



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Adriana Costa Moreira

**FRACIONAMENTO DE MADEIRA DE *ACACIA*  
*DEALBATA* COM LÍQUIDOS IÓNICOS E  
SOLVENTES EUTÉCTICOS PARA A SUA  
VALORIZAÇÃO**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientado pelo Doutor José António Ferreira Gamelas e pela Professora Doutora Maria da Graça Videira de Sousa Carvalho e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2021



Adriana Costa Moreira

# Fracionamento de madeira de *Acacia dealbata* com líquidos iónicos e solventes eutécticos para a sua valorização

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

## **Supervisores:**

Doutor José António Ferreira Gamelas

Professora Doutora Maria da Graça Videira de Sousa Carvalho

## **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 projeto 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, 2021





“O descolar do sucesso estará na mestria do Homem”

Andreia Moreira



## **Agradecimentos**

A realização desta dissertação, só foi possível com a ajuda de algumas pessoas e entidades que fizeram com que o trabalho desenvolvido fosse realizado da melhor forma possível e as quais não poderia deixar de agradecer.

Ao Doutor José António Ferreira Gamelas pela sua orientação, pelo tempo dedicado à correção da dissertação e por todo o conhecimento e ajuda prestado na realização das atividades laboratoriais, onde demonstrou ser sempre muito prestável.

À Professora Doutora Graça Videira de Sousa Carvalho, pelo tempo disponibilizado, pela ajuda na interpretação dos resultados e no caminho melhor a seguir nos trabalhos realizados.

Ao Mestre Ricardo Oliveira de Almeida, à Mestre Solange Magalhães, pela ajuda imensa que foi prestada, na realização das tarefas laboratoriais onde demonstravam sempre muita disponibilidade em ajudar nos problemas com os quais me deparei.

À Mestre Cátia Mendes, pela injeção das amostras na coluna (HPLC) e ajuda prestada na interpretação dos resultados na técnica HPLC.

Aos meus colegas de Laboratório, Doutora Ana Borba, Mestre Jorge Pedrosa e Mestre Luís Carlos Alves, pela ajuda e disponibilidade em tirar todas as minhas dúvidas que me deparei. Ao Senhor José Santos pelo corte da madeira.

Aos meus amigos, por me proporcionarem momentos de descontração ao longo destes anos e pelo incentivo dado na realização da minha dissertação.

Ao meu namorado Diogo Passos, pelo apoio incondicional, paciência, encorajamento, confiança e por toda ajuda prestada ao longo destes últimos meses.

Por fim, aos meus pais, à minha irmã Andreia Moreira e principalmente à minha irmã gémea Daniela Moreira, que me acompanhou ao longo destes anos todos, onde depositaram muita confiança, força e muita dedicação. A presença deles foi essencial no meu percurso académico, e que tornaram tudo isto possível.

Quero agradecer a todas as outras pessoas que não estão mencionadas, mas que ajudaram de forma direta ou indiretamente na realização desta dissertação.

A todas as pessoas o meu sincero e profundo agradecimento.





## Resumo

O cada vez maior excesso e descontrolo na utilização massiva de combustíveis fósseis, tem levado à procura de alternativas verdes e mais sustentáveis. A biomassa lenhocelulósica apresenta-se como uma boa alternativa para a produção de biocombustíveis. Em particular, a biomassa lenhocelulósica que tenha pouco potencial papeleiro, como é o caso da proveniente da espécie arbórea *Acacia dealbata*, uma das espécies invasoras e mais abundantes em Portugal, surge como uma oportunidade importante a explorar.

Ao longo dos anos, o pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica usando líquidos iónicos (IL) e solventes de baixo ponto eutético (DES) tem despertado bastante interesse por parte dos investigadores, por se tratar de soluções bastante eficazes no pré-tratamento da biomassa. Este pré-tratamento usando IL e DES, tem como principal objetivo a separação da celulose, hemiceluloses e lenhina, de maneira a que estes componentes da madeira possam ser valorizados individualmente para a produção de biocombustíveis e/ou especialidades químicas diversas.

Nesta dissertação, o trabalho iniciou-se com a etapa da dissolução da madeira (*Acacia dealbata*) utilizando o líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O e os solventes eutéticos cloreto de colina+imidazol e cloreto de colina+ácido oxálico. Para cada IL e DES, fez-se variar a temperatura de tratamento que foi diferente para cada sistema: [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (100, 120 e 140°C); Cloreto de colina+imidazol (120, 140, 160 e 180°C); Cloreto de colina+ácido oxálico (60 e 80°C). Para cada temperatura testada, fez-se variar o tempo de reação: 1, 2, 4, 8 e 24h. Os valores mais elevados de dissolução corresponderam, como seria de esperar, à temperatura e tempo de reação mais elevados, tendo-se obtido os valores de 64,4%, 54,0% e 43,0% para [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, Cloreto de colina+imidazol e Cloreto de colina+ácido oxálico, respetivamente.

A segunda etapa consistiu na precipitação da lenhina dissolvida. Nesta etapa foram escolhidos apenas os ensaios com a duração de 24 horas para todas as temperaturas de reação e para cada IL e DES. Alguns ensaios revelaram que, aparentemente, foi precipitada uma quantidade de lenhina superior à existente na madeira original, tendo-se atribuído à contaminação do precipitado por hemiceluloses/celulose previamente dissolvidas. Os valores mais elevados destes “rendimentos” de precipitação corresponderam às temperaturas mais elevadas testadas para cada líquido e foram de 37,3%, 42,6% e 22,6%, para

[BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, Cloreto de colina+imidazol e Cloreto de colina+ácido oxálico, respectivamente.

Determinou-se ainda a quantidade de lenhina total, celulose e xilana presente nos resíduos sólidos obtidos após a dissolução parcial da madeira para os ensaios que proporcionaram um maior rendimento de dissolução. Os resultados demonstraram que os graus de deslenhificação mais elevados foram obtidos com o IL [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O à temperatura de 140°C para 24 horas de reação (92,9%) e com o DES Cloreto de colina+Imidazol à temperatura de 180°C a 24 horas de reação (90,9%). Contudo, redução do tempo de reação de 24 horas para 8 horas, não originou valores muito diferentes de remoção de lenhina. Concluiu-se que um menor teor de lenhina, foi acompanhado de uma redução considerável de xilana no resíduo sólido e conseqüente aumento da percentagem de celulose, traduzindo-se num processo bastante seletivo de purificação do material celulósico.

**Palavras-chaves:**

Líquidos iônicos, solventes de baixo ponto eutéctico, biomassa lenhocelulósica, pré-tratamento de biomassa, *Acacia dealbata*.

## Abstract

The increasing excess and lack of control in the massive use of fossil fuels has led to the search for green and more sustainable alternatives. Lignocellulosic biomass is a good alternative for biofuels production. In particular, lignocellulosic biomass that has low papermaking potential, such as the one from the *Acacia dealbata*, which is one of the most abundant and invasive tree species in Portugal, presents as an important opportunity to explore.

Over the years, the pre-treatment of lignocellulosic biomass using Ionic Liquids (IL) and Deep Eutectic Solvents (DES) has increased the interest from the researchers, as they are very effective solutions in the pre-treatment of biomass. The main objective of this biomass pre-treatment using IL and DES, is the separation of cellulose, hemicelluloses, and lignin, so that these wood components can be individually valued for the production of biofuels and / or various chemical specialties.

In this thesis dissertation, the first step was the dissolution of wood (*Acacia dealbata*) using the ionic liquid [BMIM] MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O and the eutectic solvents choline chloride + imidazole and choline chloride + oxalic acid. For each IL and DES, the treatment temperature was varied, which was different for each system: [BMIM] MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (100, 120 and 140°C); Choline chloride + imidazole (120, 140, 160 and 180°C); Choline chloride + oxalic acid (60 and 80°C). For each temperature tested, the reaction time was varied: 1, 2, 4, 8 and 24 h. The highest dissolution values corresponded, as expected, to the highest temperature and reaction time, and values of 64,4%, 54,0% and 43,0% for [BMIM] MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, Choline chloride + imidazole and Choline chloride + oxalic acid, respectively, were obtained.

The second stage consisted in the precipitation of the dissolved lignin. In this step, only tests with the duration of 24 hours were chosen for all reaction temperatures and for each IL and DES. Some tests revealed that, apparently, a greater amount of lignin was precipitating when compared with the existing amount in the original wood. This was attributed to the contamination of the precipitate with the previously dissolved hemicelluloses / cellulose. The highest values of these precipitation "yields" corresponded to the highest temperatures tested for each liquid and were 37,3%, 42,6% and 22,6%, for [BMIM] MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, Choline chloride + imidazole and Chloride choline + oxalic acid, respectively.

The amount of total lignin, cellulose and xylan present in the solid residues obtained after the partial dissolution of the wood was also determined for the tests that provided a higher dissolution yield. The results demonstrated that the highest degrees of delignification were

obtained with IL [BMIM] MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O at a temperature of 140°C for 24 hours of reaction (92,9%) and with DES ChCl + Imidazole at a temperature of 180°C at 24 hours of reaction (90,9%). However, reducing the reaction time from 24 to 8 hours did not lead to very different values of lignin removal. It was concluded that a lower lignin content was accompanied by a considerable reduction of xylan in the solid residue and a consequent increase in the percentage of cellulose, resulting in a very selective process of purification of the cellulosic material.

**Keywords:**

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

# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Âmbito e motivação.....	1
1.2. Objetivo.....	3
1.3. Organização da dissertação.....	3
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1. Composição da Biomassa lenhocelulósica (madeira).....	5
2.1.1. Celulose.....	6
2.1.2. Hemiceluloses .....	7
2.1.3. Lenhina.....	8
2.1.4. Extratáveis e Cinzas.....	10
2.2. Pré-Tratamento da biomassa lenhocelulósica.....	11
2.2.1. Pré-tratamento físico .....	11
2.2.2. Pré-tratamento químico .....	13
2.2.3. Pré-tratamento biológico .....	15
2.3. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica usando líquidos iónicos .....	15
2.3.1. Dissolução da celulose em líquidos iónicos.....	17
2.3.2. Dissolução da lenhina em líquidos iónicos .....	19
2.3.3 Contribuição do anião e do catião na Dissolução da biomassa lenhocelulósica.....	20
2.4. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica usando Solventes eutécticos .....	22
2.4.1. Ponto de fusão do DES.....	24
2.4.2. Preparação dos solventes eutécticos.....	25
2.4.3. Tipos de solventes eutécticos .....	26
2.4.4. Solubilização da celulose e lenhina usando solventes eutécticos .....	27
2.4.5. Remoção da lenhina usando solventes eutécticos .....	28
3. Material e Metodologia Experimental.....	31
3.1. <i>Acacia dealbata</i> .....	31
3.2. Produtos químicos.....	31
3.3. Equipamentos e materiais de laboratório.....	32

3.4. Metodologia Experimental.....	32
3.4.1. Preparação dos Solventes Eutéticos .....	34
3.4.2. Dissolução da madeira para o IL [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O .....	34
3.4.3. Dissolução da madeira usando solventes eutéticos (Cloreto de Colina+ Imidazol e Cloreto de colina+ Ácido Oxálico) .....	35
3.4.4. Precipitação do material dissolvido para IL ([BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O) e os DES (Cloreto de colina+ Imidazol e Cloreto de colina+ Ácido oxálico).....	36
3.4.5. Análise do resíduo sólido rico em celulose (FTIR-ATR) .....	37
3.4.6. Determinação da lenhina e polissacarídeos presentes no resíduo sólido .....	38
4. Resultados e Discussão.....	39
4.1. Dissolução da madeira no líquido iónico e solventes eutéticos .....	39
4.1.1. Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O.....	39
4.1.2. Dissolução da madeira nos Solventes Eutéticos (ChCl+Imidazol e ChCl+Ácido Oxálico).....	43
4.2. Precipitação do material dissolvido nos filtrados após dissolução da madeira com [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico .....	51
4.3. Análise do resíduo sólido por FTIR-ATR .....	52
4.4. Determinação da lenhina e dos polissacarídeos presentes no resíduo sólido. ....	56
5. Conclusões.....	63
Referências Bibliográficas.....	67
ANEXO I- Procedimentos experimentais utilizados na caracterização química da madeira... 78	
Determinação do teor de secura.....	78
Determinação da lenhina e hidratos de carbono .....	78
ANEXO II.....	83
Determinação da Lenhina .....	83
Grau de Deslenhificação.....	85
Determinação de Monossacarídeos.....	87
ANEXO III- Perigos e precauções a ter com os compostos químicos utilizados neste trabalho .....	88

## Índice das Figuras

<b>Figura 2.1-</b> Estrutura da celulose ( Liao <i>et al.</i> , 2020).....	6
<b>Figura 2.2-</b> Estrutura de vários tipos de hemicelulose (Shrotri <i>et al.</i> , 2017).....	7
<b>Figura 2.3-</b> Constituição da lenhina (adaptado de Pearl, 1967).....	9
<b>Figura 2.4-</b> Diferentes tipos de ..estruturas presentes na lenhina e abundância na lenhina softwood (SW) e hardwood (HW) (Shrotri <i>et al.</i> , 2017).....	10
<b>Figura 2.5-</b> Catiões e aniões mais comuns em líquidos iónicos (adaptado de Geun <i>et al.</i> , 2017).....	16
<b>Figura 2.6-</b> Dissolução da celulose (adaptado de Geun <i>et al.</i> , 2017).....	18
<b>Figura 2.7-</b> Interação do anião e do catião com celulose durante a dissolução no líquido iónico [BMIM] [Cl] (adaptado de Shrotri <i>et al.</i> , 2017).....	20
<b>Figura 2.8-</b> Aceitadores e dadores de hidrogénio (adaptado de Huang <i>et al.</i> , 2019).....	23
<b>Figura 3.1-</b> a) Peneiros de 0,25 e 0,84mm; b) madeira acácia sob a forma de aparas e serradura.....	31
<b>Figura 3.2-</b> Procedimento experimental.....	33
<b>Figura 3.3-</b> Mini-Reactor usado nos testes de dissolução da madeira com líquido iónico e solventes eutéticos. ....	34
<b>Figura 4.1-</b> Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O a 100°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	40
<b>Figura 4.2</b> Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O a 120°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	41
<b>Figura 4.3 -</b> Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O a 140°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	42
<b>Figura 4.4-</b> Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas (100,120 e 140°C) usando [BMIM]MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O .....	42
<b>Figura 4.5 -</b> Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 120°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	44

<b>Figura 4.6</b> - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 140°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	45
<b>Figura 4.7</b> - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 160°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	46
<b>Figura 4.8</b> - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 180°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	47
<b>Figura 4.9</b> - Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação (120,140,160 e 180°C) usando o ChCl+imidazol.....	47
<b>Figura 4.10</b> - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+ácido oxálico a 60°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	49
<b>Figura 4.11</b> - Resíduo sólido resultante após a dissolução usando ChCl+ácido oxálico a 80°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).....	50
<b>Figura 4.12</b> - Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação (60 e 80°C) usando o ChCl+ácido oxálico.....	50
<b>Figura 4.13</b> - Espetros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O a diferentes temperaturas (100, 120 e 140°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas. ....	54
<b>Figura 4.14</b> - Espetros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com ChCl+Imidazol a diferentes temperaturas (120, 140, 160 e 180°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas.....	55
<b>Figura 4.15</b> - Espetros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com ChCl+Ácido Oxálico a diferentes temperaturas (60 e 80°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas.....	56
<b>Figura 4.16</b> - Lenhina total presente nas amostras obtidas por tratamento da madeira durante 8h e 24h a diferentes temperaturas (100, 120, 140°C ) usando o [BMIM]MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O.....	57
<b>Figura 4.17</b> - Lenhina total presente nas amostras obtidas no tratamento da madeira durante 8h e 24h a diferentes temperaturas usando ChCl+imidazol a) e ChCl+ácido oxálico b).....	58
<b>Figura 4.18</b> - Grau de deslenhificação em função do rendimento de dissolução de madeira para	
<b>Figura A.1</b> – Curva de Calibração da Glucose a) e da Xilose b).....	82



## Índice das Tabelas

<b>Tabela 2.1-</b> Composição de diferentes biomassa lenhocelulósicas.....	5
<b>Tabela 2.2-</b> Solubilidade da celulose de alguns líquidos iónicos. DP: grau de polimerização. MCC: celulose microcristalina.....	19
<b>Tabela 2.3-</b> Solubilidade da lenhina de alguns líquidos iónicos.....	20
<b>Tabela 2.4-</b> Rendimentos de dissolução de biomassa lenhocelulósica em diferentes líquidos iónicos.....	21
<b>Tabela 2.5-</b> Processos de pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica e a extração anteriores de lenhina desses processos.....	22
<b>Tabela 2.6-</b> Temperaturas de fusão de vários solventes eutéticos.....	24
<b>Tabela 2.7-</b> Modo de preparação de alguns solventes eutéticos .....	25
<b>Tabela 2.8-</b> Tipos de solventes eutéticos e os respetivos exemplos (Smith et al., 2014).....	26
<b>Tabela 2.9-</b> Solubilidade da lenhina, celulose e hemicelulose em solventes eutéticos.....	28
<b>Tabela 2.10-</b> Remoção de lenhina de biomassa lenhocelulósica e condições de operação em solventes eutético.....	29
<b>Tabela 3.1-</b> Produtos químicos usados no tratamento da <i>Acacia dealbata</i> .....	31
<b>Tabela 4.1</b> - Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O à temperatura de 100°C com diferentes tempos de reação.....	39
<b>Tabela 4.2</b> - Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O à temperatura de 120°C com diferentes tempos de reação.....	40
<b>Tabela 4.3</b> - Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O à temperatura de 120°C com diferentes tempos de reação.....	41
<b>Tabela 4.4</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 120°C nos diferentes tempos de reação.....	44

<b>Tabela 4.5</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 140°C nos diferentes tempos de reação.....	45
<b>Tabela 4.6</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 160°C nos diferentes tempos de reação.....	46
<b>Tabela 4.7</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 180°C nos diferentes tempos de reação.....	47
<b>Tabela 4.8</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+ácido oxálico (1:1) à temperatura de 60°C nos diferentes tempos de reação.....	48
<b>Tabela 4.9</b> - Dissolução da madeira no DES ChCl+ácido oxálico (1:1) à temperatura de 80°C nos diferentes tempos de reação.....	49
<b>Tabela 4.10</b> - Resultados do processo de precipitação para [BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico.....	51
<b>Tabela 4.11</b> - Quantificação da prevalência da celulose e hemiceluloses relativamente à lenhina presente nas amostras.....	53
<b>Tabela 4.12</b> - Análise dos resíduos obtidos após dissolução da madeira com líquidos iônicos e solventes eutéticos <sup>(a)</sup> .....	60
<b>Tabela A.1</b> - Determinação da lenhina para o IL e DES's nos diversos resíduos sólidos).....	83
<b>Tabela A.2</b> - Grau de deslenhificação obtida para os diferentes IL e DES's, tendo em conta as massas utilizadas de madeira original e de resíduo sólido utilizadas obtidas nos vários ensaios.....	85
<b>Tabela A.3</b> - Determinação dos polissacarídeos totais para os resíduos sólidos resultantes do tratamento com IL e DES's (ensaios selecionados).....	87

# 1. Introdução

## 1.1. Âmbito e motivação

Hoje, mais de 80% da energia utilizada pela humanidade tem origem em combustíveis fósseis (Wetzel, 2014). O aproveitamento de carvão, petróleo e gás, contidos na reserva do planeta Terra, provocou uma expansão dramática no uso de energia. Não há dúvida de que a exploração massiva de recursos de combustíveis fósseis foi o principal fator que causou a melhoria da qualidade de vida de milhões de pessoas na Terra nas últimas décadas (Armaroli & Balzani, 2011). No entanto, a queima de combustíveis fósseis ao longo dos anos tem causado bastantes impactos, nomeadamente no aumento das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, no agravamento do efeito de estufa, nas alterações climáticas e nos ecossistemas.

Durante as últimas décadas, as preocupações com as mudanças climáticas e a segurança energética levaram à crescente procura de fontes renováveis para diversificar o suprimento mundial de energia. Os biocombustíveis são considerados uma alternativa renovável e mais limpa ao uso de combustíveis fósseis devido à sua menor pegada de carbono (Viorneri-Portillo *et al.*, 2020), entre os quais se destacam: bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, bioéter dimetilíco, Bio-ETBE (bioéter etil-tere-butílico), Bio-MTBE (bioéter metil-tere-butílico), biocombustíveis sintéticos, bio-hidrogénio e óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas. Os combustíveis de 1ª geração são aqueles que são obtidos a partir de culturas alimentares cultivadas em terras agrícolas com açúcares facilmente extraíveis como o açúcar de cana ou de amido como o do milho ou beterraba ou óleos vegetais - o açúcar, amido ou óleo vegetal é convertido em etanol ou biodiesel, usando fermentação de leveduras ou transesterificação os de 2ª geração são os provenientes de biomassa lenhocelulósica ou lenhosas, resíduos agrícolas ou resíduos de plantas (de culturas destinadas a alimentos, mas já cumpriram a sua finalidade alimentar). Os biocombustíveis de 3ª geração usam plantas aquáticas/algas (extraindo óleo e o resíduo é para bioetanol) mas esta definição não é consensual e há quem defina 3ª geração aos combustíveis provenientes de culturas energéticas por exemplo biomassa produzida com baixo teor de lenhina, alto teor de açúcar como o sorgo doce eventualmente com alterações genéticas.

Em Portugal, o biodiesel é o mais usado, uma vez que pode ser processado a partir de diferentes tipos de matérias-primas como óleos vegetais (tais como: soja, colza, palma ou girassol), gorduras animais ou óleos alimentares usados. No entanto, os biocombustíveis de primeira geração, produzidos a partir de matérias agrícolas que podem ser utilizadas para consumo humano e animal, têm efeito negativo no preço dos alimentos, ameaçam a

biodiversidade e não são suficientes para fazer face aos novos desafios no que toca a energia e clima (Ferreira *et al.*, 2009). A utilização de resíduos de biomassa florestal para esse fim, tem sido uma resposta possível não apenas ao crescente consumo global de energia, mas também à redução das emissões de gases de efeito estufa. A biomassa florestal tem duas vantagens importantes para a produção de energia: primeiro, é uma fonte renovável de energia; segundo, há reciclagem de carbono (da Costa *et al.*, 2020). Devido ao seu clima e localização, Portugal tem boas condições para o crescimento florestal, que abrange cerca de 35% do país. Nesse contexto, os resíduos de biomassa florestal são uma potencial fonte de energia renovável para o país. Assim, várias políticas públicas foram lançadas ao longo dos anos para promover a utilização da biomassa florestal residual em Portugal. Em 2003, o Governo português lançou uma Resolução do Conselho de Ministros (RCM nº 63/2003) para assegurar a diversificação do consumo energético nacional, a redução da dependência dos combustíveis fósseis e a promoção do desenvolvimento sustentável.

Neste trabalho, a acácia foi a biomassa escolhida por se tratar de uma espécie invasora e de grande abundância em Portugal. No século 20, algumas espécies de Acácia, por exemplo a *Acacia longifolia* e Miller da Austrália, foram deliberadamente introduzidas em Portugal para estabilização das dunas. A estabilidade das dunas depende da elevada diversidade natural de espécies de plantas nativas, que prendem a areia e minimizam os efeitos da erosão. Ao longo da costa portuguesa, sistemas de dunas primitivas estão a tornar-se cada vez mais raras, com espécies de plantas nativas a serem substituídas por várias espécies exóticas invasoras, principalmente espécies de Acácia Miller da Austrália. O sucesso invasivo das espécies de Acácia é atribuível principalmente às elevadas taxas de crescimento das plantas, produção prolífica de sementes, com alta longevidade no solo e alta eficiência de dispersão, estimulação da germinação de sementes devido aos incêndios, e a ausência de inimigos naturais em áreas onde as plantas foram introduzidas. A capacidade de fixar azoto permitiu que as acácias invadissem ambientes pobres em nutrientes (Marchante *et al.*, 2003).

Os materiais lenhocelulósicos são a única matéria-prima renovável em quantidade suficiente para substituir parcialmente as fontes fósseis, que são mais baratas e geralmente não competem com as culturas alimentares. Porém, e por apresentarem uma estrutura bastante recalcitrante na maioria dos casos, a sua conversão também envolve operações mais complexas, como a aplicação de um pré-tratamento inicial (Gomes *et al.*, 2021). Além disso, os tratamentos podem ter uma função de fracionamento, uma vez que cada componente (celulose, hemicelulose e lenhina) pode ser seletivamente recuperado em fluxos separados dependendo do pré-tratamento selecionado, seguindo uma abordagem de biorrefinaria. Nesse contexto,

diferentes opções têm sido utilizadas até o momento, desde simples pré-tratamentos mecânicos até tratamentos físicos, químicos, físico-químicos, biológicos e / ou uma combinação dos mesmos. É, por isso, importante a escolha do tipo de pré-tratamento usado na conversão da biomassa lenhocelulósica. O processo *Kraft* é o mais usado atualmente, mas tem desvantagens, por ser um processo que usa condições alcalinas bastante agressivas (hidróxido de sódio), por ser adicionado Na<sub>2</sub>S como outro agente deslenhificante, por ter custos elevados para instalação de uma nova fábrica e por ter rendimentos baixos (40-50%). Entre as tecnologias alternativas de pré-tratamento amplamente estudadas, uma está voltada para a aplicação de líquidos iônicos e outra para os solventes eutéticos com vista à separação dos componentes da biomassa (da Costa Lopes *et al.*, 2013). O estudo neste trabalho vai recair sobre a espécie *Acacia dealbata* e no tratamento desta usando os líquidos iônicos e solventes eutéticos.

## **1.2. Objetivo**

O objetivo principal do trabalho desenvolvido nesta dissertação é a otimização do pré-tratamento da espécie arbórea *Acacia dealbata*, de maneira a ser valorizada posteriormente, utilizando líquidos iônicos e solventes eutéticos. Com recurso a trabalhos realizados anteriormente no DEQ\_FCTUC, nomeadamente o de Almeida, (2018) e na literatura, foi possível a escolha dos líquidos iônicos e solventes eutéticos que alcançaram os melhores resultados experimentais e utilizaram-se diferentes tempos e temperaturas para cada líquido iônico e solvente eutético escolhidos, com o objetivo de entender de que forma a temperatura e o tempo influenciavam o processo da dissolução da madeira e a separação seletiva dos componentes da mesma. A discussão de resultados recaiu essencialmente na dissolução da madeira, na extração de lenhina e na separação seletiva dos polissacarídeos (açúcares).

## **1.3. Organização da dissertação**

A dissertação será dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo destina-se a apresentar o âmbito, a motivação e os objetivos desta dissertação. No segundo capítulo, está descrita a revisão bibliográfica, onde se contextualiza a temática deste trabalho. No terceiro capítulo, estão indicados os materiais e procedimentos utilizados. O quarto capítulo destina-se à apresentação e discussão dos resultados. Por fim, o quinto capítulo apresenta as principais conclusões obtidas neste trabalho de dissertação.



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Composição da Biomassa lenhocelulósica (madeira)

Os resíduos lenhocelulósicos são fontes potenciais de energia renovável (da Silva *et al.*, 2020). A produção mundial de biomassa lenhocelulósica é de aproximadamente 200 bilhões de toneladas por ano. Esta quantidade tão grande de recursos de biomassa pode fornecer matéria-prima suficiente para a produção de energia sustentável. Com o aumento da crise energética, o uso de resíduos lenhocelulósicos de biomassa é particularmente importante. Estes resíduos podem ser classificados como: resíduos municipais, resíduos agrícolas (como talos de milho, espigas de milho e cana do açúcar), resíduos florestais e industriais (serragem, casca, ramos, resíduos das fábricas de papel) (Sattlewal *et al.*, 2018).

A biomassa lenhocelulósica é composta por três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lenhina. Também é constituída por compostos de baixo peso molecular como cinzas, extratáveis, pectinas e proteínas (Ma *et al.*, 2019). A maior parte da biomassa lenhocelulósica é composta por 35 a 55% de celulose, 20 a 40% de hemiceluloses e 10 a 25% de lenhina. A composição da biomassa lenhocelulósica depende do tipo de biomassa, localidade, condições climáticas e do solo onde esta cresce (Singh *et al.*, 2017). Na Tabela 2.1 apresenta-se a composição aproximada de várias biomassas lenhocelulósicas.

**Tabela 2.1-** Composição de diferentes biomassas lenhocelulósicas.

<b>Biomassa lenhocelulósica</b>	<b>Lenhina (%)</b>	<b>Hemiceluloses (%)</b>	<b>Celulose (%)</b>	<b>Referência</b>
<b>Resíduos Agrícolas:</b>				
Espiga de milho	12	31	41	(Huang <i>et al.</i> , 2016)
Palha de trigo	12	32	38	(Pérez-Rodríguez <i>et al.</i> , 2017)
<b>Softwood</b>				
Pinho	26,8	24	45,6	(Yu <i>et al.</i> , 2017)
Abeto	35	10,2	24,7	(Hernández-Beltrán <i>et al.</i> , 2019)
<b>Hardwood</b>				
Eucalipto ( <i>E. globulus Labill</i> )	19-30	12-22	47-58	(Carvalho, 1999)
Choupo	26,6	16,7	46	(Luo <i>et al.</i> , 2019)

### 2.1.1. Celulose

A celulose é um dos polímeros renováveis mais abundantes disponíveis na natureza e um dos maiores reservatórios orgânicos de polissacarídeos. Geralmente é sintetizada pelas plantas (algodão (95%), linho (80%), juta (60-70%) e madeira (40-50%)), mas também é produzida por algumas bactérias. A celulose possui uma estrutura organoquímica relativamente simples (Figura 2.1). É um polímero de cadeia longa composto por unidades de D-glucose ligadas entre si com ligações  $\beta$ -1,4-glicosídica (polímero de anidroglicose), sendo insolúvel em água. As cadeias de celulose são organizadas em microfibrilas ligadas entre si por ligações de hidrogênio intra- e inter-moleculares e forças de Van der Waals, que por sua vez formam feixes de microfibrilas dispostos em fibrilas as quais compõem a parede celular da planta. Essa estrutura desempenha um papel essencial na estabilidade da estrutura das paredes celulares das plantas e confere a este biomaterial uma elevada resistência (Liao *et al.*, 2020).

A celulose tem vantagens pela renovabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, estabilidade térmica e química, boas propriedades mecânicas, entre outras características que tornam este biopolímero excelente para ser usado. (Déléris & Wallecan, 2017).

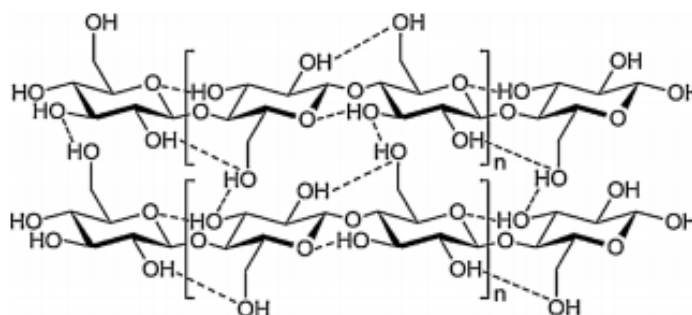


Figura 2.1- Estrutura da celulose (Liao *et al.*, 2020).

