ensaio com madeiras diferentes. Os resultados completos desta determinação encontram-se na Tabela 0.8, Anexo IV – Resultados.

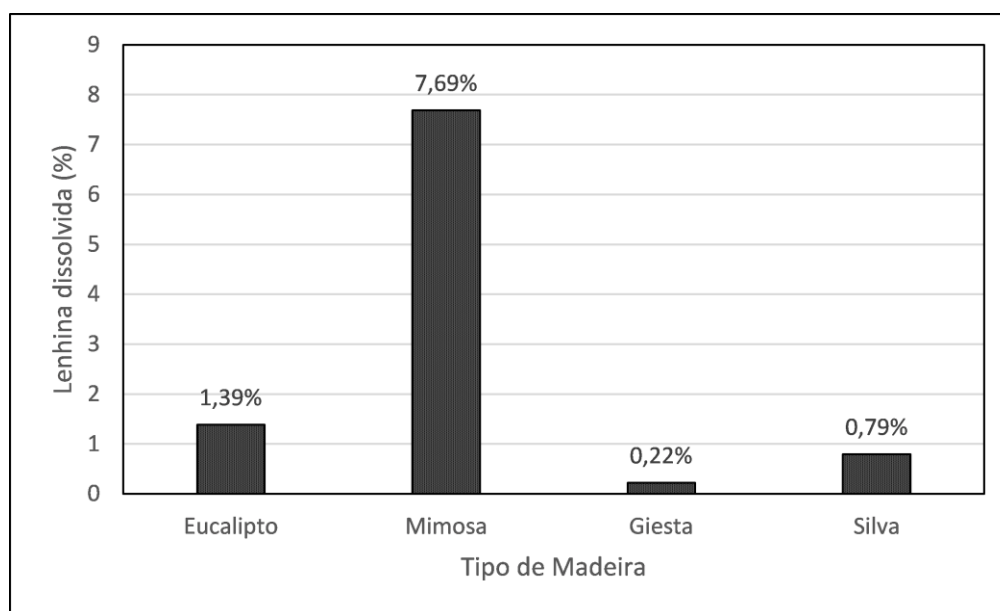


Figura 4.2. Lenhina dissolvida no líquido [GCP 100:1] com diferentes tipos de madeira.

Analisando a Figura 4.2 e a Tabela 4.6 em simultâneo, verifica-se que líquido [GCP 100:1] é muito selectivo para a lenhina presente na madeira de Mimosa, uma vez que o rendimento de dissolução é de 8,4%, sendo 7,7% lenhina dissolvida. Portanto, apesar do rendimento de dissolução ser baixo, a dissolução com o líquido [GCP 100:1] foi muito selectiva para a lenhina. Em relação à madeira de Giesta e Silva (ensaio E9 e E10), verifica-se o contrário pois os rendimentos de dissolução são maiores, 17,9 e 15,7%, respectivamente, mas a lenhina dissolvida é quase nula (0,2 e 0,8%). Nestes casos, estão a dissolver-se polissacarídeos (celulose e hemiceluloses). É de salientar que o teor de lenhina total nestas

madeiras varia entre 22 e 30% não se observando correlação entre estes valores e o teor de lenhina dissolvida.

4.2.2. Dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [LCCETMA (2) 5:1]

Os resultados obtidos para a dissolução de diferentes espécies de madeira com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Rendimentos de dissolução obtidos com o líquido [LCCETMA (2) 5:1] para diferentes tipos de madeira.

| Ensaio | Madeira | Massa madeira (g) | Massa de BTE/BTTV (g) | Massa não dissolvida (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%) * |
|--------|-----------|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|
| E7 | Eucalipto | 0,505 | 10,495 | 0,457 | 0,048 | 9,50 |
| E11 | Mimosa | 0,506 | 10,676 | 0,456 | 0,050 | 9,92 |
| E12 | Giesta | 0,502 | 10,559 | 0,438 | 0,064 | 12,78 |
| E13 | Silva | 0,508 | 10,762 | 0,448 | 0,060 | 11,85 |

*Rendimento de dissolução = (massa dissolvida/ massa de madeira original) × 100, em base seca

Ao analisar a Tabela 4.7, observa-se que é na madeira de Giesta e Silva (Ensaio 12 e 13) que os rendimentos de dissolução são maiores, 12,8 e 11,9 % , respectivamente. É apresentada na Figura 4.3 a lenhina dissolvida em cada ensaio usado espécies de madeira diferentes. O procedimento de cálculo utilizado já foi explicado anteriormente e os resultados completos desta determinação encontram-se na Tabela 0.9, Anexo IV – Resultados.

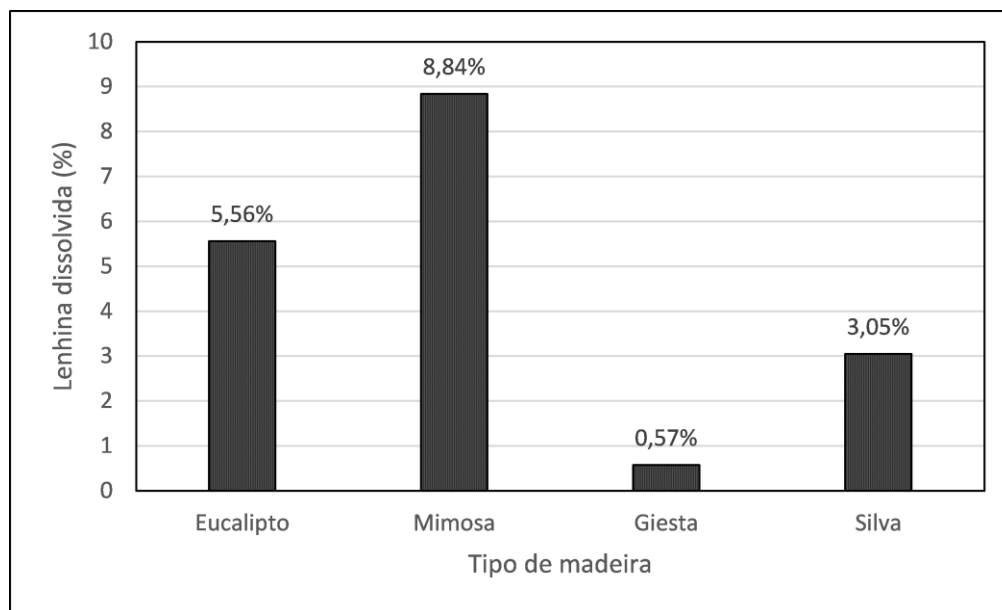


Figura 4.3. Lenhina dissolvida no líquido [LCCETMA (2) 5:1] com diferentes tipos de madeira.

Observando a Tabela 4.7 e a Figura 4.3, é notório, mais uma vez, a grande selectividade na dissolução da lenhina na madeira de Mimosa. O rendimento de dissolução nesta madeira é de 9,9 %, sendo 8,8 % lenhina dissolvida. Em contrapartida, a madeira de Giesta que foi a que obteve maior rendimento de dissolução (12,8 %), praticamente não dissolve lenhina (0,6 %). Na madeira de Eucalipto e Silva ocorre dissolução de lenhina mas não de forma selectiva, pois há também dissolução dos restantes componentes da madeira (celulose e hemiceluloses).

Do estudo comparativo da dissolução de diferentes espécies de madeira com os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1] as principais conclusões foram as seguintes:

- ✓ O líquido [GCP 100:1] permite obter maiores rendimentos de dissolução nas quatro madeiras estudadas;
- ✓ O líquido [LCCETMA (2) 5:1] é o que permite obter maiores rendimentos de lenhina dissolvida; no entanto, os seus rendimentos de dissolução são baixos.
- ✓ Das quatro madeiras estudadas, a madeira de Mimosa foi a que apresentou maior facilidade na extracção da lenhina.

4.3. Dissolução da Mimosa nos líquidos de BTE/BTTV

A Mimosa é considerada uma espécie invasora que provoca importantes impactos na estrutura e funcionamento dos ecossistemas naturais. Compete com as plantas nativas por luz, água, espaço, provocando a alteração do meio, nomeadamente das propriedades do solo. O problema desta espécie também é notória a nível económico, pois quando se estabelecem nas explorações florestais, há redução da produtividade. Para além disso, o controlo das áreas largamente invadidas implica um enorme prejuízo a nível financeiro, devido à necessidade de dar continuidade às acções de controlo (DinamisGlobe, 2012). Portanto, é de todo o interesse utilizar esta espécie. Perante os resultados obtidos na dissolução da Mimosa com os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1], considerou-se pertinente estudar o efeito de diferentes razões molares destes líquidos na dissolução da lenhina. Na literatura é referido que nos líquidos compostos por ácido láctico (como é o caso do [LCCETMA (2) 5:1]), a dissolução de lenhina é maior à medida que aumenta a proporção de ácido láctico.

O pré-tratamento com estes líquidos para além de extrair a lenhina que pode ser valorizada, também quebra as ligações existentes entre a lenhina, celulose e as hemiceluloses. A celulose e as hemiceluloses podem depois ser encaminhadas para uma etapa de hidrólise e posterior produção de bioetanol.

