Projeto de Iniciação Científica - PIBIC/CNPEM

Título: **Modelagem computacional e validação experimental de extração líquido-líquido de fragmentos de lignina para produção de bioquímicos aromáticos**

Pesquisador Responsável: **Carlos Driemeier**

Unidade do CNPEM: **LNBR**

Introdução

A lignina é uma macromolécula aromática complexa que corresponde a cerca de 30% em massa de biomassas vegetais como madeiras e resíduos agroindustriais. Dessa forma, a lignina é a principal matéria-prima para a produção de químicos aromáticos de base renovável. A produção de bioquímicos aromáticos derivados de lignina é tipicamente constituída de três etapas: fracionamento, despolimerização e melhoramento (Figura 1). No fracionamento, a lignina é separada dos carboidratos (celulose e hemiceluloses) da biomassa. Na despolimerização, a macromolécula de lignina é fragmentada gerando um bio-óleo no qual se busca máximo rendimento de compostos aromáticos monoméricos (fenóis, alquilfenóis e outros). No melhoramento, o bio-óleo de lignina é processado para obter compostos com maior grau de pureza e, dessa forma, maior valor comercial. O melhoramento pode utilizar processos químicos e bioquímicos para remoção de grupos funcionais, buscando redução da variedade de compostos presentes no bio-óleo de lignina. O melhoramento também pode empregar métodos de fracionamento de misturas complexas para separação e purificação dos compostos de interesse. É nesse contexto que se insere a extração líquido-líquido (água-solvente orgânico) para extração seletiva de compostos obtidos da lignina.

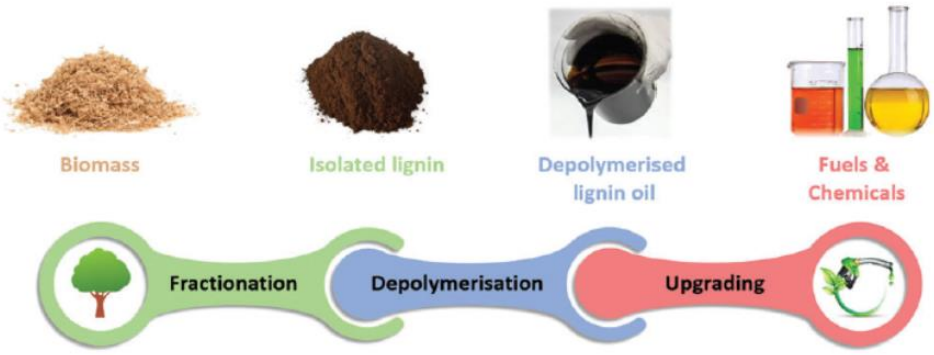

Figura 1: Produção de bioquímicos aromáticos constituída das etapas de fracionamento (*fractionation*), despolimerização (*depolymerization*) e melhoramento (*upgrading*). Adaptado de [1].

Estado da arte

Extração líquido-líquido, com fase aquosa e solvente orgânico, é um dos métodos mais empregados e mais promissores para separação e purificação de compostos derivados da lignina [2,3]. Comparado com métodos de destilação, a extração líquido-líquido tem a vantagem de ser conduzida a baixa temperatura (25°C, por exemplo), evitando as temperaturas mais elevadas que causam repolimerização dos fragmentos de lignina. No entanto, embora o método seja amplamente empregado e promissor para usos industriais, não há, todavia, modelos computacionais preditivos do comportamento da extração líquido-líquido. Essa carência se deve, pelo menos em parte, à ausência de bases de dados contendo os coeficientes de partição (log P) de compostos derivados de lignina para diferentes solventes orgânicos de uso potencial. Essa limitação está sendo superada por trabalhos do LNBR, que vem calculando coeficientes de partição para ampla variedade de compostos e solventes. Com acesso a esses dados, passa a ser possível construir modelos computacionais preditivos da extração líquido-líquido de fragmentos de lignina para uma variedade de solventes. Este projeto busca aproveitar essa oportunidade por meio da construção e validação experimental de modelos matemáticos preditivos da extração líquido-líquido de fragmentos de lignina.

Objetivos

O objetivo geral do projeto é o desenvolvimento de um modelo computacional para predição do desempenho de extração líquido-líquido de fragmentos de lignina. Para alcançar esse objetivo geral, o projeto buscará os seguintes objetivos específicos:

i) Organização de biblioteca de compostos químicos, contendo constantes de acidez (pK_a) e coeficientes de partição (log P) em diferentes solventes.

ii) Desenvolvimento de algoritmo que utilize as informações da biblioteca para predizer resultados experimentais de extração líquido-líquido.

iii) Desenho, execução e análise de experimentos em laboratório para extração líquido-líquido de fragmentos de lignina, buscando validação do modelo computacional.

Metodologia

A biblioteca de compostos químicos será organizada com base nos dados públicos disponíveis na base PubChem [5], que compila constantes de acidez (pK_a) e coeficientes de partição octanol-água (log P_{wo}) de grande variedade de compostos. Coeficientes de

partição para outros solventes serão obtidos da literatura e de base de dados interna do LNBR, gerada por cálculos de química computacional.

O modelo computacional para predição de extração líquido-líquido será construído em planilhas Excel ou por programação em linguagem Python. O algoritmo incorporará os dados da biblioteca de compostos e calculará as partições água-solvente considerando o pH da solução aquosa e as concentrações dos compostos nos volumes de água e solvente orgânico.

Os experimentos iniciais serão conduzidos com bio-óleos sintéticos, produzidos a partir da mistura de compostos de alta pureza adquiridos de fontes comerciais. A seleção para compor essa mistura estará baseada nos compostos de maior abundância previamente quantificados e/ou reportados para bio-óleos de lignina. Esses experimentos iniciais visam testar as predições do modelo de extração líquido-líquido em condições relativamente simples e controladas. As análises das concentrações dos compostos obtidos nas fases aquosas e orgânicas serão conduzidas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS), respectivamente (Figura 2).

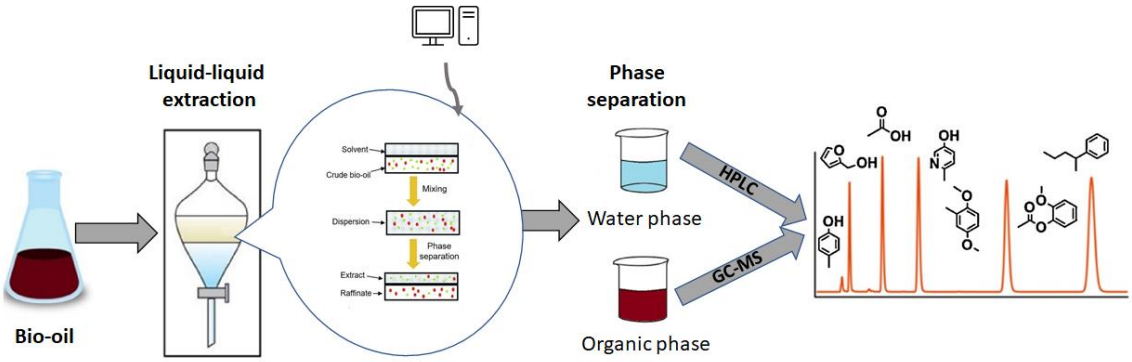

Figura 2: Fluxograma esquemático com etapas experimentais para extração líquido-líquido de fragmentos de lignina. Adaptado de [5].

Referências

[1] Schutyser W, Renders T, Van Den Bosch S, et al (2018) Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. Chem Soc Rev.

[2] Mante O D, Thompson S J, Mustapha S, et al (2019). A selective extraction method for recovery of monofunctional methoxyphenols from biomass pyrolysis liquids. Green Chem.

[3] Chan Y H, Loh S K, Chin B L F, et al (2020) Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects, Chem Eng. J.

[4] PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

[5] Kanaujia P K, Naik D V, Tripathi, et al (2016) Pyrolysis of Jatropha Curcas seed cake followed by optimization of liquid-liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. J Anal Appl Pyrolysis.