

Ricardo Oliveira de Almeida

Tratamento da Acacia dealbata com líquidos iónicos e com líquidos eutéticos

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

Setembro de 2018



Universidade de Coimbra

Ricardo Oliveira de Almeida

Tratamento da Acacia dealbata com líquidos iónicos e com líquidos eutéticos

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

Supervisores:

Doutora Maria da Graça Videira de Sousa Carvalho

Doutor José António Ferreira Gamelas

Instituições:

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos produtos da Floresta

Financiamento:

Enquadrado no projecto MATIS – Materiais e Tecnologias Industriais Sustentáveis (CENTRO-01-0145-FEDER-000014), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do Programa Operacional Regional do Centro (CENTRO2020)."



Coimbra, 2018



Universidade de Coimbra

"(...) You can't always get what you want You can't always get what you want You can't always get what you want But if you try sometimes you might find You get what you need" (...) You Can't Always Get What You Want, The Rolling Stones

Agradecimentos

O trabalho desenvolvido nesta dissertação só foi possível com a ajuda, de uma forma direta ou indirecta, de algumas pessoas, às quais não poderia deixar de prestar a minha maior gratidão.

À Professora Doutora Graça Carvalho pelo tempo dedicado à supervisão deste trabalho, pela transmissão de conhecimentos e pela disponibilidade imensa que demonstrou em ajudarme nas várias situações que iam surgindo no desenrolar do trabalho.

Ao Doutor José Gamelas pela orientação, pela ajuda na interpretação de resultados e na sugestão de novos caminhos para se alcançarem os objectivos deste trabalho.

Ao Professor Doutor Jorge Rocha pela recolha dos ramos de Acácia e ao senhor José Santos pelo corte dos mesmos.

Ao Mestre Rui Moreira, à Mestre Cátia Mendes e à Mestre Ana Lourenço pela ajuda na resolução dos diversos problemas com os quais me deparei e pela boa disposição proporcionada.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à Ana Veríssimo, à Carolina Curado e ao Rodrigo Pimenta por todos os momentos de descontracção proporcionados e pelas palavras de incentivo.

Aos meus amigos, Ângelo Sacras, Ricardo Cruz, Marco Ferreira, Ricardo Mendonça e Davide Vaz por me terem acompanhado ao longo destes anos e por me terem proporcionado momentos de diversão inesquecíveis.

Por último e em especial aos meus pais e ao meu irmão por toda a confiança, força e crença que depositaram em mim. Obrigado por todo o esforço a que foram sujeitos para que tudo isto fosse possível.

A todos os meu sincero agradecimento.

RESUMO

Considerando a enorme dependência mundial pelos combustíveis fósseis, a biomassa lenhocelulósica é uma das opções mais promissoras para a produção de biocombustíveis, de forma a conseguir um desenvolvimento sustentável. Por outro lado, é necessário procurar alternativas na utilização de espécies invasoras com baixa qualidade papeleira, como a *Acacia dealbata*.

O pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica com líquidos iónicos e líquidos de baixo ponto eutéctico tem despertado muito interesse nos últimos anos, tendo-se já obtido resultados promissores. O principal objectivo do pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica com estes líquidos é a separação dos diversos componentes da madeira (celulose, hemiceluloses e lenhina) para a sua posterior valorização, nomeadamente no aproveitamento da celulose e das hemiceluloses para a produção de biocombustíveis ou para a produção de nanoceluloses.

O estudo efectuado neste trabalho começou com a dissolução da madeira Acacia *dealbata* utilizando duas fracções de tamanhos, 0,84-0,25 mm e <0,125 mm, em oito líquidos diferentes: (i) [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2 (líquidos iónicos considerados não selectivos), (ii) [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O (líquidos iónicos selectivos para a lenhina) e (iii) cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol (líquidos de baixo ponto eutéctico selectivos). Como seria de esperar os LI's (líquidos iónicos) que não tinham um comportamento selectivo, foram os que apresentaram uma capacidade de dissolução maior, à excepção do [EMIM]OAc, cujo rendimento de dissolução não ultrapassou os 55%. Para estes líquidos concluiu-se que a inclusão dos polioxometalatos (POM1 e POM2) aumentam de forma significativa a dissolução, chegando-se no caso da utilização do POM1 a uma dissolução quase completa para a fracção de madeira mais pequena (94,6%). Utilizando os LI's selectivos e os DES (Deep Eutectic Solvents) as quantidades de madeira dissolvida foram menores, o que seria previsível. Contudo, uma vez que estes líquidos deveriam apenas dissolver uma percentagem de madeira idêntica à percentagem de lenhina na madeira inicial (21,6%), concluiu-se que estes líquidos não são completamente selectivos, pois apresentam rendimentos de dissolução superiores a esse valor, à excepção do cloreto de colina com o etilenoglicol.

Para os LI's não selectivos a precipitação da madeira dissolvida resultou numa fase sólida designada material rico em celulose (MRC). Esta precipitação não se revelou muito eficaz variando de 20,4 a 68,4% do material dissolvido. Concluiu-se também que a lenhina presente neste material rico em celulose era semelhante à percentagem de lenhina na madeira original, não se conseguindo consequentemente o isolamento dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses).

A etapa seguinte comum a todos os tratamentos foi a precipitação da lenhina dissolvida. Este processo revelou que em alguns ensaios se estava a precipitar uma quantidade superior à percentagem de lenhina na madeira original. Para os líquidos não selectivos estes valores elevados são justificados com a precipitação simultânea dos polissacarídeos que não foram precipitados na etapa anterior. Já para os líquidos selectivos foi mais uma confirmação da sua não selectividade total.

Por último, ao analisar a quantidade de lenhina nos resíduos sólidos que não dissolveram utilizando os líquidos mais selectivos obtiveram-se resultados promissores. Os líquidos que demonstraram uma maior capacidade de deslenhificação foram o [BMIM]MeSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm, <0,125 mm), o [BMIM]HSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm) e o cloreto de colina com o imidazole, com uma percentagem de deslenhificação de 89,5, 83,1, 85,8 e 76,4%, respectivamente. Chegou-se ainda à conclusão que a fracção de madeira maior (0,84-0,25 mm) não só levava a uma maior deslenhificação, mas também a uma menor dissolução de polissacarídeos.

Dos resultados obtidos conclui-se que os líquidos com um comportamento selectivo são promissores para este pré-tratamento sendo ainda necessário realizar estudos complementares de forma a optimizar as condições de operação para uma maior selectividade de dissolução, e para que a precipitação da lenhina seja mais eficaz e selectiva.

PALAVRAS-CHAVE:

Líquidos iónicos, líquidos de baixo ponto eutéctico, biomassa lenhocelulósica, prétratamento, *Acacia dealbata*.

ABSTRACT

Considering the dependence on fossil fuels around the world, lignocellulosic biomass is one of the most promising options to produce biofuels in order to achieve sustainable development. On the other hand, it is also necessary to find alternatives for the use of invasive species with low paper quality, such as the *Acacia dealbata*.

The pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and deep eutectic solvents has generated great interest in the past few years and promising results have already been obtained. The main objective of the pretreatment of lignocellulosic biomass with these liquids is the separation of the wood components (cellulose, hemicelluloses and lignin) for their subsequent recovery, namely making use of polysaccharides to produce biofuels, nanocelluloses or polyelectrolytes.

The study carried out in this work has started with the dissolution of the *Acacia dealbata* wood using two size fractions, 0,84-0,25 mm and <0.125mm, in eight different liquids: (I) [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2 (ionic liquids considered non-selective), (ii) [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O (selective ionic liquids) and (iii) choline chloride + oxalic acid, choline chloride + imidazole and choline chloride + ethylene glycol (selective deep eutectic solvents). As expected, the ionic liquids that do not have a selective behavior were those with a higher dissolution capacity, except for [EMIM]OAc, whose dissolution efficiency did not exceed 55%. For these liquids, it was concluded that the inclusion of polyoxometalates (POM1 and POM2) significantly increased the dissolution capacity, resulting in an almost complete dissolution (94.6%) while using POM1 with the smaller fraction of wood. Using the selective ionic liquids and the deep eutectic solvents, the quantities of dissolved wood were lower, as expected. However, since these liquids should only dissolve an amount of wood identical to the content of lignin in the initial wood (21.6%), it was concluded that these liquids are not completely selective because they have dissolution yields above this value, except for choline chloride with ethylene glycol.

For the non-selective ionic liquids the precipitation of the dissolved wood resulted in a solid phase called cellulose rich material (MRC). This precipitation proved to be not very effective, ranging from 20.4 to 68.4% of the dissolved material. It was also concluded that the lignin present in this cellulose-rich material was similar to the percentage of lignin in the original wood. Consequently, the isolation of polysaccharides (cellulose and hemicelluloses) was not achieved.

The following step, which was common to all treatments, was the precipitation of the dissolved lignin. This process revealed that in some tests an amount exceeding the percentage of lignin in the original wood has been precipitated. For the non-selective liquids these high values are justified by the simultaneous precipitation of the polysaccharides which were not

precipitated in the previous step. For the selective liquids, this result was another confirmation of their total non-selectivity.

Finally, using the more selective liquids, promising results were obtained when analyzing the amount of lignin in the solid residues that did not dissolve (pre-treated wood). The liquids that demonstrated a greater delignification capacity were [BMIM]MeSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm, <0,125 mm), [BMIM]HSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm) and choline chloride with imidazole, with a delignification degree of 89,5, 83,1, 85,8 and 76,4%, respectively. It was also concluded that the larger wood fraction (0,84-0,25 mm) not only led to a greater delignification, but also to a lower dissolution of the polysaccharides.

From the obtained results, it is concluded that the liquids with a selective behavior are promising for this pretreatment and that further studies are necessary to optimize the operating conditions and to achieve a greater dissolution selectivity and a more effective and selective lignin precipitation process.

Keywords:

Ionic liquids, deep eutectic solvents, lignocellulosic biomass, pretreatment, Acacia dealbata

ÍNDICE

1.	IN	FRODUÇÃO	1
	1.1	Âmbito e motivação	1
	1.2	Objetivos	3
	1.3	Organização da dissertação	4
2.	RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	2.1	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA BIOMASSA LENHOCELULÓSICA .	5
	2.1	.1 Celulose	6
	2.1	2 Hemiceluloses	8
	2.1	.3 Lenhina	9
	2.1	.4 Extratáveis e Cinzas	12
	2.1	.5 Ultra-estrutura	12
	2.2	PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LENHOCELULÓSICA	14
	2.2.	1 Pré-tratamentos físicos	16
	2.2.	2 Pré-tratamentos físico-químicos	17
	2.2	.3 Pré-tratamento biológico	19
	2.2	4 Pré-tratamentos químicos	20
	2.3	PRÉ-TRATAMENTO COM LÍQUIDOS IÓNICOS	22
	2.3	1 Mecanismo de dissolução da celulose	24
	2.3	2 Dissolução da celulose em líquidos iónicos	26
	2.3	.3 Dissolução da lenhina em líquidos iónicos	
	2.3	4 Dissolução/Deslenhificação da biomassa lenhocelulósica	30
	2.4	POLIOXOMETALATOS	34
	2.5	TRATAMENTO COM LÍQUIDOS DE BAIXO PONTO EUTÉCTICO (DES	5 -
	DEEF	² EUTETIC SOLVENT)	
_	2.5	1 Dissolução/Deslenhificação da biomassa lenhocelulósica com os DES	40
3.	MA	ATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
	3.1	MADEIRA Acacia dealbata	
	3.2	REAGENTES	
	3.3	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATORIO	
	3.4 2.4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
	3.4	1 Preparação dos líquidos DES	
	3.4	2 Dissolução da madeira	
	3.4	.3 Precipitação do material rico em celulose (MRC)	

3.4.4 Precipitação da lenhina	
3.4.5 Análise qualitativa do material rico precipitada (FTIR-ATR)	em celulose, do resíduo sólido e da lenhina
3.4.6 Determinação da lenhina e de mon resíduo sólido.	ossacarídeos no material rico em celulose e no
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 DISSOLUÇÃO DA MADEIRA NO DES. 55	S DIFERENTES LI'S E NOS DIFERENTES
4.1.1 Dissolução da madeira nos LI's [E [EMIM]OAc + POM2	MIM]OAc, [EMIM]OAc + POM1 e
4.1.2 Dissolução da madeira nos LI's [B	MIM]HSO ₄ +H ₂ O e [BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O59
4.1.3 Dissolução da madeira nos líquido de colina+imidazole e cloreto de colina+e	s DES (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto etilenoglicol)61
4.2 PRECIPITAÇÃO DO MATERIAL	RICO EM CELULOSE (MRC)64
4.3 PRECIPITAÇÃO DA LENHINA	
4.3.1 [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM	1 e [EMIM]OAc+POM266
4.3.2 [BMIM]HSO ₄ +H ₂ O e [BMIM]Me colina+ácido oxálico, cloreto de colina+in	SO ₄ +H ₂ O e Líquidos DES (cloreto de nidazole e cloreto de colina+etilenoglicol)68
4.4 ANÁLISE QUALITATIVA DO MA RESÍDUO SÓLIDO E DA LENHINA PRE	TERIAL RICO EM CELULOSE, DO CIPITADA (FTIR-ATR)70
4.5 DETERMINAÇÃO DA LENHINA RICO EM CELULOSE E NO RESÍDUO S	E DE MONOSSACARÍDEOS NO MATERIAL ÓLIDO75
5 CONCLUSÕES	
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	
ANEXOS	
ANEXO I – Procedimentos experimentais u	tilizados na caracterização química da madeira. 100
Determinação do teor de secura	
Extractáveis- T 204 cm-97 (alterado)	
Determinação dos hidratos de carbono e o	la lenhina (Sluiter <i>et al</i> . 2012d)101
ANEXO II – Espectros resultantes da anális	e FTIR105
Espectros referentes à fracção de madeira	0,84-0,25 mm
Espectros referentes à fracção de madeira	< 0,125 mm
ANEXO III	
Determinação da lenhina	
Teor de deslenhificação	

Determinação dos monossacarídeos	113
ANEXO IV – Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos	utilizados
neste trabalho	114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da constituição da biomassa lenhocelulósica
(adaptado de Fengel e Wegener, 1984)5
Figura 2.2 – Estrutura da celulose (adaptado de Klemm <i>et al.</i> 1998)
Figura 2.3 – Ligações de hidrogénio inter e intramoleculares (adaptado de Yang, 2013)8
Figura 2.4 – Estrutura abreviada da glucoronoxilana numa folhosa (adaptado de Fengel e
Wegener, 1984)
Figura 2.5 – Estrutura abreviada da galactoglucomana numa resinosa (adaptado de Fenfel e
Wegener, 1984)9
Figura 2.6 – Estrutura química do p-hidroxifenilo, guaiacilo e seringilo, respectivamente
(adaptado de Wang <i>et al.</i> 2017)10
Figura 2.7 - Modelo da estrutura da lenhina no Choupo (madeira folhosa) (adaptado de
Lochab <i>et al</i> .2014)
Figura 2.8 - Estrutura microscópica e submicroscópica da fibra celulósica (adaptado de
Karatzos, 2011)
Figura 2.9 - Estrutura simplificada de uma célula de madeira (adaptado de Pala, 2007)14
Figura 2.10 - Efeito do pré-tratamento na biomassa lenhocelulósica. (adaptado de Patel et al.
2016)
Figura 2.11 - Catiões mais comuns utilizados nos líquidos iónicos (adaptado de Fauzi et al.
2012)
Figura 2.12 - Aniões mais comuns utilizados nos líquidos iónicos (adaptado de Fauzi et al.
2012)
Figura 2.13 - Mecanismo de dissolução da celulose utilizando [BMIM]Cl (adptado de Holm e
Lassi, 2011)25
Figura 2.14 – Representação estrutural do isopolianião Lindqvist (a) e dos heteropolianiões
Anderson-Evans (b), Keggin (c) e Wells-Dawson (d) (adaptado de Carvalho 2011)34
Figura 2.15 – Disposição dos átomos de oxigénio no anião de Keggin (adaptado de Duarte,
2012)
Figura 2.16 – Exemplos de HBAs e de HBDs utilizados na formação de DES (adaptado de
Tomé et al. 2018)
Figura 3.1 – Madeira de Acácia sob a forma de: a) aparas; b) serradura

Figura 3.2 – Procedimento experimental: a) Para os LI's [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e
[EMIM]OAc+POM2; b) Para os LI's [BMIM]HSO4 e [BMIM]MeSO446
Figura 3.3 – Procedimento experimental para os líquidos DES
Figura 3.4 – Equipamento laboratorial usado na dissolução da madeira em [EMIM]OAc, em
[EMIM]OAc+POM1 e em [EMIM]OAc+POM249
Figura 3.5 – Processo experimental usado na dissolução da madeira no: a)
[BMIM]HSO ₄ +H ₂ O; b) [BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O49
Figura 3.6 – Equipamento laboratorial usado na dissolução da madeira usando cloreto de
colina com: a) imidazole; b) etilenoglicol; c) ácido oxálico50
Figura 3.7 – Mecanismo de funcionamento FTIR em ATR (Skoog, 1998)53
Figura 4.1 – Rendimento de dissolução das duas fracções de madeira em função dos líquidos
utilizados
Figura 4.2 – Aspecto visual do resíduo sólido resultante do tratamento com: a) [BMIM]HSO ₄
$+ H_2O e b) [BMIM]MeSO_4 + H_2O.$
Figura 4.3 – Aspecto visual do resíduo sólido resultante do tratamento com: a) cloreto de
colina+ácido oxálico; b) cloreto de colina+imidazole e c) cloreto de colina+etilenoglicol.
Figura 4.4 – Aspecto visual do material precipitado, supostamente MRC, obtido com o
tratamento com: a) [EMIM]OAc; b)[EMIM]OAc + POM1; c) [EMIM]OAc + POM2,
para a fracção de madeira 0,84-0,25mm65
Figura 4.5 – Aspecto visual da lenhina precipitada usando: a) [EMIM]OAc;
b)[EMIM]OAc+POM1 e c) [EMIM]OAc+POM2, para a fracção de madeira 0,84-
0,24mm
Figura 4.6 – Aspecto visual da lenhina precipitada usando: a) [BMIM]HSO ₄ + H ₂ O; b)
[BMIM]MeSO ₄ + H ₂ O; c) cloreto de colina+ácido oxálico; d) cloreto de
colina+imidazole e e) cloreto de colina+etilenoglicol, para a fracção de madeira 0,84-
0,25mm
Figura 4.7 – Espectros da madeira original, da amostra MRC 22 obtida com
[EMIM]OAc+POM1 e da amostra RES.SOL 2 cloreto de colina+ácido oxálico, para a
fracção de madeira 0,84-0,25 mm72
Figura 4.8 - Espectros da madeira original, da amostra RES.SOL e da lenhina 3 obtidas com
[BMIM] HSO ₄ +H ₂ O, para a fracção de madeira 0,84-0,25 mm73
Figura 4.9 – Espectros da madeira original, da lenhina 6 obtida com [EMIM]OAc e da lenhina

Figura 4.10 – Percentagem de lenhina na madeira original e nos resíduos sólidos obtido	S
(MRC's ou madeira pré-tratada) em função dos líquidos utilizados	79
Figura 0.1 – Espectro da madeira original	105
Figura 0.2 – Espectro do MRC 3 [EMIM]OAc	105
Figura 0.3 – Espectro do MRC 22 [EMIM]OAc + POM1	105
Figura 0.4 – Espectro do MRC 17 [EMIM]OAc + POM2	106
Figura 0.5 – Espectro do RES.SOL 3 [BMIM]HSO ₄ + H ₂ O	106
Figura 0.6 – Espectro do RES.SOL 3 [BMIM]MeSO ₄ + H ₂ O	106
Figura 0.7 – Espectro do RES.SOL 2 cloreto de colina+ácido oxálico	107
Figura 0.8 – Espectro do RES.SOL 1 cloreto de colina+imidazole	107
Figura 0.9 – Espectro do RES.SOL 2 cloreto de colina+etilenoglicol	107
Figura 0.10 – Espectro madeira original	108
Figura 0.11 – Espectro do MRC 9 [EMIM]OAc	108
Figura 0.12 – Espectro do MRC 3 [EMIM]OAc + POM1	108
Figura 0.13 – Espectro do MRC 8 [EMIM]OAc + POM2	109
Figura 0.14 – Espectro do RES.SOL 6 [BMIM]HSO ₄ + H ₂ O	109
Figura 0.15 – Espectro do RES.SOL 8 [BMIM]MeSO ₄ + H ₂ O	109
Figura 0.16 – Espectro do RES.SOL 6 cloreto de colina+ácido oxálico	110
Figura 0.17 – Espectro do RES.SOL 5 cloreto de colina+imidazole	110
Figura 0.18 – Espectro do RES.SOL 5 cloreto de colina+etilenoglicol	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composições dos diferentes tipos de biomassa
Tabela 2.2 - Teor das unidades básicas da lenhina, nos diferentes tipos de madeira (adaptado
de Wang <i>et al</i> .2017)11
Tabela 2.3 - Proporção (em %) das ligações principais estabelecidas entre as subunidades da
lenhina, nas resinosas e nas folhosas (adaptado de Zhou, 2016)11
Tabela 2.4 - Solubilidade da celulose em vários líquidos iónicos ^a
Tabela 2.5 - Solubilidade da lenhina em vários líquidos iónicos ^a
Tabela 2.6 - Dissolução de vários tipos de biomassa lenhocelulósica em diferentes líquidos
iónicos ^a
Tabela 2.7 - Percentagem de diminuição do teor de lenhina obtida em diversos tipos de
biomassa lenhocelulósica sob a acção de diferentes líquidos iónicos
Tabela 2.8 - Principais tipos de líquidos de baixo ponto eutéctico (adaptado de Tomé et al.
2018 e de Loow <i>et al</i> .2017)
Tabela 2.9 - Exemplos da preparação de DES e a sua temperatura de fusão
Tabela 2.10 - Tratamento de diversos tipos de biomassa sob acção de diferentes DES41
Tabela 3.1 – Composição química da madeira Acacia dealbata
Tabela 3.2 – Reagentes utilizados no tratamento da Acacia dealbata
Tabela 3.3 – Produtos químicos utilizados no tratamento da Acacia dealbata
Tabela 3.4 – Modo de preparação dos líquidos DES
Tabela 4.1 – Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc, usando a fracção de madeira
0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm
Tabela 4.2 - Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc,+ POM1 usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm
Tabela 4.3 - Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc + POM2 usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm
Tabela 4.4 – Dissolução da madeira no líquido [BMIM]HSO ₄ + H ₂ O usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm59
Tabela 4.5 - Dissolução da madeira no líquido [BMIM]MeSO ₄ + H ₂ O usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm60
Tabela 4.6 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+ácido oxálico usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm61

Tabela 4.7 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+imidazole usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm62
Tabela 4.8 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+etilenoglicol usando a fracção de
madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm63
Tabela 4.9 – Resultados da precipitação do material rico em celulose (MRC)64
Tabela 4.10 – Resultados da precipitação da lenhina para os líquidos considerados não
selectivos ([EMIM]OAc, [EMIM]OAc+ POM1 e [EMIM]OAc+POM2)66
Tabela 4.11 – Resultados da precipitação da lenhina para os líquidos selectivos (
[BMIM]HSO ₄ +H ₂ O, [BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O, Cloreto de colina+ácido oxálico, Cloreto de
colina+imidazole e Cloreto de colina+etilenoglicol)69
Tabela 4.12 – Quantificação da prevalência da celulose + hemicelulose relativamente à
lenhina presente nas diversas amostras71
Tabela 4.13 – Determinação da lenhina na madeira original e no material rico em celulose
precipitado para os LI's não selectivos, usando a fracção 0,84-0,25 mm
Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos
 Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos

1. INTRODUÇÃO

I.I Âmbito e motivação

Actualmente, mais de 80% da energia global consumida é proveniente da queima de combustíveis fósseis, dos quais 58% são consumidos no sector dos transportes (Zabed et al. 2016). Estima-se que a dependência mundial dos combustíveis fósseis irá aumentar, tendo como consequência a extinção das reservas de petróleo, carvão e gás natural, a qual se prevê que ocorra nos próximos 40 a 50 anos. Para além da extinção destes recursos, os combustíveis fósseis têm também um enorme impacto ambiental, contribuindo para o aumento da quantidade de gases com efeito de estufa, levando ao aquecimento global do planeta, provocando alterações climáticas, subida do nível do mar e a perda da biodiversidade. Em Portugal, de acordo com a Direção Geral de Energia e Geologia, o consumo global de combustíveis fosseis em Abril de 2018, aumentou 0,6% relativamente ao mês homólogo do ano anterior, atingindo 15 576 tep (toneladas equivalentes de petróleo). Neste período, os consumos de gás natural e de produtos de petróleo aumentaram 6.5% e 1.1% respectivamente, ao passo que o consumo do carvão diminuiu 10.1%. Tendo em conta todas estas consequências negativas dos combustíveis fósseis tornou-se necessário explorar alternativas de produção de energia mais "amigas" do ambiente, como a energia hídrica, eólica, fotovoltaica e os biocombustíveis (Zabed et al. 2016; Guimarães, 2013).

Os biocombustíveis surgem assim como potenciais substitutos para os combustíveis convencionais devido ao baixo custo da biomassa usada para a sua produção, à sua renovabilidade e ao facto de as suas emissões de CO2 poderem ser completamente absorvidas pelas plantas. De acordo com o Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de Março, são considerados biocumbustiveis: o bioetanol, o biodiesel, o biogás, o biometanol, o biéter dimetílico, o bio-ETBE, o bio-MTBE, biocombustíveis sintéticos, o bio-hidrogénio, o bio-óleo, o óleo vegetal puro e o bioquerosene. Em Portugal está prevista uma meta de incorporação destes biocombustíveis até 10% no caso do biodiesel, e de 2,5% entre 2015 e 2020, para o bioetanol. Devido às propriedades semelhantes de combustão, os biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel, têm a capacidade para substituírem a gasolina e o gasóleo, respectivamente, efectuando uma pequena modificação nos motores (ENMC; Kumari *et al.* 2018; Oumer *et al.* 2018).

Os biocombustíveis produzidos a partir de culturas alimentares, como amido, milho, cana-de-açúcar, soja, gorduras de animais e óleos vegetais, são relativamente fáceis de converter em bioetanol e em biodiesel, através da fermentação, sendo designados de biocombustíveis de 1ª geração. Contudo a produção destes biocombustíveis é problemática

devido ao facto desta utilização incidir num conflito "Alimentação vs Energia": para a produção de bioetanol ou biodiesel de 1ª geração seriam necessárias culturas exclusivas para este fim, havendo uma competição com o sector alimentar, levando em última análise a um aumento dos preços de todos os alimentos em todo o mundo. Para além disso, o uso de fertilizantes e de pesticidas seria inevitável, para manter estas culturas, tendo como consequência a contaminação dos solos e das águas (Ullah et al. 2018; Oumer et al. 2018; Kumari et al. 2018). De forma a ultrapassar estas desvantagens, a biomassa lenhocelulósica surgiu como uma enorme potencialidade de produção de energias renováveis e de biocombustíveis, devido ao seu custo reduzido e à sua grande quantidade, estimando-se que por ano haja disponível cerca de 200×10^9 toneladas (Bhowmick *et al.* 2017). Os biocombustíveis com esta origem são designados biocombustíveis de 2ª geração, sendo obtidos a partir de resíduos agrícolas (palha de trigo, palha de milho e bagaço de cana-de açúcar) e de resíduos florestais (madeira resinosa, madeira folhosa e arbustos) (Ullah et al. 2018; Brandt et al. 2013). Em Portugal, de acordo com a Direcção-Deral de Energia e Geologia, em 2016 as energias renováveis representaram 62.3% da energia produzida em todo o país, sendo que a biomassa representa 9% da energia renovável produzida. Esta percentagem é ainda baixa havendo uma grande margem de progressão desta fonte de energia renovável.

A *Acacia dealbata* foi o tipo de biomassa escolhida para este trabalho por ser considerada uma das espécies mais agressivas e invasoras em Portugal. Esta espécie foi introduzida em Portugal para fins ornamentais, tendo sido cultivada no passado como espécie florestal e para a fixação de solos. A sua reprodução ocorre após o corte formando vigorosos rebentos de touça ou raiz. Também se reproduz por via seminal produzindo muitas sementes, cuja germinação é estimulada pelo fogo. Esta espécie forma povoamentos impedindo o desenvolvimento da vegetação nativa, diminuindo o fluxo das linhas de água e agravando problemas de erosão. Tem também efeitos alelopáticos que impedem o desenvolvimento de outras espécies. Uma forma de controlar a proliferação desta espécie invasiva é a sua utilização como matéria-prima na área da biorrefinaria, seja na produção de bioetanol, devido ao seu elevado teor de polissacarídeos, seja no isolamento de lenhina e de hidratos de carbono destinados à produção de materiais de maior valor acrescentado (Ferreira *et al.* 2011; Marchante, 2005).

A conversão da biomassa lenhocelulósica em biocombustíveis, nomeadamente o bioetanol, obedece a 4 passos fundamentais:

✓ Pré-tratamento – O objectivo desta etapa é remover a lenhina, aumentar a área superficial e diminuir o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose, aumentando assim a digestibilidade da biomassa lenhocelulósica, traduzindo-se num aumento do rendimento de produção de açúcares fermentáveis na hidrólise. Esta etapa

é crucial para a eficácia dos processos posteriores, e em termos de custos operacionais (Santos *et al.* 2012; Alvira *et al.* 2010, Quilhó, 2011).

- ✓ Hidrólise A hidrólise pode ser realizada através de ácidos ou enzimas (celulases), que quebram as ligações de hidrogénio, e as glicosidicas, presentes na celulose e nas hemiceluloses, reduzindo-se nos seus açúcares monoméricos (hexoses e pentoses) (Hendriks *et al.* 2009).
- ✓ Fermentação Na fermentação ocorre a conversão dos açúcares monoméricos em bioetanol, através de leveduras, bactérias ou fungos. A fermentação da glucose é relativamente fácil, já as pentoses que advêm das hemiceluloses só são fermentadas por algumas estirpes de microorganismos (Hendriks *et al.* 2009).
- ✓ Purificação/Separação O etanol é separado do caldo de fermentação e purificado, nomeadamente através da destilação (Hendriks *et al.* 2009).

Contudo a conversão da biomassa lenhocelulósica apresenta alguns obstáculos, devido à sua estrutura complexa, rígida e recalcitrante, dificultando o rompimento da matriz lenhocelulósica, e a posterior separação dos seus constituintes principais (celulose, hemiceluloses e lenhina) (Hallac *et al.* 2011).

Torna-se assim imperial, optimizar as condições do pré-tratamento para cada tipo de biomassa lenhocelulósica para que este processo seja viável, eficiente e económico para que os biocombustíveis de 2º geração possam no futuro substituir os combustíveis fósseis. O processo kraft é um dos processos mais utilizados para a deslenhificação de biomassa lenhocelulósica, mas a utilização de condições alcalinas agressivas e de sulfureto de sódio altera profundamente a estrutura da lenhina e escurece a pasta resultante. Além disso parte dos hidratos de carbono são dissolvidos. Neste sentido, nos últimos anos tem-se vindo a dar bastante relevância aos líquidos iónicos e eutécticos para a separação dos componentes da biomassa, tendo-se já obtido alguns resultados promissores (Francisco *et al.* 2012; Brandt *et al.* 2011). Neste contexto, este trabalho vai incidir no tratamento da espécie *Acacia dealbata* com estes líquidos.