4.3.1. Dissolução da Mimosa no líquido [GCP] com diferentes razões molares

Para avaliar o efeito da razão molar do líquido [GCP] (líquido composto por glicerol e carbonato de potássio) no rendimento de dissolução da Mimosa e na extracção da lenhina seleccionaram-se quatro razões molares diferentes (20:1, 50:1, 100:1 e 200:1). Foram realizados ensaios com uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de (1/20), durante 16 horas a 75°C e com agitação mecânica de 700 rpm. Na Tabela 4.8, encontram-se os resultados obtidos. Recorde-se que o teor total de lenhina nesta madeira era de 26,5% (Tabela 3.1).

Tabela 4.8. Rendimentos de dissolução da mimosa com o líquido [GCP] com diferentes razões molares.

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Massa de BTE/BTTV (g) | Massa não dissolvida (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%) |
|--------|---------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|------------------------------|
| E14 | [GCP 20:1] | 0,509 | 10,097 | 0,426 | 0,082 | 16,20 |
| E15 | [GCP 50:1] | 0,507 | 10,394 | 0,454 | 0,052 | 10,32 |
| E8 | [GCP 100:1] | 0,504 | 10,127 | 0,461 | 0,042 | 8,38 |
| E16 | [GCP 200:1] | 0,338 | 10,502 | 0,290 | 0,048 | 14,14 |

*Rendimento de dissolução = (massa dissolvida / massa de madeira) × 100, em base seca

Na Figura 4.4, é apresentada a lenhina que dissolveu em cada líquido de [GCP] com diferentes razões molares. O procedimento de cálculo utilizado já foi explicado anteriormente e os resultados completos desta determinação encontram-se na Tabela 0.10, Anexo IV – Resultados.

Analisando a Tabela 4.8 e a Figura 4.4 em simultâneo, conclui-se que à medida que se aumenta a proporção de glicerol no líquido, maior é a lenhina dissolvida, pelo que esta dissolução é mais selectiva. Pelo contrário, para proporções menores de glicerol no líquido, a dissolução da madeira é maior mas a quantidade de lenhina dissolvida é baixa. Nestes casos serão dissolvidos polissacarídeos em maior quantidade. A dissolução da Mimosa com o líquido [GCP 20:1] foi a que teve um maior rendimento de dissolução (16,2 %). No entanto, a dissolução da lenhina é praticamente nula, 0,3%. Uma possível explicação para isto acontecer está relacionada com as interacções que ocorrem entre o líquido e a madeira de Mimosa. É necessário em trabalhos futuros estudar em detalhe estas interacções em função dos diferentes líquidos para perceber as diferenças tão díspares obtidas nos rendimentos de dissolução e de lenhina dissolvida. Também era interessante aumentar a proporção de glicerol no líquido para verificar qual o máximo de lenhina que é possível dissolver.

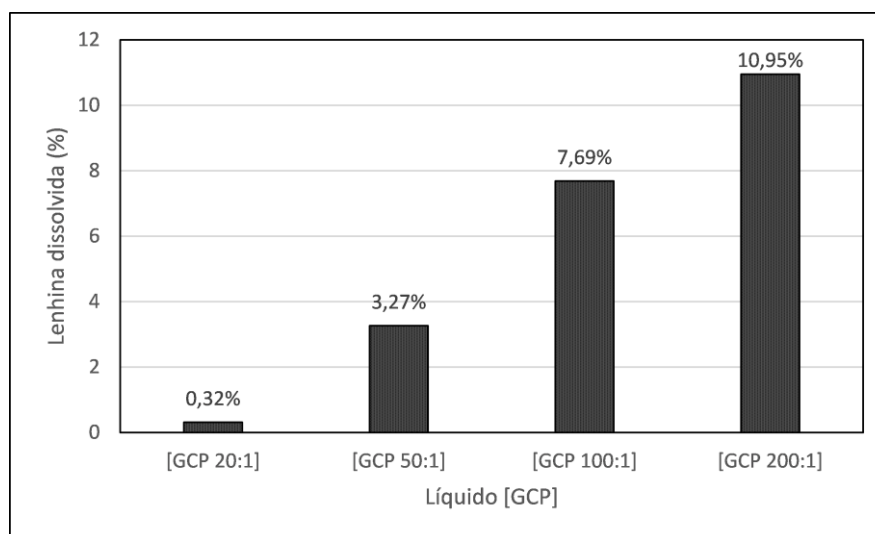


Figura 4.4. Lenhina dissolvida da mimosa nos líquidos [GCP] com diferentes razões molares.

Estes resultados são promissores, na medida em que o glicerol e o carbonato de potássio são de baixo custo e a madeira de mimosa é uma espécie invasora.

4.3.2. Dissolução da Mimosa no líquido [LCCETMA (2)] com diferentes razões molares

Para avaliar a influência da razão molar no líquido [LCCETMA (2)] realizaram-se dois ensaios com razão molar diferente (5:1 e 10:1). Esta análise foi pertinente, uma vez que na literatura relatam que ao aumentar a proporção de ácido láctico, a dissolução de lenhina aumenta. Foram realizados ensaios com uma relação madeira/líquido de BTE/BTTV de (1/20), durante 16 horas a 60°C e com agitação mecânica de 700 rpm. Na Tabela 4.9, são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.9. Rendimentos de dissolução da mimosa com o líquido [LCCETMA (2)] com razões molares 5:1 e 10:1.

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Massa de BTE/BTTV (g) | Massa não dissolvida (g) | Massa dissolvida (g) | Rendimento de dissolução (%)* |
|--------|---------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------|
| E11 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,506 | 10,676 | 0,456 | 0,050 | 9,92 |
| E17 | [LCCETMA (2) 10:1] | 0,502 | 10,643 | 0,426 | 0,076 | 15,08 |

*Rendimento de dissolução = (massa dissolvida/ massa de madeira) × 100, em base seca

A Figura 4.5 mostra a lenhina que se dissolveu nos ensaios com líquidos de [LCCETMA (2)] com razão molar 5:1 e 10:1. O procedimento de cálculo utilizado já foi

explicado anteriormente e os resultados completos desta determinação encontram-se na Tabela 0.11, Anexo IV – Resultados.

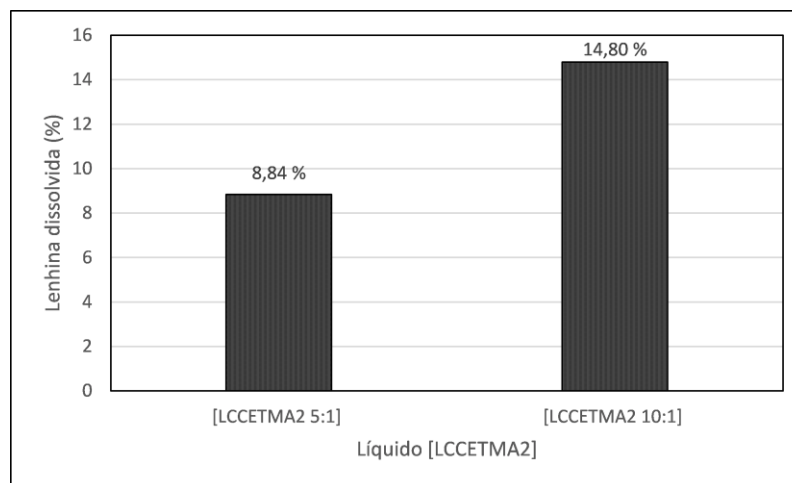


Figura 4.5. Lenhina dissolvida da mimosa no líquido [LCCETMA (2)] com razões molares 5:1 e 10:1.

Ao analisar a Tabela 4.9 e a Figura 4.5, é notório que a dissolução da mimosa com os líquidos [LCCETMA (2) 5:1] e [LCCETMA (2) 10:1] é selectiva para a lenhina. Os rendimentos de dissolução e as percentagens de lenhina dissolvida obtidas são muito próximas. No caso da dissolução com o líquido [LCCETMA (2) 5:1], o rendimento de dissolução é de 9,9 %, sendo 8,8% lenhina dissolvida e com o líquido [LCCETMA (2) 10:1] o rendimento de dissolução obtido foi de 15,1 %, sendo 14,8 % o valor da lenhina dissolvida. O aumento da lenhina dissolvida ao aumentar a proporção do ácido láctico no líquido está de acordo com o referido na literatura (Francisco et al., 2012 e Dios, 2013).

Em estudos futuros, era importante perceber a razão pela qual a selectividade para a dissolução da lenhina aumenta quando aumenta a proporção de ácido láctico no líquido. É de referir que é difícil esta tarefa de compreender as interacções que ocorrem entre o líquido BTE/BTTV e a lenhina devido à grande complexidade da química da lenhina.

4.4. Rendimentos de precipitação da lenhina

Nas secções anteriores verificou-se que na maioria dos ensaios ocorreu dissolução da lenhina da madeira (Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva) usando líquidos de BTE/BTTV. Para que o líquido de BTE/BTTV possa ser recuperado e a lenhina valorizada é necessário separar a lenhina, nomeadamente por técnicas de precipitação. Na Tabela 4.10,

são apresentados os resultados obtidos na precipitação da lenhina com diferentes anti-solventes.