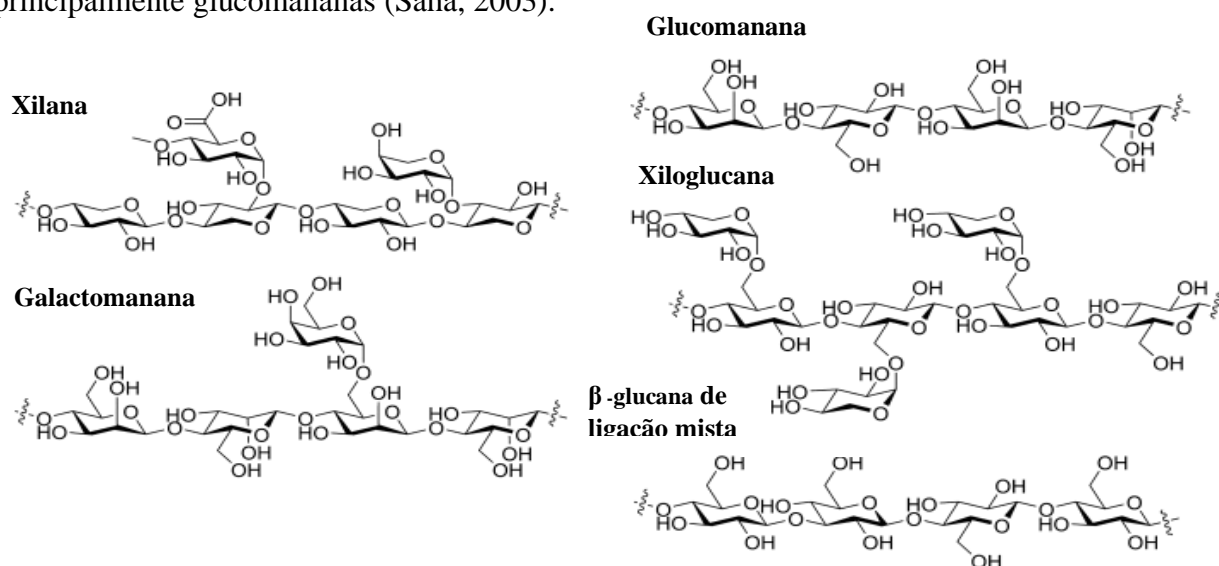
As reações típicas da celulose fibrosa incluem: tratamentos de acabamento e adsorção de produtos químicos para formar compósitos; reações envolvendo os grupos hidroxila; reações do grupo terminal redutor; formação de radicais livres macrocelulósicos. A acessibilidade dos grupos hidroxila à reação também depende dos efeitos de intumescimento e do grau de cristalinidade da estrutura fibrosa. As localizações dos grupos hidroxila na unidade de anidroglicose, isto é, nas posições dos carbonos C-2, C-3 ou C-6, afetam sua reatividade. Não é possível generalizar, pois cada conjunto de condições e interações complexas afeta a reatividade dos grupos. A extensão da reação é calculada pelo grau de substituição (DS) em que DS = 3 representa a reação ou substituição máxima dos três grupos hidroxila na unidade de anidroglicose de repetição. Os valores de DS não estão relacionados com a uniformidade de



substituição de grupos químicos ao longo da molécula de celulose nem com o peso molecular da celulose (Khodayari *et al.*, 2020).

### 2.1.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses são o segundo constituinte mais importante da madeira, representando 25-40% da massa de madeira seca. Ao contrário da celulose, constituída apenas por um monossacarídeo que é a glucose, as hemiceluloses consistem em polímeros de vários açúcares solúveis em água produzidos na fotossíntese. São heteropolímeros com cadeias laterais, sendo classificados de acordo com o principal resíduo de açúcar na espinha dorsal p.e. como xilanas (p.e. glucuronoxilanas), mananas (glucomanana e galactomanana), xiloglucanas,  $\beta$ -glucana de ligação mista na sua estrutura química (Figura 2.2). As hemiceluloses de *hardwood* contêm principalmente xilanas, enquanto as hemiceluloses de *softwood* contêm principalmente glucomananas (Saha, 2003).



**Figura 2.2-** Estrutura de vários tipos de hemiceluloses (Shrotri *et al.*, 2017).

A xilana consiste numa cadeia principal de monómeros de xilose ligados por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas ramificada com pequenas quantidades de outros sacarídeos. A xilana que contém ligações laterais  $\alpha$ -1,2-glicosídicas ao ácido 4-O-metil glucurónico é denominada glucuronoxilana. Um polímero de xilose ramificado com arabinose é denominado arabinoxilana, no qual ocorrem ligações  $\alpha$ -1,3-glicosídica às unidades de arabinose (Teleman, 2001).

As mananas são divididas em galactomanana e glucomanana com base na sua estrutura. A galactomanana possui uma cadeia de manose com ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídica à galactose, enquanto a glucomanana possui glucose e manose na cadeia principal com galactose na cadeia lateral em número variado. Nestas hemiceluloses, a ligação de cadeia principal é a ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica (Teleman *et al.*, 2003). A cadeia principal de xiloglucana é a mesma da celulose, mas é principalmente modificada com xilose por ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas. A xiloglucana é encontrado nas paredes celulares primárias de todas as plantas superiores (Ebringerová, 2005).

A  $\beta$ -glucana de ligação mista é um homopolímero de glucose contendo ligações  $\beta$ -1,3- e  $\beta$ -1,4-glicosídica sem ramificações. Esta hemicelulose está presente na subaleurona e paredes celulares de endospermicas (Ebringerová, 2005).

Dependendo da espécie da planta, estágio de desenvolvimento e tipo de tecido, diferentes subtipos de hemiceluloses podem ser agrupados em duas categorias gerais, com base na hidratação das fibras. (Saha, 2003). As hemiceluloses de baixa hidratação funcionam principalmente para estabilizar a parede celular através de interações com a celulose por meio de ligações de hidrogênio e de interações com a lenhina por meio de ligações covalentes. Estas hemiceluloses são solúveis em água devido à sua estrutura ramificada. O segundo tipo são as hemiceluloses compostas principalmente por hidro-colóides, que funcionam principalmente como um sistema de armazenamento de energia e matérias-primas extracelulares e como um mecanismo de retenção de água nas sementes (Pauly *et al.*, 2013).

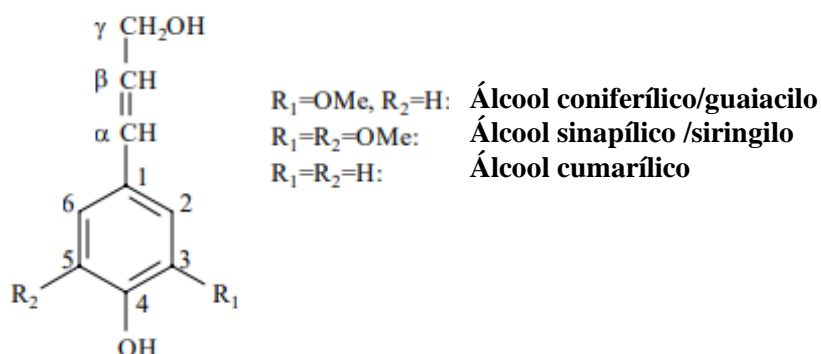
### **2.1.3. Lenhina**

A lenhina é derivada do termo latino *lignum*, que significa madeira. Anselme Payen, em 1838, foi o primeiro a reconhecer a natureza composta da madeira considerando a lenhina, uma substância rica em carbono, como o "material incrustante" que incorporava a celulose. Mais tarde (1865), Schulze definiu esse material incrustante como lenhina. A lenhina foi descrita como um polímero de rede tridimensional aleatório composto de ligações de unidades de fenilpropano (Sjöström, 1993).

A lenhina é o terceiro material biológico mais abundante, a seguir à celulose e às hemiceluloses, e compreende 15-35% da matéria (base seca) das plantas lenhosas. Esta macromolécula desempenha um papel vital no fornecimento de suporte para unir as fibras vegetais. A lenhina também diminui a permeação da água através das paredes celulares do xilema, desempenhando um papel importante no transporte de água e nutrientes. Por fim, a lenhina desempenha uma função importante no processo natural de uma planta. Impede a sua

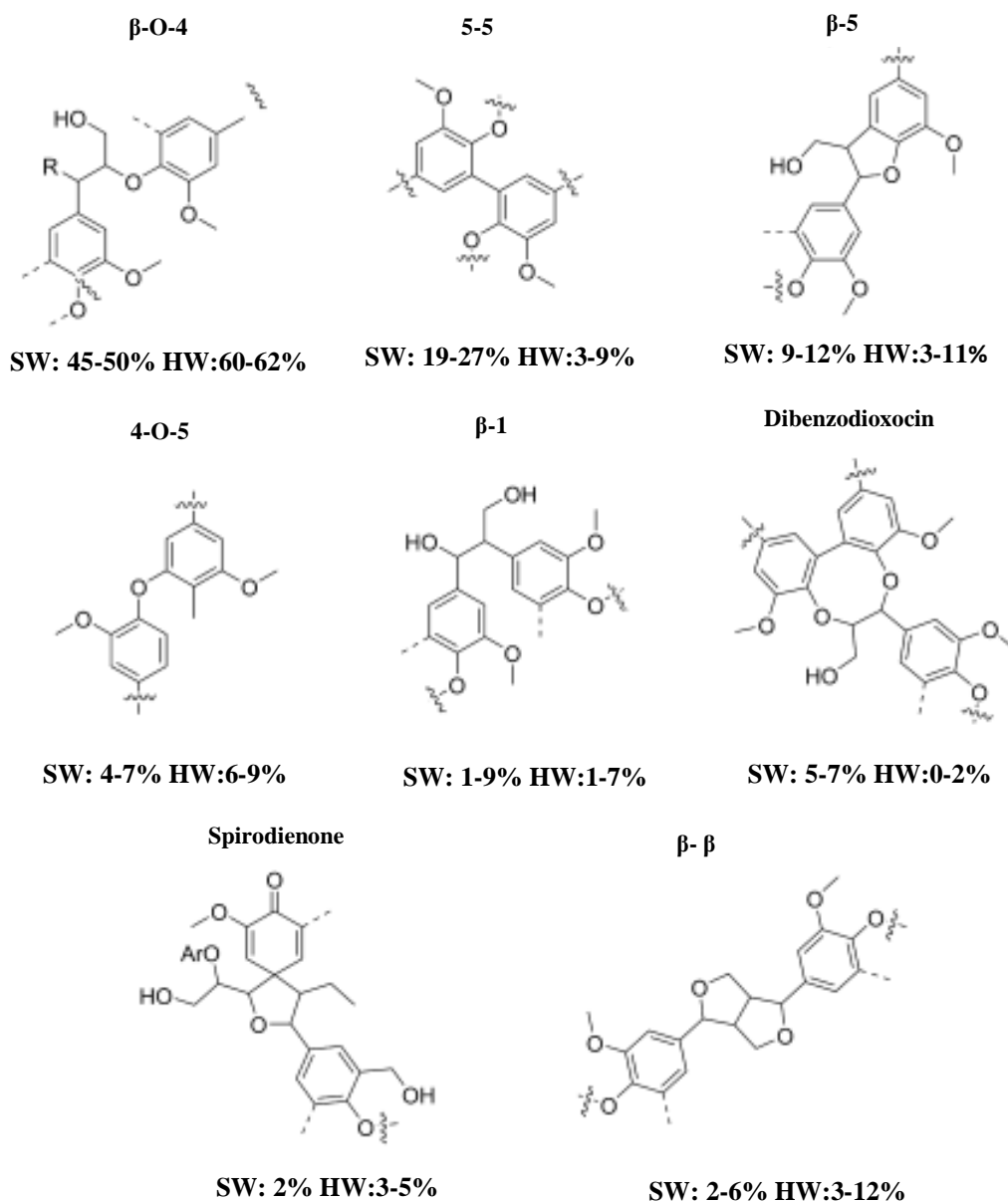
degradação e a penetração de enzimas destrutivas através da parede celular. Embora a lenhina seja necessária para as árvores, é indesejável na produção de papel e é removida pelos processos de branqueamento (Pearl, 1967).

Estruturalmente, a lenhina é um heteropolímero amorfo, não solúvel em água e opticamente inativo. A lenhina é baseada em unidades de fenilpropano unidas por diferentes tipos de ligações (ligações químicas dos grupos alquil-álquil, alquil-aril e aril-aril). Este polímero é sintetizado pela geração de radicais livres, que são libertados na desidrogenação mediada por peroxidase de três álcoois fenil propiônicos: álcool coniferílico (guaiacilo), álcool cumarílico (p-hidroxifenilo), e álcool sinapílico (siringilo), como está demonstrado na Figura 2.3. O álcool guaiacilo é o principal componente das lenhinas de *softwoods*, sendo que os álcoois guaiacilo e siringilo são os principais constituintes das lenhinas de *hardwoods*. Relativamente à lenhina nas gramíneas, esta é constituída por todos os três álcoois referidos anteriormente. (Whetten & Sederoff, 1995).



**Figura 2.3-** Constituição da lenhina (adaptado de Pearl, 1967).

Os monómeros (guaiacilo, siringilo e p-hidroxifenilo) são polimerizados durante a biossíntese para formar uma estrutura tridimensional desordenada e complexa. Essas unidades são ligadas por ligações do tipo  $\beta - O - 4$ ,  $5-5$ ,  $\beta - 5$ ,  $4 - O - 5$ ,  $\beta - 1$ , dibenzodioxocina e  $\beta - \beta$ . A abundância relativa de ligações nas lenhinas de *softwood* e *hardwood* é representada na Figura 2.4. As ligações  $\beta - O - 4$  predominam neste tipo de madeiras. A estrutura exata da lenhina e a medição quantitativa das ligações são difíceis de determinar. As tentativas de dissolver a lenhina para isolamento ou análise alteram sua estrutura química e o material que resulta não representa verdadeiramente a lenhina nativa (Lupoi *et al.*, 2015).



**Figura 2.4**-Diferentes tipos de estruturas presentes na lenhina e a sua abundância na lenhina de softwood (SW) e hardwood (HW) (Shrotri *et al.*, 2017)

#### 2.1.4. Extratáveis e Cinzas

Os extratáveis são aqueles compostos solúveis em solventes orgânicos de caráter neutro ou ácido. Os extratáveis são uma mistura de diferentes produtos químicos, incluindo resinas, proteínas, fitoesteróis, gorduras, ceras, sais e vários hidrocarbonetos não voláteis disponíveis em pequenas porções. No entanto, os açúcares e compostos solúveis em água também podem ser extraídos (Karimi & Taherzadeh, 2016). Embora a composição química dos extratáveis mude entre as espécies, em muitos casos, fatores como a área geográfica, idade da árvore, condições de crescimento e variação sazonal influenciam a sua composição. Na madeira, esses

compostos são encontrados nos canais no xilema e, no nível celular, podem ser encontrados como parte da lamela média, espaços intercelulares, e paredes dos traqueídeos.

As cinzas são os elementos resultantes da combustão da biomassa. Existem grandes variações, dependendo não apenas do tipo de biomassa vegetal, mas também de uma parte específica de cada espécie. Na madeira, as cinzas são constituídas majoritariamente por cálcio, magnésio e potássio, sendo que em alguns casos existem quantidades minoritárias de fósforo, cloro e sódio (Bostr *et al.*, 2012).

## **2.2. Pré-Tratamento da biomassa lenhocelulósica**

Existem vários fatores que influenciam o tipo de tratamento a ser usado, como a complexidade dos constituintes da parede celular, a heterogeneidade estrutural, a cristalinidade da celulose e o grau de lenhificação, os quais são responsáveis pela recalcitrância da biomassa, tornando-a resistente à atuação biológica e química. Para superar a recalcitrância, o processo de pré-tratamento torna-se uma etapa significativa na utilização de biomassa lenhocelulósica para aplicações industriais. Ao longo do processo de pré-tratamento, a biomassa lenhocelulósica sofre uma quebra na cristalinidade da celulose acompanhada por uma redução do seu grau de polimerização, bem como pela degradação da hemicelulose, pela separação da lenhina e pela perturbação da estrutura recalcitrante da biomassa lenhocelulósica (Chen *et al.*, 2017).

O pré-tratamento é uma etapa altamente dispendiosa, mas crítica, por exemplo, para aumentar a acessibilidade de enzimas durante a etapa de sacarificação (Srivastava *et al.*, 2019). O pré-tratamento também deve reduzir o consumo de agentes químicos reativos, os custos de energia e melhorar a produção de monômeros de açúcar durante a hidrólise (Abraham *et al.*, 2020). Uma variedade de técnicas de pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica foi estabelecida e enquadra-se em três categorias principais: métodos químicos, físicos e biológicos (Tu & Hallett, 2019).

### **2.2.1. Pré-tratamento físico**

O pré-tratamento físico refere-se a métodos que não utilizam produtos químicos ou microrganismos durante os processos de pré-tratamento. As técnicas de pré-tratamento físico previamente desenvolvidas incluem fragmentação da biomassa (por exemplo, moagem), explosão de vapor (desintegração mecânica acompanhada por auto-hidrólise), pré-tratamento

com água quente líquida (hidrotermólise), extrusão e irradiação (ultra-som e micro-ondas) (Kratky & Jirout, 2011).

A **fragmentação da biomassa** lignocelulósica é utilizada para reduzir o tamanho das partículas e é normalmente aplicada à maioria dos processos de produção de biocombustíveis antes de outros métodos de pré-tratamento para melhorar o manuseamento e o tratamento da matéria-prima. A redução do tamanho das partículas pode alterar a ultra-estrutura inerente da biomassa lenhocelulósica, aumentar a acessibilidade, por aumento da área superficial, reduzir o grau de cristalinidade da celulose e diminuir o grau de polimerização da celulose para melhorar a digestão (Kratky & Jirout, 2011).

A **explosão a vapor**, também chamada de auto-hidrólise, difere da explosão a vapor com catálise, pois nenhum produto químico é adicionado ao processo. Nesse método, as partículas de biomassa são aquecidas com vapor saturado sob alta pressão por um curto período de tempo e a pressão é reduzida bruscamente, o que faz com que a biomassa sofra uma descompressão explosiva. A temperatura, pressão e tempo típicos do pré-tratamento estão dentro dos limites de 160-260°C, 0,69-4,83 MPa e de alguns segundos a alguns minutos (Sun & Cheng, 2002).

O tratamento com **água quente líquida (LHW)** é uma das tecnologias hidrotermais de pré-tratamento que não requer adição de produtos químicos e é usada na indústria de celulose e na produção de bioetanol. No tratamento com LHW, a pressão é utilizada para manter a água no estado líquido a temperaturas elevadas (150-300°C). A biomassa é submetida a alta temperatura com água a alta pressão. Durante o pré-tratamento, a água pode penetrar na estrutura celular da biomassa, hidratando a celulose, solubilizando hemiceluloses e removendo ligeiramente a lenhina (Ahammad *et al.*, 2008).

A **Extrusão** é um processo que combina várias operações numa unidade. As matérias-primas são alimentadas a uma extremidade da extrusora e transportadas ao longo do comprimento de uma câmara contendo um parafuso sem fim. Enquanto o material se move ao longo da câmara, este é sujeito a forças de atrito e forças de corte intensas, provocando algum aumento de temperatura, seguido de uma diminuição da pressão na extremidade de saída (Alam, 2015).

A **irradiação** é um método físico de pré-tratamento que inclui micro-ondas, ultrassom, raios gama e feixe de elétrons. O processamento por micro-ondas é o método de pré-tratamento de irradiação mais estudado. A energia é gerada por um campo eletromagnético e transferida diretamente ao material para fornecer aquecimento rápido e uniforme em todo o material. O

campo de micro-ondas e a resposta dielétrica de um material determinam sua capacidade de ser aquecido com este tipo de energia. A tecnologia de micro-ondas pode ser uma alternativa eficaz ao aquecimento convencional. Pode aquecer mais rapidamente um grande volume, reduzindo o tempo de tratamento, o que pode levar a consideráveis economias de energia (Eskicioglu *et al.*, 2007).

### 2.2.2. Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico refere-se ao uso de produtos químicos, como ácidos, bases e líquidos iônicos ou solventes eutéticos, para alterar as características físicas e químicas da biomassa lenhocelulósica.

O **pré-tratamento alcalino** utiliza bases, como NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH e NH<sub>3</sub>, para remover lenhina e hemiceluloses, tornando a biomassa lenhocelulósica mais degradável para microrganismos e enzimas. O tratamento alcalino com NaOH tem sido amplamente utilizado na indústria de celulose e papel. A função do pré-tratamento alcalino tem como objetivo a saponificação e clivagem das ligações lenhina-carboidrato. Por remoção de reticulações, o pré-tratamento alcalino leva a um aumento da porosidade, inchaço estrutural, diminuição do grau de polimerização e cristalinidade, interrupção da estrutura da lenhina e quebra de ligações entre a lenhina e outros polímeros (Sambusiti *et al.*, 2012).

O **pré-tratamento com ácido** pode ser conduzido sob ácido concentrado (por exemplo, 30 e 70%) e baixa temperatura (por exemplo, 40 ° C) ou sob ácido diluído (por exemplo, 0,1%) e alta temperatura (por exemplo, 230 ° C). Tanto os ácidos inorgânicos quanto os orgânicos, incluindo ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ácido acético e ácido maleico, têm sido utilizados no pré-tratamento com ácido diluído, sendo o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o mais utilizado. Este ácido é extremamente tóxico, corrosivo e perigoso e requer materiais caros, como materiais não metálicos. Além disso, o ácido deve ser recuperado após o tratamento da biomassa por razões econômicas, pois é um processo de alto consumo de energia e custo. Portanto, o ácido diluído é favorecido em relação ao ácido concentrado no pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica. O pré-tratamento com ácido diluído hidrolisa até 100% das hemiceluloses gerando açúcares simples (por exemplo, xilose, arabinose e galactose), dependendo das condições de pré-tratamento. O principal resultado do pré-tratamento com ácido diluído é aumentar significativamente a suscetibilidade da celulose à degradação microbiana e à hidrólise enzimática (Badshah *et al.*, 2012).

O **pré-tratamento de explosão a vapor catalisada** pode ser realizado com a adição de catalisadores como  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$  e  $NaOH$ . A presença de um catalisador pode melhorar a biodegradabilidade da biomassa lenhocelulósica, reduzir a produção de compostos inibidores e resultar numa mais completa recuperação da hemicelulose (Bruni *et al.*, 2010).

A **oxidação húmida** é um método oxidativo de pré-tratamento que consiste na adição de água e um agente oxidante (por exemplo, ar, oxigénio e peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$ ). A temperatura, o tempo de reação, a pressão de oxigénio e o teor de água são os parâmetros mais críticos na oxidação húmida. O processo é geralmente realizado a temperaturas e pressões elevadas (125-300 °C; 0,5-20 MPa) (Hendriks & Zeeman, 2009).

O ozono é um oxidante poderoso que pode ser usado como pré-tratamento (**ozonólise**) para biomassa lenhocelulósica. O pré-tratamento por ozonólise resulta numa biomassa mais degradável principalmente por degradação da lenhina, com uma ligeira alteração da hemicelulose. No entanto, tem muito pouco efeito na celulose. Os principais parâmetros de pré-tratamento são o teor de água no reator, o tamanho das partículas e a concentração de ozono na corrente de gás. Quando o ozono é aplicado durante o pré-tratamento, as moléculas de ozono formam radicais hidroxilo ( $OH\cdot$ ) na água, resultando em combinação de oxidação tanto pelo próprio ozono quanto pelos radicais  $OH\cdot$ . Portanto, o pH da solução determina o tipo de reação que ocorre durante o tratamento com ozonólise (Taherzadeh & Karimi, 2008).

### ***Organosolv***

O pré-tratamento por *organosolv* utiliza uma mistura de solventes orgânicos e aquosos para fracionar e solubilizar lenhina e hemiceluloses. Foi desenvolvido um grande número de sistemas orgânicos que funcionam com ou sem catalisador na faixa de temperatura de 373-473 K. A escolha do solvente orgânico é fundamental para a eficiência do tratamento e o design do processo. Solventes com baixo ponto de ebulição, como metanol e etanol, são usados para reduzir os requisitos de energia para a recuperação por destilação e solventes de alto ponto de ebulição, como etilenoglicol e glicerol, são úteis para o tratamento a alta temperatura sem a necessidade de bombas de pressão. O pré-tratamento com *organosolv* dissolve a lenhina e as hemiceluloses, deixando na fase sólida a celulose cristalina (Zhao *et al.*, 2009).



### 2.2.3. Pré-tratamento biológico

O pré-tratamento biológico é conduzido sob condições ambientais muito mais amenas, de modo que sejam gerados poucos inibidores, uma vez que estes podem afetar negativamente a digestão anaeróbica (Tahezadeh & Karimi, 2008).

**Pré-tratamento fúngico** é usado para avaliar se os fungos degradam seletivamente a lenhina e a hemicelulose, enquanto degradam pouca celulose. A celulose é mais recalcitrante ao ataque de fungos do que os outros componentes (Sun & Cheng, 2002).

O **pré-tratamento microbiano** é realizado por meio de triagem microbiológica de ambientes naturais em que a biomassa lenhocelulósica podre é o substrato (e onde proliferam diferentes microrganismos). Ao contrário do pré-tratamento fúngico, que ataca principalmente a lenhina, o microbiano geralmente possui alta capacidade de degradação de celulose e hemicelulose (Zhang *et al.*, 2011).

A seleção dos processos de pré-tratamento é determinada pela escolha da biomassa lenhocelulósica utilizada, pois há variação na composição da hemicelulose, celulose e lenhina. Embora o foco do tratamento seja fracionar a biomassa lenhocelulósica em componentes, também é importante ter em conta a toxicidade resultante na massa residual para posterior sacarificação e conversão em produtos que possam ser utilizados. Assim, é necessário desenvolver e dimensionar os métodos que causam menor ou nenhuma toxicidade. Os líquidos iônicos e os solventes eutéticos provaram ser uma das opções mais ecológicas no pré-tratamento químico da biomassa lenhocelulósica. (Mohammadi *et al.*, 2019).

### 2.3. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica usando líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (ILs) são sais orgânicos que normalmente permanecem líquidos à temperatura ambiente (*RTIL-room temperature ionic liquids*) e geralmente são compostas por cátions orgânicos relativamente volumosos e ânions inorgânicos relativamente pequenos. No entanto, em alguns casos, alguns ânions e cátions usados em ILs demonstraram recentemente ser altamente tóxicos e pouco biodegradáveis. Além disso, os ILs também possuem desvantagens, como dificuldade de purificação e custo (Huang *et al.*, 2019).

O estudo dos líquidos iônicos iniciou-se na síntese do nitrato de etilamônio em 1914. Este líquido iônico foi sintetizado por adição de ácido nítrico (concentrado) a etilamina, e a água formada foi removida por destilação, tendo sido obtido sal puro a partir de líquido iônico. A aparência física desse sal era líquida à temperatura ambiente (Singh, 2019).

Geralmente, a síntese de líquidos iônicos pode ser descrita em duas etapas: a preparação dos catiões desejados na primeira etapa e adição subsequente de aniões (Figura 2.5) para produzir os ILs pretendidos. Em alguns casos, apenas um primeiro passo é necessário para a síntese de líquidos iônicos, como por exemplo na síntese de nitrato de etilamônio [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] e do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]Cl (Singh, 2019).

Os ILs podem dissolver espécies polares e não polares. Por exemplo, ILs são miscíveis com água, e por outro, podem dissolver compostos aromáticos não polares, como o benzeno. Os ILs também são denominados solventes de *designer*, pois as suas propriedades físico-químicas podem ser ajustadas e adaptadas para serem eficientes para aplicações específicas. No entanto, um dos obstáculos na sua utilização são as viscosidades elevadas em comparação com as dos solventes orgânicos comuns (Shekaari *et al.*, 2020).

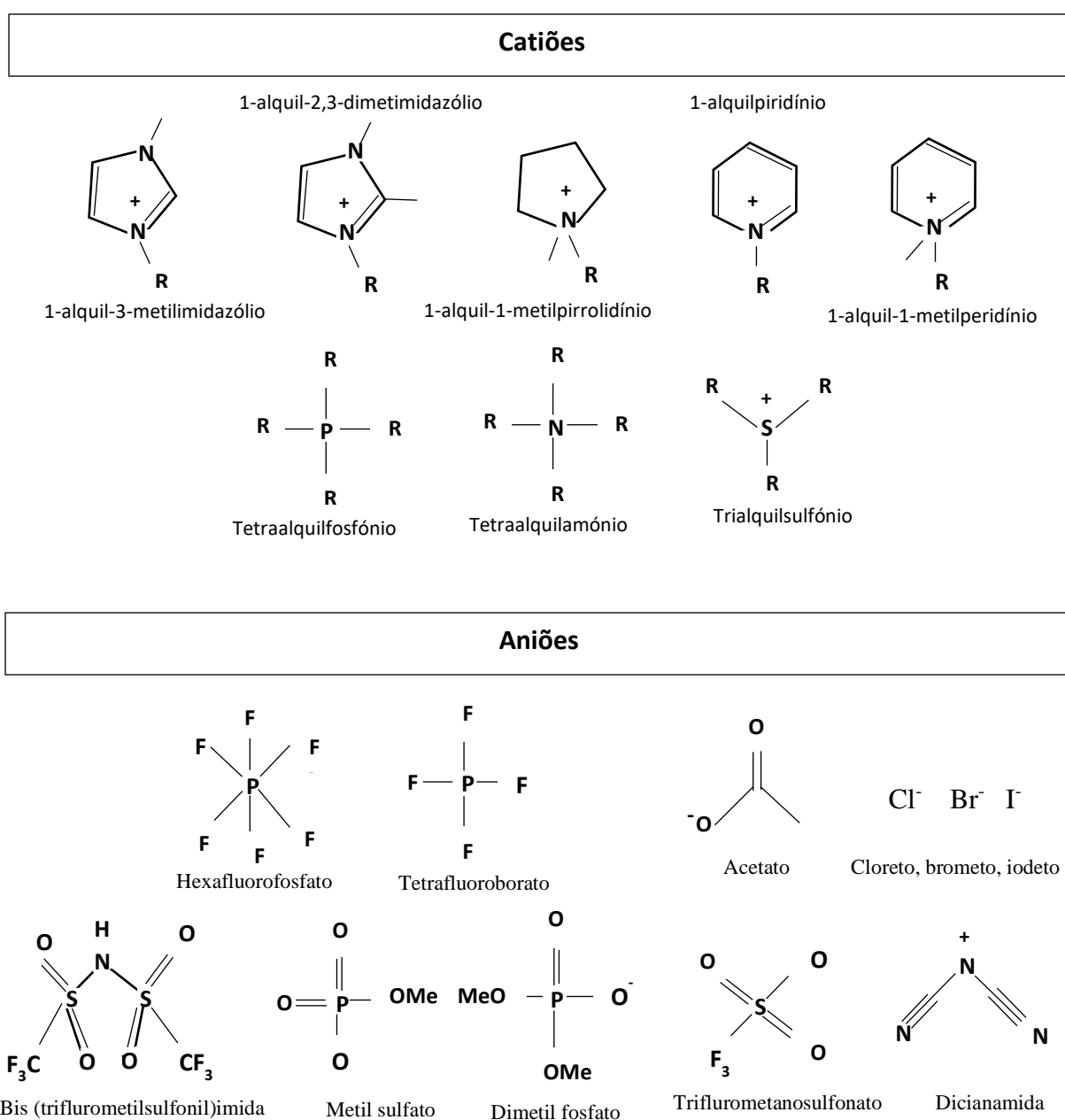


Figura 2.5- Catiões e aniões mais comuns em líquidos iônicos (adaptado de Geun *et al.*, 2017).