I.2 Objetivos

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objectivo principal o estudo do pré-tratamento da espécie arbórea *Acacia dealbata* para a sua posterior valorização, com recurso a líquidos iónicos e líquidos de baixo ponto eutéctico. Surge na sequência do conhecimento adquirido com outras madeiras e outros líquidos desta natureza, realizados anteriormente no DEQ-FCTUC (Afonso, 2013; Fernandes, 2016; Marques, 2015). Para o concretizar, seleccionaram-se alguns dos líquidos indicados na literatura com os quais se obtiveram melhores resultados (embora com outras matérias primas) e variaram-se algunas condições operatórias (temperatura, tempo, e velocidade de agitação). A análise dos

resultados incidiu principalmente na madeira tratada, particularmente a capacidade de separação selectiva (de lenhina ou de polissacarídeos) ou na capacidade de dissolução total da madeira para posterior precipitação selectiva.

1.3 Organização da dissertação

A presente dissertação está organizada em cinco capítulos. Este primeiro capítulo foca o âmbito, a motivação e os objectivos principais deste trabalho. No segundo capítulo apresentase a revisão bibliográfica, visando as características da biomassa lenhocelulósica, os principais métodos de pré-tratamento da biomassa utilizados actualmente, o pré-tratamento com líquidos iónicos, o pré-tratamento utilizando polioxometalatos como adjuvantes e finalmente o pré-tratamento com líquidos eutécticos. No terceiro capítulo enumeram-se os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adoptados. O quarto capítulo é reservado para a apresentação, análise e discussão dos resultados obtidos. Por último, no quinto capítulo referem-se as principais conclusões deste trabalho e são apresentadas propostas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. I COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DA BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

A biomassa lenhocelulósica residual usada para biocombustíveis de 2ª geração é uma alternativa promissora para os combustíveis fósseis devido à sua abundância, renovabilidade e versatilidade (Hou *et al.* 2017). É a principal fonte de carbono do planeta Terra, resultante da actividade agrícola (palha de arroz, palha de trigo, espiga de milho) florestal (eucalipto, pinheiro, choupo), industrial (indústria do papel), podendo também ter origem em resíduos sólidos urbanos, entre outros (Rastogi e Shrivastava,2017; Kandhola *et al.* 2017).

Este tipo de biomassa apresenta uma estrutura rígida, robusta e recalcitrante à degradação biológica e química. É constituída fundamentalmente por compostos de elevado peso molecular como, a lenhina e os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses, que são polímeros bastante atractivos para a produção de papel e de biocombustíveis), e ainda por compostos de baixo peso molecular, como as cinzas (de origem inorgânica), extractáveis (de origem orgânica), pectinas e proteínas (Jørgensen *et al.* 2007; Brandt *et al.* 2013; Fengel e Wegener, 1984). Na Figura 2.1 é apresentada, de uma forma geral, a constituição da biomassa.



Figura 2.1 - Representação esquemática da constituição da biomassa lenhocelulósica (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

Tipicamente, a biomassa lenhocelulósica é composta por 35-50% (m/m) de celulose, 25-30% (m/m) de hemiceluloses e 15-30% (m/m) de lenhina (Deng *et al.* 2015). No entanto, esta composição varia devido a factores genéticos e ambientais como o tipo de biomassa, as condições climatéricas, e de crescimento, a idade e a localização da planta (Balat *et al.*2011;

Jawaid *et al.* 2017). Na Tabela 2.1 encontram-se as composições de alguns tipos de folhosas (*hardwoods*), resinosas (*softwoods*) e gramíneas.

Tipo de	Composição mássica em base seca (%)					Doforôncio
biomassa	Celulose	Hemiceluloses	Lenhina	Extratáveis	Cinzas	Kelerencia
Resinosas	-	-	-		-	-
Pinheiro	46,9	20,3	27,3	5,1	0,3	Taherzadeh <i>et al.</i> (1997)
Abeto	43,0	29,4	27,6	1,7 ^{a)}	0,6	Demirbas et al. (2005)
Folhosas						
Acácia dealbata	38,8	22,0	26,5	5,2	1,3	Duarte et al. (2013)
Eucalipto (E. globulus Labill)	47-58	12-22	19-30	1-3	0,3-0,9	Carvalho, (1999)
Gramíneas						
Palha de arroz	37,0	16,5	13,6	13,1	19,8	On at al. (2011)
Palha de milho	42,7	23,2	17,5	9,8	6,8	Qu ei al. (2011)

 Tabela 2.1 - Composições dos diferentes tipos de biomassa.

a) Extração com acetona

2.1.1 Celulose

A celulose foi descoberta pelo cientista francês, Anselme Payen em 1838. Enquanto estudava diferentes tipos de madeira, obteve uma substância, que podia ser separada em várias unidades de glucose, tal como o amido. Uma vez que esta substância foi obtida a partir da parede celular das plantas, Payen, designou-a de "celulose". Mais tarde, isolou a celulose e determinou a sua composição química (Lavanya *et al.*2011).

A celulose é o polímero mais abundante e disponível em todo o mundo com uma produção natural estimada em 1.5×10^{12} t/ano, sendo considerada uma fonte quase inesgotável de matérias-primas. Devido ao facto de a celulose servir como matéria-prima para a produção de inúmeros produtos, esta recebeu muita atenção por todo o mundo (Liu e Sun, 2010).

Conforme enunciado anteriormente, a celulose é o composto mais abundante da biomassa lenhocelulósica. É um homopolímero linear composto por unidades de D-anidroglucopiranose (GLUp), ligadas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1 \rightarrow 4)$, sendo a unidade estrutural de repetição a celobiose (duas moléculas de D-anidroglucopiranose) com um comprimento de 1,03 nm (Fengel e Wegener, 1984), como apresentado na Figura 2.2. A fórmula geral da celulose é (C₆H₁₀O₅)_n, sendo n o grau de polimerização, que varia na natureza de 10 000 unidades na madeira, para 15 000 unidades em algodão nativo (Agbor *et al.*2011).



Figura 2.2 – Estrutura da celulose (adaptado de Klemm et al. 1998).

A conformação em cadeira ${}^{4}C_{1}$ é a mais frequente para as unidades de GLUp, pois é a que possui maior estabilidade energética. Cada unidade tem na sua constituição 3 grupos hidroxilo, um grupo hidroxilo primário ligado ao carbono 6, e dois grupos secundários ligados ao carbono 2 e 3, que estão posicionados no mesmo plano do anel (Wertz, 2010; Rojas, 2016). Estes grupos hidroxilo são responsáveis, não só pela estrutura supramolecular, mas também pelo comportamento químico e físico da celulose. Os grupos OH são capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogénio dependendo da sua localização nas unidades de glucose. Existem ligações de hidrogénio entre unidades de glucose adjacentes, na mesma molécula de celulose (ligações intramoleculares), que conferem rigidez à sua cadeia. Existem também ligações de hidrogénio entre os grupos OH de moléculas de celulose adjacentes (ligações intermoleculares), que são responsáveis pela formação de estruturas supramoleculares, Figura 2.3 (Fengel e Wegener, 1984).

As moléculas de celulose são agregadas em microfibrilas, que têm uma estrutura alternada de zonas bem organizadas (zonas cristalinas) com zonas menos organizadas (zonas amorfas). Como consequência desta estrutura fibrosa, a celulose é insolúvel na maior parte dos solventes, incluindo na água, dificultando também a sua degradação e digestão pela maioria dos animais (Sjöström, 1993; Dahadha *et al.* 2017).

Como a celulose é um polímero formado por policondensação, as extremidades da sua cadeia são quimicamente diferentes. Uma contém um grupo hidroxilo (extremidade não redutora) enquanto que, a outra extremidade tem uma unidade de D-glucopiranose em equilíbrio com um grupo aldeído (extremidade redutora) (Rojas *et al*.2016).

A localização predominante da celulose é na parede celular secundária. Na parede celular primária, a celulose contém cerca de 6 000 unidades de glucose, enquanto que na parede secundária este número aumenta para cerca de 13 000 a 16 000 unidades. Uma microfibra de celulose com um diâmetro entre 20 e 30 nm contém cerca de 2 000 unidades de glucose (Liu e Sun, 2010).



Figura 2.3 – Ligações de hidrogénio inter e intramoleculares (adaptado de Yang, 2013).

2.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses correspondem ao segundo polímero mais abundante na biomassa lenhocelulósica e difere da celulose por não ser quimicamente homogénea. A hemicelulose é um heteropolímero ramificado, constituído por açúcares de cinco carbonos (xilose e arabinose), açúcares de seis carbonos (manose, glucose e galactose) e por pequenas quantidades de ácidos glucorónicos e galacturónicos. As ligações mais comuns neste polímero são as ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow 4)$ e o seu grau de polimerização é cerca de 200 (Agbor *et al.* 2011; Sjöström, 1993).

Devido à sua estrutura ramificada e amorfa, algumas hemiceluloses são solúveis em água quente e são mais reativas que a celulose, facilitando assim a sua hidrólise através de ácidos ou enzimas libertando os seus monómeros. Por outro lado, sendo sujeita a um prétratamento ácido, em condições mais agressivas, pode levar à produção de furfural ou de hidroximetilfurfural, que são inibidores da fermentação (Yang, 2013).

O teor, a proporção, o grau de polimerização e a razão molar das unidades de açúcares nas hemiceluloses variam de espécie para espécie, mas também dentro da própria espécie, com o tipo de células e com a localização na parede celular. No caso da acácia (madeira folhosa) a hemicelulose predominante é a glucuronoxilana (O-acetil-4-O-metilglucurono- β -Dxilana) representando 15-30% da composição das folhosas. Como pode ser observado na Figura 2.4, a glucuronoxilana consiste em unidades de β -D-xilopiranose (XYLp), unidas por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow 4)$. Possuem ainda cadeias laterais de grupos acetilo (Ac) e de ácidos metilglucurónicos (Me-GLUpU). As ligações entre as unidades de xilose são facilmente hidrolisadas enquanto que as ligações entre os ácidos urónicos e a xilose são bastante resistentes (Sjöström, 1993; Carvalho, 1999).



Figura 2.4 - Estrutura abreviada da glucoronoxilana numa folhosa (adaptado de Fengel e Wegener, 1984).

As folhosas contêm ainda, 2-5% de glucomananas, que são constituídas por unidades de glucose e manose, unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$, formando cadeias ligeiramente ramificadas. O rácio entre as unidades de manose e glucose, nas folhosas, é cerca de 1.5-2:1(Sjöström, 1993; Fengel e Wegener, 1984).

Por sua vez, as resinosas são constituídas predominantemente por galactoglucomanas (cerca de 20%) sendo o seu grau de polimerização cerca de 100. Estas hemiceluloses são constituídas por unidades de β -D-glucopiranose e de β -D-manopiranose (MANp) unidas por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow 4)$, como se pode observar pela Figura 2.5. Para além das galactoglucomanas, as resinosas contêm ainda arabinoglucouranoxilanas, embora em menor quantidade (cerca de 5-10%) (Sjöström, 1993).



Figura 2.5 - Estrutura abreviada da galactoglucomana numa resinosa (adaptado de Fenfel e Wegener, 1984).

2.1.3 Lenhina

A lenhina é o composto mais complexo dos três bio-polímeros que constituem a biomassa lenhocelulósica. A lenhina preenche o espaço entre a celulose e as hemiceluloses, atuando como uma resina, mantendo junta a matriz lenhocelulósica. As ligações que estabelece com a celulose e as hemiceluloses aumentam a resistência mecânica e a rigidez das paredes celulares das plantas, permitindo assim que estas possam atingir alturas superiores a

100 metros. Para além disto, a lenhina confere à planta protecção contra ataques biológicos e químicos, e devido ao seu caracter hidrofóbico, desempenha um papel essencial no transporte de água ao longo da planta (Osch *et al.* 2017; Pinkert *et al.* 2011; Gillet *et al.* 2017).

A lenhina é um polímero tridimensional amorfo, constituído por estruturas de fenilpropano, e pode ser considerado a única fonte abundante de compostos aromáticos na natureza. Ou seja, é um polímero fenólico ramificado composto essencialmente por três unidades fundamentais, os álcoois sinapílico, coniferílico e p – cumarílico. As subunidades incorporadas nestes álcoois são o seringilo (S), o guaiacilo (G) e o p – hidroxifenilo (H), respectivamente, ligadas de uma forma muito ramificada sem nenhuma estrutura de repetição aparente (Brandt *et al.* 2013; Pinkert *et al.* 2011; Zhou, 2016). A principal diferença entre estas subunidades são os grupos metoxilo, sendo que as unidades H, G e S, não possuem nenhum, um e dois grupos metoxilo, respectivamente, como se pode observar pela Figura 2.6.



Figura 2.6 – Estrutura química do p-hidroxifenilo, guaiacilo e seringilo, respectivamente (adaptado de Wang *et al.* 2017).

Embora a composição da lenhina varie de espécie para espécie, com a idade das células e com a localização na parede celular, a madeira das resinosas é a que apresenta maior teor de lenhina, seguindo-se a madeira das folhosas e finalmente as plantas gramíneas (Tabela 2.1). Como representado na Tabela 2.2, nas resinosas a lenhina predominante é a do tipo guaiacilo (G) com pequenas quantidades de lenhina do tipo p – hidroxifenilo (H), enquanto que nas folhosas as lenhinas predominantes são as do tipo seringilo (S) e guaiacilo (G). Já nas plantas gramíneas, a lenhina é composta por todas as subunidades, seringilo (S), guaiacilo (G) e hidroxifenilo (H). Estas unidades formam a matriz de lenhina através de vários tipos de ligações, e os diferentes grupos funcionais ligam-se à cadeia lateral de propilo, levando à formação de uma estrutura extremamente complexa (Wang *et al.* 2017; Zhou, 2016; Sjöström, 1993; Carvalho, 1999).

Tabela 2.2 - Teor das unidades básicas da lenhina, nos diferentes tipos de madeira (adaptado de Wang et al.2017).

Subunidade	Resinosas	Folhosas	Gramíneas
Seringilo (S)	0-1%	50-75%	25-50%
Guaiacilo (G)	90-95%	25-50%	25-50%
p-hidroxifenilo (H)	0.5-3,4%	Quantidade vestigial	10-25%

As ligações estabelecidas entre as diferentes subunidades são ligações éter (β -O-4; α -O-4, 4-O-5) e ligações carbono-carbono (5-5, β -5, β -1, β - β). As ligações éter são as que estão presentes em maior número, aproximadamente dois terços, sendo que o restante representa as ligações carbono-carbono (Deng *et al.* 2015; Sjöström, 1993). As proporções deste tipo ligações podem ser observadas com mais detalhe na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Proporção (em %) das ligações principais estabelecidas entre as subunidades da lenhina, nas resinosas e nas folhosas (adaptado de Zhou, 2016).

Ligações	Resinosas	Folhosas	
β-Ο-4	46	60	
β-5	11	6	
α-Ο-4	7	7	
5-5	10	5	
4-0-5	4	7	
β-1	7	7	
β-β	2	3	
Outras	13	5	

Devido ao facto de a estrutura da lenhina ser muito complexa e as suas ligações serem bastante aleatórias, o isolamento da lenhina nativa da biomassa lenhocelulósica é ainda hoje um grande desafio. Contudo, alguns métodos têm sido estudados e aplicados de forma a alcançar este objectivo, nomeadamente através do método de Klason, tratamento Kraft, tratamento Björkman, tratamento organosolv e processo de cozimento ao sulfito (Wang *et al.* 2017).

Não existindo nenhuma fórmula estereoquímica simples que possa descrever a lenhina, na Figura 2.7 encontra-se uma proposta da estrutura da lenhina do Choupo (madeira folhosa), onde se podem ver os grupos funcionais metoxilo e hidroxilo (fenólicos e alifáticos), bem como as subunidades que incorporam a lenhina e as principais ligações.



Figura 2.7 - Modelo da estrutura da lenhina no Choupo (madeira folhosa) (adaptado de Lochab et al. 2014).

2.1.4 Extratáveis e Cinzas

Para além da celulose, das hemiceluloses e da lenhina (compostos de elevado peso molecular) a biomassa lenhocelulósica é também constituída por compostos de baixo peso molecular, de origem orgânica (extractáveis) e de origem inorgânica (cinzas).

Os extractáveis são os constituintes da madeira que são solúveis em solventes orgânicos ou em água. Apesar da sua percentagem na composição da madeira ser baixa, estes podem ter uma grande influência nas propriedades e na qualidade da madeira. Os extractáveis incluem compostos como, terpenos, ácidos alifáticos, álcoois, compostos fenólicos, alcalóides, lípidos, ceras, proteínas, açúcares simples, pectinas, mucilagem, resinas, saponinas e flavonóides. Estes compostos funcionam como intermediários no metabolismo da madeira, como reservas de energia, mecanismo de defesa contra ataques microbianos, contribuindo ainda para as propriedades da madeira como a cor, odor e resistência à deterioração (Kandhola *et al.* 2017; Sjöström, 1993).

As cinzas são os resíduos resultantes da combustão da matéria orgânica. Os componentes principais das cinzas são o cálcio, potássio e o magnésio. Em muitas madeiras o cálcio chega aos 50% do teor de cinzas seguindo-se o potássio e o magnésio, apresentando ainda em menores quantidades, manganês, sódio, fósforo e cloro. A composição destes minerais varia de espécie para espécie e dentro da mesma espécie, dependendo das condições ambientais (local, clima) e da localização dentro da madeira (Fengel e Wegener, 1984).

2.1.5 Ultra-estrutura

A biomassa lenhocelulósica resulta da associação dos compostos químicos que a integram, combinando-se num sistema ordenado formando as paredes das células. A organização interna da parede dessas células é denominada de 'ultra-estrutura' (Carvalho,1999).

De acordo com a Figura 2.8, as moléculas de celulose aglomeram-se em feixes, unidos através de ligações de hidrogénio, formando as microfibrilas. Estas por sua vez vão dar origem às macrofibrilas, que se agregam e dão origem às paredes das células, cujo seu interior é oco e é designado de lúmen (Carvalho, 1999; Sjöström, 1993).



Figura 2.8 - Estrutura microscópica e submicroscópica da fibra celulósica (adaptado de Karatzos, 2011).

A parede celular compreende várias regiões distintas, a lamela média, a parede primária e a parede secundária, sendo que a secundária se divide em 3 sub-camadas: externa, S1; a intermédia, S2 e a interna, S3, como representado na Figura 2.9.

A **lamela média** está localizada entre as células e a sua função é uni-las. Trata-se de uma região amorfa, constituída essencialmente por lenhina e pectinas (Sjöström, 1993).

A **parede primária** é uma camada fina, com 0,1-0,2 µm de espessura, constituída por celulose, hemiceluloses, pectinas e proteínas completamente embebidas em lenhina. As microfibrilas desta parede encontram-se bastante afastadas, formando uma rede pouco apertada e organizada (Sjöström, 1993; Pala, 2007).

Na **parede secundária** (camadas S1, S2 e S3), as microfibrilas orientam-se paralelamente ao eixo longitudinal da fibra, num arranjo helicoidal. O ângulo de orientação das microfibrilas relativamente ao eixo longitudinal é maior na camada S2, variando de 10° a 30°, permitindo a formação de uma rede bastante rígida e resistente. Esta subcamada é a que

mais contribui para as características da fibra devido ao facto de ocupar entre 70-80% da parede total (Pala, 2007).



Figura 2.9 - Estrutura simplificada de uma célula de madeira (adaptado de Pala, 2007).

2.2 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA LENHOCELULÓSICA

O facto da celulose estar revestida por hemiceluloses, e ambas estarem por sua vez encapsuladas em lenhina, formando uma barreira física, o acesso das enzimas a este complexo em condições naturais é dificultado, bem como a produção de açúcares fermentáveis (Zabed *et al.*2016). Por isto, torna-se essencial a etapa de pré-tratamento, para que este possa melhorar a hidrólise da celulose e das hemiceluloses, em açúcares fermentáveis, de forma eficiente, podendo-se posteriormente produzir compostos de alto valor acrescentado. (Ruiz, 2013). De forma geral, as alterações provocadas pelo pré-tratamento na biomassa, são a remoção da lenhina, a redução da cristalinidade da celulose, o aumento da área de superfície e da porosidade da biomassa, como ilustrado na Figura 2.10 (Zabed *et al.* 2016).


Figura 2.10 - Efeito do pré-tratamento na biomassa lenhocelulósica. (adaptado de Patel et al. 2016).

Esta etapa da conversão da biomassa lenhocelulósica é uma das mais dispendiosas do processo, sendo imperativo aproveitar todos os produtos e co-produtos resultantes do prétratamento, aplicando o conceito de biorrefinaria. Não menos importante, é a escolha do tipo de pré-tratamento que deve ser aplicado, tendo este de ser compatível com as matéria-primas, enzimas e organismos que serão eventualmente utilizados. (Ruiz, 2013; Menon *et al.* 2012).

Tendo em vista este conceito de biorrefinaria integrada, um processo de pré-tratamento eficaz deve ser capaz de satisfazer os seguintes requisitos (Ruiz, 2013; Zabed *et al.* 2016; Jørgensen *et al.* 2007; Balat *et al.* 2011):

- ✓ Evitar a formação de produtos de degradação dos açúcares como ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e ácidos fenólicos;
- ✓ Reduzir o tamanho das partículas lenhocelulósicas;
- ✓ Maximizar a recuperação de celulose e hemiceluloses, causando o mínimo de degradação a estes polissacarídeos;
- ✓ Maximizar a recuperação de lenhina para produzir co-produtos de alto valor acrescentado;
- ✓ Minimizar o custo capital e os custos operacionais;
- ✓ Produção mínima de resíduos;
- ✓ Minimizar o uso de energia, químicos e de equipamento;
- ✓ Capacidade de se efectuar um *scale-up* industrial;

Os métodos de pré-tratamento podem ser classificados em físicos, físico-químicos, químicos e biológicos podendo também haver combinações entre estes (Menon *et al.* 2012; Chen *et al.* 2017).

2.2.1 Pré-tratamentos físicos

Os tratamentos físicos são os métodos mais simples de pré-tratamento, e a sua principal função é aplicar uma acção física de forma a reduzir o tamanho, o grau de polimerização e a cristalinidade da biomassa lenhocelulósica. Para além disto, os resíduos subsequentes destes métodos são muito poucos, sendo uma característica muito importante deste tipo de pré-tratamentos. (Shirkavand *et al.* 2016; Dahadha *et al.* 2017).

✓ Fragmentação mecânica

A fragmentação mecânica consiste na combinação de estilhamento, moagem e trituração, de forma a aumentar a área superficial específica, e a reduzir quer o grau de polimerização, quer a cristalinidade da celulose, na biomassa lenhocelulósica. Após o estilhamento as partículas são reduzidas a 10-30 mm, e após a moagem e/ou trituração as partículas são reduzidas a 0,2-2 mm. Contudo uma diminuição do tamanho das partículas da biomassa abaixo dos 0,4 mm não tem muita influência nos rendimentos obtidos na hidrólise. O estilhamento reduz a resistência à transferência de calor e massa. Por outro lado, a moagem e a trituração utilizam as forças de cisalhamento para reduzir o tamanho das partículas e a cristalinidade da celulose. São vários os tipos de moagem, moagem coloidal, em moinhos de bolas, vibratória, por atrito e de disco húmido (Agbor *et al.* 2011; Balat *et al.* 2011; Zabed *et al.* 2016; Bhatia *et al.* 2017).

Apesar deste tratamento ter algumas vantagens importantes, tem um custo energético elevado. O consumo energético associado a uma redução do tamanho de partículas de uma folhosa para 1,6 mm, é de 130 kWh/t. Outra grande desvantagem é o facto de não remover nenhuma lenhina presente na biomassa lenhocelulósica (Balat *et al.* 2011; Zabed *et al.* 2016).

✓ Extrusão

A extrusão é uma tecnologia que consegue separar de forma eficaz os componentes da biomassa lenhocelulósica, a temperaturas suaves, combinando múltiplas operações numa só unidade. Quando a biomassa (sob a forma de aparas ou serradura) entra no extrusor, é sujeita a calor, mistura, cisalhamento e compressão resultando em alterações físicas e químicas. É um processo contínuo, o que pressupõe uma rápida implementação a nível industrial, com a capacidade de fornecer elevado cisalhamento, rápida transferência de calor e uma mistura rápida e eficiente. Para além disto, a extrusão aumenta significativamente a recuperação de açúcares, não necessita de aditivos extra, é de fácil controlo e é "amigo" do ambiente, o que faz de si, um processo promissor. No entanto, a sua viabilidade energética e económica precisa ainda de ser melhor avaliada para que possa ser uma alternativa real aos prétratamentos de biomassa convencionais. (Alvira *et al.* 2010; Quilhó, 2011; Duque *et al.* 2017; Hjorth *et al.* 2011).

✓ Irradiação

A irradiação consiste na aplicação de radiação sobre a biomassa lenhocelulósica através de raios gama, ultra-sons, feixes de electrões e microondas, para a quebra das ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow 4)$ da celulose, aumentando assim a área superficial e diminuindo a cristalinidade. Devido ao custo, às preocupações ambientais e ao facto de ser um processo lento, tem pouca viabilidade para uma eventual aplicação industrial (Agbor *et al.* 2011; Zabed *et al.* 2016).

2.2.2 Pré-tratamentos físico-químicos

Nos tratamentos físico-químicos, o objectivo é remover a lenhina e as hemiceluloses, libertando-se a celulose, como consequência da alteração das condições de operação (temperatura e pressão). Os métodos mais comuns destes pré-tratamentos são a explosão a vapor, explosão de fibras com amoníaco (AFEX), explosão com CO2 e água líquida sobreaquecida.

✓ Explosão a vapor

A explosão a vapor é o método mais utilizado dentro dos pré-tratamentos físicoquímicos, combinando forças mecânicas com efeitos químicos, devido à hidrólise dos grupos acetilo presentes nas hemiceluloses. Neste tratamento a biomassa é sujeita a vapor saturado de alta pressão, havendo de seguida uma redução súbita de pressão, sofrendo uma descompressão explosiva. O vapor saturado é injetado num reator, contínuo ou descontínuo, cheio de biomassa, atingindo temperaturas de 160-260 °C e pressões de 0,69-4,83 MPa. A biomassa é sujeita as estas temperaturas e pressões durante alguns segundos ou minutos, havendo depois uma descompressão súbita com a sua exposição à pressão atmosférica, promovendo assim a hidrólise das hemiceluloses e a sua libertação. Com este tratamento as hemiceluloses são solubilizadas na fase líquida, e a lenhina é quebrada essencialmente devido ao efeito das temperaturas elevadas. A celulose presente na fase sólida torna-se mais acessível, aumentando assim a digestibilidade da biomassa lenhocelulósica. A eficiência deste tratamento é fortemente influenciada pelo tamanho das partículas de biomassa, humidade, temperatura e pelo tempo de retenção (Agbor *et al* 2011; Alvira *et al*. 2010; Harmsen, 2010; Balat *et al* 2011; Menon *et al* 2012).

A explosão a vapor é um tratamento atractivo pois, faz uso do mínimo de produtos químicos, requer pouca energia, tem impacto ambiental insignificante, recupera completamente os açúcares e tem baixos custos de capital. Apesar destes aspectos positivos, é incapaz de destruir completamente a matriz de lenhina e hidratos de carbono, destrói parte das xilanas presentes nas hemiceluloses, pode produzir compostos inibidores à fermentação a temperaturas mais elevadas e não é eficiente para biomassa com elevado teor de lenhina (Agbor *et al.* 2011; Alvira *et al.* 2010; Balat *et al.* 2011).

De forma a aumentar a eficiência deste tratamento pode-se adicionar H_2SO_4 , SO_2 e CO_2 , atuando como catalisadores. O uso destes catalisadores aumenta a recuperação dos açúcares, diminui a produção de compostos inibidores à fermentação e melhoram a hidrólise enzimática (Agbor *et al* 2011).

✓ Explosão de fibras com amoníaco (AFEX)

A explosão de fibras com amoníaco é um pré-tratamento alcalino, em que a biomassa é sujeita a amoníaco a altas temperaturas e pressões, sofrendo posteriormente uma descompressão súbita, tal como na explosão a vapor. A biomassa é posta em contacto com amoníaco anidro líquido (1 - 2 kg amoníaco/kg biomassa seca) a 60-90°C com pressões acima de 3 MPa, durante 10-60 minutos. De seguida, ocorre uma descompressão abrupta, causando a evaporação do amoníaco e uma queda de temperatura no sistema. Este pré-tratamento tem a capacidade de diminuir a cristalinidade da celulose, despolimerizar parcialmente as hemiceluloses, remover os grupos acetilo da hemicelulose, quebrar as ligações existentes entre o complexo lenhina - hidratos de carbono, quebrar as ligações éter da lenhina e aumentar a área superficial das partículas da biomassa. Os parâmetros que determinam a eficácia do processo AFEX são a quantidade de amoníaco, temperatura, pressão, tempo e o número de tratamentos (Agbor *et al.* 2011; Menon *et al.* 2012; Balat 2011).

A principal vantagem do AFEX é a não produção de compostos inibitórios para a fermentação, podendo o hidrolisado ser utilizado directamente, e o resíduo composto por sal de amónio pode ser aproveitado para nutrição dos microorganismos utilizados na fermentação. No entanto o amoníaco deve ser reciclado e reutilizado devido ao seu elevado custo e volatilidade, reduzindo os custos do processo e o impacto ambiental (Chen *et al.* 2017).

✓ Explosão com CO2 supercrítico

A explosão com CO2 supercritico é semelhante à explosão a vapor e à explosão de fibras com amoníaco. O CO2 supercrítico penetra a biomassa a pressão elevada, e estando dissolvido em água forma ácido carbónico, que ajuda na hidrólise das hemiceluloses. Quando o gás pressurizado sofre descompressão, dá-se o rompimento da biomassa lenhocelulósica aumentando a área superficial facilitando o ataque enzimático posterior. A explosão a vapor com CO2 supercrítico consegue remover eficazmente a lenhina, mas esta deslenhificação pode ser aumentada utilizando co-solventes, como o etanol. Os factores que mais influenciam este método são a temperatura, a pressão, o tempo de retenção, a humidade e a razão de biomassa/CO2. O baixo custo do CO2 e o uso de baixas temperaturas são características bastante atractivas deste pré-tratamento. Contudo o elevado custo associado a equipamentos capazes de suportar as condições de pressão exigidas, faz com que este pré-tratamento seja de difícil aplicação industrial. Para além disto, ainda não se conhecem bem os efeitos deste pré-

tratamento na celulose e nas hemiceluloses (Agbor *et al.* 2011; Alvira *et al.* 2010; Shirkavand *et al.* 2016; Chen *et al.* 2017).

✓ Água liquida sobreaquecida

O pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica com água líquida sobreaquecida é um método utilizado há várias décadas. O modo de atuação deste método é solubilizar preferencialmente as hemiceluloses, para tornar a celulose mais acessível e evitar a formação de compostos inibitórios. A biomassa lenhocelulósica entra em contacto com água sob pressão a temperaturas elevadas (200-230°C), durante sensivelmente 15 minutos. A água quente quebra as ligações hemiacetal libertando os ácidos urónicos das hemiceluloses, o que facilita a quebra das ligações éter da lenhina. De forma a evitar a formação de compostos inibitórios, e de manter os açúcares na forma oligomérica impedindo a sua degradação o pH deve ser mantido entre 4 e 7. Cerca de 40-60% da massa total de biomassa é dissolvida neste processo, com a remoção total de hemiceluloses, 4-22% de celulose e 35-60% de lenhina. O facto de este processo não necessitar de catalisadores, do reduzido custo do reator, a sua reduzida possibilidade de corrosão, e de a produção de compostos de degradação ser baixa, faz com que este método seja bastante apelativo. As principais desvantagens estão associadas ao consumo de água e de energia (Agbor *et al.*2011; Alvira *et al.* 2010; Balat *et al.*2011; Menon *et al.* 2012).