Tabela 4.10. Resultados da precipitação da lenhina.

| Ensaio | Massa de madeira (g) | Lenhina dissolvida (%) | Massa lenhina dissolvida (g) ^{1*} | Massa lenhina precipitada (g) | Rendimento de precipitação (% p/p) ^{2*} | Anti-solvente |
|--------|----------------------|------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------|
| E1 | 0,5073 | 0,34 | 0,0017 | 0,0004 | 22,99 | Etanol/Água (1:1 v/v) |
| E2 | 0,5087 | 0,19 | 0,0010 | 0,0001 | 10,44 | Etanol/Água (1:1 v/v) |
| E3 | 0,5054 | 0,77 | 0,0039 | 0,0001 | 2,58 | Acetona/Água (1:1 v/v) |
| E4 | 0,5089 | 1,39 | 0,0071 | 0,0003 | 4,25 | Acetona/Água (1:1 v/v) |
| E5 | 0,5029 | 7,82 | 0,0393 | 0,0031 | 7,88 | Acetona/Água (1:1 v/v) |
| E6 | 0,5067 | 4,30 | 0,0218 | 0,0061 | 28,02 | Água |
| E7 | 0,5052 | 5,56 | 0,0281 | 0,0075 | 26,70 | Água |
| E8 | 0,5035 | 7,69 | 0,0387 | 0,0101 | 26,09 | Água |
| E9 | 0,5032 | 0,22 | 0,0011 | 0,0004 | 35,75 | Água |
| E10 | 0,5053 | 0,79 | 0,0040 | 0,0005 | 12,48 | Água |
| E11 | 0,5061 | 8,84 | 0,0447 | 0,0201 | 44,95 | Água |
| E12 | 0,5022 | 0,57 | 0,0029 | 0,0012 | 41,85 | Água |
| E13 | 0,5079 | 3,05 | 0,0155 | 0,0037 | 23,91 | Água |
| E14 | 0,5087 | 0,32 | 0,0016 | 0,0010 | 61,43 | Ácido Sulfúrico (0,05M) |
| E15 | 0,5068 | 3,27 | 0,0166 | 0,0107 | 64,64 | Ácido Sulfúrico (0,05M) |
| E16 | 0,3380 | 10,95 | 0,0370 | 0,0262 | 70,77 | Ácido Sulfúrico (0,05M) |
| E17 | 0,5021 | 14,80 | 0,0743 | 0,0605 | 81,43 | Ácido Sulfúrico (0,05M) |

^{1*} Massa lenhina dissolvida=Massa de madeira× (Lenhina dissolvida (%) /100)
^{2*} Rendimento de precipitação=Massa lenhina precipitada/Massa lenhina dissolvida

Analisando a Tabela 4.10, verifica-se que os rendimentos de precipitação são mais baixos quando se utiliza como anti-solvente a solução de acetona/água (1:1 v/v), ensaios E3,E4,E5. Quando o anti-solvente utilizado foi a solução de etanol/água (1:1 v/v), ensaios E1 e E2, os rendimentos de precipitação obtidos foram de 23 e 10,4 %, respectivamente.

Observando agora os ensaios em que o anti-solvente foi a água, é notória a diferença a nível de rendimentos de precipitação entre cada ensaio. Por exemplo, no ensaio E10, o rendimento foi de 12,5% e no ensaio E11 obteve-se um rendimento de 45%. No ensaio E10, a lenhina era proveniente da madeira de Silva tendo sido dissolvida com o líquido [GCP 100:1] e no ensaio E11 a lenhina era da madeira de Mimosa, a qual foi dissolvida com o líquido [LCCETMA (2) 5:1]. Possivelmente a diferença a nível dos

rendimentos de precipitação pode estar relacionada com as fracções de lenhina extraída e com o próprio líquido que dissolveu a lenhina.

Nos casos em que foi utilizado ácido sulfúrico (0,05M) como anti-solvente (ensaios E14,E15,E16 e E17), confirma-se, tal como referido na literatura, que a adição de ácido sulfúrico permite obter rendimentos de precipitação muito mais elevados. É de referir ainda que, neste caso, quanto menor for o pH, maior quantidade de lenhina é dissolvida.

É de notar que era necessário terem sido realizados testes de precipitação para cada ensaio, com os diferentes tipos de anti-solventes testados para conseguir comparar directamente as diferenças a nível de rendimento. No entanto, devido a falta de quantidade suficiente de madeiras, líquidos e tempo tal não foi possível. A nível de anti-solventes era interessante testar o propanol, que tal como água é um solvente polar prótico e tem um momento dipolar de 1,68D que é relativamente próximo do momento dipolar da água, 1,85D.

5. CONCLUSÕES

Durante a realização do presente trabalho, a primeira etapa foi combinar diferentes dadores de ligações de hidrogénio (ácido láctico, ácido málico e glicerol) e diferentes aceitadores de ligações de hidrogénio (cloreto de colina, carbonato de potássio e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio) para preparar os líquidos de BTE/BTTV.

Realizaram-se testes de dissolução na madeira de Eucalipto (*Eucalyptus globulus*) com sete líquidos de BTE/BTTV diferentes (líquido composto por glicerol e cloreto de colina com razão molar 20:1 e 100:1 ([GC 20:1] e [GC 100:1]), líquido composto por ácido láctico ($\geq 98\%$) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA 5:1]), líquido composto por glicerol e carbonato de potássio com razão molar 20:1 e 100:1 ([GCP 20:1] e [GCP 100:1]), líquido composto por ácido láctico (80%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA (1) 5:1]) e líquido composto por ácido láctico (95%) e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCCETMA (2) 5:1]). Conclui-se que os líquidos [GC 20:1] e [GC 100:1] não são eficientes na dissolução da madeira e ainda que o líquido [GCP 100:1] é o que permite dissolver maior quantidade de madeira (18,5 %).

Quando se efectuou a identificação e quantificação dos componentes da madeira de Eucalipto (teor total de lenhina:25,25 %) que se dissolveram nos líquidos de BTE/BTTV, verificou-se que o líquido [GCP 100:1], apesar de dissolver maior quantidade de madeira, não é selectivo para a lenhina. Por outro lado, o líquido [LCCETMA 5:1] é selectivo para a lenhina e dissolveu 7,8% desta. No entanto, um dos componentes do líquido, o ácido láctico, tem um custo elevado. Em alternativa, estudou-se a dissolução com os líquidos [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1], em que o ácido láctico é de preço reduzido, obtendo-se 4,3 e 5,6% de lenhina dissolvida, respectivamente.

Ao avaliar de forma preliminar, o efeito da temperatura na dissolução da Madeira de Eucalipto com os líquidos [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1] verificou-se que ao aumentar a temperatura de dissolução de 60°C para 80°C o rendimento de dissolução aumentou. No entanto a selectividade para a lenhina praticamente não aumenta. Conclui-se portanto que o aumento da temperatura não favorece a selectividade para a lenhina.

O pré-tratamento com os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1] foi aplicado nas madeiras de Mimosa (*Acacia dealbata*), Giesta (*Cytisus sp.*) e Silva (*Rubus*

sp.), tendo-se comprovado que em diferentes tipos de madeira, o comportamento do mesmo líquido de BTE/BTTV é diferente. A dissolução da madeira de Mimosa com os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1] foi selectiva para a lenhina, tendo-se verificado que a quantidade de madeira dissolvida era quase igual ao teor de lenhina dissolvida. Na madeira de Giesta e Silva conclui-se que os líquidos [GCP 100:1] e [LCCETMA (2) 5:1] não são selectivos para a lenhina, mas dissolvem uma parte de outros componentes da madeira (celulose e hemiceluloses). Estas diferenças verificadas estão relacionadas com a estrutura de cada madeira e com os diferentes teores de celulose, hemicelulose e lenhina, entre outros factores.

Ao estudar em particular a dissolução da Mimosa com os líquidos [GCP] e [LCCETMA2] com diferentes razões molares observa-se que no caso do líquido [GCP] ao aumentar a proporção de glicerol (líquidos [GCP 20:1], [GCP 50:1], [GCP 100:1], [GCP 200:1]) maior é a quantidade de lenhina dissolvida, ou seja, o líquido [GCP 200:1] é o que permite dissolver mais lenhina. Na dissolução da Mimosa com o líquido [LCCETMA2] verifica-se que ao aumentar a proporção de ácido láctico (líquido [LCCETMA2 5:1 e [LCCETMA (2) 10:1]], a quantidade de lenhina dissolvida aumenta, tal como referido na literatura por Dios (2013), apesar de no estudo relatado ter sido utilizada madeira de pinho e palha de trigo.

A lenhina dissolvida nos líquidos de BTE/BTTV foi precipitada com adição de um anti-solvente. Os anti-solventes utilizados foram: (i) uma solução de etanol/água (1:1 v/v), (ii) uma solução de acetona/água (1:1 v/v) e (iii) água, tendo-se obtido rendimentos de precipitação relativamente baixos. Os maiores rendimentos foram obtidos quando se usou ácido sulfúrico mas o uso deste reagente inviabiliza a recuperação dos líquidos BTE/BTTV. É essencial no futuro estudar novos anti-solventes, por forma a aumentar o rendimento de precipitação.