O líquido iónico pode servir como agente de pré-tratamento e como meio de reação. A celulose dissolvida em líquido iónico é altamente suscetível à hidrólise (Rinaldi *et al.*, 2008). A presença de água, um anti-solvente para o sistema com líquido iónico é necessária para a reação de hidrólise. No entanto, é essencial que o teor de água seja baixa, pois uma elevada concentração causa precipitação de celulose e inibe a reação de hidrólise (Guo *et al.*, 2012). Líquidos iónicos também servem para formar vários derivados de celulose como acetatos de celulose e outros derivados. A biomassa lenhocelulósica é parcialmente solúvel em líquidos iónicos usados para dissolução de celulose. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio podem dissolver *harwoods* e *softwoods* sem qualquer outro pré-tratamento. Constatou-se que a interação  $\pi - \pi$  entre o catião do líquido iónico e os anéis aromáticos da lenhina facilita a dissolução da lenhina (Cao *et al.*, 2009). O material dissolvido pode ser regenerado para obter componentes despolimerizados que facilmente sofrem reação catalítica. O controle sobre o método de regeneração pode resultar na separação da celulose purificada, permitindo o fracionamento do material lenhocelulósico usando apenas líquidos iónicos.

Os líquidos iónicos são algumas vezes referidos como um solvente verde para aplicação na conversão de material lenhocelulósico. Isto deve-se à pressão praticamente nula, à alta estabilidade química, não inflamabilidade, baixa volatilidade e alta condutividade iónica (Shekaari *et al.*, 2020). No entanto, a baixa pressão de vapor dificulta muito a separação de líquidos iónicos por destilação. Para a sua aplicação em tecnologias de conversão de biomassa lenhocelulósica em larga escala, é ainda necessário o desenvolvimento de tecnologias para a síntese económica de líquidos iónicos.

### **2.3.1. Dissolução da celulose em líquidos iónicos**

A celulose é muito pouco solúvel em solventes convencionais devido às suas inúmeras ligações de hidrogénio intermoleculares. No entanto, esta pode ser dissolvida usando solventes que possuam a facilidade de interromper as ligações de hidrogénio inter e intra-moleculares (Geun *et al.*, 2017) (Figura 2.6).

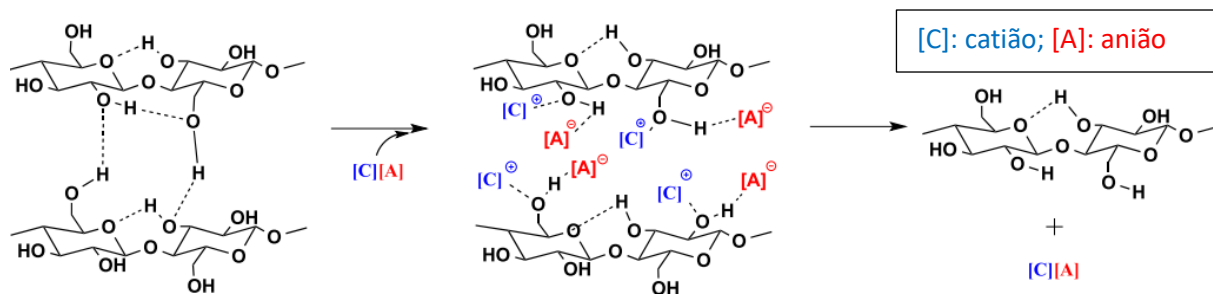


Figura 2.6- Dissolução da celulose (adaptado de Geun *et al.*, 2017)

Os sistemas de dissolução da celulose atualmente usados têm algumas desvantagens, como elevada volatilidade ou geração de gás venenoso. Além disso, para dissolver completamente a celulose, são necessários pré-tratamentos com várias etapas, seguidos de agitação prolongada. Por isso, o aparecimento dos líquidos iônicos está a atrair cada vez mais atenção por parte dos investigadores e são conhecidos como uma nova classe de solventes. Devido à diversidade de iões orgânicos dos seus componentes, é possível ajustar as suas propriedades físico-químicas, incluindo polaridade, viscosidade e ponto de fusão (Geun *et al.*, 2017).

O primeiro relatório sobre dissolução de celulose em líquidos iônicos foi publicado em 2002 por Rogers (Roger *et al.*, 2002) Neste estudo, o líquido iónico constituído pelo catião 1-butil-3-metilimidazólio foi combinado com diferentes aniões de maneira a investigar como se comportavam como solventes da celulose. Verificou-se que o cloreto (aceitador de ligação de hidrogénio) era o anião mais eficaz para dissolver a celulose em comparação com os grandes aniões de grande tamanho (por exemplo o metil sulfato). Desde então, muitos líquidos iónicos têm sido relatados na literatura com a capacidade de dissolver eficientemente a celulose, como o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM]Cl, fosfato e acetato.

Uma desvantagem associada aos líquidos iónicos são as suas viscosidades relativamente altas, o que traz dificuldades de processamento durante o processo de dissolução. No entanto, líquidos iónicos com aniões como acetato e fosfato possuem viscosidades mais baixas o que facilita o seu uso em várias aplicações (Isik *et al.*, 2014).

Hoje em dia, os valores máximos atingidos de solubilidade da celulose foram de 14,5% (em peso) usando cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio a 130°C e 16% usando acetato de 1-etil-3-metilimidazólio a 90°C, que pode ser aumentada até 25% (em peso) com aquecimento por micro-ondas (Isik *et al.*, 2014). Na Tabela 2.2 encontra-se representada a solubilidade em diferentes líquidos iónicos.

**Tabela 2.2-** Solubilidade da celulose em alguns líquidos iônicos. DP: grau de polimerização. MCC: celulose microcristalina

Líquido Iônico	T (°C)	Solubilidade (wt%)	Tipo de celulose	Referência
[AMIM]Cl <sup>(a)</sup>	90	5	MCC Avicel	(Zhang <i>et al.</i> , 2005)
	100	10	MCC (DP:250)	(Fukaya <i>et al.</i> , 2006)
	100-130	5-14,5	Pasta de <i>linters</i> de algodão	(Zhang <i>et al.</i> , 2005)
[AMIM]HCOO <sup>(b)</sup>	85	22	MCC(DP:250)	(Fukaya <i>et al.</i> , 2006)
[BMIM]Cl <sup>(c)</sup>	100	10	Pasta dissolvida	(Swatloski <i>et al.</i> , 2002)
	110	10	MCC Avicel	(Zhao <i>et al.</i> , 2008)
	100	20	MCC( DP:250)	(Fukaya <i>et al.</i> , 2006)
[BMIM]HCOO <sup>(d)</sup>	110	8	MCC Avicel	(Zhao <i>et al.</i> , 2008)

<sup>(a)</sup>[AMIM]Cl = Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio; <sup>(b)</sup>[AMIM]HCOO = Formato de 1-alil-3-metilimidazólio; <sup>(c)</sup>[BMIM]Cl = Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>(d)</sup>[BMIM]HCOO = Formato de 1-butil-3-metilimidazólio.

### 2.3.2. Dissolução da lenhina em líquidos iônicos

A seguir aos carboidratos, a lenhina é a maior fração da biomassa. Contribui para a recalcitrância de biomassa na forma de barreiras físicas e químicas. Portanto, o isolamento e dissolução da lenhina é uma das principais etapas para a utilização da biomassa. Pu e os outros colaboradores testaram a dissolução da lenhina (isolada da pasta kraft de pinho) usando ILS apróticos selecionadas (Ridge & Ragauskas, 2007).

O mecanismo de dissolução da lenhina é obtido pela clivagem das ligações de hidrogénio na lenhina (Xue *et al.*, 2016). Observou-se que até 20% (em peso) de lenhina poderia ser dissolvida em trifluorometanossulfonato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([HMIM][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]), metilsulfato de 1,3-dimetilimidazólio ([MMIM]MeSO<sub>4</sub>) e 1-butil- Metilsulfato de 3-metilimidazólio ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>). A solubilidade da lenhina foi influenciada principalmente pela natureza dos aniões. Por exemplo, descobriu-se que para sais de 1-butil-3-metilimidazólio a ordem de solubilidade era MeSO<sub>4</sub>> Cl<sup>-</sup> >Br<sup>-</sup> >> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, enquanto ILS contendo grandes aniões não eram solventes adequados para a dissolução da lenhina. Desde este estudo, vários investigadores analisaram a dissolução da lenhina usando líquidos iônicos como solvente verde. Muito recentemente, Hart e seus colaboradores (2015) relataram que a forte ligação de hidrogénio foi um fator crucial para a dissolução da lenhina nos ILS, como ocorreu na dissolução da celulose, mas ainda era necessária uma basicidade mínima da ligação de hidrogénio (dador de elétrões) para solubilizar a lenhina (Geun *et al.*, 2017). Na Tabela 2.3 é apresentado a solubilidade da lenhina em alguns líquidos iônicos.

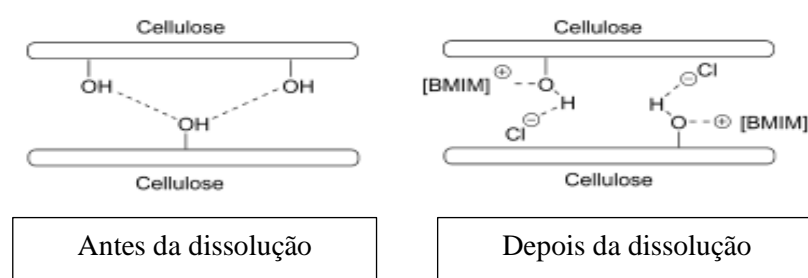
**Tabela 2.3**-Solubilidade da lenhina alguns líquidos iônicos.

Líquido iónico	Temperatura e tempo	Solubilidade	Tipo de lenhina	Referência
[BMIM]Cl <sup>(a)</sup>	75°C	13,9 g/L	Lenhina-CO <sub>2</sub>	(Ridge & Ragauskas, 2007)
[BMIM]MeSO <sub>4</sub> <sup>(b)</sup>	25-100°C	14,5-34,4g/L	Lenhina Kraft Softwood	(Ridge & Ragauskas, 2007)
[AMIM]Cl <sup>(c)</sup>	110°C	21%	Lenhina alquil	(Muhammad <i>et al.</i> , 2015)
[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	90°C, 24h	10-50%	Lenhina Kraft	(Lee <i>et al.</i> , 2009)
[BMIM]Br <sup>(d)</sup>	25-75 °C	1-34%	Lenhina de pasta Kraft de pinho	(Ridge & Ragauskas, 2007)

<sup>(a)</sup>[BMIM]Cl = Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>(b)</sup>[BMIM]MeSO<sub>4</sub> = Metilsulfato 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>(c)</sup>[AMIM]Cl = Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ;<sup>(d)</sup> [BMIM]Br = Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

### 2.3.3 Contribuição do anião e do catião na Dissolução da biomassa lenhocelulósica.

Vários estudos indicaram a contribuição do anião para a ligação de hidrogénio e subsequente dissolução de celulose em líquidos iônicos. Foi demonstrado que os aniões (como o Cl<sup>-</sup> e o OAc<sup>-</sup>) com boa basicidade para fazer ligação de hidrogénio com grupos hidroxilo possuem capacidade superior para dissolver celulose (Figura 2.7) (Zhang *et al.*, 2016). Contrariamente a isso, os iões de baixa basicidade não são eficazes para a dissolução da celulose (Zhao *et al.*, 2008). Além disso, os ILs que contém aniões não coordenadores, como BF<sub>4</sub> e PF<sub>6</sub>, são pouco apropriados para dissolver a celulose (Lee *et al.*, 2009). Quanto maior for o tamanho do anião mais baixa é a capacidade de formação de ligação de hidrogénio. Logo, a capacidade de dissolução diminui com o aumento do tamanho do anião (Zhang *et al.*, 2016) . Fukaya *et al.* (2008) propuseram a tendência da dissolução de celulose em ILs baseados em fosfato ou fosfonato como: [EMIM](MeO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> < [EMIM](MeO)MePO<sub>2</sub><sup>-</sup> < [EMIM](MeO)(H)PO<sub>2</sub><sup>-</sup> a 45–65°C. Em contraste, [EMIM]Cl só é líquido a partir de 85°C e, portanto, não mostra dissolução de celulose a 45°C (Fukaya *et al.*, 2008). A influência do anião na dissolução da biomassa lenhocelulósica é devido ao tamanho do anião e à sua basicidade na ligação de hidrogénio, uma vez que os aniões dos líquidos iônicos desempenham um papel fundamental na rutura de ligações de hidrogénio inter- e intramoleculares da celulose (Lee *et al.*, 2009).



**Figura 2.7**- Interação do anião e do catião com celulose durante a dissolução no líquido iónico [BMIM]Cl (adaptado de Shrotri *et al.*, 2017).

Mais tarde alguns investigadores afirmaram que o catião também contribuiu para a dissolução da celulose. Lu e seus colaboradores (2014) mostraram que a funcionalidade aromática heterocíclica, como o catião à base de piridínio e imidazólio [BMIM], proporcionaram uma melhor dissolução da celulose do que os catiões à base de benzil amónio não heterocíclicos. Além disso, líquidos iónicos à base de catiões cíclicos não aromáticos, como pirrolidínio ou piperidínio, falham em dissolver a celulose, concluindo que a funcionalidade aromática promove o fenómeno da dissolução (Lu *et al.*, 2014).

Zhao e seus colaboradores (2008) observaram que ILs com catiões  $Bu_4N^+$  e  $Bu_4P^+$  apresentaram menor solubilidade da celulose devido ao grande volume do catião, o que pode impedir a formação da ligação de hidrogénio. Observou-se, também, que a presença de funcionalidade aromática N-heterocíclica com protões ácidos e a cadeia lateral com o grupo de elétrões no catião proporcionou melhor solubilidade da biomassa lenhocelulósica nos líquidos iónicos. No entanto, o tamanho do catião ou da cadeia lateral pode afetar a solubilização do material lenhocelulósico. Na Tabela 2.4 apresentam-se alguns rendimentos de dissolução usando diferentes tipos de líquidos iónicos.

**Tabela 2.4-** Rendimentos de dissolução de biomassa lenhocelulósica em diferentes líquidos iónicos.

<b>Tipo de biomassa</b>	<b>Líquido iónico</b>	<b>Temperatura e tempo de reação</b>	<b>Tamanho da partícula</b>	<b>Rendimento de Dissolução (%)</b>	<b>Referência</b>
<b>Pinho do Sul</b>	[BMIM]Cl <sup>(a)</sup>	110°C, 16h	0,250-0,5mm	26	(Wang <i>et al.</i> , 2011)
<b>Carvalho Vermelho</b>	[EMIM]OAc <sup>(b)</sup>	110°C, 16h	0,125-0,25mm	99,5	(Sun <i>et al.</i> , 2009)
<b>Faia</b>	[EMIM]OAc	115°C, 24h	0,1-0,5mm	75	(Sun <i>et al.</i> , 2009)
<b>Pinho</b>	[AMIM]Cl <sup>(c)</sup>	100°C, 15h	-	35	(Wang <i>et al.</i> , 2011)
<b>Pinho do Sul</b>	[BMIM]Cl	110°C, 16h	<0,125mm	52,6	(Wang <i>et al.</i> , 2011)

<sup>(a)</sup>[BMIM]Cl = Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>(b)</sup>[EMIM]OAc = Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio; <sup>(c)</sup>[AMIM]Cl = Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio.

Na Tabela 2.5, encontra-se um sumário de alguns estudos que foram realizados com líquidos iónicos à escala laboratorial, relativamente à remoção da lenhina.

**Tabela 2.5-** Processos de pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica e a extração de lenhina desses processos.

Matéria-Prima	Líquido iônico	Tamanho da partícula	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Remoção de lenhina (%)	Referência
Pinho amarelo do Sul	[EMIM]OAc <sup>(a)</sup>	0,125-0,250 mm	110	46	26,1	(N. Sun <i>et al.</i> , 2009)
Pinho ( <i>Pinus radiata</i> )	[BMIM]Ac <sup>(b)</sup>	0,1-0,5 mm	100	2	58	(Pinkert <i>et al.</i> , 2011)
Espiga de milho	[EMIM]OAc	<0,150 mm	120	24	82,58	(Weerachanchai & Lee, 2013)
Espiga de milho	[EMIM]OAc	0,18-0,13 mm	110	5	9,78	(Sun <i>et al.</i> , 2013)
Pinho alburno	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ] <sup>(c)</sup> + H <sub>2</sub> O	0,18-0,85mm	120	22	81,7	(Procentese <i>et al.</i> , 2015)
Abeto da noruega	[EMIM]OAc	< 0,50 mm	100	6	31,7	(Heggset <i>et al.</i> , 2016)
Palha de milho	[EMIM]OAc	-	140	3	58	(Dibble <i>et al.</i> , 2011)

<sup>(a)</sup>[EMIM]OAc = Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio; <sup>(b)</sup>[BMIM]Ac = Acessulfato de 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>(c)</sup>[BMIM][HSO<sub>4</sub>] + H<sub>2</sub>O = Hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio+ água.

## 2.4. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica usando Solventes eutécticos

O uso de líquidos iônicos, apesar de constituir um método promissor para o processamento de biomassa, possui várias desvantagens, como alto custo, alta toxicidade, e preocupações de reciclagem a longo prazo. Por isso, os líquidos iônicos têm sido substituídos por solventes com baixo ponto eutéctico (DES- *deep eutectic solvent*), os quais exibem propriedades semelhantes às dos líquidos iônicos. Embora os solventes eutécticos (DES) tenham despertado grande atenção, estudos relativos ao processamento de celulose com estes solventes são limitados.

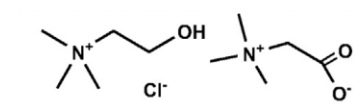
Os DESs podem ser separados em duas categorias: aqueles que contêm sais metálicos e os que não contêm. Os DES que contêm sais metálicos podem ser de dois tipos dependendo se o sal metálico é hidratado ou não, seguindo um sistema estabelecido por Smith e Abbott (Smith *et al.*, 2014). Os DESs "orgânicos", ou aqueles sem sais metálicos são geralmente obtidos pela mistura líquida de um recetor de ligação de hidrogénio (HBA – *hydrogen-bond acceptor*) e um dador de ligação de hidrogénio (HBD – *hydrogen-bond donor*) para formar um solvente



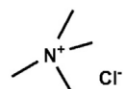
eutético com um ponto de fusão muito menor do que qualquer componente individual. Na maioria dos casos, um DES é obtido misturando um recetor de ligação de hidrogénio (HBA) com sais metálicos ou um doador de ligação de hidrogénio (HBD) que tem a capacidade de formar um complexo com o anião halogeneto do sal de amónio quaternário. A Figura 2.8 resume os HBA que são amplamente utilizados em combinação com vários HBD na formação de DESs.

O primeiro DES sintetizado foi relatado por Abbot que misturou cloreto de colina e ureia. (Arslanoğlu & Sert, 2019).

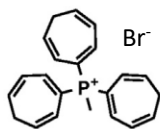
### Aceitador de ligação-Hidrogénio (HBA)



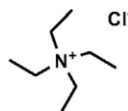
Cloreto de colina Butano



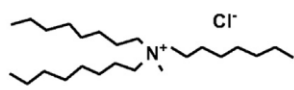
Cloreto de tetrametilamónio



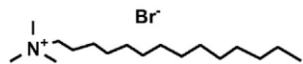
Brometo de Metiltrifenilfosfónio



Cloreto de tetraetilamónio

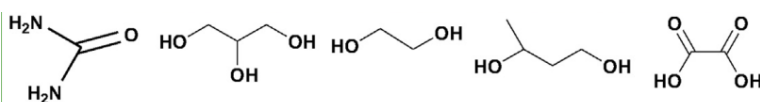


Cloreto de metiltrioctilamónio



Brometo de tetradeciltrimetilamónio

### Dador de ligação- Hidrogénio (HBD)



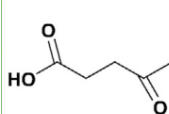
Ureia

Glicerol

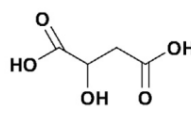
Etilenoglicol

1,3-Butanobio

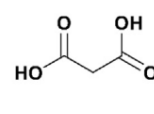
Ácido oxálico



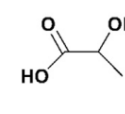
Ácido levulínico



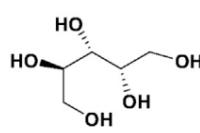
Ácido málico



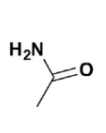
Ácido malónico



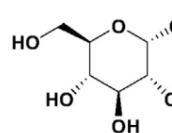
Ácido láctico



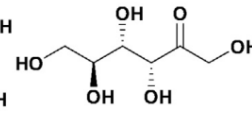
Xilitol



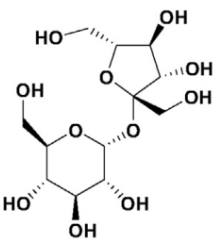
Acetamida



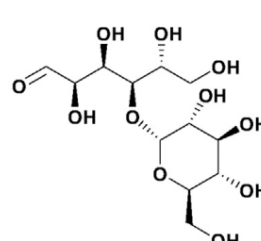
Glucose



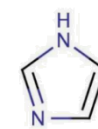
Frutose



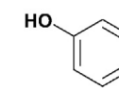
Sacarose



Maltose



Imidazol



Fenol

**Figura 2.8-** Aceitadores e dadores de hidrogénio (adaptado de Huang *et al.*, 2019).

Os DES têm várias vantagens relativamente aos líquidos iónicos, como baixo custo e biodegradabilidade. Os DES têm outras vantagens como a alta solubilidade em água, baixa toxicidade e biodegradabilidade com enzimas, exibindo também baixa volatilidade, baixa pressão de vapor, boa estabilidade química e térmica e são não inflamáveis. Como solventes, as suas propriedades físico-químicas são quimicamente ajustáveis, de acordo com as aplicações previstas (Brett, 2018). A síntese de DESs é 100% económica e não é necessária purificação, tornando o seu uso em larga escala viável (Smith *et al.*, 2014).

### 2.4.1. Ponto de fusão do DES

Os DESs, como já foi referido anteriormente, são tipicamente formados pela mistura de dois sólidos capaz de gerar uma nova fase líquida por auto-associação através de ligações de hidrogénio. Esta nova fase é geralmente caracterizada por um ponto de fusão inferior ao dos constituintes individuais. Por exemplo, quando cloreto de colina (ChCl) e ureia são misturados na razão molar de 1:2, o ponto de fusão é de 12 °C, o que é consideravelmente menor do que o de ChCl e ureia (pontos de fusão de ChCl e ureia são 302 e 133 °C, respetivamente). A depressão significativa do ponto de fusão decorre de uma interação entre o anião halogeneto e o dador de ligação de hidrogénio (ureia). Para todos os DESs referidos, os pontos de fusão estão abaixo de 150 °C. Geralmente, DESs com um ponto de fusão abaixo de 50 °C são mais atraentes, pois podem ser usados como solventes baratos e seguros em muitos campos (Links, 2012). Na Tabela 2.6 estão listados os pontos de fusão de vários DESs descritos na literatura.

**Tabela 2.6-** Temperaturas de fusão de vários solventes eutéticos.

HBD <sup>(a)</sup>	HBA <sup>(b)</sup>	Razão Molar (HBD/HBA)	T <sub>f</sub> (°C)	Referência
Ácido benzoico	ChCl	1:1	95	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)
Ureia	ChCl	2:1	12	(Abbott <i>et al.</i> , 2003)
		1:1	>50	
Imidazol	ChCl	7:3	56	(Cao <i>et al.</i> , 2015)
Ácido Oxálico	ChCl	1:1	34	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)
Ácido málico	ChCl	1:1	10	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)

<sup>(a)</sup>HBD: Dador de ligação de hidrogénio; <sup>(b)</sup>HBA: Aceitador de ligação de hidrogénio.

Embora uma ampla gama de amidas tenham sido usadas em combinação com ChCl para produzir DESs com um ponto de fusão menor que 100 °C, deve-se salientar que o número de DESs líquidos à temperatura ambiente ainda é muito limitado. Entre estes, a ureia e a 2,2,2-trifluoroacetamida são capazes de formar um DES líquido com ChCl à temperatura ambiente, provavelmente devido à sua maior capacidade de estabelecerem interações de ligações de hidrogénio com ChCl. Isto significa que, no caso de ChCl, a escolha do HBD é um ponto crítico na formação de um solvente eutético com baixo ponto de fusão devido aos fluoretos. Quando ácidos carboxílicos (por exemplo, ácido levulínico, ácido malónico, ácido fenilpropiónico, etc.) são usados como HBDs, DESs líquidos à temperatura ambiente também podem ser obtidos. Semelhante ao HBDs, a natureza dos sais orgânicos (por exemplo, amónio ou sais de fosfónio)

também afeta os pontos de fusão dos DESs correspondentes (Links, 2012). Por exemplo, quando a ureia é selecionada como HBD e misturada com diferentes sais de amônio na proporção molar de 2:1 (ureia: sal), os DESs obtidos exibem pontos de fusão muito diferentes, variando de 38°C a 113°C. O anião dos sais derivados da colina também afeta o ponto de fusão dos DESs. Por exemplo, na combinação com a ureia, o ponto de fusão de um DES derivado do sal de colina diminui na ordem  $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ , verificando-se uma correlação com a força da ligação de hidrogénio. A proporção molar de sal orgânico / HBD também tem um impacto significativo no ponto de fusão dos DESs. Por exemplo, quando o ChCl foi misturado com ureia na proporção molar de 1:1 e 1:2, os DESs resultantes exibiram um ponto de fusão  $> 50^\circ C$  e  $12^\circ C$ , respetivamente.

#### 2.4.2. Preparação dos solventes eutécticos

O método de preparação dos solventes eutécticos é de grande importância na formação de complexos moleculares na fase líquida. A preparação consiste em fundir o componente com o ponto de fusão mais baixo e adicionar o segundo componente em estado sólido. A mistura é depois agitada até formar um líquido. Quando os dois componentes têm pontos de fusão muito altos ou alta instabilidade térmica, o método anterior não pode ser aplicado. Nesse caso, os dois componentes são misturados no estado sólido à temperatura ambiente e posteriormente é aumentada a temperatura. De seguida, a mistura é agitada até se obter um líquido. Várias experiências foram realizadas para encontrar a menor temperatura possível de formação dos solventes eutécticos. A diminuição da temperatura de preparação leva mais tempo até que as partículas sólidas das misturas desapareçam (Francisco et al., 2013). Na Tabela 2.7 encontra-se o modo de preparação de alguns solventes eutécticos.

**Tabela 2.7-** Modo de preparação de alguns solventes eutécticos

HBD <sup>(a)</sup>	HBA <sup>(b)</sup>	Modo de preparação	Referência
Ácido benzoico	Cloreto de colina	100°C, sob agitação	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)
Ureia	Cloreto de colina	80°C, sob agitação	(Abbott <i>et al.</i> , 2003)
Imidazol	Cloreto de colina	100°C, sob agitação	(Cao <i>et al.</i> , 2015)
Ácido Oxálico	Cloreto de colina	100°C, sob agitação	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)
Ácido málico	Cloreto de colina	100°C, sob agitação	(Abbott <i>et al.</i> , 2004)

<sup>(a)</sup>HBD: Dador de ligação de hidrogénio; <sup>(b)</sup>HBA: Aceitador de ligação de hidrogénio.

### 2.4.3. Tipos de solventes eutécticos

Os solventes eutécticos podem ser descritos pela fórmula geral  $Cat^+ -X^- zY$ , sendo  $Cat^+$  qualquer catião como amónio, sulfónio ou fosfónio,  $X^-$  é uma base de Lewis, geralmente um anião halogeneto,  $Y$  é um ácido de Lewis ou de Bronsted e, por fim  $z$  é o número de moléculas  $y$  que interagem com o anião (Brett, 2018).

Os DES são geralmente divididos em quatro tipos (Tabela 2.8): Tipo I (sal quaternário e halogeneto de metal), Tipo II (sal quaternário e halogeneto de metal hidratado), Tipo III (sal quaternário e doador de ligação de hidrogénio) e Tipo IV (halogeneto de metal e doador de ligação de hidrogénio). Os DES do tipo I têm aplicação limitada no processamento de biomassa devido aos altos pontos de fusão dos halogenetos metálicos não hidratados. Relativamente aos DESs tipo II são mais viáveis para processos industriais devido aos custos relativamente mais baixos dos halogenetos metálicos hidratados. No entanto, os DESs tipo III são os mais estudados devido à sua preparação rápida e fácil, não reatividade com água, natureza biodegradável e relação custo-benefício. Por fim, os DESs do tipo IV incorporam o uso de metais de transição com ureia para formar misturas eutécticas, embora sais metálicos normalmente não ionizam em meios não aquosos. As características físico-químicas dos DESs são essenciais para as aplicações industriais (Sattlewal *et al.*, 2018).

**Tabela 2.8-** Tipos de solventes eutécticos e os respetivos exemplos (Smith *et al.*, 2014).

Tipo	Componentes	Formula Geral*	Exemplo
I	Sal metálico + sal orgânico	$Cat^+ X^- zMCl_x$ ; ;M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In	$ZnCl_2 + ChCl$
II	Hidrato de sal metálico + sal orgânico	$Cat^+ X^- zMCl_x.yH_2O$ ; M= Cr, Co, Cu, Ni, Fe	$CoCl_2.6H_2O + ChCl$
III	HBD + sal orgânico	$Cat^+ X^- zRZ$ ; Z=CONH <sub>2</sub> , COOH, OH	Ureia + ChCl
IV	Zinco /Cloreto de Alumínio + HBD	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ . RZ + MCl^{x+1}$ ; M=Al, Zn&Z=CONH <sub>2</sub> , OH	$ZnCl_2 + ureia$

O DES mais usados são do Tipo III. Deve-se, essencialmente às fortes interações de ligações de hidrogénio entre um aceitador de ligações de hidrogénio (HBA) e um doador de ligações de hidrogénio (HBD). Um dos  $Cat^+ -X^-$  mais prevalentes é o cloreto de colina (ChCl), também conhecido como vitamina B4 (Brett, 2018). Exemplos comuns de HBD tipo III são a ureia, etilenoglicol e glicerol.

#### 2.4.4. Solubilização da celulose e lenhina usando solventes eutéticos

A solubilização dos biopolímeros lenhocelulósicos (celulose, hemiceluloses e lenhina) em DESs tem sido estudada e analisada. Um estudo realizado por Zhang *et al.*, 2012 relata que a celulose microcristalina (ou seja, Avicel PH-105) não era solúvel em ChCl: ureia (razão molar 1: 2) e ChCl: ZnCl<sub>2</sub> (razão molar 1: 2), mesmo após tratamento em alta temperatura (110°C) por um período prolongado (12 h). No entanto, outro relatório afirma que a celulose amorfa (pasta de algodão) foi solubilizada em 1,43% (em peso) e 2,48% (em peso) em ChCl: ureia e ChCl: imidazol, respectivamente (Zhang *et al.*, 2012).

A solubilidade da celulose é inversamente proporcional à cristalinidade do substrato. Ao contrário de celulose e hemicelulose, os solventes eutéticos, especialmente os solventes eutéticos com ácidos (ácido láctico, ácido málico, ácido oxálico e ácido acético), foram altamente eficazes para a dissolução da lenhina (Tabela 2.9). Por outro lado, a capacidade de dissolução dos DESs mostra uma correlação negativa com a acidez dos ácidos usados, pois os DES contendo ácido oxálico, proporcionaram uma solubilidade de lenhina muito menor (3,6% em peso) do que aqueles contendo ácido láctico, ácido málico e ácido acético (Tabela 2.9).