2.2.3 Pré-tratamento biológico

Os pré-tratamentos biológicos consistem na utilização de fungos filamentosos capazes de produzir enzimas com a capacidade de degradar/ alterar a estrutura da biomassa lenhocelulósica. Os fungos filamentosos utilizados são os fungos da podridão branca (White rot fungi), da podridão castanha (Brown rot fungi) e da podridão suave (Soft rot fungi). Os fungos da podridão castanha e suave atacam mais a celulose, enquanto que os fungos da podridão branca são os mais específicos na degradação da lenhina, através da produção de enzimas como as peroxidases e as lacases. Diversos fungos de podridão branca têm conseguido obter valores de deslenhificação elevados, tais como, Cyanthus stercolerus, Ceriporiopsis subvermispora, Pycnoporus cinnarbarinus e Pleurotus ostreaus. Para além destes fungos, também já se utilizou culturas de bactérias no tratamento da biomassa lenhocelulósica, tais como, Bacilus sp. AS3, Bacillus circulans e Sphingomonas paucimobilis, Cellulomonas e Zymomonas spp. Contudo, estas não produzem muitas enzimas de degradação da lenhina. Apesar de este pré-tratamento ser económico e "amigo" do ambiente, o tempo de residência de 10-14 dias, a exigência de condições cuidadosas de crescimento, e o espaço necessário para este pré-tratamento ser efectuado faz com que a sua aplicação a nível industrial seja inviável. Uma outra grande desvantagem é o facto dos hidratos de carbono

serem parcialmente consumidos pelos microorganismos (Agbor *et al*.2011; Menon *et al*. 2012; Patel *et al*. 2016; Bathia *et al*. 2017).

2.2.4 Pré-tratamentos químicos

Os pré-tratamentos químicos foram os primeiros a serem desenvolvidos, e têm sido bastante utilizados na indústria do papel, com o objectivo de retirar a lenhina dos materiais celulósicos, para se produzirem produtos de papel de alta qualidade. Nestes pré-tratamentos utilizam-se agentes químicos ou solventes orgânicos para a desconstrução da biomassa lenhocelulósica, tendo como objectivo principal aumentar a biodegradabilidade da celulose, removendo a lenhina e/ou as hemiceluloses, e diminuindo o grau de polimerização e a cristalinidade da celulose. O pré-tratamento ácido, alcalino, o processo *organosolv* e a ozonólise são os tratamentos mais comuns.

✓ Pré-tratamento ácido

O principal objectivo deste tratamento é solubilizar as hemiceluloses presentes na biomassa fazendo com que a celulose fique mais acessível ao ataque enzimático, através da utilização de ácidos como o ácido sulfúrico, nítrico, ou clorídrico. Este pré-tratamento pode ser efectuado a elevadas temperaturas e com uma concentração baixa de ácido (pré-tratamento com ácido diluído) ou a baixas temperaturas com uma concentração de ácido elevada (pré-tratamento com ácido concentrado) (Alvira *et al.* 2010; Balat *et al.* 2011).

No **pré-tratamento com ácido concentrado** utiliza-se uma concentração de ácido superior a 30%, com a temperatura a variar entre 40-100°C, durante 2-10h à pressão atmosférica. Como estes ácidos são tóxicos e corrosivos, é necessário a utilização de equipamentos não metálicos ou não corrosivos, como material de cerâmica ou de carbono, capazes de garantir a segurança do processo. O tempo de residência elevado, a produção de inibidores à fermentação, a necessidade de recuperação do ácido no final do tratamento e os elevados custos operacionais e de manutenção, associados a este método, fazem com que não exista muito interesse numa eventual aplicação deste método a nível industrial (Chen *et al* 2017; Zabed *et al.* 2016; Alvira *et al.*2010).

O pré-tratamento com ácido diluído é um tratamento que resolve algumas das desvantagens do pré-tratamento com ácido concentrado, nomeadamente, a recuperação do ácido, a toxicidade e a necessidade de manutenção. Este pré-tratamento pode ser realizado de duas formas: baixa carga de sólidos (5-10%) a temperaturas superiores a 160°C durante um curto período de tempo, em regime contínuo, ou com alta carga de sólidos (10-40%), temperaturas inferiores a 160°C, durante 30 a 90 minutos, operando em descontínuo. A pressão destas duas vias de tratamento deve ser superior a 10 atmosferas. O tratamento a temperaturas mais elevadas tem demonstrado alcançar uma melhor digestibilidade da celulose em relação ao tratamento a menores temperaturas. Dependendo do substrato e das condições

utilizadas, este método consegue recuperar entre 80-95% de açúcares provenientes das hemiceluloses, presente na biomassa lenhocelulósica. Como este procedimento, tem um tempo de residência inferior, um menor custo associado sem a necessidade de reciclagem, faz com que a sua aplicação industrial seja mais viável, em relação ao tratamento com ácido concentrado. Contudo, devido à utilização de temperaturas e pressões elevadas, pode haver a formação de produtos secundários de inibição (furfurfal e hidroxilometilfurfural) interferindo com a fermentação. Além disto, o ácido tem de ser neutralizado antes da fermentação durante um período de tempo relativamente longo e a remoção da lenhina através deste processo não é muito eficiente (Chen *et al.* 2017; Alvira *et al.* 2010; Balat *et al.* 2011; Anwar *et al.* 2014).

✓ Pré-tratamento alcalino

O principal objectivo do pré-tratamento alcalino é a remoção da lenhina. O uso de uma base provoca a degradação das cadeias laterais de éter, alterando a estrutura da lenhina, aumenta a área superficial e diminui a cristalinidade da celulose, provocando a solvatação parcial das hemiceluloses. Este processo utiliza temperaturas e pressões mais baixas que os outros pré-tratamentos. Pode também ser realizado em condições ambientais, ou a temperaturas elevadas, com tempos de residência de segundos a dias e causa menos degradação de açúcares comparativamente ao pré-tratamento ácido. Este método tem-se revelado mais eficaz quando é aplicado a resíduos agrícolas, do que em biomassa proveniente da madeira (Balat *et al* 2011; Menon *et al* 2012; Chen *et al*.2017).

As bases mais apropriadas para este tratamento são o hidróxido de sódio (NaOH), cálcio (Ca(OH)₂), potássio (KOH) e amónio (NH₄OH). Destas quatro bases, o hidróxido de sódio é a que tem sido mais estudada, sendo a mais eficaz. Para além disso é mais barato e requer menos exigências de segurança comparativamente ao Ca(OH)₂ e ao KOH, e pode ser ainda recuperado do hidrolisado através da reacção com CO₂. Para madeira é comum adicionar ao NaOH um segundo reagente/catalisador como o sulfureto de sódio (processo industrial kraft de produção de pasta para papel) ou a antraquinona. a qual está em desuso por motivos ambientais. (Alvira *et al.* 2010; Balat *et al.* 2011).

Para além do elevado tempo necessário para se efectuar este tratamento é também necessário fazer a neutralização da base antes da fermentação (Menon *et al.* 2012).

✓ Organosolv

No pré-tratamento *organosolv*, como o próprio nome indica, utiliza-se um solvente orgânico ou uma mistura aquosa de solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, etilenoglicol, glicerol, ácido acético, ácido fórmico, ou álcool tetrahidrofuril) de forma a deslenhificar a biomassa lenhocelulósica. Este processo ocorre a temperaturas elevadas, geralmente entre 160-220°C, a pressões elevadas, e com uma duração de 30 a 90 minutos, podendo ser adicionado um catalisador (hidróxido de sódio, ácidos minerais, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ou ácido salicílico). A presença do catalisador aumenta a deslenhificação, acelera o processo e permite que as ligações existentes nas

hemiceluloses se quebrem, obtendo-se elevados rendimentos em xilose. Contudo, se o processo ocorrer a temperaturas elevadas (> 185°C) não é necessário a utilização de catalisadores, pois os ácidos orgânicos presentes na biomassa atuam como catalisadores conseguindo romper o complexo lenhina-hidratos de carbono. (Ruiz, 2013; Agbor *et al*.2011; Alvira *et al*. 2010; Chen *et al*. 2017).

As principais vantagens deste pré-tratamento são: a recuperação de lenhina com um elevado teor de pureza, alto grau de preservação da sua estrutura, a reduzida perda de açúcares, não havendo quase nenhuma perda da celulose (menos de 2%). (Ruiz, 2013; Zabed *et al.* 2016). O facto de ser necessária a remoção dos solventes, através de tecnologias de separação e de extracção apropriadas (evaporação, condensação), faz com que esta seja a principal desvantagem deste pré-tratamento. Esta remoção é indispensável pois os solventes podem atuar como inibidores na hidrólise e na fermentação. Adicionalmente, o preço elevado dos solventes faz com que os álcoois de menor peso molecular, com baixos pontos de ebulição, etanol e metanol, sejam os mais utilizados (Alvira *et al.* 2010; Chen *et al.*2017).

✓ Ozonólise

A ozonólise é um pré-tratamento oxidativo que utiliza o gás de ozono para a deslenhificação da biomassa lenhocelulósica. O seu principal objectivo é a degradação selectiva da lenhina, não tendo grandes efeitos sobre a celulose e as hemiceluloses. Este pré-tratamento ocorre à temperatura ambiente e à pressão normal, evitando assim a formação de compostos inibitórios para as etapas posteriores (hidrólise e fermentação). Os grandes inconvenientes deste processo estão relacionados com as elevadas quantidades de ozono necessário, tornando o processo economicamente inviável. Para além disto, o facto de o ozono ser altamente reativo, inflamável e corrosivo, confere ao processo elevada perigosidade (Patel *et al.* 2016; Alvira *et al.* 2010; Zabed *et al.* 2016).

2.3 PRÉ-TRATAMENTO COM LÍQUIDOS IÓNICOS

Os líquidos iónicos são sais orgânicos constituídos por um catião orgânico e por um anião inorgânico ou orgânico, que têm a capacidade de permanecerem líquidos à temperatura ambiente ou a uma temperatura próxima desta, designando-se "room temperature ionic liquids" (RTILs). (Rocha, 2013; Rogers, 2003).

O início do estudo dos líquidos iónicos é um pouco indefinido, mas pensa-se que o primeiro trabalho utilizando líquidos iónicos foi feito em 1914, por Walden, utilizando nitratos de alquilamónio. A vaga de interesse seguinte ocorreu com a descoberta de cloroaluminatos, para a electrodeposição de alumínio sob a forma de placas aderentes ou brilhantes, formados pela combinação de catiões heterocíclicos quaternários com cloreto de alumínio. Contudo, estes líquidos iónicos baseados em cloroaluminato apresentavam a desvantagem de serem reativos com a água, sendo bastante sensíveis à humidade, podendo

alterar assim a sua estrutura química e as suas propriedades. Perante esta desvantagem, em 1992, Wikes e Zawototko sintetizaram líquidos iónicos com grande estabilidade ao ar e à água, compostos por catiões imidazólio e piridínio e por aniões de acetato e de tetraflouroborato. Após este estudo, houve um aumento exponencial de combinações de iões de forma a produzir os líquidos iónicos mais apropriados para cada aplicação (Rocha, 2013; Handy, 2011).

Devido às fortes forças electrostáticas estabelecidas entre os catiões e os aniões, os LI's têm baixa volatilidade/ pressão de vapor, flamabilidade e têm uma grande estabilidade química e electroquímica (Yoo et al. 2017). Para além disto, os LI's têm boa condutividade térmica, alta miscibilidade com substâncias de diferentes polaridades, baixo ponto de fusão, são recicláveis, são bastante eficientes na dissolução de muitos compostos orgânicos e inorgânicos e permanecem no estado líquido numa vasta gama de temperaturas (Liu et al. 2012; Rocha et al. 2013; Pandey, 2014). Devido às suas propriedades singulares os LI's têm utilizados como solventes. dispositivos sido electroquímicos, fluidos de arrefecimento/aquecimento, electrólitos em baterias e células de combustível, e como catalisadores em várias sínteses químicas, como a produção de biodiesel. Para além destas aplicações os LI's são também utilizados no tratamento de biomassa lenhocelulósica e na dissolução da celulose ou lenhina, sendo esta aplicação explorada neste trabalho (Brandt et al. 2013; Dutta et al. 2018).

Como os LI's têm uma pressão de vapor negligenciável, estes são classificados como "green solvents", não havendo a formação de gases tóxicos ou explosivos para o ambiente, ao contrário do que acontece nos solventes convencionais. Os LI's são também conhecidos como "task-specific ionic liquids", quando se altera a estrutura do anião ou do catião, ou de ambos, modificando assim a sua solubilidade, densidade, índice de refração, viscosidade, ponto de fusão e a sua hidrofobicidade de acordo com o tipo de aplicação. Estes LI's específicos podem servir para dissolver ou para extrair um determinado composto químico (Alvira *et al.* 2010; Mohammad, 2012; Holm e Lassi, 2011).

Apesar destas propriedades bastante atrativas, os LI's apresentam elevada densidade, viscosidade, elevado preço (a maioria), não são biodegradáveis e a sua toxicidade ainda não está completamente estudada. Estas limitações fazem com que os LI's ainda não sejam produzidos a uma escala industrial (Muhammad *et al.* 2012; Triantafyllidis *et al.* 2013).

Atualmente existe uma infinidade de conjugações entre aniões e catiões, estimando-se que existam 10^{12} combinações possíveis. Os catiões e os aniões mais comuns estão representados na Figura 2.11 e na Figura 2.12, respectivamente.



Figura 2.11 - Catiões mais comuns utilizados nos líquidos iónicos (adaptado de Fauzi et al. 2012).



Figura 2.12 - Aniões mais comuns utilizados nos líquidos iónicos (adaptado de Fauzi et al. 2012).

2.3.1 Mecanismo de dissolução da celulose

A celulose é bastante difícil de dissolver devido à sua rede extensa de ligações de hidrogénio intra e intermoleculares, e às forças de Van der Walls estabelecidas entre as microfibrilas de celulose (Vancov *et al.* 2012). Apesar disto, os LI's têm a capacidade de dissolver a celulose devido às suas características polares, devido à basicidade dos seus aniões

e à sua capacidade de formar ligações de hidrogénio, ligando-se aos grupos hidroxilo da celulose. LI's com catiões imidazólio e piridínio e com aniões Cl⁻, Br⁻, [OAc]⁻ e [CH₃CH₂PO₂]⁻, têm sido referidos na literatura como sendo os melhores para a dissolução da celulose (Holm e Lassi, 2011).

Resumindo, a propriedade que mais influencia a dissolução da celulose é a basicidade dos aniões do líquido iónico e a sua capacidade em formar ligações de hidrogénio, mas os catiões também influenciam indirectamente a dissolução devido ao controlo de propriedades físicas, como o ponto de fusão, densidade e a viscosidade. Existem ainda outros factores que têm influência na dissolução, como o tamanho dos aniões e catiões, a origem da celulose e ainda as condições de dissolução (tempo, temperatura, agitação e concentração) (Hou *et al.* 2017).

Na Figura 2.13 está esquematizado o mecanismo de dissolução da celulose através do líquido iónico cloreto de 1-Butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl), observando-se o complexo dador-receptor de electrões estabelecido entre o [BMIM]Cl e os grupos hidroxilo da celulose.



Figura 2.13 - Mecanismo de dissolução da celulose utilizando [BMIM]Cl (adptado de Holm e Lassi, 2011).

O catião imidazólio de carga positiva ([BMIM]⁺) atua como receptor de electrões, e o anião cloreto de carga negativa atua como dador de electrões, interagindo com o oxigénio e o hidrogénio dos grupos hidroxilo da celulose, respectivamente. Já na celulose os átomos de oxigénio atuam como dadores de electrões enquanto que os de hidrogénio atuam como receptores.

À medida que o líquido iónico penetra por entre os interstícios da celulose o catião do líquido iónico vai-se ligar ao oxigénio da celulose, e o anião liga-se ao hidrogénio, resultando num enfraquecimento das ligações de hidrogénio da celulose, formando-se regiões cada vez mais amorfas, levando à dissolução da mesma. As ligações dipolo-dipolo estabelecidas entre o anião e o catião do líquido iónico fazem com que a celulose não volte a cristalizar (Muhammad *et al.* 2012; Lopes e Lukasik, 2015).

2.3.2 Dissolução da celulose em líquidos iónicos

A utilização de LI's na dissolução da celulose remonta a 1934, quando Graenacher descobriu que o cloreto de 1-etilpiridínio fundido na presença de bases contendo azoto poderia ser utilizado para dissolver a celulose. No entanto, este método não foi considerado muito prático devido ao desconhecimento sobre LI's e ao ponto de fusão relativamente elevado do 1-etilpiridínio (118°C) (Liu *et al.* 2012).

Mais tarde, Swatlosky e seus colaboradores (2002) constataram que o [BMIM]Cl exibia grande capacidade em dissolver celulose (GP=1000), apresentando esta uma solubilidade de 10 % (w/w) a 100°C, podendo atingir 25% (w/w) quando se utilizava aquecimento com microondas. Concluiram também que a solubilidade da celulose no [BMIM]Cl era o dobro em comparação com o [BMIM]Br e o [BMIM]SCN. Além disso, revelaram que a água tem um impacto negativo na dissolução, devido à competitividade que se estabelece entre as ligações de hidrogénio da água e da celulose para com os aniões dos LI's. Este estudo foi o percursor para a investigação de muitos outros LI's para a dissolução da celulose (Swatloski *et al.* 2002; Muhammad *et al.* 2012).

Em 2005, Zhang utilizou o [AMIM]Cl (cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio) para dissolver a celulose (GP=650), conseguindo em 30 minutos e a 80°C uma solubilidade de 5 %(w/w), aumentando esta para 14,5 % (w/w), à mesma temperatura, mas com um tempo de dissolução maior (Zhang *et al.* 2005). Este LI foi também alvo de estudo em 2007, onde Mikkola utilizou irradiação acústica de alta intensidade para melhorar o processo de dissolução de celulose microcristalina, onde conseguiu uma dissolução de 27 % (w/w) em 22 minutos a 150 °C (Mikkola *et al.* 2007).

Para além destes LI's, outros têm sido estudados na dissolução da celulose como por exemplo, o dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazólio, que apresenta um ponto de fusão baixo de aproximadamente 25°C, que demonstrou ser eficaz na dissolução da celulose (12-14% (w/w)) a 100°C durante 1h (Vitz *et al.* 2009).

Em 2010, Maki-Arvela concluiu que os aniões acetato e cloreto em combinação com catiões $[EMIM]^+$ levam a uma dissolução da celulose de 5-15,8% (w/w) numa gama de temperaturas entre 85-100°C.

Na Tabela 2.4, estão apresentados os melhores resultados obtidos ao longo dos anos na dissolução da celulose através da utilização de LI's.

Líquido iónico	Celulose	Condições de operação (T;t)	Solubilidade (%wt)	Referência
[EMIM]Cl	Avicel	85°C	15,8	K_{0000} at al. (2008)
[EMIM]OAc	Celulose	85°C	13,5	Kosall <i>et ul</i> . (2008)
[BMIM]Cl	Cellulose, GP=286	83°C; 12h	18	Heinze et al.(2005)
[BMIM]Cl	Avicel	100 °C	20	Erdmenger <i>et al.</i> (2007)
[BMIM]OAc/DMSO	MCC	25°C	15	Xu et al. (2013)
[BMIM]OAc/LiOAc	MCC	50°C	16	Xu et al. (2010)
[EMIM]OAc	Avicel	110°C	15	Zhao et al. (2008)
[EMIM]Cl	Avicel	80°C	12	Barthel et al. (2006)

Tabela 2.4 - Solubilidade da celulose em vários líquidos iónicos^a.

^a [EMIM] = 1-etil-3-metilimidazólio; [BMIM] = 1-butil-3-metilimidazólio; MCC = celulose microcristalina

✓ Efeito do anião na dissolução da celulose

O primeiro estudo realizado acerca do efeito do anião na dissolução da celulose foi feito por Swatloski *et al.* 2002. O estudo consistiu na utilização do catião $[BMIM]^+$ fazendo variar os aniões ($[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[SCN]^-$, $[BF_4]^-$ e $[PF_6]^-$) de forma a avaliar o efeito do anião. Com o uso dos aniões $[BF_4]^-$ e $[PF_6]^-$ não houve dissolução, enquanto que o uso dos aniões $[Br]^-$ e $[SCN]^-$ levou a uma dissolução de 5-7% (w/w). Finalmente, a utilização do anião $[Cl]^-$ foi a que proporcionou uma maior dissolução, cerca de 25% (w/w) (Osch *et al.* 2017).

A capacidade de dissolução dos líquidos iónicos baseados em aniões halogénios diminui da seguinte forma: [BMIM]Cl > [BMIM]I > [BMIM]Br. Daqui pode concluir-se que quanto mais pequeno e mais electronegativo for o anião, maior é a sua capacidade para estabelecer ligações de hidrogénio, e consequentemente maior é a sua habilidade em dissolver a celulose (Zhang *et al.* 2013).

Apesar dos LI's constituídos pelo anião cloreto serem bastante eficientes na dissolução da celulose, estes não são considerados os solventes mais apropriados devido ao seu elevado ponto de fusão, elevada viscosidade, higroscopicidade e também devido à sua eventual toxicidade, dificultando o seu manuseamento no processo de dissolução (Osch *et al.* 2017).

Para além dos aniões cloreto, outros têm sido alvo de estudo, como é o caso dos aniões formato, fosfato e acetato. Os aniões formato exibem elevada solubilidade para a celulose, mas estes apresentam uma baixa estabilidade térmica devido à descarboxilação a temperaturas elevadas. Já os aniões acetato são bastante promissores devido à sua elevada capacidade de dissolução da celulose, ao facto de serem mais estáveis termicamente, terem um ponto de fusão mais baixo, menor viscosidade e de serem menos corrosivos e tóxicos quando comparados com os aniões cloreto (Osch *et al* 2017; Holm e Lassi, 2011).

Para um determinado catião, a capacidade de dissolução dos aniões decresce da seguinte forma: $CH_3COO^- > Cl^- > HCOO^- > dicianamida (Zhang$ *et al.*2013).

Independentemente do papel importantíssimo desempenhado pelos aniões na dissolução da celulose, os catiões do LI têm também grande importância nesta dissolução.

Efeito do catião na dissolução da celulose

O aumento da cadeia alquilo dos catiões, traduz-se num aumento de volume e de viscosidade do LI, dificultando o processo de dissolução da celulose. Assim os catiões de tamanho mais reduzido têm sido frequentemente mais eficientes na dissolução da celulose (Badgujar *et al.* 2015; Maki- Arvela *et al.* 2010).

Com o aumento da cadeia alquilo de C2 para C10 no cloreto de 1-alquilo-3metilimidazólio, a sua capacidade de dissolução diminui. Para além disto, a celulose é mais solúvel em líquidos iónicos baseados em 1-alquilo-3-metilimidazólio com um número de cadeia par em comparação com um número de cadeia ímpar (Zhang *et al.* 2013).

Zhang *et al.* 2005, constatou que o catião [AMIM]⁺ apresenta uma melhor dissolução da celulose do que o [BMIM]⁺. Isto deve-se ao facto do [AMIM]⁺ ser um catião mais pequeno, contendo apenas 3 carbonos na sua cadeia lateral, e tendo também uma ligação dupla com elevada polaridade. De forma geral pode afirmar-se que, quanto menor é o catião do LI, maior é a eficiência na dissolução da celulose.

Posteriormente ao estudo anterior, Kosan *et al.* 2008, concluiu que o catião [EMIM]⁺ apresentava uma melhor dissolução que o [BMIM]⁺, mais uma vez devido ao facto de o [EMIM]⁺ ser mais pequeno, apresentando uma maior capacidade para formar ligações de hidrogénio com a celulose (Holm e Lassi, 2011; Maki-Arvela *et al.* 2010).

Para além do tamanho dos catiões, os grupos funcionais presentes nestes são também cruciais para a dissolução eficiente da celulose. A presença de grupos hidroxilo nos catiões diminui a solubilidade da celulose nesse LI, uma vez que estes grupos podem interagir com os aniões, competindo com a celulose para formarem ligações de hidrogénio (Maki – Arvela *et al.* 2010).

Em 2009, Zavrel sugeriu que o LI [EMIM]OAc é o mais eficiente para a dissolução da celulose e o [AMIM]Cl é o LI mais indicado para a dissolução de madeira *hardwood* e *sofwood* (Holm e Lassi, 2011). No entanto, quando usado na dissolução de Eucalipto, por Afonso (2013), o [AMIM]Cl foi o LI que teve menor capacidade de dissolução, tendo sido observado um melhor desempenho com o [EMIM]OAc.

✓ Regeneração da celulose

A estrutura da celulose regenerada depende do método e das condições de regeneração (Dong *et al.* 2015).

A celulose dissolvida poder ser recuperada por precipitação através de um anti-solvente, como a água, metanol, etanol, 2-propanol, acetona, diclorometano, clorofórmio, acetonitrilo e o tetrahidrofurano (Swatloski *et al.* 2002; Dadi *et al.* 2006; Fort *et al.* 2007; Kilpeläinen *et al.* 2007).

No momento em que se adiciona o anti-solvente, p.e. água, os iões que constituem os LI's são extraídos para a fase aquosa. As moléculas de LI ficam rodeadas/protegidas pelas moléculas de água, formando-se conchas hidrodinâmicas em torno das moléculas de LI, inibindo as suas interacções com a celulose (Maki- Arvela *et al.* 2010).

A celulose regenerada/precipitada pode ser separada por filtração ou por centrifugação, enquanto que o LI pode ser reaproveitado através de destilação ou evaporação. Contudo, este processo de recuperação do LI ainda requer muito estudo, para além de ter custo elevado (Hou *et al.* 2017).

Relativamente à celulose nativa, a celulose regenerada apresenta normalmente menores graus de polimerização e cristalinidade, sendo celulose do tipo II (Holm e Lassi, 2011).

Durante a regeneração da celulose, é necessário ter em atenção a remoção do LI, pois a presença deste nos processos biotecnológicos pode afetar a actividade das celulases, e consequentemente afetar a concentração de açúcares simples após a hidrólise (Zhao *et al.* 2009).

2.3.3 Dissolução da lenhina em líquidos iónicos

De entre as macromoléculas presentes na biomassa lenhocelulósica (celulose, hemicelulose e lenhina) a lenhina é a mais difícil de dissolver devido à sua estrutura extremamente complexa e às suas fortes ligações covalentes (Wang *et al.* 2010).

Os testes de solubilidade da lenhina em LI's são normalmente feitos em lenhinas comerciais, como a lenhina alcalina, Kraft ou *Organosolv*. Este tipo de lenhina difere bastante da lenhina nativa uma vez que já sofreu alterações estruturais e está isolada, não estando ligada nem à celulose nem às hemiceluloses como aconteceria se fosse nativa. Apesar deste fator, o teste de solubilidade realizado em lenhinas comerciais, não deixa de ser importante, pois dá para perceber quais são os LI's que têm maior capacidade para dissolver a lenhina. Contudo, não é garantido que estes LI's que apresentam alta solubilidade das lenhinas comerciais venham a apresentar alta capacidade de extração de lenhina na biomassa lenhocelulósica (Brandt *et al.* 2013; Osch *et al.* 2017).

Em 2007, Pu e os seus colaboradores testaram a solubilidade de lenhina isolada de pasta kraft de madeira de pinho em vários LI's. Concluiram que existia uma forte dependência da dissolução da lenhina com a temperatura, conseguindo uma solubilidade de 6% (m/m) com o metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio ([MMIM][MeSO₄]) e com o metilsulfato de 1-butil-3metilimidazólio ([BMIM][MeSO₄], à temperatura ambiente. Mas quando a temperatura foi aumentada para 50 °C houve um aumento acentuado de dissolução para 26%. Demonstrou-se que os aniões metilsulfato são reativos a temperaturas elevadas, particularmente na presença de catalisadores ácidos, o que promove a hidrolise dos éteres presentes na lenhina e/ou reacções de transesterificação com álcoois. O aumento da solubilidade da lenhina com o aumento da temperatura pode ser explicado pela existência reacções de condensação entre o LI e a lenhina. Tem sido ainda indicado que, usando o catião $[BMIM]^+$, a ordem de solubilidade de acordo com o anião utilizado seria $[MeSO_4]^- > Cl^- \sim Br^- >> PF_6^-$ (Yoo *et al.* 2017; Brandt *et al.* 2013; Brandt el al. 2011; Pu *et al.* 2007).

Mais tarde, em 2009, Hart e os seus colaboradores concluiram que a força da ligação de hidrogénio não é um fator crucial para a dissolução da lenhina, ao contrário do que acontece com a celulose, mas mesmo assim é necessário um mínimo de basicidade para que se possa assim dissolver a lenhina (Yoo *et al.* 2017).

Na tabela 2.5 encontram-se alguns dos melhores resultados de solubilidades obtidas através da utilização de LI's, efectuados ao longo dos anos.

Líquido iónico	Lenhina	Condições operatórias(T;t)	Solubilidade (g/L)	Referência
[EMIM]OAc	Kraft	90°C; 24h	300	Lee et al. (2009)
[MIMM][MeSO ₄] [BMIM][MeSO ₄]	Pasta kraft de madeira de pinho	50°C	344 312	Pu et al. (2007)
Formato de piridínio	Kraft	75°C; 1h	710	Rashid <i>et al.</i> (2016)

Tabela 2.5 - Solubilidade da lenhina em vários líquidos iónicos^a.

^a [EMIM] = 1-etil-3-metilimidazólio; [MMIM] = 1,3-dimetilimidazólio; [BMIM] = 1-butil-3-metilimidazólio.

2.3.4 Dissolução/Deslenhificação da biomassa lenhocelulósica

De acordo com o que foi apresentado anteriormente, os LI's têm a capacidade de dissolver individualmente a celulose e a lenhina, contudo a dissolução da biomassa lenhocelulósica é mais difícil, devido à sua estrutura complexa, às ligações estabelecidas entre os 3 principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lenhina), que se traduz na recalcitrância que a biomassa apresenta. Apesar desta dificuldade, nos últimos anos têm sido feitos diversos estudos com resultados bastante promissores.

Existem duas abordagens distintas no tratamento da biomassa lenhocelulósica com LI's. A primeira abordagem, e a mais estudada, é a dissolução não selectiva da biomassa lenhocelulosica, dissolvendo-se a celulose, hemiceluloses e a lenhina em simultâneo. A segunda abordagem consiste numa dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica, havendo uma dissolução parcial da lenhina e das hemiceluloses, enquanto que a celulose permanece relativamente intacta sem se dissolver (Hou *et al.* 2017; Brandt *et al.* 2013).

Vesa e Reijo (2005) foram os pioneiros da dissolução de biomassa lenhocelulósica em LI's. Este estudo consistiu na dissolução de madeira *softwood*, palhas e outros materiais lenhocelulósicos, no liquido iónico [BMIM]Cl, sob radiação microondas e sob pressão. Dois

anos mais tarde, Fort *et al.* (2007) investigaram a dissolução de 5 % (w/w) de aparas de madeira (pinho, choupo, eucalipto e carvalho) em [BMIM]Cl, com dimetilsulfóxido (co-solvente), a 100°C, com tempos variáveis de 2 a 24h. Através de espectroscopia de RMN, concluíram que não se conseguiu obter uma dissolução completa das aparas de madeira, alegando que o tamanho das aparas (5mm×5mm) foi o motivo que não permitiu a dissolução total. Concluíram também que a dissolução da celulose e da lenhina ocorreu em simultâneo sem selectividade aparente (Hou *et al.* 2017; Osch *et al.* 2017; Fort *et al.* 2007).