Em suma, o pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica com líquidos de BTE/BTTV apresenta inúmeras vantagens face a outros pré-tratamentos. Com este pré-tratamento é possível remover a lenhina em primeiro lugar, separando de forma selectiva os componentes da biomassa e permitindo valorizar a lenhina. No futuro, é necessário mais investigação no sentido de otimizar este pré-tratamento, aumentando a percentagem de remoção de lenhina.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Compreender/desenvolver estudos sobre as possíveis interacções que ocorrem entre a madeira e os líquidos de BTE/BTTV;
- Compreender a influência das diferentes razões molares dentro do mesmo líquido de BTE/BTTV, na selectividade para a lenhina;
- Estudar detalhadamente a dissolução da madeira de mimosa (*Acacia dealbata*) com o objectivo de aumentar o rendimento de lenhina dissolvida;
- Realização de testes de precipitação com novos anti-solventes;
- Estudar novos métodos de precipitar a lenhina, como a aplicação da ultrafiltração;
- Realização de testes de recuperação dos líquidos de BTE/BTTV;
- Estudar uma técnica alternativa para determinar a lenhina dissolvida num curto período de tempo;
- Estudar a influência do pré-tratamento com líquidos de BTE/BTTV nos processos subsequentes para a produção de biocombustíveis, nomeadamente, na hidrólise enzimática e na fermentação;
- Estudar novos líquidos de BTE/BTTV para dissolução selectiva de madeira;
- Efectuar balanços mássicos, energéticos e económicos que permitam determinar os custos e benefícios deste pré-tratamento.
- Usar líquidos BTE/BTTV- grau técnico comercial- para avaliar a viabilidade económica em grande escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbott, A.P. ; Boothby, D. ; Capper, G. ; Davies, D. L. ; Rasheed, R. K. (2004) “ Deep Eutetic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids” *American Chemical Society*.126,9142-9147.
- Afonso, F.M.R. (2013) *Dissolução de Madeira de Eucalipto em Líquidos Iónicos*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de Coimbra.
- 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.
- Balat, M.; Balat, H.; Öz, C. (2008) “Progress in bioethanol processing” *Progress in Energy and Combustion Science*. 34, 551-573.
- Barakat, A.; Mayer-Laigle, C.; Solhy, A.; Arancon, R. ; Vries, H.; Luque, R. (2014) “Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production” *Royal Society of Chemistry*.4,48109-48127.
- Brandt, A.; Gräsvik, J. ;Hallett, J.P.; Welton, T. (2013) “Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids” *Green Chemistry*. 15(3),537-848.
- Carvalho, F., Duarte, L.C.; Gírio, F.M. (2008). “*Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments*” *Bioresource Technology* 101, 4775–4800.
- Carvalho, M.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.
- Costa, R. B. (2012) *Influência da Estrutura dos Iões de Líquidos Iónicos na Dupla Camada Eléctrica das Interfaces Eléctrodo/Líquido Iónico*. Tese de doutoramento em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Diário Económico (2014,8 de Maio) “Novas Energias”, http://economico.sapo.pt/public/uploads/especiais_sp/Novas-Energias805.pdf, [28 de Dezembro de 2014].
- DinamisGlobe (2012, 9 de Outubro) <http://www.dinamisglobe.org/pt/plantas-invasoras?hashid=9f61408e3afb633e50cdf1b20de6f466&doAction=show#.VMojC2isXuI> [29 de Janeiro de 2015]

- Dios, S.L.G.D. (2013) *Phase Equilibria for Extraction Processes with Designer Solvents*. Tese de doutoramento em Engenharia Química e Ambiental. Universidade de Santiago de Compostela.
- 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.
- Ek, M. ; Gellerstedt, G. ; Henriksson (2009) “Pulp and Paper Chemistry and Technology, Wood Chemistry and Wood Biotechnology” *Volume 1*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- Fengel, D., Wegener, G., “Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions”, (1984) Walter de Gruyter, Berlin.
- Francisco, M.; Bruinhorst, A.; Kroon, M. (2012) “New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing” *Green Chemistry*.14,2153-2157.
- Francisco, M.;Bruinhorst, A.; Kroon, M. (2013) “ Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents” *Green Solvents*, 52,3074-3085.
- Galbe, M.; Zacchi, G. (2007) “Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production” *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 108, 41- 65.
- Galbe, M.; Zacchi, G. (2010) “Pretreatment: The key to eficiente utilization of lignocellulosic materials” *Biomass and Bioenergy*.46,70-78.
- Guimarães, D.C. (2013) *Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis: Potencial para o Sistema Energético Português*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Gestão e Sistemas Ambientais. Universidade Nova de Lisboa.
- Kerr, A. J., Goring, D. A. I., (1975) “The ultrastructural arrangement of the wood cell wall” *Cellul. Chem. Technol.* 9, 563-573.
- Keshwani, D. R.; Cheng, J. J. (2008) “Switchgrass for bioethanol and other value – added applications: A review” *Bioresource Technology*. 100, 1515-1523
- Kim, T. H. (2013) “Pretreatment of Lignocellulosic Biomass” in Shang-Tian, Y. (ed.) *Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable production of fuels, chemicals, and polymers*. Aiche Wiley, Cap. 6,108-126.
- Kocurek, M.J., Stevens, F., (eds.) (1983) “Properties of fibrous raw materials and their preparation for pulping”, in *Pulp and paper manufacture*, 3ª edição, Vol.1, Joint Textbook Committee of the Paper Industry TAPPI/CPA, Atlanta.

- Kroon, M.C.; Casal, M.F.; Van den Bruinhorst, A. (2013) “Pretreatment of Lignocellulosic Biomass and Recovery of Substituents Using Natural Deep Eutectic Solvents/Compound Mixtures With Low Transition Temperatures “ *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT)*, WO 2013/153203 A1.
- Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P. (2009) “Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production” *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48, 3713-3729.
- Lobo, L. Q. ; Ferreira, A. G. M. *Termodinâmica e propriedades termofísicas*. (2006) Imprensa da Universidade de Coimbra. Volume 1.
- Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y.Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. (2005) “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass” *Bioresource Technology*. 96, 673-686.
- Naser,J.;Mjalli, F. ; Jibril,B. ; Al-Hatmi,S.; Gano, Z.(2013) “Potassium Carbonate as a Salt for Deep Eutectic Solvents” *International Journal of Chemical Engineering and Applications*.3,114-118.
- Narayanaswamy, N. ; Dheeran, P. ; Verma, S. ;Kumar, S. (2013) ”Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification” in Fang, Z. (ed.) *Pretreatment techniques for biofuels and biorefineries*. Springer, Cap. 1,3-34.
- NIST- National Institute of Standards and Technology,2014, <http://webbook.nist.gov/> [8 de Novembro de 2014]
- Philbrook, A.; Alissandratos, A.; Easton, C. J. (2013) “Biochemical Processes for Generating Fuels and Commodity Chemicals from Lignocellulosic Biomass” *Environmental Biotechnology-Nem Approaches and Prospective Applications*. InTech. Cap.3,39-64.
- Pinkert, A. (2011) *Investigation of the use of ionic liquids for superior biomass processing*. Doctor of Philosophy. University of Canterbury.
- Quilhó, L. 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.
- Ribeiro, J. A.B. (2010) *Hidrólise de Resíduos Lignocelulósicos utilizando extracto enzimático celulolítico produzido por TRICHODERMA REESEI ATCC 2768*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Santos, F.A.; Queiróz, J.H.; Colodette, J.L.; Fernandes, S.A. ;Guimarães, V. M.; Rezende, S. T. (2012) “Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol” *Química Nova*. 35(5),1004-1010.

-
- Sjöström, E. (1993) *Wood Chemistry - Fundamentals and Applications*. San Diego: Academic Press.
- 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.
- Taherzadeh, M.; Karimi, K. (2008) “Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review” *International Journal of Molecular Sciences*.9,1621-1651.
- Toor, S.T.; Rosendahl, L.; Hoffmann, J.; Holm-Nielsen, J.B.; Ehimen, E.A. (2013) “Lignocellulosic Biomass-Thermal Pre-treatment with Steam” in Fang, Z. (ed.) *Pretreatment techniques for biofuels and biorefineries*. Springer, Cap. 3, 59-75.
- Viegas, M. R. (2013) *Avaliação de métodos de pré-tratamento na gasificação da biomassa*. Dissertação de Mestrado em Energia e Bioenergia. Universidade Nova de Lisboa.
- Visão Verde (2014,5 de Novembro), <http://visao.sapo.pt/veja-como-foi-a-conferencia-visao-para-o-crescimento-verde=f799973>. [20 de Dezembro de 2014].
- Zhang, Q.; Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. (2012) “Deep eutetic solvents:syntheses, properties and applications” *The Royal Society of Chemistry*, 41, 7108-7146.
- Zheng, J.; Rehmman, L. (2014) “Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review” *International Journal of Molecular Sciences*.15,18967-18984.

ANEXOS

Anexo I – Intervalo de temperaturas a que se devem preparar os líquidos de BTE/BTTV

Para preparar os líquidos de BTE/BTTV é necessário saber a temperatura a que se forma o líquido. Foram então traçados diagramas de equilíbrio sólido-líquido para perceber a gama de temperaturas a que se consegue obter um líquido. Para tal foi necessário recolher as propriedades químicas de cada dador e aceitador de ligação de hidrogénio. Estas propriedades encontram-se na Tabela 0.1.

Tabela 0.1. Propriedades químicas dos dadores e aceitadores de ligação de hidrogénio (NIST,2014).

| | | T _{fusão} (°C) | H _{fusão} (KJ/mol) | M (g/mol) |
|------------------|---|-------------------------|-----------------------------|-----------|
| Dador | Ácido Láctico | 53 | 14,7 | 90,08 |
| | Ácido Málico | 130 | 25,3 | 134,06 |
| | Glicerol | 18,1 | 18,28 | 92,08 |
| Aceitador | Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio | 245 | * | 158,07 |
| | Cloreto de tetrametilamónio | 425 | 2.959 | 109,60 |
| | Betaína | 241 | * | 117,10 |
| | Histidina | 282 | 142 | 155,15 |
| | Cloreto de Colina | 247 | * | 139,62 |
| | Prolina | 132,9 | 127,4 | 115,13 |
| | Carbonato de Potássio | 891 | 27,60 | 138,21 |

*A entalpia de fusão para estes compostos não foi encontrada na literatura.