Vigier *et al.*, 2015 sugeriram que uma das razões para a solubilização seletiva da lenhina sobre a celulose é que, tanto a celulose quanto os solventes eutéticos possuem fortes redes de ligação de hidrogénio, e a dissolução da celulose num DES exige que as duas redes de ligação de hidrogénio sejam dissociadas e reorganizadas para formar um sistema mais estável termodinamicamente. No entanto, a energia de coesão da celulose é tão forte que pode dificultar a dissolução em qualquer DES. Verificou-se também, que a lenhina isolada da palha de arroz foi solubilizada em maior extensão em comparação com a lenhina incorporada na estrutura da palha de arroz (Kumar *et al.*, 2016). Assim, o desenvolvimento e a síntese de novos DESs com uma forte capacidade de solubilizar celulose e hemicelulose permanece num estado ainda incipiente.

**Tabela 2.9-** Solubilidade da lenhina, celulose e hemicelulose em solventes eutéticos.

HBD <sup>(a)</sup>	HBA <sup>(b)</sup>	Razão Molar (HBD/HBA)	Temperatura/Tempo	Lenhina (wt%)	Celulose (wt%)	Hemicelulose (wt%)	Referência
Ácido láctico	Cloreto de Colina	2:1	60°C 24h	5,38	0,00	0,00	(Links & Kroon, 2012)
Ácido málico	Prolina	1:3	60 °C 24h	14,90	5,90	-	(Links & Kroon, 2012)
Ureia	Cloreto de Colina	2:1	110 °C 12h	-	<0,2	-	(Ren <i>et al.</i> , 2016)
Imidazol	Cloreto de Colina	7:3	110 °C 1,5h	-	2,48	-	(Ren <i>et al.</i> , 2016)
Ácido Oxálico	Cloreto de Colina	1:1	60 °C 24h	3,62	2,5	-	(Links & Kroon, 2012)
Ácido acético	Cloreto de Colina	2:1	60 °C -	12	<1	<1	(Lynam <i>et al.</i> , 2017)

<sup>(a)</sup>HBD: Dador de ligação de hidrogénio; <sup>(b)</sup>HBA: Aceitador de ligação de hidrogénio.

#### 2.4.5. Remoção da lenhina usando solventes eutéticos

O pré-tratamento da biomassa é essencial para se atingir altos níveis de sacarificação enzimáticos a partir de biomassa. A lenhina restringe a hidrólise enzimática da biomassa, agindo como uma barreira física e restringindo o acesso enzimático.

A solubilidade da lenhina nos DESs forneceu uma nova alternativa para o pré-tratamento de biomassa em condições amenas. Recentemente, vários estudos variaram as razões entre doador de ligação de hidrogénio e aceitador de ligação de hidrogénio de DESs para estudar os seus efeitos na deslenhificação de biomassa a diferentes temperaturas. Verificou-se que os DES usando ácidos conseguiram uma remoção de lenhina  $\geq 90\%$  para quase todos os tipos de biomassa lenhocelulósica testados (espiga de milho, palha de arroz, palha de trigo) (Tang *et al.*, 2017). Os estudos feitos anteriormente são indispensáveis para selecionar o tipo de solvente eutético mais adequado para o pré-tratamento da biomassa e para perceber quais os melhores valores obtidos a partir destes no que diz respeito à remoção de lenhina (Tabela 2.10).

**Tabela 2.10-** Remoção de lenhina de biomassa lenhocelulósica e condições de operação em solventes eutéticos.

Biomassa	HBD <sup>(a)</sup>	HBA <sup>(b)</sup>	Condições de operação	S/L <sup>(c)</sup>	Razão Molar (HBD/HBA)	Remoção de Lenhina (%)	Referência
Palha de arroz	Ácido láctico	Cloreto de colina	60 °C 12h	1/20	2:1	51	(Kumar <i>et al.</i> , 2016)
Palha de trigo	Ácido málico	Cloreto de colina	80°C 24h	1/20	1:1	21,6	(Socas-Rodríguez <i>et al.</i> , 2020)
Palha de arroz	Ureia	Cloreto de colina	110°C 24h	1/20	2:1	90,2	(Zhang <i>et al.</i> , 2016)
Espiga de milho	Imidazol	Cloreto de colina	150°C 15h	1/16	7:3	88	(Procentese <i>et al.</i> , 2015)
Espiga de milho	Ácido Oxálico	Cloreto de colina	90°C 24h	1/20	1:1	98,5	(C. W. Zhang <i>et al.</i> , 2016)
Espiga de milho	Ácido glicólico	Cloreto de colina	90°C 24h	1/20	2:1	56,4	(C. W. Zhang <i>et al.</i> , 2016)
Espiga de milho	Etilenoglicol	Cloreto de colina	90°C 24h	1/20	2:1	87,6	(C. W. Zhang <i>et al.</i> , 2016)

<sup>(a)</sup>HBD: Dador de ligação de hidrogénio; <sup>(b)</sup>HBA: Aceitador de ligação de hidrogénio; <sup>(c)</sup>S/L refere-se à relação entre a massa de material de partida e de DES.

Num estudo recente realizado por Procentese *et al.*, 2018, diferentes resíduos de alimentos como resíduos de maçã, cascas de batata e café foram pré-tratados com dois DESs diferentes, cloreto de colina: glicerol e cloreto de colina: etilenoglicol para produção de açúcar fermentável por hidrólise enzimática. A deslenhificação máxima obtida foi de 62% para resíduos de maçã e a mínima de 33% com cascas de batata (Procentese *et al.*, 2018). O estudo realizado, também relatou que as concentrações de inibidores como hidroximetilfurfural e furfural eram menores que 0,015 g L<sup>-1</sup>, enquanto que as de ácido gálico, ácido ferúlico e ácido cumarico eram menores que o valor mínimo detetável (0,1 g L<sup>-1</sup>), menor que o valor típico limiar de inibição para hidrólise enzimática e fermentação. Foi assim possível concluir que nenhuma estratégia de desintoxicação seria necessária após os pré-tratamentos das biomassas com os solventes eutéticos referidos (Procentese *et al.*, 2018).

A eficiência de deslenhificação no pré-tratamento com DESs depende muito da natureza recalcitrante da biomassa, dos DES selecionados e das condições de pré-tratamento. Os DESs oferecem uma nova abordagem de pré-tratamento de várias matérias-primas com alta eficiência a temperaturas amenas, sem formação significativa de inibidores. Além disso, os DESs renováveis e derivados de biomassa oferecem outra excelente oportunidade para melhorar a eficiência de custos através do conceito de biorrefinaria de circuito fechado, onde esses derivados de biomassa são usados para a sua própria deslenhificação (Simmons, 2018).





### 3. Material e Metodologia Experimental

#### 3.1. *Acacia dealbata*

Alguns ramos de uma árvore de *Acacia dealbata* proveniente da região de Midões (Tábua) foram recolhidos e posteriormente cortados com auxílio de uma serra. As aparas produzidas de menores dimensões foram introduzidas num moinho Retsch (Modelo 5657) e reduzidas a serradura. Por fim, recorreu-se a peneiros de 0,25mm e 0,84mm para separar a serradura obtida anteriormente numa fração de 0,25-0,84mm (Figura 3.1). Foi calculado o teor de humidade da serradura de *acácia dealbata* (ANEXO I), obtendo-se o valor de 8,14%.

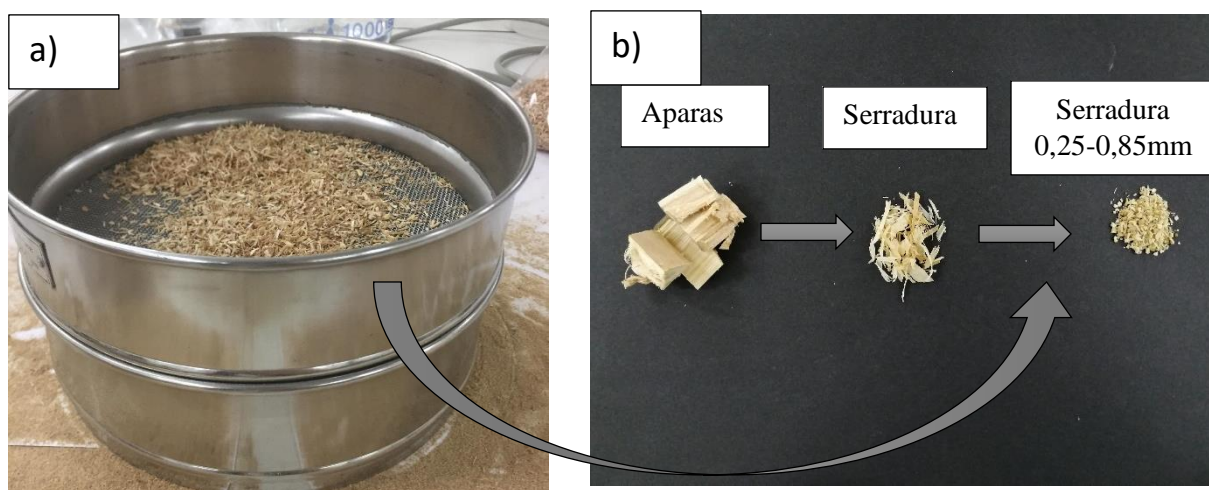


Figura 3.1-a) Peneiros de 0,25 e 0,84mm ; b) madeira acácia sob a forma de aparas e serradura.

#### 3.2. Produtos químicos

Na tabela 3.1 são listados todos os produtos químicos utilizados neste trabalho de investigação com o intuito de fazer o pré-tratamento da madeira de *Acacia dealbata*.

Tabela 3.1- Produtos químicos usados no tratamento da *Acacia dealbata*.

	Pureza	Marca	Fornecedor	
Produtos Químicos	Metilssulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]MeSO <sub>4</sub> )	99%	IOLITEC	IOLITEC
	Cloreto de Colina	99%	Acros Organics	Acros Organics
	Ácido oxálico di-hidratado	99,5%	HIMEDIA	Fronteiralquimia – Unipessoal, LDA
	Imidazol	99%	Acros Organics	Acros Organics
	Metanol (lavagem)	100%	Fisher Chemical	-
	Ácido sulfúrico (anti-solvente)	96%	VWR Chemicals	-
	Hidróxido de sódio (anti-solvente)		Akzo Nobel	-
	Etilenoglicol (fluido de aquecimento)	99%	Panreac	-

### 3.3. Equipamentos e materiais de laboratório

Os equipamentos e materiais de laboratórios utilizados na dissolução da madeira, nas filtrações, precipitações de lenhina e na caracterização da madeira foram os seguintes:

- Placas de aquecimento com agitação magnética e controlo de temperatura (VWR Advanced VMS-C7 e OVAN);
- Dois Mini-reactores;
- Frascos de vidro;
- Balança OHAUS PIONEER;
- Medidor de pH HANNA instruments Hi2211;
- Estufa Memmert HCP 108;
- Estufa P-Selecta;
- Moinho Retsch GmbH 5657 HAAN;
- Espectrofotómetro UV/VIS BECKMAN DU 650;
- Espectrómetro FT-IR/NIR PerkinElmer Frontier;
- Kitasatos e cadinhos de placa porosa;
- Copos/Gobelés;
- Exsicador;
- Barras de agitação magnética;
- Filtros de papel de *Ahlstrom Munksjo (Glass Microfibre Discs*– 47mm de diâmetro e 0,7 µm de tamanho de poro e de *Whatman Hardened Ashless* – 55 mm de diâmetro com 20 a 25 µm tamanho de poro;

### 3.4. Metodologia Experimental

A metodologia experimental usada neste trabalho foi baseada em trabalhos realizados anteriormente (de Almeida 2018, Brandt *et al.* 2011 e Jablonsky *et al.* 2015). O procedimento foi genericamente o mesmo, tanto para o [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O como para o cloreto de colina+ácido oxálico e cloreto de colina+imidazol. Na Figura 3.2 encontra-se esquematizado a metodologia adotada.

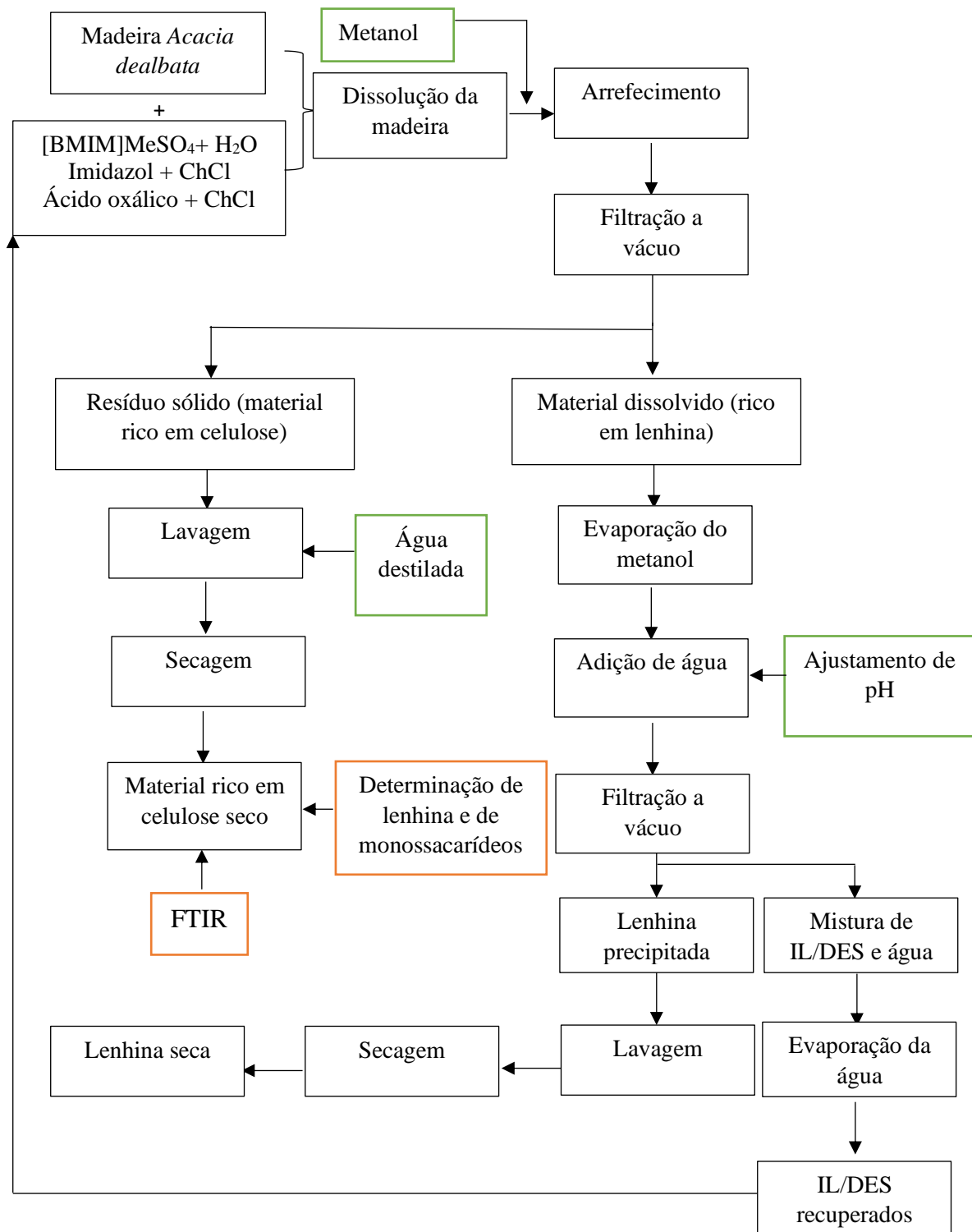


Figura 3.2- Procedimento experimental.

### 3.4.1. Preparação dos Solventes Eutéticos

Para a preparação dos solventes eutéticos começou-se por pesar cada reagente na proporção estequiométrica para cada DES em copos de 250ml, onde foi adicionado, também, uma barra de agitação no interior deste para se obter uma melhor homogeneização da mistura. De seguida, introduziu-se o copo num banho com etilenoglicol com uma determinada temperatura dependendo do tipo de solvente eutético a preparar. As condições de preparação do solvente eutético cloreto de colina+imidazol foram na proporção molar de 3:7, a 100°C durante 60 minutos (Hou et al., 2008). Relativamente ao cloreto de colina+ácido oxálico, este foi preparado na proporção molar de 1:1, a 60°C durante 45 minutos (Socas-Rodríguez et al., 2020).

### 3.4.2. Dissolução da madeira para o IL [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

A etapa da dissolução da madeira para o líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> inicia-se com a pesagem de 1,1g (base húmida) de serradura na fração de tamanho 0,25-0,84 mm, seguida da adição 2 g de água destilada e 8 g de líquido iónico, dentro de um tubo de *teflon* do mini-reactor (Figura 3.3). Foi usada uma relação de madeira/liquido de 1/10. De seguida, o tubo é colocado dentro do mini-reactor e fechado, onde é introduzido numa estufa numa dada temperatura e num determinado tempo de tratamento. As temperaturas usadas foram de 100°C, 120°C e 140°C, onde, para cada temperatura, se usou 5 tempos de reação diferente (1, 2, 4, 8 e 24 h). Depois de ocorrer a dissolução da madeira dentro dos mini-reactores para cada temperatura e tempo pré-definido, a amostra é retirada da estufa e deixada a arrefecer.



**Figura 3.3.** Mini-Reactor usado nos testes de dissolução da madeira com líquido iónico e solventes eutéticos.

Posteriormente, é adicionado 10 ml de metanol dentro do mini-reactor onde, com a ajuda de uma vareta de vidro, a mistura é agitada ficando durante 2h em solução. De seguida, filtra-se a vácuo com um cadinho de placa porosa contendo um filtro de papel (Whatman Hardened Ashless – 55 mm de diâmetro com 20 a 25  $\mu\text{m}$  tamanho de poro), sendo que o cadinho e o filtro estavam previamente secos (105°C) e pesados. Depois, é adicionado mais 10 ml de metanol dentro do tubo do mini-reactor para aproveitamento dos restos de resíduo sólido. Após a filtração, é retirado o filtrado para frascos de vidro fechados. O resíduo sólido que ficou no cadinho é ainda lavado com água destilada até o filtrado ficar incolor.

Por fim, o cadinho com o resíduo sólido é colocado na estufa a 105°C durante a noite e no dia seguinte é pesado (cadinho+filtro+resíduo sólido). Desta forma, é possível calcular o rendimento de dissolução pela seguinte equação:

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

em que,  $m_i$  representa a massa de madeira em base seca que foi pesada inicialmente e  $m_{res}$  a massa de resíduo sólido seco que não dissolveu com o líquido iónico.

### **3.4.3. Dissolução da madeira usando solventes eutécticos (Cloreto de Colina+ Imidazol e Cloreto de colina+ Ácido Oxálico)**

Para a dissolução da madeira usando DESs, utilizou-se a mesma relação de madeira/liquido de 1/10. Iniciou-se com a pesagem de 1,1 g (base húmida) de serradura (0,25-0,84 mm) e adicionou-se a esta 10 g de DES, dentro do tubo do mini-reactor. De seguida, para o solvente eutéctico cloreto de colina+ imidazol, a mistura foi introduzida na estufa às temperaturas de 120°C, 140°C, 160°C e 180°C, sendo que para cada temperatura usaram-se 5 tempos de reação diferentes (1, 2, 4, 8 e 24 h). Relativamente ao solvente eutéctico cloreto de colina+ ácido oxálico, usaram-se as temperaturas de 60°C e 80°C com tempos de reação para cada temperatura de 1, 2, 4, 8 e 24 h. Posteriormente, retiraram-se os mini-reactores da estufa e deixou-se arrefecer. De seguida, foi adicionado 10 ml de metanol à mistura contida no tubo do mini-reactor e procedeu-se à filtração a vácuo conforme descrito em 3.4.2. A única diferença é que se fez a filtração logo após a adição da primeira porção de metanol à mistura contendo a madeira extraída e o solvente eutéctico.

Por fim, o cadinho de placa porosa com resíduo sólido é colocado na estufa a 105°C durante a noite, e é pesado no dia seguinte (cadinho+filtro+resíduo sólido). Desta maneira, é possível calcular o rendimento de dissolução para o DES através da Eq.3.1.

#### **3.4.4. Precipitação do material dissolvido para IL ([BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) e os DES (Cloreto de colina+ Imidazol e Cloreto de colina+ Ácido oxálico)**

Para a precipitação do material dissolvido no IL e nos DESs (supostamente lenhina), escolheu-se apenas os ensaios de 24 horas de reação para todas as temperaturas testados, uma vez que estes produziram uma maior quantidade de madeira dissolvida. Atendendo à pequena quantidade de material, começou-se por juntar as duas replicas realizadas para cada temperatura a 24 horas de reação, visto apresentarem valores de dissolução muito idênticos. O filtrado que resultou da etapa da dissolução (armazenado em frascos fechados) é transferido para um copo de 100 ml aberto, sendo este colocado numa placa de aquecimento a 80°C para que haja a evaporação do metanol que foi introduzido aquando da filtração na etapa anterior. De seguida, é adicionado 10 ml de água destilada por cada 5 ml de filtrado.

Nos ensaios com [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, foi também adicionado NaOH (3M) para ajustar o pH para ≈2,5, uma vez que o pH da solução era muito baixo (≈0,6). Relativamente, ao solvente eutéctico cloreto de colina+Imidazol, foi adicionado H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3M) para ajustar o pH para ≈2,5, visto que esta solução apresentava um pH muito elevado (≈8). Com Cloreto de colina+ácido oxálico foi adicionado NaOH (3M) para o ajuste de pH, uma vez que o pH da solução era bastante baixo (≈0,4).

Por fim, deixa-se precipitar o material durante alguns dias até se obter uma fase sólida no fundo do copo. Depois, é filtrada a vácuo num cadinho de placa porosa com um filtro de papel apropriado (*Ahlstrom Munksjo (Glass Microfibre Discs)*– 47mm de diâmetro e 0,7 µm de tamanho de poro), que foi antecipadamente seco numa estufa a 105°C e pesado. De seguida, procede-se à sua lavagem com água destilada até o filtrado ficar incolor e introduz-se na estufa o cadinho de placa porosa com o material recuperado, a 105°C durante a noite. No dia seguinte, pesa-se o cadinho+filtro+material precipitado. Por fim, é possível calcular, através da Eq 3.2, a percentagem de material precipitado (ou rendimento de precipitação).

$$Rendimento\ de\ precipitada(\%) = \frac{m_l}{m_i - m_{res}} \times 100 \quad (Eq. 3.2)$$

em que,  $m_l$  representa a quantidade de material que precipitou, supostamente lenhina.

### **3.4.5. Análise do resíduo sólido rico em celulose (FTIR-ATR)**

Foi feita uma análise semi-quantitativa do resíduo sólido rico em celulose a partir de FTIR-ATR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier em modo reflexão total atenuada), que permite uma estimativa das quantidades relativas de celulose e lenhina presentes no material. O princípio de funcionamento baseia-se num feixe de radiação infravermelha que passa de um meio mais denso (ATR) para um meio menos denso (amostra), ocorrendo a reflexão (Ferrao, 2015).

Grande parte dos equipamentos de FTIR-ATR utiliza o interferómetro. Este consiste em dois espelhos planos perpendiculares um ao outro, um fixo e outro móvel, e um espelho semi-reflexivo posicionado na bissetriz dos espelhos, que permite a passagem de apenas uma parte do feixe de infravermelho. Uma fonte de radiação emite um feixe com um determinado comprimento de onda que ao passar pelo espelho semi-reflexivo é parte transmitida para um dos espelhos e uma parte é refletida para o outro espelho. Os dois espelhos refletem de novo no espelho semi-reflexivo, sendo recombinaados e o novo feixe incide na amostra (Amelia et al., 2016).

A técnica de reflexão total atenuada (ATR) é mais rápida e fácil pois a amostra não precisa normalmente de preparação. O feixe é dirigido para a interface entre um meio de índice de refração elevado (o cristal) e um meio de índice de refração baixo (a amostra). Se o ângulo de incidência do feixe for maior que o ângulo crítico, a luz é internamente refletida (Beck et al., 2017). Quando a amostra fica em contacto com o cristal, a radiação infravermelha interage com a amostra, produzindo uma “transmissão” em forma de espectro. O acessório de reflexão total atenuada mede o que acontece à totalidade do feixe refletido de infravermelho quando este entra em contacto com a amostra. A radiação interage com a amostra através de uma série de ondas, chamadas ondas evanescentes. Uma onda evanescente é um campo eletromagnético penetrante cuja intensidade decresce rapidamente à medida que se afasta da fonte, ou seja, com o aumento da distância à superfície da amostra. As ondas evanescentes produzidas por um feixe de infravermelho enquanto atravessam o cristal ATR movem-se perpendicularmente em relação à superfície do cristal e há uma fração de onda que migra antes de se dissipar. A onda evanescente permite obter a informação sobre a absorbância enquanto penetra apenas a uma curta distância na amostra (Ferrao, 2015).

### 3.4.6. Determinação da lenhina e polissacarídeos presentes no resíduo sólido

A determinação de lenhina e polissacarídeos presentes no resíduo tem como finalidade estimar a eficiência da etapa de dissolução seletiva da madeira. A determinação da lenhina no resíduo sólido é feita em base numa hidrólise ácida, após a qual se determina a lenhina insolúvel (ou Klason) e a solúvel. Utiliza-se o protocolo experimental NREL/TP-510-42618, que se encontra descrito no ANEXO I.

Depois de determinada a lenhina presente no resíduo sólido não dissolvido com IL ou com DES foi possível quantificar o grau de deslenhificação, pela Eq 3.3:

$$\text{Grau de deslenhificação}(\%) = \frac{m_i \times \frac{\text{lenhina}_{m_i}(\%)}{100} - m_{res} \times \frac{\text{lenhina}_{m_{res}}(\%)}{100}}{m_i \times \frac{\text{lenhina}_{m_i}(\%)}{100}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde,  $m_i$  é a massa de madeira inicial,  $m_{res}$  a massa de resíduo sólido,  $\text{lenhina}_{m_i}(\%)$  a percentagem de lenhina presente na madeira inicial e  $\text{lenhina}_{m_{res}}(\%)$  a percentagem de lenhina no resíduo sólido.

Por fim, depois de determinada a lenhina, os hidrolisados que foram obtidos da hidrólise ácida da madeira (guardados em frascos de vidro no frigorífico), foram usados para determinar os polissacarídeos através da técnica de Cromatografia Líquida de alto desempenho (HPLC). Esta técnica, foi usada para os ensaios com o líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> e com os solventes eutécticos cloreto de colina+Imidazol e cloreto de colina+ácido oxálico e tempos de reação de 8 h e 24 h para todas as temperaturas. O protocolo experimental (NREL/TP-510-42618) para a determinação dos polissacarídeos está descrito no ANEXO I.



## 4. Resultados e Discussão

A apresentação e discussão de resultados segue a seguinte ordem: o primeiro subcapítulo é dedicado à dissolução da madeira (*Acacia dealbata*) no líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O e em solventes eutéticos (ChCl+Imidazol e ChCl+ ácido oxálico); o segundo subcapítulo foca-se na precipitação (recuperação) da lenhina nos diferentes tipos de solventes eutéticos e líquido iônico; no terceiro subcapítulo, é feita uma análise FTIR aos resíduos sólidos não dissolvidos; por fim, no quarto subcapítulo, é analisada a lenhina solúvel e insolúvel nos resíduos sólidos, cujos resultados permitiram selecionar os ensaios para a determinação por HPLC dos polissacarídeos (açúcares) presentes nesses resíduos.

### 4.1. Dissolução da madeira no líquido iônico e solventes eutéticos

#### 4.1.1. Dissolução da madeira no líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O

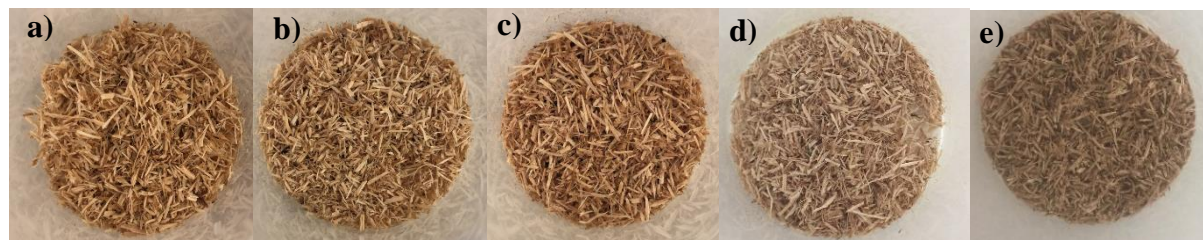
Nas Tabela 4.1, 4.2 e 4.3 encontra-se os resultados relativos à dissolução da madeira às temperaturas de 100, 120 e 140°C, respectivamente, com diferentes tempos de reação (1, 2, 4, 8, 24 h), utilizando o líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Foram realizados dois ensaios para cada tempo de maneira a verificar a reprodutibilidade da metodologia adotada.

**Tabela 4.1** -Dissolução da madeira no líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O à temperatura de 100°C com diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
LI58	1	100	1,0141	0,9172	0,0969	9,56	9,20±0,51
LI59			1,0155	0,9257	0,0898	8,84	
LI64	2		1,0180	0,8772	0,1408	13,83	13,55±0,40
LI65			1,0183	0,8832	0,1351	13,26	
LI60	4		1,0177	0,8050	0,2127	20,90	19,62±1,82
LI61			1,0146	0,8286	0,1860	18,33	
LI66	8		1,0140	0,7191	0,2949	29,08	27,58±2,12
LI67			1,0163	0,7513	0,2650	26,08	
LI62	24		1,0124	0,5885	0,4239	41,87	41,25±0,88
LI63			1,0153	0,6028	0,4125	40,63	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (2 g H<sub>2</sub>O + 8 g IL); <sup>(b)</sup>Média do rendimento de dissolução e desvio padrão entre os duas replicas realizadas

Na tabela 4.1, é possível verificar que à temperatura de 100°C o tempo de reação influencia de forma significativa o rendimento de dissolução. Para 1 hora a dissolução foi muito baixa (9,20±0,51 %), enquanto após 24 horas o rendimento aumentou para ≈30%. Verifica-se assim que a 100°C é necessário que o tempo de reação seja elevado, para que se atinja um rendimento de dissolução bastante significativo. Na Figura 4.1, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 100°C com diferentes tempos de reação.



**Figura 4.1-** Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O a 100°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

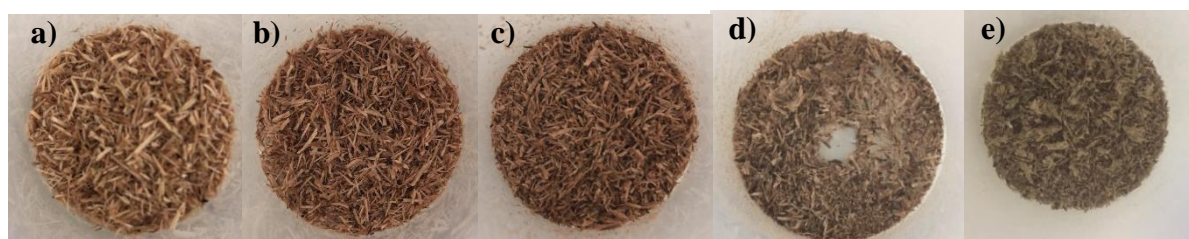
**Tabela 4.2** -Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O à temperatura de 120°C com diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
LI42	1	120	1,0128	0,7697	0,2431	24,01	23,04±1,37
LI43			1,0130	0,7895	0,2235	22,07	
LI39	2		1,0114	0,6435	0,3679	36,37	36,78±0,58
LI40			1,0120	0,6356	0,3764	37,20	
LI46	4		1,0185	0,5585	0,4600	45,16	46,33±1,65
LI47			1,0189	0,5350	0,4839	47,49	
LI44	8		1,0192	0,4892	0,5300	52,00	51,89±0,15
LI45			1,0123	0,4881	0,5242	51,78	
LI36	24		1,0176	0,4326	0,5850	57,49	56,91±0,82
LI37			1,0154	0,4435	0,5719	56,32	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (2 g H<sub>2</sub>O + 8 g IL); <sup>(b)</sup>Média do rendimento de dissolução e desvio padrão entre os duas replicas realizadas.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.2, à temperatura de reação de 120°C verifica-se, contrariamente ao obtido para a temperatura de 100°C que, numa primeira fase, ao fim de 2 horas o rendimento de dissolução é já acentuado, cerca de 37%. Ao fim de 24 horas foi obtido um rendimento de dissolução da madeira cerca de 57%. Era expectável que o

aumento de temperatura acelerasse a reação de dissolução dos componentes da madeira, pelo que, no início do processo de dissolução, a velocidade de remoção/dissolução é mais elevada que no caso anterior (Tabela 4.1). No entanto, à medida que o teor de lenhina no sólido diminui, aumenta a concentração dos complexos lenhina-carboidratos (LCC – *Lignin-carbohydrate complex*) existentes na biomassa. Segundo alguns estudos na literatura, estas ligações entre os polissacarídeos e a lenhina resistem à degradação/remoção, diminuindo a velocidade de dissolução, o que explica que, numa segunda fase, entre 8 e 24 h, o aumento percentual de rendimento de dissolução não seja muito grande. Na Figura 4.2, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 120°C nos diferentes tempos de reação.