Neste mesmo ano, Kilpeläinen *et al.* (2007), investigaram o efeito do tamanho da madeira (pinho e abeto) na eficiência de dissolução. À semelhança de *Fort et al.* (2007), concluíram que as aparas de madeira só se conseguem dissolver parcialmente em [BMIM]Cl. Para além de aparas de madeira, utilizaram madeira sob a forma de serradura, chegando a solubilidades de 8% em [BMIM]Cl e [AMIM]Cl a 110°C, durante 8h Com este estudo chegaram à conclusão que a percentagem de dissolução obtida é altamente dependente do tamanho da madeira, e que a eficiência da dissolução é traduzida pela ordem seguinte: pó de madeira (<0,1mm) > serradura (0,1-2mm) > pasta termomecânica > aparas de madeira (5mm × 5mm × 1mm). Ou seja, a redução do tamanho, facilita a difusão do LI para o interior da madeira quebrando as ligações intermoleculares resultando assim numa dissolução maior. Para além do tamanho da madeira, estudaram o efeito do teor de água das amostras de madeira e concluíram que a presença de água reduz significativamente a sua solubilidade nos LI's (Wang *et al.* 2010; Kilpeläinen *et al.* 2007).

Sun et al. (2009) utilizaram pela primeira vez o [EMIM]OAc para a dissolução da madeira com uma relação de madeira/LI de 1/20 (pinho e carvalho), e os resultados demonstraram que a dissolução completa do carvalho demorou 25h enquanto que a dissolução completa do pinho demorou 46h, ambas a 110°C. Isto deve-se à diferença apresentada na composição das madeiras hardwood e softwood. Geralmente, a madeira hardwood tem uma maior densidade e rigidez que a madeira softwood, mas a madeira softwood apresenta um maior teor de lenhina o que dificulta a quebra da estrutura, traduzindo-se num maior tempo para se atingir a dissolução completa (Sun et al. 2009; Osch et al. 2017). Neste mesmo estudo, concluiu-se que nas mesmas condições de dissolução (110°C; 16h) o [EMIM]OAc é mais eficiente do que o [BMIM]Cl. Tal conclusão pode advir de duas razões: 1) A forte basicidade do anião acetato facilita o rompimento das ligações de hidrogénio intra e intermoleculares da madeira. 2) O baixo ponto de fusão e a baixa viscosidade do [EMIM]OAc facilitam a dissolução da madeira (Wang et al. 2010; Sun et al. 2009). Um ano mais tarde, Li et al. 2010, observaram que o [EMIM]OAc pode acrescentar problemas na recuperação das fracções da madeira, uma vez que a madeira tem na sua composição ácidos orgânicos que podem facilmente protonar o anião acetato do LI. (Li et al. 2010).

Na Tabela 2.6 encontram-se alguns dos resultados mais relevantes da dissolução de diversos tipos de biomassa, em diferentes LI's, e as respectivas condições de operação.

		Condiçã	Condições operatórias				
Matéria- prima	Líquido iónico	Partícula (mm)	S/L	T; t	de dissolução (%)	Referência	
Eucalipto	[EMIM]OAc	0,105-0,250	1/10	120°C; 14h	95,7	Afonso (2013)	
Eucalipto	[EMIM]Cl	0,105-0,250	1/10	120°C; 14h	87,2	A101150, (2013)	
Carvalho	[EMIM]OAc	0,250-0,500	1/20	110°C; 16h	98,5	Sun et al. (2009)	
Fagus (Beech wood)	[EMIM]OAc	0,1-0,5	1/20	115°C; 72h	95	Viell e Marquardt. (2011)	
Milho	[BMIM]Cl + Ácido sulfónico		1/10	100°C; 1h	89,5	Yang et al. (2017)	

Tabela 2.6 - Dissolução de vários tipos de biomassa lenhocelulósica em diferentes líquidos iónicos^a.

^a [EMIM] = 1-etil-3-metilimidazólio; [BMIM] = 1-butil-3-metilimidazólio. S/L refere-se à relação entre massa de material de partida e de líquido iónico.

Tendo em conta que o principal objectivo deste trabalho é a remoção da lenhina da *Acacia dealbata*, para posterior aproveitamento da celulose e da hemicelulose, são apresentados na Tabela 2.7 os estudos mais relevantes no que respeita à remoção da lenhina de vários tipos de biomassa, utilizando LI's.

Matéria-		Condições operatórias			Diminuição do teor de		
prima		Partícula	S/L	T; t	lenhina (%) e YS* (%)	Referências	
					Analise no RS**		
Abeto	[BMIM]Cl + DMSO	<5mm	3,0 g Abeto, 50g de LI e 10g de DMSO	140°C; 4h	35,0 → 12,3 n.d.	Gao <i>et al.</i> (2013)	
Bordo Acer (Maple wood flour)	[EMIM]OAc	0,250mm	1/20	90°C; 70h	17 → 3,2 YS = 74	Lee <i>et al.</i> (2009)	
- Miscanthus giganteus - Pinus sylvestris	[BMIM]HSO ₄ +H ₂ O (80:20)	0,18- 0,85mm	1/10 − 0,5g de biomassa e 5ml de LI com H2O	120°C; 22h	$26,5 \rightarrow 1,9$ $YS = 44$ $25,5 \rightarrow 8,8$ $YS = 55$	Brandt <i>et al</i> . (2011)	
- Salix viminalis					24,1 → 3,6 YS =48		
Miscanthus giganteus	[BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O (80:20)	0,18- 0,85mm	1/10 – 0,5g de biomassa e 5ml de LI com H ₂ O	120°C; 2h	26,5 → 10,3 YS = 90	Brandt <i>et al</i> . (2011)	
					Analise no MRC***		
Pinheiro (Southern yellow pine)	$[EMIM]OAc+ \\ [PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$	<0,125 mm	1/20 – 0,5 g de Southern yellow pine, 10 g de [EMIM]OAc e 1%(m/m) de POM	110°C; 16h	31.8→5,4 YP**** = 28,3	Sun <i>et al.</i> (2011)	
Cornstalk	[BMIM]Cl + Ácido sulfónico (AS)	n.d.	1/20 – 0,5g de milho e 10 g de [BMIM]Cl + 1,5% (m/m) AS	100°C; 1h	14,1→0,34 YP = 70%	Yang <i>et al.</i> (2017)	
Wheat straw	[EMIM]OAc	~2mm	1/9	130°C; 2h	$17,2 \rightarrow 13,7$ $YP = 62$	Raj <i>et al.</i> (2016)	

Tabela 2.7 - Percentagem de diminuição do teor de lenhina obtida em diversos tipos de biomassa lenhocelulósica sob a acção de diferentes líquidos iónicos.

*YS (%) = (massa de resíduo sólido/massa de madeira inicial)×100

**RS – Resíduo sólido

***MRC - Material rico em celulose

****YP(%) = (massa de MRC precipitado/massa de madeira inicial)×100

n.d. – Não disponível

Como verificado na Tabela 2.7, os LI's [EMIM]OAc, [EMIM]OAC+ $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5}$, [BMIM]HSO4+H2O e [BMIM]MeSO4+H2O conduziram a uma elevada remoção do teor de lenhina para as matéria-primas utilizadas. Assim, neste trabalho, decidiu-se aplicar estes LI's no pré-tratamento da *Acacia dealbata*.

2.4 POLIOXOMETALATOS

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de compostos inorgânicos apresentados pela primeira vez em 1826 por Berzelius. Estes são aniões *clusters* de poliedros metal-oxigénio, com o metal num estado de oxidação elevado, que têm recebido uma enorme atenção devido às suas propriedades singulares (acidez e solubilidade controláveis, estabilidade térmica e oxidativa e gama alargada de potenciais redox) e às suas múltiplas aplicações, nomeadamente em processos de catalise oxidativa, como por exemplo na remoção selectiva de lenhina da biomassa lenhocelulósica (Ma *et al.* 2014; Evtuguin *et al.* 2000; Carvalho, 2011).

Os POMs são usualmente classificados em duas classes, a dos isopolianiões $([M_xO_y]^{m-})$ e a dos heteropolianiões $([X_zM_xO_y]^{n-})$. Os isopolianiões são constituídos por oxigénio e por um elemento metálico no seu estado de oxidação mais elevado, que pode ser o Mo, W ou menos frequentemente V, Nb ou Ta. Já os heteropolianiões, para além do elemento metálico e do oxigénio, contêm ainda um heteroátomo X, podendo este átomo pertencer a todos os grupos da tabela periódica, à exceção dos gases nobres. Estes heteroátomos podem ser primários se a sua remoção puser em causa a integridade da estrutura, ou secundários se puderem ser libertados sem colocarem em causa a manutenção da estrutura (Ozdokur *et al.* 2016; Duarte, 2012; Julião, 2013).

Um exemplo de um isopolianião é o anião Lindqvist, representado pela estrutura $[M_6O_{19}]^{m}$ e alguns exemplos de heteropolianiões são os aniões Anderson-Evans, Keggin e Wells-Dawson representados pelas estruturas $[XM_6O_{24}]^{n}$, $[XM_{12}O_{40}]^{n}$ e $[X_2M_{18}O_{62}]^{n}$, respectivamente. A estrutura destes POMs encontra-se representada na Figura 2.14.



Figura 2.14 – Representação estrutural do isopolianião Lindqvist (a) e dos heteropolianiões Anderson-Evans (b), Keggin (c) e Wells-Dawson (d) (adaptado de Carvalho 2011).

Nesta Dissertação utilizar-se-á o anião Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, uma vez que já foi utilizado anteriormente como catalisador na deslenhificação de biomassa lenhocelulósica, apresentando resultados promissores (*Gaspar et al. 2007*).

Os aniões de Keggin são heteropolianiões de formula geral α -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻, onde M = Mo, W, V, Nb e Ta e X= P, As, Si, Ge, B, entre outros. Esta estrutura apresenta o grupo central tetraédrico XO₄ rodeado por 12 octaedros MO₆, formando quatro grupos de três

octaedros M_3O_{13} . Cada octaedro MO_6 partilha 3 dos átomos de oxigénio com os outros octaedros do mesmo grupo, e partilha também dois átomos de oxigénio com os grupos M_3O_{13} vizinhos. Existe ainda um oxigénio terminal que está exclusivamente ligado ao metal (Gomes, 2017; Duarte, 2012; Julião, 2013). A posição destes átomos de oxigénio na estrutura do anião de Keggin está representada na Figura 2.15.



Figura 2.15 – Disposição dos átomos de oxigénio no anião de Keggin (adaptado de Duarte, 2012).

Diferentes tipos de POMs baseados em aniões de Keggin, como o $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$, $[PVMo_{11}O_{40}]^{4-}$, $[SiVW_{11}O_{40}]^{5-}$ e $[SiV_xMoW_{11-x}O_{40}]^{5-}$, têm sido aplicados com sucesso em processos de remoção de lenhina (Bujanovic *et al.* 2011). Neste trabalho de Dissertação os POMs utilizados serão do tipo $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$, mais concretamente o $H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]12H_2O$ (POM1) e o $H_4[PVMo_{11}O_{40}]11H_2O$ (POM2). Estes POMs serão utilizados conjuntamente com o LI [EMIM]OAc de forma a aumentar a dissolução e a deslenhificação da biomassa lenhocelulósica.

A oxidação de substratos orgânicos na presença deste tipo de POMs ocorre devido à capacidade do vanádio (V) aceitar electrões dos substratos orgânicos. O vanádio reduzido (IV) pode depois ser re-oxidado a vanádio (V) por reacção com o oxigénio. Todos os POMs do tipo $[PV_xMo_{12-x}O_{40}]^{(3+x)-}$ com x > 1, têm facilidade nesta re-oxidação (reversível) reagindo com o oxigénio e podem ser considerados oxidantes multi-eletrões (Evtuguin *et al.* 1997).

A oxidação selectiva da lenhina na biomassa lenhocelulósica através da utilização de POMs só é possível devido ao baixo potencial de oxidação da lenhina em comparação com o dos polissacarídeos. O processo de deslenhificação através da utilização de POMs é realizado em dois passos: (1) Oxidação da lenhina por parte do POM; (2) O POM é reoxidado ao reagir com oxigénio molecular (Evtuguin *et al.* 1997).

 $Lenhina + POM_{ox} \longrightarrow Lenhina_{ox} + POM_{red}$ (1)

$$POM_{red} + O_2 + 4H^+ \longrightarrow POM_{ox} + 2H_2O$$
 (2)

Um dos estudos mais promissores utilizando LI's combinados com POMs foi feito por *Sun et al. 2011*. Estes investigadores demonstraram que a utilização de $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ consegue melhorar a dissolução e a deslinhificação de pinheiro (*yellow pine*) em

[EMIM]OAc. Através desta combinação, o tempo para se atingir uma dissolução completa de 0,5g de pinho em 10 g de [EMIM]OAc, à temperatura do 110°C, foi reduzido de 46h para 16h, na presença do POM, e o material rico em celulose recuperado (MRC) apresentou um teor de lenhina significativamente inferior (5,4-18,3% *vs* 23,5% m/m). Contudo, o rendimento de lenhina isolada diminuiu (8,0-27,0% *vs* 31,4% m/m) devido à degradação da lenhina com o POM. Resumindo, a adição de POM resultou numa redução do tempo de dissolução da matriz lenhocelulósica e numa redução do teor de lenhina no material recuperado rico em celulose (Sun *et al.* 2011).

2.5 TRATAMENTO COM LÍQUIDOS DE BAIXO PONTO EUTÉCTICO (DES – DEEP EUTETIC SOLVENT)

Para além da utilização dos LI's no tratamento da biomassa, os solventes de baixo ponto eutéctico têm vindo a ser estudados intensivamente nos últimos anos para o mesmo efeito. Estes líquidos surgiram de forma a substituirem os LI's, uma vez que estes, como enunciado no ponto anterior, apresentam viscosidade e preços elevados, e a sua toxicidade é ainda duvidosa.

Os DES são misturas eutécticas liquidas transparentes formadas por pelo menos dois compostos, um receptor de ligação de hidrogénio (HBA – *hydrogen-bond acceptor*) e um dador de ligação de hidrogénio (HBD – *hydrogen-bond donor*), que têm a capacidade de se associar formando uma nova fase eutéctica caracterizada por um ponto de fusão menor, do

que cada composto individual que lhe deu origem. As principais interacções estabelecidas entre o HBA e o HBD são essencialmente ligações de hidrogénio, mas é também provável que existam forças electrostáticas e de Van der Waals. Na Figura 2.16 encontram-se alguns dos HBAs e HBDs utilizados na formação dos DES. Estes líquidos são formados por sais quaternários de amónio ou fosfónio e um dador de



Figura 2.16 – Exemplos de HBAs e de HBDs utilizados na formação de DES (adaptado de Tomé *et al.* 2018)

ligação de hidrogénio, como amidas, álcoois, ácidos carboxílicos e hidratos de carbono, misturados durante várias horas a temperaturas moderadas. À semelhança do que acontece

com os LI's, os DES também podem ser constituídos por muitas combinações, permitindo que as suas propriedades físico-químicas possam ser manipuladas para aplicações específicas (Tomé *et al.* 2018; María *et al.* 2013; Tang *et al.* 2017; Loow *et al.* 2017).

O primeiro trabalho na área dos DES foi realizado por Abbott *et al.* (2003), misturando cloreto de colina com ureia, ambos com elevados pontos de fusão (302°C e 134°C, respectivamente) numa proporção de 1:2, produzindo um líquido incolor com um ponto de fusão de 12°C. O baixo ponto de fusão deve-se à baixa energia de rede resultante da deslocalização de carga que ocorre através das ligações de hidrogénio estabelecidas entre o anião halogenado e o composto dador de ligação de hidrogénio. De forma geral, quanto mais forte for a ligação de hidrogénio estabelecida entre os componentes da mistura, maior é a diminuição do ponto de fusão (Tang *et al.* 2017; Francisco *et al.* 2013).

Os DES são descritos pela fórmula Cat^+X^-zY , onde Cat^+ corresponde ao catião de um sal de amónio, fosfónio ou sulfónico e X⁻ é uma base de Lewis, geralmente é o anião halogenado do sal. Y corresponde a uma base de Lewis ou a uma base de Bronsted, e z, é o número de moléculas Y que interage com o anião (Tomé *et al.* 2018; Loow *et al.* 2017). Os DES são classificados em 4 tipos (conforme representado na Tabela 2.8):

DES do tipo I

As misturas de cloreto de colina com os sais metálicos (FeCl₃, ZnCl₂, SnCl₂, CuCl₂, InCl₃ e AuCl₃) dão origem a DES com temperaturas de fusão inferiores a 100°C. O método de síntese destes líquidos é bastante simples, uma vez que requer apenas o aquecimento da mistura dos dois componentes. As aplicações deste tipo de DES são um pouco limitadas devido ao elevado ponto de fusão dos halogenados metálicos não hidratados (Costa, 2012; Loow *et al*.2017).

DES do tipo II

Este tipo de DES é muito sensível a variações de temperatura. À temperatura ambiente são líquidos extremamente higroscópicos e absorvem rapidamente até 10 % em massa de água presente na humidade do ar (Costa, 2012).

DES do tipo III

Os DES deste tipo formam-se através da combinação do sal quaternário de amónio com os HBDs que poderão ser amidas, ácidos carboxílicos ou álcoois. Os DES obtidos a partir dos HBDs que tenham na sua constituição grupos diois apresentam viscosidades mais baixas (Costa, 2012).

DES do tipo IV

Por último, o tipo IV de DES é formado por cloretos metálicos (por exemplo ZnCl₂) misturados com diferentes HBDs, tais como a ureia, etilenoglicol, acetamida ou hexanodiol (Costa *et al.* 2012).

Tipo	Componentes	Fórmula geral	Exemplo
Ι	Sal metálico + sal orgânico	$\operatorname{Cat}^{+} X^{-} \operatorname{zMCL}_{x}$; M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In	$ZnCl_2 + ChCl^a$
Π	Sal metálico hidratado + sal orgânico	$Cat^{+} X^{-} zMCL_{x}.yH_{2}O; M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$	$CoCl_2.6H_2O + ChCl^a$
III	HBD + sal orgânico	$Cat^+ X^- zRZ; Z = CONH_2$, COOH, OH	Ureia + ChCl ^a
IV	Zinco/cloreto de alumínio + HBD	$\begin{split} MCl_x + RZ &= MCl^+_{x\text{-}1} \ . \ RZ + MCl^{x\text{+}1}; \\ M &= Al, \ Zn \ \& \ Z = CONH_2, \ OH \end{split}$	$ZnCl_2 + Ureia$

Tabela 2.8 - Principais tipos de líquidos de baixo ponto eutéctico (adaptado de Tomé et al. 2018 e de Loow et al. 2017).

^a ChCl = cloreto de colina.

Após o primeiro trabalho realizado por Abbott *et al* 2003, outros trabalhos foram realizados com o objectivo se se encontrarem novos compostos para a formação dos DES. Assim, em 2011, Choi *et al.*, apresentaram 30 novas combinações com cloreto de colina, ácidos carboxílicos naturais, açúcares e até mesmo água, que formavam líquidos viscosos denominados de "solventes naturais de baixo ponto eutéctico" (NADES – *Natural Deepeutetic Solvents*). Posteriormente, *Francisco et al. 2012*, apresentaram também outros solventes naturais seguindo a mesma estratégia, combinando cloreto de colina, ácidos carboxílicos naturais e outros compostos de partida sem efeitos adversos para o ambiente, designando-os "misturas de baixa temperatura de transição vítrea" (LTTM – *Loow Transition Temperature Mixture*). Os componentes usuais utilizados na constituição dos NADES, que atuam como HBAs são baseados em aminas (cloreto de colina, cloreto de amónio) ou aminoácidos (alanina, prolina, glicina, betaína) e os que atuam como HBDs são ácidos orgânicos (ácido oxálico, ácido láctico, ácido málico, etc.) ou hidratos de carbono (glucose, frutose, maltose, etc.) (Cunha *et al.* 2018).

Os DES apresentam algumas propriedades semelhantes aos LI's, mas conseguem ainda superar as suas limitações. Os DES são caracterizados por terem viscosidade, ponto de fusão, volatilidade, pressão de vapor e custo baixos, elevada estabilidade térmica e química, elevada solubilidade, e por serem renováveis, biodegradáveis, não inflamáveis e biocompatíveis (Tomé *et al.* 2018; Francisco *et al.* 2013).

Uma das principais características mais vantajosa dos DES relativamente aos LI's é a sua simplicidade de preparação. Os DES podem ser formados misturando os compostos de partida a temperaturas moderadas sem a necessidade de purificação adicional. Muitos destes compostos de partida são baratos, são de fácil acessibilidade e bem caracterizados toxicologicamente, formando-se um solvente bastante económico e "amigo" do ambiente. A preparação da mistura de HBAs e HBDs, de forma a obter os DES, pode ser feita de duas

formas: 1) O componente com menor ponto de fusão é fundido primeiro, adicionando-se posteriormente o componente de maior ponto de fusão ao líquido, e depois a mistura é fundida em conjunto; 2) Caso os dois componentes tenham elevados pontos de fusão, eles são misturados e fundidos ao mesmo tempo (Tomé *et al.* 2018; Francisco *et al.* 2013). Na Tabela 2.9 encontram-se alguns exemplos de combinações de HBAs e HBDs, na formação dos DES, o seu modo de preparação, bem como, o ponto de fusão obtido após a mistura.

HBA	HBD	Razão molar (HBA/HBD)	Modo de preparação	Temperatura de fusão (°C)	Referência
ChCl ^a	Ureia	1:2	Mistura simultânea a 80°C, sob agitação	12	Abbott <i>et al.</i> (2003)
ChCl ^a	Ácido oxálico Ácido malónico Ácido sucínico Ácido cítrico	1:1 1:1 1:1 2:1	Mistura simultânea a 100°C, sob agitação	34 10 71 69	Abbott <i>et al.</i> (2004)
ChCl ^a	Frutose	1:1 1,5:1 2:1 2,5:1	Mistura simultânea a 80°C com agitação de 400 rpm	20 13 10 37	Hayyan <i>et al.</i> (2012)
ChCl ^a	Imidazol	3:7	Mistura simultânea a 100°C	56	Hou <i>et al.</i> (2008)

Tabela 2.9 - Exemplos da preparação de DES e a sua temperatura de fusão.

^a ChCl = cloreto de colina.

As aplicações dos DESs são semelhantes às dos LI's, mas o facto de serem mais baratos e mais seguros permitiu que fossem usados em produtos alimentares e farmacêuticos. Para além destas aplicações, os DES são aplicados em outros diversos campos, tais como, polimerização, dissolução e fraccionamento da biomassa lenhocelulósica, síntese de biodiesel, reacções catalisadas por enzimas, captura de dióxido de carbono, electroquímica, extracção, nanotecnologia e síntese orgânica (Vanda *et al.* 2018).

2.5.1 Dissolução/Deslenhificação da biomassa lenhocelulósica com os DES.

A aplicação dos DES no tratamento da biomassa lenhocelulósica é relativamente recente apresentando algumas vantagens em comparação com os processos anteriormente descritos, tais como (Kroon *et al.* 2013):

- ✓ Os DES são solventes baratos, renováveis e não tóxicos;
- ✓ Os DES têm a capacidade de dissolver a lenhina presente na biomassa lenhocelulósica de forma selectiva;
- ✓ É possível uma recuperação da lenhina, até cerca de 90%;
- ✓ A lenhina recuperada tem melhor qualidade quando comparada com outros processos de tratamento, podendo ser valorizada;
- ✓ A celulose remanescente apresenta melhor qualidade (sofre menos degradação e apresenta fibras mais longas devido às condições serem mais suaves) em comparação com outros processos de tratamento;
- ✓ Utilização de pouca água relativamente a outros processos, diminuindo a energia necessária no processo de recuperação do DES, ou seja, na evaporação da água;

Um dos primeiros estudos realizados nesta área foi feito por Francisco *et al.* 2012, estudando a solubilidade da lenhina e da celulose em vários DES. Este estudo revelou que, misturas de cloreto de colina com ácido láctico apresentam elevada solubilidade para a lenhina, enquanto que a celulose não era dissolvida nessas misturas. Verificou também que a solubilidade da lenhina aumentou gradualmente de 4,6 para 11,8% (m/m) com o aumento do teor de ácido láctico. Misturas de ácido málico e prolina conseguem também dissolver bastante lenhina, mas ao aumentar o teor de ácido a solubilidade da lenhina diminui. Apesar disto, aumentando o teor de prolina obteve-se uma maior dissolução da celulose. Misturas de ácido láctico com betaína (razão molar 2:1) e de ácido láctico com histidina (9:1) permitiram também elevadas solubilidades de lenhina, 12,0 e 11,9% (m/m), respectivamente. Francisco *et al* 2012, realizaram ainda testes de dissolução de palha de trigo numa mistura de cloreto de colina com ácido láctico (1:2), conseguindo apenas obter 2% (m/m) de dissolução, sendo somente lenhina.

Um ano mais tarde, Dios (2013) testou a utilização de vários DES para a dissolução de madeira de pinho e de palha de trigo. Observou que na utilização do DES formado por cloreto de colina e ácido láctico, a solubilidade da lenhina aumenta com o aumento do teor de ácido láctico, o que está de acordo com o estudo de Francisco *et al.* 2012. O DES com 2:1 de ácido láctico/cloreto de colina dissolveu 1,7% e 1,5% de lenhina, na madeira de pinho e na palha de arroz, respectivamente. Aumentando o teor de ácido láctico 9:1 obteve-se uma dissolução de 3,4% de lenhina na madeira de pinho e 3,0% de lenhina na palha de arroz.

Os DES compostos por ácido láctico e cloreto de tetrametilamónio ([LCTMA]) e ácido láctico e cloreto de (2-cloroetil) trimetilamónio ([LCETMA] também se mostraram eficientes na dissolução da lenhina e, mais uma vez, a solubilidade da lenhina aumenta com o teor de ácido láctico do DES. O [LCTMA 3:1] conseguiu uma boa dissolução de lenhina na palha de arroz, de 9,5%, enquanto que na madeira de pinho não passou de 4,4%. Já o [LCETMA 5:1], apresentou um melhor desempenho na madeira de pinho, atingindo uma dissolução de lenhina de 7.8%, e na palha de arroz foi apenas de 0,6%.

Na Tabela 2.10 encontram-se os principais resultados reportados na literatura para o tratamento de diferentes tipos de biomassa com DES.

Matéria- prima DES (ou NADES)		Condições operatórias					
		Partícula	S/L ^a	T; t;	_ Resultados	Referência	
Palha de trigo	Cloreto de colina/Ácido oxálico (1:1)	600 mesh	1/20	60°C;24h	17,3% → 7,2% YS* = 59,1%	Jablonský <i>et al.</i> (2015)	
Espiga de milho	Cloreto de colina/Imidazol (3:7)	0,6- 0,76cm	1/16	150°C;15h	16,9% → 4,4% YS = 58%	Procentese et al. (2015)	
Palha de arroz	Cloreto de colina/Ácido láctico (1:5)	2-10mm	1/20	60°C;12h	9,0% →3,8% YS = 95%	Kumar <i>et al.</i> (2015)	
Espiga de milho	Cloreto de colina/Ácido láctico (1:15)	nd	1/20	90°C;24h	Extração de lenhina 93,1%**	Zhang <i>et al</i> .	
Espiga de milho	Cloreto de colina/Etilenoglicol(1:2)	n.a.	1/20	90°C;24h	Extração de lenhina 87,6%**	(2016)	
Palha de arroz	Cloreto de colina/Ureia(1:2)	0,250- 0,420mm	1/20	130°C; 8h	14,8% → 8,2% YS = 67,3%	Pan <i>et al.</i> (2017)	

Tabela 2.10 - Tratamento de diversos tipos de biomassa sob acção de diferentes DES.

*YS (%) = (massa de resíduo sólido/massa de madeira inicial)×100

** Extração de lenhina obtida por FRTIR

n.d. – Não disponível

^a S/L refere-se à relação entre a massa de material de partida e de DES.

Ao contrário dos LI's, os DES são muito mais específicos para a dissolução selectiva da lenhina na biomassa lenhocelulósica, facilitando assim o processo, não se tendo de efectuar a precipitação (recuperação) do material rico em celulose.

Para a precipitação da lenhina pode-se utilizar água ou etanol como anti-solvente. Posteriormente a este passo, o DES pode ser recuperado evaporando o anti-solvente, se a quantidade for pequena ou adicionando um outro solvente (por exemplo, acetona) para precipitar o DES. Esta recuperação torna todo este processo mais viável economicamente, apesar de aumentar os custos associados se for necessário efectuar a destilação (Kroon *et al.*2013).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MADEIRA Acacia dealbata

A madeira *Acacia dealbata* foi a matéria-prima seleccionada para este trabalho, e a sua composição química aproximada encontra-se na Tabela 3.1. Neste trabalho apenas se determinou a percentagem de lenhina (Klason e solúvel) e a de extractáveis de acordo com o protocolo NREL/TP-510-42618 e com o protocolo TAPPI T 204 cm-97, respectivamente. Determinou-se ainda o teor de secura da madeira, sendo este de 88,7%. Todos estes procedimentos encontram-se detalhados no Anexo I.

	Duarte et al. 2013	Determinação trabalho	efectuada	neste
Celulose (%)	38,8			
Hemicelulose				
✓ Xilana (%)	16,7			
✓ Galactana (%)	1,7			
✓ Arabinana (%)	1,5			
✓ Glucomanana (%)	2,1			
Lenhina				
✓ Klason (%)	23,3	18,9		
✓ Solúvel (%)	3,2	2,7		
Extratáveis (%)	5,2	2,4		
Cinzas (%)	1,8			

 Tabela 3.1 – Composição química da madeira Acacia dealbata.

Os ramos de uma árvore foram recolhidos numa propriedade particular (Vila do Mato, Midões, Tábua) e convertidos em pequenas aparas, sendo posteriormente reduzidos a serradura com o auxílio de um moinho Retsch (Modelo 5657), Figura 3.1. De seguida recorreu-se a peneiros para separar a serradura em 3 fracções de tamanho: <0,125 mm; <0,25mm; 0,25-0,84mm.



Figura 3.1 – Madeira de Acácia sob a forma de: a) aparas; b) serradura.

3.2 REAGENTES

Os reagentes que foram utilizados neste trabalho para efectuar o pré-tratamento da madeira *Acacia dealbata* estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Reagentes utilizados no tratamento da Acacia dealbata.	
---	--

Reagente	Pureza	Marca	Fornecedor
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc)	>95%	IOLITEC	IOLITEC
Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]HSO ₄)	99%	IOLITEC	IOLITEC
Metilssulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]MeSO ₄)	99%	IOLITEC	IOLITEC
$H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]12H_2O - POM1$		Sintetizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Coimbra	
$H_4[PVMo_{11}O_{40}]11H_2O - POM2$			
Cloreto de colina	>98%	Tokyo chemical Industry Co., Ltd	Fronteiralquimia – Unipessoal, LDA
Ácido oxálico di-hidratado	99,50-103,00%	HIMEDIA	Fronteiralquimia – Unipessoal, LDA
Imidazole	>98%	IOLITEC	IOLITEC
Etilenoglicol	99,5%	PanReac	José Manuel Gomes dos Santos

Para além destes reagentes principais, foram ainda utilizados outros produtos químicos durante o pré-tratamento, estando estes representados na Tabela 3.3.

Produto químico	Pureza	Marca	Função
Acetona	99,98%	Fisher Chemical	Lavagem e anti-solvente
Metanol	100%	VWR Chemicals	Lavagem
Ácido sulfúrico	96%	VWR Chemicals	Anti-solvente
Etilenoglicol	99%	Panreac	Fluido de aquecimento
Dimetilsulfóxido	99,98%	Fisher Chemical	Solvente
Hidróxido de sódio		Akzo Nobel	Anti-solvente
Água destilada			Lavagem e anti-solvente

3.3 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO

Para a caracterização da madeira original, para os ensaios de dissolução, para as precipitações ocorridas, para as filtrações realizadas e para a caracterização da madeira tratada foram necessários os seguintes equipamentos e materiais:

- ✓ Duas placas de aquecimento com agitação magnética e controlo de temperatura (VWR Advanced VMS-C7 e OVAN);
- ✓ Balança OHAUS PIONEER;
- ✓ Medidor de pH HANNA instruments Hi2211;
- ✓ Centrífuga Universal 32 Hettich;
- ✓ Estufa Memmert HCP 108;
- ✓ Estufa P-Selecta;
- ✓ 3 mantas de aquecimento (P-Selecta Fibroman-N, M TOPS e Nahita);
- ✓ Moinho Retsch GmbH 5657 HAAN;
- ✓ Espectrofotómetro UV/VIS BECKMAN DU 650;
- ✓ Espectrómetro FT-IR/NIR PerkinElner Frontier;
- ✓ Kitasatos e funis/cadinhos de placa porosa;
- ✓ Frascos de 250 mL com tampa;
- ✓ Gobelés;
- ✓ Exsicador;
- ✓ Magnetes;

3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As metodologias experimentais adoptadas neste trabalho foram baseadas nos estudos de Afonso (2013) e de Sun *et al.* 2011 ([EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2), de Brandt *et al.* 2011 ([BMIM]HSO₄ e [BMIM]MeSO₄) e no estudo de Jablonsky *et al.* 2015 (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol). Foram, por isso, utilizados 3 procedimentos diferentes, sendo cada um destes optimizado de forma a facilitar o pré-tratamento da madeira. Estes procedimentos encontram-se esquematizados na Figura 3.2 e na Figura 3.3.



Figura 3.2 – Procedimento experimental: a) Para os LI´s [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2; b) Para os LI`s [BMIM]HSO4 e [BMIM]MeSO4.



Figura 3.3 – Procedimento experimental para os líquidos DES.

De seguida apresenta-se a descrição detalhada de cada uma das etapas presentes nas representações esquemáticas anteriores.

3.4.1 Preparação dos líquidos DES

A preparação dos líquidos DES começou com a pesagem de cada reagente e a sua transferência para copos de 250 mL. De seguida colocou-se este copo num banho de etilenoglicol a uma determinada temperatura dependendo do líquido DES a preparar. Forneceu-se ainda agitação magnética para melhorar a homogeneização da mistura. As condições de preparação de cada um dos líquidos DES estão apresentadas na Tabela 3.4.

Reagentes	Razão molar	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Referência
Cloreto de colina+ácido oxálico	1:1	60	45	Jablonský <i>et al.</i> (2015)
Cloreto de colina+Imidazole	3:7	100	60	Hou et al. (2008)
Cloreto de colina+etilenoglicol	1:2	90	60	Zhang <i>et al.</i> (2016)

Tabela 3.4 – Modo de preparação dos líquidos DES.

3.4.2 Dissolução da madeira

A primeira etapa da dissolução da madeira foi a pesagem da madeira e do LI/DES. As fracções de tamanhos de madeira utilizadas na maioria dos ensaios foram <0,125 mm e 0,84-0,25 mm de forma a avaliar o efeito desta variável nos resultados deste estudo, sendo que a relação madeira/líquido utilizada foi de 1/20 à excepção dos LI's [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H2O que foi de 1/10.

✓ [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2

Nos ensaios utilizando o LI [EMIM]OAc, pesou-se 0,5g de madeira (base seca) que se colocou num copo de 25 mL contendo 10 g de [EMIM]OAc (copo de dissolução). Este copo foi colocado dentro de um banho com etilenoglicol (copo de 50mL) a 110°C, a 700rpm durante 16h. Estas condições mantiveram-se para todos os ensaios, variando apenas o tamanho das partículas de madeira.

Após 16h retirou-se o copo de dissolução do banho de etilenoglicol e deixou-se arrefecer. Seguidamente adicionou-se 10 mL de DMSO à mistura sob agitação durante alguns minutos de forma a reduzir a viscosidade. Transferiu-se a mistura do copo de dissolução para tubos falcon, com o auxílio de mais 10mL de DMSO para se conseguir a remoção completa. Centrifugou-se a 3000 rpm durante 20 minutos, numa centrífuga Hettich, Universal 320. No final da centrifugação retirou-se o clarificado para frascos de 250 mL com tampa. O resíduo sólido que permaneceu no tubo falcon foi então filtrado a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro (Whatman – 42,5mm de diâmetro e 1,6 μ m de tamanho de poro) previamente seco e tarado (cadinho+filtro). Efetuou-se ainda a lavagem do resíduo sólido com água destilada até o filtrado se apresentar incolor. Finalmente colocou-se o resíduo sólido lavado na estufa a 105°C durante a noite a secar e pesou-se (cadinho + filtro + resíduo sólido). Foi então possível calcular o rendimento de dissolução em cada ensaio (Eq. 3.1):

Rendimento de dissolução (%) =
$$\frac{m_{mi} - m_{res}}{m_{mi}} \times 100$$
 (Eq. 3.1)

em que, m_{mi} representa a massa de madeira inicial e m_{res} representa o resíduo sólido que não se dissolveu durante o tratamento.

A dissolução da madeira utilizando os LI's [EMIM]OAc+POM1 e o [EMIM]OAc+POM2 foram efectuados de igual forma, apenas se teve de adicionar 0,1010g (1% m/m) de POM1 e POM2 aos respectivos copos de dissolução.

Na Figura 3.4 pode-se observar a montagem dos equipamentos necessários para a dissolução da madeira no LI [EMIM]OAc, e com a mistura deste com o POM1 e com o POM2.



Figura 3.4 – Equipamento laboratorial usado na dissolução da madeira em [EMIM]OAc, em [EMIM]OAc+POM1 e em [EMIM]OAc+POM2.

✓ [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O

No tratamento da madeira utilizando estes líquidos pesou-se 0,5g de madeira (base seca), 4g de LI e 1 g de água, dentro de um tubo Pyrex com rolha. De seguida a dissolução ocorreu no interior de uma estufa a 120°C durante 22h sem agitação magnética, como representado na Figura 3.5. Posteriormente deixou-se o tubo de dissolução arrefecer e posteriormente adicionou-se 10 mL de metanol deixando em solução durante 2h, com o objectivo de reduzir a viscosidade. Em seguida, filtrou-se sob vácuo num funil/cadinho de placa porosa com um filtro (Whatman Hardened Ashless – 55 mm de diâmetro com 20 a 25 µm tamanho de poro) previamente seco e tarado (funil/cadinho + filtro). De seguida retirou-se o filtrado para copos de 250 mL abertos. Após a filtração adicionou-se metanol ao resíduo sólido, para que este ficasse submerso no metanol durante a noite. No dia seguinte filtrou-se mais uma vez e efectuaram-se lavagens com metanol até o filtrado se apresentar incolor. Finalmente, o resíduo sólido/MRC foi colocado na estufa a 105°C durante a noite e pesou-se (funil/cadinho+filtro+resíduo sólido). Foi então possível calcular o rendimento de dissolução em cada ensaio através da equação 3.1.



Figura 3.5 - Processo experimental usado na dissolução da madeira no: a) [BMIM]HSO₄+H₂O; b) [BMIM]MeSO₄+H₂O.

✓ Líquidos DES (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol)

Nos ensaios com os líquidos DES foram utilizadas quantidades superiores de madeira (1,25g em base seca) e de DES (25g), utilizando uma relação madeira/líquido de 1/20. Após a pesagem da madeira e do DES e a sua transferência para copos de 50 mL, estes foram colocados na estufa durante 24h a 60°C, 150°C e 90°C (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol, respectivamente), como representado na Figura 3.6. De seguida, para se efectuar a filtração a vácuo, a mistura contida no copo de dissolução foi transferida, com o auxílio de 10 mL de metanol, para um funil de placa porosa com um filtro (Whatman Hardened Ashless – 55 mm de diâmetro com 20 a 25 µm tamanho de poro) previamente seco e tarado (funil + filtro). Retirou-se o filtrado para copos de 250 mL abertos e procedeu-se à lavagem do resíduo sólido/ com água destilada até o filtrado se apresentar incolor. Finalmente o resíduo sólido foi colocado numa estufa a 105°C durante uma noite e pesou-se (funil + filtro + resíduo sólido). Foi então possível calcular o rendimento de dissolução em cada ensaio através da equação 3.1.



Figura 3.6 – Equipamento laboratorial usado na dissolução da madeira usando cloreto de colina com: a) imidazole; b) etilenoglicol; c) ácido oxálico.

3.4.3 Precipitação do material rico em celulose (MRC)

Uma vez que a dissolução da madeira utilizando o [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2 não era selectiva, sendo a dissolução da madeira praticamente total, foi necessário precipitar o material lenhocelulósico dissolvido. Para tal, ao clarificado retirado no final da centrifugação da etapa anterior, contendo o material dissolvido e o LI, adicionou-se uma solução de 100 mL de acetona/água (1:1 v/v). Esta precipitação ocorreu dentro de um frasco de 250 mL tapado para evitar a evaporação da acetona. Forneceu-se ainda agitação magnética de 800 rpm durante uma hora.

No final da precipitação realizou-se a filtração a vácuo do precipitado obtido num funil de placa porosa num filtro (Macherey Nagel – 70mm de diâmetro e 0,7 μ m de tamanho de poro) previamente seco e tarado (funil + filtro). Com o objectivo de remover a lenhina dissolvida, o DMSO e o LI incorporado no MRC procedeu-se à lavagem do MRC com 3 × 100 mL de acetona/água (1:1 v/v). Finalmente colocou-se o MRC lavado na estufa a 105°C
durante uma noite e pesou-se (funil + filtro + MRC). Foi então possível calcular a percentagem de precipitação do material rico em celulose em cada ensaio:

Precipitação do material rico em celulose (%) =
$$\frac{m_{MRC}}{m_d} \times 100$$
 (Eq. 3.2)

em que m_{MRC} representa a massa de material rico em celulose que precipita e m_d a massa dissolvida ($m_d = m_{mi} - m_{res}$; consultar Eq.3.1).

3.4.4 Precipitação da lenhina

✓ [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2

Para precipitar a lenhina, o filtrado resultante da etapa anterior contendo a lenhina, o LI, a água e a acetona foram colocados num copo aberto durante alguns dias com o objectivo de evaporar a acetona e assim precipitar a lenhina. Passados estes dias, para garantir que toda a acetona era evaporada colocaram-se os copos em placas de aquecimento a 70°C. Em alguns dos ensaios ajustou-se o pH da solução para 2-3 com H₂SO₄ (0,1M) para se obter uma maior precipitação. Contudo a utilização do H₂SO₄ impossibilita a recuperação do líquido iónico e pode degradar a estrutura da lenhina.

✓ [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O e Líquidos DES (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol)

Uma vez que estes liquídos eram supostamente selectivos e dissolveriam maioritariamente a lenhina, passou-se logo à precipitação desta após a etapa de dissolução. O filtrado resultante da filtração do resíduo sólido contido em copos de 250 mL abertos, foi colocado numa placa de aquecimento a 80°C para a evaporação do metanol introduzido após a dissolução. De seguida adicionou-se 10 mL de água destilada por cada 5 mL de filtrado restante, deixando-se durante alguns dias a precipitar.

Em alguns ensaios em que se utilizou o $[BMIM]HSO_4 + H_2O$ e o $[BMIM]MeSO_4 + H_2O$ para além da adição de água adicionou-se também uma solução de NaOH (0,1M) para ajustar o pH para 2-3, pois o pH da solução era bastante baixo (pH<2). Por sua vez, em alguns ensaios com os líquidos DES adicionou-se H_2SO_4 para se conseguir maior quantidade de precipitado.

Em ambos os casos, a lenhina precipitada foi filtrada a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro (Macherey Nagel – 70mm de diâmetro e 0,7 μ m de tamanho de poro) previamente seco e tarado (cadinho + filtro). Procedeu-se ainda à lavagem da lenhina precipitada com água destilada até o filtrado se apresentar incolor. Finalmente colocou-se a lenhina lavada na estufa a 105°C durante uma noite e pesou-se (cadinho + filtro + lenhina). Foi então possível calcular a percentagem de lenhina precipitada em cada ensaio:

Lenhina precipitada (%) =
$$\frac{m_{lp}}{m_d} \times 100$$
 (Eq. 3.3)

em que m_{lp} representa a massa de lenhina precipitada e m_d a massa de madeira dissolvida.

3.4.5 Análise qualitativa do material rico em celulose, do resíduo sólido e da lenhina precipitada (FTIR-ATR)

De forma a identificar e confirmar a presença da celulose e da lenhina no material precipitado supostamente rico em celulose, no material que não dissolveu e na lenhina precipitada recorreu-se à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em reflexão total atenuada (FTIR-ATR). Esta análise foi efectuada também com o objectivo de serem escolhidas as amostras mais interessantes para quantificação da lenhina presente, dada a morosidade deste procedimento e a quantidade de amostra requerida.

A espectroscopia de infravermelho consiste na incidência de radiação infravermelha sobre uma amostra, fazendo com que o momento dipolar das moléculas sofra uma variação, como consequência do seu movimento vibracional, dando origem a um espectro. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma determinada ligação molecular. (Leite *et al.* 2008).

Na espectroscopia FTIR, um feixe de radiação de fonte contínua é dividido em dois feixes de potência idêntica, sendo reflectidos em dois espelhos, um fixo e outro móvel, e combinado novamente no interferómetro de Michelson. O movimento horizontal do espelho móvel do interferómetro de Michelson induz variações na potência de radiação que chega ao detetor, dando origem a um interferograma que é convertido num espectro através de transformadas de Fourier (Leite *et al.* 2008, Skoog, 1998).

O FTIR realizado neste trabalho foi de reflexão total atenuada (ATR). Neste caso o feixe infravermelho combinado é direccionado para um cristal com densidade ótica elevada com a amostra pressionada contra a sua superfície. A onda evanescente criada penetra de forma superficial a amostra (0,5-2µm) e é absorvida parcialmente pelas vibrações moleculares, ocorrendo atenuação do feixe nos comprimentos de onda das bandas de absorção. Após várias reflexões do feixe para amostra, a onda segue para o detetor dando origem a um espectro. Na Figura 3.7 encontra-se a representação esquemática do modo de funcionamento do FTIR em ATR. (Skoog,1998)



Figura 3.7 – Mecanismo de funcionamento FTIR em ATR (Skoog, 1998).

3.4.6 Determinação da lenhina e de monossacarídeos no material rico em celulose e no resíduo sólido.

Para se conseguir avaliar a eficiência de dissolução da lenhina após o tratamento com os diversos líquidos, e a selectividade da precipitação do material rico em celulose (MRC) determinou-se a quantidade de lenhina total (insolúvel ou Klason + lenhina solúvel) na madeira original e no material rico em celulose para os líquidos que não são considerados selectivos. Para os restantes (supostamente selectivos) esta determinação foi realizada na madeira original e no material resíduo sólido que não dissolveu, de acordo com o protocolo NREL/TP-510-42618. Este procedimento experimental encontra-se no ANEXO I.

Através desta quantificação determinou-se o grau de deslenhificação alcançado para os líquidos considerados seletivos:

Grau de deslinhificação (%) =
$$\frac{m_i \times \frac{Lenhina_{m_i}(\%)}{100} - m_{res} \times \frac{Lenhina_{m_{res}}(\%)}{100}}{m_i \times \frac{Lenhina_{m_i}(\%)}{100}}$$
(Eq. 3.4)

em que m_i é a massa de madeira inicial, Lenhina_{mi} (%) é a percentagem de lenhina na madeira inicial, m_{res} representa a massa de resíduo sólido que não se dissolveu e Lenhina_{mres} (%) é a percentagem de lenhina presente nesse resíduo sólido.

Após a determinação da lenhina, aproveitaram-se os hidrolisados obtidos de madeira original e do resíduo sólido para a determinação dos polissacarídeos por HPLC. Esta análise foi feita apenas para o LI [BMIM]MeSO₄ para as duas fracções de madeira. O procedimento encontra-se também no ANEXO I.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados e a sua discussão está subdividida em 5 subcapítulos. O primeiro é dedicado ao estudo da dissolução da *Acacia dealbata* nos diversos líquidos iónicos e eutécticos. O segundo diz respeito à precipitação do material rico em celulose para os LI's considerados não selectivos ([EMIM]OAc, [EMIM]OAc + POM1 e [EMIM]OAc + POM2). No terceiro subcapítulo é estudada a precipitação da lenhina que dissolveu nos diversos líquidos. No quarto subcapítulo é feita uma análise FTIR de alguns ensaios, sendo assim escolhidos os melhores ensaios para a determinação do teor de lenhina (subcapítulo 5).

4.1 DISSOLUÇÃO DA MADEIRA NOS DIFERENTES LI'S E NOS DIFERENTES DES.

4.1.1 Dissolução da madeira nos LI's [EMIM]OAc, [EMIM]OAc + POM1 e [EMIM]OAc + POM2

Os ensaios cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3, foram realizados nas mesmas condições, isto é, em placas de aquecimento com agitação magnética, a 110°C, a 700 rpm durante 16 h e uma relação de madeira/LI de 1/20. Para cada tipo de líquido foi ainda estudada a influência do tamanho da partícula da fracção de madeira utilizada (0,84-0,25 mm) e <0,125 mm) na eficiência da dissolução.

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
E1		0,4994	10,2878	0,2581	0,2413	48,31	
E2	0.84.0.25	0,5026	10,2408	0,3029	0,1997	39,74	16 9 5 7**
E11	0,84-0,23	0,5062	10,1507	0,2360	0,2702	53,38	40,0 <u>+</u> 3,7**
E16		0,5049	10,2630	0,2747	0,2302	45,60	
E7		0,5013	10,1447	0,2304	0,2709	54,04	
E8	<0,125	0,5016	10,8975	0,2465	0,2551	50,85	51610**
E13		0,5000	10,0578	0,2057	0,2943	58,86	54,0 <u>+</u> 4,0***

Tabela 4.1 – Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc, usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Ao analisar a Tabela 4.1 verifica-se que o tamanho da partícula na fracção de madeira utilizada não tem uma influência significativa no rendimento de dissolução, tendo-se obtido rendimentos de dissolução de 46,8 e de 54,6%, respectivamente para as fracções de madeira 0,84-0,25 mm e <0,125 mm. Contudo, observa-se que há um ligeiro aumento de quase 8% (m/m) quando a fracção de madeira com partículas mais pequenas (<0,125 mm) é utilizada, relativamente à fracção de madeira 0,84-0,25 mm. Apesar de ser um aumento pouco significativo (pois há intersecção dos intervalos dos valores médios associados ao desvio padrão), ele era espectável, pois ao diminuir o tamanho da partícula de madeira há uma facilidade de penetração do líquido [EMIM]OAc para o interior do material, traduzindo-se num aumento da dissolução.

Como este líquido não tem um comportamento selectivo e dissolve quer os polissacarídeos quer a lenhina de igual forma, seria espectável que os rendimentos de dissolução fossem mais elevados, comparando com outros estudos realizados com este líquido. No estudo realizado por Filipe (2013), usando este líquido na dissolução de madeira de Eucalipto com a fracção de madeira 0,105-0,250 mm, a 120°C durante 16 h e com uma relação madeira/LI de 1/10 conseguiu-se obter uma dissolução de 95,7%. Sun *et al.* (2009) utilizou também este líquido no tratamento de madeira de Carvalho usando as mesmas condições de operação utilizadas neste trabalho (110°C e 16h) utilizando duas fracções de madeira (0,50-1,00 mm e 0,125 mm-0,250 mm) obtendo rendimentos de dissolução de 97,8% e 99,5%, respectivamente. Contudo os rendimentos elevados obtidos nestes dois estudos utilizando este líquido, não servem como comparação muito rigorosa, porque apesar da madeira utilizada neste trabalho e nestes estudos enunciados serem folhosas, cada espécie de madeira tem uma estrutura e uma composição diferente.

Em 2014, Yáñez realizou também um estudo utilizando o [EMIM]OAc com a mesma madeira utilizada neste trabalho, onde testou diferentes temperaturas e tempos (90-150°C e 30-1440 min) para o pré-tratamento para a *Acacia dealbata*. Embora não tenha quantificado o rendimento de dissolução, verificou que em nenhum dos ensaios houve a dissolução completa da madeira.

Através desta comparação com estudos já realizados, pode-se inferir que o [EMIM]OAc sem nenhum coadjuvante aparenta não ter a capacidade de efectuar uma dissolução completa para este tipo de madeira.

De forma a conseguir uma maior dissolução da madeira, foram feitos ensaios nas mesmas condições (110°C, 16 h e 700 rpm), utilizando o [EMIM]OAc com o 1% (m/m) de POM1 e de POM2. O POM1 ($H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]12H_2O$) foi escolhido para este trabalho, uma vez que já foi utilizado com sucesso em alguns estudos para o tratamento de biomassa lenhocelulósica e o POM2 ($H_4[PVMo_{11}O_{40}]11H_2O$) foi usado como termo de comparação.

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de POM1 (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rend dis	limento de ssolução (%)*
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	E1	0.84.0.25	0,5010	10,0246	0,1051	0,1338	0,3672	73,30	707+27**
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	E2	0,84-0,23	0,5007	10,1856	0,1020	0,1600	0,3407	68,04	70,7 <u>+</u> 3,7**
E7 $(0,125)$ 0,5005 10,0990 0,1012 0,0311 0,4694 93,79 $(94,0\pm1,2)$	E5	<0.125	0,5013	10,4221	0,1027	0,0228	0,4785	95,45	046112**
	E7	<0,123	0,5005	10,0990	0,1012	0,0311	0,4694	93,79	94,0 <u>+</u> 1,2 **

Tabela 4.2 - Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc,+ POM1 usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média \pm desvio padrão

Analisando a Tabela 4.2 verifica-se de forma imediata que a utilização do POM1 juntamente com o [EMIM]OAc resultou num aumento substancial nos rendimentos de dissolução, em comparação com os resultados obtidos para o líquido [EMIM]OAc. Esta ocorrência já se esperaria uma vez que este POM tem a capacidade de quebrar as ligações entre os polissacarídeos e a lenhina, resultando numa dissolução de todos os componentes da madeira. Para a fracção de madeira 0,84-0,25 mm obteve-se um rendimento de dissolução de 70,7% e para a fracção mais pequena 94,6%. Para a fracção mais pequena de madeira houve uma dissolução quase total o que vai ao encontro com o estudo efectuado por Sun *et al.* (2011), onde este utilizou 10 g de [EMIM]OAc e 0,05 g de POM1 para a dissolução de 0,5 g de *Southern yellow pine* (<0,125 mm), a 110°C durante 15 h, obtendo uma dissolução completa da madeira. Mais uma vez, o facto de a madeira não ser igual à deste trabalho leva a algum cuidado a ter nesta comparação.

Ao contrário do que acontece com o líquido [EMIM]OAc, usando o [EMIM]OAc + POM1 o tamanho da partícula de madeira utilizada exerce uma grande influência no rendimento de dissolução, ocorrendo uma diferença de 24% (m/m) entre os resultados obtidos para as duas fracções de madeira utilizadas.

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de POM2 (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendiı dissolu	nento de ção (%)*
E19	0.84.0.25	0,5094	10,0585	0,1018	0,1621	0,3473	68,18	72,7 <u>+</u> 6,4
E20	0,84-0,23	0,5039	10,4444	0,1019	0,1148	0,3991	77,21	**
E2		0,5020	10,2456	0,1031	0,0929	0,4091	81,49	84 4 2 2
E6	<0,125	0,4980	10,0642	0,1022	0,0604	0,4376	87,87	04,4 <u>+</u> 5,2 **
E9		0,5029	10,0519	0,1024	0,0810	0,4219	83,89	

Tabela 4.3 - Dissolução da madeira no líquido [EMIM]OAc + POM2 usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Na Tabela 4.3 mais uma vez se evidencia o aumento do rendimento de dissolução de ambas as fracções de madeira quando se usa POM2, relativamente aos ensaios utilizando apenas o líquido [EMIM]OAc. Comparando estes resultados com o pré-tramento usando o [EMIM]OAc+POM1 verifica-se que, para a fracção de madeira maior, a dissolução é praticamente igual, enquanto que para a fracção <0,125 mm há uma diminuição de 10,2 % (m/m).

Estes resultados revelam que o POM2 tem uma menor capacidade que o POM1 em quebrar as ligações existentes entre os polissacarídeos e a lenhina, o que leva a uma diminuição da dissolução da madeira, principalmente na fracção de partículas mais pequenas.

Na Figura 4.1 apresenta-se a representação gráfica da dissolução da madeira nestes 3 líquidos. Verifica-se claramente que a fracção <0,125 mm de madeira (contendo partículas mais pequenas) beneficia a dissolução, apresentando rendimentos de dissolução superiores nos 3 líquidos utilizados. A eficiência de dissolução segue uma ordem bem definida: [EMIM]OAc+POM1 > [EMIM]OAc+POM2 > [EMIM]OAc. Para a fracção de maior tamanho os rendimentos de dissolução para o [EMIM]OAc+POM1 e para o [EMIM]OAc+POM2 são semelhantes, sendo ambos superiores ao do [EMIM]OAc.



Figura 4.1 - Rendimento de dissolução das duas fracções de madeira em função dos líquidos utilizados.

Este pré-tratamento da madeira utilizando o [EMIM]OAc resulta numa boa capacidade de dissolução principalmente quando coadjuvado com os POMs. Contudo, a elevada viscosidade do [EMIM]OAc e o tempo necessário de tratamento são um enorme obstáculo para a utilização deste líquido a uma escala piloto ou industrial.

4.1.2 Dissolução da madeira nos LI's [BMIM] HSO_4+H_2O e [BMIM] $MeSO_4+H_2O$

Os ensaios cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 foram realizados nas mesmas condições operatórias de 120°C, durante 22 h e sem agitação magnética, com uma relação madeira/LI+H₂O de 1/10. Segundo a literatura, a acidez dos aniões destes dois líquidos, aliado à sua mistura com a água, diminuem a solubilidade da celulose favorecendo a dissolução selectiva da lenhina.

 $\label{eq:solution} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 4.4} - Dissolução da madeira no líquido [BMIM]HSO_4 + H_2O usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm. \end{array}$

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de H ₂ O (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rend dissol	limento de lução (%)*
E1		0,5009	4,0377	1,0066	0,2307	0,2702	53,9	520110
E2	0,84-0,25	0,5034	4,0260	1,1322	0,2419	0,2615	51,9	33,9 <u>+</u> 1,9 **
E3		0,5003	4,0108	1,0285	0,2212	0,2791	55,8	-11-
E4		0,5008	4,0232	1,0107	0,2159	0,2849	56,9	540+22
E5	<0,125	0,5012	4,0144	1,0434	0,2386	0,2626	52,4	54,9 <u>+</u> 2,5 **
E6		0,5027	4,0293	1,0265	0,2240	0,2787	55,4	

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de LI (g)	Massa de H ₂ O (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Ren disso	dimento de blução (%)*
E2		0,5001	4,0214	1,0041	0,2428	0,2573	51,4	
E3	0,84-0,25	0,5011	4,0149	1,0266	0,2467	0,2544	50,8	50,2 <u>+</u> 1,6**
E7		0,5006	4,0016	1,0505	0,2586	0,2420	48,3	
E4		0,5002	4,0136	1,0256	0,1994	0,3008	60,1	
E6	<0,125	0,5003	4,0039	1,0645	0,2206	0,2797	55,9	55,7 <u>+</u> 4,0**
E8		0,5003	4,0248	1,0186	0,2443	0,2560	51,2	

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Utilizando o líquido [BMIM]HSO₄+H₂O verifica-se na Tabela 4.4 que o tamanho da madeira não tem grande influência no rendimento de dissolução, havendo um aumento insignificante de 1% (m/m) quando se utiliza a fracção mais pequena. O mesmo acontece quando o liquido [BMIM]MeSO₄+H₂O (Tabela 4.5) é utilizado para o tratamento da madeira, havendo um aumento ligeiramente maior (5,5% m/m). Comparando os rendimentos de dissolução obtidos pelos dois líquidos verifica-se que todos os valores são bastante semelhantes.

Tendo em conta a quantificação de lenhina realizada na madeira original (21,6 %), os rendimentos de dissolução obtidos para estes dois líquidos são sempre superiores a esse valor, fazendo antever que houve também dissolução de celulose e de hemiceluloses, sendo então as selectividades destes dois líquidos invocadas na literatura postas em causa no que respeita à madeira utilizada neste trabalho.

Relativamente às experiências efectuadas anteriormente com o [EMIM]OAc e com os POMs, esta etapa de dissolução foi muito mais facilitada para estes líquidos, devido à sua menor viscosidade e também ao facto de se adicionar metanol e este permanecer em solução durante 2h, o que se traduzia em filtrações bastante rápidas.

Na Figura 4.2 encontram-se duas imagens do aspecto dos resíduos sólidos resultantes do tratamento com estes dois líquidos.





4.1.3 Dissolução da madeira nos líquidos DES (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol)

Para avaliar a dissolução no cloreto de colina+ácido oxálico, os ensaios foram realizados com uma relação de madeira/DES de 1/20. A dissolução foi realizada na estufa a 60°C durante 24h sem agitação magnética. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.6.

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de DES (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rend dissol	imento de ução (%)*
E2		1,2571	25,3214	1,0030	0,2541	20,2	
E3	0.94.0.25	1,2517	25,1815	1,0002	0,2515	20,1	20,6 <u>+</u> 0,9
E7	0,84-0,23	1,2549	25,6267	0,9794	0,2755	21,9	**
E8		1,2522	25,6700	0,9979	0,2543	20,3	
E4		1,2548	25,0486	0,7911	0,4637	36,9	
E5	<0.125	1,2504	25,1412	0,7939	0,4565	36,5	36,4 <u>+</u> 0,4
E6	<0,123	1,2571	25,2031	0,8026	0,4545	36,2	**
E9		1,2509	25,2475	0,8015	0,4494	35,9	

Tabela 4.6 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+ácido oxálico usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média \pm desvio padrão

Os rendimentos de dissolução obtidos na Tabela 4.6 são inferiores aos obtidos pelos líquidos iónicos, podendo isto evidenciar que têm uma maior especificidade para a dissolução da lenhina. Observa-se também que a fracção de tamanho da madeira tem uma forte influência no rendimento de dissolução, havendo um aumento de 15,8 % (m/m) quando se utiliza a fracção mais pequena. Comparando a dissolução obtida para a fracção mais pequena de madeira (36,4%) com o estudo realizado por Jablonský et al. (2015), utilizando o mesmo DES nas mesmas condições para palha de trigo (600mesh=0,023mm) e obtendo uma dissolução de 40,9%, verifica-se que os dois valores são próximos. Estes investigadores concluíram que a selectividade deste DES é duvidosa uma vez que a dissolução deveria ser aproximadamente de 17,3% (percentagem de lenhina na palha de trigo original), estando assim a ser dissolvidos outros compostos como a celulose e hemiceluloses. O mesmo se pode concluir no presente trabalho, pelo menos para a fracção de madeira mais pequena, pois o rendimento de dissolução obtido foi muito superior à percentagem de lenhina na madeira original (21,6%). Já para a fracção de madeira maior a dissolução obtida (20,6%) foi ligeiramente mais baixa que a percentagem de lenhina na madeira original, o que pode indicar uma maior selectividade para esta fracção. Para esclarecer esta questão foram efectuados ensaios adicionais de caracterização que se descreverão mais adiante.

Para avaliar a dissolução no cloreto de colina+imidazole, os ensaios foram realizados com uma relação de madeira/DES de 1/20. A dissolução foi realizada numa estufa a 150°C durante 24 h sem agitação magnética. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.7.

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de DES (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)*	
E1		1,2501	25,1784	0,7218	0,5283	42,3	
E2	0.84.0.25	1,2547	25,2265	0,7241	0,5306	42,3	42,0 <u>+</u> 0,4
E3	0,04-0,23	1,2550	25,3905	0,7305	0,5245	41,8	**
E4		1,2533	25,3494	0,7323	0,5210	41,6	
E9		1,2493	25,2750	0,7001	0,5492	44,0	45.4+2.2
E10	<0,125	1,2537	26,1024	0,6992	0,5545	44,2	45,4 <u>+</u> 2,2 **
E11		1,2518	25,1332	0,6515	0,6003	47,9	

Tabela 4.7 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+imidazole usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Os rendimentos de dissolução obtidos na Tabela 4.7 evidenciam que a fracção de madeira utilizada não exerce grande influência, sendo a diferença apenas de 3,4 % (m/m). Comparando com os resultados obtidos para o cloreto de colina com o ácido oxálico a dissolução é superior, especialmente na fracção de madeira maior. Isto indica mais uma vez que para além da lenhina, a celulose e as hemiceluloses estão também a ser dissolvidas, e em maior quantidade do que no caso do uso de cloreto de colina e ácido oxálico.

Os valores atingidos nesta Dissertação (42,0% e 45,4%) são semelhantes aos valores obtidos por Procentese *et al.* (2015), embora estes investigadores tenham usado espiga de milho (0,6-0,76 cm), com uma relação madeira/DES de 1/16, a 150°C, durante 15h e agitação de 500 rpm (dissolução de 42%).

Para avaliar a dissolução do cloreto de colina+etilenoglicol, os ensaios foram realizados com uma relação de madeira/DES de 1/20 numa estufa a 90°C durante 24 h sem agitação magnética. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.8.

Ensaio	Fração de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa de DES (g)	Massa de resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendin dissolue	nento de ção (%)*
E1		1,2503	27,242	1,2305	0,0198	1,59	25116
E2	0,84-0,25	1,2501	25,4545	1,1976	0,0525	4,20	5,5+1,0
E3		1,2519	25,2274	1,1946	0,0573	4,58	
E4		1,2554	26,9095	1,1250	0,1304	10,39	70+25
E5	<0,125	1,2520	26,6606	1,1855	0,0665	5,31	7,9 <u>+</u> 2,3 **
E6		1,2544	25,349	1,1526	0,1018	8,12	

Tabela 4.8 - Dissolução da madeira com cloreto de colina+etilenoglicol usando a fracção de madeira 0,84-0,25 mm e a fracção <0,125 mm.

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

**Rendimento de dissolução médio = média + desvio padrão

Pela Tabela 4.8 observa-se que os rendimentos de dissolução para estes DES são os mais baixos que se obtiveram de todos os líquidos experimentados neste trabalho. Observa-se também uma pequena diferença entre as duas fracções de madeira de 4,4 % (m/m). Para a madeira de menor tamanho, a dissolução foi de 7,9 %, enquanto no estudo realizado por Zhang *et al.* (2016), utilizando este DES para o tratamento de espiga de milho, nas mesmas condições (temperatura e tempo) obteve-se 26,6% de dissolução.

Este DES aparenta não ter capacidade de dissolver este tipo de madeira, uma vez que as dissoluções são extremamente baixas, muito inferiores à percentagem de lenhina na madeira original (21,6%).

Na Figura 4.3 encontram-se três imagens do aspecto dos resíduos sólidos resultantes do tratamento com estes três líquidos.



Figura 4.3 – Aspecto visual do resúltao sólido resultante do tratamento com: a) cloreto de colina+ácido oxálico; b) cloreto de colina+imidazole e c) cloreto de colina+etilenoglicol.

4.2 PRECIPITAÇÃO DO MATERIAL RICO EM CELULOSE (MRC)

A precipitação do material dissolvido, supostamente rico em celulose, proveniente dos ensaios com [EMIM]OAc, o [EMIM]OAc + POM1 e o [EMIM]OAc + POM2 foram efectuados de acordo com a secção 3.4.3 – Figura 3.2. De referir ainda que, em alguns ensaios, para avaliar a precipitação do material rico em celulose após a dissolução da madeira nos diversos LI's, não se quantificou o rendimento de dissolução. Nestes casos, admitiu-se que este era igual à média dos ensaios realizados nas mesmas condições. Esta estratégia foi adotada de forma a aumentar a rapidez do processo, uma vez que, para a quantificação do rendimento de dissolução, eram necessárias diversas lavagens ao resíduo sólido, consumindo bastante tempo. Os resultados da precipitação do material rico em celulose são apresentados na Tabela 4.9.

Ensaio	LI	Fracção de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa dissolvida (g)	Massa de MRC precipitado (g)	Rendimento de precipitação do MRC (%)**
E1		0,84-0,25	0,4994	0,2413	0,0784	32,5
E16			0,5049	0,2302	0,0470	20,4
E8	EMIMJOAC	<0,125	0,5016	0,2551	0,1045	41,0
E13			0,5000	0,2943	0,1141	38,77
E3		0,84-0,25	0,5080	0,3590	0,1591	44,3*
E4			0,5104	0,3607	0,1784	49,5*
E8	[EMIM]OAc		0,5009	0,4739	0,2853	60,2*
E10	+ POM1	<0,125	0,5013	0,4743	0,2765	58,3*
E12			0,5087	0,4813	0,3246	67,4*
E13			0,5004	0,4735	0,3239	68,4*
E16		0,84-0,25	0,5010	0,4163	0,2085	50,1
E20			0,5037	0,3891	0,1600	41,1
E3			0,5076	0,4285	0,2196	51,3*
E4		<0,125	0,5056	0,4288	0,1737	40,5*
E8	+ POM2		0,5032	0,4248	0,1887	44,4*
E10			0,5017	0,4235	0,2149	50,7*
E12			0,5001	0,4222	0,1909	45,2*

Tabela 4.9 - Resultados da precipitação do material rico em celulose (MRC).

*Ensaios onde não foi determinado o rendimento de dissolução, admitindo-se que o que dissolve é a média dos ensaios em foi feita a quantificação do rendimento de dissolução, nas mesmas condições.

**Rendimento de precipitação do MRC = (Massa precipitada de MRC/Massa dissolvida)×100, base seca.

A utilização da fracção de madeira contendo partículas mais pequenas, em comparação com a fracção 0,84-0,25 mm, permite obter rendimentos de precipitação de MRC maiores, para o [EMIM]OAc e para o [EMIM]OAc+POM1, uma vez que a massa de madeira dissolvida é também maior. O mesmo não ocorreu no caso do [EMIM]OAc + POM2 porque, para as duas fracções, a massa dissolvida foi semelhante e a variabilidade da massa dos precipitados foi elevada. Verifica-se também que os maiores rendimentos de precipitação são

obtidos quando se utiliza o [EMIM]OAc+POM1 para o tratamento para a fracção mais pequena de madeira. Isto deve-se ao facto deste líquido ter um maior poder de dissolução da madeira, o que permitiu, após a adição do anti-solvente, uma maior precipitação de MRC. Verifica-se o oposto quando o [EMIM]OAc é utilizado.

À excepção dos rendimentos de precipitação do MRC obtidos para o [EMIM]OAc (<0,125 mm) e para o [EMIM]OAc+POM1 (0,84-0,25 mm), verifica-se que todos os outros rendimentos apresentam bastante variabilidade. Tendo em conta que esta precipitação deve ser realizada à temperatura ambiente e a uma agitação de 800rpm, estas podem ser as variáveis que poderão estar a afetar estes rendimentos, pois não são variáveis totalmente controláveis.

A ineficiente recuperação de polissacarídeos no MRC pode ser uma consequência do baixo rendimento de dissolução ou da falta de eficácia no processo de precipitação/separação do MRC. A máxima selectividade do processo de dissolução corresponderia à dissolução de cerca 61% de madeira e a máxima eficácia do processo de precipitação/separação do MRC corresponderia a obter uma massa de precipitado idêntica à massa de dissolução (rendimento de precipitação ~100%). Por outro lado, no caso de um LI que dissolva quase a totalidade da madeira, a máxima eficácia do processo de precipitação do MRC corresponderia a obter uma massa de precipitação do MRC corresponderia a obter uma massa de precipitação do MRC corresponderia a obter uma massa de precipitado ~60% (uma vez que a percentagem de polissacarídeos na madeira original era de 60,8%) e que, na sua composição, tivesse apenas polissacarídeos. Como se poderá verificar mais à frente na secção 4.4, a suposição de que o MRC é só constituído por celulose e hemiceluloses não corresponde à verdade, uma vez que tem também lenhina na sua constituição. Na Figura 4.4 apresenta-se o aspecto visual do MRC obtido através do tratamento com estes 3 líquidos, onde a cor escura evidencia a presença de lenhina.



Figura 4.4 – Aspecto visual do material precipitado, supostamente MRC, obtido com o tratamento com: a) [EMIM]OAc; b)[EMIM]OAc + POM1; c) [EMIM]OAc + POM2, para a fracção de madeira 0,84-0,25mm.

4.3 PRECIPITAÇÃO DA LENHINA

4.3.1 [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2

Após a separação do MRC, evaporou-se a acetona contida no filtrado (mistura de LI+lenhina+anti-solvente, Figura 3.2) na tentativa de conseguir precipitar a lenhina. Em grande parte dos ensaios, adicionou-se ainda H_2SO_4 para aumentar a quantidade de precipitado, conforme enunciado na secção 3.4.4. Na Tabela 4.10 encontram-se os resultados obtidos para a precipitação da lenhina e na Figura 4.5 encontram-se 3 imagens que dão a perceber o aspecto da lenhina precipitada após o tratamento com estes líquidos.

Ensaio	LI	Fracção de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa dissolvida (g)	Massa precipitada- lenhina (g)	Rendimento de precipitação- lenhina (%)**
E1			0,4994	0,2413	0,0199	8,3
E3*		0,84-0,25	0,5009	0,2342	0,0300	12,8***
E4*			0,5016	0,2345	0,0335	14,3***
E6*	[EMIM]OAC		0,5053	0,2363	0,0384	16,3***
E9*	-	<0,125	0,5021	0,2741	0,0317	11,6***
E10*			0,5031	0,2750	0,0337	12,3***
E3*		0,84-0,25	0,5080	0,3590	0,1343	37,4***
E4*			0,5104	0,3607	0,1877	52,0***
E11*	[EMIM]OAc		0,5055	0,4784	0,0262	5,5
E12*	+ POM1	<0,125	0,5087	0,4813	0,1262	26,2***
E13*			0,5004	0,4735	0,1434	30,3***
E14*			0,5002	0,4733	0,1303	27,5***
E16		0,84-0,25	0,5010	0,4163	0,0974	23,4***
E18*			0,5006	0,3639	0,1537	42,2***
E11*	[EMIM]OAc	<0,125	0,5024	0,4241	0,0162	3,8
E12*	+ POM2		0,5001	0,4222	0,1397	33,1***
E13*			0,5017	0,4235	0,1064	25,1***
E14*			0,5048	0,4262	0,1490	35,0***

Tabela 4.10 – Resultados da precipitação da lenhina para os líquidos considerados não selectivos ([EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2).

* Ensaios onde não foi determinado o rendimento de dissolução, admitindo-se que o que dissolve é a média dos ensaios em foi feita a quantificação do rendimento de dissolução, nas mesmas condições.

**Rendimento de precipitação-lenhina = (Massa precipitada, supostamente lenhina/Massa dissolvida)×100, base seca

***Ensaios ajustando o pH para 2-3 com H₂SO₄.

Ao analisar a Tabela 4.10 verifica-se que a influência da fracção de madeira utilizada não é significativa na precipitação da lenhina, ao contrário do que acontecia na precipitação do material rico em celulose.

Como seria expectável, há uma maior precipitação de lenhina quando se utilizam os dois tipos de polioxometalatos, do que quando se utiliza o [EMIM]OAc sem nenhum coadjuvante. Tal facto se deve, à capacidade superior de dissolução do [EMIM]OAc com o

POM1 e com o POM2, e à capacidade dos POMs em dissolverem a lenhina. Comparando agora o efeito da utilização dos dois POMs verifica-se que não há uma diferença considerável nos rendimentos de precipitação de lenhina obtidos.

Para os ensaios em que a precipitação ocorreu apenas através da evaporação da acetona, obtêm-se valores muito baixos de material precipitado, o que leva a crer que a maior parte da lenhina supostamente dissolvida com o [EMIM]OAc e com os POMs, não se consegue precipitar. Já para os ensaios em que se ajustou o pH com H₂SO₄, tal como descrito na literatura, ocorreu sempre um grande aumento no rendimento de precipitação. Contudo, essa acidificação em alguns ensaios ([EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2), traduziu-se em massas de precipitado muito elevadas, maioritariamente acima da quantidade de lenhina da madeira original (0,11 g), permitindo inferir que muito provavelmente para além de lenhina, está também a precipitar celulose e hemiceluloses que não foram recuperadas na etapa anterior.

Concluindo, os rendimentos obtidos para a precipitação do MRC e da lenhina (Tabela 4.9 e Tabela 4.10, respectivamente), são bastante subjectivos, pois só uma análise química mais detalhada como se descreverá mais adiante na secção 4.5 é que se poderá avaliar a eficiência da separação dos MRC a partir do material dissolvido, nomeadamente pela determinação da lenhina nesse material. Nos precipitados de lenhina não foi realizada qualquer tipo de quantificação. Apesar disto, através das massas obtidas nos precipitados de "MRC" e "lenhina" (Tabelas 4.9 e 4.10), pode-se concluir que as duas precipitações efectuadas não foram selectivas: tanto houve precipitação de lenhina aquando da precipitação do designado MRC, como houve também precipitação de hidratos de carbono aquando da "precipitação da lenhina".



Figura 4.5 – Aspecto visual da lenhina precipitada usando: a) [EMIM]OAc; b)[EMIM]OAc+POM1 e c) [EMIM]OAc+POM2, para a fracção de madeira 0,84-0,24mm.

4.3.2 [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O e Líquidos DES (cloreto de colina+ácido oxálico, cloreto de colina+imidazole e cloreto de colina+etilenoglicol)

Para a precipitação da lenhina após o tratamento da madeira com estes líquidos, considerados selectivos, começou-se por evaporar o metanol presente no filtrado e de seguida adicionou-se água. Aos líquidos que apresentavam pH inferior a 2 ([BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O) foi ainda adicionada uma solução de NaOH (0,1M) para ajustar o pH para 2-3. Para os restantes adicionou-se H₂SO₄, de forma a reduzir o pH para 2-3. Na Tabela 4.11 encontram-se os resultados obtidos para a precipitação da lenhina e na Figura 4.6 encontram-se 5 imagens que dão a perceber o aspecto da lenhina precipitada após o tratamento com estes líquidos.

Ensaio	LI/DES	Fracção de madeira (mm)	Massa de madeira (g)	Massa dissolvida (g)	Massa de precipitado- lenhina (g)	Rendimento de precipitação- lenhina (%)**	Rendimento de precipitação- lenhina (%)***
E2		0,84-	0,5034	0,2615	0,078	29,8	72,05
E3		0,25	0,5003	0,2791	0,1163	41,7	107,43
E4	[BMIM]HSO ₄		0,5007	0,2849	0,1043	36,6	96,35
E5	$+H_2O$	<0,125	0,5012	0,2626	0,0947	36,1****	87,48
E7			0,5043	0,3284	0,1194	36,4	110,30
E8			0,5013	0,3268	0,1059	32,4	97,83
E2		0.84	0,5001	0,2573	0,1140	44,3	105,31
E3		0,84-	0,5011	0,2544	0,0944	37,1****	87,20
E7	[BMIM]MeSO ₄	0,23	0,5006	0,2420	0,0794	32,8****	73,35
E4	$+H_2O$		0,5002	0,3008	0,1123	37,3	103,74
E6		<0,125	0,5003	0,2797	0,1108	39,6	102,35
E8			0,5003	0,2560	0,0931	36,4	86,00
E3		0.84	1,2517	0,2497	0,0183	7,3	6,76
E7	Clorata da	0,84-	1,2549	0,2755	0,0314	11,4	11,60
E8	colina+ácido	0,23	1,2522	0,2543	0,0208	8,2	7,68
E4	oválico		1,2548	0,4637	0,0873	18,8	32,25
E5	Oxaneo	<0,125	1,2504	0,4565	0,0714	15,6	26,38
E6			1,2571	0,4545	0,0826	18,2	30,52
E1			1,2501	0,5283	0,2064	39,1	76,26
E2	Clarata da	0,84-	1,2547	0,5306	0,2231	42,1	82,43
E3		0,25	1,2550	0,5245	0,2333	44,5*	86,19
E4	imidazolo		1,2533	0,5210	0,2486	47,7*	91,85
E9	IIIIdazoie	<0,125	1,2493	0,5492	0,2582	47,0	95,39
E10			1,2537	0,5545	0,2534	45,7*	93,62
E1	Clarata da	0,84-	1,2503	0,0198	0,010	50,5	3,69
E3		0,25	1,2519	0,0573	0,025	43,6*	9,24
E4	etilenoglicol	<0,125	1,2554	0,1304	0,0459	35,21	16,96
E6	emenogneoi		1,2544	0,1018	0,0281	27,60*	10,38

 $\label{eq:tables} \begin{array}{l} \textbf{Tabela 4.11} - \text{Resultados da precipitação da lenhina para os líquidos selectivos ([BMIM]HSO_4+H_2O, [BMIM]MeSO_4+H_2O, Cloreto de colina+ácido oxálico, Cloreto de colina+imidazole e Cloreto de colina+etilenoglicol). \end{array}$

*Ensaios ajustando o pH para 2-3 com H₂SO₄.

**Rendimento de precipitação da lenhina = (Massa de precipitado-lenhina/Massa dissolvida)×100, base seca.

*** Rendimento de precipitação da lenhina = (Massa de precipitado-lenhina/Massa de lenhina na madeira original)×100,

base seca. Massa de lenhina na madeira original é de ~0,1083 g para os LI's e 0,2707 g para os DES.

**** Ensaios ajustando o pH para 2-3 com NaOH

Através da análise da Tabela 4.11, verifica-se que os líquidos [BMIM]HSO₄+H₂O e o [BMIM]MeSO₄+H₂O, têm um comportamento bastante semelhante no que diz respeito à precipitação da lenhina. Concluiu-se também que, quando se utiliza o NaOH para estes líquidos de pH ácido, não se consegue estabelecer nenhum padrão de diferenciação em relação à sua não utilização. Como se concluiu na secção 4.1.2, estes líquidos dissolvem também alguma celulose e hemiceluloses pois a quantidade máxima de lenhina na madeira corresponde a cerca de 0,11 g (0,50 g madeira×21,6%/100) nos ensaios com [BMIM]HSO₄+H₂O e com [BMIM]MeSO₄+H₂O e cerca de 0,27 g (1,25 g madeira×21,6%/100) nos ensaios com cloreto de colina. A massa dissolvida é sempre superior a estes valores, excepto em dois ensaios utilizando o ácido oxálico para a fracção de madeira maior (E3 e E8) e e nos ensaios em que se usa etilenoglicol. Consequentemente, os precipitados poderão conter hidratos de carbono se a precipitação não for selectiva. Por outro lado, a massa de precipitado obtida em alguns ensaios, supostamente lenhina, utilizando [BMIM]HSO₄+H₂O e o [BMIM]MeSO₄+H₂O é superior à massa existente na madeira original (referida acima). Assim, para estes líquidos, para além de não apresentarem uma dissolução selectiva, a precipitação de lenhina também não foi selectiva. Para os ensaios com cloreto de colina os maiores rendimentos de precipitação são obtidos para o imidazole, conseguindo-se precipitar quantidades semelhantes à quantidade de lenhina na madeira original. Contudo, isto não significa que a composição do precipitado seja apenas lenhina.

Importa ainda referir, que tendo em conta estes resultados, o acerto de pH a 2-3 com a utilização de H_2SO_4 (para se obter maior quantidade de precipitado), não tem uma influência tão significativa nos ensaios com líquidos DES como o acerto de pH nos ensaios com os líquidos iónicos realizados na Tabela 4.10.



Figura 4.6 – Aspecto visual da lenhina precipitada usando: a) [BMIM] $HSO_4 + H_2O$; b) [BMIM] $MeSO_4 + H_2O$; c) cloreto de colina+ácido oxálico; d) cloreto de colina+imidazole e e) cloreto de colina+etilenoglicol, para a fracção de madeira 0,84-0,25mm.

4.4 ANÁLISE QUALITATIVA DO MATERIAL RICO EM CELULOSE, DO RESÍDUO SÓLIDO E DA LENHINA PRECIPITADA (FTIR-ATR)

Conforme enunciado na secção 3.2.5, a análise por espectroscopia de FTIR foi feita com o objectivo de seleccionar as amostras de material rico em celulose e de resíduo sólido para determinar o seu teor de lenhina e averiguar da possível contaminação da lenhina precipitada por celulose e hemiceluloses. Para as medições de FTIR foram escolhidas as amostras de material rico em celulose e de resíduo sólido, obtidas a partir das duas fracções de madeira. Algumas das amostras escolhidas para se fazer a análise por FTIR podem não corresponder aos ensaios expostos nas etapas anteriores, mas correspondem a ensaios realizados nas mesmas condições, pelo que não haverá muitas variações ao nível da quantidade de celulose, hemiceluloses e lenhina no material rico em celulose, no resíduo sólido e na lenhina precipitada. Na Tabela 4.12 encontram-se os resultados de uma primeira análise por FTIR das diversas amostras de material rico em celulose e de resíduo sólido. Para esta análise consideraram-se duas bandas, uma característica da lenhina (~1235 cm⁻¹) e outra da celulose + hemiceluloses (~1025 cm⁻¹) e realizou-se uma semi-quantificação muito simplificada da prevalência da celulose + hemiceluloses relativamente à lenhina nas diversas amostras através do rácio das absorvâncias a 1025 cm⁻¹ e 1235 cm⁻¹. A banda a 1235 cm⁻¹ corresponde à elongação da ligação C-O de grupos éter arílicos na lenhina (Bellamy 1975), enquanto que a banda a 1025 cm⁻¹ é a banda mais intensa no espectro e é essencialmente devida à elongação de ligações C-O na celulose/hemiceluloses (Kacurakova *et al.* 2002)

Tabela 4.12 – Quantificação da prevalência da celulose + hemicelulose relativamente à lenhina presente nas diversas amostras.

Nome da amostra	A (1235 cm ⁻¹)	A (1025 cm ⁻¹)	Rácio*
Madeira original (0,84-0,25 mm)	0,1	0,23	2,30
Madeira original (<0,125 mm)	0,24	0,60	2,50
MRC 3 [EMIM]OAc (0,84-0,25 mm)	0,08	0,32	4,00**
MRC 9 [EMIM]OAc (< 0,125 mm)	0,11	0,36	3,27
MRC 22 [EMIM]OAc+POM1 (0,84-0,25 mm)	0,16	0,76	4,75**
MRC 3 [EMIM]OAc+POM1 (< 0,125 mm)	0,11	0,49	4,45
MRC 17 [EMIM]OAc+POM2 (0,84-0,25 mm)	0,06	0,27	4,50**
MRC 8 [EMIM]OAc+POM2 (< 0,125 mm)	0,16	0,79	4,94
RES.SOL 3 [BMIM]HSO ₄ +H ₂ O (0,84-0,25 mm)	0,03	0,2	6,67**
RES.SOL 6 [BMIM]HSO ₄ +H ₂ O (< 0,125 mm)	0,13	0,53	4,08**
RES.SOL 3 [BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O (0,84-0,25 mm)	0,11	0,39	3,55**
RES.SOL 8 [BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O (<0,125 mm)	0,1	0,58	5,80**
RES.SOL 2 ChCl+Ac.oxálico (0,84-0,25 mm)	0,13	0,42	3,23**
RES.SOL 6 ChCL+Ac.oxálico (< 0,125 mm)	0,18	0,61	3,39
RES.SOL 1 ChCl+Imidazole (0,84-0,25 mm)	0,03	0,12	4,00**
RES.SOL 5 ChCl+Imidazole (< 0,125 mm)	0,08	0,45	5,63
RES.SOL ChCl+Etilenoglicol (0,84-0,25 mm)	0,13	0,32	2,46
RES.SOL ChCl+Etilenoglicol (<0,125 mm)	0,18	0,44	2,44**

*Rácio = A (1025 cm⁻¹)/ A (1235 cm⁻¹)= (celulose+hemiceluloses)/lenhina

**Amostras seleccionadas para determinação do teor de lenhina.

Ao analisar os rácios obtidos na Tabela 4.12, percebe-se que não há uma tendência clara de maior quantidade de celulose + hemiceluloses relativamente à lenhina, dependente da fração de madeira utilizada. Assim para se avaliar o efeito desta variável no grau de deslenhificação, no caso dos líquidos [BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O escolheram-se amostras obtidas a partir de ambas as fracções de madeira. Para os líquidos [EMIM]OAc e [EMIM]OAc+POM1 a escolha das amostras foi feita com base no rácio obtido, escolhendo-se aquelas que apresentavam um valor maior, enquanto que para o [EMIM]OAc+POM2, cloreto de colina+ácido oxálico e cloreto de colina+imidazole, a escolha foi feita tendo em conta a menor absorvância registada na banda caracteristica da lenhina. Finalmente, para o cloreto de colina+etilenoglicol escolheu-se a amostra obtida a

partir da fracção de madeira mais pequena, pois esta apresentou uma absorvância da banda característica da celulose + hemicelulose muito superior à da amostra obtida a partir da fracção de madeira maior.

Nas Figuras 4.7-4.9 são apresentados alguns espectros exemplificativos, onde se comparam com a amostra de madeira original os espectros de um resíduo sólido e de um material rico em celulose (Figura 4.7), os espectros de amostras decorrentes do mesmo ensaio (Figura 4.8), e espectros de várias lenhinas precipitadas (Figura 4.9). Todos os espectros referentes às amostras indicadas na Tabela 4.12 encontram-se no ANEXO II.



Figura 4.7 – Espectros da madeira original, da amostra MRC 22 obtida com [EMIM]OAc+POM1 e da amostra RES.SOL 2 cloreto de colina+ácido oxálico, para a fracção de madeira 0,84-0,25 mm.

Analisando a Figura 4.7, verifica-se claramente que após o tratamento com o [EMIM]OAc+POM1 e com o cloreto de colina + ácido oxálico, há um aumento significativo da intensidade da banda correspondente à celulose + hemiceluloses (1025 cm⁻¹) relativamente à madeira original, principalmente no caso do tratamento com [EMIM]OAc+POM1. Por outro lado, a banda característica da lenhina é mais bem definida na amostra de madeira, aparecendo apenas como um ombro mal definido no espectro da amostra obtida com [EMIM]OAc+POM1. A sua deteção nas amostras tratadas indica claramente que estas ainda contêm quantidade apreciável de lenhina.



Figura 4.8 - Espectros da madeira original, da amostra RES.SOL e da lenhina 3 obtidas com [BMIM] HSO_4+H_2O , para a fracção de madeira 0,84-0,25 mm.

Ao analisar os espectros do resíduo sólido e da lenhina precipitada para o ensaio 3 utilizando o [BMIM]HSO₄+H₂O, verifica-se que o espectro relativo ao resíduo sólido é mais parecido ao da madeira original, apresentando, contudo, a banda característica da lenhina original a 1235 cm⁻¹ muito pouco intensa, de acordo com o pretendido. Relativamente ao espectro da lenhina precipitada, a má definição da banda característica das ligações éter (1235 cm⁻¹), indica que com [BMIM]HSO₄+H₂O houve provavelmente hidrólise destas e que a lenhina recuperada tem uma estrutura diferente da lenhina original na madeira.



Figura 4.9 – Espectros da madeira original, da lenhina 6 obtida com [EMIM]OAc e da lenhina 3 obtida com cloreto de colina+imidazole, para a fracção de madeira 0,84-0,25 mm.

Da análise à Figura 4.9, verifica-se que ambos os espectros exemplificativos das lenhinas recuperadas apresentam uma banda intensa a 1220 cm⁻¹, esta desviada cerca de 15 cm⁻¹ relativamente à banda das ligações éter arilicas na madeira original (1235 cm⁻¹). Além disso, a referida banda é mais intensa no espectro da lenhina 6 obtida com [EMIM]OAc, evidenciando assim que se conseguiu uma recuperação de lenhina mais pura no processo com este líquido iónico. Os espectros indicam ainda aparente contaminação das lenhinas por celulose e hemiceluloses dissolvidas, pois existem algumas semelhanças com o espectro da madeira original

Convém realçar que esta foi uma análise qualitativa simplificada, servindo apenas para verificar a presença de celulose, hemiceluloses e lenhina nas diversas amostras. Na secção 4.5 será feita uma análise quantitativa mais detalhada das amostras de resíduo sólido que não dissolveu e do material rico em celulose, onde será possível quantificar a remoção de lenhina obtida para os diversos tratamentos.

4.5 DETERMINAÇÃO DA LENHINA E DE MONOSSACARÍDEOS NO MATERIAL RICO EM CELULOSE E NO RESÍDUO SÓLIDO.

Para se conseguir determinar a deslenhificação obtida após o tratamento com os diversos líquidos, determinou-se a quantidade de lenhina total (lenhina insolúvel ou Klason + lenhina solúvel) na madeira original e no material precipitado, supostamente rico em celulose (MRC) para os líquidos que são considerados não selectivos (dissolução indiferenciada da madeira). Para os restantes líquidos (considerados selectivos), esta determinação foi realizada na madeira original e no resíduo sólido que não dissolveu (madeira pré-tratada).

De notar que devido à falta de quantidade de amostra pré-tratada em cada ensaio para a quantificação da lenhina no material precipitados e nos resíduos sólidos que não dissolveram, juntou-se os precipitados e os resíduos sólidos obtidos nos diversos ensaios para cada líquido. Como foram feitos nas mesmas condições a quantidade de lenhina nestes é semelhante.

Na tabela 4.13 encontram-se os resultados da determinação da lenhina na madeira original e no material rico em celulose precipitado para o [EMIM]OAc e para o [EMIM]OAc com os POM's. Os resultados completos da determinação da lenhina encontram-se no ANEXO III.

LI	Rendimento de dissolução*	Lenhina total (%)** Madeira ou MRC
Madeira original		21,6
[EMIM]OAc	46,8 <u>+</u> 5,7	20,2
[EMIM]OAc+POM1	70,7 <u>+</u> 3,7	17,5
[EMIM]OAc+POM2	72,7 <u>+</u> 6,4	21,8

Tabela 4.13 – Determinação da lenhina na madeira original e no material rico em celulose precipitado para os Ll's não selectivos, usando a fracção 0,84-0,25 mm.

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

**Lenhina total (%) = Lenhina klason (%) + Lenhina solúvel (%)

Pelos resultados obtidos verifica-se que os precipitados de MRC após o pré-tratamento com estes líquidos contêm ainda bastante lenhina na sua constituição. Com a utilização do [EMIM]OAc e do [EMIM]OAc+POM1 houve uma ligeira diminuição do teor de lenhina, 1% e 4% respectivamente. O valor obtido no precipitado após a utilização do [EMIM]OAc+POM2 é semelhante ao da madeira original, não se conseguindo separação dos componentes.

O resultado com [EMIM]OAc+POM1 está de acordo com a literatura, pois este POM tem a capacidade de oxidar a lenhina e conseguir uma maior dissolução desta. No entanto, ficou muito aquém dos resultados obtidos por Sun *et al.* (2011), onde este conseguiu nas mesmas condições deste trabalho, à excepção do tipo de madeira e do tamanho (*Southern Yellow Pine,* <0,125 mm) diminuir de 31,8 % de lenhina na madeira original para 5,4% de lenhina no material rico em celulose precipitado.

Resumindo, pode-se concluir que o [EMIM]OAc, e o [EMIM]OAc com os POMs não são os líquidos mais indicados para o tratamento da *Acacia dealbata*, traduzindo-se a ineficácia destes líquidos em rendimentos de dissolução muito elevados, dissolvendo-se quer polissacarídeos quer lenhina, e no facto da precipitação de MRC não ter ocorrido de forma selectiva, precipitando-se também lenhina.

De forma a ter uma ideia da perda de material resultante do tratamento da madeira nestes líquidos, apresenta-se na Tabela 4.14 o balanço mássico aos sólidos, para alguns ensaios.

Ensaio	LI/Fração de madeira	Massa de madeira original (g)	Massa dissolvida (g)	Massa de MRC (g)	Massa de lenhina precipitado (g)	Perda de madeira dissolvida (g)*	Perda total de madeira (g)**
E1	[EMIM]OAc (0.84-0.25mm)	0,4994	0,2413	0,0784	0,0199	0,1430	0,4011
E12	[EMIM]OAc+POM1 (<0,125mm)	0,5087	0,4813	0,3246	0,1262	0,0305	0,0579
E12	[EMIM]OAc+POM2 (<0,125mm)	0,5001	0,4222	0,1909	0,1397	0,0916	0,1695

Tabela 4.14 - Perda de madeira, utilizando líquidos não selectivos.

* Perda de madeira dissolvida = Massa dissolvida - Massa de MRC - Massa de lenhina precipitada

**Perda de madeira total=Massa de madeira original – Massa de MRC – Massa de lenhina precipitada

No ensaio E1, utilizando [EMIM]OAc, verifica-se que há uma perda de madeira de cerca 80%. Isto acontece pois este líquido apenas dissolve cerca de metade da madeira original, como referido na secção 4.1.1, e a massas precipitadas de "MRC" e de "lenhina" são muito baixas. Já os ensaios utilizando os POMs resultam numa perda de madeira muito inferior, uma vez que se consegue dissolver uma maior quantidade de madeira e também obter uma maior eficiência de precipitação, principalmente no caso do POM1. Num cenário ideal a soma da massa de MRC precipitada com a massa de lenhina deveria ser igual à massa dissolvida. Mais uma vez se reforça a ideia destes líquidos não apresentarem uma capacidade completa de dissolução nem uma precipitação de "MRC" e de "lenhina" eficaz.

Para conhecer o efeito da fracção de madeira sobre a eficiência na precipitação da lenhina após o tratamento com o [BMIM]MeSO₄, efectuou-se a determinação dos polissacáridos nos resíduos sólidos de madeira pré-tratada. Apesar desta determinação não ter sido efetuada na madeira original, esta análise permitirá tirar uma ilação acerca do tamanho das partículas que possibilita dissolver uma maior quantidade de polissacarídeos. A determinação dos polissacarídeos totais foi determinada a partir dos seus monómeros (glucose e xilose) por HPLC utilizando depois o factor de correcção correspondente à conversão de monossacarídeos a polissacarídeos. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.15, onde também se apresenta a determinação da lenhina na madeira original e no resíduo sólido que não dissolveu para os diferentes LI's/DES's. Mais uma vez os resultados completos desta determinação encontram-se no ANEXO III. Para além disto, é ainda apresentado o grau de

deslinhificação obtido, de acordo com a equação 3.4 (secção 3.4.6), para os diferentes LI's/DES's. Os resultados completos do grau de deslenhificação são apresentados no ANEXO IV.

LI/DES	Fracção de madeira (mm)	Rendimento de dissolução (%)*	Lenhina total (%)**	Polissacarídeos totais (%)	Grau de deslenhificação (%)***
Madeira original			21,6		0
[BMIM]HSO ₄ +H ₂ O	0,84-0,25	53,9 <u>+</u> 1,9	6,7		85,8
[BMIM]HSO ₄ +H ₂ O	<0,125	54,9 <u>+</u> 2,3	15,5		67,4
[BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O	0,84-0,25	50,2 <u>+</u> 1,6	4,5	81,5	89,5
[BMIM]MeSO ₄ +H ₂ O	<0,125	55,7 <u>+</u> 4,5	8,3	72,9	83,1
Chcl+Ácido oxálico	0,84-0,25	20,6 <u>+</u> 0,9	20,1		26,1
Chcl+imidazole	0,84-0,25	42,0 <u>+</u> 0,4	8,8		76,4
Chcl+etilenoglicol	<0,125	7,9 <u>+</u> 2,5	20,4		13,2

Tabela 4.15 – Determinação da lenhina na madeira original e no resíduo sólido (madeira pré-tratada) e determinação do grau de deslenhificação para os Ll's/DES's selectivos.

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

**Lenhina total (%) = Lenhina klason (%) + Lenhina solúvel (%)

*** Grau de deslinhificação (%) = $\frac{\frac{Lenhina_{m_i}(\%)}{100} - m_{res} \times \frac{Lenhina_{m_{res}}(\%)}{100}}{m_i \times \frac{Lenhina_{m_i}(\%)}{100}}$

Analisando a Tabela 4.15 referente ao tratamento da madeira com os LI's/DES's selectivos, verifica-se uma remoção de lenhina significativa, à excepção do cloreto de colina com o ácido oxálico, do cloreto de colina+etilenoglicol e do [BMIM]HSO₄+H₂O (fracção de madeira mais pequena). De forma geral, o líquido $[BMIM]MeSO_4+H_2O$ foi o líquido que conseguiu uma maior remoção de lenhina para ambas as fracções de madeira utilizadas, sendo esta remoção mais elevada para a fracção de madeira maior. Este resultado é confirmado pelos balanços mássicos aos componentes principais da madeira. Analisando o rendimento de dissolução verifica-se que se consegue recuperar maior quantidade de madeira (49,8%=100-50,2% vs 44,3%=1-55,7%) quando se utiliza a fracção de madeira maior. Tendo em conta este rendimento de sólidos (madeira pré-tratada) e as percentagens de lenhina obtidas para as duas fracções, constata-se que a massa de lenhina no resíduo sólido da fracção de madeira 0,84-0,25 mm é menor (0,022 g=0,498×0,045 vs 0,037 g=0,443×0,083). Seguindo o mesmo raciocínio, as massas de polissacarídeos nos resíduos sólidos para as fracções 0,84-0,25 mm e <0,125 mm são 0,406 g (0,498 \times 0,815) e 0,323 g (0,443 \times 0,729), respectivamente. Assim, o facto da fracção de madeira maior dar origem a um resíduo sólido com menor quantidade de lenhina e maior quantidade de polissacarídeos, traduz-se, naturalmente, numa maior deslenhificação, e, consequentemente, numa maior selectividade.

Avaliando agora os líquidos eutécticos, verifica-se que o cloreto de colina com o imidazole foi o líquido que proporcionou uma maior remoção de lenhina (76,4%), enquanto

que no caso do cloreto de colina com o ácido oxálico e com o etilenoglicol a remoção de lenhina é insignificante.

Ao comparar do teor de deslenhificação utilizando o [BMIM]HSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm), com o estudo de Brandt *et al.* (2011) realizado nas mesmas condições à excepção do tipo de madeira (*Miscanthus Giganteus*) e do tamanho da madeira (0,85-0,18 mm), concluiu-se que neste trabalho foi obtida uma menor remoção de lenhina (85,8%) relativamente ao estudo destes investigadores (96,8%=(0,265-0,019×0,44)/0,265 cálculo de acordo com os dados da Tabela 2.7, secção 2.3.4). Contudo, o facto de nesta Dissertação se ter utilizado uma hardwood faz com que este valor seja lógico, uma vez que é mais difícil a remoção de lenhina do que numa gramínea.

Brandt *et al.* 2011 testaram ainda o tratamento da *Miscanthus Giganteus* com [BMIM]MeSO₄+H₂O nas mesmas condições deste trabalho, à exepção do tempo (2 h) conseguindo uma remoção de lenhina de apenas 65% ($26,5 \rightarrow 19,3\%$, YS=90%). No presente trabalho, utilizando este líquido na *Acacia dealbata* (0,84-0,25 mm) conseguiu-se uma deslenhificação de 89,5%, mas usando 22 h.

Em 2015, Procentese e os seus colaboradores levaram a cabo o estudo do tratamento de Espiga de Milho (0,6-0,76cm) com a mistura de cloreto de colina com imidazole (relação madeira/líquido de 1/16), durante 15 h a 150°C obtendo uma deslenhificação de 84,9% (16,9% \rightarrow 4,4%, YS=58%, de acordo com a Tabela 2.10 da secção 2.5.1). Já neste trabalho, utilizando o mesmo líquido mas em condições diferentes (tipo e tamanho de madeira, relação madeira/líquido e tempo) obteve-se uma remoção de lenhina de 76,4%.

Na Figura 4.10 é apresentada uma representação gráfica das percentagens de lenhina na madeira original e a percentagem de lenhina obtida nos MRC's precipitados e nos resíduos sólidos de madeira pré-tratada. Verifica-se claramente, que os líquidos que apresentam uma capacidade de dissolução não selectiva, onde é necessário precipitar o material dissolvido, são os que levam a uma redução de lenhina insignificante nesse material (MRC). Já os líquidos que apresentam um comportamento mais selectivo, com o objectivo de dissolver maioritariamente a lenhina, permitem reduções de lenhina no sólido pré-tratado, em relação à madeira original. Destes destacam-se o [BMIM]HSO₄+H₂O, o [BMIM]MeSO₄+H₂O e o cloreto de colina com o imidazole.



Figura 4.10 – Percentagem de lenhina na madeira original e nos resíduos sólidos obtidos (MRC's ou madeira prétratada) em função dos líquidos utilizados.

Concluindo, o resultado mais promissor nesta Dissertação foi obtido quando se efetou o tratamento da *Acacia dealbata* com [BMIM]MeSO₄+H₂O para a fracção de madeira maior (0,84-0,25 mm), ficando no resíduo sólido apenas 4,5% de lenhina (89,5% de deslenhificação, *i.e.*, por cada grama de lenhina na madeira original retira-se cerca de 0,9 g de lenhina). Contudo, houve uma dissolução de 50,2% da madeira original. Será necessário no futuro optimizar as condições de dissolução para que se possa atingir uma maior selectividade de dissolução, de forma a aproveitar a madeira tratada para a sua valorização, nomeadamente para a produção de biocombustíveis, de nanoceluloses ou de polielectrólitos (temas abordados noutros trabalhos de Dissertação).

Apesar destes resultados promissores, o facto destes líquidos iónicos apresentarem um preço elevado, a possibilidade deste pré-tratamento ser realizado a nível industrial é ainda pouco viável.

5 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação teve como objectivo principal o estudo do pré-tratamento da espécie arbórea invasora *Acacia dealbata* para a sua posterior valorização, com recurso a líquidos iónicos e líquidos de baixo ponto eutéctico.

A primeira etapa deste trabalho foi a realização de testes de dissolução para os oito líquidos utilizados. As condições operatórias para concretizar a dissolução foram variando consoante o líquido usado. Foram também utilizadas duas fracções de madeira (0,84-0,25 mm, <0,125 mm) para estudar o efeito desta variável neste processo.

Relativamente aos líquidos iónicos ([EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2]) que não apresentavam um comportamento selectivo e dissolviam quer os polissacarídeos quer a lenhina, chegou-se à conclusão que o efeito dos POMs na dissolução é muito significativo, principalmente utilizando o POM1. Efetuando o tratamento com este POM, utilizando a fracção de madeira mais pequena conseguiu-se uma dissolução quase completa da madeira (94,6%). Para além disto concluiu-se que o [EMIM]OAc sem nenhum coadjuvante (POM1 ou POM2) não tem a capacidade de dissolver de forma eficaz a madeira, não passando a dissolução para este líquido de 54,6% (fracção <0,125 mm). Observou-se também que o tamanho de madeira utilizado exerce um forte impacto sobre a capacidade de dissolução destes líquidos, sendo que a fracção <0,125 mm (maior área superficial) foi a que se traduziu em maiores rendimentos de dissolução, uma vez que os líquidos têm uma maior facilidade de acesso ao interior da madeira.

Para os LI's com um comportamento mais selectivo ([BMIM]HSO₄+H₂O e [BMIM]MeSO₄+H₂O), que dissolvem preferencialmente a lenhina, as capacidades de dissolução foram semelhantes, não passando estas dos 60% da madeira original. Em comparação com os líquidos anteriores, à exceção do tratamento com o [EMIM]OAc a dissolução foi muito mais baixa. Para além disto, verificou-se que o tamanho das partículas não tem uma influência significativa na dissolução da madeira. Tendo em conta que a percentagem de lenhina na madeira original era de 21,6%, concluiu-se que estes líquidos não são completamente selectivos dissolvendo também celulose e hemiceluloses.

Quanto aos líquidos DES (Cloreto de colina+ácido oxálico, Cloreto de colina+imidazole e Cloreto de colina+etilenoglicol) observaram-se rendimentos de dissolução inferiores aos observados nos LI's, podendo isto querer dizer que serão mais selectivos. Contudo, no caso cloreto de colina com o ácido oxálico e do cloreto de colina com o imidazole a quantidade dissolvida foi muito superior à quantidade de lenhina na madeira original, estando também estes líquidos a dissolver outros componentes da madeira. Uma vez que os LI's não selectivos dissolviam quer os polissacarídeos quer a lenhina, foi necessário precipitar o material rico em celulose (MRC) e a lenhina em etapas diferentes. Ao analisar os resultados da precipitação dos MRC's percebeu-se que esta não foi eficaz. Esta ineficácia pode estar relacionada com o facto de o anti-solvente utilizado (solução de água/acetona (1:1)) não ser o mais indicado para a precipitação eficaz dos polissacarídeos e com o facto de as condições em que a precipitação tem de ocorrer (T_{amb} e 800 rpm) não serem completamente controláveis.

Na etapa de precipitação de lenhina concluiu-se que em alguns ensaios se estava a precipitar uma quantidade superior à quantidade de lenhina na madeira original. Para os os líquidos não selectivos isto significa que, nesta fase, ocorreu também a precipitação de celulose e/ou hemiceluloses não precipitados na etapa anterior. No caso dos líquidos selectivos, obtiveram-se baixos rendimentos de precipitação relativamente ao material que foi dissolvido. No futuro a etapa de precipitação deverá ser melhor estudada de forma a obter uma melhor separação dos vários componentes da madeira, para a sua posterior valorização.

Por fim, e de forma a concretizar o objectivo principal deste trabalho, realizou-se a determinação da lenhina nos vários precipitados de MRC (líquidos não selectivos) e no material sólido de madeira pré-tratada (líquidos selectivos). Após esta determinação concluiu-se que o tratamento da madeira com os líquidos [EMIM]OAc, [EMIM]OAc+POM1 e [EMIM]OAc+POM2 não se traduziu numa redução significativa de lenhina no material precipitado. Utilizando o [EMIM]OAc e o [EMIM]OAc+POM2 não houve praticamente nenhuma remoção de lenhina enquanto que utilizando o [EMIM]OAc+POM1 houve uma redução mínima.

No caso do tratamento com os líquidos com um comportamento mais selectivo, obtiveram-se resultados promissores, especialmente no caso do [BMIM]MeSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm e <0,125 mm), do [BMIM]HSO₄+H₂O (0,84-0,25 mm) e no caso do cloreto de colina com o imidazole (0,84-0,25 mm), chegando-se a percentagens de deslenhificação de 89,5%, 83,1%, 85,8%% e 76,4%, respectivamente. Nesta etapa foi também realizada a determinação dos polissacarídeos totais presentes nos resíduos sólidos resultantes do tratamento das duas fracções de madeira com o [BMIM]MeSO₄ + H₂O, onde se concluiu que utilizando a maior fracção de madeira há uma menor dissolução de polissacarídeos, aumentando assim a selectividade deste líquido para esta fracção, o que se traduz numa maior dissolução/remoção de lenhina.

Resumindo, os líquidos iónicos que não apresentam um comportamento selectivo não são um tratamento eficaz para este tipo de madeira. Já os mais selectivos, especialmente os enunciados no parágrafo anterior, são bastante promissores para a valorização da *Acacia dealbata*. Porém, no futuro, será necessário optimizar as condições de operação para a dissolução, bem como estudar outros anti-solventes mais selectivos de forma a conseguir uma maior separação e recuperação dos polissacarídeos e da lenhina.

Sugestão para trabalho futuro:

- Testar outras condições de operação (temperatura, tempo e agitação) de forma optimizar a dissolução e a remoção de lenhina utilizando estes líquidos;

- Estudar o tratamento destes líquidos, principalmente do [BMIM]HSO₄, [BMIM]MeSO₄, e do cloreto de colina com o imidazole para o tratamento de outros tipos de biomassa lenhocelulósica;

- Estudar novos LI's e DES's para a dissolução selectiva de biomassa lenhocelulósica;

- Utilizar outros anti-solventes para a precipitação de lenhina;

- Efetuar testes de recuperação dos LI's e dos DES's;

- Analisar a influência do pré-tratamento com LI's e DES's na hidrólise enzimática e na fermentação, se o objectivo for a produção de açúcares fermentáveis, ou na produção de nanoceluloses e polielectrólitos;

- Realização do pré-tratamento a uma escala superior de forma a avaliar a viabilidade do processo;

- Analisar a influência que estes líquidos exercem na estrutura da celulose (cristalinidade, grau de polimerização) e da lenhina;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbot, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L. e Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 9142-9147.

Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. e Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 70-71.

Afonso, F. M. R. (2013). *Dissolução de Madeira de Eucalipto em Líquidos Iónicos*. Dissertação de Mestrado Integrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotecnology Advances*, *29*, 675-685.

Alvira, P., Pejó, E. T., Ballesteros, M. e Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for na eficiente bioethanols production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, *101*, 4851-4861.

Anwar, Z., Gulfraz, M. e Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *7*, 163-173.

Badgujar, L. C., Bhanage, B. M. (2015). Factores governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges. *Bioresource Technology*, *178*, 2-18.

Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, *52*, 858-875.

Barthel, S. e Heinze, T. (2006). Acylation and carbanilation of celulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, *8*, 301-306.

Bellamy, L. J. (1975). *The infrared spectra of complex molecules*, third edition, Chapman and Hall Ltd., London.

Bhatia, S. K., Kim, S. H., Yoon, J. J. e Yang, Y. H. (2017). Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. *Energy Conversion and Management*, *148*, 1142-1156.

Bhowmick, G., Sarmah, A. K. e Sen, R. (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology*, 247, 1144-1154.

Blasi, C. D., Branca, C. e Galgano, A. (2010). Biomass Screening for the Production of Furfural via Thermal Decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 49*, 2658-2671.

Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P. e Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, *15*, 550-583.

Brandt, A., Ray, M. J., To, T. Q., Leak, D. J., Murphy, R. J. e Welton T. (2011). Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures. *Green Chemistry*, *13*, 2489-2499.

Bujanovic, B., Reiner, R. S., Ralph, S. A. e Atalla, R. H. (2011). Polyoxometalate Delignification of Birch Kraft Pulp and Effect on Residual Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, *31*, 121-141.

Carvalho, R. F. S. (2011). Nanopartículas como potenciais agentes de contraste para Imagem de Ressonância Magnética: caracterização físico-química de polioxometalatos (POMs) contendo iões lantanídeos (III) e suas nanopartículas revestidas de sílica. Tese de Mestrado, Departamento de Ciências da Vida, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Carvalho, M.G.V.S. (1999). *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H., e Han, S. (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology*, *160*, 196-206.

Costa, R. B. (2012). *Influência da Estrutura dos Iões de Líquidos Iónicos na Dupla Camada Eléctrica das Interfaces Elétrodo/Líquido Iónico*. Tese de doutoramento, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Porto.

Cunha, S. C. e Fernandes, J. (2018). Extraction techniques with eutectic solventes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 225-239.

Dadi, A. P., Varanasi, S. e Schall, C. A. (2006). Enhancement of Cellulose Saccharification Kinetics Using na Ionic Liquid Pretreatment Step. *Biotechnology and Bioengineering*, *95*, 904-910.
Dahadha, S., Amin, Z., Lakeh, A. A. B. e Elbeshbishy, E. (2017). Evaluatino of Different Pretreatment Processes of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biomethane Production. *Energy & Fuels*, *31*, 10335-10347.

D'Angelo, G. (2015). Cesium based polyoxometalates as co-catalysts for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Lisboa, Lisboa.

Demirbaş, A. (2005). Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Products in the Aqueous Medium. *Energy Sources*, 27:13, 1235-1243.

Deng, W., Zhang, H., Xue, L., Zhang, Q. e Wang, Y. (2015). Selective activation of the C-O bonds in lignocellulosic biomass for the efficient production of chemicals. *Chinese Journal of Catalysis*, *36*, 1440-1460.

Dios, S. L. G. D. (2013). *Phase Equilibria for Extraction Processes with Designer Solvents*. Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Santiago de Compostela.

DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia. (2018). Combustíveis fósseis. Estatísticas rápidas. (disponível em, <u>http://www.dgeg.gov.pt.pdf</u>)

DGEG – Direção-Geral de Energia e Energia (2016). Energia em Portugal. (disponível em, <u>http://www.dgeg.gov.pt.pdf</u>)

Dong, Y., Holm, J. e Lassi, U. (2015). Dissolution and Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass using Tailored Ionic Liquids. *Ionic Liquids - Current State of the Art, Chapter 14*.

Duarte, G. V., Moura, A. I., Moreira, R., Nunes, J., Figueiredo, M. M. e 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*, 1-6.

Duarte, T. A. G. (2012). *Polioxometalatos: Estudos Catalíticos em fase Homogénea e Heterogénea*. Tese de Mestrado, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro.

Duque, A., Manzanares, P. e Ballesteros, M. (2017) . Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications. *Renewable Energy*, 1-15.

Dutta, S. e Nath, K. (2018). Prospecto f ionic liquids and deep eutectic solventes as new generation draw solution in forward osmosis process. *Journal of Water Process Engineering*, *21*, 163-176.

ENEMC –Entidade Nacional para o Mercado de Combusstíveis, <u>http://www.enmc.pt</u>, consultado em 12/07/2018.

Erdmenger, T., Haensch, C., Hoogenboom, R. e Schubert, U. S. (2007). Homogeneous Tritylation of Cellulose in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride. *Macromolecular Bioscience*, *7*, 440-445.

Evtuguin, B. D. V. e Neto, C. P (1997). New Polyoxometalate Promoted Method of Oxygen Delignification. *Holzforschung*, *51*, 338-342.

Evtuguin, B. D. V., Neto, C. P. e Rocha, J. (2000). Lignin Degradation in Oxygen Delignification Catalysed by $[PMo_7V_5O_{40}]^{8-}$ Polyanion. *Holzforschung*, *54*, 381-389.

Fauzi, A. H. M. e Amin, N. A. S. (2012). Na overview of ionic liquids as solventes in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*, 5770-5786.

Fengel, D. & Wegener, G. (1984). *Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, Berlim.

Fernandes, A. R. (2016). Valorização de uma espécie arbórea infestante por extracção de lenhina com solventes de baixo impacte ambiental. Dissertação de Mestrado Integrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Ferreira, S., Gil, N., Queiroz, J. A., Duarte, A. P. e Domingues, F. C. (2011). Na evaluation of the potencial of *Acacia dealbata* as raw material for bioethanol production. *Bioresource Technology*, *102*, 4766-4773.

Fort, D. A., Remsing, R. C., Swatloski, R. P., Moyna, P., Moyna, G. e Rogers, R. D. (2007). Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry*, *9*, 63-69.

Francisco, M., Bruinhorst, A. e Kroon, M. C. (2013). Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. *Angewandte Chemie International Edition*, *52*, 3074-3085.

Gaspar, M. R., Gamelas, A. F., Evtuguin, D. V. e Neto, C. P. (2007). Alternatives for lignocellulosic pulp delignification using polyoxometalates and oxygen: a review. *Green Chemistry*, *9*, 717-730.

Gao, J., Chen, L., Yuan, K., Huang, H e Yan, Z. (2013). Ionic liquid pretreatment to enhance the anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *150*, 352-358.

Geem, K.V. (2016). *Thermochemical process engineering, Volume 49*. Cambridde, Massachusetts: Academic Press.

Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A. R. C., Lopes, A. M. C., Lukasik, R. M. e Anastas, P. T. (2017). Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chemistry*, *19*, 4200-4233.

Gomes, N. M. C. (2017). Advanced Supported and Non Supported Polyoxometalate Materials for Oxidative Catalytic Reactions. Tese de Mestrado, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade de Lisboa, Lisboa.

Guimarães, D. C. (2013). Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis: Potencial para o Sistema Energético Português. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Hallac, B. B. e Ragauskas, A. J. (2011). Amalyzing celulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic etanol. *Biofuels Bioproducts & Biorefening*, *5*, 215-225.

Hamelinck, C. N., Hooijdong, G. V. e Faaij, A. P.C. (2005). Ethanol form lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass & Bioenergy*, 28, 384-410.

Handy, S. T. (2011). *Applications of ionic liquids in science and technology*. Rijeka, Croácia: InTech.

Harmsen, P. F. H., Huijgen, W. J. J., López, L. M. B. & Bakker, R. R. C. (2010). *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*. Wageningen UR, Food & Biobased Research.

Hayyan, A., Mjalli, F. S., AINashef, I. M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. M. e Hashim, M. A. (2012). Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties. *Thermochimica Acta*, *541*, 70-75.

Heinze, T., Schwikal, K. e Barthel, S. (2005). Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization. *Macromolecular Bioscience*, *5*, 520-525.

Hendriks, A. T. W. M. Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, *100*, 10-18.

Hjorth, M., Gränitz, K., Adamsen, A. P. S. e Møller, H. B. (2011). Extrusion as a pretreatment to increase biogas production. *Bioresource Technology*, *102*, 4989-4994.

Holm, J. & Lassi, U. (2011). "Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass" in Kokorin, Alexander (ed.) *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. InTech, Chapter 24.

Hou, Q., Ju, M., Li, W., Liu, L., Chen, Y e Yang, Q. (2017). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Solvent Systems. *Molecules*, *22*, 490.

Hou, Y., Gu, Y., Zhang, S., Yang, F., Ding, H. e Shan, Y. (2008). Novel binary eutectic mixtures based on imidazole. *Journal of Molecular Liquids*, *143*, 154-159.

Jablonský, M., Škulcová, A., Kamenská, L., Vrška, M. e Šíma, J. (2015). Deep Eutectic Solvents: Fractionation of Wheat Straw. *BioResources*, *10*(*4*), 8039-8047.

Jawaid, M., Thair, P. M., & Saba, N. (2017). *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials: Processing, Properties and Applications.* Woodhead Publishing, Cambridge, United Kingdom.

Jørgensen, H., Kristensen, J. B., e Felby, C. (2007). Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 1*, 119-134.

Julião, D. C. S. N. (2013). *Novos Catalisadores Heterogéneos Contendo Polioxomoetalatos: Preparação e Aplicação Catalítica*. Tese de Mestrado, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Porto.

Kacurakova, M., Smith, A. C., Gidley, M. J., Wilson, R. H. (2002). Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy. *Carboydrate Research*, *337*, 1145-1153.

Kandhola, G., Djioleu, A., Carrier, D. J e Kim, J. W. (2017). Pretreatments for Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Pinewood: a Review. *Bioenergy Research*, *10*, 1138-1154.

Karatzos, S. K. (2011). "Ionic liquid pretreatment and fractionation of sugarcane bagasse for the production of bioethanol". Doctor of Philosophy. Faculty of Science and Technology Queensland University of Technology.

Kilpeläinen, I., Xie, H., King, A., Granstrom, M., Heikkinen, S. e Argyropoulos, D. S. (2007). Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *55*, 9142-9148.

Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. e Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 1: Fundamentals and Analytical Methods*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.

Kosan, b., Michels, C. e Meister, F. (2008). Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose*, *15*, 58-66.

Kroon, M. C., Casa, M. F., Van den Bruinhorst, A. (2013). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass and Recovery of Substituents Using Natural Deep Eutectic Solvents/Compond Mixtures With Low Transition Temperatures. *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty* (PCT), WO 2013/153203 A1.

Kumar, A. K., Parikh, B. S. e Pravakar, M. (2015). Natural deep eutectic solvente mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9265-9275.

Kumari, D. e Singh, R. (2018). Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *90*, 877-891.

Lavanya, D., Kulkami, P. K., Dixit, M., Raavi, P. K. e Krishna, L. N. V. (2011). Sources of cellulose and their applications – A review. *International Journal of Drug Formulation and Research, volume 2 issue 6*, 2229-5054.

Lee, S. H., Doherty, T. V., Linhardt, R. J. e Dordick, J. S. (2009). Ionic Liquid-Mediated Selective Extraction of Lignin From Wood Leading to Enhanced Enzymatic Cellulose Hydrolysis, *Biotechnology and Bioengineering*, *102*, 1368-1376.

Leite, J. G. (2008). *Aplicação das técnicas de espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à preservação do património*. Tese de mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade do Porto, Porto.

Li, C., Knierim, B., Manisseri, C., Arora, R., Scheller, H. V., Auer, M., Vogel, K. P., Simmons, B. A. e Singh, S. (2010). Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, *101*, 4900-4906.

Liu, C. F. e Sun, R. C (2010). Cellulose. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, 131-167.

Liu, C. Z., Wang, F., Stiles, A. R. e Guo, C. (2012). Ionic liquids for biofuel production: Opportunities and challenges. *Applied Energy*, *92*, 406-414.

Lochab, B., Shukla, S. e Varma, I. K. (2014). Naturally occuring phenolic sources: monomers and polymers. *Royal Society of Chemistry Advances, 4*, 21712-21752.

Loow, Y. L., New, E. K., Yang, G. H., Ang, L. Y., Foo, L. Y. W. e Wu, T. Y. (2017). Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion. *Cellulose*, *24*, 3591-3618.

Lopes, A. M. C., João, K. G., Lukasik, E. B., Roseiro, L. B e Lukasik, R. B. (2013). Pretreatment and Fractionation of Wheat Straw Using Various Ionic Liquids. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, *61*, 7874-7882.

Lopes, A. M. C. e Lukasik R. B. (2015). Acidic Ionic Liquids as Sustainable Approach of Cellulose and Lignocellulosic Biomass Conversion without Additional Catalysts. *CHEMSUSCHEM, Volume 8, Issue 6*, 947-965.

Lu, B., Xu, A. e Wang, J. (2013). Cation does matter: How cationic structure affetcs the dissolution of celulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, *16*, 1326-1335.

Ma, R., Xu, Y. e Zhang, X. (2014). Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production. *ChemSusChem*, *7*, 1-29.

Mäki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjöholm, R. e Mikkola, J. P. (2010). Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids – A review. *Industrial Crops and Products*, *32*, 175-201.

Marchante, H., Marchante, E. e Freitas, H. 2005. Plantas Invasoras em Portugal – fichas para identificação e controlo. Ed. Dos autores. Coimbra.

María, P. D. (2013). Recent trends in (lingo)cellulose dissolution using neoteric solvents: switchable, distillable and bio-based ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 11-18.

Marques, T. S. N. (2015). *Dissolução selectiva da biomassa lenhocelulósica com misturas de baixa temperatura de transição vítrea ou eutéctica*. Dissertação de Mestrado Integrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.

Menon, V. e Rao, M. (2012). Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, *38*, 522-550.

Mikkola, J. P., Kirilin, A., Tuuf, J. C., Pranovich, A., Holmbom, B., Kustov, L. M., Murzin, D. Y. e Salmi, T. (2007). Ultrasound enhancement of celulose processing in ionic liquids: from dissolution towards functionalization. *Green Chemistry*, *9*, 1229-1237.

Mohammad, A. & Inamuddin. (2012). *Green solventes: Properties and applications of ionic liquids*. Dordrecht, Nederland: Springer.

Muhammad, N., Man, Z. e Khalil, M. A. B. (2012). Ionic liquid – a future solvent for the enhanced uses of wood biomass. *European Journal of Wood and Wood Products*, 70, 125-133.

Osch, D. J. G. P., Kollau, L. B. M., Bruinhorst, A., Asikainen, S., Rocha, M. A. A. e Kroon, M. C. (2017). Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*, 2636-2665.

Oumer, A. N., Hasan, M. M., Baheta, A. T., Mamat, R. e Abdullah, A. A. (2018). Bio-based liquid fuels as a source of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 82-98.

Ozdokur, K. V., Moniruzzaman, M., Yanik, J. e Ono, T. (2016). Synthesis and characterization of a poyoxometalate-based ionic liquid catalyst for delignification of wood biomass. *Wood Science and Technology*, *50*, 1213-1226.

Pala, H. (2007). Constituição e mecanismos de degradação biológica de um material: a madeira. *Construção Magazine, 20,* 54-62.

Patel, A., Arora, N., Sartaj, K., Pruthi, V. e Pruthi, P. A. (2016). Sustainable biodiesel production form oleaginous yeasts utilizing hydrolysates of various non-edible lignocellulosic biomasses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *62*, 836-855.

Pandey, A., Negi, S., Binod, P., Larroche, C. (2014). *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies*. San Diego, United States: Elsevier Science Publishing Co Inc.

Pan, M., Zhao, G., Ding, C., Wu, B., Lian, Z e Lian, H. (2017). Physicochemical transformation of rice straw after pretreatment with a deep eutectic solvent of choline chloride/urea. *Carbohydrate Polymers*, *176*, 307-314.

Pang, Z., Dong, C e Pan, X. (2016). Enhaced deconstruction and dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquid at high water content by lithium chloride. *Cellulose*, *23*, 323-338.

Pinkert, A. (2011). *Investigations of the use of ionic liquids for superior biomass processing*. Doctor of Philosophy. University of Canterbury.

Procentese, A., Johnson, E., Orr, V., Campanile, A. G., Wood, J. A., Marzocchella, A e Rehmann, L. (2015). Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresource Technology*, *192*, 31-36.

Pu, Y. (2007). Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 27, 23-33.

Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J. e Zhao, K. (2011). Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *50*, 10424-10433.

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.

Raj, T., Gaur, R., Dixit, P., Gupta, R. P., Kagdiyal, V., Kumar, R e Tuli, D. K. (2016). Ionic liquids pretreatment of biomass for sugars production; Driving factors with a plausible mechanism for higher enzymatic digestibility. *Carbohydrate Polymers*, *149*, 369-381.

Rashid, T., Kait, C. F., Regupathi, I. e Murugesan, T. (2016). Dissolution of kraft lignin using Protic Ionic Liquids and characterization. *Industrial Crops and Products*, *84*, 284-293.

Rastogi, M e Shrivastava, S. (2017). Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *80*, 330-340.

Rocha, M. A. A. (2013). *Thermophysical Properties of Ionic Liquids*. Tese de doutoramento, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.

Rogers, R. D., & Seddon, K. R. (2003). *Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects.* Washington, D. C: American Chemical Society.

Rojas, O. J. (2016). *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials.* Springer International Publishing, Switzerland.

Ruiz, H. A., Romaní, A., Michelin, M. e Teixeira, J. A. (2013). *A importância dos prétramentos no conceito das biorrefinarias*. Biorrefinarias e Biotecnologia Industrial, Série 2, Número 3, Publicação Quadrimestral ISSN 1645-5878.

Santos, F. A., Queiróz, J. H., Clodette, J. L., Fernandes, S. A., Guimarães, V. M. e Rezende, S. T. (2012). Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, *35*, 1004-1010.

Shirkavand, E., Baroutian, S., Gapes, D. J. e Young, B. R. (2016). Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *54*, 217-234.

Skoog, D. A., Holler, F. J. e Nieman, T.A. (1998). *Principles of instrumental analysis*. 5th Ed., Harcourt, Inc., Orlando.

Sun, N., Jiang, X., Maxim, M. L., Metlen, A e Rogers, R. D. (2011). Use of Polyoxometalate Catalysts in Ionic Liquids to Enhance the Dissolution and Delignification of Woody Biomass. *ChemSusChem*, *4*, 65-73.

Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., Maxim, M. L., Rodríguez, H. e Rogers, R. D. (2009). Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry*, *11*, 646-655.

Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D. e Rogers, R. D. (2002). Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *124*, 4974-4975.

Taherzadeh, M. J., Eklund, R., Gustafsson, L., Niklasson, C. e Lidén, G. (1997). Characterization and Fermentation of Dilute-Acid Hydrolyzates from Wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 36,* 4659-4665.

Tomé, L. I. N., Baião, V., Silva, W. e Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solventes for production and application of new materials. *Applied Materials Today*, *10*, 30-50.

Tang, X., Zuo, M., Li, Z., Liu, H., Xiong, C., Zeng, X., Sun, Y., Hu, L., Liu, S., Lei, T. e Lin, Lu. (2017). Green Processing of Lignocellulosic Biomass and Its Derivatives in Deep Eutectic Solvents. *ChemSusChem*, *10*, 2696-2706.

Triantafyllidis, K., Lappas, A. e Stöcker, M. (2013). *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*. Amsterdam, Nederland: Elsevier.

Ullah, K., Sharma, V. K., Ahmad, M., Lv, P., Krahl, J., Wang, Z. e Sofia. (2018). The insight views of advanced technologies and its application in bio-origin fuel synthesis from lignocellulose biomasses waste, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3992-4008.

Vancov, T., Alston, A. S., Brown, T. e Mcintosh, S. (2012). Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels. *Renewable energy*, *45*, 1-6.

Vanda, H., Dai, Y., Wilson, E. G., Verpoorte, R. Choi, Y. H. (2018). Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. *Comptes Rendus Chimie*, *21*, 628-638.

Vesa M, Reijo A (2005) Dissolution method for lignocellulosic materials. World Intellectual Property Organization Patent WO 017001 A1.

Viell, J. e Marquardt, W. (2011). Disintegration and dissolution kinectics of wood chips in ionic liquids. *Holzforschung*, 65, 519-525.

Vitz, J., Erdmenger, T., Haensch, C. e Schubert, U. S. (2009). Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chemistry*, *11*, 417-424.

Vo, H. T., Kim, C. S., Lee, S. D e Lee, H. (2016). Ionic Liquid-assisted Separation of Carbohydrates from Lignocellulosic Biomass. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *37*, 1305-1312.

Wang, J., Zheng, Y. e Zhang, S. (2010). The Application of Ionic Liquids in Dissolution and Separation of Lignocellulosic. *Clean Energy Systems and Experiences. Kei Eguchi (Ed.), ISBN:* 978-953-307-147-3, InTech.

Wang, S., Dai, G., Yang, H. e Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, *62*, 33-86.

Wertz, J. L., Bédué, O. E Mercier, J. P. (2010). *Cellulose Science and Technology*. Presses polytechniques et universitaires romandes, EPFL, Lausanne, Switzerland.

Xu, A., Wang, J. e Wang, H. (2010). Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-bases ionic liquids solvent systems. *Green Chemistry*, *12*, 268-275.

Xu, A., Zhang, Y., Zhao, Y. e Wang, J. (2013). Cellulose dissolution at ambiente temperature: Role of preferential solvation of cations of ionic liquids by a cosolvent. *Carbohydrate Polymers*, 92, 540-544.

Yáñez, R., Gómez, B., Martínez, M., Gullón, B e Alonso, J. L. (2014). Valorization of na invasive Woody species, *Acacia dealbata*, by means of Ionic liquid pretreatment and enzymatic hydrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 1337-1343.

Yang, J., Lu, X., Liu, X., Xu, J., Zhou, Q e Zhang, S. (2017). Rapid and productive extraction of high purity celulose material via selective depolymerization of the lignin-carbohydrate complexa at mild conditions. *Green Chemistry*, *19*, 2234-2243.

Yang, S. T., El-Enshasy, H. A., Thongchul, N. (2013). *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Productions of Fuels, Chemicals and Polymers*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

Yoo, C. C., Pu, Y. e Ragauskas, A. J. (2017). Ionic liquids: Promising green solventes for lignocellulosic biomass utilization. *Green and Sustainable Chemistry*, *5*, 5-11.

Zabed, H., Sahu, J. N., Boyce, A. N. e Faruq, G. (2016). Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *66*, 751-774.

Zhang, C. W., Xia, S. Q e Ma, P. S. (2016). Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology*, *219*, 1-5.

Zhang, H., Wu, J., Zhang, J. e He, J. (2005). 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose. *Macromolecules*, *38*, 8272-8277.

Zhang, Z. C. (2013). Catalytic transformation of carbohydrates and lignin in ionic liquids. *John Wiley & Sons*, *2*, 655-672.

Zhao, H., Baker, G. A., Song, Z., Olubajo, O., Crittle, T. e Peters, D. (2008). Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chemistry*, *10*, 696-705.

ANEXOS

ANEXO I – Procedimentos experimentais utilizados na caracterização química da madeira.

No presente anexo encontram-se os procedimentos experimentais utilizados para caracterizar quimicamente a madeira Acacia dealbata original, e após o tratamento com os diversos líquidos.

Determinação do teor de secura

- 1. Colocar uma caixa de pesagem na balança (ANALÍTICA, precisão <1mg) e tarar (levar a zero).
- 2. Pesar ~ 1 g (base seca) de uma amostra de madeira, numa caixa de pesagem.
- 3. Registar a massa de amostra e a identificação da caixa e da amostra na folha de registo.
- 4. Colocar a caixa destapada (e a tampa) na estufa à temperatura de 105 °C±1°C, durante um tempo superior a 4h e inferior a 24 horas (geralmente durante a noite).
- 5. Após a secagem, colocar a caixa, tapada, dentro de um exsicador; colocar a tampa do exsicador e fechar a torneira após ~1 min de ter colocado a tampa; deixar arrefecer as caixas durante 20 a 20 min à temperatura ambiente.
- Após o arrefecimento, abre-se momentaneamente a tampa do exsicador, destapa-se a caixa de pesagem e pesa-se a caixa com a amostra da madeira numa balança analítica previamente tarada.
- 7. Retira-se a madeira vertendo o conteúdo para o lixo e pesa-se novamente a caixa vazia (se necessário retirar vestígios de madeira com um pouco de papel higiénico sem esfregar demasiado). Em alternativa, pode-se tarar a caixa com a madeira (levando o visor da balança a zero), retirar o conteúdo e pesar novamente – o valor visualizado corresponde à massa de madeira seca, evitando assim o cálculo da diferença das pesagens descritas acima.
- 8. O teor de secura (decimal) é obtido pela razão entre a massa de madeira seca (m_{ms}) sobre a massa de madeira húmida (m_{mh}) :

Teor de secura =
$$\frac{mms(g)}{mmh(g)}$$

 Efetuar o ensaio em duplicado e determinar a média dos valores obtidos. A humidade, em percentagem, é 100×(1– teor de secura decimal).

Extractáveis- T 204 cm-97 (alterado)

- 1- Pesar 10±0.1 gramas de acácia com tamanho entre 40-60mesh, com humidade conhecida, num cartuxo previamente tarado. Colocar algodão no topo do cartuxo para evitar qualquer perda de amostra.
- 2- Colocar o cartuxo de extracção com a amostra dentro de um Soxhlet, limpo e seco.
- 3- Colocar na manta de aquecimento, um balão de destilação com esferas de vidro (previamente seco e pesado), evitando ebulições bruscas, e adicionar 170 mL de acetona.
- 4- Colocar o Soxhlet em posição vertical e conectá-lo ao balão de destilação e ao condensador. Regular a temperatura da manta de aquecimento para que se efectuem cerca de 4 a 5 ciclos por hora.
- 5- Após o período de extracção, retirar o cartuxo, e evaporar parcialmente a acetona presente no balão de destilação até um volume de 20 a 25mL.
- 6- Secar o balão de destilação numa estufa durante 1h a 105±3°C de forma a se evaporar o resto de acetona.
- 7- Arrefecer o balão de destilação num exsicador durante ~20 min, e no final pesar.
- 8- Para o cálculo da percentagem de extractáveis, utilizar a seguinte expressão:

 $Extratáveis (\%) = \frac{massa \ de \ extratáveis(g)}{massa \ de \ madeira \ inicial \ seca \ (g)}$

Determinação dos hidratos de carbono e da lenhina (Sluiter *et al* . 2012d)

Hidrólise ácida

- 1. Inserir um cadinho filtrante de vidro na estufa a $105 \pm 3^{\circ}$ C durante cerca de 4 horas.
- 2. Pesar, aproximação de 0.1 mg, 3.00 mg de amostra pré-extraída num tubo de centrifuga.
- 3. Adicionar 3.00 ± 0.001 mL de ácido sulfúrico a 72% (m/m) no tubo e misturar. Colocar o tubo num banho de água a 30 ± 3 °C durante 60 minutos e agitar a cada 5 a 10 minutos, sem retirar a amostra do banho.
- 4. Retirar o tubo do banho e verter o seu conteúdo para um frasco autoclavável, onde se dilui o ácido sulfúrico para 4% (m/m) pela adição de 84.00 ± 0.04 g de água ultrapura.
- 5. Colocar o frasco na autoclave a 121 °C durante uma hora.
- 6. Retirar o cadinho filtrante da estufa, colocá-lo num exsicador durante 20 minutos e pesá-lo.

- 7. Retirar o frasco da autoclave e deixar arrefecer. Filtrar o seu conteúdo a vácuo usando o cadinho filtrante previamente seco. Armazenar o filtrado recolhido num frasco.
- Lavar com 50 mL de água destilada quente (diminui o tempo de filtração) o frasco retirado da autoclave, de forma a remover todos os sólidos presentes, e filtrar através do cadinho.

Determinação da lenhina insolúvel

- 9. Colocar o cadinho filtrante de vidro com os resíduos na estufa a 105 ± 3 °C durante cerca de 12 horas (geralmente, durante a noite).
- 10. Retirar o cadinho da estufa, coloca-lo num exsicador durante 20 minutos e pesá-lo.
- 11. A percentagem de lenhina insolúvel é determinada pela razão entre a massa de lenhina insolúvel (m_{Lenhina_ins}) e a massa de amostra seca (m_{AS}) a multiplicar por 100. No entanto, para termos a percentagem de lenhina solúvel em relação à amostra original é necessário ter em conta a percentagem de extrativos que se removeram. Este valor é dado pela equação 15. A massa de lenhina insolúvel é dada pela equação 16.

lenhina insolúvel (%) =
$$\frac{m_{\text{Lenhina_ins}}(g)}{m_{\text{AS}}(g)} \times (100 - \text{extrativos}(\%))$$
 (15)

 $m_{\text{Lenhina_ins}} = m_{\text{cadinho de vidro+filtro+lenhina ins}} - m_{\text{cadinho de vidro+filtro}}$ (16)

12. Efetuar este procedimento em duplicado e fazer a média da lenhina insolúvel obtida.

Determinação da lenhina solúvel

- 13. Colocar 0.5 mL do filtrado recolhido no passo 7 num tubo de ensaio e adicionar 4.5 mL de água ultrapura, agitando de seguida (diluição 1:10).
- 14. Noutro tubo de ensaio colocar 0.5 mL de ácido sulfúrico a 4% e adicionar 4.5 mL de água ultrapura (branco).
- 15. Utilizando uma célula de quartzo, medir a absorvância da amostra contida em cada tudo no espetrofotómetro a 205 nm. Caso a absorvância não se encontre entre 0.2 e 0.8, limites da lei de *Beer Lambert*, alterar o fator de diluição (FD) até conseguir um valor dentro deste intervalo. Esta medição deve ser feita no máximo até 6 horas após a realização da hidrólise ácida.
- 16. A percentagem de lenhina solúvel é determinada pela relação entre a absorvância a 205 nm (Abs), o fator de diluição utilizado, o volume de hidrolisado ($V_{Hidrolisado}$ =87 mL), a absortividade, ε , da lenhina (110 L/(g cm)), o comprimento da célula (b=1 cm),

a massa de amostra seca e ainda é necessário contabilizar a quantidade de extrativos que foi removida em relação à amostra original. Esta percentagem é calculada com base na equação 17.

lenhina solúvel (%) =
$$\frac{\text{Abs} \times \text{FD} \times \text{V}_{\text{Hidrolisado}}(\text{L})}{\epsilon \left(\frac{\text{L}}{\text{g cm}}\right) \times \text{b (cm)} \times \text{m}_{\text{AS}}(\text{g})} \times (100 - \text{extrativos (\%)})$$
 (17)

- 17. Efetuar este procedimento em duplicado e fazer a média da lenhina solúvel obtida.
- 18. A percentagem de lenhina total é dada pela soma da lenhina insolúvel com a solúvel, como apresentado na equação 18.

Determinação dos hidratos de carbono

- 19. Neutralizar, utilizando carbonato de cálcio (CaCO₃), cerca de 15 a 20 mL do licor de hidrólise, filtrado obtido no passo 7, para cada amostra até um pH entre 5 e 6.
- 20. Deixar sedimentar o precipitado, fazer a decantação do líquido, filtrar com um filtro de seringa com porosidade de 0.2 μm e acondicionar em dois tubos eppendorf, um para injeção no HPLC e outro para congelar, no caso de ser necessário repetir alguma injeção, uma vez que o período de conservação destas amostras é de apenas 2 semanas no frigorífico.
- 21. Fazer a injeção da amostra no HPLC, neste caso o tempo de injeção entre amostras é de cerca de uma hora para verificar se para além dos hidratos de carbono também existe furfural ou hidroximetilfurfural (produtos de degradação da xilose e da glucose, respetivamente), uma vez que estes compostos possuem maiores tempos de retenção.
- 22. Determinar a percentagem de hidratos de carbono presentes na amostra, equação 19. Para isso é necessário ter em conta a concentração dos monossacarídeos obtida por HPLC (C_{HPLC}), o volume de hidrolisado, o fator de correção anidro (fc), a massa seca e ainda é necessário contabilizar a quantidade de extrativos que foi removida em relação à amostra original.

hidratos de carbono(%) =
$$\frac{C_{HPLC}\left(\frac{g}{mL}\right) \times V_{Hidrolisado}(mL) \times fc}{m_{AS}(g)} \times (100 - \text{extrativos (\%)}) \quad (19)$$

O valor de fc varia consoante seja relativo a uma pentose (xilose e arabinose) ou a uma hexose (glucose, manose e galactose), sendo:

fc (pentoses) = 0.88

fc (hexoses) = 0.90

ANEXO II – Espectros resultantes da análise FTIR

Este anexo contém todos os espectros realizados ao material rico em celulose/material que não dissolveu e ainda os dois espectros da madeira original, para as duas fracções de madeira.



Espectros referentes à fracção de madeira 0,84-0,25 mm





Figura 0.2 – Espectro do MRC 3 [EMIM]OAc.



Figura 0.3 – Espectro do MRC 22 [EMIM]OAc + POM1.



Figura 0.4 – Espectro do MRC 17 [EMIM]OAc + POM2.



Figura 0.5 – Espectro do RES.SOL 3 [BMIM]HSO₄ + H₂O.



Figura 0.6 – Espectro do RES.SOL 3 [BMIM]MeSO₄ + H₂O.



Figura 0.7 – Espectro do RES.SOL 2 cloreto de colina+ácido oxálico.



Figura 0.8 – Espectro do RES.SOL 1 cloreto de colina+imidazole.



Figura 0.9 – Espectro do RES.SOL 2 cloreto de colina+etilenoglicol.







Figura 0.11 – Espectro do MRC 9 [EMIM]OAc.



Figura 0.12 – Espectro do MRC 3 [EMIM]OAc + POM1.



 $Figura \ 0.13- Espectro \ do \ MRC \ 8 \ [EMIM]OAc + POM2.$



 $\label{eq:Figura 0.14-Espectro do RES.SOL 6 [BMIM]HSO_4 + H_2O.$



 $\label{eq:Figure 0.15} \textbf{Figure 0.15} - \textbf{Espectro do RES.SOL 8 [BMIM]} \textbf{MeSO}_4 + \textbf{H}_2\textbf{O}.$



Figura 0.16 – Espectro do RES.SOL 6 cloreto de colina+ácido oxálico.



Figura 0.17 – Espectro do RES.SOL 5 cloreto de colina+imidazole.



Figura 0.18 – Espectro do RES.SOL 5 cloreto de colina+etilenoglicol.

ANEXO III

Determinação da lenhina

Tabela 0.1 – [Determinação da lenhina na	a madeira original, nos divers	os MRC's precipitados e r	nos diversos resíduos sólidos,	utilizando os diversos líqu	uidos (LI´s e DES´s)
----------------	----------------------------	--------------------------------	---------------------------	--------------------------------	-----------------------------	----------------------

Nome da amostra	Líquido	Massa de amostra (g)	Massa de lenhina (g)	Lenhina klason (%) *1	Lenhina klason média (%)	Abs	FD	V hidrolisado (L)	ε (L/	Lenhina solúvel (%) *2	Lenhina solúvel média (%)	Lenhina total (%) *3
	Madeira original 1	0,2784	0,0538	18,86		0,4832	21	0,08673	110	2,81	2.75555	21,62
	Madeira original R	0,2764	0,0534	18,86	18,86	0,4627	21	0,08673	110	2,71	2,755555	
1		0,3032	0,0638	20,54	20,21	0,6021	21	0,08673	110	0,03	0,03267	20.24
1R	[EMIM]OAC 0,84-0,25	0,3054	0,0622	19,88		0,5987	21	0,08673	110	0,03		20,24
7		0,2126	0,0359	16,48		0,4425	21	0,08673	110	0,03	0.001005	17.50
7R	[EMIM]Oac+POM1 0,84-0,25	0,217	0,041	18,44	17,46	0,4402	21	0,08673	110	0,03	0,034025	17,50
8		0,2434	0,0559	22,42	21,81	0,4664	21	0,08673	110	0,03	0,032411	21,84
8R	[EMIM]Oac+POM2 0,84-0,25	0,2408	0,0523	21,20		0,4813	21	0,08673	110	0,03		
9		0,2636	0,0182	6,74		0,321	10	0,08673	110	0,01	0.000.500	6.69
9R	[BMIM]HSO4 0,84-0,25	[BMIM]HSO4 0,84-0,25 0,2574 0,0174 6,60	6,67	0,3122	10	0,08673	110	0,01	0,009582	0,08		
3		0,3052	0,0498	15,93	15,51	0,291	10	0,08673	110	0,01	0,007482	15,51
3R	[BMIM]HSO4 <0,125	0,3016	0,0466	15,08		0,2848	10	0,08673	110	0,01		
2		0,3061	0,0132	4,21	4.50	0,3769	10	0,08673	110	0,01	0.000.45.6	4,54
2R	[BMIM]MeSO4 0,84-0,25	0,3018	0,015	4,85	4,53	0,3538	10	0,08673	110	0,01	0,009476	
6		0,1876	0,0159	8,27		0,2316	10	0,08673	110	0,01	0,009366	8,25
6R	[BMIM]MeSO4 <0,125	0,1856	0,0156	8,21	8,24	0,2118	10	0,08673	110	0,01		
5		0,3012	0,0626	20,29	20.11	0,6753	10	0,08673	110	0,02	0,017557	20,13
5R	chcl+oxalico 0,84-0,25	0,3007	0,0614	19,93	20,11	0,665	10	0,08673	110	0,02		
4		0,3043	0,025	8,02	0.54	0,6913	10	0,08673	110	0,02	0,017256	8,78
4R	chcl+1midazole 0,84-0,25	0,3018	0,0294	9,51	8,76	0,6354	10	0,08673	110	0,02		
10		0,302	0,0628	20,30	20.25	0,5357	21	0,08673	110	0,03	0.000005	20.20
10R	chcl+etilenoglicol <0,125	0,3001	0,0627	20,40	20,35	0,5565	21	0,08673	110	0,03	0,030037	20,38

*1- Lenhina klason (%) = (massa de lenhina/massa de amostra)×100, em base seca

*2-Lenhina solúvel (%) = (Abs×FD×Vhidrolisado)/(ϵ ×massa de amostra)×100

*3-Lenhina total (%) = Lenhina klason + Lenhina solúvel

Teor de deslenhificação

Ensaios	LI/DES	Massa de m.o (g)	Massa de m.o média (g)	Lenhina na m.o (%)	Massa de lenhina na m.o (g)	Massa de res.sol (g)	Massa de res.sol médio (g)	Lenhina no res.sol (%)	Massa de Lenhina no res.sol (g)	Lenhina dissolvida média (g)	Deslenhificação (%)
E1		0,5009				0,2307					
E2	[BMIM]HSO4 0,84-0,25	0,5034	0,5015	21,62	0,1084	0,2419	0,2313	6,68	0,0154	0,0930	85,8
E3		0,5003				0,2212					
E4		0,5008				0,2159					
E5	[BMIM]HSO4 <0,125	0,5012	0,5016	21,62	0,1084	0,2386	0,2262	15,62	0,0353	0,0731	67,4
E6		0,5027				0,224					
E2		0,5001				0,2428					
E3	[BMIM]MeSO4 0,84-0,25	0,5011	0,5006	21,62	0,1082	0,2467	0,2494	4,54	0,0113	0,0969	89,5
E7		0,5006				0,2586					
E4	[BMIM]MeSO4 <0,125	0,5002	0,5003	21,62	0,1082	0,1994	0,2214	8,25	0,0183	0,0899	83,1
E6		0,5003				0,2206					
E8		0,5003				0,2443					
E2		1,2571				1,003					
E3	chcl+ac.oxálico 0,84-0,25	1,2517	1.2540	0 21,62	0,2711	1,0002	0,9951	20,13	0,2003	0,0708	26,1
E7		1.2549	,			0,9794					
E8		1,2522				0,9979					
E1		1,2501				0,7218		8,78	0,0639	0,2071	76.4
E2	22 chcl+imidazole 0,84-0,25 33	1,2547	1.2533	21,62	0,2709	0,7241	0,7272				
E3		1.2550	,			0,7305					,
E4		1,2533				0,7323					
E4		1,2554				1,125			0,2352		
E5	Chcl+etilenoglicol <0,125	1.2520	1,2539	21,62	0,2711	1,1855	1,1544	20,38		0,0358	13,2
E6		1,2544				1,1526					

Tabela 0.2 – Deslenhificação obtida para os diferentes líquidos selectivos, tendo em conta as massas utilizadas de madeira original e de resíduo sólido utilizadas e obtidas nos vários ensaios.

m.o – madeira original; res.sol – resíduo sólido *Massa de lenhina no m.o (g) = massa de m.o média × lenhina na m.o (%)

 $*** Deslenhificação (\%) = \frac{Massa_{mo\ média}(g) \times Lenhina_{mo}(\%) - Massa_{res\ sol\ médio}(g) \times Lenhina_{res\ sol}(\%)}{Massa_{m.o\ média}(g) \times Lenhina_{mo}(\%)}$

** Massa de lenhina no res/sol (g) = massa de res/sol média × lenhina no res/sol (%)

[BMIM]MeSO ₄ + H ₂ O	Massa de amostra (g)	C _{glucose} (g/mL)	C _{xilose} (g/mL	V _{Hidrolisado} (mL)	fc hexose	Fc pentose	% de celulose	% de hemiceluloses	Polissacarídeos totais (%)*
0,84-0,25	0,3061	0,0031	1,4 × 10 ⁻⁴	86,73	0,9	0,88	77,98	3,49	81,47
<0,125	0,1876	0,0017	9,8 × 10 ⁻⁵	86,73	0,9	0,88	68,90	3,99	72,89

Tabela 0.3 – Determinação dos polissacarídeos totais para os resíduos sólidos resultantes do tratamento com [BMIM]MeSO₄ + H₂O nas duas fracções de madeira.

Polissacarídeos totais (%) = $(C_{HPLC} \times V_{Hidrolisado} \times (fc_{hexose} + fc_{pentose})/Massa de amostra) \times 100$

ANEXO IV – Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados neste trabalho

Tabela 0.4 – Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados neste trabalho.

Composto	Pictogramas	Frases de perigo	Frases de precaução
Acetato de 1-etil- 3-metilimidazólio	(!)	- Substância não completament e testada	 Evitar o contacto com a pele e com os olhos; Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte um médico; Usar roupa de protecção adequada, luvas e máscara de protecção; Após o contacto com a pele, lavar imediatamente com muita água e sabão;
Hidrogenossulfat o de 1-butil-3- metilimidazólio		- Substância não completament e testada	 Evitar o contacto com a pele e com os olhos; Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte um médico; Usar roupa de protecção adequada, luvas e máscara de protecção; Após o contacto com a pele, lavar imediatamente com muita água e sabão;
Metilssulfato de 1-butil-3- metilimidazólio	\diamondsuit	- Substância não completament e testada	 Evitar o contacto com a pele e com os olhos; Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com muita água e consulte um médico; Usar roupa de protecção adequada, luvas e máscara de protecção; Após o contacto com a pele, lavar imediatamente com muita água e sabão;
Imidazole	🗞	- Nocivo se ingerido; - Causa queimaduras graves na pele e lesões oculares graves;	 Obter instruções especiais antes de usar; Não manusear até que todas as precauções de segurança tenham sido lidas e entendidas; Não respirar a poeira ou névoa deste composto; Lavar a pele após manuseamento; Não comer, beber ou fumar ao usar este composto; Usar luvas, roupa de protecção adequada, óculos e máscara;
Ácido oxálico		 Nocivo por ingestão ou por contacto com a pele; Causa queimaduras na pele e lesões oculares graves; 	 Não respirar poeiras ou névoas deste produto; Lavar a pele após o manuseio; Usar luvas, roupa de protecção, óculos e máscaras de protecção;

Composto	Pictogramas	Frases de perigo	Frases de precaução		
Cloreto de colina	(!)	 Causa irritação da pele; Causa irritação severa ocular; Pode causar irritação respiratória; 	 - Offizar Iuvas, roupa de protecção, óculos e máscara de protecção; - Se entrar em contacto com a pele: Lavar imediatamente com muita água; - Se inalado: Ir para um sítio arejado e respirar calmamente; 		
Etilenoglicol	(!)	 Nocivo se ingerido; Causa irritação ocular; 	- Se entrar em contacto com os olhos: Lavar imediatamente com água durante vários minutos		

Tabela 0.5 - Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados neste trabalho (continuação).