Para perceber em que gama de temperaturas é necessário trabalhar para preparar os líquidos de BTE/BTTV é importante traçar os diagramas de equilíbrio sólido-líquido.

Considerando que a fase líquida é ideal, as curvas de solubilidade são obtidas pela seguinte equação (Lobo e Abel,2006):

$$\ln x_i \approx - \frac{(\Delta_s^l H_{m,i}^*)_{T_{f,i}^*}}{RT_{f,i}^*} \times \left(\frac{T_{f,i}^*}{T} - 1 \right) \quad (i = 1,2) \quad (0.1)$$

As curvas (T,x) são obtidos resolvendo a equação em ordem à temperatura:

$$T_1 = \frac{T_{f,1}^*}{1 - \ln x_1 \times \left[\frac{R \times T_{f,1}^*}{(\Delta_S^1 H_{m,1}^*)_{T_{f,1}^*}} \right]} \quad (0.2)$$

$$T_2 = \frac{T_{f,2}^*}{1 - \ln(x_2) \times \left[\frac{R \times T_{f,2}^*}{(\Delta_S^1 H_{m,2}^*)_{T_{f,2}^*}} \right]} \quad (0.3)$$

Sendo:

$T_{f,1}^*, T_{f,2}^*$ - Temperatura de fusão do componente da mistura 1 e 2, em K.

x_1, x_2 - Composição do componente 1 e 2.

$\Delta_S^1 H_{m,1}^*, \Delta_S^1 H_{m,2}^*$ - Entalpia de fusão do componente da mistura 1 e 2, em J/mol.

R- constante (8.314 J/mol.K)

Para o líquido composto por **ácido láctico e cloreto de tetrametilamónio** o diagrama sólido-líquido encontra-se na Figura 0.1:

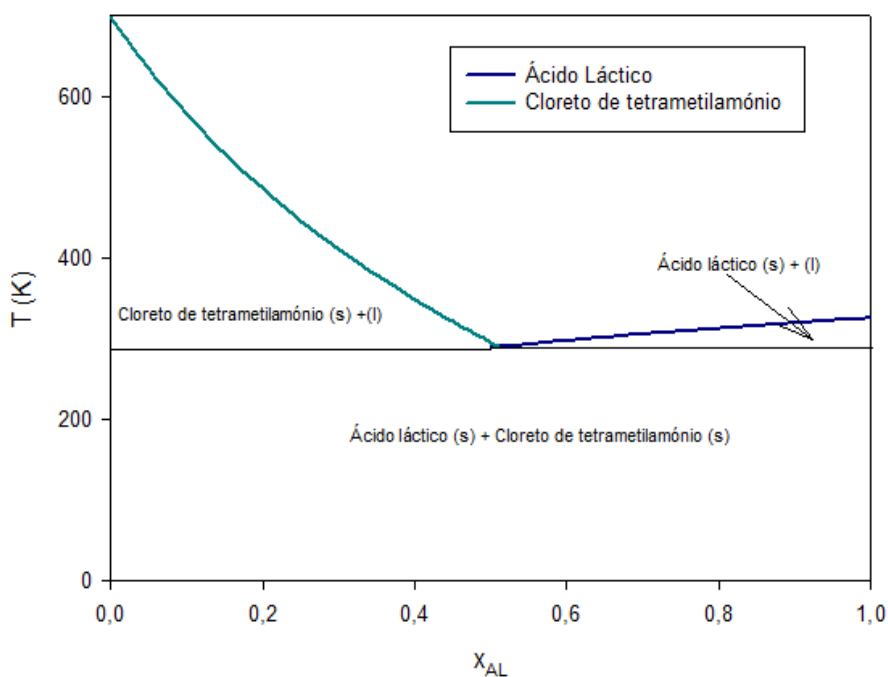


Figura 0.1. Diagrama (T,x) do sistema ácido láctico (1) + cloreto de tetrametilamónio (2) à pressão atmosférica.

O diagrama sólido-líquido do líquido composto por **ácido málico e prolina** encontra-se na Figura 0.2:

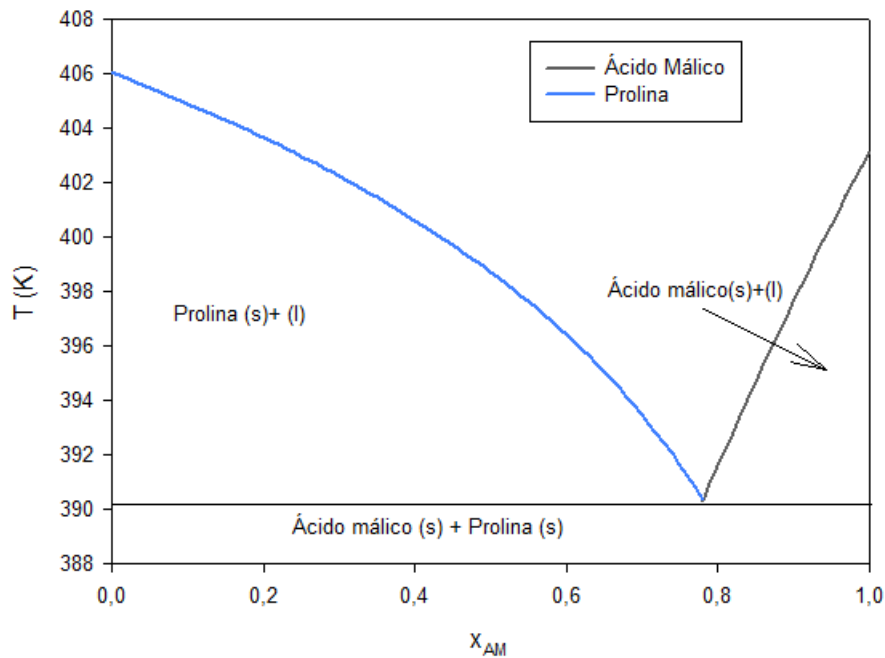


Figura 0.2. Diagrama (T,x) do sistema ácido málico (1) + prolina(2) à pressão atmosférica.

O diagrama sólido-líquido do líquido composto por **glicerol e carbonato de potássio** encontra-se na Figura 0.3:

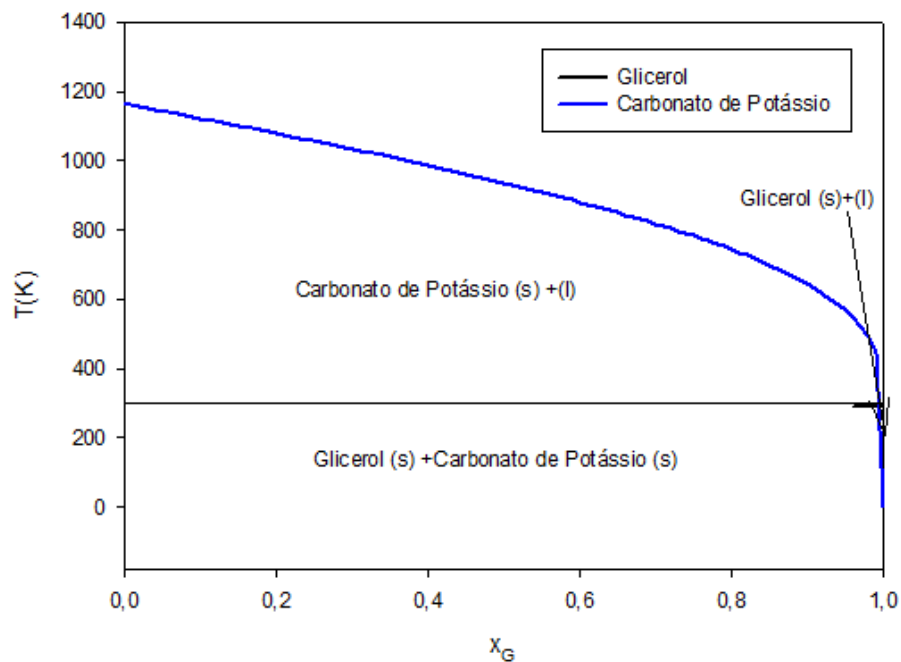


Figura 0.3. Diagrama (T,x) do sistema glicerol (1)+carbonato de potássio(2) à pressão atmosférica.

Ao analisar as Figuras 0.1,0.2 e 0.3 consegue-se perceber a gama de temperaturas a que se pode trabalhar na preparação destes líquidos.

Anexo II – Determinação da lenhina e monossacarídeos.

Determinação da lenhina klason e solúvel

Neste método procede-se à hidrólise da amostra de madeira moída de modo semelhante à determinação da lenhina Klason pelo método Tappi 222, com a exceção da hidrólise secundária (HS) ser com ácido a 4% em vez de 3%. A lenhina Klason e solúvel podem ser quantificadas após esta hidrólise.

Procedimento Lenhina Klason Modificado para 4%

1. Pesquisar uma quantidade predefinida de madeira/material não dissolvido (MND) (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 com agitação mecânica a 20°C.
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 (passo 2). No final retirar cerca de 150 mL de água quente do Erlenmeyer para um copo para ser usada como água de lavagem.
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° (Figura 0.4)) para sedimentação da Lenhina.