**Figura 4.2-** Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O a 120°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

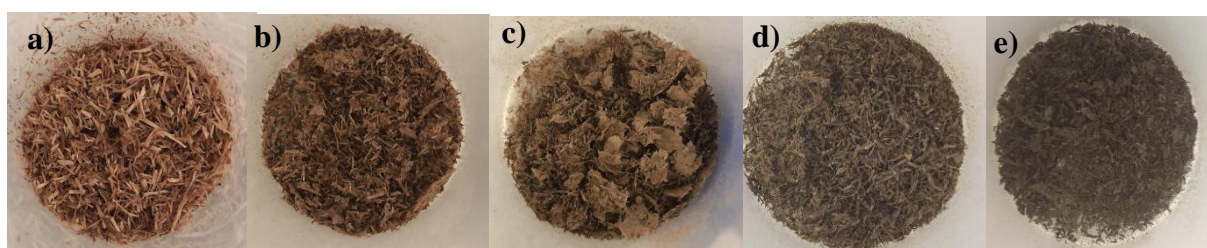
**Tabela 4.3** -Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O à temperatura de 140°C com diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
LI48	1	140	1,0169	0,6101	0,4068	40,00	37,29±3,83
LI49			1,0179	0,6659	0,3520	34,58	
LI54	2		1,0125	0,4876	0,5249	51,84	52,19±0,49
LI55			1,0141	0,4813	0,5328	52,54	
LI68	4		1,0171	0,4377	0,5794	56,96	57,47±0,72
LI70			1,0146	0,4263	0,5883	57,98	
LI69	8		1,0183	0,4102	0,6081	59,72	59,90±0,26
LI71			1,0165	0,4057	0,6108	60,09	
LI52	24		1,0165	0,3621	0,6544	64,38	64,37±0,01
LI53			1,0153	0,3618	0,6535	64,37	

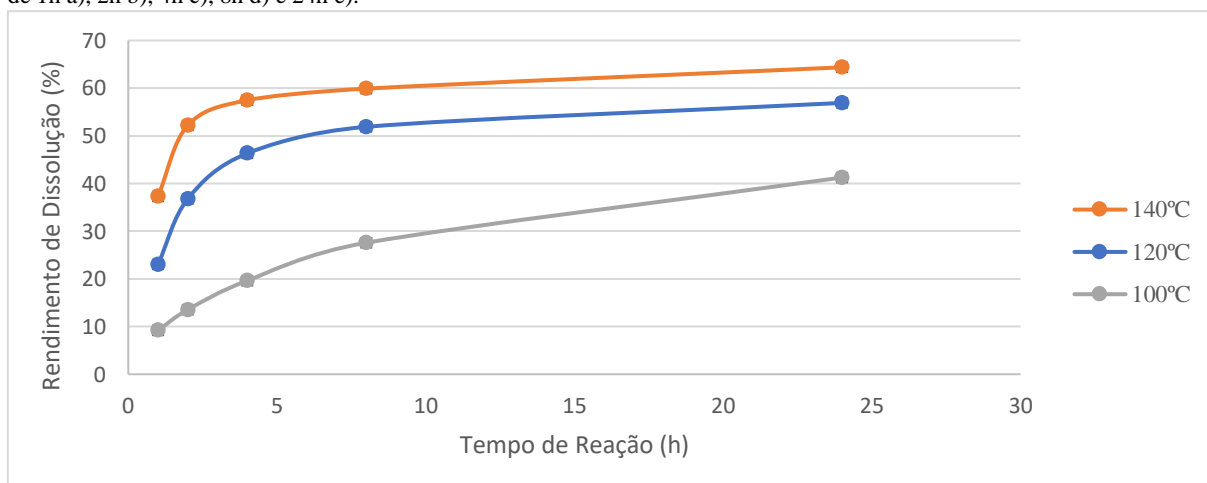
<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (2 g H<sub>2</sub>O + 8 g IL); <sup>(b)</sup>Média do rendimento de dissolução e desvio padrão entre os duas replicas realizadas.

Observando os resultados da Tabela 4.3, à temperatura de 140°C constata-se que os rendimentos de dissolução são muito superiores relativamente aos obtidos às temperaturas de

100 e 120°C. Verifica-se que para 1 h de tratamento da madeira o rendimento de dissolução é na ordem dos 37%. A dissolução entre 1 e 2 h atinge valores bastante elevados, enquanto que a partir das 4 até às 24 horas de reação a diferença percentual é já relativamente baixa, correspondendo apenas a um aumento de 7% no rendimento de dissolução. Consequentemente, as 20 horas de diferença (de 4 para 24 horas de reação) vão representar um grande custo energético no que toca ao aquecimento, e o aumento de 7% de dissolução, em valor absoluto, não compensará os custos energéticos mais elevados. Para além disso, quando os valores de dissolução são exageradamente elevados (64% a 24 horas de reação) significa que, muito provavelmente, para além da lenhina, ocorrerá certamente alguma dissolução de celulose e hemiceluloses. Esta ocorrência torna-se numa desvantagem uma vez que o objetivo era dissolver seletivamente a lenhina. Na Figura 4.3, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 140°C aos diferentes tempos de reação.



**Figura 4.3** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O a 140°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).



**Figura 4.4**- Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas (100, 120 e 140°C) usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Na Figura 4.4, que apresenta em simultâneo os rendimentos de dissolução para as três temperaturas estudadas, é possível observar com mais acuidade o efeito da temperatura de reação no processo de dissolução da madeira. O aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura é notório. Outro facto evidente, é o tempo que demora a atingir uma velocidade quase nula, traduzida na Figura por “patamares” de dissolução nas diferentes

temperaturas de reação. Para 140°C, o rendimento de dissolução a partir das 4 horas não difere muito do valor às 24 horas de reação, podendo-se concluir que mesmo que o tempo de reação fosse superior, o rendimento de dissolução iria ser semelhante, tendo-se atingido o limite da dissolução da madeira para esta temperatura. O mesmo acontece para a temperatura de 120°C, pois a partir das 8 horas até às 24 horas de reação o rendimento de dissolução começa a estabilizar e a variar de forma pouco significativa. Relativamente à temperatura de 100°C, é evidente que o estado estacionário não foi atingido, uma vez que o rendimento de dissolução aumenta continuamente, sendo necessário um tempo de reação superior para que se atinja a estabilização da curva.

Estes resultados confirmam dados da literatura no que respeita ao efeito da temperatura: para temperaturas mais elevadas (140 e 120°C) o processo de dissolução da madeira é favorecido, podendo desta forma diminuir-se o tempo de tratamento sem interferir no rendimento de dissolução (Parthasarathi *et al.*, 2016). Estas condições tornam-se vantajosas quando se trata a madeira em escala industrial, uma vez que o processo necessita de um menor tempo de reação para atingir rendimentos de dissolução elevados. Acresce ainda referir que a massa de madeira dissolvida em todos os ensaios com duração de pelo menos 4 h foi superior à massa de lenhina presente na madeira original que corresponde a  $\approx 0,216\text{g}$  ( $\approx 1\text{g}$  (base seca)  $\times 21,6\%/100$ ), pelo que este processo não foi seletivo, tendo-se dissolvido outros componentes da madeira, nomeadamente hemiceluloses e/ou celulose.

#### **4.1.2. Dissolução da madeira nos Solventes Eutéticos (ChCl+Imidazol e ChCl+Ácido Oxálico)**

Na dissolução da madeira usando DESs, utilizou-se primeiramente o solvente eutético ChCl+Imidazol. Nas Tabelas 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 encontram-se os resultados relativos à dissolução da madeira às temperaturas de 120, 140, 160 e 180°C, respetivamente, nos diferentes tempos de reação (1, 2, 4, 8, 24 h).

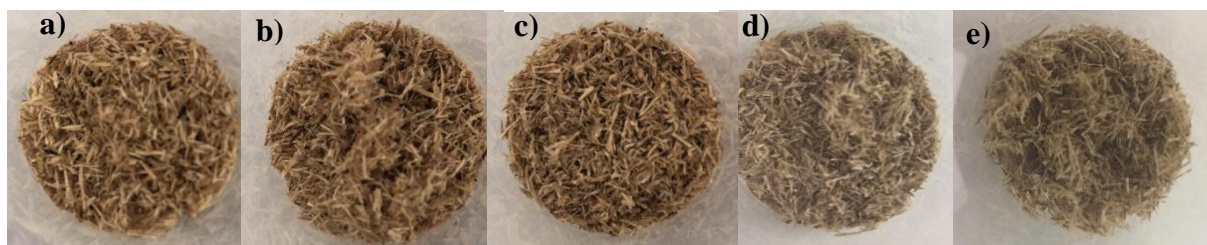
Pelos resultados da Tabela 4.4, é possível verificar que a dissolução à temperatura de 120°C aumenta com o tempo de reação, embora de forma pouco acentuada entre 1 e 8 h (o rendimento aumenta 9% em valor absoluto). O mesmo acontece entre o tempo de 8 e 24 horas, em que se regista um aumento de 11% aproximadamente. Por comparação com a Tabela 4.2, é possível verificar que à temperatura de 120°C para 24 horas de reação, o rendimento obtido com este DES é relativamente baixo (30%), quando comparando com o líquido iónico às mesmas condições de operação. O IL permite atingir um valor de 57%, indicando um aumento absoluto da dissolução em 27% face ao solvente eutético ChCl+imidazol.

**Tabela 4.4** -Dissolução da madeira em ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 120°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
SE39	1	120	1,0136	0,9037	0,1099	10,84	10,88±0,06
SE40	1		1,0159	0,9049	0,1110	10,92	
SE45	2		1,0130	0,8750	0,1380	13,63	14,39±1,08
SE46	2		1,0140	0,8603	0,1537	15,16	
SE37	4		1,0146	0,8385	0,1761	17,36	17,02±0,47
SE38	4		1,0157	0,8462	0,1695	16,69	
SE43	8		1,0119	0,8098	0,2021	19,97	19,23±1,05
SE44	8		1,0123	0,8251	0,1872	18,49	
SE35	24		1,0125	0,7024	0,3101	30,63	30,24±0,55
SE36	24		1,0141	0,7114	0,3027	29,85	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 3:7 (ChCl+Imidazol)); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas.

Na Figura 4.5, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 120°C aos diferentes tempos de reação.



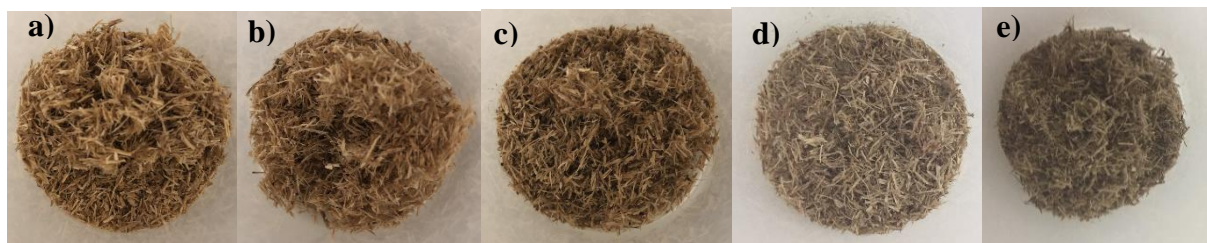
**Figura 4.5** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 120°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

Os resultados da Tabela 4.5, indicam a dissolução da madeira que ocorre à temperatura de 140°C. Aqui, é visível que os rendimentos de dissolução não diferem de forma significativa, quando comparados com a temperatura de 120°C (4% de aumento ao fim de 24 horas). Analogamente, ao que foi dito anteriormente, no líquido iónico testado, para a mesma temperatura, o rendimento de dissolução foi significativamente superior, traduzindo-se num aumento absoluto máximo de 30%. Na Figura 4.6, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 140°C aos diferentes tempos de reação, usando o DES ChCl+Imidazol.

**Tabela 4.5** -Dissolução da madeira em ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 140°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g)	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%)
SE24	1	140	1,0158	0,8864	0,1294	12,74	12,18±0,79
SE25			1,0150	0,8970	0,1180	11,62	
SE22	2		1,0158	0,8425	0,1733	17,06	16,04±1,44
SE23			1,0143	0,8619	0,1524	15,03	
SE16	4		1,0119	0,7857	0,2262	22,36	21,47±1,25
SE17			1,0130	0,8045	0,2085	20,58	
SE18	8		1,0139	0,7221	0,2918	28,78	27,65±1,59
SE19			1,0126	0,7440	0,2686	26,52	
SE20	24		1,0118	0,6491	0,3627	35,85	34,95±1,28
SE21			1,0137	0,6686	0,3451	34,04	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 3:7 ChCl+Imidazol); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas.



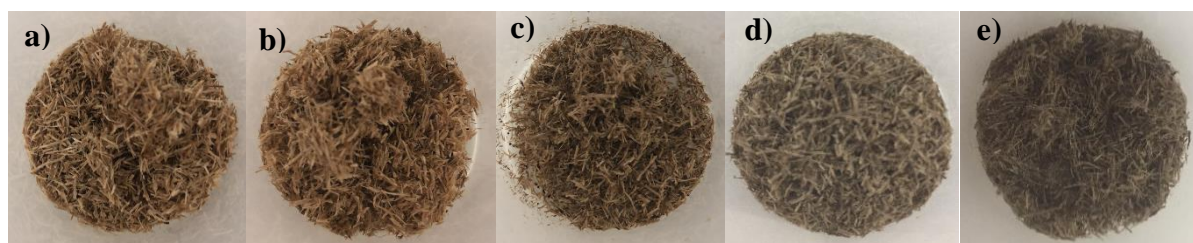
**Figura 4.6** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 140°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

Analisando os resultados da Tabela 4.6, constata-se que numa primeira fase entre 1 e 4 h existe um crescimento acentuado na quantidade de madeira dissolvida (cerca de 20% de aumento percentual absoluto). Entre as 8 e as 24 horas de reação o aumento foi de apenas 6%. O solvente dissolve mais facilmente a lenhina e alguns polissacarídeos na primeira fase da reação, enquanto que, na segunda fase, as ligações mais fortes entre a lenhina e os polissacarídeos (LCC), que ainda estão retidas no sólido tornam a dissolução mais lenta (entre as 8 e as 24 horas). Procentese *et al.* (2015), usando espiga de milho, obteve com o mesmo solvente eutético um rendimento de dissolução de 42% à temperatura de 150°C ao fim de 24 horas de reação, enquanto que neste trabalho, utilizando um material mais recalcitrante (como é a madeira), à temperatura de 160°C no mesmo tempo, a dissolução foi de 46%. É possível concluir que o tipo de biomassa usada não influenciou significativamente o processo de dissolução. Na Figura 4.7, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 160°C aos diferentes tempos de reação.

**Tabela 4.6** -Dissolução da madeira em ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 160°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(b)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
SE28	1	160	1,0118	0,8708	0,1410	13,94	14,76±1,16
SE29			1,0127	0,8549	0,1578	15,58	
SE30	2		1,0152	0,7569	0,2583	25,45	24,78±0,94
SE32			1,0132	0,7688	0,2444	24,12	
SE26	4		1,0162	0,6583	0,3579	35,22	34,16±1,50
SE27			1,0144	0,6787	0,3357	33,09	
SE41	8		1,0133	0,5992	0,4141	40,87	40,37±0,70
SE42			1,0169	0,6114	0,4055	39,88	
SE33	24		1,0132	0,5416	0,4716	46,55	46,74±0,27
SE34			1,0132	0,5377	0,4755	46,93	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 3:7 ChCl+Imidazol); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas.



**Figura 4.7** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 160°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

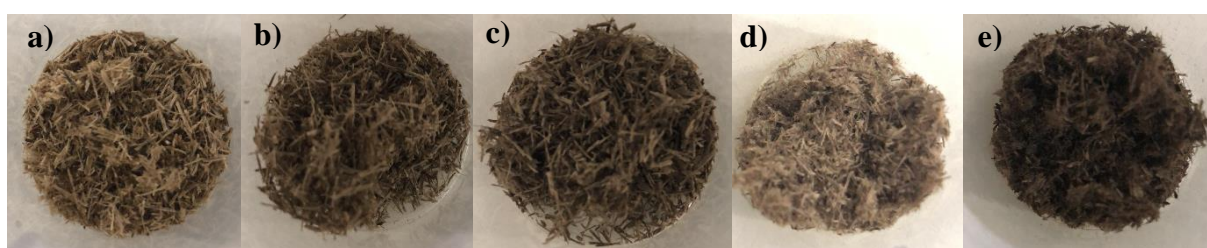
Os resultados apresentados na Tabela 4.7, mostram uma tendência de dissolução à temperatura de 180°C similar à que acontece usando o mesmo solvente eutético à temperatura de 160°C, isto é, existe uma primeira fase (entre 1 e 4 horas de reação) que corresponde a um aumento acentuado no rendimento de dissolução, de cerca de 22 %, e uma segunda fase (entre as 8 e 24 horas de reação) onde o aumento foi relativamente baixo (3%). Neste caso, tal como no líquido iônico, ao maior tempo de tratamento vão estar associados mais custos energéticos no que toca ao aquecimento. Por isso, é mais vantajoso a dissolução durante o tempo de 8 h em detrimento do ganho de 3% no rendimento de dissolução a 24 h, uma vez que se traduzirá em custos mais baixos. Na Figura 4.8, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 180°C aos diferentes tempos de reação.



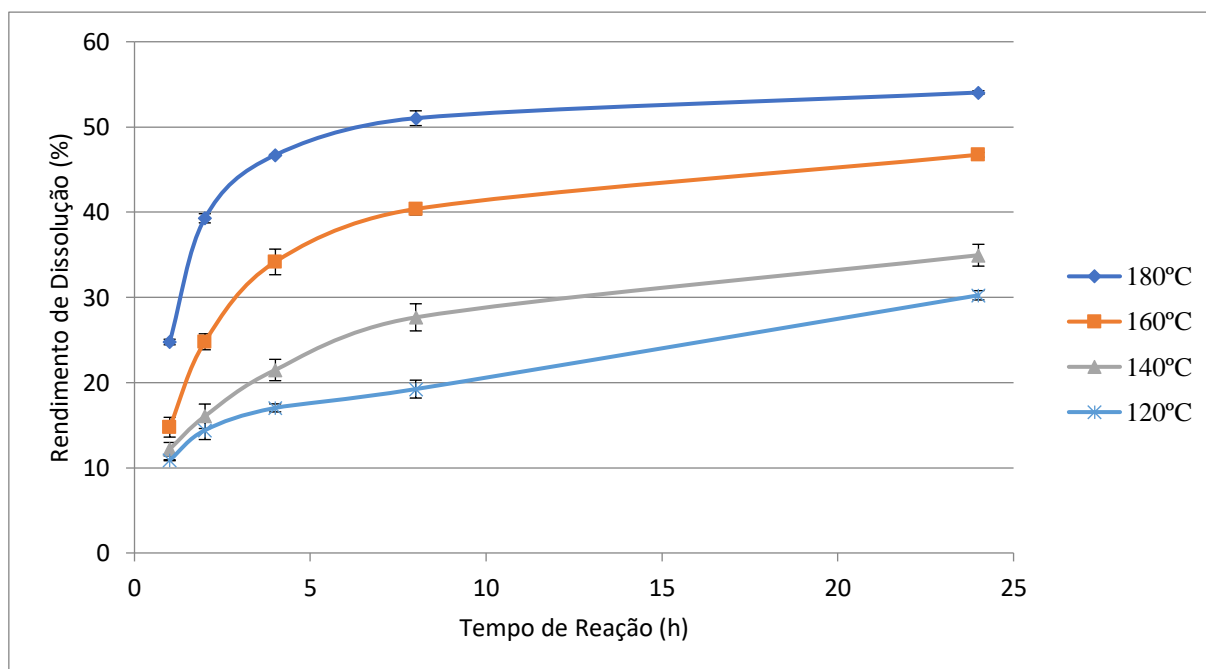
**Tabela 4.7** -Dissolução da madeira em ChCl+Imidazol (3:7) à temperatura de 180°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
SE74	1	180	1,0174	0,7679	0,2473	24,36	24,76±0,32
SE75			1,0169	0,7628	0,2541	24,99	
SE76	2		1,0128	0,6189	0,3939	38,90	
SE77			1,0147	0,6123	0,4024	39,66	
SE78	4		1,0132	0,5396	0,4736	46,74	
SE79			1,0162	0,5422	0,4740	46,65	
SE70	8		1,0152	0,4910	0,5242	51,64	
SE71			1,0168	0,5042	0,5126	50,41	
SE72	24		1,0152	0,4651	0,5501	54,19	
SE73			1,0119	0,4666	0,5453	53,89	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 3:7 ChCl+Imidazol); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas.



**Figura 4.8** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+Imidazol a 180°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).



**Figura 4.9**- Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas de reação (120, 140, 160 e 180°C) usando o ChCl+imidazol.

Na Figura 4.9, observa-se que com o aumento da temperatura o rendimento de dissolução é significativamente mais alto. É ainda possível verificar que às temperaturas de 120°C e 140°C, especialmente a 120°C, o estado “estacionário” é dificilmente atingido. Às temperaturas de 160°C e 180°C, é possível observar que existe um crescimento acentuado no rendimento de dissolução até as 4 horas de reação, sendo que a partir das 8 até as 24 horas de reação o rendimento de dissolução aumenta de forma pouco significativa, atingindo-se o estado estacionário. É de salientar, que sendo a dissolução facilitada com o aumento da temperatura, é possível diminuir o tempo de tratamento sem que o rendimento de dissolução seja alterado de forma significativa. Tal como no caso dos IL, os rendimentos superiores a cerca de 22% correspondem à dissolução simultânea de outros componentes da madeira, que não somente a lenhina, nomeadamente hemiceluloses e/ou celulose.

#### *Solvente Eutético ChCl+ácido oxálico*

Nas tabelas 4.8 e 4.9, encontra-se os valores da dissolução da madeira no solvente eutético ChCl+ácido oxálico às temperaturas de 60 e 80°C, respetivamente, para cinco tempos de reação diferentes (1, 2, 4, 8 e 24 h).

**Tabela 4.8** -Dissolução da madeira em ChCl+ácido oxálico (1:1) à temperatura de 60°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
SE57	1	60	1,0143	0,9741	0,0413	4,07	3,70±0,38
SE58			1,0124	0,9777	0,0347	3,43	
SE49	2		1,0169	0,9161	0,1008	9,91	9,22±0,98
SE50			1,0153	0,9287	0,0866	8,53	
SE53	4		1,0123	0,8794	0,1329	13,13	12,79±0,48
SE54			1,0117	0,8857	0,1260	12,45	
SE51	8		1,0154	0,8122	0,2032	20,01	20,67±0,94
SE52			1,0170	0,8000	0,2170	21,34	
SE55	24		1,0132	0,7071	0,3061	30,21	30,17±0,06
SE56			1,0128	0,7077	0,3051	30,12	

<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 1:1 ChCl+ ácido oxálico); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas

Com base nos resultados da Tabelas 4.8, os valores do rendimento de dissolução para os diferentes tempos de reação foram baixos quando comparados com os do solvente eutético ChCl+Imidazol e o líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Pode verificar-se, no entanto, que a dissolução aumenta com o tempo de reação, traduzindo-se num aumento acentuado entre as 8 e as 24 horas de reação. O processo de dissolução neste caso será mais lento precisando-se de um maior tempo de reação para que a quantidade dissolvida seja elevada. Na Figura 4.10, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 60°C aos diferentes tempos de reação.



**Figura 4.10** - Resíduo sólido resultante da dissolução da madeira usando ChCl+ácido oxálico a 60°C nos tempos de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).

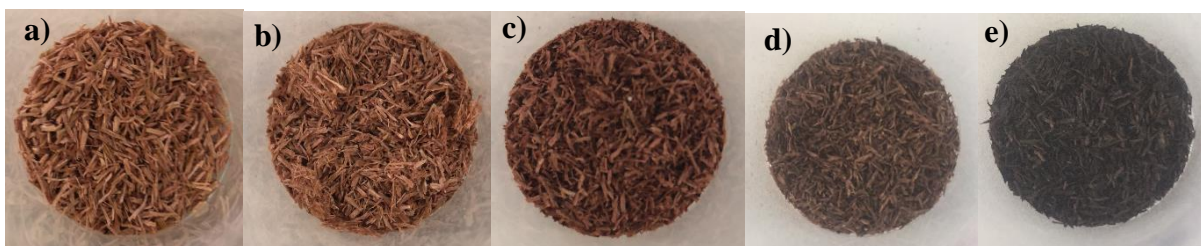
**Tabela 4.9**-Dissolução da madeira em ChCl+ácido oxálico (1:1) à temperatura de 80°C nos diferentes tempos de reação.

Ensaio	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira (g) <sup>(a)</sup>	Massa de Resíduo (g)	Massa dissolvida (g)	Rendimento de Dissolução (%)	Média de Rendimento de Dissolução (%) <sup>(b)</sup>
SE63	1	80	1,0135	0,9314	0,0821	8,10	8,28±0,26
SE64			1,0164	0,9304	0,0860	8,46	
SE67	2		1,0170	0,7763	0,2407	23,67	23,24±0,61
SE68			1,0140	0,7827	0,2313	22,81	
SE61	4		1,0140	0,6346	0,3794	37,41	36,79±0,88
SE62			1,0140	0,6473	0,3667	36,17	
SE65	8		1,0159	0,5864	0,4295	42,28	41,70±0,81
SE66			1,0174	0,5990	0,4184	41,13	
SE59	24		1,0144	0,5733	0,4411	43,48	43,04±0,63
SE60			1,0146	0,5824	0,4322	42,60	

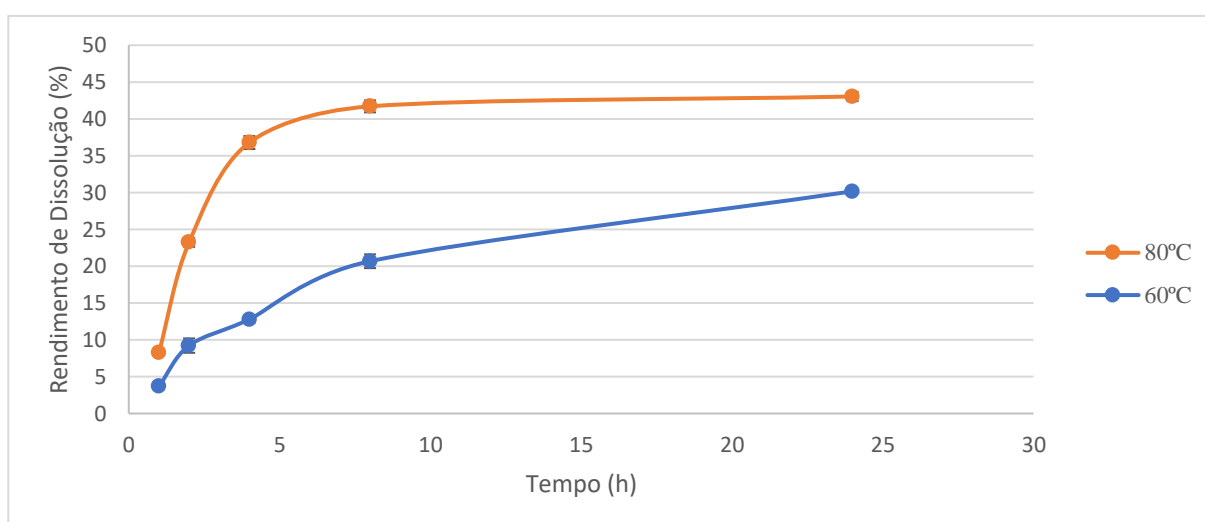
<sup>(a)</sup>Todos os valores de massa apresentados são em base seca; serradura da fração de tamanho 0,25-0,84 mm; relação madeira/líquido 1/10 (10 g DES, proporção molar 1:1 ChCl+ ácido oxálico); <sup>(b)</sup>Média e desvio padrão entre os duas replicas.

Os dados da Tabela 4.9 mostram a dissolução na madeira à temperatura de 80°C, sendo o rendimento de dissolução consideravelmente superior, quando comparado com os valores do rendimento de dissolução à temperatura de 60°C. Numa primeira fase, entre 1 e 4 horas existe um aumento bastante acentuado no rendimento de dissolução (cerca de 28% em valor absoluto),

enquanto que numa segunda fase (entre 8 e 24 horas de reação) apenas existe um aumento de 2%. Este facto, é pela mesma explicação dada anteriormente tanto para o líquido iónico como para o solvente eutético anterior. Na Figura 4.11, encontra-se representado o aspeto visual do resíduo sólido obtido após a dissolução da madeira a 80°C aos diferentes tempos de reação.



**Figura 4.11** - Resíduo sólido resultante após a dissolução usando ChCl+ácido oxálico a 80°C no tempo de reação de 1h a), 2h b), 4h c), 8h d) e 24h e).



**Figura 4.12**- Rendimento de dissolução da madeira em função do tempo de reação para diferentes temperaturas (60 e 80°C) usando o ChCl+ácido oxálico.

Pela Figura 4.12, observa-se uma clara diferença entre a dissolução a 60°C e a 80°C. À temperatura de 60°C a dissolução é bastante mais baixa e nunca chega a atingir o patamar de estado estacionário. Já a 80°C a dissolução aumenta abruptamente entre 1 hora e 4 horas de reação e mantêm-se praticamente contante entre as 8 horas e 24 horas de reação, atingindo o limite a esta temperatura. Neste caso, também é preferível o tratamento da madeira durante 8 horas a 80°C, uma vez que as 24 horas vão despendar mais custos energéticos no aquecimento, e os 2% de diferença no rendimento de dissolução entre as 8 horas e as 24 horas não vão compensar nos energéticos adicionais.

## 4.2. Precipitação do material dissolvido nos filtrados após dissolução da madeira com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico

Como indicado na secção 3.4.4, para a precipitação da lenhina no líquido iónico e solventes eutécticos, escolheu-se apenas os ensaios de 24 horas de reação para todas as temperaturas testados, uma vez que estes provocaram uma maior quantidade de madeira dissolvida. Na Tabela 4.10, encontra-se os resultados relativos à precipitação da lenhina no IL e nos DES. Os ensaios têm a numeração das duas réplicas cujos filtrados foram agregados.