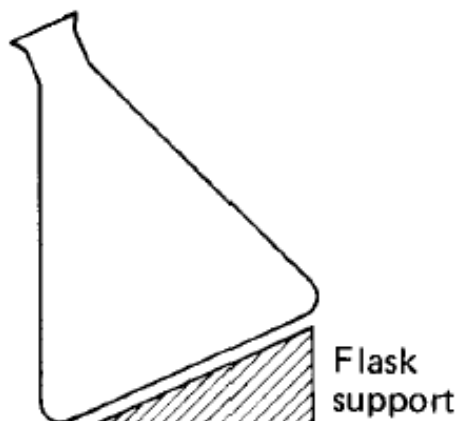


Figura 0.4. Exemplo de inclinação do Erlenmeyer para sedimentação da lenhina.

7. No dia seguinte, filtrar a vácuo, o sedimento (lenhina insolúvel) num cadinho de placa porosa com papel de filtro (Macherey-Nagel, 25 Rundfilter MN GF-1 (é necessário cortar à medida do cadinho)) 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 205 nm).
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:

$$\text{Lenhina Klason (\%)} = \frac{\text{massa de lenhina (g)}}{\text{massa de madeira/MND (g)}} \times 100 \quad (0.4)$$

Sendo, MND-material não dissolvido (resíduo).

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. Utilizar a lei de Beer-Lambert para o cálculo, tendo em

conta o volume total (L) de hidrolisado obtido, o factor de diluição (FD) utilizado, a massa de madeira (g) e usado o valor de 110 L/g.cm para a absorvidade molar da lenhina:

$$\text{Lenhina solúvel (\%)} = \frac{\text{Abs} \times \text{FD} \times \text{V}(\text{hidrolisado})}{110 \times \text{massa de madeira/MND}} \times 100 \quad (0.5)$$

Procedimento para determinação dos monossacarídeos via HPLC

1. Transferir 10 ml de hidrolisado para um copo e adicionar carbonato de cálcio (CaCO₃) 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;

Na Tabela 0.2 encontram-se as especificações para análise dos hidrolisados por HPLC.

Tabela 0.2. 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/MND tendo em conta o volume de hidrolisado (mL), a massa de madeira/MND inicial (mg) e a concentração de monossacarídeo no hidrolisado dado pelo HPLC (mg/mL):

$$\text{Monossacarídeo (\%)} = \frac{\text{C(HPLC)} \times \text{V}(\text{hidrolisado})}{\text{Massa de madeira/MND}} \quad (0.6)$$

Sendo,

C (HPLC) – a concentração de glucose ([glucose]) e concentração de xilose ([xilose]).

MND- material não dissolvido (resíduo)

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.

Anexo III – Dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV.

Inicialmente foram realizados testes de dissolução de lenhina comercial (lenhina kraft da sigma aldrich) nos líquidos de BTE/BTTV para verificar se estes tinham capacidade de a dissolver. Para isso foram efectuados ensaios usando a quantidade máxima de lenhina existente em 0,5 gramas de madeira de Eucalipto (isto é, ~0,13 g de lenhina) e com cerca de metade (~0,065 g) durante 4 horas e com agitação mecânica a uma velocidade de 700 rpm. Os resultados obtidos encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 0.3. Resultados da dissolução da lenhina comercial nos líquidos de BTE/BTTV.

| Líquido de BTE/BTTV | Ensaio | Massa de lenhina comercial (g) | Massa de BTE/BTTV (g) | Volume do líquido de BTE/BTTV (mL) | [Lenhina] i (g/L)* | Massa lenhina não dissolvida (g) | Massa lenhina dissolvida (g) | Observação |
|---------------------|--------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------------------|--|
| [GC 20:1] | A1 | 0,131 | 10,466 | 9,2 | 14,207 | 0,086 | 0,044 | Não dissolveu por completo a lenhina |
| | A2 | 0,069 | 10,748 | 10 | 6,850 | 0,022 | 0,047 | Não dissolveu por completo a lenhina |
| [GC 100:1] | A3 | 0,131 | 10,352 | 8,2 | 15,976 | 0,059 | 0,072 | Não dissolveu por completo a lenhina |
| | A4 | 0,066 | 10,776 | 8,4 | 7,857 | 0,026 | 0,040 | Não dissolveu por completo a lenhina |
| [MC 1:1] | A5 | 0,132 | 10,523 | 8,5 | 15,529 | 0,132 | - | Líquido muito viscoso, não dissolveu a lenhina |
| | A6 | 0,067 | 10,472 | 8,4 | 7,976 | 0,067 | - | Líquido muito viscoso, não dissolveu a lenhina |
| [GCP 20:1] | A7 | 0,134 | 10,596 | 7,6 | 17,658 | - | 0,134 | Dissolveu a lenhina |
| | A8 | 0,068 | 10,032 | 7,4 | 9,176 | - | 0,068 | Dissolveu a lenhina |
| [GCP 100:1] | A9 | 0,135 | 10,432 | 8,2 | 16,500 | - | 0,135 | Dissolveu a lenhina |
| | A10 | 0,071 | 10,413 | 8 | 8,913 | - | 0,071 | Dissolveu a lenhina |
| [LCCETMA (1) 5:1] | A11 | 0,135 | 10,160 | 8,4 | 16,048 | - | 0,135 | Dissolveu a lenhina |
| | A12 | 0,068 | 10,498 | 8,6 | 7,930 | - | 0,068 | Dissolveu a lenhina |
| [LCCETMA (2) 5:1] | A13 | 0,139 | 10,263 | 8,4 | 16,548 | - | 0,139 | Dissolveu a lenhina |
| | A14 | 0,067 | 10,362 | 8,4 | 7,976 | - | 0,067 | Dissolveu a lenhina |

*-[Lenhina]i- concentração de lenhina inicial =Massa de lenhina comercial/(Volume de líquido de BTE/BTTV×10⁻³)

Ao analisar a Tabela 0.3, verifica-se que o líquido [MC 1:1] não dissolveu a lenhina comercial, de maneira que dificilmente dissolve a lenhina na madeira de Eucalipto, uma vez que a madeira tem uma estrutura complexa, altamente recalcitrante.

Analisando os resultados para o líquido [GC 20:1], observa-se que a massa de lenhina dissolvida é aproximadamente igual na amostra A1 e A2, ou seja a quantidade máxima de lenhina comercial que se pode dissolver nestas condições é cerca de 0,04 gramas. Nos ensaios com o líquido [GC 100:1], A3 e A4, a quantidade de lenhina dissolvida é dependente da concentração inicial, sendo 0,072 g a quantidade máxima que o líquido foi capaz de dissolver.

Os líquidos [GCP 20:1], [GCP 100:1], [LCCETMA (1) 5:1] e [LCCETMA (2) 5:1] dissolveram por completo toda a lenhina comercial colocada em cada ensaio. Como estes líquidos demonstraram dissolver a lenhina, foram depois utilizados para dissolver a madeira. Os líquidos [GC 20:1] e [GC 100:1], apesar de não terem dissolvido por completo a lenhina comercial, também foram utilizados para dissolver a madeira para se perceber o seu comportamento na madeira. O líquido [MC 1:1] não dissolveu a lenhina comercial e para além disso é muito viscoso, pelo que se optou por não o utilizar na dissolução da madeira.

Nos líquidos de BTE/BTTV que dissolveram toda a lenhina comercial, leu-se a absorvância por espectrofotometria e determinou-se o valor da absorvidade molar, ϵ , para cada líquido usando a equação de Beer-Lambert, conforme o procedimento seguinte:

1. Pesar 0,13 gramas de lenhina comercial (quantidade máxima de lenhina existente em 0,5 gramas de madeira, considerado que a madeira tem 26% de lenhina) e 10 gramas de cada líquido de BTE/BTTV e colocar a dissolver durante 4 horas com agitação mecânica (700 rpm).
2. Deixar a amostra arrefecer.
3. **Se a lenhina comercial não dissolveu por completo no líquido:** retirar com uma pipeta de Pasteur a lenhina dissolvida no líquido de BTE/BTTV e de seguida, filtrar a vácuo o material que não dissolveu. Deixar na estufa a 105 °C durante pelo menos 4 horas e pesar.

Se a lenhina comercial dissolveu por completo no líquido de BTE/BTTV: colocar uma amostra na célula de quartzo e efectuar a leitura da absorvância a 205 nm, contra um branco de líquido de BTE /BTTV.

4. Caso a absorvância não se encontre entre 0.2 e 0.8: Diluir em água a amostra original que contém a lenhina dissolvida no líquido de BTE/BTTV, de modo a que, no momento de medição da absorvância a 205 nm, esta se encontre entre 0.2 e 0.8.
5. Efectuar a leitura da absorvância da amostra diluída, no espectrofotómetro UV-Vis, a 205 nm (espectro ultra-violeta) numa célula de quartzo, contra um branco de líquido de BTE/BTTV.
6. Determinar a absorvidade molar, (ϵ) através da aplicação directa da lei de Beer-Lambert para cada líquido BTE/BTTV (Equação 0.7), tendo em conta o factor de diluição usado. O valor de usado anteriormente na equação 0.5 ($\epsilon = 110 \text{ L}/(\text{g}\cdot\text{cm})$) só é apropriado para o cálculo da concentração de lenhina após a hidrólise com ácido sulfúrico.

$$\epsilon \left(\frac{\text{L}}{\text{g}\cdot\text{cm}} \right) = \frac{\text{Abs} \times fd}{[\text{Lenhina}]d \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \times a(\text{cm})} \quad (0.7)$$

Onde:

Abs – Absorvância lida a 205 nm

FD – factor de diluição, $FD = \frac{V_{\text{amostra original}} + V_{\text{água}}}{V_{\text{amostra original}}}$

a – Percurso percorrido pela luz, correspondente à largura da célula, $L = 1 \text{ cm}$

$[\text{Lenhina}]d$ - concentração de lenhina que dissolveu (g/L).