**Tabela 4.10-** Resultados do processo de precipitação para [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico.

Ensaio	IL/DES	Tempo (h)	T (°C)	Massa dissolvida 1 (g) <sup>(a)</sup>	Massa dissolvida 2 (g) <sup>(b)</sup>	Massa dissolvida total (g) <sup>(c)</sup>	Massa precipitada (g)	Rendimento de precipitação (%) <sup>(d)</sup>
LI 72;73	[BMIM] <sup>(e)</sup> MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	24	140	0,6392	0,6597	1,2989	0,4844	37,29
LI 74;75			120	0,5432	0,5532	1,0964	0,3951	36,04
LI 76;77			100	0,4114	0,4024	0,8138	0,2644	32,49
SE 72;73	ChCl + Imidazol	24	180	0,5501	0,5453	1,0955	0,467	42,63
SE 33;34			160	0,4716	0,4755	0,9471	0,3949	41,69
SE 20;21			140	0,3627	0,3451	0,7078	0,2732	38,60
SE 35;36			120	0,3101	0,3027	0,6128	0,2045	33,37
SE 55;56	ChCl + Ácido Oxálico	24	80	0,4411	0,4322	0,8733	0,1972	22,58
SE 59;60			60	0,3061	0,3051	0,6112	0,0839	13,73

<sup>(a)</sup> Massa dissolvida da primeira réplica (ex:LI72). <sup>(b)</sup> Massa dissolvida da segunda réplica(ex:LI73). <sup>(c)</sup> Massa dissolvida total (g) =massa dissolvida 1 (g) + massa dissolvida 2 (g).

<sup>(d)</sup> Rendimento de precipitação (%) =  $\frac{\text{massa precipitada}}{\text{massa dissolvida total}} \times 100$

<sup>(e)</sup>Os ensaios com [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O a 24 horas foram replicados para todas as temperaturas uma vez que se repetiu a precipitação da lenhina para estas condições de operação.

Analisando a Tabela 4.10, é possível averiguar que a massa dissolvida em todos os ensaios, tanto para o IL como para os DES foi superior à massa de lenhina presente na madeira original que corresponde a ≈0,216 g (≈1 g (base seca) × 21,6%/100), pelo que a dissolução da madeira usando o IL e os DES não foi seletiva, uma vez que se dissolveram outros componentes, nomeadamente hemiceluloses e/ou celulose.

Relativamente aos ensaios a 140°C e 24 horas com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, a massa de material precipitado foi também superior à massa de lenhina da madeira original (≈ 2 g×0,21 =0,42 g, por ter sido usado o filtrado de duas réplicas). Por isso, a precipitação de lenhina usando este IL não foi aparentemente seletiva para estas condições de operação. Relativamente aos ensaios a 180°C e 24 horas de reação com ChCl+Imidazol, também se obteve um valor

superior à massa de lenhina da madeira original. Já nos casos em que se usou IL a 120°C (24 h) e DES (ChCl+Imidazol) a 160°C (24 h), a quantidade de material precipitado é mais próxima do teor de lenhina na madeira original. Poder-se-á inferir que, nestes ensaios, houve mais seletividade na precipitação de lenhina. As condições em que os rendimentos de precipitação foram superiores foram: IL a 140 e 120°C e DES a 180 e 160°C. O sistema ChCl+ácido oxálico foi o que originou valores mais baixos de material precipitado, podendo indicar que este DES é menos seletivo para a dissolução da lenhina, quando comparado com o IL e o DES (ChCl+Imidazol), pois supostamente, as condições de precipitação seriam adequadas para a lenhina precipitar.

### **4.3. Análise do resíduo sólido por FTIR-ATR**

A espectroscopia de FTIR foi utilizada com o intuito de averiguar o teor relativo de lenhina/polissacarídeos presente nos resíduos sólidos. Foram selecionados os ensaios em que, supostamente, a quantidade de lenhina no resíduo sólido era menor. Por isso, os ensaios escolhidos foram os de 8 e 24 horas de reação para [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico, a todas as temperaturas realizadas em cada caso.

Na tabela 4.11 estão apresentados os resultados relativos à análise FTIR. Foram consideradas duas bandas: uma banda relativa à lenhina ( $\sim 1235\text{ cm}^{-1}$  – ligação C-O de grupos éter arílicos na lenhina) e outra relativa à celulose e hemiceluloses ( $\sim 1025\text{ cm}^{-1}$  – ligações C-O na celulose e hemiceluloses). Desta forma, foi possível fazer uma quantificação simplificada a partir do rácio das absorvâncias da quantidade de celulose e hemiceluloses presentes no resíduo sólido relativamente à lenhina.

Pela análise dos resultados verifica-se que esse rácio é sempre maior no resíduo sólido do que na madeira original, à exceção do ensaio SE65 (com ChCl+ácido oxálico, 8h a 80°C), indicando uma maior concentração de polissacarídeos, face à lenhina residual. Os valores mais baixos do rácio corresponderam ao sistema de ChCl+ácido oxálico, mostrando, mais uma vez que este solvente eutéctico não é o mais indicado para o pré-tratamento da madeira. Adicionalmente, verifica-se que o rácio é maior para quase todas as amostras obtidas com 24 horas de tratamento quando comparado com o rácio após 8 horas de reação, o que indica uma maior prevalência de celuloses e hemiceluloses relativamente à lenhina para o tratamento mais longo. Relativamente ao efeito da temperatura, usando o sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O para o mesmo tempo de reação (24 h) observa-se que, a 120°C, o rácio foi o maior (4,88) quando comparado com o rácio a 140°C, onde se obteve um valor 4,36. O mesmo aconteceu para o solvente eutéctico ChCl+ Imidazol, pois à temperatura de 160°C (24 horas de reação), obteve-

se uma maior prevalência de celulose e hemiceluloses relativamente à lenhina (4,58) comparativamente com o mesmo sistema à temperatura de 180°C (3,65).

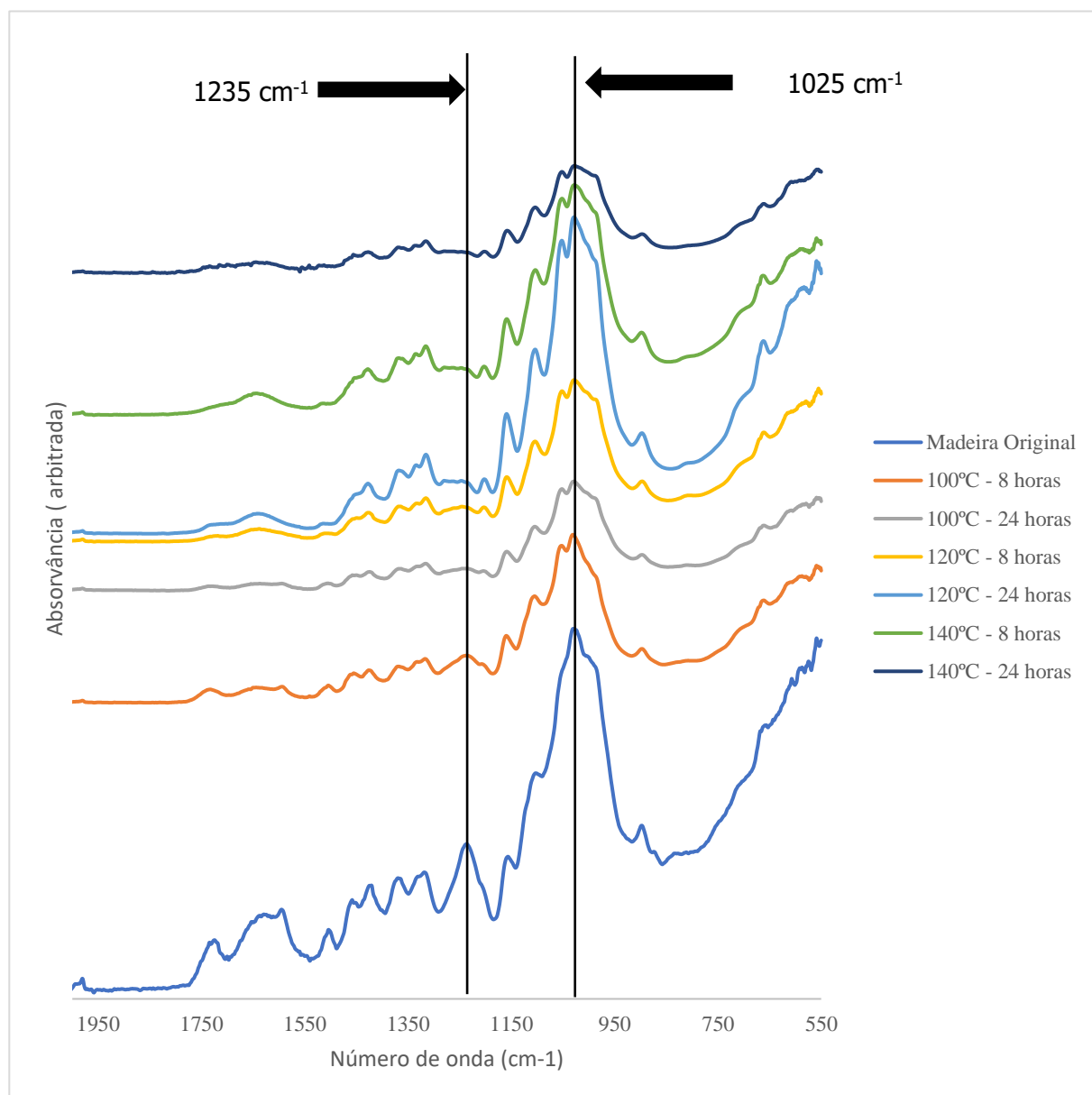
**Tabela 4.11-** Quantificação da prevalência da celulose e hemiceluloses relativamente à lenhina presente nas amostras.

Ensaio	IL/DES	Tempo (h)	Temperatura (°C)	A (1025cm <sup>-1</sup> )	A (1235cm <sup>-1</sup> )	Rácio <sup>(b)</sup>
Madeira original	-	-	-	0,2304	0,0965	2,39
LI66	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	8	100	0,1075	0,0343	3,13
LI62	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	24		0,0723	0,0186	3,89
LI44	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	8	120	0,1058	0,0268	3,95
LI36	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	24		0,2067	0,0424	4,88
LI69	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	8	140	0,1477	0,0329	4,49
LI72(52) <sup>(a)</sup>	[BMIM]MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	24		0,0698	0,016	4,36
SE43	ChCl+ Imidazol	8	120	0,0776	0,0239	3,25
SE35	ChCl+ Imidazol	24		0,1014	0,027	3,76
SE18	ChCl+ Imidazol	8	140	0,0425	0,0114	3,73
SE20	ChCl+ Imidazol	24		0,0715	0,0148	4,83
SE41	ChCl+ Imidazol	8	160	0,1433	0,0326	4,40
SE33	ChCl+ Imidazol	24		0,0357	0,0078	4,58
SE70	ChCl+ Imidazol	8	180	0,1667	0,0553	3,01
SE72	ChCl+ Imidazol	24		0,2315	0,0635	3,65
SE51	ChCl+ácido oxálico	8	60	0,0516	0,0194	2,66
SE55	ChCl+ácido oxálico	24		0,1098	0,0341	3,22
SE65	ChCl+ácido oxálico	8	80	0,0808	0,0342	2,36
SE59	ChCl+ácido oxálico	24		0,0658	0,0182	3,62

<sup>(a)</sup> amostra que foi replicada, uma vez que não havia amostra suficiente para análise FTIR.

<sup>(b)</sup> rácio de resíduo sólido não dissolvido= A (1025 cm<sup>-1</sup>) / A (1235 cm<sup>-1</sup>)= (celulose+hemiceluloses)/lenhina

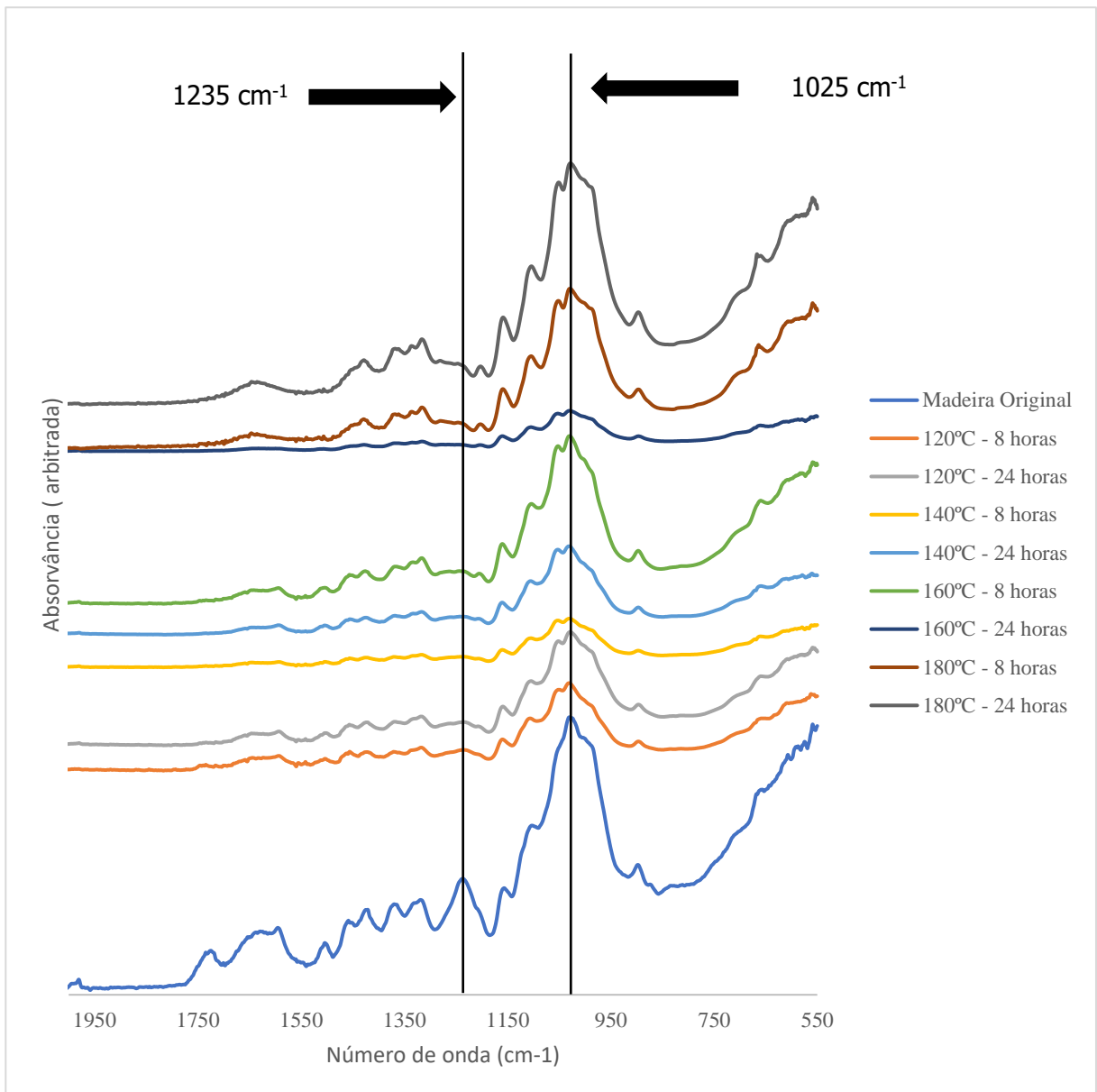
Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 estão representados os espectros de FTIR, tendo como objetivo a comparação da amostra da madeira original com as amostras do resíduo sólido obtido tanto para o tratamento com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (Figura 4.13) como para com ChCl+Imidazol (Figura 4.14) e ChCl+ácido oxálico (Figura 4.15).



**Figura 4.13-** Espectros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas (100, 120 e 140°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas.

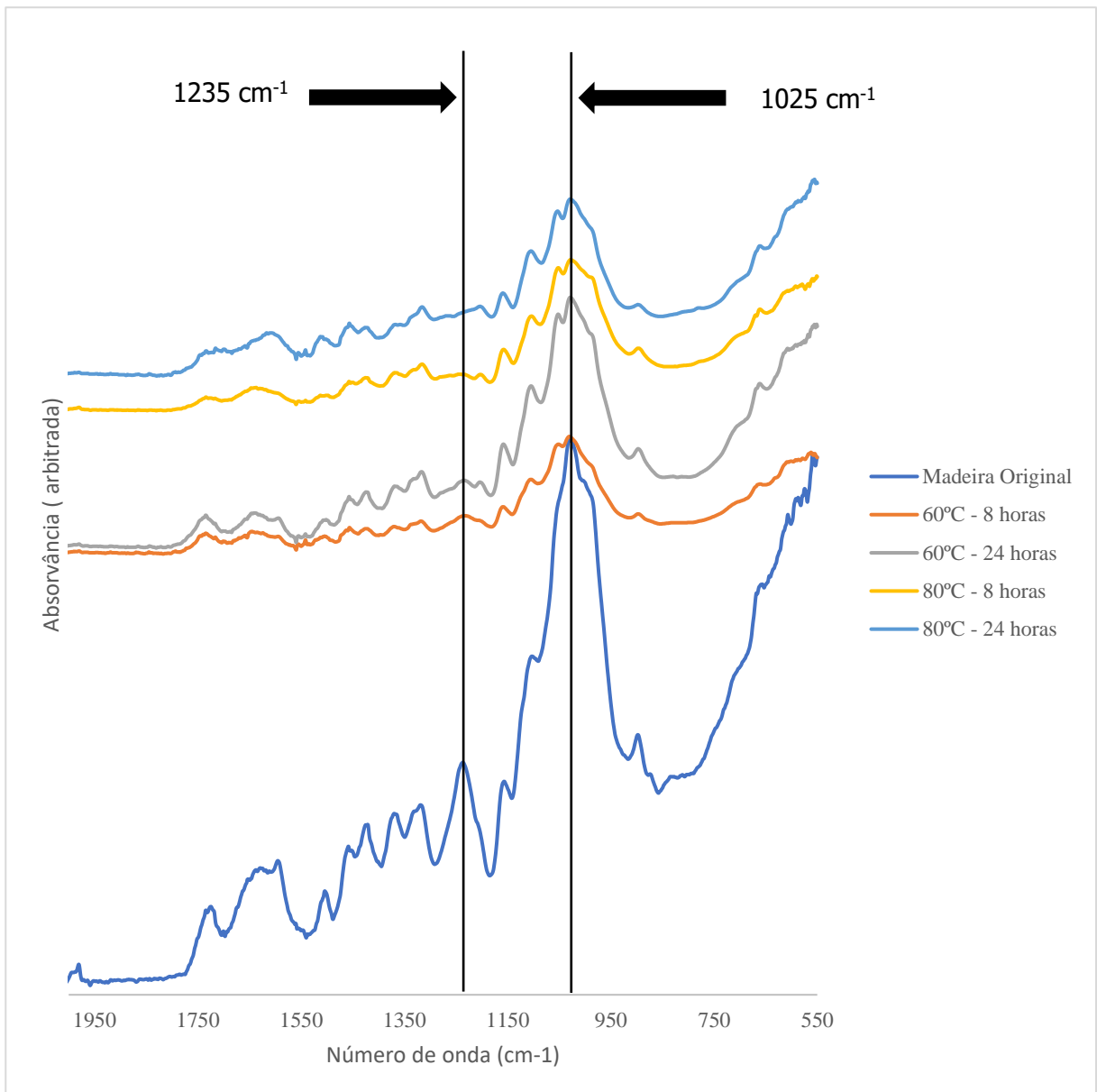
Pela Figura 4.13, é possível verificar que a banda da lenhina (1235 cm<sup>-1</sup>), na amostra de madeira original a banda é mais acentuada, como esperado, comparativamente com as amostras tratadas. No entanto, é possível verificar que esta banda é visível em todas as amostras, apesar da sua redução de intensidade, demonstrando a existência de uma quantidade ainda apreciável de lenhina.





**Figura 4.14-** Espetros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com ChCl+Imidazol a diferentes temperaturas (120, 140, 160 e 180°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas.

Na Figura 4.14 encontra-se representado o espectro FTIR das amostras de madeira tratada com ChCl+Imidazol, onde é possível verificar que a banda característica da lenhina ( $1235\text{ cm}^{-1}$ ) nas amostras tratadas é relativamente pouco acentuada, mais uma vez e como era previsto, relativamente à amostra de madeira original.



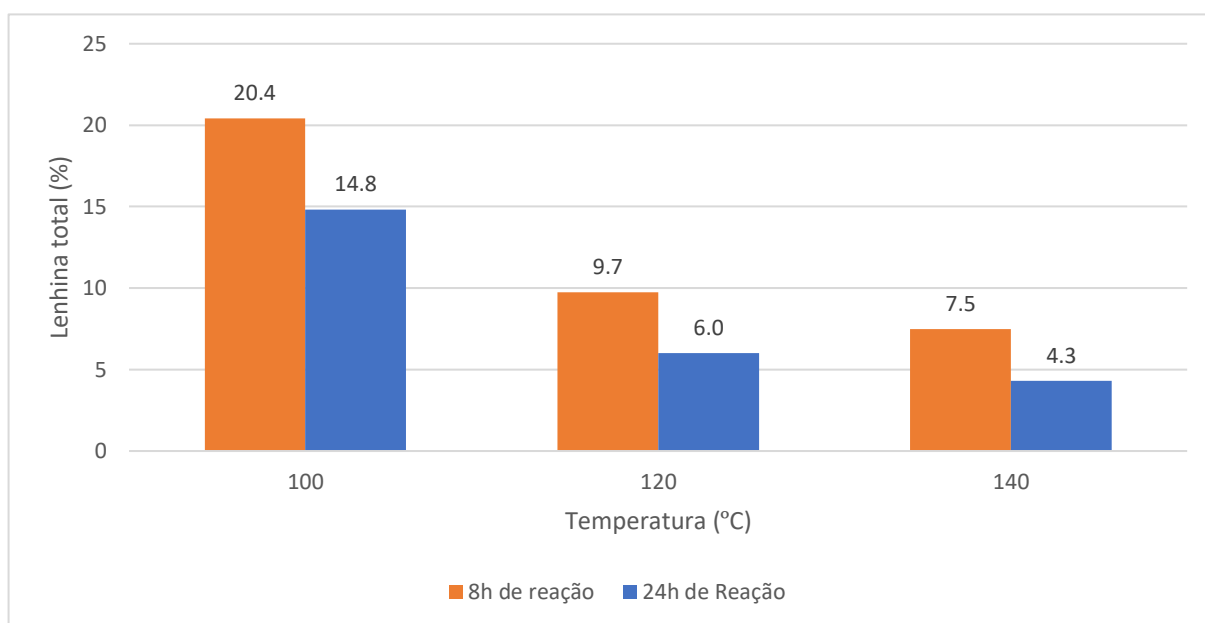
**Figura 4.15-** Espectros FTIR-ATR da madeira original e das amostras obtidas no tratamento com ChCl+Ácido Oxálico a diferentes temperaturas (60 e 80°C) para os tempos de reação de 8 e 24 horas.

Observando a Figura 4.15, verifica-se que a banda característica da lenhina ( $1235\text{ cm}^{-1}$ ), para 60°C nos dois tempos de reação (8 horas e 24 horas), foi claramente visível, indicando uma quantidade apreciável de lenhina nessas condições de operação. Em contrapartida, para 80°C a referida banda pareceu ser não tão bem resolvida, embora conforme se verá mais à frente (secção 4.4), as amostras obtidas contêm quantidades consideráveis de lenhina.

#### 4.4. Determinação da lenhina e dos polissacarídeos presentes no resíduo sólido.

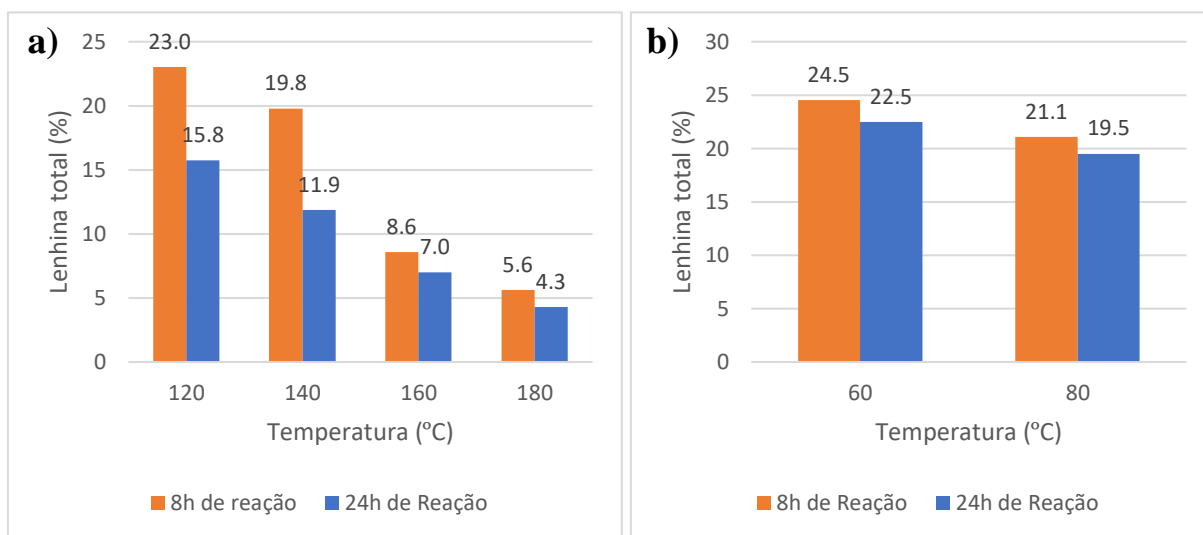
A lenhina total (lenhina de Klason+lenhina solúvel) foi determinada apenas para os tratamentos de 8 e 24 horas a todas as temperaturas em cada IL [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O e DESs (ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico), uma vez que, para estes tempos de reação era previsível que a quantidade de lenhina presente no resíduo sólido seria consideravelmente menor.

Nas Figuras 4.16 e 4.17, resumam-se os resultados da determinação da lenhina total nas amostras obtidas por tratamento da madeira com o IL ([BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) e os DESs (ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico), respetivamente.



**Figura 4.16-** Lenhina total presente nas amostras sólidas obtidas por tratamento da madeira durante 8h e 24h a diferentes temperaturas (100, 120, 140°C) usando o [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

Verifica-se pela Figura 4.16, que a lenhina total presente no resíduo sólido usando o sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O para 8 horas é significativamente superior à determinada para 24 horas de reação a cada temperatura testada. Relativamente ao efeito da temperatura, constata-se que esta influência bastante o resultado, visto que para 100°C a percentagem de lenhina no resíduo sólido é de 14,82% e para 140°C é de 4,32 % no mesmo tempo de reação (24 horas), sendo possível concluir que houve uma diminuição em valor absoluto cerca de 10,5 % de lenhina com o aumento de temperatura. Confirma-se assim que a temperatura tem um papel importante no pré-tratamento da madeira com o líquido iónico.



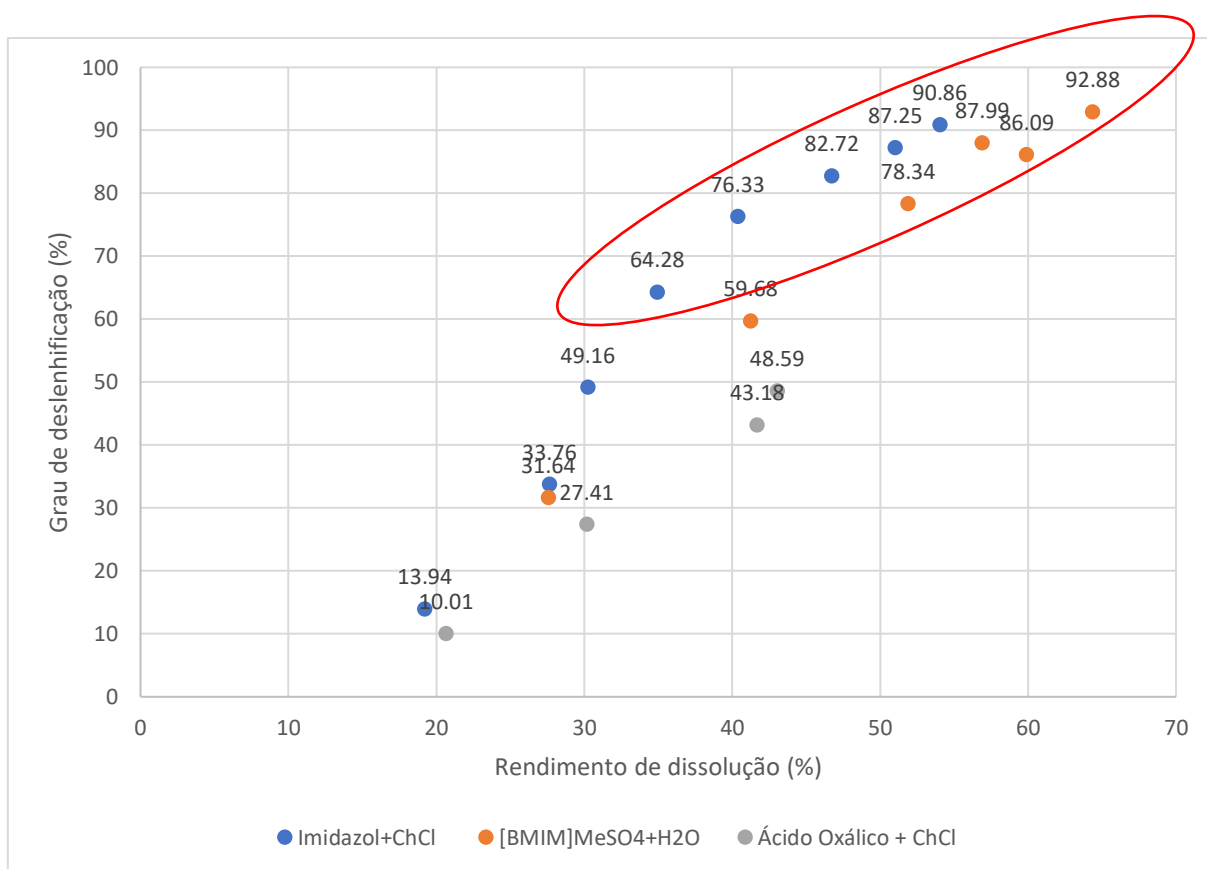
**Figura 4.17-** Lenhina total presente nas amostras obtidas no tratamento da madeira durante 8h e 24h a diferentes temperaturas usando ChCl+imidazol a) e ChCl+ácido oxálico b).

Na Figura 4.17 a) e b), observa-se a percentagem de lenhina total presente nos resíduos sólidos usando DESs (ChCl+Imidazol e ChCl+ácido oxálico). Para o sistema ChCl+Imidazol o efeito da variação do tempo de reação de 8 para 24 horas é menos significativo nas temperaturas mais elevadas: a 120°C a diferença percentual de lenhina total é de  $\approx 7,3\%$ , a 160°C é de  $\approx 1,6\%$ , enquanto que a 180°C a diferença percentual é de apenas  $\approx 1,3\%$  entre as 8 e as 24 horas de reação. Conclui-se que as 16 horas de diferença às temperaturas de 160 e 180°C não vão influenciar de forma significativa os resultados do teor de lenhina no sólido final obtido. Este comportamento já se tinha observado com o IL (Figura 4.16).