7. Repetir o ensaio para cerca de metade de lenhina comercial (0,065 gramas) nas mesmas condições.

Na Tabela 0.4, são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 0.4. Resultados da determinação da absorvidade molar, ϵ , para cada líquido de BTE/BTTV

| Líquido de BTE/BTTV | Ensaio | [Lenhina] d ^{1*} (g/L) | ABS ^{2*} | FD ^{3*} | ϵ , adaptado ^{4*} (L/(g.cm)) | ϵ , médio ^{5*} (L/(g.cm)) |
|---------------------|--------|---------------------------------|-------------------|------------------|--|---|
| [GCP 20:1] | A7 | 17,658 | 0,529 | 1000 | 29,947 | 30,433 |
| | A8 | 9,176 | 0,284 | 1000 | 30,919 | |
| [GCP 100:1] | A9 | 16,500 | 0,659 | 1000 | 39,915 | 34,802 |
| | A10 | 8,913 | 0,265 | 1000 | 29,689 | |
| [LCCETMA (1) 5:1] | A11 | 16,048 | 0,362 | 2000 | 45,103 | 51,618 |
| | A12 | 7,930 | 0,461 | 1000 | 58,132 | |
| [LCCETMA (2) 5:1] | A13 | 16,548 | 0,382 | 2000 | 46,134 | 51,407 |
| | A14 | 7,976 | 0,4521 | 1000 | 56,681 | |

^{1*} [Lenhina] d- concentração de lenhina dissolvida=concentração de lenhina inicial, uma vez que a lenhina dissolveu toda no líquido

^{2*} ABS- absorvância

^{3*} FD- Factor de diluição

^{4*} ϵ , adaptado= (ABS×FD)/[lenhina]d

^{5*} ϵ , médio= média entre o ensaios A7 e A8, A9 e A10, A11 e A12, A13 e A14.

Com os valores da absorvidade molar para cada líquido, é possível calcular a concentração de lenhina dissolvida em cada ensaio através da aplicação directa da lei de Beer-Lambert, conhecido o valor da absorvância.

Anexo IV – Resultados completos da determinação da lenhina e monossacarídeos.

Tabela 0.5. Determinação da lenhina na madeira de Eucalipto, resíduos e lenhina dissolvida em diferentes líquidos de BTE/BTTV.

| Ensaio | Líquido BTE/BTTV | Massa de madeira/MND* (g) | Massa de lenhina (g) | L _k (%) ^{1*} | ABS ^{2*} | FD ^{3*} | V (mL) ^{4*} | L _s (%) ^{5*} | L _T (%) ^{6*} | Lenhina dissolvida (%) ^{7*} |
|----------------|-------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| M1 (Eucalipto) | - | 0,913 | 0,191 | 20,97 | 0,399 | 25 | 430 | 4,27 | 25,25 | - |
| E1 | [GC 20:1] | 0,410 | 0,079 | 19,28 | 0,313 | 20 | 405 | 5,62 | 24,90 | 0,35 |
| E2 | [GC 100:1] | 0,419 | 0,084 | 20,10 | 0,269 | 20 | 425 | 4,95 | 25,06 | 0,19 |
| E3 | [GCP 20:1] | 0,404 | 0,079 | 19,64 | 0,215 | 25 | 400 | 4,84 | 24,48 | 0,77 |
| E4 | [GCP 100:1] | 0,409 | 0,078 | 19,13 | 0,202 | 25 | 420 | 4,72 | 23,86 | 1,39 |
| E5 | [LCCETMA 5:1] | 0,413 | 0,048 | 11,64 | 0,257 | 25 | 410 | 5,79 | 17,43 | 7,82 |
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,447 | 0,070 | 15,69 | 0,256 | 25 | 405 | 5,26 | 20,95 | 4,30 |
| T6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,426 | 0,063 | 14,77 | 0,242 | 25 | 435 | 5,60 | 20,38 | 4,87 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,440 | 0,064 | 14,62 | 0,295 | 20 | 415 | 5,07 | 19,69 | 5,56 |
| T7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,401 | 0,057 | 14,21 | 0,215 | 25 | 420 | 5,12 | 19,33 | 5,92 |

*-MND- Material não dissolvido (resíduo)

^{1*}- L_k- Lenhina Klason= quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MND×100, em base seca

^{2*}-ABS- Absorvância

^{3*}-FD - Factor de diluição

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

^{5*}-L_s- Lenhina solúvel =100×((ABS×FD×V×10⁻³)/(110×massa de madeira/MND))

^{6*}-L_T- Lenhina total=lenhina klason + lenhina solúvel

^{7*}- Lenhina dissolvida = Lenhina total M1-Lenhina total no ensaio E_i, sendo i=1,...7.

Tabela 0.6. Determinação da concentração de lenhina dissolvida pela aplicação directa da equação de Beer-Lambert e massa de lenhina dissolvida.

| Ensaio | Líquido de BTE/BTTV | Massa madeira (g) | Massa de líquido de BTE/BTTV (g) | V,líquido de BTE/BTTV (mL) | ABS ^{1*} | FD ^{2*} | ε, adaptado (L/(g.cm)) | [Lenhina]d (g/L) ^{3*} | Massa lenhina dissolvida (g) ^{4*} |
|--------|---------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------|------------------|------------------------|--------------------------------|--|
| E3 | [GCP 20:1] | 0,505 | 10,531 | 8,3 | 0,257 | 500 | 30,433 | 4,217 | 0,035 |
| E4 | [GCP 100:1] | 0,509 | 10,302 | 7,2 | 0,295 | 500 | 34,802 | 4,235 | 0,030 |
| E6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,507 | 10,525 | 8,6 | 0,323 | 500 | 51,618 | 3,132 | 0,027 |
| T6 | [LCCETMA (1) 5:1] | 0,503 | 10,112 | 8,2 | 0,318 | 500 | 51,618 | 3,078 | 0,025 |
| E7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 10,495 | 8,2 | 0,399 | 500 | 51,407 | 3,883 | 0,032 |
| T7 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,505 | 10,242 | 8,1 | 0,414 | 500 | 51,407 | 4,022 | 0,033 |

^{1*}ABS- absorvância

^{2*}FD- factor de diluição

^{3*}[Lenhina]d= concentração de lenhina dissolvida =(ABS/ε, adaptado)×FD

^{4*}Massa lenhina dissolvida=[Lenhina]d× (V,líquido de BTE/BTTV×10⁻³)

Tabela 0.7. Determinação de monossacarídeos e por sua vez polissacarídeos na madeira e resíduos.

| Ensaio | Massa de madeira/MND (mg)* | [glucose] (HPLC) (mg/mL) | [xilose] (HPLC) (mg/mL) | [celulose] (mg/mL) ¹ | [Hemiceluloses, (xilanas)] (mg/mL) ² | V (mL) ³ | Celulose (%) ⁴ | Hemicelulos es (xilanas) (%) ⁵ | Polissacarídeos Totais (%) ⁶ | Polissacarídeos que não dissolveram (%) ⁷ |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------|---|---------------------|---------------------------|---|---|--|
| M1 (Eucalipto) | 912,6 | 1,125 | 0,251 | 1,013 | 0,221 | 430 | 47,71 | 10,41 | 58,11 | - |
| E1 | 410,2 | 0,452 | 0,094 | 0,407 | 0,083 | 405 | 40,16 | 8,17 | 48,33 | 9,78 |
| E2 | 419,3 | 0,503 | 0,109 | 0,453 | 0,096 | 425 | 45,89 | 9,72 | 55,61 | 2,51 |
| E3 | 403,8 | 0,497 | 0,088 | 0,447 | 0,077 | 420 | 46,52 | 8,05 | 54,58 | 3,54 |
| E4 | 408,7 | 0,519 | 0,089 | 0,467 | 0,078 | 400 | 45,72 | 7,67 | 53,38 | 4,73 |
| E5 | 413,4 | 0,505 | 0,105 | 0,455 | 0,092 | 410 | 45,08 | 9,16 | 54,24 | 3,87 |
| E6 | 446,9 | 0,579 | 0,1 | 0,521 | 0,088 | 405 | 47,22 | 7,97 | 55,20 | 2,92 |
| T6 | 426,4 | 0,332 | 0,101 | 0,299 | 0,089 | 435 | 30,48 | 9,07 | 39,55 | 18,56 |
| E7 | 439,8 | 0,533 | 0,103 | 0,480 | 0,091 | 415 | 45,27 | 8,55 | 53,82 | 4,30 |
| T7 | 401,1 | 0,37 | 0,079 | 0,333 | 0,070 | 420 | 34,87 | 7,28 | 42,15 | 15,97 |

* - MND- Material que não dissolveu (resíduo)

¹- [Celulose] = ((180-18)/180)x[glucose]=0,9x [glucose]²- [Hemiceluloses] = ((150-18)/150)x[xilose]=0,88 x[xilose]³- V-Volume de hidrolisado (mL)⁴- Celulose =100× (([celulose]×V)/Massa de madeira/MND)⁵-Hemicelulos es = 100× (([hemicelulos es]×V)/Massa de madeira/MND)⁶-Polissacarídeos totais= celulose + hemicelulos es⁷-Polissacarídeos que não hidrolisaram= Polissacarídeos totais na M1-Polissacarídeos totais no ensaio Ei, sendo i=1,..7**Tabela 0.8.** Determinação da lenhina nas madeiras de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva e resíduos da dissolução com o líquido [GCP 100:1].

| Ensaio | Massa de madeira/MND* (g) | Massa de lenhina (g) | L _k (%) ¹ | ABS ² | FD ³ | V (mL) ⁴ | L _s (%) ⁵ | L _T (%) ⁶ | Lenhina dissolvida (%) ⁷ |
|-----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| M1 (Eucalipto) | 0,913 | 0,191 | 20,97 | 0,399 | 25 | 430 | 4,27 | 25,25 | - |
| E4 | 0,409 | 0,078 | 19,13 | 0,202 | 25 | 420 | 4,72 | 23,86 | 1,39 |
| M2 (Mimosa) | 0,503 | 0,118 | 23,55 | 0,392 | 10 | 410 | 2,90 | 26,45 | - |
| E8 | 0,428 | 0,069 | 16,10 | 0,310 | 10 | 405 | 2,66 | 18,76 | 7,69 |
| M3(Giesta) | 0,504 | 0,101 | 19,96 | 0,337 | 10 | 425 | 2,58 | 22,54 | - |
| E9 | 0,341 | 0,063 | 18,64 | 0,336 | 10 | 410 | 3,67 | 22,32 | 0,22 |
| M4 (Silva) | 0,502 | 0,113 | 22,53 | 0,469 | 20 | 415 | 7,05 | 29,58 | - |
| E10 | 0,266 | 0,069 | 26,04 | 0,201 | 10 | 400 | 2,75 | 28,79 | 0,79 |

* -MND- Material não dissolvido (resíduo)

¹- L_k- Lenhina Klason= quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MND×100, em base seca²-ABS- Absorvância³-FD - Factor de diluição⁴-V- Volume de hidrolisado (mL)⁵-L_s- Lenhina solúvel = 100×((ABS×FD×V×10⁻³)/(110×massa de madeira/MND))⁶-L_T- Lenhina total=lenhina klason + lenhina solúvel⁷- Lenhina dissolvida = Lenhina total Mi, sendo i=1,2,3,4-Lenhina total no ensaio Ei, sendo i=4,8,9,10.

Tabela 0.9. Determinação da lenhina nas madeiras de Eucalipto, Mimosa, Giesta e Silva e resíduos da dissolução com o líquido [LCETMA (2) 5:1].

| Ensaio | Massa de madeira/MND* (g) | Massa de lenhina (g) | L _k (%) ^{1*} | ABS ^{2*} | FD ^{3*} | V (mL) ^{4*} | L _s (%) ^{5*} | L _T (%) ^{6*} | Lenhina dissolvida (%) ^{7*} |
|-----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| M1 (Eucalipto) | 0,913 | 0,191 | 20,97 | 0,399 | 25 | 430 | 4,27 | 25,25 | - |
| E7 | 0,440 | 0,064 | 14,62 | 0,295 | 20 | 415 | 5,07 | 19,69 | 5,56 |
| M2 (Mimosa) | 0,503 | 0,118 | 23,55 | 0,392 | 10 | 410 | 2,90 | 26,45 | - |
| E11 | 0,366 | 0,056 | 15,19 | 0,227 | 10 | 430 | 2,42 | 17,61 | 8,84 |
| M3(Giesta) | 0,504 | 0,101 | 19,96 | 0,337 | 10 | 425 | 2,58 | 22,54 | - |
| E12 | 0,395 | 0,072 | 18,27 | 0,397 | 10 | 405 | 3,70 | 21,97 | 0,57 |
| M4 (Silva) | 0,502 | 0,113 | 22,53 | 0,469 | 20 | 415 | 7,05 | 29,58 | - |
| E13 | 0,330 | 0,073 | 22,09 | 0,380 | 10 | 425 | 4,45 | 26,54 | 3,05 |

*-MND- Material não dissolvido (resíduo)

^{1*}- L_k- Lenhina Klason= quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MND×100, em base seca

^{2*}-ABS- Absorvância

^{3*}-FD - Factor de diluição

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

^{5*}-L_s- Lenhina solúvel = $100 \times ((ABS \times FD \times V \times 10^{-3}) / (110 \times \text{massa de madeira/MND}))$

^{6*}-L_T- Lenhina total=lenhina klason + lenhina solúvel

^{7*}- Lenhina dissolvida = Lenhina total Mi, sendo i=1,2,3,4-Lenhina total no ensaio Ei, sendo i=7,11,12,13.

Tabela 0.10. Determinação da lenhina na madeira de Mimosa e resíduos da dissolução com o líquido [GCP] com diferentes razões molares.

| Ensaio | Líquido BTE/BTV | Massa de madeira/MND* (g) | Massa de lenhina (g) | L _k (%) ^{1*} | ABS ^{2*} | FD ^{3*} | V (mL) ^{4*} | L _s (%) ^{5*} | L _T (%) ^{6*} | Lenhina dissolvida (%) |
|-------------|-----------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| M2 (Mimosa) | - | 0,503 | 0,118 | 23,55 | 0,392 | 10 | 410 | 2,90 | 26,45 | - |
| E14 | [GCP 20:1] | 0,357 | 0,083 | 23,17 | 0,291 | 10 | 400 | 2,96 | 26,13 | 0,32 |
| E15 | [GCP 50:1] | 0,354 | 0,072 | 20,32 | 0,269 | 10 | 415 | 2,87 | 23,18 | 3,27 |
| E8 | [GCP 100:1] | 0,428 | 0,069 | 16,10 | 0,310 | 10 | 405 | 2,66 | 18,76 | 7,69 |
| E16 | [GCP 200:1] | 0,271 | 0,032 | 11,72 | 0,272 | 10 | 415 | 3,78 | 15,50 | 10,95 |

*-MND- Material não dissolvido (resíduo)

^{1*}- L_k- Lenhina Klason= quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MND×100, em base seca

^{2*}-ABS- Absorvância

^{3*}-FD - Factor de diluição

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

^{5*}-L_s- Lenhina solúvel = $100 \times ((ABS \times FD \times V \times 10^{-3}) / (110 \times \text{massa de madeira/MND}))$

^{6*}-L_T- Lenhina total=lenhina klason + lenhina solúvel

^{7*}- Lenhina dissolvida = Lenhina total M2-Lenhina total no ensaio Ei, sendo i=14,15,8,16

Tabela 0.11. Determinação da lenhina na madeira de mimosa e resíduos da dissolução com líquido [LCCETMA2] com diferentes razões molares.

| Ensaio | Líquido BTE/BTTV | Massa de madeira/MND* (g) | Massa de lenhina (g) | L _K (%) ^{1*} | ABS ^{2*} | FD ^{3*} | V (mL) ^{4*} | L _S (%) ^{5*} | L _T (%) ^{6*} | Lenhina dissolvida (%) ^{7*} |
|-------------|--------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------|------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| M2 (Mimosa) | - | 0,503 | 0,118 | 23,55 | 0,392 | 10 | 410 | 2,90 | 26,45 | - |
| E11 | [LCCETMA (2) 5:1] | 0,366 | 0,056 | 15,19 | 0,227 | 10 | 430 | 2,42 | 17,61 | 8,84 |
| E17 | [LCCETMA (2) 10:1] | 0,405 | 0,034 | 8,35 | 0,350 | 10 | 420 | 3,30 | 11,65 | 14,80 |

*-MND- Material não dissolvido (resíduo)

^{1*}- L_K- Lenhina Klason= quociente entre a massa de lenhina e a massa de madeira/MND×100, em base seca

^{2*}-ABS- Absorvância

^{3*}-FD - Factor de diluição

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

^{5*}-L_S- Lenhina solúvel = $100 \times ((ABS \times FD \times V \times 10^{-3}) / (110 \times \text{massa de madeira/MND}))$

^{6*}-L_T- Lenhina total= lenhina klason + lenhina solúvel

^{7*}- Lenhina dissolvida = Lenhina total M2- Lenhina total no ensaio E_i, sendo i=11,17.

Anexo V – Preços dos reagentes.

Tabela 0.12. Preço dos reagentes utilizados para preparar os líquidos de BTE/BTTV.

| | Preço (€) |
|---|-----------|
| Ácido Láctico (≥98%) (10g) - Sigma Aldrich | 139,50 |
| Ácido Láctico (80%) (1L) - Sigma Aldrich | 51,40 |
| Ácido Málico (≥99%) (1 kg) - Sigma Aldrich | 62,00 |
| Glicerol (≥99%) (1L) - Fischer Scientific UK | 37,09 |
| Cloreto de Colina (≥98%) (500 g) - Sigma Aldrich | 46,10 |
| Cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio (≥98%) (25g) -Sigma Aldrich | 33,70 |
| Carbonato de Potássio (≥99 %) (500g) - PANREAC | 21,00 |
| Carbonato de Potássio (≥99 %) (500g) - PANREAC | 21,00 |