Relativamente ao sistema ChCl+ácido oxálico, o aumento do tempo de reação leva a uma ligeira redução na percentagem de lenhina total. Também é possível observar que aqui a temperatura não teve um grande impacto na diminuição da percentagem de lenhina presente no resíduo sólido final: para 24 horas de reação a 60°C a percentagem de lenhina é de 22,47%, enquanto que a 80°C ao mesmo tempo de tratamento obteve-se uma percentagem de 19,51%, indicando uma diminuição na percentagem de lenhina de apenas 3%. Por fim, é possível verificar que usando o ChCl+Imidazol a percentagem mínima de lenhina total presente no resíduo sólido foi bastante menor (4,30%) quando comparada com o sistema (ChCl+ácido oxálico) onde o valor mínimo foi de 19,51 %, para o mesmo tempo de reação (24 horas) e considerando a maior temperatura testada para cada sistema (180°C e 80°C, respetivamente). Por este facto, o sistema usando ChCl+ácido oxálico não é o mais adequado no pré-tratamento da madeira, se o objetivo for a remoção da lenhina.

Para avaliar a eficiência do pré-tratamento da madeira usando o LI e os DESs na remoção seletiva da lenhina foram realizados ensaios de determinação dos polissacarídeos no

resíduo sólido, pela técnica de HPLC. Assim, após hidrólise ácida do resíduo lenhocelulósico, determinaram-se os monómeros de glucose e xilose, sendo depois usado o fator de conversão para quantificar os polissacarídeos a partir de monossacarídeos. Foram selecionados apenas algumas amostras para análise, tendo em conta o grau de deslenhificação obtido em função do rendimento de dissolução da madeira (Figura 4.18). É de sublinhar que foram escolhidos os ensaios que apresentavam um maior grau de deslenhificação e rendimento de dissolução (conjunto delineado pela curva vermelha na Figura 4.18). Foram excluídos os ensaios realizados com ChCl+ácido oxálico, uma vez que, apresentaram valores muito baixos particularmente no grau de deslenhificação, indicando desta forma uma menor remoção de lenhina na madeira. O mesmo aconteceu para os restantes ensaios usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O e ChCl+imidazol, onde se obtiveram valores igualmente baixos no grau de deslenhificação e rendimento de dissolução.



**Figura 4.18** Grau de deslenhificação em função do rendimento de dissolução de madeira para todos os ensaios de 8 horas e 24 horas e a todas as temperaturas testados para cada IL e DES.

Os resultados da análise de polissacarídeos são apresentados na tabela 4.12, onde se indica também as condições de operação, o respetivo rendimento de dissolução, a lenhina total, e o grau de deslenhificação. Os resultados mais detalhados estão apresentados no ANEXO II.

**Tabela 4.12-** Análise dos resíduos obtidos após dissolução da madeira com líquidos iônicos e solventes eutéticos<sup>(a)</sup>.

Ensaio	LI/SE	T (°C)	Tempo (h)	Rendimento de Dissolução (%)	Lenhina total (%)	Celulose (%)	Xilana (%)	Grau de Deslenhificação (%)	% de xilana dissolvida <sup>(b)</sup>
LI 36	[BMIM]	120	24	56,91±0,82	5,95	91,45	3,68	87,99±0,44	92,13±0,03
LI 37	MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O				6,10	93,18	3,7		
LI 52	[BMIM]	140	24	64,37±0,01	4,38	94,07	2,25	92,88±0,15	94,12±0,22
LI 53	MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O				4,25	91,65	2,31		
SE 20	ChCl+	140	24	34,95±1,28	12,13	66,77	16,09	64,28±0,39	39,05±1,20
SE 21	Imidazol				11,62	63,3	15,22		
SE 33	ChCl+	160	24	46,74±0,27	6,99	80,04	14,19	82,72±0,01	53,06±2,17
SE 34	Imidazol				7,04	81,75	15,25		
SE 72	ChCl+	180	24	54,04±0,21	4,26	87,66	9,72	90,86±0,14	74,01±0,95
SE 73	Imidazol				4,33	90,37	9,17		
LI 44	[BMIM]	120	8	51,89±0,15	9,63	83,11	7,83	78,34±0,39	78,60±1,54
LI 45	MeSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O				9,83	79,19	7,04		
SE 41	ChCl+	160	8	40,37±0,70	8,71	71,42	13,7	76,33±0,23	50,35±1,62
SE 42	Imidazol				8,45	73,31	14,11		
SE 70	ChCl+	180	8	51,02±0,87	5,56	84,79	9,53	87,25±0,46	72,63±0,31
SE 71	Imidazol				5,70	85,5	9,15		

(a) A % de lenhina, a celulose e xilana na madeira inicial foi de 21,6% (Almeida, 2018), 38,8% e 16,7%, respectivamente (Duarte *et al.* 2013).

$$^{(b)} \text{ de xilana dissolvida (\%)} = \frac{m_{\text{madeira inicial}} \times \frac{\text{Xilana presente na madeira inicial (\%)}}{100} - m_{\text{resíduo sólido}} \times \frac{\text{Xilana presente no resíduo sólido (\%)}}{100}}{m_{\text{madeira inicial}} \times \frac{\text{Xilana presente na madeira inicial (\%)}}{100}} \times 100$$

Observando os resultados da Tabela 4.12, verifica-se que a remoção de lenhina para as condições de operação usadas no pré-tratamento da madeira com IL e os DESs, foi bastante significativa. Os sistemas [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O à temperatura de 140°C e ChCl+Imidazol à temperatura de 180°C, ambos a 24 horas de tratamento foram os que permitiram uma maior remoção de lenhina (maior grau de deslenhificação). Analisando a dissolução em [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O nas temperaturas de 120°C e 140°C para o mesmo tempo de tratamento (24 horas), constata-se que a 120°C dissolve-se uma menor percentagem de madeira (100-56,91=43,09%) quando comparado a 140°C (100-64,37=35,63%). Contudo, o grau de deslenhificação foi um pouco menor para ensaio realizado a 120°C (87,99% vs 92,88%). Não

obstante, para além da remoção elevada de lenhina ocorreu dissolução de quase toda a xilana presente na madeira inicial (baixa quantidade de xilana no resíduo sólido final) com valores de remoção a 140 e 120°C de 94,12% e 92,13 %, respetivamente. Por conseguinte, o tratamento a 140°C no resíduo sólido traduziu-se num maior grau de deslenhificação (92,88%) e, em simultâneo, numa maior dissolução de xilana (94,12%), ficando o resíduo sólido com celulose de elevado grau de pureza (~94%).

Relativamente ao solvente eutéctico ChCl+imidazol, as condições de operação que permitiram uma maior remoção de lenhina foram a 180°C durante 24 horas (90,86%) e 8 horas (87,25%). Também foi possível verificar que, com o aumento da temperatura no mesmo tempo de reação (24 horas), a remoção de lenhina foi cada vez maior (140°C-64,28%; 160°C-82,72%; 180°C-90,86%). A dissolução da xilana seguiu uma tendência semelhante à da lenhina para este sistema: a 24 horas a 140°C obteve-se um valor de 39,05%; em contrapartida, a 160°C obteve-se o valor de 53,06% e a 180°C obteve-se 74,01% de dissolução. A dissolução de xilana foi igualmente superior a temperaturas mais elevadas de tratamento como já era esperado. Por isso, a 180°C a menor quantidade de lenhina no resíduo sólido refletiu-se num maior grau de deslenhificação (90,86%). O tempo de reação no solvente eutéctico ChCl+imidazol influenciou o processo de dissolução de forma pouco significativa, uma vez que a 8 horas e 180°C a percentagem de remoção de lenhina foi de 87,25% diferindo apenas  $\approx 3\%$  a menos quando comparado a 24 horas à mesma temperatura, tendo a percentagem de lenhina de resíduo sólido diferido apenas de  $\approx 1\%$  a mais.

Comparando os resultados do grau de deslenhificação face à quantidade de madeira dissolvida (rendimento de dissolução), conclui-se que o sistema DES ChCl+imidazol é mais seletivo que o sistema IL [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, uma vez que, para a mesma percentagem de dissolução, se obtém uma maior grau de deslenhificação. O mesmo se pode concluir visualmente na Figura 4.18, em que os pontos azuis representativos deste DES, se encontram localizados acima dos pontos a laranja representativos do IL, para o mesmo rendimento de dissolução.

Em 2015, um estudo realizado por Procentese (e seus colaboradores), usando [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O no tratamento do pinho durante 22 horas a 120°C (0,85-0,18 mm), reportou uma remoção de lenhina de 81,2 %, em analogia com o resultado obtido nesta dissertação, onde se obteve uma remoção de lenhina de 88%, praticamente nas mesmas condições de operação (no presente trabalho, 24 horas a 120°C usando a acácia (0,85-0,25mm)). O valor obtido foi superior ao valor da literatura, o que pode dever-se essencialmente aos diferentes tipos de madeira utilizadas, no presente caso uma madeira de folhosa enquanto na

literatura uma madeira de resinosa. No mesmo trabalho de 2015, foi utilizado também o solvente eutético ChCl+imidazol no tratamento da espiga de milho numa relação madeira/DES de 1/16, durante 15 horas a 150°C, tendo-se obtido uma remoção de lenhina de 88%. O resultado obtido nesta dissertação após 24 horas a 160°C foi de 82,72%; este resultado mais baixo é muito provavelmente derivado ao tipo de matéria-prima utilizada, pois é mais fácil remover a lenhina de uma gramínea do que de uma *hardwood* (acácia).

Finalmente, poder-se-á sugerir que o ChCl+imidazol foi mais seletivo para a deslenhificação que o ChCl+ácido oxálico, uma vez que o imidazol se baseia em um anel aromático que facilita a quebra das ligações entre a lenhina e os polissacarídeos na *Acacia dealbata*. O sistema ChCl+ácido oxálico como não apresenta, na sua composição, um anel aromático (nem no ácido oxálico nem no cloreto de colina) originou uma deslenhificação muito baixa, e, por isso, foi o menos seletivo. Apesar do sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O apresentar também um anel aromático, tal como o sistema ChCl+imidazol, e esse ter originado valores de deslenhificação igualmente elevados, não foi tão seletivo na dissolução da madeira quando comparado com o ChCl+imidazol, uma vez que essa deslenhificação foi associada a valores mais elevados de rendimento de dissolução. A dissolução da lenhina poderá ser atribuída a interações  $\pi - \pi$  entre o catião do líquido iónico e os anéis aromáticos da lenhina que assim facilitam a sua dissolução.



## 5. Conclusões

O objetivo fundamental desta dissertação passou pelo pré-tratamento de madeira da espécie *Acacia dealbata* usando líquidos iônicos e solventes eutécticos que originaram em trabalhos anteriores os melhores resultados no tratamento desta espécie de matéria-prima.

A primeira etapa consistiu na dissolução da madeira no sistema de líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O e em dois solventes eutécticos (ChCl+imidazol e ChCl+ácido oxálico). A dissolução foi realizada em diferentes condições de operação, fazendo variar o tempo e temperatura de tratamento dependendo do líquido iônico e solvente eutéctico utilizados de maneira a estudar o efeito destas duas variáveis para a otimização do processo.

Relativamente ao sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, a sua capacidade de dissolução da madeira foi superior à medida que a temperatura e o tempo foram aumentados, como era de esperar. A 100°C obteve-se para 24 horas de reação um rendimento de dissolução de 41,2%, de 56,9% a 120°C, enquanto que a 140°C, no mesmo tempo de reação, o rendimento foi de 64,4%. No entanto, para temperaturas mais elevadas (120°C e 140°C) o processo de dissolução também foi favorecido quando o tempo de tratamento é menor (8 horas de reação), não se reduzindo muito o rendimento de dissolução; esta é uma vantagem quando se trata madeira à escala industrial, uma vez que se necessita de consideravelmente menos tempo para atingir valores elevados de rendimento traduzindo-se numa poupança de energia. Outro fato logo evidenciado pelos valores muito elevados de dissolução atingidos a 120°C e 140°C (56,9% e 64,4%, respetivamente), foi a dissolução simultânea de hemiceluloses e alguma celulose pelo líquido iônico, para além da lenhina, uma vez que na madeira original o seu teor é cerca de 21,6%.

Para os solventes eutécticos ChCl+imidazol e ChCl+ácido oxálico, obtiveram-se rendimentos de dissolução mais baixos quando comparado com o líquido iônico. Para o sistema ChCl+imidazol, à medida que a temperatura e tempo de reação aumentaram o rendimento de dissolução também aumentou (120°C, 24 h: 30,2% < 180°C, 24 h: 54,0%). Consequentemente, também para este solvente eutéctico, a temperatura influenciou de forma muito significativa a dissolução da madeira. No entanto, para temperaturas mais elevadas (160°C e 180°C) a 8 horas de reação, o rendimento de dissolução não foi muito diferente quando comparado ao de 24 horas de reação. O ChCl+ácido oxálico apresentou os valores mais baixos de rendimento de dissolução quando comparado com o líquido iônico e o ChCl+imidazol. Apesar disso, existiu um aumento significativo no rendimento de dissolução de 60°C para 80°C, tendo-se obtido uma dissolução de 43,0% a 80°C, para 24 horas de tratamento.

A segunda etapa consistiu na recuperação (precipitação) da lenhina para a qual foram escolhidos os ensaios de 24 horas para todos os líquidos iônicos e solventes eutéticos. Em certos ensaios verificou-se estar a precipitar, aparentemente, uma quantidade de lenhina superior à existente na madeira original, podendo-se eventualmente inferir que ocorreu a contaminação do precipitado por co-precipitação de alguma porção de hemiceluloses/celulose previamente dissolvidas. Verificou-se ainda uma tendência de aumento do “rendimento” de precipitação ((massa de lenhina precipitada/massa de madeira dissolvida) x 100) com a temperatura de reação usada na dissolução da madeira. Observou-se ainda que os rendimentos de precipitação máximos atingidos foram superiores para o ChCl+Imidazol (42,6%) quando comparado com o [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (37,3%) e o ChCl+ácido oxálico (22,6%).

Pela análise FTIR aos resíduos sólidos obtidos após o processo de dissolução da madeira, concluiu-se existir ainda uma quantidade de lenhina apreciável (em todos os casos selecionados, independentemente do líquido iônico e do solvente eutético usado), indicando que nenhum sistema foi totalmente seletivo na dissolução da lenhina existente na madeira. No entanto, os espectros dos ensaios de 24 horas comparados aos dos ensaios com 8 horas de reação, mostraram uma maior prevalência de celulose em relação à lenhina no resíduo sólido analisado.

Por fim, determinou-se a lenhina total presente no resíduo sólido. Obteve-se uma maior remoção de lenhina (deslenhificação) para o sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O à temperatura de 140°C a 24 horas de reação e para o sistema ChCl+Imidazol à temperatura de 180°C a 24 horas de reação, 92,9% e 90,9%, respetivamente. A remoção de lenhina para as mesmas experiências com 8 horas não foi muito inferior quando comparado às de 24 horas de reação, tornando-se numa vantagem à escala industrial no tratamento da madeira com 8 horas de reação. Também foi possível determinar a percentagem de celulose e xilana presente no resíduo sólido. Concluiu-se que uma maior extensão na remoção de lenhina foi acompanhada de uma redução do teor de xilana no sólido e conseqüente aumento da percentagem de celulose, correspondendo assim a um processo de purificação do material celulósico altamente seletivo (isto é, com elevada remoção da lenhina e xilana e enriquecimento do material de partida em celulose).

### **Sugestão para trabalho futuro:**

- Aplicar o pré-tratamento destes líquidos, nomeadamente o [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, e o cloreto de colina com o imidazol noutros tipos de biomassa lenhocelulósica;
- Estudar novos ILs e DESs para a dissolução seletiva de biomassa lenhocelulósica fazendo variar o tempo e temperatura de reação;
- Utilizar outros solventes para a precipitação de lenhina;
- Realizar testes de recuperação dos ILs e DESs;
- Analisar a influência do pré-tratamento com ILs e DESs na hidrólise enzimática e na fermentação, se o objetivo for a produção de açúcares fermentáveis, ou na produção de nanoceluloses e polielectrólitos;
- Para avaliar a viabilidade do processo fazer o pré-tratamento à escala superior.
- Avaliar a influência que o tratamento com estes líquidos exerce na estrutura da celulose (cristalinidade, grau de polimerização) e da lenhina recuperada.



## Referências Bibliográficas

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids : Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (29), 9142–9147.
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride / urea mixtures †. *Chem. Commun.*, 70–71.
- Abraham, A., Mathew, A. K., Park, H., Choi, O., & Sindhu, R. (2020). Bioresource Technology Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 301, 1227-2551.
- Ahammad, S. Z.; Gomes, J.; Sreekrishnan, T. R. (2008). Wastewater treatment for production of H<sub>2</sub>S-free biogas. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, 1163–1169.
- Alam, S. A. (2015). *Effects of extrusion process variables on the physical properties of oat-containing extrudates* (tese de mestrado). University of Helsinki: Department of Food and Environmental Sciences, Helsinki.
- Amelia, R. P. D., Gentile, S., Nirode, W. F., & Huang, L. (2016). Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate ( PVAc ) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy ( FTIR ) and Elemental Analysis ( EA ). *World J. Chem. Edu.*, 4(2), 25–31.
- Armaroli, N., & Balzani, V. (2011). The legacy of fossil fuels. *Chem. - An Asian J.*, 6(3), 768–784.
- Arslanoğlu, A., & Sert, M. (2019). Direct conversion of biomass to platform chemicals , catalyzed using a deep eutectic solvent of N , N diethyl ethanol ammonium chloride-oxalic acid in a microwave reactor. *Fuel*, 258 , 116142.
- Badshah, M., Lam, D. M., Liu, J., & Mattiasson, B. (2012). Use of an Automatic Methane Potential Test System for evaluating the biomethane potential of sugarcane bagasse after different treatments. *Bioresour. Technol*, 114, 262–269.
- Beck, S. M., Knoerzer, K., & Arcot, J. (2017). Effect of low moisture extrusion on a pea protein isolate ' s expansion , solubility , molecular weight distribution and secondary structure as determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy ( FTIR ). *J. Food Eng*, 214, 166–174.

- Bostr, D., Skoglund, N., Grimm, A., Ohman, M., Brostrom, M., & Backman, R. (2012). Ash Transformation Chemistry during Combustion of Biomass. *Ener. Fuels*, 26 (1),85–93.
- 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 Chem.*, 13, 2489-2499.
- Brett, C. M. A. (2018). Deep eutectic solvents and applications in electrochemical sensing. *Curr. Opin Electrochem.*, 10, 143–148.
- Bruni, E., Jensen, A. P., & Angelidaki, I. (2010). Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production. *Bioresour. Technol.*, 101 (22), 8713–8717.
- Cao, L., Huang, J., Zhang, X., & Zhang, S. (2015). Imidazole tailored deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture enhanced by hydrogen bonds †. *Chem. Phys.*, 17(41), 27306–27316.
- Cao, Y., Wu, J., Zhang, J., Li, H., Zhang, Y., & He, J. (2009). Room temperature ionic liquids ( RTILs ): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chem. Eng. J.*,147, 13–21.
- Carvalho, M.G.V.S. (1999). *Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de Eucalyptus globulus*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Chen, H., Liu, J., Chang, X., Chen, D., Xue, Y., Liu, P., Lin, H., & Han, S. (2017). A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Process. Technol.*, 160, 196–206.
- da Costa Lopes, A. M., João, K. G., Rubik, D. F., Bogel-Łukasik, E., Duarte, L. C., Andreus, J., & Bogel-Łukasik, R. (2013). Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: Wheat straw fractionation. *Bioresour. Technol*, 142, 198–208.
- da Costa, T. P., Quinteiro, P., Arroja, L., & Dias, A. C. (2020). Environmental comparison of forest biomass residues application in Portugal: Electricity, heat and biofuel. *Renew Sus. Ener. Rev.*, 134, 1364-0321.
- da Silva, S. B., Arantes, M. D. C., de Andrade, J. K. B., Andrade, C. R., Carneiro, A. de C. O., & Protásio, T. de P. (2020). Influence of physical and chemical compositions on the properties and energy use of lignocellulosic biomass pellets in Brazil. *Renew. Energy*, 147, 1870–1879.

- de Almeida, R. O. (2018). *Tratamento da Acacia dealbata com líquidos iónicos e com líquidos eutéicos*. Tese de mestrado. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Déléris, I., & Wallecan, J. (2017). Relationship between processing history and functionality recovery after rehydration of dried cellulose-based suspensions: A critical review. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 246 (June), 1–12.
- Dibble, D. C., Li, C., Sun, L., George, A., Cheng, A., Benke, P., Holmes, B. M., Singh, S., & Simmons, B. A. (2011). A facile method for the recovery of ionic liquid and lignin from biomass pretreatment†. *Green Chem.*, 3255–3264.
- 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. *J. Bioprocess Eng. Bioref.*, 2, 1-6.
- Ebringerová, A. (2005). Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromol. Symposia*, 232 (333), 1–12.
- Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K. J., Droste, R. L., & Hamoda, M. (2007). Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Resear.*, 41 (11), 2457–2466.
- Ferrao, M. F. (2015). Técnicas de reflexão no infravermelho aplicadas na análise de alimentos. *Resear. Gat*, 167,1704.
- Ferreira, S., Moreira, N. A., & Monteiro, E. (2009). Bioenergy overview for Portugal. *Biomass Bioener.*, 33 (11), 1567–1576.
- Francisco, M., Van Den Bruinhorst, A., & Kroon, M. C. (2013). Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angew Chem- Int. Ed.*, 52 (11), 3074–3085.
- Fukaya, Y., Sugimoto, A., & Ohno, H. (2006). Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates. *Biomacromolecules*, 7 (12), 3295–3297.
- Geun, C., Pu, Y., & Ragauskas, A. J. (2017). ScienceDirect Ionic liquids : Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Curr. Opinion Green Sus. Chem.*, 5, 5–11.

- Gomes, D. G., Michelin, M., Romani, A., Domingues, L., & Teixeira, J. A. (2021). Co-production of biofuels and value-added compounds from industrial Eucalyptus globulus bark residues using hydrothermal treatment. *Renawable and Sustainable Energy Rev.*, 285, 1364-0321.
- Guo, H., Qi, X., Li, L., & Smith, R. L. (2012). Bioresource Technology Hydrolysis of cellulose over functionalized glucose-derived carbon catalyst in ionic liquid. *Bioresour. Technol.*, 116, 355–359.
- Hart, W. E. S., Harper, J. B., & Aldous, L. (2015). The effect of changing the components of an ionic liquid upon the solubility of lignin †. *Green Chem.*, 17, 214–218.
- Heggset, E. B., Syverud, K., & Øyaas, K. (2016). Biomass and Bioenergy Novel pretreatment pathways for dissolution of lignocellulosic biomass based on ionic liquid and low temperature alkaline treatment. *Biomass Bioener.*, 93, 194–200.
- Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.*, 100 (1), 10–18.
- Hernández-Beltrán, J. U., Hernández-De Lira, I. O., Cruz-Santos, M. M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F., & Balagurusamy, N. (2019). Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities. *Applied Sci. (Switzerland)*, 9 (18), 3721.
- Hou, Y., Gu, Y., Zhang, S., Yang, F., Ding, H., & Shan, Y. (2008). Novel binary eutectic mixtures based on imidazole. *J. Mol. Liq.*, 143, 154–159.
- Huang, J., Guo, X., Xu, T., Fan, L., Zhou, X., & Wu, S. (2019). Ionic deep eutectic solvents for the extraction and separation of natural products. *J. Chromat. A*, 1598, 1–19.
- Huang, Y. F., Chiueh, P. Te, & Lo, S. L. (2016). A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Sus. Env. Resear.*, 26 (3), 103–109.
- Isik, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2014). Ionic liquids and cellulose: Dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 11922–11940.
- Jablonský, M., Škulcová, A., Kamenská, L., Vrška, M. e Šíma, J. (2015). Deep Eutectic Solvents: Fractionation of Wheat Straw. *BioResources*, 10 (4), 8039-8047.



- Karimi, K., & Taherzadeh, M. J. (2016). A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresour. Technol.*, 200, 1008–1018.
- Khodayari, A., Vuure, A. W. Van, Hirn, U., & Seveno, D. (2020). Tensile behaviour of dislocated / crystalline cellulose fi brils at the nano scale. *Carbohy. Poly.*, 235, 115-946.
- Kratky, L., & Jirout, T. (2011). Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.*, 34 (3), 391–399.
- Kumar, A. K., Parikh, B. S., & Pravakar, M. (2016). Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Env. Sci. Pollut. Resear.*, 23 (10), 9265–9275.
- Lee, S. H., Doherty, T. V, Linhardt, R. J., & Dordick, J. S. (2009). Ionic Liquid-Mediated Selective Extraction of Lignin From Wood Leading to Enhanced Enzymatic Cellulose Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.*, 102 (5), 1368–1376.
- Liao, Y., Beeck, B. Op De, Thielemans, K., Ennaert, T., Snelders, J., Dusselier, M., Courtin, C. M., & Sels, B. F. (2020). The role of pretreatment in the catalytic valorization of cellulose. *Mol. Catal.*, 487, 110-883.
- Links, D. A. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev*, 41, 7108–7146.
- Links, D. A., & Kroon, M. C. (2012). New natural and renewable low transition temperature mixtures ( LTTMs ): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing †. *Green Chem.*, 2153–2157.
- Lu, B., Xu, A., & Wang, J. (2014). Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* 16, 1326–1335.
- Luo, M., Tian, D., Shen, F., Hu, J., Zhang, Y., Yang, G., Zeng, Y., Deng, S., & Hu, Y. (2019). A comparative investigation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-involved pretreatments on lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Biomass Conver. Bioref.*, 9 (2), 321–331.
- Lupoi, J. S., Singh, S., Parthasarathi, R., Simmons, B. A., & Henry, R. J. (2015). Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sus. Ener. Revi.*, 49, 871–906.

- Lynam, J. G., Kumar, N., & Wong, M. J. (2017). Bioresource Technology Deep eutectic solvents ' ability to solubilize lignin , cellulose , and hemicellulose ; thermal stability ; and density. *Bioresour. Technol.*, 238, 684–689.
- Ma, S., Wang, H., Li, J., Fu, Y., & Zhu, W. (2019). Methane production performances of different compositions in lignocellulosic biomass through anaerobic digestion. *Energy*, 189, 116-190.
- Marchante, H., Marchante, E., & Freitas, H. (2003). Invasion of the Portuguese dune ecosystems by the exotic species *Acacia longifolia* (Andrews) Willd.: Effects at the community level. *Plant Invasion. Eco. Threats Manag. Solut.*, 34, 75–85.
- Mohammadi, M., Sha, M., Karimi, K., & Abdolmaleki, A. (2019). Improvement of ethanol production from birch and spruce pretreated with 1-H-3-methylmorpholinium chloride. *Elect. J. Biotechnol.*, 41, 95–99.
- Muhammad, N., Man, Z., Mutalib, M. I. A., & Bustam, M. A. (2015). Dissolution and Separation of Wood Biopolymers Using Ionic Liquids. *Chem. Bio. Eng. Rev.*, 4, 257–278.
- Parthasarathi, R., Sun, J., Dutta, T., Sun, N., Pattathil, S., Murthy Konda, N. V. S. N., Peralta, A. G., Simmons, B. A., & Singh, S. (2016). Activation of lignocellulosic biomass for higher sugar yields using aqueous ionic liquid at low severity process conditions. *Biotechnol. Biof.*, 9 (1), 1–13.
- Pauly, M., Gille, S., & Liu, L., Mansoori, N., Souza, A., Schultink, A., Xiong, G.(2013). Hemicellulose biosynthesis. *Planta.*, 238, 627–642.
- Pérez-Rodríguez, N., García-Bernet, D., & Domínguez, J. M. (2017). Extrusion and enzymatic hydrolysis as pretreatments on corn cob for biogas production. *Renew. Ener.*, 107, 597–603.
- Pearl, I.W. (1967). *The Chemistry of Lignin* (1<sup>o</sup> edição, Volume 62). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Pinkert, A., Goeke, D. F., Marsh, K. N., & Pang, S. (2011). Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: Investigations on the use of food additive-derived ionic liquids. *Green Chem.*, 13 (11), 3124–3136.
- Procentese, A., Johnson, E., Orr, V., Garruto Campanile, A., Wood, J. A., Marzocchella, A., & Rehmann, L. (2015). Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresour. Technol.*, 192, 31–36.

- Procentese, A., Raganati, F., Olivieri, G., Russo, M. E., Rehmann, L., & Marzocchella, A. (2018). Biotechnology for Biofuels Deep Eutectic Solvents pretreatment of agro - industrial food waste. *Biotechnol. Biofuels*, 11, 37.
- Ren, H., Chen, C., Guo, S., Zhao, D., & Wang, Q. (2016). Synthesis of a Novel Allyl-Functionalized Deep Eutectic Solvent to Promote Dissolution of Cellulose. *Bioresources* 11, 8457–8469.
- Ridge, O., & Ragauskas, A. (2007). Ionic Liquid as a Green Solvent for Lignin , *J. Wood Chem.Technol.*, 124, 1532-2319.
- Rinaldi, R., Palkovits, R., & Schüth, F. (2008). Depolymerization of Cellulose Using Solid Catalysts in Ionic Liquids \*\*, *Angew. Chem.*, 120, 8047–8050.
- Rogers, D. R., Halbrey, D. J., Spear, K. S., Swatloski, P. R. (2002). Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974-4975.
- Saha, B. C. (2003). Hemicellulose bioconversion:Review . *J. Microbiol Biotechnol.*, 30, 279–291.
- Sambusiti, C., Ficara, E., Rollini, M., Manzoni, M., & Malpei, F. (2012). Sodium hydroxide pretreatment of ensiled sorghum forage and wheat straw to increase methane production. *Water Sci. Technol.*, 66 (11), 2447–2452.
- Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J., & Ragauskas, A. J. (2018). Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. *Biotechnol. Adv.*, 36 (8), 2032–2050.
- Shekaari, H., Taghi Zafarani-Moattar, M., Mokhtarpour, M., & Faraji, S. (2020). Compatibility of sustainable solvents ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate in some choline chloride based deep eutectic solvents: thermodynamics study. *J. Chem. Thermod.*, 141, 105961.
- Shrotri, A., Kobayashi, H., & Fukuoka, A. (2017). *Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals* (1° edição., Volume. 60). Índia: Elsevier Inc.
- Simmons, B. (2018). Biomass pretreatment using deep eutectic solvents solvents from lignin derived phenols †. *Green Chem.*, 20, 809–815.
- Singh, S. K. (2019). International Journal of Biological Macromolecules Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications. *Int. J. Bio. Macromol.*, 132, 265–277.

- Singh, Y. D., Mahanta, P., & Bora, U. (2017). Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renew. Ener.*, 103, 490–500.
- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and Application* (2<sup>o</sup> edição), Orlando: Academic Press.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents ( DESs ) and Their Applications. *Chem. Rev.*, 114, 11060–11082.
- Socas-Rodríguez, B., Santana-Mayor, Á., Herrera-Herrera, A. V., & Rodríguez-Delgado, M. Á. (2020). *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Deep eutectic solvents* (1<sup>a</sup> edição), United States: Elsevier.
- Srivastava, N., Rathour, R., Jha, S., Pandey, K., & Srivastava, M. (2019). Microbial Beta Glucosidase Enzymes : Recent Advances in Biomass Conversation for Biofuels Application. *Biomolecules*, 9, 220.
- Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., & Maxim, M. L. (2009). Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate †‡. *Green Chem.*, 11, 646–655.
- Sun, S. N., Li, M. F., Yuan, T. Q., Xu, F., & Sun, R. C. (2013). Effect of ionic liquid/organic solvent pretreatment on the enzymatic hydrolysis of corncob for bioethanol production. Part 1: Structural characterization of the lignins. *Ind. Crops Prod.*, 43(1), 570–577.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.*, 83 (1), 1–11.
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J. American Chem. Soc.*, 124 (18), 4974–4975.
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *Int. J. Mol. Sci.*, 9, 1621-1651.
- Tang, X., Zuo, M., Li, Z., Liu, H., Xiong, C., & Zeng, X. (2017). Green Processing of Lignocellulosic Biomass and Its Derivatives in Deep Eutectic Solvents. *Chem. Sus. Chem. Rev.*, 10, 2696–2706.
- Teleman A., I. P. T. (2001). On the accessibility and structure of xylan in birch kraft pulp. *Cellulose*, 8 (3), 209–215.

- Teleman, A., Nordström, M., Tenkanen, M., Jacobs, A., & Dahlman, O. (2003). Isolation and characterization of O-acetylated glucomannans from aspen and birch wood. *Carbohydr. Resear.*, 338 (6), 525–534.
- Tu, W., & Hallett, J. P. (2019). ScienceDirect Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Current Opinion Green Sus. Chem.*, 20, 11–17.
- Vigier, K. D. O., Chatel, G., & Fran, Å. (2015). Contribution of Deep Eutectic Solvents for Biomass Processing: Opportunities, Challenges, and Limitations. *ChemCatChem*, 7, 1250–1260.
- Viorneroy-Portillo, E. A., Bravo-Díaz, B., & Mena-Cervantes, V. Y. (2020). Life cycle assessment and emission analysis of waste cooking oil biodiesel blend and fossil diesel used in a power generator. *Fuel*, 281, 118-739.
- Wang, X., Li, H., Cao, Y., & Tang, Q. (2011). Bioresource Technology Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Bioresour. Technol.*, 102 (17), 7959–7965.
- Weerachanchai, P., & Lee, J. M. (2013). Effect of organic solvent in ionic liquid on biomass pretreatment. *ACS Sus. Chem. Eng.*, 1 (8), 894–902.
- Wetzel, T. (2014). Energy for a Sustainable World-From the Oil Age to a Sun-Powered Future. By Dr. Nicola Armaroli and Prof. Vincenzo Balzani. *Ener. Technol.*, 2(8), 742–742.
- Whetten, R., & Sederoff, R. (1995). Lignin biosynthesis. *Plant Cell*, 7 (7), 1001–1013.
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., & Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140–149.
- Zhang, C. W., Xia, S. Q., & Ma, P. S. (2016). Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresour. Technol.*, 219, 1–5.
- Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., & He, J. (2005). 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38 (20), 8272–8277.
- Zhang, Q., Benoit, M., Vigier, K. D. O., & Barrault, J. (2012). Green and Inexpensive Choline-Derived Solvents for Cellulose Decrystallization. *Chem. Eur. J.*, 18, 1043–1046.

- Zhang, Q., He, J., Tian, M., Mao, Z., Tang, L., Zhang, J., & Zhang, H. (2011). Enhancement of methane production from cassava residues by biological pretreatment using a constructed microbial consortium. *Bioresour. Technol.*, 102 (19), 8899–8906.
- Zhao, H., Baker, G. A., Song, Z., Olubajo, O., Crittle, T., & Peters, D. (2008). Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chem.*, 10 (6), 696–70.
- Zhao, X., Zhang, K., Li, X., Li, Y., Zhang, K., & Li, S. (2009). Deformation Behavior and Dynamic Recrystallization of As-cast Mg-Y-Nd-Gd-Zr Alloy : A Study with Processing Map. *Mat. Sci. Forum*, 613, 815–821.

# Anexos

## **ANEXO I- Procedimentos experimentais utilizados na caracterização química da madeira**

No anexo I encontra-se o procedimento experimental utilizado para a caracterização química da madeira *Acacia dealbata*, depois do pré-tratamento com o [BMIM]MeSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, Cloreto de colina+imidazol e o Cloreto de colina+ácido oxálico.

### **Determinação do teor de secura**

1. Introduzir uma caixa de pesagem na balança (analítica, precisão <1mg) e tarar (levar a zero).
2. Pesar ~ 1 g, em base seca, de uma amostra de madeira, numa caixa de pesagem e registar o valor numa folha de registo.
3. Colocar a caixa destapada (e a tampa) na estufa à temperatura de 105 °C±1°C, durante a noite ou num tempo superior a 4h e inferior a 24 horas.
4. Depois de seca, colocar a caixa, tapada, dentro de um exsiccador; deixar arrefecer as caixas durante 20 a 30 min à temperatura ambiente.
5. Após o arrefecimento, abre-se a tampa do exsiccador, destapa-se a caixa de pesagem e pesa-se a caixa com a amostra da madeira numa balança analítica previamente tarada.
6. Retira-se a madeira dentro da caixa, vertendo o seu conteúdo para o lixo e pesa-se novamente a caixa vazia.
7. O teor de secura (decimal) é obtido pela razão entre a massa de madeira seca (*mms*) sobre a massa de madeira húmida (*mmh*):

$$\text{Teor de secura} = \frac{mms(g)}{mmh(g)} \quad (\text{Eq. 0.1})$$

8. Realizar o ensaio em duplicado e determinar a média dos valores obtidos. A humidade, em percentagem, é determinada pela seguinte forma: 100× (1– teor de secura decimal).

### **Determinação da lenhina e hidratos de carbono**

#### Hidrólise ácida

1. Introduzir um cadinho filtrante de vidro na estufa a 105 ± 3°C durante cerca de 4 horas.
2. Pesar 3,00 mg, aproximadamente, de amostra pré-extraída (resíduo sólido) num tubo de centrífuga.



3. Adicionar  $3,00 \pm 0.001$  mL de ácido sulfúrico a 72% (m/m) no tubo e misturar. Colocar o tubo num banho de água a  $30 \pm 3$  °C durante 60 minutos e agitar a cada 5 a 10 minutos, sem retirar a amostra do banho.
4. Remover 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  $84,00 \pm 0.04$  g de água ultrapura.
5. Introduzir o frasco na autoclave a 121 °C durante uma hora.
6. Retirar o cadinho filtrante da estufa, colocá-lo num exsiccador durante 20 minutos e pesá-lo.
7. Retirar o frasco da autoclave e deixar arrefecer (normalmente deixar durante a noite). Filtrar no dia seguinte o seu conteúdo a vácuo usando o cadinho filtrante previamente seco e tarado. Armazenar o filtrado recolhido num frasco e levar ao frigorífico.
8. Lavar com aproximadamente 50 mL de água destilada morna (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. Introduzir o cadinho filtrante de vidro com os resíduos na estufa a  $105 \pm 3$  °C durante cerca de 12 horas (normalmente durante a noite).
10. Recolher o cadinho da estufa, colocá-lo num exsiccador durante 20 minutos e pesá-lo.
11. A percentagem de lenhina insolúvel é determinada pela razão entre a massa de lenhina insolúvel ( $m_{\text{lenhina insolúvel}}$ ) e a massa de amostra seca ( $m_{\text{as}}$ ) a multiplicar por 100. A massa de lenhina insolúvel é dada pela seguinte equação:

$$m_{\text{lenhina insolúvel}}(g) = m_{\text{cadinho+filtro+lenhina insolúvel}}(g) - m_{\text{cadinho+filtro}}(g) \quad (\text{Eq. 0.2})$$

$$\text{Lenhina insolúvel (\%)} = \frac{m_{\text{lenhina insolúvel}}(g)}{m_{\text{as}}(g)} \times 100 \quad (\text{Eq. 0.3})$$

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

#### Determinação da lenhina solúvel

13. Introduzir 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. No outro tubo de ensaio colocar 0,5 mL de ácido sulfúrico a 4% e adicionar 4,5 mL de água ultrapura (branco).

15. A partir de uma célula de quartzo, medir a absorvância da amostra contida em cada tudo no espectrofotómetro a 205 nm. A medição deve ser feita no máximo até 6 horas após a realização da hidrólise ácida.

16. A lenhina solúvel é determinada pela relação entre a absorvância a 205 nm (Abs), o fator de diluição utilizado, o volume de hidrolisado ( $V_{\text{Hidrolisado}}=87$  mL), a absorvidade,  $\epsilon$ , da lenhina (110 L/(g cm)), o comprimento da célula ( $b=1$  cm) e a massa de amostra seca. Esta percentagem é calculada através da seguinte equação:

$$\text{Lenhina solúvel}(\%) = \frac{\text{Abs} \times \text{FD} \times V_{\text{hidrolisado}}(L)}{\epsilon \left( \frac{L}{g \text{ cm}} \right) \times b(\text{cm}) \times m_{\text{as}}(g)} \times 100 \quad (\text{Eq. 0.4})$$

17. Realizar este procedimento em duplicado e fazer a média da lenhina solúvel obtida.

18. A lenhina total é dada pela soma da lenhina insolúvel com a solúvel:

$$\text{Lenhina Total}(\%) = \text{Lenhina insolúvel}(\%) + \text{Lenhina solúvel}(\%) \quad (\text{Eq. 0.5})$$

#### Determinação dos hidratos de carbono

19. Realizar a neutralização das amostras, usando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), cerca de 15 a 20 mL do licor de hidrólise (filtrado obtido no passo 7) para cada amostra até atingir um pH entre 5 e 6.

20. De seguida, deixar sedimentar o precipitado e fazer a decantação do líquido e filtrar com um filtro de seringa de nylon com 25 mm de diâmetro e 0,2  $\mu\text{m}$  de porosidade (Phenomenex), antes da sua injeção (volume de 20  $\mu\text{m}$ ) e acondicionar em dois tubos *ependorf*, 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. Realizar a injeção da amostra no HPLC, deve ser efetuada com um tempo de injeção entre amostras 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. A percentagem de hidratos de carbono presentes na amostra foi determinada pela Eq. 0.6. É necessário ter em conta a concentração dos monossacarídeos obtida por HPLC ( $C_{HPLC}$ ), o volume de hidrolisado, o fator de correção anidro ( $fc$ ) e a massa seca.

$$Hidratos\ de\ Carbono(\%) = \frac{C_{HPLC} \left( \frac{g}{mL} \right) \times V_{hidrolisado}(mL) \times fc}{m_{as}(g)} \times 100 \quad (Eq. 0.6)$$

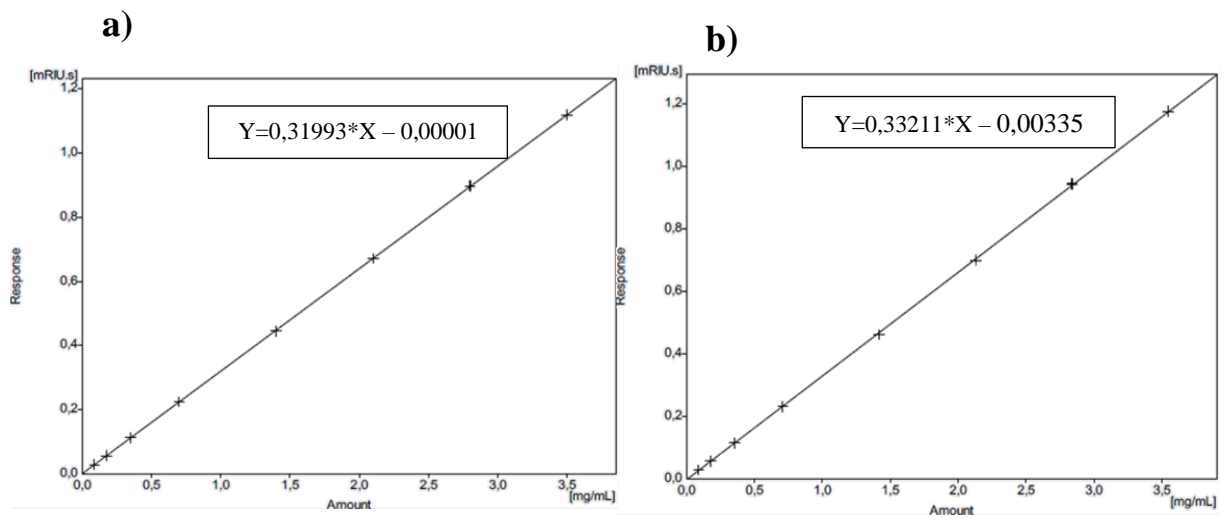
O valor de  $fc$  varia conforme se trata de uma pentose (xilose e arabinose) ou a uma hexose (glucose, manose e galactose), sendo:  $fc$  (pentoses) = 0.88 e  $fc$  (hexoses) = 0.90 .

Os monossacarídeos foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) utilizando um equipamento (Knauer, modelo K301) acoplado um detetor de índice de refração. As injeções das amostras foram realizadas pela Mestre Cátia Mendes.

**As condições de operação foram as seguintes:**

- Para a separação, identificação e quantificação dos compostos foi utilizadas uma coluna Rezex ROA-Organic acid H<sup>+</sup>300 ×7,8mm (Phenomenex) mantida a 40°C, juntamente com a pré-coluna respetiva (Rezex ROA-Organic acid H<sup>+</sup>300 ×7,8mm).
- Utilizou-se uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005N como fase móvel, previamente filtrada com um filtro de membrana de 47mm de diâmetro e 0,2 μm de porosidade (Fioroni) e degaseificada através de ultrassons.

As curvas de calibração usadas para a glucose e xilose, estão representadas na Figura A.1.



**Figura A.1** – Curva de Calibração da Glucose a) e da Xilose b).

## ANEXO II

### Determinação da Lenhina

Tabela A.1 -Determinação da lenhina para o IL e os DES's nos diversos resíduos sólidos.

Ensaio	IL/DES	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Massa da amostra (g)	Massa de lenhina (g)	Lenhina de Klason (%) <sup>(a)</sup>	Lenhina de Klason média (%)	Abs	FD	V hidrolisado (L)	ε(L)	Lenhina solúvel (%) <sup>(b)</sup>	Lenhina solúvel média (%)	Lenhina total (%) <sup>(c)</sup>
LI66	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	100	0,2872	0,0578	17,51	17,69	0,9557	10	0,0870	110	2,62	2,71	20,40
LI67	+ H <sub>2</sub> O			0,2882	0,0596	17,87		1,0223	10	0,0870	110	2,80		
LI62	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	100	0,2835	0,0431	13,03	12,64	0,7839	10	0,0870	110	2,18	2,21	14,84
LI63	+ H <sub>2</sub> O			0,2915	0,0422	12,25		0,8253	10	0,0870	110	2,23		
LI44	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	120	0,2857	0,0275	8,33	8,40	0,4722	10	0,0870	110	1,30	1,33	9,73
LI45	+ H <sub>2</sub> O			0,2845	0,0280	8,47		0,4921	10	0,0870	110	1,36		
LI36	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	0,2860	0,0170	4,61	4,70	0,4836	10	0,0870	110	1,33	1,32	6,02
LI37	+ H <sub>2</sub> O			0,2880	0,0176	4,79		0,4766	10	0,0870	110	1,30		
LI69	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	140	0,2922	0,0217	6,23	6,35	0,4490	10	0,0870	110	1,21	1,15	7,50
LI70	+ H <sub>2</sub> O			0,2939	0,0222	6,46		0,4065	10	0,0870	110	1,09		
LI52	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	140	0,2185	0,0096	3,43	3,36	0,3407	10	0,0673	110	0,95	0,96	4,32
LI53	+ H <sub>2</sub> O			0,2619	0,0111	3,28		0,3526	10	0,0792	110	0,97		
SE43	ChCl +	8	120	0,2880	0,0649	18,30	18,77	1,5499	10	0,0870	110	4,24	4,26	23,03
SE44	Imidazol			0,2893	0,0681	19,25		1,5666	10	0,0870	110	4,27		
SE35	ChCl +	24	120	0,2834	0,0467	12,39	11,75	1,4655	10	0,0870	110	4,08	4,01	15,76
SE36	Imidazol			0,2879	0,0433	11,12		1,4369	10	0,0870	110	3,94		
SE18	ChCl +	8	140	0,2814	0,0566	16,38	16,02	1,3350	10	0,0870	110	3,74	3,78	19,80
SE19	Imidazol			0,2810	0,0547	15,66		1,3577	10	0,0870	110	3,81		
SE20	ChCl +	24	140	0,2802	0,0340	9,10	8,88	1,0764	10	0,0870	110	3,03	2,99	11,87
SE21	Imidazol			0,2828	0,0329	8,66		1,0601	10	0,0870	110	2,96		

SE41	ChCl +	8	160	0,2873	0,0250	6,54	6,45	0,7905	10	0,0870	110	2,17	2,14	8,58
SE42	Imidazol			0,2835	0,0240	6,35		0,7564	10	0,0870	110	2,10		
SE33	ChCl +	24	160	0,2857	0,0200	5,57	5,60	0,5154	10	0,0870	110	1,42	1,42	7,01
SE34	Imidazol			0,2844	0,0200	5,63		0,5102	10	0,0870	110	1,41		
SE70	ChCl +	8	180	0,3045	0,0169	4,56	4,65	0,3827	10	0,0870	110	0,99	0,98	5,63
SE71	Imidazol			0,3043	0,0173	4,73		0,3737	10	0,0870	110	0,97		
SE72	ChCl +	24	180	0,3020	0,0129	3,11	3,13	0,4410	10	0,0870	110	1,15	1,16	4,30
SE73	Imidazol			0,3013	0,0130	3,15		0,4496	10	0,0870	110	1,18		
SE51	ChCl+ácido	8	60	0,2824	0,0700	21,07	20,88	1,3304	10	0,0870	110	3,71	3,65	24,52
SE52	oxálico			0,2852	0,0692	20,69		1,2943	10	0,0870	110	3,58		
SE55	ChCl+ácido	24	60	0,2825	0,0630	19,04	19,28	1,1687	10	0,0870	110	3,26	3,19	22,47
SE56	oxálico			0,2838	0,0643	19,52		1,1241	10	0,0870	110	3,12		
SE65	ChCl+ácido	8	80	0,2805	0,0586	19,40	19,56	0,5345	10	0,0870	110	1,50	1,51	21,07
SE66	oxálico			0,2757	0,0586	19,73		0,5277	10	0,0870	110	1,51		
SE59	ChCl+ácido	24	80	0,2815	0,0541	18,19	18,46	0,3698	10	0,0870	110	1,04	1,05	19,51
SE60	oxálico			0,2808	0,0556	18,73		0,3775	10	0,0870	110	1,06		

<sup>(a)</sup> Lenhina klason (%) = (massa de lenhina/massa de amostra)×100, em base seca

<sup>(b)</sup> Lenhina solúvel (%) = (Abs×FD×Vhidrolisado)/(ε×massa de amostra)×100

<sup>(c)</sup> Lenhina total (%) = Lenhina klason + Lenhina solúvel

## Grau de Deslenhificação

**Tabela A.2** - Grau de deslenhificação obtida para os diferentes IL e DES's, tendo em conta as massas utilizadas de madeira original e de resíduo sólido utilizadas e obtidas nos vários ensaios.

Ensaio	IL/DES	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Massa de madeira original (g)	Lenhina na madeira original (%)	Massa de lenhina na madeira original (g) <sup>(a)</sup>	Massa de resíduo sólido (g)	Lenhina no resíduo sólido (%)	Massa de lenhina no resíduo sólido (g) <sup>(b)</sup>	Massa de lenhina dissolvida (g)	Grau de deslenhificação (%) <sup>(c)</sup>	Grau de deslenhificação médio (%)
LI66	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	100	1,0140	21,62	0,2192	0,7191	20,14	0,1448	0,0744	33,94	31,64
LI67	+ H <sub>2</sub> O			1,0163	21,62	0,2197	0,7513	20,66	0,1552	0,0645	29,34	
LI62	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	100	1,0124	21,62	0,2189	0,5885	15,21	0,0895	0,1294	59,11	59,68
LI63	+ H <sub>2</sub> O			1,0153	21,62	0,2195	0,6028	14,48	0,0873	0,1322	60,24	
LI44	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	120	1,0192	21,62	0,2203	0,4892	9,63	0,0471	0,1732	78,61	78,34
LI45	+ H <sub>2</sub> O			1,0123	21,62	0,2188	0,4881	9,83	0,0480	0,1708	78,07	
LI36	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	1,0176	21,62	0,2200	0,4326	5,95	0,0257	0,1943	88,30	87,99
LI37	+ H <sub>2</sub> O			1,0154	21,62	0,2195	0,4435	6,10	0,0270	0,1925	87,68	
LI69	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	8	140	1,0183	21,62	0,2201	0,4102	7,44	0,0305	0,1896	86,13	86,09
LI70	+ H <sub>2</sub> O			1,0165	21,62	0,2197	0,4057	7,55	0,0307	0,1891	86,05	
LI52	[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	140	1,0165	21,62	0,2197	0,3621	4,39	0,0159	0,2039	92,77	92,88
LI53	+ H <sub>2</sub> O			1,0153	21,62	0,2195	0,3618	4,25	0,0154	0,2041	92,99	
SE43	ChCl +	8	120	1,0119	21,62	0,2188	0,8098	22,54	0,1825	0,0362	16,56	13,94
SE44	Imidazol			1,0123	21,62	0,2188	0,8251	23,52	0,1941	0,0247	11,31	
SE35	ChCl +	24	120	1,0125	21,62	0,2189	0,7024	16,46	0,1156	0,1032	47,16	49,16
SE36	Imidazol			1,0141	21,62	0,2192	0,7114	15,05	0,1071	0,1122	51,16	
SE18	ChCl +	8	140	1,0139	21,62	0,2192	0,7221	20,12	0,1453	0,0739	33,71	33,76
SE19	Imidazol			1,0126	21,62	0,2189	0,7440	19,47	0,1449	0,0740	33,82	
SE20	ChCl +	24	140	1,0118	21,62	0,2187	0,6491	12,13	0,0787	0,1400	64,00	64,28
SE21	Imidazol			1,0137	21,62	0,2191	0,6686	11,62	0,0777	0,1415	64,55	

SE41	ChCl +	8	160	1,0133	21,62	0,2191	0,5992	8,71	0,0522	0,1669	76,17	
SE42	Imidazol			1,0169	21,62	0,2198	0,6114	8,45	0,0517	0,1681	76,49	76,33
SE33	ChCl +	24	160	1,0132	21,62	0,2190	0,5416	6,99	0,0378	0,1812	82,72	
SE34	Imidazol			1,0132	21,62	0,2190	0,5377	7,04	0,0379	0,1812	82,71	82,72
SE70	ChCl +	8	180	1,0152	21,62	0,2195	0,4910	5,56	0,0273	0,1922	87,57	
SE71	Imidazol			1,0168	21,62	0,2198	0,5042	5,70	0,0287	0,1911	86,92	87,25
SE72	ChCl +	24	180	1,0152	21,62	0,2195	0,4651	4,26	0,0198	0,1996	90,96	
SE73	Imidazol			1,0119	21,62	0,2188	0,4666	4,33	0,0202	0,1986	90,77	90,86
SE51	ChCl+ácido	8	60	1,0154	21,62	0,2195	0,8122	24,78	0,2013	0,0182	8,31	
SE52	oxálico			1,0170	21,62	0,2198	0,8000	24,26	0,1941	0,0257	11,71	10,01
SE55	ChCl+ácido	24	60	1,0132	21,62	0,2190	0,7071	22,30	0,1577	0,0613	28,00	
SE56	oxálico			1,0128	21,62	0,2189	0,7077	22,64	0,1602	0,0587	26,82	27,41
SE65	ChCl+ácido	8	80	1,0159	21,62	0,2196	0,5864	20,90	0,1226	0,0971	44,19	
SE66	oxálico			1,0174	21,62	0,2199	0,5990	21,24	0,1272	0,0927	42,16	43,18
SE59	ChCl+ácido	24	80	1,0144	21,62	0,2193	0,5733	19,23	0,1102	0,1091	49,74	
SE60	oxálico			1,0146	21,62	0,2193	0,5824	19,79	0,1153	0,1041	47,45	48,59

<sup>(a)</sup> Massa de lenhina na madeira original (g) = massa de madeira original × lenhina na madeira original (%)

<sup>(b)</sup> Massa de lenhina no resíduo sólido (g) = massa de resíduo sólido × lenhina no resíduo sólido (%)

<sup>(c)</sup> Grau de Deslenhificação (%) =  $\frac{\text{Massa de madeira original}(g) \times \text{Lenhina na madeira original}(\%) - \text{Massa de resíduo sólido}(g) \times \text{Lenhina no resíduo sólido}(\%)}{\text{Massa de madeira original}(g) \times \text{Lenhina na madeira original}(\%)}$



## Determinação de Monossacarídeos

Tabela A.3 - Determinação dos polissacarídeos totais para os resíduos sólidos resultantes do tratamento com IL e DES's (ensaios selecionados).

Ensaio	IL/DES	T(°C)	Tempo (h)	Massa de amostra <sup>(a)</sup> (g)	C <sub>glucose</sub> (mg/mL)	C <sub>xilose</sub> (mg/mL)	V <sub>hidrolisado</sub> (mL)	fc (glucose)	fc (xilose)	% de Celulose	% de xilana	% de xilana dissolvida <sup>(b)</sup>	Polissacarídeos totais (%) <sup>(c)</sup>
LI 36	[BMIM] MeSO <sub>4</sub>	120	24	0,2860	3,299	0,137	87,00	0,9	0,88	91,45	3,68	92,15	95,13
LI 37	+ H <sub>2</sub> O			0,2880	3,423	0,139	87,00	0,9	0,88	93,18	3,70	92,11	96,88
LI 52	[BMIM] MeSO <sub>4</sub>	140	24	0,2185	3,436	0,083	67,30	0,9	0,88	94,07	2,25	94,28	96,31
LI 53	+ H <sub>2</sub> O			0,2619	3,371	0,087	79,20	0,9	0,88	91,65	2,31	93,97	93,95
SE 20	ChCl+	140	24	0,2802	2,389	0,589	87,00	0,9	0,88	66,77	16,09	38,21	82,86
SE 21	Imidazol			0,2828	2,286	0,562	87,00	0,9	0,88	63,30	15,22	39,90	78,51
SE 33	ChCl+	160	24	0,2857	2,920	0,529	87,00	0,9	0,88	80,04	14,19	54,59	94,22
SE 34	Imidazol			0,2844	2,969	0,567	87,00	0,9	0,88	81,75	15,25	51,52	97,00
SE 72	ChCl+	180	24	0,3020	3,381	0,383	87,00	0,9	0,88	87,66	9,72	73,34	97,38
SE 73	Imidazol			0,3013	3,477	0,361	87,00	0,9	0,88	90,37	9,17	74,68	99,54
LI 44	[BMIM] MeSO <sub>4</sub>	120	8	0,2857	3,033	0,292	87,00	0,9	0,88	83,11	7,83	77,51	90,93
LI 45	+ H <sub>2</sub> O			0,2845	2,878	0,261	87,00	0,9	0,88	79,19	7,04	79,68	86,23
SE 41	ChCl+	160	8	0,2873	2,621	0,514	87,00	0,9	0,88	71,42	13,70	51,49	85,12
SE 42	Imidazol			0,2835	2,654	0,522	87,00	0,9	0,88	73,31	14,11	49,20	87,42
SE 70	ChCl+	180	8	0,3045	3,298	0,379	87,00	0,9	0,88	84,79	9,53	72,41	94,32
SE 71	Imidazol			0,3043	3,323	0,363	87,00	0,9	0,88	85,50	9,15	72,84	94,65

$$^{(a)}\text{Massa de amostra está em base seca. } ^{(b)} \text{ de xilana dissolvida(\%)} = \frac{m_{\text{madeira inicial}} \times \frac{\text{Xilana presente na madeira inicial}(\%)}{100} - m_{\text{resíduo sólido}} \times \frac{\text{Xilana presente no resíduos sólido}(\%)}{100}}{m_{\text{madeira inicial}} \times \frac{\text{Xilana presente na madeira inicial}(\%)}{100}} \times 100$$

$$^{(c)} \text{ Polissacarídeos totais (\%)} = (\text{CHPLC} \times V_{\text{Hidrolisado}} \times (\text{f}_{\text{Chexose}} + \text{f}_{\text{Cpentose}}) / \text{Massa de amostra}) \times 100$$

## **ANEXO III- Perigos e precauções a ter com os compostos químicos utilizados neste trabalho**

O ANEXO I refere a informação relevante sobre os perigos e precauções a ter durante a realização do trabalho laboratorial, nomeadamente no manuseamento dos diferentes compostos químicos.

### **Imidazol**

#### **Pictogramas:**



#### **Frases de Perigo:**

**H302:** Nocivo por ingestão

**H314:** Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves

**H360D:** Pode afetar o nascituro

#### **Frases de Prudência:**

**P202:** Não manuseie o produto antes de ter lido e percebido todas as precauções de segurança.

**P270:** Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto.

**P280:** Usar luvas de proteção/proteção ocular

**P305+P351+P338:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

**P310:** Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico.

## Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>)

### Pictogramas:



### Frases de Perigo:

**H315:** Provoca irritação cutânea

**H319:** Provoca irritação ocular grave

### Frases de Prudência:

**P302+P352:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água.

**P305+P351+P338:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

## Ácido Oxálico

### Pictogramas:



### Frases de Perigo:

**H302+H312:** Nocivo por ingestão ou contacto com a pele

**H318:** Provoca lesões oculares graves

### Frases de Prudência:

**P270:** Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto.

**P280:** Usar luvas de proteção/proteção ocular.

**P305+P351+P338:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

**P310:** Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico.

## **Cloreto de Colina (ChCl)**

### **Pictogramas:**



### **Frases de Perigo:**

**H315:** Provoca irritação cutânea

**H319:** Provoca irritação ocular grave

Pode causar irritação respiratória;

### **Frases de Prudência:**

**P280:** Usar luvas de proteção/proteção ocular.

**P302+P352:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água.

Se inalado: Ir para um sítio arejado e respirar calmamente;

## **Etilenoglicol**

### **Pictogramas:**



### **Frases de Perigo:**

**H302:** Nocivo por ingestão

**H373:** Pode afetar os órgãos (rim) após exposição prolongada ou repetida (em caso de ingestão)

### **Frases de Prudência:**

**P260:** Não respirar as névoas/vapores.

**P270:** Não comer, beber ou fumar durante a utilização deste produto.

**P301+P312:** EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou médico.

## **Metanol**

### **Pictogramas:**



### **Frases de Perigo:**

**H225:** Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

**H301+H311+H331:** Tóxico por ingestão, contacto com a pele ou inalação.

**H370:** Afeta o nervo ótico e o sistema nervoso central por ingestão.

### **Frases de Prudência:**

**P102-P405:** Manter fora do alcance das crianças. Armazenar em local fechado à chave.

**P103:** Ler o rótulo antes da utilização. P210 Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar.

**P260c:** Não respirar os vapores.

**P271:** Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.

**P280F:** Usar luvas de proteção, vestuário de proteção e proteção ocular. Em caso de ventilação inadequada, usar proteção respiratória.

**P301+P310-P330+P331:** EM CASO DE INGESTÃO: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico. Enxaguar a boca. NÃO provocar o vômito.

**P303+P361+P353-P352-P312SE:** ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): Retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água/tomar um duche. Lavar com sabonete e água abundantes. Caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

**P304+P340-P311:** EM CASO DE INALAÇÃO: Retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração. Contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

**P308+P310+P101:** EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico. Se for necessário consultar um médico, mostre-lhe a embalagem ou o rótulo.

**P403+P233+P405:** Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado. Armazenar em local fechado à chave.

**P501a:** Eliminar o conteúdo/recipiente com todas as precauções possíveis.

## Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### Pictogramas:



### Frases de Perigo:

**H290:** Pode ser corrosivo para os metais

### Frases de Prudência:

**P234:** Mantenha sempre o produto na sua embalagem original

**P390:** Absorver o produto derramado a fim de evitar danos materiais.

## Hidróxido de sódio (NaOH)

### Pictogramas:



### Frases de Perigo:

**H290:** Pode ser corrosivo para os metais.

**H314:** Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.

### Frases de Prudência:

**P233:** Manter o recipiente bem fechado.

**P280:** Usar luvas de proteção/proteção ocular.

**P303+P361+P353:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): Retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água [ou tomar um duche].

**P305+P351+P338:** SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

**P310:** Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico.