

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia Química

> UNIVERSIDADE DE AVEIRO Departamento de Química



FILIPE HOBI BORDÓN SOSA

SOLVENTES EUTÉTICOS: UM MEIO PROMISSOR PARA A SOLUBILIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO DA LIGNINA

EUTECTIC SOLVENTS: A PROMISING MEDIA FOR SOLUBILIZATION AND VALORIZATION OF LIGNIN

Campinas - SP 2021

FILIPE HOBI BORDÓN SOSA

SOLVENTES EUTÉTICOS: UM MEIO PROMISSOR PARA A SOLUBILIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO DA LIGNINA

EUTECTIC SOLVENTS: A PROMISING MEDIA FOR SOLUBILIZATION AND VALORIZATION OF LIGNIN

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química no âmbito de um acordo de cotutela firmado entre a Universidade Estadual de Campinas e a Universidade de Aveiro.

Thesis presented to the School of Chemical Engineering of the University of Campinas as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Chemical Engineering under a cotutela agreement signed between University of Campinas and the University of Aveiro.

Orientadora: Mariana Conceição da Costa Orientador: João Araújo Pereira Coutinho Coorientador: André Miguel da Costa Lopes

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELO ALUNO **FILIPE HOBI BORDÓN SOSA**, APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 16 DE MARÇO DE 2021.

> Campinas – SP 2021

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Sosa, Filipe Hobi Bordón, 1992-Solventes Eutéticos: um meio promissor para a solubilização e valorização da lignina / Filipe Hobi Bordón Sosa. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.
Orientadores: Mariana Conceição da Costa e João Araújo Pereira Coutinho.
Coorientador: André Miguel da Costa Lopes.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
Em cotutela com: Universidade de Aveiro .
1. Eutéticos. 2. Lignina. 3. Solubilidade. 4. Despolimerização. 5.
Modelagem termodinâmica. 6. Biomassa. I. Costa, Mariana Conceição, 1977-.
I. Coutinho, João Araújo Pereira. III. Lopes, André Miguel da Costa. IV.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. VI.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Eutectic Solvents: a promising media for solubilization and valorization of lignin Palavras-chave em inglês: Eutectic Lignin Solubility Depolymerization Thermodynamic modeling Biomass Área de concentração: Engenharia Química Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Mariana Conceição da Costa [Orientador] Jorge Manuel Barros D'Almeida Gominho Maria Filomeno Barreiro Otávio Mambrim Filho Sarita Cândida Rabelo Data de defesa: 16-03-2021 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

⁻ ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0003-1649-4597 - Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/3041985945249517

Folha de Aprovação da Tese de Doutorado defendida por **FILIPE HOBI BORDÓN SOSA** e aprovada em 16 de março de 2021 pela Comissão Examinadora constituída pelos Doutores:

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa (Presidente / Orientadora)

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Dra. Sarita Candida Rabelo

Faculdade de Ciências Agronômicas-UNESP-Botucatu/Botucatu-SP

Videoconferência

Dr. Otavio Mambrim Filho

Suzano Papel e Celulose S/A – Suzano-SP

Videoconferência

Dra. Maria Filomena Filipe Barreiro

Instituto Politécnico de Bragança/Bragança –Portugal

Dr. Jorge Manuel Barros de Almeida Gominho

Instituto Superior de Agronomia - Universidade de Lisboa/Lisboa-Portugal

Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

A gente não faz nada sozinho. Esse trabalho foi desenvolvido com colaboração de muitas pessoas, cada uma num tempo, compartilhando conhecimento, tempo e experiências de vida.

Então, começando dos mais achegados, agradeço aos meus pais, Mariano e Margarete, pelo incentivo e apoio dado em todas as minhas escolhas, pelo amor e carinho incondicional dedicados durante toda minha vida. A minha avó e segunda mãe, Antônia, pelo apoio emocional, por cuidar sempre de mim e estar presente em todos os momentos desta caminhada, sempre com palavras de carinho e incentivo. Ao meu irmão, Diego, por estar do meu lado em todas as horas difíceis, transformando minhas lágrimas em sorrisos. Ao meu tio Renato por todo apoio e incentivo dado, além da ótima companhia em viagens, as dicas de investimento e as longas conversas. Aos demais familiares, pela compreensão da minha ausência neste período de 4 anos.

A minha orientadora Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa, por ter aceitado a minha orientação, por ser sempre presente, estar disposta a discutir e encarar os desafios do nosso trabalho, pelo incentivo dado para realização do meu doutorado sanduíche, pelos valorosos ensinamentos ao longo dessa jornada, e acima de tudo pela amizade e confiança desenvolvidas ao longo desse período.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Coutinho, por ter aceitado me orientar, pelo exemplo de profissionalismo, pelos valiosos ensinamentos e por ter me dado a oportunidade de fazer parte de sua equipe de pesquisa em Portugal.

Ao meu coorientador, Dr. André Miguel da Costa Lopes, pela sua colaboração no desenvolvimento dessa tese, pelos conselhos e sugestões bem como por todos os ensinamentos, que foram determinantes para o resultado final alcançado.

Aos meus amigos conquistados durante o doutorado, Fernanda, Rafael, Renata e Julcelly (uma antiga amizade do mestrado que tive a felicidade de reencontrar no doutorado). Além dos amigos e companheiros de viagem conquistados durante minha estada em Portugal João, Jordana, Juliana, Isabela, Evila, Leonardo e todos os outros membros do grupo PATH e do grupo LEF. Vocês me proporcionaram muitos momentos de alegria e sincera amizade além de muito ensinamentos. Com certeza todos deixarão muitas saudades.

Ao *Kemijski inštitut,* especialmente ao Departamento de Catálise e Engenharia de Reação Química pela troca de conhecimento e por toda a ajuda que me foi dada durante a minha estadia na Eslovênia.

Ao apoio técnico e financeiro fornecido no Brasil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNICAMP, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (169459/2017-9; 200627/2018-0), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo -FAPESP (2014/21252-0), o Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão – FAEPEX, o Banco Santander S.A., ao programa CAPES/PRINT (88881.310551/2018-01), ao programa PROCAD (88887.200617/2018-00) e o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Também agradeço ao apoio financeiro e científico proporcionado em Portugal pelo Instituto de Materiais de Aveiro - CICECO, FCT Ref. UIDB/50011/2020 e UIDP/50011/2020, a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) através dos projetos Biorrefinaria (PTDC/AGR-TEC/1191/2014) e Biorrefinaria (POCI-01-0145-FEDER-016403), a Universidade de Aveiro, a *Cost Action Lignocost* CA17128, o COMPETE 2020 pelo projeto de Infraestrutura N ° 022161 que permitiu realizar as análises de RMN e a empresa Suzano, pela doação da lignina.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente com o desenvolvimento deste trabalho, e que colaboraram para a minha formação pessoal e profissional. Meu muito obrigado! Com certeza o período do doutorado será para sempre lembrado como boas memórias.

RESUMO

A biomassa lignocelulósica é uma fonte renovável abundante de matériasprimas no contexto de economia sustentável. Seu fracionamento e o seus processamento constituintes macromoleculares de (celulose, hemiceluloses e lignina) são importantes para sua exploração. O fracionamento da biomassa lignocelulósica envolve principalmente a remoção da lignina para produzir um substrato celulósico. Porém esses constituintes estão fortemente interligados em um arranjo estrutural de natureza recalcitrante de difícil ruptura. Para quebrar essa estrutura tem sido proposto a utilização de solventes eutéticos (ESs) como meio deslignificante para separação desses três componentes. Outrossim, a lignina é um subproduto da produção de celulose excedendo 70 milhões de toneladas por ano, que são usadas principalmente como combustível para geração de energia. Sua abundância e características estruturais únicas despertam o interesse para sua valorização de forma que possa ser utilizada como fonte de materiais e produtos químicos de maior valor agregado. No entanto, devido à sua heterogeneidade estrutural e à falta de processos de conversão eficientes, apenas 2% da lignina disponível no mundo está sendo usada para produção de compostos de maior valor, como por exemplo, compostos aromáticos. Sendo assim, este estudo avaliou a capacidade de uma série de ESs preparados a partir da combinação de cloreto de colina e álcoois ou ácidos carboxílicos, e suas soluções aquosas de dissolver a lignina Kraft através da determinação da solubilidade à temperatura constante (40°C). Foi demonstrado a influência do doador de ligação de hidrogênio (HBD) assim como o efeito antissolvente da água. Entre os solventes estudados, [Ch]Cl:HEXA (1,6hexanodiol) e [Ch1Cl:MaleA (ácido maleico) foram os melhores solventes para a dissolução da lignina Kraft, permitindo 32,99 e 34,97% m/m de solubilidade a 40°C, respectivamente.Os dados de solubilidade obtidos experimentalmente foram comparados com os resultados obtidos com a modelagem termodinâmica utilizando o modelo COSMO-RS. Também foi feito um mapeamento do potencial de dissolução da lignina utilizando diversos ESs. Além disso, os ESs baseados em álcoois não modificaram significativamente a estrutura da lignina Kraft durante o processo de solubilização (120 °C), e podem ser considerados solventes não-derivatizantes. Por outro lado, os ESs à base de ácidos carboxílicos modificaram a estrutura da lignina Kraft, removendo a contaminação por carboidratos e clivando principalmente as ligações β -O-4'. Então, o ES formado por cloreto de colina e ácido oxálico (1:1) foi utilizado como solvente para a despolimerização de dois tipos de ligninas técnicas, Kraft e Organossolve, mediada por peróxido de hidrogênio ou ácido sulfúrico em condições amenas (pressão ambiente e temperatura de 80 °C). Nestes ensaios foram produzidos compostos aromáticos de baixa massa molecular (vanilina, guaiacol, siringol) e as amostras de lignina regenerada após despolimerização revelaram características diferentes em contraste com a lignina sem o tratamento. Assim sendo, os ESs baseados em álcoois se mostraram meios promissores para dissolução da lignina, sem causar grandes alterações em sua estrutura, mostrando-se, então, solventes interessantes para aplicações industriais em que se deseja apenas solubilizar a lignina. Já os ESs baseados em ácidos carboxílicos se mostraram meios promissores para a dissolução e modificação química e estrutural da lignina (despolimerização).

Palavras-chave: Solventes eutéticos (ESs), Lignina Kraft e Organossolve, solubilização, despolimerização, COSMO-RS, biorrefinaria.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass is an abundant renewable source of raw materials in a context of sustainable economy. Its fractionation and the processing of its constituents (cellulose, hemicelluloses and lignin) are of immense importance for its exploration. Fractionation mainly involves removing lignin to produce a very cellulosic substrate. However, these constituents are pure stronalv interconnected in a crystalline arrangement that is difficult to break. In order to break this structure, the use of eutectic solvents (ESs) has been proposed as media for delignification to separate these three components. Furthermore, lignin is a by-product of pulp production processes that worldwide exceed 70 million tons per year, which is used mainly as a fuel for power generation. The abundance and unique structural characteristics of lignin can lead to an enhanced recovery as a source of value-added materials and chemicals. However, due to its structural heterogeneity and the lack of efficient conversion processes, only 2% of the available lignin is being used in some specific low volume applications. Thus, the present study evaluated the ability of a series of ESs prepared from a combination of choline chloride and alcohols or carboxylic acids, and their aqueous solutions, to dissolve Kraft lignin by determining the solubility at constant temperature (40°C). The influence of the hydrogen bond donor has been demonstrated as well as the anti-solvent effect of water. Among the studied solvents, [Ch]CI:HEXA (1,6-hexanediol) and [Ch]CI:MaleA (maleic acid) were the best solvents for Kraft lignin dissolution, allowing 32.99 and 34.97 wt % solubility at 313.15 K, respectively. The lignin solubility data obtained experimentally were compared with the results obtained using the COSMO-RS model and mapping of the dissolution potential with several ES was obtained. Besides, alcohol-based ESs do not significantly modify the structure of lignin during the solubilization process (120 °C) and can be considered a non-derivatizing solvent. On the other hand, carboxylic acids-based ESs modify the lignin structure, removing contamination by carbohydrates and interrupting β -O-4' bonds. In this regard, the ES formed by choline chloride and oxalic acid (1:1) was used as a solvent for the depolymerization of two types of technical lignins, Kraft and Organosolv, mediated by hydrogen peroxide or sulfuric acid at mild conditions (ambient pressure and temperature of 80 ° C). In this stage, low molecular weight aromatic compounds (vanillin, guaiacol, syringol) were produced and the regenerated lignin samples after depolymerization disclosed different characteristics in contrast to their precedent technical lignins. Therefore, alcohol-based ESs have shown to be promising ways to dissolve lignin, without causing major changes in its structure, thus proving to be interesting solvents for industrial applications in which it is only desired to dissolve lignin. ESs based on carboxylic acids have to be promising means for dissolving and modifying shown lignin (depolymerization), then promising solvents for lignin valorization/modification applications.

Keywords: Eutectic solvents (ESs), Kraft and Organosolv lignin, solubilization, depolymerization, COSMO-RS, biorefinery.

SUMÁRIO

| 1. | INTRODUÇÃO | 13 |
|---------------|---|-----------|
| 2. | OBJETIVOS | 16 |
| 3. | ESTRUTURA DO TRABALHO | 18 |
| 4. | REVISÃO DA LITERATURA | 21 |
| 4.1. | BIORREFINARIA | 21 |
| 4.2. | A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA | 23 |
| 4.2. | 1. Celulose | 25 |
| 4.2. | 2. Hemiceluloses | 26 |
| 4.2. | 3. Lignina | 27 |
| 4.3. | O PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA | 29 |
| 4.4. | O PROCESSO KRAFT E A LIGNINA | 30 |
| 4.5. | SOLVENTES EUTÉTICOS (ES) | 31 |
| 4.6. | OS SOLVENTES EUTÉTICOS E A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. | 36 |
| 4.7. | A SOLUBILIDADE DA LIGNINA EM ES | 38 |
| 4.8. | OS ESS E AS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DA LIGNINA | 40 |
| 4.9. | APLICAÇÕES DA LIGNINA | 42 |
| 4.10 |). COSMO-RS | 43 |
| 5. | MATERIAL E MÉTODOS | 46 |
| 5.1. | ESTRATÉGIA DE AÇÃO | 46 |
| 5.2. | MATERIAL | 48 |
| 5.3. | PREPARAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS (ESs) | 49 |
| 5.4. | CARACTERIZAÇÃO DOS ES | 50 |
| 5.4. | 1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-I | R). 51 |
| 5.4. | 2. Termogravimetria (TGA) | 51 |
| 5.5. | CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT | 51 |
| 5.5. | 1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) | 51 |
| 5.5. | 2. RMN HSQC (Correlação quântica única heteronuclear) | 51 |
| 5.5. | 3. Análise Elementar | 52 |
| 5.5. | 4. Termogravimetria (TGA) | 52 |
| 5.5. | 5. GC-MS (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa |) 53 |
| 5.5. | 6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC) | 53 |
| 5.6. | EXPERIMENTOS DE DISSOLUÇÃO E SOLUBILIDADE | 54 |
| 5.6. xilos | Experimentos de dissolução de α-celulose, celulose microcristalina, se e lignina álcali utilizando microscopia óptica | 54 |

| 5.6.2. de aque | Ensaios de solubilidade e dissolução de lignina Kraft utilizando placa | 55 |
|--------------------------|---|-----------------|
| 5.6.3. | Ensaios do Tratamento térmico da lignina Kraft | 56 |
| 5.6.4. | Ensaios de despolimerização da lignina Kraft e Organossolve | 57 |
| 5.6.5. | Metodologia computacional COSMO-RS | 58 |
| 6. FA | ST AND EFFICIENT METHOD TO EVALUATE THE POTENTIAL OF TIC SOLVENTS TO DISSOLVE LIGNOCELLULOSIC COMPONENT | S 62 |
| 7. KRA DEEP E | AFT LIGNIN SOLUBILITY AND ITS CHEMICAL MODIFICATION IN EUTECTIC SOLVENTS | 89 |
| 8. CO ADDED DEEP E | NVERSION OF ORGANOSOLV AND KRAFT LIGNINS INTO VALUE COMPOUNDS AT MILD CONDITIONS ASSISTED BY AN ACIDIC EUTECTIC SOLVENT | ⊒- 22 |
| 9. CO | SMO-RS SCREENIG | 68 |
| 9.1. N | 10DELOS DE LIGNINA NO COSMO-RS | 68 |
| 9.2. N | 10DELOS DOS ES NO COSMO-RS | 69 |
| 9.3. C DAS M FSs | ÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA OLÉCULAS MODELO DE LIGNINA NAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE 1 | 69 |
| 10. D | ISCUSSÃO GERAL 1 | 75 |
| 11. C | ONCLUSÕES | 80 |
| 12. P | RODUÇÃO NO PERÍODO DE DOUTORADO | 83 |
| 12.1. | PRODUÇÃO VINCULADA À TESE 1 | 83 |
| 12.1.1. | Artigos 1 | 83 |
| 12.1.2. | Capítulo de livro1 | 84 |
| 12.1.3. | Trabalhos apresentados em congressos internacionais e nacionais 1 | 84 |
| 12.2. | PRODUÇÃO RELACIONADA A OUTROS TEMAS 1 | 86 |
| 12.2.1. | Artigos1 | 86 |
| 12.2.2. | Trabalhos apresentados em congressos internacionais e nacionais | 87 |
| 13. R | EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 89 |

INTRODUÇÃO GERAL, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE, REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O alto consumo de energia e de matérias-primas de fontes não renováveis preocupa os líderes mundiais e a comunidade científica no que diz respeito as dificuldades no gerenciamento do suprimento de energia e dos severos impactos ambientais. Essas preocupações têm fomentado o estudo sobre o uso e a aplicação de energias renováveis e produtos de base biológica (MOUSTAKAS et al., 2020). Por exemplo, os governos começaram a buscar alternativas aos combustíveis fósseis, especialmente combustíveis de fontes renováveis oriundos da biomassa, incluindo biodiesel e bioetanol, que já são produzidos em larga escala (STRASSBERGER; TANASE; ROTHENBERG, 2014; SHEN et al., 2020).

Com uma produção mundial aproximada de 2x10¹¹ toneladas por ano, a biomassa lignocelulósica é uma das matérias-primas mais abundantes disponíveis no mundo e pode ser considerada a matéria-prima ideal para criar uma cadeia de produção sustentável (LUO; FANG; SMITH, 2014; ZHANG et al., 2020). A biomassa lignocelulósica é essencialmente composta de celulose, hemiceluloses, lignina, suberina além das outras frações minoritárias (extrativos) (FIGUEIREDO et al 2019; YAN et al., 2020). A separação e conversão desses componentes em uma plataforma integrada é essencial para obter combustíveis, materiais e produtos químicos de valor agregado. Esta plataforma integrada define o conceito de biorrefinaria (TIAN et al., 2017; KUMAR et al, 2020). Esse conceito envolve o processamento dos polissacarídeos e da lignina oriundos da biomassa e sua subsequente transformação em derivados e produtos químicos de valor agregado como por exemplo biocombustíveis (etanol 2G) e produtos aromáticos (vanilina, siringol, guaiacol) (JIN et al., 2018).

Atualmente as indústrias com maior potencial para a implementação do conceito de biorrefinaria são a indústria de papel e celulose e a indústria de etanol de segunda geração (E2G). A lignina é um de seus principais subprodutos e atualmente é queimada para geração de energia. Entretanto, devido a heterogeneidade da lignina, seu uso de forma mais eficiente ainda é um grande desafio para a indústria de papel e celulose, bem como para as usinas de E2G,

a fim de se tornarem excelentes modelos de biorrefinarias (BRUIJNINCX; RINALDI; WECKHUYSEN, 2015).

O uso da lignina como precursor da produção de materiais e produtos químicos de alto valor agregado é atraente, mas ainda é um desafio devido sua complexidade e variedade estrutural. Apesar do caráter aromático da lignina e suas inúmeras vantagens, como alta estabilidade térmica, alto teor de carbono e rigidez favorável, os processos para sua valorização não são completamente viáveis. A falta de solventes baratos e eficientes para a dissolução da lignina está impedindo o desenvolvimento bem-sucedido da maioria dessas aplicações e somente uma pequena fração da lignina disponível é comercializada (BERLIN; BALAKSHIN, 2014).

Uma abordagem promissora para a dissolução da lignina é o uso de solventes eutéticos (ESs). O ESs podem ser definidos como uma mistura de dois ou mais compostos capazes de se associar por meio de interações de ligações de hidrogênio resultando numa mistura com temperatura de fusão inferior a temperatura de fusão dos compostos puros (ABBOTT et al., 2004; MARTINS et al., 2018).

Os aceitadores de ligação de hidrogênio (HBA do inglês *hydrogen bond acceptor*) mais comumente usados são sais de amônio quaternário, principalmente cloreto de colina ([Ch]Cl), devido ao seu baixo preço, não toxicidade, biodegradabilidade e síntese econômica (DE MORAIS et al., 2015). Substâncias como ureia, glicerol, álcoois graxos ou ácidos graxos, álcoois, açúcares e ácidos carboxílicos são normalmente usados como doadores de ligação de hidrogênio (HBD do inglês *hydrogen bond donor*) (ABBOTT et al., 2004b; CRESPO et al., 2017; MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2018).

Recentemente, os ESs têm sido aplicados no pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para dissolução da lignina, se mostrando uma alternativa aos métodos já existentes e com alto potencial de uso na problemática exposta (FRANCISCO; VAN DEN BRUINHORST; KROON, 2012; LYNAM; KUMAR; WONG, 2017; MELRO et al., 2018; SOARES et al., 2017a). Ademais, sabe-se que alguns ESs são capazes de alterar a estrutura química da lignina, o que pode culminar em aplicações mais atrativas desta macromolécula, visto que a mesma apresenta menor suscetibilidade a tratamentos químicos e biológicos, além de ser, quase em sua totalidade, queimada como combustível (DA COSTA

LOPES et al., 2020; DAS et al., 2018; MULEY et al., 2019; SILVA et al., 2009). Sendo assim, estudar a solubilidade da lignina em ESs e verificar suas características após a dissolução pode abrir novas perspectivas para seu uso em processos de valorização de lignina.

Considerando o exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos e as interações entre a lignina e soluções aquosas de ESs para futuras aplicações industriais destes solventes, assim como a possibilidade de utilizá-los na valorização e/ou partição da lignina. Para tal, foi avaliada a capacidade dos ESs em dissolver a celulose, xilose e lignina, além da solubilidade da lignina Kraft em soluções aquosas de diferentes famílias de ESs com diferentes concentrações e razões molares de HBD/HBA. Também foi realizada a caracterização da lignina antes e depois do processo de dissolução nos ESs por técnicas como, espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional quântica única heteronuclear (RMN HSQC), análise elementar e análise térmica a fim de verificar potencial dos ESs em modificar a lignina. Além disso, foi estudado a despolimerização de duas ligninas técnicas (Kraft e Organossolve) utilizando um ES ácido composto por [Ch]Cl e ácido oxálico (Oxa), na razão molar 1:1. Também foram avaliados a adição de peróxido de hidrogênio ou ácido sulfúrico como agentes de co-despolimerização e os mecanismos por trás de cada reação foram avaliados.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial dos solventes eutéticos (ESs) preparados a partir da combinação de cloreto de colina e diferentes famílias de HBD (ácidos carboxílicos e álcoois), além de suas soluções aquosas, de dissolver e/ou modificar a lignina visando sua valorização.

A fim de realizar um estudo completo do potencial dos ESs como meio para valorização da lignina, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- Avaliar a capacidade dos ESs em dissolver as frações que compõem a biomassa lignocelulósica. Nesta etapa foi analisado a dissolução de celulose (α-celulose e celulose microcristalina), xilose (um monômero das hemiceluloses) e lignina alcalina (com baixo teor de sulfonato) em ESs composto por cloreto de colina e glicerol, etilenoglicol, 1,3-propanodiol, ácido oxálico, ácido láctico e ureia, utilizando uma técnica precisa e eficiente, a microscopia óptica com ou sem lentes polarizadas. Além disso, avaliar se a dissolução destes componentes está relacionada à variação da família do HBD utilizado no preparo dos ESs;
- Determinar a solubilidade de lignina Kraft (lignina técnica) em soluções aquosas de ESs formados por cloreto de colina e polióis (glicerol, etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol e 1,6hexanodiol) ou ácidos carboxílicos (ácido lático, ácido oxálico, ácido málico, ácido malônico, ácido maleico) a baixa temperatura (40°C), além de avaliar a influência da razão molar HBA/HBD e da concentração de água neste processo de dissolução;
- Verificar se ocorrem modificações estruturais (e/ou o fracionamento) na lignina Kraft recuperada após o processo de dissolução nos ESs em uma temperatura típica de despolimerização (120 °C) através de técnicas como termogravimetria (TGA), análise elementar, FT-IR e RMN HSQC.

- Avaliar a capacidade do ES formado por [Ch]Cl e ácido oxálico, o ES identificado na etapa anterior com o maior potencial de modificação da lignina Kraft, como meio reacional para despolimerização de ligninas técnicas (Kraft e Organossolve), além de avaliar o efeito da adição de peróxido de hidrogênio ou ácido sulfúrico na reação de despolimerização, totalizando três diferentes meios de reação.
- Avaliar se o COSMO-RS, um modelo preditivo, pode ser usado como ferramenta para desenho de novos ESs, ou seja, novas combinações de HBA:HBD que tenham grande capacidade de dissolver a lignina.

CAPÍTULO 3 – ESTRUTURA DA TESE

3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em três partes que por sua vez foram subdivididas em doze capítulos que abordam os seguintes tópicos:

PARTE 1

Capítulo 1 – Introdução;

Capítulo 2 - Objetivos gerais e específicos;

Capítulo 3 – Estrutura do trabalho;

Capítulo 4 – Revisão da literatura: este capítulo apresenta o estado da arte sobre a biomassa lignocelulósica e a valorização da lignina. A literatura sobre ESs e suas aplicações no processo de solubilização de lignina também foram revisadas, bem como trabalhos sobre as modificações químicas e estruturais da lignina e a utilização do modelo COSMO-RS como ferramenta preditiva para busca de ESs com capacidade de solubilizar a lignina.

Capítulo 5 – Material e Métodos: este capítulo apresenta a metodologia empregada na preparação dos ESs, nos ensaios de dissolução de celulose, xilose e lignina nos ESs, bem como nos ensaios de solubilidade de lignina nas soluções aquosas de ES, as técnicas empregadas para a caracterização da lignina e de suas frações, além da metodologia utilizada para a despolimerização da lignina.

PARTE 2

Capítulo 6 – Fast and efficient method to evaluate the potential of eutectic solvents to dissolve lignocellulosic components: o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de seis diferentes ESs de dissolver os principais componentes da biomassa lignocelulósica, neste estudo representados pela celulose, pela xilose (um monômero das hemiceluloses) e pela lignina Álcali,

utilizando a técnica de microscopia óptica com ou sem luz polarizada. Os resultados referentes a este capítulo foram publicados na revista *Sustainability*.

Capítulo 7 – Kraft lignin solubility and its chemical modification in deep eutectic solventes: o objetivo do trabalho apresentado neste capítulo foi determinar a solubilidade da lignina Kraft em soluções aquosas de 11 diferentes ESs em temperaturas brandas (40°C). Foi possível verificar a influência da água, do HBD e da razão molar do HBA:HBD na solubilidade da lignina. Também foi realizada a caracterização de amostras de lignina recuperadas após o processo de dissolução. Como conclusão principal foram observadas mudanças nas estruturas das ligninas tratadas com [Ch]Cl:ácido oxálico e [Ch]Cl:ácido maléico. Esses resultados foram publicados na revista ACS Sustainable Chemistry & Engineering.

Capítulo 8 - Conversion of Organosolv and Kraft lignins into value-added compounds at mild conditions assisted by an acidic deep eutectic solvent: neste trabalho foi feita a despolimeriazação da lignina Kraft e Organossolve usando o ES formado por [Ch]Cl e ácido oxálico e agentes de co-despolimerização (ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio). Os resultados obtidos nos permitiram verificar o potencial do ES em despolimerizar a lignina, além dos mecanismos de despolimerização em ambientes ácidos e oxidativos de diferentes tipos de lignina usando ES. Os resultados estão sendo analisados e organizados para serem submetidos à revista *Green Chemistry*.

Capítulo 9 – COSMO-RS *screening:* neste capítulo foi determinado o coeficiente de atividade a diluição infinita da lignina para diferentes combinações de HBA:HBD utilizando o modelo COSMO-RS;

Capítulo 10 – Discussão Geral: neste capítulo é apresentada uma discussão dos principais resultados obtidos nos trabalhos realizados.

PARTE 3

Capítulo 11 – Conclusões e Desafios futuros: neste capítulo são listadas as principais conclusões observadas e sugestões para trabalhos futuros

relacionados ao tema desenvolvido neste trabalho;

Capítulo 12 – Produção no período do doutorado: neste capítulo estão listados os artigos e trabalhos apresentados durante o desenvolvimento desta tese.

Capítulo 13 – Referências bibliográficas.

CAPÍTULO 4 – REVISÃO DA LITERATURA

4. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas as informações mais relevantes, disponíveis na literatura referentes aos assuntos abordados neste trabalho. Esta fundamentação contempla conteúdos acerca dos seguintes temas: biorrefinaria, biomassa lignocelulósica, pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, os solventes eutéticos e por fim o estado da arte para o tema em questão.

4.1. BIORREFINARIA

Uma grande fração dos produtos, materiais e energia consumida atualmente vem de refinarias de combustíveis fósseis não renováveis. Devido ao aumento contínuo dos preços dos recursos fósseis, sua disponibilidade incerta e preocupações ambientais, prevê-se que a viabilidade da exploração de petróleo diminua no futuro próximo. Portanto, devem ser promovidas soluções alternativas capazes de suavizar as mudanças climáticas e reduzir o consumo de combustíveis não renováveis (GÜNEY, 2019). A substituição do petróleo, por exemplo, por biomassa lignocelulósica como matéria-prima na produção de combustíveis e produtos químicos é uma opção interessante dentro do contexto das biorrefinarias (BRUIJNINCX et al. 2015; KUMAR et al., 2020).

"Biorrefino" é um conceito que pode ser definido como o "processamento sustentável da biomassa em um espectro de produtos e energia comercializáveis" (CHERUBINI et al. 2009, FERREIRA et al.,2017). Portanto, podemos definir a biorrefinaria como uma instalação (ou um complexo de instalações) que integra processos e equipamentos de conversão total da biomassa para produzir produtos de valor agregado. Esse conceito é análogo ao da refinaria de petróleo atual, que produz vários combustíveis e produtos derivados a partir do petróleo.

De forma particular, o conceito de biorrefinaria lignocelulósica, refere-se a uma ampla gama de tecnologias capaz de separar recursos de biomassa lignocelulósica (cavaco de madeira, gramíneas, palha de milho, milho, resíduos do algodão, bagaço de cana-de-açúcar) em suas frações principais (celulose, hemiceluloses e lignina) que podem ser convertidos em produtos de valor agregado como por exemplo biocombustíveis, produtos químicos e energia (KUMAR et al., 2020) (Figura 1).





(Acervo pessoal)

Atualmente, a maioria dos biocombustíveis e produtos bioquímicos existentes são produzidos em cadeias de produção diversas, dentro do conceito de biorrefinarias, entretanto nem todas as frações são utilizadas da forma mais eficiente possível, ou seja, ainda é necessário otimizar os processos. Nesse contexto, várias bioindústrias podem combinar seus fluxos de materiais para alcançar a utilização completa de todos os componentes da biomassa, agregando assim valor aos seus processos (STRASSBERGER, TANASE e ROTHENBERG, 2014). Podemos citar como um exemplo, uma planta de produção de etanol de segunda geração (E2G) que gera como subproduto a lignina que, por sua vez, pode ser usada como matéria-prima para outros processos pelos quais pode-se obter compostos aromáticos de valor agregado, dando origem a sistemas bioindustriais integrados (BRUIJNINCX et al. 2015). Alguns exemplos de indústrias de biorrefinaria e de biomassa não convencionais que já são competitivos no mercado são apresentados na Tabela 1.

| Descrição | Nome da indústria, País | Foto do complexo |
|--|---|------------------|
| Biorrefinaria de celulose, gás, eletricidade e calor para a produção de celulose Kraft, biometanol, eletricidade e calor a partir de lascas de madeira. | Alpac Forest Products Inc., Canada | |
| Uma planta piloto de biorrefinaria para a produção de combustíveis e produtos químicos a partir de resíduos lignocelulósicos. | Bioliq, Alemanha | |
| Biorefinaria de produção de açúcares (C5 e C6), lignina e geração de energia e calor. | Inbicon, Dinamarca | |
| Biorrefinaria de soro de leite para etanol e produtos alimentares à base de proteína do leite. | Edgecumbe - Fonterra Cooperative Group, Nova Zelânida | |
| Unidade de produção de etanol de segunda geração. | Raízen, Brasil | |
| Unidade de produção de papel e celulose e uma planta de lignina industrial. | Suzano,Brasil | |

Tabela 1 - Alguns exemplos de biorrefinarias que estão em operação.

(Acervo Pessoal)

4.2. A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é a biomassa mais abundante e renovável na terra. Estudos recentes demonstraram que a biomassa lignocelulósica detém enorme potencial para a produção sustentável de insumos químicos e combustíveis. Além disso, é uma matéria-prima renovável em abundância e está disponível em todo o mundo (POPA, 2018; REMPEL et al., 2019).

A biomassa lignocelulósica pode ser encontrada em florestas, resíduos da agricultura, cultivos agrícolas e resíduos industriais sendo sua produção mundial estimada em 17-19 Mt/ano (WANG et al., 2021; PINALES-MÁRQUEZ et al., 2021).

A biomassa lignocelulósica é composta principalmente por celulose, hemiceluloses, lignina (Figura 2) e suberina, juntamente com pequenas quantidades de outros componentes, como minerais, substituintes fenólicos e extrativos.



Figura 2 - A biomassa lignocelulósica e sua composição.

(adaptado de Nishimura et al., 2018).

Dependendo do tipo da biomassa lignocelulósica, essas moléculas podem ser organizadas em complexas estruturas tridimensionais não uniformes em diferentes graus e composição variável. A estrutura e a quantidade destes componentes da parede celular da planta variam de acordo com as espécies e/ou maturidade da parede celular (TADESSE; LUQUE, 2011). Além disso, a variação desses componentes pode ser influenciada por fatores geográficos ou ambientais (FARACO; HADAR, 2011). Geralmente, a biomassa lignocelulósica consiste em 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemiceluloses e 10 a 25% de lignina, em massa (YAN et al., 2020).

Mais detalhes sobre a estrutura e as principais aplicações das frações da biomassa (celulose, hemiceluloses e lignina) estão fornecidos nas seções 4.2.1, 4.2.2, e 4.2.3, respectivamente.

4.2.1. Celulose

A celulose é considerada o polímero mais abundante de ocorrência natural. É uma fibra resistente encontrada nas paredes celulares das plantas, principalmente nos talos, caules e troncos (SERT et al., 2018). A celulose tratase de um polímero caracterizado por regiões cristalinas entrecortadas por zonas amorfas, resultantes da má formação da estrutura devido à alteração no É cristalização (BONDENSON al., 2006). processo de et um homopolissacarídeo¹ de cadeia linear, formada através de ligações do tipo β-1,4glicosídicas (Figura 3), formando cadeias poliméricas lineares, cuja unidade repetitiva é a celobiose, nas quais a unidade de glicose encontra-se rotacionada 180 graus em relação à unidade anterior (SERT et al., 2018).

Figura 3 - Unidades de repetição da celulose, a celobiose.



(adaptado de SERT et al., 2018)

As cadeias celulósicas são formadas por fitas planas que se mantêm unidas por interações de van der Waals e por ligações de hidrogênio intramolecular e intermoleculares, levando a um arranjo cristalino regular. Naturalmente, apresentam-se na forma de um arranjo cristalino de inúmeras cadeias paralelas formando a unidade estrutural primordial da celulose, a microfibrila (VELIOGLU et al., 2014).

Em relação à solubilidade, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (GRANT, 1942) o que se deve ao fato da soma das ligações

¹ Homopolissacarídeos (ou glucanos) são moléculas compostas por monômeros da mesma espécie.

de hidrogênio intermolecular e intramoleculares ser energeticamente muito alta (KRASSIG, 1985). Portanto, a degradação da celulose é um processo difícil, pois suas moléculas estão firmemente empacotadas e as microfibrilas extensivamente conectadas por ligações de hidrogênio, e estas estão incorporadas na matriz da parede celular da planta (SAMIR et al., 2005).

Atualmente, a celulose é amplamente empregada na indústria de papel e na indústria têxtil, sendo utilizada na produção de uma variedade de manufaturados (metil celulose, hidroxietil celulose, carboximetil celulose, éter de celulose). A celulose também é utilizada como matéria prima para produção de biocombustíveis via sacarificação enzimática (GANDLA; MARTÍN; JÖNSSON, 2018) e como matéria prima para produção de produtos de alto-valor agregado (ácidos carboxílicos, etanol, sorbitol, butanol) através de rotas bioquímicas, por exemplo (KLEMM et al., 1998).

4.2.2. Hemiceluloses

Diferentemente da celulose, as hemiceluloses (Figura 4) são um heteropolímeros² formados por cadeias ramificadas curtas e que apresentam uma estrutura amorfa (GÍRIO et al., 2010).

Figura 4 - Estrutura típica das hemiceluloses.



(MACHMUDAH et al., 2017).

Nas paredes celulares das plantas, as hemiceluloses são as pontes para conectar a celulose e a lignina. As hemiceluloses são compostas principalmente

²Heteropolímeros ou copolímeros são a união de vários monômeros diferentes em uma cadeia.

por hexoses, pentoses, ácidos urônicos e açúcares acetilados que podem ser divididos em três subgrupos: xilanos, mananos e xiloglucanos (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

A aplicação direta de hemiceluloses como material é limitada, principalmente devido ao baixo grau de polimerização e sua estrutura altamente ramificada, o que faz com que ela seja facilmente degradada.

Logo as hemiceluloses são geralmente utilizadas para a produção de açúcares fermentescíveis por hidrólise com posterior conversão química ou biológica (WYMAN, 1996). No entanto, as hemiceluloses também são de grande importância na biorrefinaria, porque são a segunda maior fração de polissacarídeos naturais e podem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de produtos como furfural, xilitol, ácido levulínico, gama-valerolactona (LUO et al., 2019) e síntese de polímeros (CHANDEL et al., 2018), por exemplo.

4.2.3. Lignina

Em conjunto com a celulose e a hemicelulose, a lignina é uma das macromoléculas naturais mais abundantes de ocorrência natural. Trata-se de uma macromolécula aromática ramificada, presente nas paredes celulares das plantas e é conectada as fibras celulósicas formando o complexo lignocelulósico (LIN, 1992).

A lignina possui uma estrutura complexa (Figura 5) que pode variar dependendo de sua origem. Também possui massa molecular variável, uma consequência da polimerização reticulada aleatória das porções fenólicas, originada de reações de acoplamento de radicais entre os radicais fenólicos (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

A composição e proporção de lignina nas plantas varia dependendo das espécies. Na madeira macia³, a lignina representa cerca de 30% da massa total, enquanto na madeira de lei⁴ a composição cai para 20–25%, plantas herbáceas apresentam valores baixos e variáveis (SARKANEN; LUDWIG, 1971).

³ Madeira macia é uma madeira de uma conífera (como pinheiro ou abeto), distinta da das árvores de folhas largas.

⁴ Madeira de lei ou madeira dura é a madeira de uma árvore de folhas largas (como carvalho, freixo ou faia), distinta das coníferas.



Figura 5 – Representação da estrutura da lignina derivada de madeira dura (*hardwood*).

(adaptado de LIU et al., 2015).

A lignina é formada por uma estrutura complexa de redes tridimensionais, que confere aos tecidos vegetais rigidez, impermeabilidade, resistência contra microrganismos e possui natureza hidrofóbica (SARKAR et al., 2012). Se apresenta distribuída na parede celular, sendo ausente na parede celular primária e em grande concentração na parede celular secundária (GELLERSTEDT E HENRIKSSON, 2008). É composta de 3 componentes fenólicos altamente ramificados, os chamados monolignóis, álcool *p*-cumarílico (H), coniferílico (G) e sinapílico (S) ligados através de ligações C-O e C-C. Devido as diversas ligações presentes na estrutura da lignina, os átomos de carbono presentes na cadeia alifática são rotulados como α , $\beta \in \gamma$, enquanto os presentes nas cadeias aromáticas são nomeados de 1 até 6 (Figura 6). Ademais, as principais ligações encontradas entre essas unidades são β -O-4, β - β e β -5, além de ligações em menor quantidade, como α -O-4 e β -1 (RALPH, 2010).



$$\begin{split} & R_1 = H; R_2 = OH; R_3 = H \quad - \textit{P-hidroxifenila} (H) \\ & R_1 = R_3 = OCH_3; R_2 = OH; R_3 = H \quad - \textit{Siringila} (S) \\ & R_1 = H; R_2 = OH; R_3 = OCH_3 \quad - \textit{Guaiacila} (G) \end{split}$$

(Acervo Pessoal)

A estrutura singular e as propriedades físico-químicas da lignina permitem, a partir dela, a produção de uma ampla gama de compostos aromáticos (Wang et al., 2013), além de biodispersantes, emulsificantes, fibras de carbono, e materiais termoplásticos, e faz com que a lignina seja uma alternativa interessante para os produtos derivados da petroquímica (ISIKGOR; BECER, 2015).

4.3. O PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

O pré-tratamento da biomassa lignocelulósica tem por objetivo fracionar seletivamente as suas frações. Ele pode ser utilizado por exemplo para remover a lignina e facilitar o acesso dos biocatalisadores aos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) que podem ser convertidos em açúcares fermentescíveis para posterior conversão em biocombustível (ZHANG et al., 2008).

Estudos têm mostrado que o pré-tratamento é a etapa determinante para viabilizar a tecnologia de obtenção de bioprodutos e biocombustíveis a partir de materiais lignocelulósicos, isto porque esta etapa define o rendimento e o custo do processo pelo qual os carboidratos de celulose e hemicelulose podem ser convertidos em bioprodutos e biocombustíveis por exemplo (BALAT, BALAT e CAHIDE, 2008).

Existem diversos processos empregados para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica, como, por exemplo, o pré-tratamento físico (moagem e sonicação) no qual não ocorre alteração da estrutura química dos componentes da biomassa, físico-químicos (explosão com vapor), químicos (hidrólise ácida, hidrólise alcalina pré-tratamento oxidativo) e biológicos, (microrganismos decompositores). Além dos pré-tratamentos citados, outros tipos podem ser usados para obtenção de produtos de interesse a partir de materiais lignocelulósicos, como por exemplo o pré-tratamento utilizando solventes (Organossolve) (AGBOR et al., 2011; MOSIER et al., 2005).

O processo de pré-tratamento ideal deverá proporcionar desagregação da estrutura do material lignocelulósico, remover de forma eficiente a lignina e preservar a celulose. Ele deverá ser efetivo para uma grande variedade de materiais lignocelulósicos e deve permitir a obtenção de frações dos componentes da biomassa que possam ser aproveitados, como por exemplo, a geração de lignina de maior valor agregado, elevando a eficiência de utilização integral da biomassa (FERNANDO et al., 2006).

Neste estudo, propõem-se o uso de uma nova classe de solventes verdes chamados de solventes eutéticos (ESs), preparados, muitas vezes, com componentes biodegradáveis e não tóxicos, com potencial para substituir solventes orgânicos convencionais na etapa de pré-tratamento da biomassa afim de tornar o processo mais ecologicamente correto. Além disso, alguns ESs são capazes de alterar quimicamente a estrutura da lignina, tornando-a mais interessante do ponto de vista econômico e em termos de novas aplicações (MULEY et al., 2019).

4.4. O PROCESSO KRAFT E A LIGNINA

O processo Kraft é um processo de conversão de madeira em uma polpa celulósica, que consiste em fibras de celulose sendo estas o principal componente do papel. O processo Kraft envolve o tratamento de cavacos de madeira com uma mistura quente de água, hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, conhecido como licor branco, que quebra as ligações entre a lignina, as hemiceluloses e a celulose. O licor rico em lignina, hemiceluloses e extrativos da madeira é conhecido como licor negro (AHMAD; PANT, 2018).

A lignina contida no licor negro serve como combustível para grande parte da operação do processo Kraft. O licor negro é normalmente concentrado através de evaporadores e depois queimado. A energia liberada (cerca de 14.000,00 J/kg de matéria seca) é usada para geração de vapor e energia (KROTSCHECK et al., 2006). Parte desta energia liberada e uma fração do licor negro são usados para conduzir a operação de recuperação química da planta industrial. Este processo envolve a recuperação dos reagentes químicos do licor branco (HOLLADAY et al., 2007). A lignina é um combustível importante para os fabricantes de papel e celulose, pois contribui fortemente para a autossuficiência energética da indústria de celulose, porém a quantidade gerada muitas vezes é superior a quantidade necessária para geração de energia para a planta industrial (ZHANG, 2008).

Em uma biorrefinaria, a lignina Kraft pode ser recuperada do licor negro diminuindo o pH. Normalmente, isso é feito com dióxido de carbono capturado da chaminé da caldeira ou com ácidos minerais. Ao baixar o pH, uma porção substancial da lignina é precipitada e pode ser recuperada por filtração e lavagem (MUTTUTI, PALMQVIST e LIDÉN ,2014).

Essa lignina isolada, através do desenvolvimento da química de aproveitamento e valorização da lignina, pode ser utilizada como fonte de novas matérias primas e insumos. Sendo assim possível obter uma gama de produtos baseados em lignina e ter um complexo de biorrefinaria florestal que integra processos de conversão de biomassa em insumos químicos, e energia (STRASSBERGER, TANASE e ROTHENBERG, 2014).

4.5. SOLVENTES EUTÉTICOS (ES)

O termo eutético foi utilizado pela primeira vez em 1884 pelo físico britânico Frederick Guthrie para descrever "uma temperatura mais baixa de liquefação do que aquela dada por qualquer outra proporção dos compostos" (GUTHRIE, 1884). Esta descrição evoluiu e hoje em dia o termo reação eutética é definido como uma reação isotérmica reversível de uma fase líquida que é então transformada durante o resfriamento em, no mínimo, duas fases sólidas diferentes. O ponto eutético do sistema é caracterizado em uma dada composição, pela menor temperatura de fusão, demarcado pela interceptação das curvas de fusão dos compostos da mistura (linha *liquidus*) (GAMSJÄGER et al., 2008).

Assumindo a fase sólida pura e desprezando a influência da temperatura nas capacidades caloríficas, a termodinâmica clássica propõe a equação 4.1 para descrever as curvas de fusão de um sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; DE AZEVEDO, 1998).

$$\ln(x_i\gamma_i) = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_{fus}C_p}{R} \left(\frac{T_{fus}}{T} - \ln\frac{T_{fus}}{T} - 1\right)$$
(4.1)

onde γ_i é o coeficiente de atividade do composto *i* em uma determinada composição da fase líquida, x_i , *R* é a constante universal dos gases, $\Delta_{fus}H$ é a variação da entalpia do composto puro, T_{fus} é a temperatura de fusão, *T* é a temperatura absoluta e $\Delta_{fus}C_p$ é a diferença entre a capacidade calorífica molar do composto *i* nas fases líquida e sólida.

Em particular, quando a temperatura de equilíbrio não difere da temperatura de fusão do composto puro, o último termo da equação tem um valor desprezível quando comparado ao termo de entalpia de fusão e, portanto, pode ser desconsiderado resultando na equação 4.2 (COUTINHO, ANDERSEN e STENBY, 1995).

$$\ln(x_i\gamma_i) = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T}\right)$$
(4.2)

Esses solventes apresentam propriedades interessantes e têm sido amplamente usados por se encontrarem na fase líquida em uma ampla faixa de temperaturas e também por sua solubilidade aprimorada, proporcionadas pela diminuição do ponto de fusão da mistura quando comparada com a dos constituintes puros de partida (HOANG PHAM, 2013; YONG et al., 2004).

Foi relatado que os ESs podem ser preparados facilmente através de um procedimento de aquecimento brando, o que permite reduzir custos e evitar a formação de componentes secundários indesejáveis, além disso, são fáceis de manusear, pois a maioria deles não forma substâncias tóxicas quando em contato com o ar e/ou a água. Suas propriedades físicas, químicas e térmicas podem ser ajustadas alterando seus precursores e suas proporções relativas,

sendo assim considerados como solventes projetáveis (ABBOTT et al., 2004a; GORKE; SRIENC; KAZLAUSKAS, 2010; ZHANG et al., 2012). Eles foram propostos como uma alternativa mais barata e mais ecológica aos líquidos iônicos (LIs) (FLORINDO et al. 2014; KHANDELWAL, TAILOR e KUMAR, 2015).

Em 2003, Abbot e colaboradores relataram que as misturas binárias de ureia e vários sais quaternário de amônio eram líquidas à temperatura ambiente e resultavam em um solvente com propriedades físico-químicas interessantes, supostamente devido à formação de um complexo de ligação de hidrogênio entre um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e um aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) em uma proporção estequiométrica bem definida. Estas misturas líquidas foram posteriormente denominadas de solvente eutéticos profundos (do inglês *deep eutectic solvents* - DES,) (ABBOTT et al., 2004a).

Os DES geralmente são obtidos pela complexação de um sal de amônio quaternário com um sal metálico ou HBD e podem ser descritos pela fórmula geral:

 Ca^+X^-zY

onde Ca^+ é um cátion de amônio, fosfónio ou sulfónio; *X* é uma base de Lewis, geralmente um ânion com haleto. As espécies aniônicas complexas são formadas entre X^- e um ácido Lewis ou Bronsted Y, onde *z* se refere ao número de moléculas de Y que interagem com o ânion.

Os DES são geralmente classificados dependendo da natureza do agente complexante utilizada, sendo classificados, até o momento, em 5 tipos principais. Os DESs do tipo I são compostos por um sal quaternário de amônio (SQA) e um cloreto de metal, os do tipo II são compostos por uma SQA e um cloreto de metal hidratado, os do tipo III são compostos por um SQA e um HBD e os do tipo IV são compostos por um cloreto de metal e HBD (ABBOTT et al., 2004).

| Categorias | Fórmula Geral | Termos |
|------------|-----------------------|--|
| Tipo I | $Ca^+X^-zMCl_x$ | M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In |
| Tipo II | $Ca^+X^-zMCl_x.yH_2O$ | M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe |
| Tipo III | Ca^+X^-zRZ | $Z = CONH_2$, COOH, OH |
| Tipo IV | $MCl_x + RZ$ | M = AI, Zn e Z = CONH ₂ ,OH |
| Tipo V | Substâncias m | oleculares não iônicas |

Tabela 2 - Fórmula geral de classificação dos DES.

Adaptado de Smith e Abbott (2014)

Mais recentemente Abranches et al., 2019 observaram para o sistema timol-mentol uma forte interação decorrente da diferença de acidez dos grupos fenólicos e de grupos hidroxilas alifáticas. O grupo hidroxila liga-se diretamente a um anel aromático, ou seja, um composto fenólico, pode formar um DES quando misturado com um aceitador de ligação de hidrogênio, mesmo que esse aceitador seja capaz de estabelecer ligações de hidrogênio com ele mesmo, permitindo, assim, o projeto de novos DES não iônicos. Os DESs baseados nesse tipo de ligação de hidrogênio foram classificados como um novo tipo de DES, o tipo V, composto apenas de substâncias moleculares (ABRANCHES et al., 2019).

O prefixo profundo (*deep*) serviu para destacar uma temperatura muito mais baixa que a temperatura de fusão dos componentes puros. Entretanto, somente a existência de um ponto eutético em uma mistura não pode ser usada para definir um DES, uma vez que todas as misturas de compostos que são totais ou parcialmente imiscíveis na fase sólida apresentam um ponto eutético. (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2018).

Como a temperatura eutética resultante de uma mistura não é governada apenas pelas interações específicas estabelecido entre seus componentes, mas também pela fusão de suas propriedades, o termo "profundo" deve ser usado preferencialmente para enfatizar uma temperatura eutética muito menor do que a que se prevê quando se assume um comportamento termodinâmico ideal da fase líquida. A temperatura eutética muito menor do que a temperatura calculada pelo modelo ideal é resultante das interações mais fortes entre os precursores do DES do que aqueles presente nos compostos puros (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2018; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Portanto, a diminuição da temperatura deve ser definida como a diferença (ΔT_2) entre o ponto eutético ideal $(T_{E,ideal})$ e o real (T_E) e não como a diferença (ΔT_1) entre a combinação linear dos pontos de fusão dos componentes puros e o ponto eutético real conforme esquematizado na Figura 7 (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014). Uma vez que, se adotarmos ΔT_1 como parâmetro para a definição de um DES, ele abrangeria qualquer mistura de compostos, com exceção daqueles que apresentam soluções sólidas completas ou formam compostos intermediários estáveis com pontos de fusão comparáveis aos dos precursores puros.

Assim, conforme definido por Martins et al., 2018, um "solvente eutético profundo" é uma mistura de dois ou mais compostos puros para a qual a temperatura do ponto eutético real está abaixo da temperatura do ponto eutético de uma mistura líquida ideal, apresentando desvios negativos significativos da idealidade ($\Delta T_2 > 0$).

Figura 7 - Representação esquemática da comparação do diagrama de equilíbrio sólido-líquido de uma mistura eutética ideal simples (---) e de uma mistura eutética profunda (---).



(Adaptado de Martins et al., 2018).

Onde $T_{f,1}$ e $T_{f,2}$ representam a temperatura de fusão do componente 1 e 2 puro, respectivamente, $T_{E,ideal}$ a temperatura eutética ideal, T_E a temperatura eutética real.

É importante ressaltar que a maioria dos estudos sobre DES concentrase em investigar a temperatura de fusão de misturas estequiométricas específicas, ou seja, a composição eutética, e aplicações destes solventes nessas composições sem antes, na maioria dos estudos, determinar o diagrama de equilíbrio sólido-líquido. Isto dificulta qualquer conclusão sobre o caráter "profundo" do sistema resultante, mesmo quando a mistura resulta em um líquido estável a temperatura ambiente.

Portanto, neste trabalho fez-se a escolha de usar a terminologia de solvente eutético (ES) uma vez que o foco do trabalho está na aplicação desses solventes para a valorização da lignina e não foram obtidas informações acerca do diagrama de fases, o que não permite confirmar o caráter profundo dos solventes como discutido anteriormente.

Como foi demonstrado, os DESs e os ESs não são um novo composto puro, mas sim uma mistura de componentes que estão fortemente ligados e, em alguns casos, essas ligações podem ser modificadas pela adição de água. Além disso, a adição de água também pode ser usada para melhorar suas propriedades físico-químicas e para aumentar a faixa de temperatura no estado líquido, por exemplo (SHAHBAZ et al., 2007).

4.6. OS SOLVENTES EUTÉTICOS E A BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

Na busca por um processo eficiente e não destrutivo para fracionamento da biomassa lignocelulósica, os ESs mostraram resultados promissores para deslignificação da biomassa (PROCENTESE et al., 2015; KUMAR et al 2016; VAN OSCH et al., 2017; TANG et al., 2017; LOOW et al., 2017; KUMAR et al 2016).

Em 2012, alguns ESs foram avaliados quanto à dissolução das frações da biomassa, mostrando alta solubilidade da lignina em comparação com a celulose (FRANCISCO et al., 2012). Mais precisamente o ES formado pela combinação de cloreto de colina e ácido lático apresentou alta solubilidade de lignina, cerca de 12% (m/m), e baixa solubilidade de celulose. Além disso, o ES constituído por prolina e ácido málico também mostrou ser capaz de solubilizar
a lignina (15 % m/m). Estes resultados sugerem que os ESs podem ser usados em um processo de extração seletiva de lignina da biomassa lignocelulósica, preservando as frações dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses).

Kumar et al. (2015) relataram recentemente a extração de até 65% da lignina total presente na biomassa (palha de arroz) numa extração sólido-líquido com carga de 10% de sólidos utilizando como HBA o cloreto de colina ou a betaína e como HBD o ácido lático. Os autores verificaram que a deslignificação da palha de arroz utilizando os ESs não resultou em efeito significativo sobre as frações de celulose e hemiceluloses, ou seja, o processo foi seletivo.

Procentese et al. (2015) relataram uma diminuição de 88% (fração mássica) da lignina insolúvel de amostras de biomassa (sabugo de milho) após o tratamento com ES (cloreto de colina e ureia) a uma temperatura de 150 °C (PROCENTESE et al., 2015).

Recentemente, Alvarez-Vasco et al., (2016) também descobriram que 78% da lignina poderia ser extraída do álamo através do tratamento com ES (cloreto de colina e ácido lático) sob condições relativamente amenas (145 °C, 6h), e que a lignina dissolvida poderia ser prontamente precipitada a partir dos ESs adicionando água e/ou etanol como antissolvente. No entanto, foi detectada uma quantidade considerável de ES na lignina precipitada, o que poderia implicar na formação de fortes interações entre DES e lignina (ALVAREZ VASCO et al., 2016).

Como apresentado, trabalhos recentes confirmam que os ESs podem ser usados na etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com grande eficácia na remoção de lignina. Tal aplicação é um avanço científico relativamente recente, e com poucos trabalhos reportados na literatura. Portanto, ainda não se compreende de que forma os ESs interagem com a biomassa e removem a lignina. Ou seja, faz-se necessário entender os mecanismos de interação lignina-ES e quais os fatores que favorecem a dissolução de lignina mais eficientemente. Uma maneira de se entender esse processo é através de um estudo de solubilidade da lignina nesses solventes.

Portanto, a deslignificação da biomassa lignocelulósica utilizando os ESs está ainda nos estágios iniciais, e a eficiência da conversão da lignina e a seletividade do solvente precisam ser melhoradas. Logo, ainda falta conhecimento fundamental sobre a formação dos ESs, tipos de HBA e HBD e

suas proporções, e como isso implica na solubilidade da lignina, bem como as interações que ocorrem entre os ESs e os solutos. Este trabalho se propôs a estudar de forma mais detalhada as interações dos ESs com a lignina.

4.7. A SOLUBILIDADE DA LIGNINA EM ES

O estudo da aplicação dos ES para dissolução de lignina tem atraído atenção da comunidade científica, uma vez que os ESs são muito semelhantes aos LIs, mas geralmente são mais baratos, menos tóxicos e biodegradáveis (KHANDELWAL; TAILOR; KUMAR, 2016).

Francisco et al. (2012) investigaram uma ampla gama de ESs para dissolver lignina Kraft com baixo teor de sulfonato. Estes autores utilizaram combinações de ácido lático, málico e oxálico como doador de ligação de hidrogênio (HBD) e alanina, betaína, cloreto de colina, glicina, histidina, prolina e ácido nicotínico como aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) (Tabela 3). As misturas de histidina com ácido málico, ácido nicotínico e ácido oxálico mostraram baixo desempenho na dissolução da lignina. Para os sistemas compostos por cloreto de colina e ácido lático verificou-se bom desempenho para dissolução da lignina e que o aumento da razão molar HBD/HBA levou ao aumento da solubilidade da lignina. Nesse sentido os autores mostraram que a maioria das combinações selecionadas apresenta alta capacidade de solubilizar a lignina e que o tipo de HBA e HBD, bem como a razão molar HBA:HBD influenciam diretamente na dissolução de lignina.

Lynamet al. (2017) também estudaram a dissolução da lignina Kraft em diferentes ESs, como as combinações de betaína ou prolina com ácido lático, cloreto de colina com ácido fórmico, ácido lático ou ácido acético (Tabela 3). Todos os ESs preparados pelos autores mostraram capacidade de dissolver lignina entre 9 e 14 % (m/m), após o processo de dissolução a 60 °C por 3-5 horas, sendo a melhor combinação a de cloreto de colina e ácido fórmico (1:2).

Soares et al. 2017 observaram que, ao contrário do que foi observado para alguns LIs, o aumento da temperatura diminui a quantidade de lignina solubilizada nos ESs, além de verificarem que para alguns ESs há a possibilidade de incorporar água ao sistema sem que isso afete a dissolução. Por exemplo, um sistema contendo 50 % (m/m) de ureia:ácido propiônico (1:2) e 50% de água pode solubilizar 43 % (m/m) de lignina em uma temperatura de 40 °C. Os resultados obtidos por Soares e colaboradores indicam que a solubilidade da lignina em soluções aquosas de ESs é impulsionada por um mecanismo hidrotrópico confirmado pelo espalhamento dinâmico da luz.

| Tabela 3 - Dados | de | solubilidade | de | lignina | em | solventes | eutéticos | reportados |
|------------------|----|--------------|----|---------|----|-----------|-----------|------------|
| na literatura. | | | | | | | | |

| Solvente Eutético | Solubilidade %(m/m) | Condição | Referência |
|--|------------------------|-------------------|--------------------------|
| Cloreto de Colina:Ácido Fórmico (1:2) | 12,3 | Agitação - 60 °C | (LYNAM et al., 2017) |
| Cloreto de Colina:Ácido Acético (1:2) | 10,7 | Agitação - 60 °C | (LYNAM et al., 2017) |
| Cloreto de Colina:Ácido Lático (1:1,3) | 4,4 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Lático (1:2) | 5,1 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Lático (1:5) | 7,2 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Lático (1:10) | 10,6 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Lático (1:1,3) | 11,5 | Agitação - 60 °C | (LYNAM et al., 2017) |
| Cloreto de Colina:Ácido Málico (1:1) | 3,3 | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Oxálico (1:1) | 3,5 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Cloreto de Colina:Ácido Oxálico (1:1) | insolúvel | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Ureia:Ácido Propiônico (1:2) | 12,9 | Agitação - 50 °C | (SOARES et al., 2017b) |
| Ureia:Ácido Propiônico (1:2) | 18,5 | Agitação - 40 °C | (SOARES et al., 2017) |
| Ureia:Ácido Propiônico (1:2)** | 37,4 | Agitação - 50 °C | (SOARES et al., 2017) |
| Ureia:Ácido Propiônico (1:2)** | 42,7 | Agitação - 40 °C | (SOARES et al., 2017) |
| Alanina:Ácido Lático (1:9) | 7,8 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Alanina:Ácido Málico (1:1) | 1,7 | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Betaina:Ácido Lático (1:2) | 8,3 | Agitação - 60 °C | (LYNAM et al., 2017) |
| Betaina:Ácido Lático (1:2) | 10,7 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Betaina:Ácido Oxálico* (1:1) | 0,7 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Betaína:Ácido Málico (1:1) | insolúvel | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Glicina:Ácido Málico (1:1) | 1,4 | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Glicina:Ácido Lático (1:9) | 8,1 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Glicina:Ácido Oxálico* (1:3) | 0,3 | Agitação - 85 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Histidina:Ácido Málico (1:3) | insolúvel | Agitação - 85 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Histidina:Ácido Oxálico* (1:9) | insolúvel | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Histidina:Ácido Lático (1:9) | 10,6 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Lático (1:2) | 7,0 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Lático (1:3,3) | 8,3 | Agitação - 60 °C | (LYNAM et al., 2017) |
| Prolina:Ácido Málico (1:1) | insolúvel | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Málico (1:2) | 5,7 | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Málico (1:3) | 13,0 | Agitação - 100 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Oxálico* (1:1) | 1,2 | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Prolina:Ácido Oxálico (1:1) | insolúvel | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Ácido Nicotínico:Ácido Málico (1:3) | insolúvel | Agitação - 85 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |
| Ácido Nicotínico:Ácido Oxálico* (1:9) | insolúvel | Agitação - 60 °C | (FRANCISCO et al., 2012) |

*Ácido oxálico dihidratado; **Solução aquosa

(Acervo Pessoal)

Como demonstrado nos parágrafos anteriores, existe uma grande bibliografia relatando o uso e a aplicação de ESs para o processo de solubilização de lignina. Essa é uma alternativa possível aos solventes orgânicos, que geralmente são voláteis, inflamáveis, explosivos e tóxicos. No entanto, a abordagem científica que está sendo usada não relata completamente as interações que ocorrem durante o processo de dissolução da lignina no ES e, portanto, um estudo mais aprofundado foi desenvolvido neste trabalho.

4.8. OS ESs E AS MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS DA LIGNINA

A lignina é considerada uma fonte alternativa para a produção de vários polímeros e biomateriais por ser rica em compostos fenólicos. Como descrito na seção 4.2 uma quantidade enorme de lignina está sendo produzida diariamente em todo o mundo. No entanto, sua estrutura complexa e sua baixa reatividade limitam suas aplicações e atualmente a maior parte da lignina produzida (cerca de 98%) é queimada para gerar energia (BERLIN e BALAKSHIN, 2014). Portanto, a despolimerização da lignina é considerada um dos desafios para sua valorização (GELLERSTEDT e GUSTAFSSON, 1987; COSTA, PINTO e RODRIGUES, 2014). Os métodos para despolimerização da lignina podem ser divididos em tratamento termoquímico, tratamento mecânico, catálise química e tratamento biológico.

O aumento da temperatura é um tratamento comum e eficaz para romper as ligações químicas, porém pouco seletivo. Os tratamentos termoquímicos incluem pirólise, hidrogenólise e hidrólise, entre outros. Já os tratamentos físicos não se referem apenas ao tratamento mecânico, mas também incluem o uso de outros equipamentos de assistência para melhorar a eficiência da despolimerização, como tratamentos com o uso de ondas de ultrassom e microondas, e esses tratamentos geralmente precisam envolver outros catalisadores para concluir a despolimerização (PRADO et al., 2017).

A despolimerização da lignina através da reação de catálise é estudada deste 1943 (HEWSON e HIBBERT, 1943). Com base no trabalho de Wang et al., (2013), os catalisadores químicos empregados nas reações de despolimerização da lignina podem ser divididos em cinco categorias diferentes, que são: (1) catalisadores ácidos, (2) catalisadores básicos, (3) catalisadores

metálicos, (4) catalisadores a base de solventes verdes (LIs e ESs) e (5) catalisadores assistidos por fluidos supercríticos.

Além dos exemplos citados, o peróxido de hidrogênio também é um dos catalisadores comuns para despolimerização da lignina. Os catalisadores químicos podem ser combinados ao mesmo tempo ou aplicados em um estágio diferente do processo de despolimerização para melhorar a eficiência e gerar os produtos desejados. Esses catalisadores têm suas próprias vantagens e desvantagens. Comparado ao tratamento térmico, a condição da reação é mais suave e a catálise tem maior seletividade.

O uso de biocatalisadores (tratamento biológico) tem sido considerado como um método alternativo e mais ambientalmente correto para despolimerização da lignina, uma vez que as enzimas ou microrganismos envolvidos nos tratamentos biológicos geralmente vêm da natureza e não são prejudiciais ao meio ambiente (FAWAL et al., 2012). Além disso, várias enzimas podem catalisar reações específicas, assim o uso do biocatalisador pode melhorar a seletividade da reação e suprimir reações indesejadas, como a repolimerização, por exemplo (WANG et al 2013).

Os tratamentos termoquímicos, mecânicos, catálise química e biológicos têm mostrado potencial para uma despolimerização eficiente da lignina. No entanto, muitos deles requerem condições de reação relativamente severas, incluindo altas temperaturas e pressão. Além disso, esses processos geralmente têm alguns fatores de risco ambiental além de exigir uma quantidade enorme de energia (MACKENZIE et al., 2015).

De forma a otimizar o processo de despolimerização da lignina, Di Marino et al., (2016) estudaram o uso de ESs puros para dissolver a lignina em combinação com a despolimerização oxidativa eletroquímica. Os autores identificaram alguns produtos (guaiacol e vanilina) formados durante a reação de despolimerização, indicando que foi alcançada uma despolimerização bemsucedida da lignina.

Já Muley et al., (2019) relataram em seu estudo que os ESs são eficazes em dissolver ativamente a lignina durante o fracionamento da biomassa e o uso desses solventes em conjunto com o uso de micro-ondas melhora ainda mais o processo através de taxas de aquecimento mais rápidas. Os autores verificaram que a despolimerização ocorreu durante o fracionamento da biomassa. Além disso, as análises dos resultados obtidos pelos autores demonstraram que o aquecimento por micro-ondas pode ser efetivamente usado para a desconstrução da biomassa, bem como despolimerização da lignina usando ESs, reduzindo o tempo de processamento e aumentando a seletividade do produto.

Como reportado na literatura, estudos mostram que os ESs têm grande potencial para dissolver e despolimerizar a lignina e o uso de catalizadores, sejam eles químicos ou termoquímicos, podem melhorar o processo.

4.9. APLICAÇÕES DA LIGNINA

O grande impedimento para ampla utilização das ligninas como matéria prima é a forte heterogeneidade das substâncias no que diz respeito à estrutura e propriedades, associadas tanto à origem da matéria-prima quanto às condições de processamento. Assim, é necessário um processamento prévio das ligninas geradas nos diversos processos industriais para a obtenção de materiais com propriedades padronizadas, o que aumenta o custo do produto (TSVETKOV et al. 2018).

Várias substâncias podem ser produzidas a partir de ligninas, usando principalmente duas abordagens. Na primeira abordagem, a natureza macromolecular da lignina é preservada. Os produtos poliméricos preparados a partir da lignina encontraram o uso mais amplo (aditivo para concreto, resinas dispersante, aditivo de ração animal), embora os licores de sulfito sejam usados para alguns fins sem nenhum tratamento (AGRAWAL et al., 2014). No entanto, na maioria dos casos, as impurezas afetam negativamente as propriedades, portanto, a purificação e ou modificação da lignina é necessário. Para melhorar a dispersão, complexação, adesão e outras propriedades, as ligninas podem ser submetidas a modificação química, como sulfonação, sulfoalquilação, condensação, despolimerização, copolimerização e métodos combinados (ADLER et al., 1977).

No que diz respeito a primeira abordagem, uma aplicação importante dos polímeros de lignina é o acabamento de minério por flotação (LANGE, 1999). Os licores de sulfito desempenham o papel de aglutinante na produção de fundição. Uma aplicação relativamente nova de substâncias de lignina na indústria

metalúrgica está aumentando o rendimento de metais de sulfeto e minérios carboníferos. Na indústria de extração de petróleo, as ligninas são usadas na perfuração de poços de petróleo como componentes de fluidos de perfuração (0,2–0,5%) e para desacelerar a cimentação e aumentar a produção de poços de petróleo (TSVETKOV et al., 2018).

A segunda abordagem consiste na preparação de substâncias de baixa massa molecular a partir de macromoléculas de lignina. No entanto, apesar de numerosos estudos, a produção de produtos de baixa massa molecular a partir da lignina ainda utilizada é pouco explorada. Apenas a vanilina é produzida comercialmente a partir da lignina, porém o rendimento ainda é baixo, está na faixa de 6-12% (WALTON et al. 2003). Portanto, o presente estudo visa dar uma contribuição importante e abrangente para melhor compreender os mecanismos por trás desse processo utilizando os ESs, a fim de fornecer novas descobertas sobre as vias de despolimerização da lignina.

4.10. COSMO-RS

São muitos os componentes químicos e inúmeras as combinações que podem ser utilizadas para preparar os ESs, ou seja, as propriedades de tais sistemas podem ser ajustadas para aplicações específicas (DAI et al., 2015).

Devido ao grande número de combinações diferentes de HBA e HBD que podem dar origem a um ES, uma ferramenta computacional rápida e precisa, pode ser útil para prever o poder de dissolução das combinações de HBA:HBD em misturas com as frações da biomassa lignocelulósica.

Essa ferramenta é relevante para diversas áreas da pesquisa, principalmente considerando o recente estímulo à química verde na modificação de biopolímeros como meio de bioprocessamento, especialmente como um método de pré-tratamento para aprimorar a sacarificação enzimática da celulose e a valorização da lignina.

Frente ao exposto, o uso do COSMO-RS (*COductor-like Screening MOdel for Real Solvents*), um método preditivo capaz de prever as propriedades termodinâmicas de misturas com base em cálculos químicos quânticos unimoleculares para as moléculas individuais (Klamt et al, 2000), pode ser útil para se encontrar a combinação mais promissora de HBD e HBA. O COSMO-

RS combina a química quântica, com base no modelo de continuação dielétrico conhecido como COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*), com ciclos iterativos de termodinâmica estatística para reduzir a termodinâmica da mistura à interação de uma mistura de segmentos de superfície individuais (determinação do potencial químico) e pode prever o potencial químico de compostos individuais em misturas líquidas (KLAMT et al., 2000).

De acordo com a literatura o COSMO-RS se mostra adequado para prever propriedades dos sistemas de LIs e ESs, além de prever a solubilidade de diversas biomoléculas em ESs (DIEDENHOFEN E KLAMT, 2010; JELIŃSKI et al., 2017; AISSAOUI et al., 2017; ZAINAL-ABIDIN et al. 2017; JELIŃSKI et al., 2018; WOJEICCHOWSKI et al., 2020). Dessa forma, o COSMO-RS pode ser usado para realizar triagens computacionais preliminares para selecionar os ESs mais promissores que, em uma segunda etapa, podem ser testados em laboratório como solventes da lignina. Uma característica importante é que as diferentes interações intermoleculares (forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e forças de van der Waals) entre os componentes da mistura podem ser quantificadas pelo COSMO-RS, contribuindo para a seleção racional dos ESs com características aprimoradas para aplicações específicas (NAVAS et al., 2010).

Neste trabalho, foram determinados o coeficiente de atividade a diluição infinita de cada espécie na solução resultante das interações entre uma molécula modelo de lignina e as moléculas dos ESs, bem como suas soluções aquosas. O coeficiente de atividade a diluição infinita foi utilizado como parâmetro de comparação, uma vez que o coeficiente de atividade a diluição infinita de uma espécie é frequentemente considerado como uma medida qualitativa do poder de dissolução desta espécie em um solvente (AISSAOUI AND ALNASHEF, 2017; BALAJI et al., 2012; JIA et al., 2010) e esse parâmetro já foi utilizado com eficiência em outros estudos (DIEDENHOFEN E KLAMT, 2010; JELIŃSKI et al., 2018).

Esse método, por ser preditivo, oferece importantes vantagens econômicas e ambientais, acelerando o procedimento de triagem. Uma vez que é possível estabelecer uma classificação aproximada do potencial de dissolução dos ESs e assim escolher os mais promissores para testes experimentais, reduzindo as quantidades de produtos químicos e energia usados durante o processo de seleção do solvente ideal.

CAPÍTULO 5 – MATERIAL E MÉTODOS

5. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas a estratégia de ação, as descrições dos reagentes bem como as metodologias usadas para o desenvolvimento deste trabalho.

5.1. ESTRATÉGIA DE AÇÃO

A Figura 8 resume as 3 principais etapas da estratégia de ação deste projeto, sendo estas etapas detalhadas na Figura 9.

Figura 8 – Diagrama de blocos da estratégia de ação: visão geral do trabalho.



(Acervo pessoal)

Inicialmente foi realizado um estudo sobre do potencial dos ESs de dissolver celulose, xilose e lignina. Foram preparados 6 diferentes ESs compostos por cloreto de colina e ureia, ou ácido oxálico, ou glicerol, ou etilenoglicol, ou 1,3-propanodiol ou ácido lático e realizado os ensaios de

dissolução utilizando a técnica de microscopia óptica com e sem luz polarizada (Etapa 1 – Capítulo 6).



Figura 9 - Diagrama de blocos da estratégia de ação: visão detalhada do trabalho.

A segunda etapa compreendeu um estudo mais detalhado sobre a solubilidade da lignina Kraft em diversos ESs (combinações de cloreto de colina e polióis ou ácido carboxílicos) e suas soluções aquosas. Nesta etapa foram avaliados o efeito do tipo do HBD, do tamanho da cadeia carbônica do HBD e da concentração do ES na solubilidade da lignina (Etapa 2 – Capítulo 7). Os dados de solubilidade obtidos experimentalmente foram comparados com os resultados obtidos com a modelagem termodinâmica utilizando o modelo COSMO-RS. Também nessa etapa foi realizado em estudo detalhado das modificações que podem ocorrer na estrutura da lignina após a solubilização nos ESs em temperatura elevada (120 °C). Os resultados dessa etapa permitiram separar os ESs em dois grupos, os derivatizantes e os não-derivatizantes.

Em seguida, após a separação dos solventes em derivatizantes e em nãoderivatizantes, foi selecionado do primeiro grupo, o ES mais adequado para ser utilizado com solvente despolimerizador da lignina (Kraft e Organossolve). Iniciou-se, então, a terceira etapa (Etapa 3 – Capítulo 8) que consistiu no estudo da despolimerização da lignina, bem como a identificação de possíveis compostos gerados após essa reação. Nesta etapa também foram estudados os mecanismos de despolimerização da lignina em meio oxidativo e em meio ácido.

5.2. MATERIAL

Os reagentes utilizados para a preparação dos ESs e os solventes utilizados neste trabalho, assim como as suas massas molares, purezas e fornecedor são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Substâncias usadas neste trabalho, juntamente com seu número CAS, massa molecular, pureza e fornecedor.

| | Número | MM/ g | Pureza/ | | |
|----------------------------|----------|-------------------|---------|----------------|--|
| Substancia | CAS | mol ⁻¹ | (m/m) % | Fornecedor | |
| Cloreto de Colina ([Ch]Cl) | 67-48-1 | 139,62 | 98,0 | Acros Organics | |
| Glicerol (GLY) | 56-81-5 | 92,09 | 99,0 | Acros Organics | |
| Etilenoglicol (EGLY) | 107-21-1 | 62,07 | 99,0 | Fluka | |
| Propano-1,3-diol (PROP) | 504-63-2 | 76,10 | 98,0 | Sigma | |
| Butano-1,4-diol (BUT) | 110-63-4 | 90,12 | 99,0 | Alfa Aesar | |
| Pentano-1,5-diol (PENT) | 111-29-5 | 104,15 | 97,0 | Alfa Aesar | |
| Hexano-1,6-diol (HEXA) | 629-11-8 | 118,16 | 97,0 | Aldrich | |
| Ureia (UREA) | 57-13-6 | 60,06 | 99,0 | Panreac | |
| L(+)- Ácido Lático (LacA) | 79-33-4 | 90,08 | 92,0 | Riedel de Haen | |
| Ácido Oxálico (OxaA) | 144-62-7 | 90,03 | 99,5 | Merck | |
| DL – Ácido Málico (MaliA) | 617-48-1 | 134,09 | 99,5 | Panreac | |
| DL-Ácido Malônico (MaloA) | 141-82-2 | 104,06 | >98,0 | Fluka | |
| Ácido Maléico (MaleA) | 110-16-7 | 116,07 | 99,0 | Panreac | |
| Dimetilsulfóxido (DMSO) | 67-68-5 | 78313 | 99,0 | Dinâmica | |
| Metilisobutilcetona (MIBK) | 108-10-4 | 100,16 | 99,0 | Sigma-Aldrich | |
| Peróxido de Hidrogênio 30% | 722-84-1 | 34,10 | 99,0 | Merck | |
| | | l\ | | | |

(Acervo Pessoal)

As frações da biomassa (ou seus monômeros) estão apresentados na Tabela 5, assim como número CAS, a pureza, estado físico e fornecedores. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer preparação ou purificação prévia.

| Composto | CAS | Pureza | Estado Físico | Fornecedor |
|--|-----------|----------|------------------------|-----------------------------|
| α-celulose | 9004-34-6 | >99% | Pó branco (fibras) | Sigma-Aldrich |
| Celulose Microcristalina | 9004-34-6 | >99% | Pó branco (cristal) | Sigma-Aldrich |
| D-(+)-xilose | 58-86-6 | ≥99% | Pó branco | Sigma-Aldrich |
| Lignina Álcali | 8068-05-1 | >96% | Pó marrom | Sigma-Aldrich |
| Lignina Kraft (Eucalyptus urograndis) | - | >95% | Pó marrom | Suzano Papel & Celulose |
| Lignina Organossolve (<i>Fagus</i>) | - | >95% | Pó marrom | Fraunhofer- Gesellschaft |
| | | Pessoal) | | |

Tabela 5 - Componentes modelo da biomassa utilizados neste trabalho.

(Acervo Pessoal)

5.3. PREPARAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS (ESs)

Os ESs foram preparados misturando-se cloreto de colina com os HBDs em diferentes proporções molares conforme descrito na Tabela 6. A mistura em diferentes proporções foi feita para verificar a influência da razão molar HBA/HBD na solubilização da lignina. Para preparação dos ESs foi utilizado a metodologia de aquecimento brando (60°C) (ABBOTT et al., 2003; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

A mistura dos dois componentes (HBD e HBA) foi colocada em um frasco de vidro selado com uma barra de agitação magnética e aquecida em banho de parafina a 60 ± 0,01°C com agitação constante (200 rpm) por cerca de 2 horas ou até a obtenção de um líquido límpido e incolor sem a presença de sólidos. Após a formação do líquido, a mistura foi mantida a essa temperatura por cerca de uma hora antes de retornar à temperatura ambiente. Após a preparação, os ESs foram acondicionados dentro de um dessecador para evitar a incorporação de água.

O teor final de água foi medido através de um Karl Fischer (Metrohm 831 Karl Fischer), e as soluções aquosas de ESs foram preparadas considerando o teor de umidade medido no Karl Fischer.



Tabela 6 - ES utilizados neste trabalho: estruturas químicas dos HBA, HBDs, abreviatura e razão molar.

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ES

Após a preparação dos ESs, eles foram caracterizados pelas técnicas de termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho (FT-IR).

5.4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de espectroscopia na região de infravermelho foram feitas utilizando um Espectrofotômetro Perkin Elmer (*Spectrum* BX), equipado com uma célula cristal de diamante ATR (Reflectância Atenuada Total) com feixe único horizontal. Espectros foram obtidos utilizando 32 *scans* e resolução de 4 cm⁻¹, e o número de onda entre 4000 cm⁻¹ e 600 cm⁻¹.

5.4.2. Termogravimetria (TGA)

As temperaturas de decomposição térmica dos ESs foram determinadas por um TGA/DSC Mettler Toledo (Schwerzenbach, Suíça). O equipamento foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 30 - 500°C. Aproximadamente 5 mg das amostras foram cuidadosamente colocadas em um cadinho de alumínio e as amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio usando uma vazão de 50 ml. min⁻¹.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT

5.5.1. Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR da lignina Kraft e da lignina obtida após o tratamento com os ESs foram conduzidas em um Espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum BX), equipado com uma célula cristal de diamante ATR (Reflectância Atenuada Total) com feixe único horizontal. Os espectros foram obtidos entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ utilizando 32 scans com resolução de 4 cm⁻¹.

5.5.2. RMN HSQC (Correlação quântica única heteronuclear)

Aproximadamente 60 mg de lignina Kraft nativa⁵ ou recuperada foram cuidadosamente misturados em 500 µL de DMSO-d6. Após dissolução completa, a solução resultante foi transferida para um tubo de RMN. As análises de ressonância magnética nuclear HSQC foram feitas em um espectrômetro

⁵ Material precipitado do licor negro gerado no processo Kraft. A precipitação foi induzida pela adição de dióxido de carbono.

Bruker (AVANCE) com frequência de 500 MHz. O espectrômetro é equipado com gradiente inverso 5 mm TXI ¹H/¹³C/¹5N crioprobe.

As correlações entre os espectros ¹H-¹³C foram medidas com o programa Bruker pulso padrão: "hsqcetgpshi" seguido de correlação 2D H-1/X através de dupla transferência pulso (trim pulses), e seleção do gradiente Echo/Antiecho-TPPI para melhoria da sensitividade da fase, com dissociação durante a aquisição dos dados. Os picos químicos foram referenciados com relação ao pico central do DMSO (δC 39.5 ppm, δH 2.49 ppm). Todos os experimentos foram mantidos a 25°C com os seguintes parâmetros: largura espectral de 11 ppm em F2 (¹H) e 165 ppm em F1 (¹³C) com 1024 pontos experimentais, 194 scan de resolução e delay de reciclo de 1,5 segundos. Para as análises semiquantitativas, a correção da linha base e de fase foram feitas em todo o espectro HSQC.

5.5.3. Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da lignina nativa e recuperada foram determinados através da técnica de análise elementar. Os ensaios foram realizados no equipamento Elementary Determiner Truspec série 630 (Michigan, EUA). O teor de cinzas foi determinado de acordo com o procedimento NREL/TP-510-42622 (A. SLUITER et al., 2005). Esse método abrange a determinação de cinzas, expressa como a porcentagem de resíduo restante após a oxidação a seco entre 550 e 600°C. O conteúdo de oxigênio foi determinado pela diferença dos elementos determinados pela análise elementar e pela análise de cinzas.

5.5.4. Termogravimetria (TGA)

Os dados de decomposição foram obtidos em um analisador termogravimétrico diferencial (TGA-50 Shimadzu). A temperatura *onset*⁶ e a temperatura de decomposição térmica das amostras foram determinados. O equipamento foi aquecido a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 30 a 700°C. Aproximadamente 5 mg das amostras foram

⁶ A temperatura onset corresponde ao início extrapolado do evento térmico. Na prática é utilizada nas análises das curvas, uma vez que é mais facilmente determinada do que a temperatura inicial.

colocadas em um cadinho de alumínio e as amostras foram analisadas sob um fluxo de nitrogênio gasoso a uma taxa de 50 mL.min⁻¹.

5.5.5. GC-MS (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa)

A cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC-MS), conhecida também como detector seletivo de massas foi utilizada para análise de concentrações muito baixas além de fornecer as massas molares e os padrões de fragmentação dos compostos a serem identificados.

As amostras obtidas após a despolimerização da lignina foram analisadas em um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa acoplado Shimadzu QP2010 Ultra equipado com um amostrador automático AOC-20i e filtro de massa quadrupolo de alta performance. Foi usado para a separação dos produtos uma coluna DB-5 ms (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno (ID do inglês *internal Diameter*) e 0,25 µm de espessura de filme) com hélio como gás de arraste com fluxo de 40 cm³.s⁻¹. As condições cromatográficas utilizadas foram as seguintes: isotérmica a 80 °C por 5 min, seguida de uma rampa de 80 a 250 °C (8 °C min⁻¹), e depois uma rampa de 250 a 300 °C (4 °C min⁻¹). Em seguida manteve-se isotérmico a 300 °C por 5 min; temperatura do injetor de 320 °C; e razão de separação (*split ratio*) igual a 1:10.

O espectrômetro de massa foi operado no modo de impacto de elétrons com uma energia de impacto de 70 eV e os dados foram coletados a uma taxa de 1 scan por segundo em um intervalo de 50-1000 (m.z⁻¹). A fonte de íons foi mantida a 200 °C e a temperatura de interface a 300 °C (DA COSTA LOPES et al., 2020).

5.5.6. Cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) das amostras de lignina acetiladas foi feita em um sistema cromatográfico de exclusão por tamanho equipado com um detector de UV ajustado a 280 nm. As análises foram realizadas à temperatura ambiente utilizando tetraidrofurano (THF) como eluente a uma taxa de fluxo de 1 cm³.min⁻¹. Foram injetadas cerca de 100 µL de cada amostra dissolvida em THF (em uma concentração aproximada de 1,5 mg.cm⁻³)

em uma coluna GPC do tipo *PLgel 3 µm MIXED E 7,5 × 300 mm*. As especificações da coluna permitem a separação de massas moleculares de até $3,0.10^4$ g.mol⁻¹. O sistema cromatográfico foi calibrado com padrões de poliestireno e os dados cromatográficos foram processados com o software *WinSPC PSS (Polymer Standards Service)*.

5.6. EXPERIMENTOS DE DISSOLUÇÃO E SOLUBILIDADE

5.6.1. Experimentos de dissolução de α-celulose, celulose microcristalina, xilose e lignina álcali utilizando microscopia óptica

A dissolução de α-celulose, celulose microcristalina (MCC do inglês *microcristaline cellulose*), lignina álcali e xilose em ES foi estudada através da implementação de um método baseado em microscopia óptica (ANDANSON et al., 2014). O procedimento experimental consiste em preparar uma suspensão de ES/soluto, aproximadamente 500 mg. Posteriormente esta solução é vigorosamente agitada e, cerca de 50 mg (uma gota), são transferidos para uma lâmina de vidro concavo que é então colocada na placa de aquecimento (Linkam LTS420, Reino Unido) do microscópio óptico (Leica DM2700M, Alemanha) pré-aquecido a 30 °C conforme o desenho esquemático apresentado na

Figura 10. A amostra foi aquecida de 30 a 100 °C a uma taxa 1,0 °C.min⁻ ¹ e uma imagem com aumento de 50 vezes foi capturada a cada minuto.

A diluição das amostras de celulose e xilose foram monitoradas no próprio microscópio (POM) usando dois filtros polarizadores, que são especificamente sensíveis a esses solutos. O fundo escuro das imagens do microscópio é o ES líquido, enquanto a celulose e a xilose se comportam como materiais birrefringentes. Quando colocados entre duas lentes polarizadas, ambos os solutos são iluminados e ficam coloridos. Quando e se os solutos se dissolverem no ES, as áreas brilhantes diminuirão com o passar do tempo ao longo do experimento.

Nos experimentos de dissolução da lignina, foi utilizada microscopia óptica sem lentes polarizadas, uma vez que a lignina não é sensível à luz polarizada. Nesta configuração, a lignina é observada como manchas escuras nas imagens do microscópio, enquanto as áreas de luz correspondem à fase líquida do ES. Durante o experimento, o fundo se torna avermelhado como

consequência da dissolução da lignina no ES.

A composição geral da massa usada nesta etapa do trabalho é dada pela equação 5.1:

$$\% \ em \ massa = 100 \ \frac{m_{soluto}}{m_{soluto} + m_{ES}}$$
(5.1)

Figura 10 – Esquema do experimento de dissolução de α-celulose, celulose microcristalina, xilose e lignina álcali utilizando microscopia óptica com ou sem luz polarizada.



(Acervo Pessoal)

5.6.2. Ensaios de solubilidade e dissolução de lignina Kraft utilizando placa de aquecimento

Excesso de lignina Kraft (cerca de 1,2 g) foi adicionada à 2,0 \pm 0,01 g de solução aquosa de ES. Os frascos foram selados e colocados em um suporte de alumínio sobre um agitador magnético com aquecimento que permitia a agitação e controle da temperatura através de um sensor de temperatura Pt1000 (*H03D Series from LBX Instruments*).

Os ensaios de solubilidade foram realizados a temperatura constante de 40 °C e agitação de 150-200 rpm. Após atingir a saturação (entre 24 e 72 h), as amostras foram filtradas utilizando filtros seringa PTFE (0,45 µm de tamanho de poro), permitindo a separação da lignina insolúvel da fase líquida (ES + lignina dissolvida) conforme ilustrado no esquema da Figura 11.

No passo seguinte, a fase líquida, foi diluída com dimetilsulfóxido (99,98%, Fischer Scientific, EUA) e a concentração de lignina dissolvida foi quantificada por espectroscopia UV (Synergy HTX Multi-Mode Reader da BioTek Instruments) no comprimento de onda de 280 nm. A determinação quantitativa foi feita com auxílio de curvas de calibração com misturas de diferentes ESs e quantidade de lignina conhecida dissolvidas em dimetilsulfóxido. Todos os experimentos foram feitos, pelo menos, em duplicata, e os resultados foram expressos como médias dos experimentos (com desvio menor que 5%).



Figura 11 - Esquema do experimento de solubilidade da lignina Kraft.



5.6.3. Ensaios do Tratamento térmico da lignina Kraft

Uma amostra de lignina Kraft (600 mg) foi adicionada à 3,00 ± 0,01 g de ES (5% em peso de conteúdo de água) em um reator de tubo de vidro com uma barra de agitação. Os tubos foram selados e colocados no *Radleys Carousel Tech* (Radleys, Reino Unido) por 6 h a 120 °C e mantidos sob agitação. Após o tratamento, 15 mL de água destilada fria (10 °C) foram adicionados à solução resultante e misturados em um agitador vortex (VWR international Reax Top) para promover a precipitação da lignina. A solução foi então introduzida em um banho de gelo para aumentar a eficiência da precipitação. A lignina precipitada

foi filtrada por vácuo e lavada com água destilada (200 mL) para assegurar a remoção de ES. O sólido obtido foi seco em estufa a 40 °C até se atingir peso constante e a quantidade de lignina precipitada foi determinada gravimetricamente. Um experimento em branco usando água foi feito nas mesmas condições.

5.6.4. Ensaios de despolimerização da lignina Kraft e Organossolve

A lignina Kraft e a lignina Organossolve⁷ foram despolimerizadas em reatores de vidro hermeticamente fechados, com agitação magnética e com controle de temperatura.

A despolimerização foi realizada utilizando o ES formado por cloreto de colina e ácido oxálico, identificado como o ES mais reativo no estudo 2 (capítulo 7), além de misturas deste ES com peróxido de hidrogênio e com ácido sulfúrico, a fim de avaliar o efeito da presença destes compostos na reação de despolimerização. O ES composto por cloreto de colina e ácido oxálico foi escolhido porque na etapa de tratamento térmico da lignina, esse ES foi o que apresentou maior capacidade de modificação estrutural da lignina.

Nestes ensaios, foram misturados cerca de 300 mg de lignina com 6 gramas de ES, de modo a garantir a solubilização completa da lignina. Os ensaios foram conduzidos em 3 tempos diferente (1, 3 e 6 h) na temperatura de 80 °C. Após o término da reação, foram adicionados 20 ml de água destilada gelada (10 °C) para separação da lignina conforme descrito na secção 5.6.3. A lignina recuperada foi gravimétricamente quantificada e foi feita uma extração líquido-líquido da fase aquosa resultante utilizando um solvente orgânico (Metilisobutilcetona - MIBK) conforme reportado na literatura (Jia et al., 2010). O processo de extração líquido-líquido teve como objetivo transferir da fase aquosa para a fase orgânica a maior parte dos possíveis compostos formados após a reação de despolimerização, com o objetivo de concentrar estas amostras como ilustrado na Figura 12.

As amostras da fase orgânica foram secas em um concentrador de amostras a vácuo (miVac Duo Plus Package, Genecav, Londres) e depois redissolvidas em tetraidrofurano (THF) para serem analisadas no CG-MS e GPC.

⁷ Organossolve é um processo que utiliza uma mistura de solvente orgânico e água, em elevadas temperaturas, para a remoção da hemicelulose e da lignina da biomassa lignocelulósica.



Figura 12 - Esquema do experimento de despolimerização da lignina.

5.6.5. Metodologia computacional COSMO-RS.

Neste estudo, o coeficiente de atividade da lignina a diluição infinita nos ESs foi calculado usando o modelo COSMO-RS. A metodologia computacional COSMO-RS consiste em criar uma superfície discreta em torno de cada molécula, imersa em um condutor virtual ideal. Cada um dos segmentos de superfície criados pode ser caracterizado por sua área e sua densidade de carga. Três contribuições desempenham um papel importante no cálculo da energia total de interação entre espécies, são eles o de ligação de hidrogênio, desajuste eletrostático e interações de van der Waals.

Esta etapa incluiu uma otimização completa da geometria dos ESs (HBA e HBD separadamente) e da molécula modelo de lignina usando o BP funcional com o conjunto de bases def-TZVPD, seguido de cálculos de ponto único usando o conjunto de bases def-TZPVD, conforme disponível no TmoleX versão 4.4.1. Esses cálculos produziram perfis sigma que foram usados para modelar as moléculas no estado líquido. As propriedades termodinâmicas finais foram calculadas usando o conjunto de parametrização BP_TZVP_18 disponível no software COSMOthermX 18 (COSMOlogic, 2018).

Com esta abordagem, foi possível verificar o potencial de solubilização da lignina em diversos ESs. Como sabemos, para qualquer composto, sua solubilidade em um solvente é inversamente proporcional ao seu coeficiente de atividade no sistema. Como tal, o COSMO-RS foi usado para prever o coeficiente de atividade de uma molécula modelo de lignina (Veratrilglicerol-ß-guaiacil éter) em 1584 ESs a 40 ° C e diluição infinita.

PARTE 2

RESULTADOS E DISCUSÃO

Objetivos do Capítulo 6

No Capítulo 6 dá-se início a apresentação dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Neste capítulo foram exploradas as habilidades de seis ESs de dissolver celulose, xilose (um monômero das hemiceluloses) e lignina.

Para isso, foi utilizada a técnica de microscopia óptica com e sem luz polarizada em conjunto com o aquecimento controlado da amostra. Com este estudo foi possível confirmar o potencial dos ESs em dissolver seletivamente a lignina e preservar a celulose, além de verificar a influência do HBD na capacidade dos ESs de dissolver as frações da biomassa lignocelulósica.

CAPÍTULO 6 – Fast and efficient method to evaluate the potential of eutectic solvents to dissolve lignocellulosic components

6. FAST AND EFFICIENT METHOD TO EVALUATE THE POTENTIAL OF EUTECTIC SOLVENTS TO DISSOLVE LIGNOCELLULOSIC COMPONENTS

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Rafael M. Dias1, André M. da Costa Lopes², João A. P. Coutinho², Mariana C. da Costa^{1*}.

¹School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), 13083-852, Campinas, São Paulo, Brazil. ²CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

*Corresponding author. E-mail address: mcdcosta@unicamp.br







Article Fast and Efficient Method to Evaluate the Potential of Eutectic Solvents to Dissolve Lignocellulosic Components

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Rafael M. Dias¹, André M. da Costa Lopes², João A. P. Coutinho² and Mariana C. da Costa^{1,*}¹⁰

- ¹ School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo 13083-852, Brazil; filipesosa@ua.pt (F.H.B.S.); rafael.macedo.dias@hotmail.com (R.M.D.)
- ² CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal; and remcl@ua.pt (A.M.d.C.L.); jcoutinho@ua.pt (J.A.P.C.)
- * Correspondence: mcdcosta@unicamp.br; Tel.: +55-19-3521-3962

Received: 3 April 2020; Accepted: 16 April 2020; Published: 20 April 2020



Abstract: The application of eutectic solvents (ESs) in lignocellulosic biomass fractionation has been demonstrated as a promising approach to accomplish efficient and environmentally friendly biomass valorization. In general, ESs are a combination of two components, a hydrogen-bonding donor and a hydrogen-bonding acceptor, in which the melting point of the mixture is lower than that of the individual components. However, there are plenty of possible combinations to form ESs with the potential to apply in biomass processing. Therefore, the development of fast and effective screening methods to find combinations capable to dissolve the main biomass components—namely cellulose, hemicelluloses, and lignin—is highly required. An accurate and simple technique based on optical microscopy with or without polarized lenses was used in this study to quickly screen and monitor the dissolution of cellulose, xylose (a monomer of hemicelluloses), and lignin in several ESs. The dissolution of these solutes were investigated in different choline-chloride-based ESs (ChCI:UREA, ChCI:PROP, ChCI:EtGLY, ChCI:OXA, ChCI:GLY, ChCI:LAC). Small amounts of solute and solvent with temperature control were applied and the dissolution process was monitored in real time. The results obtained in this study showed that cellulose was insoluble in these ESs, while lignin and xylose were progressively dissolved.

Keywords: optical microscopy; eutectic solvents; dissolution; cellulose; xylose; lignin; biomass

1. Introduction

Renewable resources such as lignocellulosic biomass have called the attention of the academic and industry communities because of their availability, low cost, and biodegradability. The use of lignocellulosic feedstock materials could lead to the development of more sustainable chemical processes as an alternative to the current exploitation of fossil-based resources [1]. In order to achieve this goal, the biorefinery concept which contemplates the fractionation and processing of lignocellulosic biomass components and their subsequent transformation into biofuels, biobased materials, and added-value chemicals should be promoted [2–4].

Lignocellulosic biomass is mostly composed of cellulose (35 wt%–50 wt%), hemicelluloses (20 wt%–35 wt%), and lignin (5 wt%–30 wt%) [5], which are strongly bounded into an intricate solid matrix difficult to process and fractionate. Therefore, this recalcitrance should be overcome through the engagement of thermochemical [6], biological [7,8], or chemical processing platforms [9,10], allowing further fractionation and conversion into desired products. However, conventional processes require high temperature, non-ecofriendly solvents, and toxic and harmful reagents which directly impact economic viability and contravene environmental guidelines [11]. In addition, the reaction conditions

applied in some processes can lead to degradation and/or reconditioning of hemicelluloses and lignin fractions, decreasing the sustainability of biomass exploitation [12].

Therefore, the development of environmentally safe processes for the dissolution and/or selective extraction of cellulose, hemicelluloses, and lignin from lignocellulosic materials is highly pursued. A promising alternative to achieve selective dissolution of these biopolymers is the application of eutectic solvents (ESs). This novel class of solvents is mixtures composed of at least one hydrogen-bonding acceptor (HBA) and one hydrogen-bonding donor (HBD) species, which establish stronger hydrogen bonds than those present in corresponding precursors, leading to significant depression of the melting temperature when compared to that of the individual compounds [13–16]. This example allows a mixture of two solids to be liquid at room temperature and act as a solvent for different solutes.

ESs have been studied in the development of new chemical processes because of their low volatility and good recyclability [14]. Furthermore, they can be prepared easily by a mild heating procedure, which can reduce costs and avoid the formation of undesirable secondary components [17]. In addition, ESs are easy to handle, since most of them do not form toxic substances when in contact with air and/or water [18]. Their physical, chemical, and thermal properties can be tuned by changing their precursors and their relative proportions, thus they are considered design solvents [19].

In recent years, the use of ESs has been reported in several research areas, such as electrodeposition [20], nanotechnology [21], biodiesel purification [22], and drugs dissolution [23]. More recently, they have been used in lignocellulosic biomass processing, including delignification, fractionation, and detoxification processes [24–26]. Although several studies have reported success using ESs in the fractionation of several biomass matrices, such as corn residues [27], corn straw [28], rice straw [29], woodchip [30], corn cob [31], and algae [32], there is still limited knowledge about their ability to dissolve each macromolecular component. There are some studies that focused on evaluating the dissolution ability of ESs for individual biomass components [24,29,33–36] and understanding the key factors governing the dissolution process [33,37–39]. For instance, Morais et al. [38] demonstrated that xylans can be solubilized in aqueous solutions of ESs. As proof of concept, further extraction of hemicelluloses from wood (*Eucalyptus globulus*) with a higher yield than that obtained with aqueous or alkaline solutions was accomplished successfully. In addition, the solubility of lignin model compounds and technical lignins (Organosolv and Kraft) in ESs and their aqueous solutions were studied by Soares et al. [33]. The authors showed that these solvents can act either as hydrotropes or as co-solvents [36] increasing lignin solubility.

The application of ESs in the fractionation of lignocellulosic biomass is still in its infancy and the screening of these solvents for the dissolution of each macromolecular component is highly required. Nevertheless, there are uncountable combinations of HBAs and HBDs that can mediate the formation of novel ESs that better dissolve one or another fraction of the biomass.

The use of COSMO-RS as a tool to verify the potential for dissolution of biomass fractions using ionic liquids (ILs) [40,41] and ESs [42] is described in the literature. However, this procedure requires a precise definition of the solvent and solute and needs validation at the laboratory bench. Therefore, the development of quick screening techniques to choose new ESs for selective biomass dissolution is a valuable contribution.

The macroscopic inspection of cellulose, hemicelluloses, and/or lignin dissolution in different solvents has been reported broadly in the literature. For instance, this kind of approach was used by Swatloski et al. [43] in the determination of cellulose solubility in several aprotic ionic liquids (AILs) as well as by Pu et al. [44] in the screening of lignin dissolution in different ILs. However, this is a time-consuming procedure to screen the dissolution of solutes in a wide range of solvents. In this context, the use of optical microscopy to evaluate the dissolution process offers a quick response and more sensitivity, especially to cellulose and hemicelluloses, due to their birefringent nature [45]. Zavrel et al. [46] successfully used an optical microscope without temperature control to monitor the dissolution of cellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate over time. In other work, Fitzpatrick et al. [45] used an optical microscope with temperature control to screen the dissolution of cellulose

and lignin in two imidazolium-based ILs. The researchers demonstrated that optical microscopy in the presence or absence of cross-polarized lenses can be used for a fast screening and monitoring of cellulose and/or lignin dissolution in a wide range of ILs and non-IL solvents, using small amounts of solvent and solute. Similarly, Andanson et al. [47] studied the cellulose dissolution in ILs and mixtures of ILs + dimethylsulfoxide from 30 to 100 °C using a synthetic phase equilibrium method based on polarized optical microscopy (POM). The authors measured the brightness of the microscope images, which was used to qualitatively assess the biopolymer dissolution process. More recently, Dias and coworkers [48,49] evaluated the potential of protic ionic liquids (PILs) to dissolve major lignocellulosic components using POM.

In this study, the dissolution of cellulose, alkaline lignin, and xylose (one of the main units in hemicelluloses) in different ESs based on choline chloride (ChCl:UREA (1:2), ChCl:PROP (1:2), ChCl:EtGLY (1:2), ChCl:OXA (1:1), ChCl:GLY (1:2), ChCl:LAC (1:2)) was investigated through POM (cellulose and xylose) or simple optical microscopy (lignin), both with temperature control. This methodology was used as a fast screening approach to rapidly evaluate the dissolution of those solutes and their kinetics rather than performing a macroscopic observation.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals

Microcrystalline cellulose (MCC) Avicel[®] PH-101 (~50 µm particle size, ≥99%), α -cellulose (powder, ≥99%), lignin-alkali (>96%) and D-(+)-xylose (≥99%) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA); ethylene glycol (≥99%) from Merck (Darmstadt, Germany), urea (≥99%) and glycerol (≥99%) from Anidrol (Diadema, Brazil), 1,3-propanediol (≥9%) from Acros (Geel, Belgium), oxalic acid (≥99%) from Scharlau (Barcelona, Spain). All these reactants were used as received. Lactic acid (≥85%) from Aldrich (Darmstadt, Germany) and choline chloride (≥98%) from Sigma-Aldrich were previously dried using rotary evaporator (60 °C and 70.0 Pa absolute pressure) for 24 h and maintained in a glass desiccator with silica gel until its use. Table 1 presents the chemical structures of HBD and quaternary ammonium salt (HBA) used to prepare the ESs.

2.2. Eutectic Solvents Preparation

According to Table 1, ESs were prepared in molar ratios of choline chloride to HBDs using a mild heating procedure, i.e., the precursors were stirred at 60 °C for 2 h or until a homogeneous transparent liquid was formed [14]. The ESs' water content was measured by Karl Fischer (Karl Fischer Titrino Plus 848, Metrohm, Herisau, Switzerland) and ranged from 2 wt% to 5 wt% as reported in Table S1 (Supplementary Material—SM).

2.3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

ES thermal decomposition temperatures were determined by a TGA/DSC Mettler Toledo (Schwerzenbach, Switzerland). The equipment was heated at a rate of 10 °C·min⁻¹ in a temperature range of 30–500 °C. Approximately 5 mg of the samples were carefully placed in an aluminum pan and the samples were analyzed under nitrogen atmosphere using a flow rate of 50 mL min⁻¹.

2.4. Dissolution of Solutes by Polarized Optical Microscopy or Simple Optical Microscopy

The dissolution of MCC, α -cellulose, alkaline lignin, and xylose in ES was studied by implementing a method based on optical microscopy [47]. The experimental procedure to observe the dissolution process was similar to that reported by Andanson et al. [47]. First, an ES/solute suspension (500 mg) was prepared by shaking vigorously. Afterward, approximately 50 mg suspension was dropped in a glass coverslip that was laid down on the heating plate (Linkam LTS420, Surrey, UK) of the optical microscope (Leica DM2700M, Wetzlar, Germany) preheated to 30.0 °C. The sample was heated from 30.0 to 100.0 °C at 1.0 °C·min⁻¹ and an image (2048 × 1536 pixels) was captured at each minute.

4 of 15

| Table 1. The hydrogen-bonding acceptor (HBA) and hydrogen-bonding donor (HBD) precurs in this work to prepare eutectic solvents (ESs). | rsors used |
|---|------------|

| Salt (HBA) | Donors (HBD) | HBA:HBD (mol) | Abbreviation |
|------------------------|--|---------------|--------------|
| | HO ethyleneglycol | 1:2 | ChCl:EtGLY |
| | HOOH | 1:2 | ChCl:GLY |
| | HO 1,3-propanediol | 1:2 | ChCl:PROP |
| HO | H ₂ N NH ₂ | 1:2 | ChCl:UREA |
| CF choline chloride | urea O OH lactic acid | 1:2 | ChCl:LAC |
| | HO O O O O O HO O HO O HO O HO O HO O | 1:1 | ChCl:OXA |

The dissolution changes in cellulose and xylose were monitored by polarized optical microscopy (POM) using two polarizing filters, which are specifically sensitive to these solutes. A dark background appeared in the microscope images representing the ES as liquid phase, while cellulose and xylose behaved as birefringent materials. When placed between two polarized lenses, both solutes were illuminated. If the solutes dissolved in ES, the bright areas decrease over the experiment.

In lignin dissolution tests, optical microscopy without polarized lenses was used, since lignin macromolecules are not sensitive to polarized light. In this configuration, the lignin was observed as dark spots in the microscope images, while the light areas corresponded to the ES liquid phase. During the experiment, the background became red as consequence of lignin dissolution in ES.

The overall mass composition used in this work is given by the following equation:

$$wt\% = 100 * m_{solute} / (m_{solute} + m_{ES})$$
⁽¹⁾

66

2.5. Dissolution Kinetics of Xylose

The kinetics of xylose dissolution was also evaluated through Image Pro-Premier[®] software (v.9.2, Media Cybernetics, Berkshire, UK), which allowed quantifying the area occupied by the crystals as function of temperature increase and time course as follows:

$$Crystal area(\%) = (area_t / area_{t0})*100$$
(2)

where area_t represents the total area of the crystals at selected time and $area_{t0}$ represents the total area of the crystals at initial time.

Image-Pro Premier[®] software was also used for image processing to highlight points of interest and allow optimization of the area filled by crystals. In some cases, fluctuations in the values of total area of the crystals were observed and it can be attributed to gaseous bubbles (larger, rounded, and darker particles) created during dissolution or to the overlapping of xylose crystals reducing the image brightness and consequently the calculated crystal area.

3. Results

In order to avoid any misunderstanding concerning the nomenclature used in this work, it is important to emphasize that the term "solubility" refers to the ability of a solvent to dissolve a solute under specific environmental conditions. Solubility is a thermodynamic process in which the system evolves to reach a point of lowest Gibbs energy as the most stable thermodynamically [46]. Therefore, it is understood as an equilibrium state, where the solute is dissolved by a solvent and is independent of the speed at which the phenomenon takes place. On the other hand, the term "dissolution" concerns a kinetic process that is not necessarily synonymous with solubility, since dissolution might be fast, but low amount of solute could be dissolved. Bearing all this in mind, this last term was tackled in this study.

Before performing the dissolution experiments, the thermal stability of all ESs studied in this work was determined. The results obtained with TGA (Figure S1) showed an ES mass loss between 100 and 150 °C. Therefore, the dissolution experiments were performed at temperatures lower than 100 °C to assure no ES mass loss and consequently no solvent decomposition over time for a proper screening.

3.1. *a-cellulose and Microcrystalline Cellulose Dissolution*

Dissolution of two cellulose standards, α -cellulose and microcrystalline cellulose (MCC), was monitored in six different ESs (ChCl:UREA, ChCl:PROP, ChCl:EtGLY, ChCl:OXA, ChCl:GLY, ChCl:LAC) through the POM technique. Characteristic images of the dissolution process with ChCl:GLY and ChCl:UREA were captured at the initial temperature (30.0 °C) and at the final temperature (100.0 °C), as shown in Figure 1 as examples. The colored areas correspond to insoluble cellulose (solid), while the dark space corresponds to the ES as a liquid phase. Images captured for other tested ESs are presented in the SM (Figure S2).

The obtained results showed no significant change between 30.0 °C and 100 °C, i.e., the area occupied by cellulose crystals/fibers remained practically unchanged during the dissolution process, demonstrating that none of the studied ESs is able to dissolve α -cellulose or MCC (1% by weight) under the analyzed conditions. In order to corroborate these results, a solution of 0.25 wt% α -cellulose and a solution of 0.25 wt% MCC were kept under stirring for 48 h at 60 °C in a ChCl:GLY solution (out of the microscope) to reach the equilibrium. After this time, samples were collected and observed by POM. MCC and α -cellulose were clearly observed in the ChCl:GLY solution after 48 h at 60 °C (Figure S3), confirming the inability of ChCl:GLY to solubilize cellulose.

The low solubility of cellulose in most of the existing solvents relies on the strong intra- and intermolecular interactions between cellulose chains that offer a high degree of crystallinity and ordered conformation [50–52]. The dissolution of cellulose involves the disruption of that network of interactions and replacement with new intermolecular bonds established by the solvent. In this sense,

if the intermolecular forces of cellulose–cellulose interactions are bigger than that existing between cellulose and solvent, no dissolution will be carried out [52–54].



Figure 1. Polarized optical microscope images of 1 wt% cellulose in ES at 1.0 °C·min⁻¹ (magnification of 50×). MCC—microcrystalline cellulose.

In the literature, an extensive number of ionic liquids (ILs) have been reported to dissolve cellulose, explained by their ability to disrupt the strong hydrogen bond network of cellulose mediated by both cationic and anionic species of the solvent. In fact, the high hydrogen-bond basicity of the anion (e.g., chloride and acetate) was referred to play a major role in the dissolution process [9,50,52,54–57]. In the case of ESs, the obtained results allowed us to conclude that selected ESs were not able to break up the intra- and intermolecular network of cellulose and alter its crystalline arrangements. This is also reported in other studies, which demonstrated that MCC and α -cellulose are poorly soluble in ESs [19,24,58,59]. Recently, Abbott and his co-worker Häkkinen explained possible differences between ESs' and ILs' abilities of cellulose dissolution [60]. The superior solubility of cellulose in some ILs was correlated with their highly ordered structure. This allows for enhanced solubility of the macromolecule in ILs as a consequence of a greater degree of disorder in the system, i.e., an entropy gain. On the other hand, the lower order conformation of ESs hinders the entropy gain of the solvent, resulting in lower cellulose solubility [61].

3.2. Alkaline Lignin Dissolution

Contrary to cellulose dissolution trials, the lignin dissolution in ES was evaluated by simple optical microscopy, since no birefringence property is exhibited by lignin macromolecules. Figure 2 shows the images captured during the alkaline lignin dissolution process in ChCl:EtGLY and ChCl:LAC at a heating rate of 1 $^{\circ}$ C·min⁻¹. The images presented in the first column (initial time–t0) show the undissolved lignin as dark solid agglomerates and the yellowish areas exhibit the ES as a liquid phase with traces of dissolved lignin. During the experiment, as the temperature increased the ES phase became reddish due to the alkaline lignin dissolution. Consequently, the number of dark spots substantially decreased (intermediate time between t1 and t2). The stronger tones of red were observed only for solutions with high lignin mass fractions, for example at 25 wt%. Furthermore, some images

presented abnormal remaining dark spots (marked with red circles in Figure 2) and were identified as gaseous bubbles initially retained and released during the heating method [45,47]. The identification of gaseous bubbles instead of lignin can be performed because of their round shape with a bright circle in the middle, which is noticeably different from the lignin dark agglomerates observed at lower temperatures. These bubbles were also observed by Fitzpatrick et al. [45] as well as reported in a previous study using protic ILs to dissolve lignin [48].



Figure 2. Optical microscope images of 5 wt% and 25 wt% of alkaline lignin in ES at 1 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ (magnification of 50×).

According to the images presented in Figure 2, ChCl:EtGLY demonstrated a high ability for alkaline lignin dissolution, while ChCl:LAC was less efficient. In addition to gaseous bubbles, this last ES presented a large number of agglomerates (highlighted with the blue arrows in Figure 2) indicating incomplete lignin dissolution. The images of alkaline lignin dissolutions with other ESs can be seen in the SM (Figures S4 and S5).

Table 2 summarizes the temperature and time at which complete alkaline lignin dissolution was achieved in each ES at different lignin mass fractions. The ESs' dissolution abilities can be organized in

the following order: ChCl:EtGLY \gg ChCl:OXA \cong ChCl:LAC > ChCl:UREA > ChCl:GLY > ChCl:PROP. A comparative graph between each ES and the temperature and time to achieve complete alkaline lignin dissolution are presented in the SM (Figure S8).

| ES | 5 wt% | | 10 wt% | | 15 wt% | | 20 wt% | | 25 wt% | |
|------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | T (°C) | t (min) |
| ChCl:GLY | 58.6 | 28.6 | 66.5 | 36.5 | 84.4 | 54.4 | * | * | * | * |
| ChCl:EtGLY | 50.8 | 20.8 | 56.6 | 26.5 | 63.5 | 33.5 | 68.7 | 38.7 | 77.1 | 47.1 |
| ChCl:PROP | 91.4 | 61.4 | * | * | * | * | * | * | * | * |
| ChCl:UREA | 80.4 | 50.5 | 84.4 | 54.4 | 91.3 | 61.3 | 100 | 70 | * | * |
| ChCl:LAC | 50.8 | 20.8 | 57.6 | 27.6 | 71.5 | 41.5 | 86.5 | 56.5 | * | * |
| ChCl:OXA | 49.6 | 19.6 | 59.5 | 29.5 | 72.6 | 42.6 | 82.4 | 52.4 | * | * |

Table 2. Temperature (and time) required to dissolve alkaline lignin completely in ES at different lignin mass fractions. The samples were heated from 30 to 100 °C at 1 °C·min⁻¹.

* not fully dissolved.

In general, the dissolution of lignin in a solvent involves disrupting π - π stacking interactions between lignin aromatic groups and establishing strong intermolecular hydrogen bonds with hydrogen bond acceptor and donor groups (e.g., hydroxyl groups) in lignin structure [62,63]. In this context and by taking a close look at the obtained data, it can be observed that the chemical structure of HBDs plays an important role in alkaline lignin dissolution. Among examined ESs, ChCl:EtGLY exhibited the best performance for alkaline lignin dissolution, especially at high lignin mass fractions. This could be associated with the synergy between the small size and the two hydroxyl groups of EtGLY allowing for higher diffusion and stronger ability to form hydrogen bonds with lignin than in the cases of LAC, UREA, GLY, and PROP. Melro et al. [64] and Soares et al. [33] also demonstrated that EtGLY as an HBD has better lignin dissolution performance compared to simple alcohols, due to the presence of two HBD sites. Although GLY presents one more hydroxyl group than EtGLY, the high viscosity of the former might hinder the mass transfer during lignin dissolution decreasing the performance of ChCl:GLY.

3.3. Xylose Dissolution

The xylose dissolution in ESs was studied by the POM technique and the obtained results with ChCI:UREA and ChCI:OXA are presented in Figure 3 as examples. More images of other ESs are presented in the SM (Figures S6 and S7). In Figure 3, the clear area corresponds to undissolved xylose crystals, which disappear over time, while the dark area represents the ES (liquid phase). The complete dissolution is observed when no clear area is detected, or in other words, when the image is completely dark. Two mass fractions of xylose (5 wt% and 25 wt%) were applied in the dissolution trials and it can be observed that the higher the concentration of xylose, the higher the number of crystals visualized in the images (Figure 3).

Considering the temperature of total dissolution of xylose in ES, i.e., when the obtained image is completely dark, the efficiency of the tested ES to dissolve xylose can be evaluated. The temperatures of the complete dissolution of xylose at initial mass fractions of 5 wt% and 25 wt% are shown in Figure 4 (also in Table S2 in the SM). At 5 wt% xylose, the efficiency of the ESs can be ordered as follows: ChCl:EtGLY (46.9 °C) \Rightarrow ChCl:PROP (57.7 °C) > ChCl:GLY (59.2 °C) \cong ChCl:UREA (59.6 °C) > ChCl:OXA (61.5 °C) \Rightarrow ChCl:LAC (80.3 °C). However, at a higher xylose mass fraction (25 wt%), a different trend was observed. ChCl:UREA (83.3 °C) was the fastest ES to dissolve all xylose content, while other ESs needed more time to reach the same point (between 90 and 100 °C). On the other hand, ChCl:LAC did not achieve total xylose dissolution.

71



Figure 3. Polarized optical microscope images of 5 wt% and 25 wt% xylose in ES at 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×). t₀ represent the initial time, t₁ represent the intermediate time and t₂ the final time.



ES

Figure 4. Temperature and time required for xylose full dissolution in ES. The samples were heated from 30 to 100 °C, 1 °C·min⁻¹. Full xylose dissolution was not observed.

These intriguing results led us to go deeper into this analysis and the kinetics of xylose dissolution in ESs at different xylose mass fractions were determined. In this sense, Image-Pro Premier[®] software was used as a tool to determine the total area of the xylose crystals over the course of the dissolution trials. This data allowed us to obtain the results depicted in Figure 5 showing the decrease of the total area of xylose crystals as a function of temperature and time in each ES at different xylose mass fractions (5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, and 25 wt%).



Figure 5. Dissolution kinetics of xylose at different mass fractions (5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, and 25 wt%) in ChCl:GLY, ChCl:EtGLY, ChCl:PROP, ChCl:UREA, ChCl:LAC, ChCl:OXA at 1°C·min⁻¹ in a temperature range from 30 to 100 °C.

Surprisingly, the dissolution behavior of ESs demonstrated different trends depending on the initial xylose mass fraction. At 5% xylose mass fraction, ESs prepared with alcohols (ChCI:EtGLY, ChCI:GLY, ChCI:PROP) presented a fast xylose dissolution rate demonstrating the best performance among all. However, when increasing the xylose mass fraction, these alcohol-based ESs exhibited low xylose dissolution rates at initial stages evidenced by the plateau of the xylose crystal area during the experiment (Figure 4). Only at high temperatures did the dissolution rate substantially increase. For example, ChCI:EtGLY at 25 wt% xylose mass fraction showed a low dissolution rate (0.40 area%·min⁻¹) up to 74 °C (44 min), in which around 25% of the crystals were dissolved. After this point, the dissolution rate increased sharply (1.21 area%·min⁻¹) and the remaining amount of xylose crystals (about 75%) were completely dissolved in less than 25 min. Taking into account the factors affecting the dissolution process, a decrease of the xylose surface area provided by the higher amount of the carbohydrate in the system may have hindered the interactions. Furthermore,
a higher number of solute–solute interactions that are competing with those between solute and solvent are expected to occur. However, this "resistance" to dissolve xylose was not the same for all studied ESs. The xylose dissolution rates in carboxylic-acid-based ESs (ChCl:OXA and ChCl:LAC) varied depending on the xylose mass fractions, but the differences between those trends were lower than those of alcohol-based ES. These differences were even lower for ChCl:UREA, which was quicker to achieve complete carbohydrate dissolution at the highest xylose mass fraction (25 wt%). In systems where no agitation was promoted, the dissolution was highly dependent on the ability of ESs to interact with the carbohydrate (surface area) with temperature increase. Somehow, ChCl:UREA allowed better dispersion of xylose crystals than other ESs surpassing the solute–solute interactions at high xylose mass fractions. The high performance of ChCl:UREA for xylose dissolution in this study is in agreement with the results reported by Morais et al. [38] reporting the highest xylan solubility in this ES.

Seeking to better understand the results obtained with the dissolution kinetics, the average mass transfer coefficient (kc) of xylose in each of the different ESs was calculated using the methodology described in the SM (Section S5). The obtained results are presented in Figure 6 and are expressed as pixel·s⁻¹.



Figure 6. Mass transfer coefficient estimated for different ESs at initial xylose mass fractions of 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%, 25 wt%.

At first sight, the alcohol-based ESs at 5 wt% xylose presented the highest average mass transfer coefficients. For instance, ChCl:EtGLY exhibited a kc value of 2.12×10^{-3} pixel·s⁻¹. On the other hand, lower kc values were determined for carboxylic-acid-based ESs, namely 1.58×10^{-3} and 9.52×10^{-4} pixel·s⁻¹ for ChCl:OXA and ChCl:LAC, respectively. With increasing xylose mass fraction in ESs, the calculated kc values displayed a decreasing trend (Figure 6). This behavior was more pronounced in alcohol-based ESs. In the case of ChCl:PROP, a value of kc = 1.45×10^{-3} pixel·s⁻¹ was found, which represents a decrease of approximately an order of magnitude. In addition, the kc values for ChCl:OXA decreased 2-fold between 5 wt% and 25 wt% xylose mass fraction in ES.

Regardless of the initial xylose mass fraction, the experiments with ChCl:UREA showed regular values, i.e., the kc value determined for this ES at 5 wt% xylose $(1.15 \times 10^{-3} \text{ pixel} \cdot \text{s}^{-1})$ was similar to that found at 25 wt% xylose $(1.02 \times 10^{-3} \text{ pixel} \cdot \text{s}^{-1})$. This supports the idea that mass transfer limitations might be avoided when using ChCl:UREA as a solvent to dissolve xylose (and expectably xylan).

This data also led us to conclude that the HBD's chemical nature (alcohol, carboxylic acid, or carbamide) of ES influenced the dissolution process of xylose. Therefore, the barrier found to dissolve high amounts of xylose is not only governed by the competition of interactions between

11 of 15

Sustainability 2020, 12, 3358

solute-solute and solute-solvent, but also by the chemical properties of the HBD, since the dissolution behavior observed between the different groups of ESs was not similar.

4. Conclusions

A fast screening of cellulose, alkaline lignin, and xylose dissolutions in ChCl:UREA, ChCl:PROP, ChCl:EtGLY, ChCl:OXA, ChCl:GLY, ChCl:LAC was herein demonstrated by using an optical microscope with or without polarized lenses. It is a versatile technique, requires small amounts of sample and solvent, and the results are acquired quite fast. Two kinds of cellulose were used (α -cellulose and microcrystalline cellulose) and both demonstrated to be insoluble in examined ESs. Regarding the alkaline lignin dissolution in our study, the ability of ESs can be ordered as follows: ChCl:EtGLY \gg ChCl:OXA \cong ChCl:LAC > ChCl:UREA > ChCl:GLY > ChCl:PROP. The small size and the two hydroxyl groups of EtGLY may enable strong interactions with lignin allowing high performance in the dissolution process. In respect to xylose dissolution trials, although ChCl:EtGLY demonstrated the fastest dissolution at 5 wt% xylose, this ES showed difficulties to dissolve higher mass fractions of the carbohydrate, due to mass transfer limitations. In this context, ChCl:UREA was revealed to be a better solvent for xylose by practically maintaining the dissolution performance with an increasing carbohydrate mass fraction.

All these data give some insights into potential ESs that can be applied for biomass processing and valorization. However, it is important to point out that these results serve as a preliminary evaluation, since the capacity of these solvents to extract components, such as lignin and hemicelluloses (e.g., xylans), from biomass relies not only on their dissolution ability, but also on their reactivity to cleave covalent bonds existing between biomass macromolecular components.

Supplementary Materials: The following are available online at http://www.mdpi.com/2071-1050/12/8/3358/s1, Figure S1: Thermogravimetric analysis (TGA) thermograms of studied ES, Figure S2: Images obtained by polarized optical microscopy of 1 wt% cellulose in ES at heating rate of 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×), Figure S3: Polarized optical microscope images of 0.25 wt% MCC and α -cellulose suspension in ChCl:GLY at 60 °C after 48 h of shaking (magnification of 50×), Figure S4: Images obtained by optical microscopy of 5 wt% and 25 wt% lignin mass fractions in ES at heating rate of 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×), Figure S5: Images obtained by optical microscopy of 5 wt% and 25 wt% lignin mass fractions in ES at heating rate of 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×), Figure S6: Images obtained by optical microscopy of 5 wt% and 25 wt% xylose mass fractions in ChCL:EtGLY and ChCL:PROP at heating rate of 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×), Figure S7: Images obtained by polarized optical microscopy of 5 wt% and 25 wt% xylose mass fractions in ChCL:GLY and ChCL:LAC at heating rate of 1 °C·min⁻¹ (magnification of 50×), Figure S8: Time and temperature observed for complete dissolution of lignin in ES at heating rate of 1 °C·min⁻¹, Table S1: ES water content determined by Metrohm 831 Karl Fischer coulometer. Experiments were performed in triplicate. Viscosity and density values are given from literature reports, Table S2: Temperature (and time) required for full dissolution of xylose in ES at different concentrations. In each experiment the sample was heated from 30 to 100 °C at heating rate of 1 °C·min⁻¹.

Author Contributions: F.H.B.S. has carried out all the stages of the paper, conceptualization, conception, research, analysis and conclusions, writing, and final review. R.M.D., A.M.d.C.L., J.A.P.C., and M.C.d.C. were involved in the supervision and final review of the paper. All authors participated in the discussion, conception, and design of the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001, FAPESP [2014/21252-0], CNPq [169459/2017-9, 200627/2018-0, 310272/2017-3, 140723/2016-1, 169743/2018-7] and FCT Ref. UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020.

Acknowledgments: The authors would like to thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—Brasil (CAPES)—Finance Code 001, FAPESP [2014/21252-0], CNPq [169459/2017-9, 200627/2018-0, 310272/2017-3, 140723/2016-1, 169743/2018-7] and FAEPEX/UNICAMP for financial support. This work was also developed within the scope of the project CICECO-Aveiro Institute of Materials, FCT Ref. UIDB/50011/2020 and UIDP/50011/2020, financed by national funds through the FCT/MCTES.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

12 of 15

References

- Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 57, 1126–1140. [CrossRef]
- 2. Dahmen, N.; Lewandowski, I.; Zibek, S.; Weidtmann, A. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy* **2019**, *11*, 107–117. [CrossRef]
- Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A.R.C.; Da Costa Lopes, A.M.; Łukasik, R.M.; Anastas, P.T. Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry. *Green Chem.* 2017, 19, 4200–4233. [CrossRef]
- Mei, Q.; Shen, X.; Liu, H.; Han, B. Selectively transform lignin into value-added chemicals. *Chin. Chem. Lett.* 2019, 30, 15–24. [CrossRef]
- Van Haveren, J.; Scott, E.L.; Sanders, J. Bulk chemicals from biomass Jacco. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 2008, 2, 41–57. [CrossRef]
- 6. Brebu, M.; Vasile, C. Thermal degradation of lignin-a review. Cell. Chem. Technol. 2010, 44, 353-363.
- Higuchi, T. Microbial degradation of lignin: Role of lignin peroxidase, manganese peroxidase, and laccase. Proc. Jpn. Acad. 2004, 80, 204–214. [CrossRef]
- Bugg, T.D.H.; Ahmad, M.; Hardiman, E.M.; Rahmanpour, R. Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi. *Nat. Prod. Rep.* 2011, 28, 1883–1896. [CrossRef]
- Chen, H. Biotechnology of Lignocellulose Materials, 1st ed.; Chemical Industry Press: Beijing, China, 2014; Volume 218419139, ISBN 9789400768970.
- Gandini, A.; Belgacem, M.N. Lignins as components of macromolecular materials. In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008; pp. 243–271.
- Humbird, D.; Davis, R.; Tao, L.; Kinchin, C.; Hsu, D.; Aden, A.; Schoen, P.; Lukas, J.; Olthof, B.; Worley, M.; et al. Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. *Natl. Renew. Energy Lab.* 2011, 1–147. [CrossRef]
- Mbous, Y.P.; Hayyan, M.; Hayyan, A.; Wong, W.F.; Hashim, M.A.; Looi, C.Y. Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering—Promises and challenges. *Biotechnol. Adv.* 2017, 35, 105–134. [CrossRef]
- 13. Guthrie, F. LII. On eutexia. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1884, 17, 462–482. [CrossRef]
- 14. Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K.; Tambyrajah, V. Novel Solvent Properties of Choline Cholride Urea Mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, *1*, 70–71. [CrossRef] [PubMed]
- Smith, E.L.; Abbott, A.P.; Ryder, K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014, 114, 11060–11082. [CrossRef] [PubMed]
- Martins, M.A.R.; Pinho, S.P.; Coutinho, J.A.P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. J. Solution Chem. 2018, 1–3. [CrossRef]
- 17. Abbott, A.P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R. Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142. [CrossRef]
- Gorke, J.; Srienc, F.; Kazlauskas, R. Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2010, 15, 40–53. [CrossRef]
- Zhang, Q.; Benoit, M.; Dea Oliveiraa Vigier, K.; Barrault, J.; Jérŏme, F. Green and inexpensive choline-derived solvents for cellulose decrystallization. *Chem. A Eur. J.* 2012, 18, 1043–1046. [CrossRef]
- Bagh, F.S.G.; Shahbaz, K.; Mjalli, F.S.; Hashim, M.A.; AlNashef, I.M. Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization. J. Mol. Liq. 2015, 204, 76–83. [CrossRef]
- Abo-Hamad, A.; Hayyan, M.; AlSaadi, M.A.H.; Mirghani, M.E.S.; Hashim, M.A. Functionalization of carbon nanotubes using eutectic mixtures: A promising route for enhanced aqueous dispersibility and electrochemical activity. *Chem. Eng. J.* 2017, 311, 326–339. [CrossRef]
- 22. Gu, L.; Huang, W.; Tang, S.; Tian, S.; Zhang, X. A novel deep eutectic solvent for biodiesel preparation using a homogeneous base catalyst. *Chem. Eng. J.* 2015, 259, 647–652. [CrossRef]
- Morrison, H.G.; Sun, C.C.; Neervannan, S. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *Int. J. Pharm.* 2009, 378, 136–139. [CrossRef]
- Francisco, M.; van den Bruinhorst, A.; Kroon, M.C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. *Green Chem.* 2012, 14, 2153. [CrossRef]

13 of 15

- Makoś, P.; Słupek, E.; Gębicki, J. Extractive detoxification of feedstocks for the production of biofuels using new hydrophobic deep eutectic solvents—Experimental and theoretical studies. J. Mol. Liq. 2020, 308, 113101. [CrossRef]
- Tian, D.; Guo, Y.; Hu, J.; Yang, G.; Zhang, J.; Luo, L.; Xiao, Y.; Deng, S.; Deng, O.; Zhou, W.; et al. Acidic deep eutectic solvents pretreatment for selective lignocellulosic biomass fractionation with enhanced cellulose reactivity. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 142, 288–297. [CrossRef] [PubMed]
- Procentese, A.; Johnson, E.; Orr, V.; Garruto Campanile, A.; Wood, J.A.; Marzocchella, A.; Rehmann, L. Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresour. Technol.* 2015, 192, 31–36. [CrossRef]
- Xu, G.C.; Ding, J.C.; Han, R.Z.; Dong, J.J.; Ni, Y. Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation. *Bioresour. Technol.* 2016, 203, 364–369. [CrossRef] [PubMed]
- Kumar, A.K.; Parikh, B.S.; Pravakar, M. Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 9265–9275. [CrossRef]
- Alvarez-Vasco, C.; Ma, R.; Quintero, M.; Guo, M.; Geleynse, S.; Ramasamy, K.K.; Wolcott, M.; Zhang, X. Green Chemistry Cutting-edge research for a greener sustainable future Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization Unique low-molecular-weight lignin with hig. *Green Chem.* 2016, *18*, 5071–5378. [CrossRef]
- Zhang, C.-W.; Xia, S.-Q.; Ma, P.-S. Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. Bioresour. Technol. 2016, 219, 1–5. [CrossRef] [PubMed]
- Jablonský, M.; Škulcová, A.; Malvis, A.; Šima, J. Extraction of value-added components from food industry based and agro-forest biowastes by deep eutectic solvents. J. Biotechnol. 2018, 282, 46–66. [CrossRef]
- Soares, B.; Tavares, D.J.P.; Amaral, J.L.; Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R.; Coutinho, J.A.P. Enhanced Solubility of Lignin Monomeric Model Compounds and Technical Lignins in Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents. ACS Sustain. Chem. Eng. 2017, 5, 4056–4065. [CrossRef]
- Lynam, J.G.; Kumar, N.; Wong, M.J. Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density. *Bioresour. Technol.* 2017, 238, 684–689. [CrossRef] [PubMed]
- Hou, X.-D.; Feng, G.-J.; Ye, M.; Huang, C.-M.; Zhang, Y. Significantly enhanced enzymatic hydrolysis of rice straw via a high-performance two-stage deep eutectic solvents synergistic pretreatment. *Bioresour. Technol.* 2017, 238, 139–146. [CrossRef] [PubMed]
- Soares, B.; Silvestre, A.J.D.; Rodrigues Pinto, P.C.; Freire, C.S.R.; Coutinho, J.A.P. Hydrotropy and Cosolvency in Lignin Solubilization with Deep Eutectic Solvents. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. [CrossRef]
- Sharma, M.; Mukesh, C.; Mondal, D.; Prasad, K. Dissolution of α-chitin in deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 2013, 3, 18149. [CrossRef]
- Morais, E.S.; Mendonåa, P.V.; Coelho, J.F.J.; Freire, M.G.; Freire, C.S.R.; Coutinho, J.A.P.; Silvestre, A.J.D. Deep Eutectic Solvent Aqueous Solutions as Efficient Media for the Solubilization of Hardwood Xylans. *ChemSusChem* 2018, 1–11. [CrossRef]
- Ji, H.; Lv, P. Mechanistic insights into the lignin dissolution behaviors of a recyclable acid hydrotrope, deep eutectic solvent (DES), and ionic liquid (IL). *Green Chem.* 2020, 22, 1378–1387. [CrossRef]
- Balaji, C.; Banerjee, T.; Goud, V.V. COSMO-RS based predictions for the extraction of lignin from lignocellulosic biomass using ionic liquids: Effect of cation and anion combination. J. Solut. Chem. 2012, 41, 1610–1630. [CrossRef]
- Casas, A.; Palomar, J.; Alonso, M.V.; Oliet, M.; Omar, S.; Rodriguez, F. Comparison of lignin and cellulose solubilities in ionic liquids by COSMO-RS analysis and experimental validation. *Ind. Crops Prod.* 2012, 37, 155–163. [CrossRef]
- 42. Jeliński, T.; Cysewski, P. Application of a computational model of natural deep eutectic solvents utilizing the COSMO-RS approach for screening of solvents with high solubility of rutin. J. Mol. Model. 2018, 24, 1–17. [CrossRef]
- Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Dissolution of cellose with ionic liquids. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4974–4975. [CrossRef] [PubMed]
- Pu, Y.; Jiang, N.; Ragauskas, A.J. Ionic liquid as a green solvent for lignin. J. Wood Chem. Technol. 2007, 27, 23–33. [CrossRef]
- 45. Fitzpatrick, M.; Champagne, P.; Cunningham, M.F.; Falkenburger, C. Application of optical microscopy as a screening technique for cellulose and lignin solvent systems. *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90*, 1142–1152. [CrossRef]

- Zavrel, M.; Bross, D.; Funke, M.; Büchs, J.; Spiess, A.C. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose. *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 2580–2587. [CrossRef] [PubMed]
- 47. Andanson, J.M.; Bordes, E.; Devémy, J.; Leroux, F.; Pádua, A.A.H.; Gomes, M.F.C. Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2528–2538. [CrossRef]
- 48. Dias, R.M.; Sosa, F.H.B.; da Costa, M.C. Dissolution of lignocellulosic biopolymers in ethanolamine—Based protic ionic liquids. *Polym. Bull.* **2019**. [CrossRef]
- Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; de Azevedo, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria; Pearson Education: London, UK, 1998; ISBN 9780132440509.
- Dadi, A.P.; Varanasi, S.; Schall, C.A. Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step. *Biotechnol. Bioeng.* 2006, 95, 904–910. [CrossRef]
- Pillai, C.K.S.; Paul, W.; Sharma, C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Prog. Polym. Sci. 2009, 34, 641–678. [CrossRef]
- Verma, C.; Mishra, A.; Chauhan, S.; Verma, P.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A.; Ebenso, E.E. Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. *Sustain. Chem. Pharm.* 2019, 13, 100162. [CrossRef]
- Mayer, C.; Moritz, R.; Kirschner, C.; Borchard, W.; Maibaum, R.; Wingender, J.; Flemming, H.C. The role of intermolecular interactions: Studies on model systems for bacterial biofilms. *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, 26, 3–16. [CrossRef]
- Mahkam, M. Starch-based polymeric carriers for oral-insulin delivery. J. Biomed. Mater. Res. Part A 2010, 92, 1392–1397. [CrossRef] [PubMed]
- 55. Zhao, H.; Baker, G.A.; Song, Z.; Olubajo, O.; Crittle, T.; Peters, D. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chem.* **2008**, *10*, 696–705. [CrossRef]
- Xu, A.; Wang, J.; Wang, H. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. *Green Chem.* 2010, 12, 268–275. [CrossRef]
- 57. Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8272–8277. [CrossRef]
- Xun, Y.C.; You, Z.T.; Xu, F. Deep eutectic solvents (DESs) for cellulose dissolution: A mini-review. *Cellulose* 2019, 26, 205–213.
- Wahlström, R.; Hiltunen, J.; Mariah, P.d.S.N.S.; Kruus, S.V.; Kruus, K. Comparison of three deep eutectic solvents and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate in the pretreatment of lignocellulose: Effect on enzyme stability, lignocellulose digestibility and one-pot hydrolysis. *RSC Adv.* 2016, *6*, 68100–68110. [CrossRef]
- 60. Häkkinen, R.; Abbott, A. Solvation of carbohydrates in five choline chloride-based deep eutectic solvents and the implication for cellulose solubility. *Green Chem.* 2019, *21*, 4673–4682. [CrossRef]
- Dobbs, W.; Douce, L.; Allouche, L.; Louati, A.; Malbosc, F.; Welter, R. New ionic liquid crystals based on imidazolium salts. *New J. Chem.* 2006, *30*, 528–532. [CrossRef]
- Malaeke, H.; Housaindokht, M.R.; Monhemi, H.; Izadyar, M. Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification. J. Mol. Liq. 2018, 263, 193–199. [CrossRef]
- Liu, Y.; Chen, W.; Xia, Q.; Guo, B.; Wang, Q.; Liu, S.; Liu, Y.; Li, J.; Yu, H. Efficient Cleavage of Lignin–Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment with Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem* 2017, 10, 1692–1700. [CrossRef]
- Melro, E.; Alves, L.; Antunes, F.E.; Medronho, B. A brief overview on lignin dissolution. J. Mol. Liq. 2018, 265, 578–584. [CrossRef]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Supplementary Materials

Fast and efficient method to evaluate the potential of eutectic solvents

to dissolve lignocellulosic components

AUTHORS: Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Rafael M. Dias¹, André M. da Costa Lopes², João A. P. Coutinho², Mariana C. da Costa¹*.

¹Department of Process and Products Design (DDPP) - School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), 13083-852, Campinas, São Paulo, Brazil.

²CICECO, Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

*Corresponding author. E-mail address: mcdcosta@unicamp.br

S1 – THERMO ANALISYS



Figure S1. TGA thermograms of studied ES.

S2 – WATER CONTENT

Table S1. ES water content determined by Metrohm 831 Karl Fischer coulometer. Experiments were performed in triplicate. Viscosity and density values are given from literature reports.

| ES | Water Content (wt%) | Viscosity na /mPa·s | Density g.cm ⁻¹ |
|------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| ChCL:EtGLY | 3.22 ± 0.08 | 30.90 ¹ | 1.1146 ² |
| ChCL:GLY | 2.55 ± 0.01 | 246.80 ³ | 1.1895 ² |
| ChCL:PROP | 2.62 ± 0.05 | 39.20 ⁴ | 1.0300^4 |
| ChCL:UREA | 2.56 ± 0.07 | 527.28 ⁵ | 1.19455 |
| ChCL:LAC | 4.98 ± 0.10 | 215.70 ⁶ | 1.17266 |
| ChCL:OXA | 2.54 ± 0.02 | 585.28 ⁷ | 1.71817 |

S3- OPTICAL MICROSCOPY IMAGES



Figure S2. Images obtained by polarized optical microscopy of 1 wt% cellulose in ES at heating rate of 1 °C.min⁻¹ (magnification of 50x)



Figure S3. Polarized optical microscope images of 0.25 wt% MCC and α -cellulose suspension in ChCl:GLY at 60 °C after 48 hours of shaking (magnification of 50x).



Figure S4. Images obtained by optical microscopy of 5 and 25 wt% lignin mass fractions in ES at heating rate of 1 °C.min⁻¹ (magnification of 50x).



Figure S5. Images obtained by optical microscopy of 5 and 25 wt% lignin mass fractions in ES at heating rate of 1 °C.min⁻¹ (magnification of 50x).



Figure S6. Images obtained by optical microscopy of 5 and 25 wt% xylose mass fractions in ChCL:EtGLY and ChCL:PROP at heating rate of 1 °C.min⁻¹ (magnification of 50x).



Figure S7. Images obtained by polarized optical microscopy of 5 and 25 wt% xylose mass fractions in ChCL:GLY and ChCL:LAC at heating rate of 1 °C.min⁻¹ (magnification of 50x).

S4 – DISSOLUTON RESULTS



Figure S8. Time and temperature observed for complete dissolution of lignin in ES at heating rate of 1°C.min⁻¹.

Table S2. Temperature (and time) required for full dissolution of xylose in ES at different concentration. In each experiment the sample was heated from 30 to 100 $^{\circ}$ C at heating rate of 1 $^{\circ}$ C.min⁻¹.

| DES | 5 wt% xylose | | xylose 25 wt% xylose | |
|------------|--------------|----------|----------------------|----------|
| DES | Temperature | Time | Temperature | Time |
| ChCL:GLY | 59.2 °C | 29.2 min | 98.6 °C | 68.6 min |
| ChCL:EtGLY | 46.9 °C | 26.9 min | 98.3 °C | 68.3 min |
| ChCL:PROP | 57.7 °C | 27.7 min | 98.2 °C | 68.2 min |
| ChCL:UREA | 59.6 °C | 29.6 min | 83.3 °C | 53.3 min |
| ChCL:LAC | 80.3 °C | 30.3 min | * | * |
| ChCL:OXA | 61.5 °C | 31.5 min | 96.6 °C | 66.6 min |

* Did not occur the total dissolution until reaching the temperature of 100 °C.

S5 – ESTIMATION OF MASS TRANSFER COEFFICIENT

The equation that describes the xylose mass decrease as a function of time can be represented as follows:

$$\frac{dm}{dt} = -|k_c|.s(m) \tag{1}$$

where s(m) is the surface area of the xylose crystal for a given mass m and k_c is the mass transfer coefficient which is assumed to be constant.

In other words, the variation of the xylose mass in time is proportional to the surface area of xylose crystals. The surface area of xylose crystals was expressed as a function of a given mass (time dependent), which can be done due to the assumption of constant density. Considering the xylose crystals as a flat ellipsoid we can consider the following equations:

$$v(m) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a \cdot b \cdot c$$
 (2)

$$s(m) \cong 2.\pi.a.b \tag{3}$$

$$\rho = \frac{m}{\nu} \tag{4}$$

considering that a = x; b = 2x; c = 0.01x

$$s(m) = 4.\pi \cdot \left(\frac{3m}{0.08\pi\rho}\right)^{2/3} \tag{5}$$

Plugging equation (5) into (1) it gives:

$$\frac{dm}{dt} = -|k_c|.4.\pi.\left(\frac{3m}{0.08\pi\rho}\right)^{2/3}$$
(6)

$$\frac{dm}{dt} = -|k_c|. 4. \pi. \left(\frac{3}{0.08\pi\rho}\right)^{2/3} m^{2/3}$$
(7)

that:

$$A = -|k_c|.4.\pi.\left(\frac{3}{0.08\pi\rho}\right)^{2/3}$$
(8)

$$\frac{dm}{dt} = -A \, m^{2/3} \tag{9}$$

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3}} = -A \int_0^t dt$$
 (10)

$$m(t) = m_0 - A m_0^{\frac{2}{3}} t + \frac{1}{3} A^2 m_0^{\frac{1}{3}} t^2 - \frac{1}{27} A^3 t^3$$
(11)

Where $m_0 = m_{(t=0)}$ is the mass of the yet untouched xylose crystal, m(t) is the mass of xylose dissolved at time "t", A is a constant defined according to equation (8) and, t is the time of experiment.

Using equation 11 is possible to correlate the mass variation (proportional to the area of the xylose crystals) with time through the parameter A. This allows estimating the average mass transfer coefficient for each ES system.

References

- 1 A. Reza and R. Buchner, J. of Molecular Liq., 2017, 225, 689–695.
- 2 K. Shahbaz, S. Baroutian, F. S. Mjalli, M. A. Hashim and I. M. Alnashef, *Thermochim. Acta*, 2012, 527, 59–66.
- 3 A. Yadav, S. Trivedi, R. Rai and S. Pandey, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, **367**, 135–142.
- 4 K. Mulia, F. Fauzia and E. A. Krisanti, *Molecules*, 2019, 24, 636.
- 5 A. Yadav and S. Pandey, J. Chem. Eng. Data, 2014, 59, 2221–2229.
- 6 M. Francisco, A. Van Den Bruinhorst, L. F. Zubeir, C. J. Peters and M. C. Kroon, *Fluid Phase Equilib.*, 2013, **340**, 77–84.
- 7 A. Popescu, C. Donath and V. Constantin, Bulg. Chem. Commun., 2014, 46, 452– 457.

MDPI Open Access Journals License Terms and Conditions



@ 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

| Audi | button 40 international (CC D1 4) | 0) |
|---------|--|---------|
| This is | a human-readable summary of (and not a substitute for) the license. Disclaime | 5 |
| | You are free to: | |
| | Share — copy and redistribute the material in any medium or format | PPROVEL |
| | Adapt — remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially. | War |
| | The licensor cannot revolve these freedoms as long as you follow the license terms. | |
| | Under the following terms: | |
| • | Attribution — You must give appropriate credit, provide a link to the license, and indicate if changes were made. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use. | |
| | No additional restrictions — You may not apply legal terms or <u>bechnological measures</u> that legally restrict others from doing anything the license permits. | |
| | Notices: | |
| | You do not have to comply with the license for elements of the material in the public domain or where your use is permitted by an applicable <u>exception or limitation</u> . | |
| | No warranties are given. The license may not give you all of the permissions necessary for your intended use. For example, other rights such as <u>publicity</u> , <u>privacy</u> , <u>or moral</u> | |

"This article belongs to the Special Issue "Green Chemistry and Biofinery Concepts on Biomass Valorisation". Sosa, F.H.B.; Dias, R.M.; da Costa Lopes, A.M.; Coutinho, J.A.P.; da Costa, M.C. **Fast and Efficient Method to Evaluate the Potential of Eutectic Solvents to Dissolve Lignocellulosic Components**. Sustainability 2020, 12, 3358."

Considerações do Capítulo 6 e Objetivos Capítulo 7

Como apresentado no Capítulo 6, os ESs foram capazes de dissolver a xilose e a lignina, entretanto, não foi observada dissolução significativa da celulose, mesmo em baixas concentrações do polímero (0,25% em massa). A técnica de microscopia óptica se mostrou adequada para um rápido *screening* para verificar a capacidade dos ESs em dissolver os principais constituintes da biomassa lignocelulósica.

Uma vez detectada a capacidade dos ES de dissolver a lignina, essa macromolécula foi escolhida como objeto de estudo para dar continuidade à pesquisa. A lignina também tem grande potencial para ser uzada como matéria prima na produção de produtos químicos de valor agregado devido ao seu caráter aromático.

Assim, no próximo capítulo, a solubilidade da lignina Kraft foi avaliada em diversas soluções aquosas de ESs, visando sempre obter a maior quantidade de lignina dissolvida pois, só assim, será possível o desenvolvimento de processos de valorização dessa macromolécula.

Dentre os parâmetros analisados pode-se mencionar a estrutura do HBD, a razão molar HBA:HBD e a quantidade de água presente no sistema. Também se avaliou como a dissolução da lignina em temperaturas típicas de despolimerização (120 °C) afeta a sua estrutura.

CAPÍTULO 7– Kraft Lignin Solubility and its Chemical Modification in Deep Eutectic Solvents

7. KRAFT LIGNIN SOLUBILITY AND ITS CHEMICAL MODIFICATION IN DEEP EUTECTIC SOLVENTS

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Dinis O. Abranches², André M. da Costa Lopes^{2,3*}, João A.

P. Coutinho^{2*}, Mariana C. da Costa¹

¹Department of Process and Products Design (DDPP) - School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), 13083-852, Campinas, São Paulo, Brazil. ²CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal. ³CECOLAB - Collaborative Laboratory Towards Circular Economy, R. Nossa Senhora da Conceição, 3405-155 Oliveira do Hospital *Corresponding authors: andremcl@ua.pt and jcoutinho@ua.pt



Lignin derivatizing solvents



pubs.acs.org/journal/ascecg

Kraft Lignin Solubility and Its Chemical Modification in Deep **Eutectic Solvents**

Filipe H. B. Sosa, Dinis O. Abranches, André M. da Costa Lopes,* João A. P. Coutinho,* and Mariana C. da Costa



commodities and specialty chemicals, yet its poor solubility remains a big challenge. Recently, deep eutectic solvents (DES) have been proposed as sustainable solvents with high potential to dissolve and valorize lignin. In the present study, the ability of DES based on cholinium chloride ([Ch]Cl) combined with alcohols and carboxylic acids as hydrogen bond donors (HBDs) to dissolve kraft lignin and to change its chemical structure was examined. The influence of the chemical nature of HBDs, water content, and HBD:hydrogen bond acceptor (HBA) molar ratio on the solubility of kraft lignin in DES was studied (313.15 K). The kraft lignin solubility was enhanced by increasing both the HBD's carbon chain length and the molar ratio, with [Ch]Cl:HEXA (1,6-hexanediol) and [Ch]Cl:MaleA (maleic acid)



being the best studied solvents for kraft lignin dissolution, while the addition of water was a negative factor. The thermal treatments (393.15 K) of kraft lignin show that carboxylic acid-based DES promote chemical modifications to kraft lignin, including the disruption of several C-O covalent type bonds (e.g., β -O-4, α -O-4 and α -O- α), while alcohol-based DES were found to be nonderivatizing solvents maintaining the lignin chemical structure. These results show the versatility of DES, which, depending on their chemical nature, may offer distinct strategies for lignin valorization.

KEYWORDS: deep eutectic solvents, kraft lignin, solubility, hydrotropy, depolymerization, nonderivatization

INTRODUCTION

Lignin is considered the second most abundant natural macromolecule on the planet (after cellulose) and represents an important source of aromatic compounds.¹ The lignin chemical structure is characterized by randomly linked interunit bonds, such as ether (e.g., β -O-4, α -O-4, and 4-O-5) and carbon–carbon (e.g., 5-5', β -5, β -1, and β – β) linkages, established between three phenylpropanoid units: p-coumaryl, coniferyl, and sinapyl alcohols. This allows lignin to present an amorphous and rather complex structure, acting as a glue to give hardness to plant biomass and to protect from microbial attacks.

One of the most abundant sources of lignin comes from the activity of pulp and paper companies. The production of cellulose pulp from wood is generally performed by delignification processes, the kraft process being one of the most applied in the industry, producing kraft lignin as a byproduct. In the kraft process, wood is treated with a solution of sodium hydroxide and sodium sulfide at a relatively high temperature (170 °C) enabling delignification. The cleavage of α -O-4 and β -O-4 bonds is favored, while resinol substructures $(\beta - \beta)$ are highly conserved in the kraft lignin structure.² Indeed, the ratio between resinol and β -O-4 substructures in this lignin was found higher than that reported for other technical lignins.^{3,4} Furthermore, recondensation reactions also occur leading to the formation of other C-C bonds increasing the recalcitrance of this technical lignin.^{5,6} In addition, thiol groups are incorporated into lignin in this process, and undesirable impurities such as sulfurous compounds or carbohydrates are present in lignin.⁷

Traditionally, kraft lignin is used as feedstock in boilers, where it is burnt to generate energy to the factory grid.8 However, pulp and paper companies have shown increasing interest for the valorization of this byproduct as a precursor to produce added value chemicals and materials⁹ rather than its combustion. However, kraft lignin is poorly soluble in water, while lack of cheap, efficient, and environmentally safe solvents for lignin dissolution prevents its successful valorization. In this context, a promising green and eco-friendly approach for lignin

Received: September 8, 2020 Revised: November 18, 2020 Published: December 7, 2020





Research Article

Table 1. List of DES Used in This Study

| DES | HBD's chemical structures | Molar Ratio (HBA:HBD) | | | |
|-------------|---------------------------|-----------------------|--|--|--|
| Alcohols | | | | | |
| Ch]Cl:EGLY | но | 2:1; 1:1; 1:2 | | | |
| [Ch]Cl:GLY | ноон | 2:1; 1:1; 1:2 | | | |
| Ch]Cl:PROP | но | 1:2 | | | |
| Ch]Cl:BUT | но | 1:2 | | | |
| Ch]Cl:PENT | но | 1:2 | | | |
| Ch]Cl:HEXA | но | 1:1; 1:2 | | | |
| | Carboxylic acids | | | | |
| [Ch]Cl:OxaA | но он | 2:1; 1:1; 1:2 | | | |
| Ch]Cl:MaloA | но он | 2:1; 1:1; 1:2 | | | |
| Ch]Cl:MaleA | HOLOOH | 2:1; 1:1 | | | |
| Ch]Cl:MaliA | но он | 1:1; 1:2 | | | |
| Ch]Cl:LacAª | ОН | 2:1; 1:1; 1:2 | | | |

"Used in this study as reference.

dissolution relies on the deployment of a class of solvents known as deep eutectic solvents (DES).

DES, first introduced by Abbott et al.,¹⁰ are mixtures of two or more components capable of establishing hydrogen bond interactions and enabling a significant negative deviation of the mixture's melting temperature from that predicted for an ideal mixture.¹¹ This depression in melting temperature makes some of the existing DES to be liquid at room temperature and further used as solvents in a plethora of applications. Generally, two components are used in their preparation, including a hydrogen bond acceptor (HBA) and a hydrogen bond donor (HBD). Quaternary ammonium salts, mostly cholinium chloride ([Ch]Cl), stand as most used HBA components because of their low cost, low toxicity, biodegradability, and easy preparation.¹² Substances such as urea, alcohols,¹³ fatty alcohols or fatty acids,14 sugar, and carboxylic acids15 have been often applied as HBDs. Therefore, DES can be considered as an alternative to conventional organic solvents, which (part of them) are generally volatile, flammable, explosive, and toxic.¹⁶

There has been an increasing number of studies showing the successful application of DES as powerful solvents for biomass delignification, whereas acid-based DES have been highlighted for their ability to disrupt β -O-4 in the lignin structure.^{17–19} Alvarez-Vasquez *et al.* revealed that [Ch]Cl:lactic acid(LacA)

is highly selective for the cleavage of these ether bonds in lignin structure, forming Hibbert ketones, similar to well-known lignin acidolysis processes (*e.g.*, HCl).¹⁷ However, it was recently shown that the halide anion of [Ch]Cl may play an important role as nucleophile by substituting lignin hydroxyl groups nearby ether linkages. This allows the formation of stable intermediates that precede and favor the ether bond cleavage.²⁰

However, the study of lignin dissolution in DES, especially technical lignins from well-established delignification processes (e.g., kraft pulping), toward their further valorization is still barely examined.^{21,22} Francisco *et al.*²³ investigated a wide range of DES to dissolve low sulfonated kraft lignin and cellulose. The authors used carboxylic acids as HBDs, while alanine, betaine, [Ch]Cl, glycine, histidine, proline, and nicotinic acid were chosen as HBAs. Most of the examined DES showed high lignin solubility, but little or negligible solubility of cellulose, demonstrating the high selectivity of these solvents for lignin dissolution. Among the tested DES, betaine:malic acid (1:3) exhibited the best performance for lignin dissolution. In another work, Lynam et al.²⁴ studied the dissolution of kraft lignin in several DES, which demonstrated the capacity to dissolve between 9 and 14% (wt_{lionin}/wt_{DFS}) at 333.15 K. [Ch]Cl:formic acid (1:2) was found the best HBA:HBD combination for kraft lignin dissolution.²⁴

The use of DES aqueous systems has also arisen the interest to solubilize technical lignins. Hou et al.²⁵ observed that small amounts of water (5 wt %) negatively affected lignin solubility in [Ch]Cl:urea (1:2), while an opposite trend was highlighted for proline:malic acid (3:1) and [Ch]Cl:oxalic acid (2:1) at the same water content. For instance, adding 5 wt % water content to proline:malic acid (3:1) increased the solubility of kraft lignin from 2.7 to 9.4 wt %. The differences observed in the effect of water on lignin solubility by those DES were suggested to be dependent on DES chemical nature (basicity vs acidity). The addition of water was beneficial for acid-based DES rather than nonacidic [Ch]Cl:urea (1:2). In other study, Yiin et al.²⁶ also observed that lignin solubility in malic acid:sucrose:water systems was improved from 6.38 to 9.16 wt % with increasing molar ratio of water from 1:1:1 to 1:1:10.² A more detailed study upon lignin dissolution in DES aqueous solutions was performed by Soares et al.27,28 Their work showed that some DES act as hydrotropes enabling lignin dissolution in aqueous media.²⁷ For example, urea:propionic acid (1:2) at 50 wt % water content dissolved 3 times more kraft lignin than neat DES. The hydrotropic mechanism was confirmed by dynamic light scattering. The same authors investigated the ability of DES to act as hydrotropes or cosolvents in aqueous solutions using lignin model compounds, kraft and organosolv lignins.²⁸ The hydrotropic mechanism led to a notable increase in kraft lignin solubility of urea:propionic acid (1:2) aqueous solution by about 228fold of the solubility in water, while the cosolvency provided by tetrabutylphosphonium chloride/ethylene glycol (EGLY) allowed an improvement of about 163-fold. In the latter, water revealed to be a negative factor in lignin dissolution.²

Few studies have engaged efforts to study the fundamentals of the lignin dissolution mechanism in DES, while the chemical modifications in lignin structure during dissolution have been barely tackled. Therefore, the present study aimed at understanding the solubility of kraft lignin in different DES and their aqueous solutions in the first place at 313.15 K and further evaluating the chemical modifications in kraft lignin structure at high temperature (393.15 K) to ascertain a successful strategy for the valorization of this technical lignin assisted by DES.

MATERIALS AND METHODS

Chemicals. The preparation of DES studied in this work involved combinations of [Ch]Cl with the following compounds: glycerol (GLY), EGLY, 1,3-propanediol (PROP), 1,4-butanediol (BUT), 1,5-pentanediol (PENT), 1,6-hexanediol (HEXA), as well as lactic (LacA), oxalic (OxaA), malic (MaliA), malonic (MaloA), and maleic (MaleA) acids. All chemicals were used as received, and their water contents were measured using a Metrohm 831 Karl Fischer coulometric titrator (Table S1 in Supporting Information). Their chemical structures and HBA:HBD molar ratios studied in this work are depicted in Table 1. Kraft lignin from *Eucalyptus urograndis* was directly supplied by Suzano (Brazil). It was isolated employing carbon dioxide (CO₂) to the industrial black liquor, resulting in a kraft lignin solid sample composed of 95% lignin, 2% xylans, and 3% ash contents with Mw = 1520 g mol⁻¹, Mn = 1345 g mol⁻¹, and polydispersity index = 1.13.

DES Preparation. Specific molar amounts of [Ch]Cl and corresponding HBD (see Table 1) were placed in sealed glass vials with a stir bar and heated in a paraffin bath at 333.15 ± 0.01 K with constant stirring until a clear liquid was achieved.¹⁵ The water content in prepared DES was measured using a Metrohm 831 Karl Fischer coulometer, and the obtained values were considered for the preparation of DES aqueous solutions (5, 15, 25, 35, 45, 50, and 75

pubs.acs.org/journal/ascecg

wt % water contents). These aqueous solutions were prepared by diluting the neat DES in distilled water.

Lignin Solubility Assays. An excess of kraft lignin was added to 2.00 ± 0.01 g of DES (or its aqueous solution) in glass flasks with a magnetic stirring bar. The vials were sealed and placed in an aluminum block holder that was transferred to a heating plate temperature control (PT100) magnetic stirrer (series H03D from LBX Instruments). Solubility tests were performed at 313.15 K under constant stirring at 150-200 rpm. The samples were kept under agitation until reaching saturation state and then filtered using polytetrafluoroethylene filters (0.45 μ m pore size) to remove undissolved solid lignin. The saturated liquid phase was diluted with dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.98%, Fischer Scientific, EUA), and lignin concentration was quantified at a wavelength of 280 nm by UV spectroscopy (Synergy HTX Multi-Mode Reader from BioTek Instruments). Lignin calibration curves using known amounts of the same kraft lignin sample dissolved in DMSO were obtained (at 280 nm wavelength) for the determination of lignin solubility (Figure S1 shows an example). All solubility tests were performed in duplicate. The kraft lignin solubility was calculated by the following equation

lignin wt% =
$$\frac{m_{\text{lignin}}(g)}{m_{\text{DES}}(g)} \times 100$$
 (1)

Thermal Treatment of Kraft Lignin. A sample of kraft lignin (600 mg) was added to 3.00 ± 0.01 g of DES (5 wt % water content) in a glass tube reactor with a stirring bar. The tubes were sealed and placed in a Radleys Carousel Tech (Radleys, United Kingdom) for 6 h at 393.15 K and kept under agitation. After treatment, 15 mL of cold distilled water (283.15 K) was added to the resulting solution and mixed in a vortex stirrer (VWR international Reax Top) to promote lignin precipitation. The solution was then introduced into an ice bath to increase the precipitation efficiency. The precipitated lignin was filtered by vacuum and washed with distilled water (200 mL) to ensure DES removal. The obtained solid was oven-dried at 323.15 K to a constant weight, and the amount of precipitated lignin was determined gravimetrically. A blank experiment using water was performed at the same conditions.

Fourier Transform Infrared with Attenuated Total Reflection Analysis. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of lignin samples were recorded on a PerkinElmer Spectrum BX spectrometer equipped with a horizontal Golden Gate attenuated total reflection (ATR) cell and a diamond crystal. A total of 32 scans were acquired in absorbance units for each sample with a resolution of 4 cm⁻¹, and the wavenumber ranges between 4000 and 400 cm⁻¹.

Two-Dimensional Heteronuclear Single-Quantum Correlation Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Approximately, 60 mg of lignin sample was carefully mixed in 500 μ L of DMSO-d₆ with trimethylsilane as the internal reference. After complete dissolution, the resulting solution was transferred to an NMR tube. Two-dimensional $^1\mathrm{H}{-}^{13}\mathrm{C}$ chemical shift correlation heteronuclear single-quantum correlation nuclear magnetic resonance (HSQC NMR) spectra were acquired on a Bruker AVANCE 500 MHz NMR spectrometer (Bruker, Billerica, MA) equipped with an inverse gradient 5 mm TXI ¹H/¹³C/¹⁵N cryoprobe, using the Brukersupplied pulse sequence "hsqcetgp" with 2D H-1/X correlation via double inept transfer (trim pulses), Echo/Antiecho-TPPI gradient selection for phase sensitivity improvement, and decoupling during acquisition. The chemical shifts were calibrated with respect to the DMSO solvent peaks (2.49 ppm for residual proton and 39.5 ppm for 13C). All experiments were carried out at 298.15 K with the following parameters: spectral width of 11 ppm in the F2 (¹H) dimension and 165 ppm in the F1 (13C) dimension with 1024 data points, 194 scans, and recycle delay of 1.5 s.

Thermal Gravimetric Analysis. Thermogravimetric analyses (TGAs) were carried out in a differential thermogravimetric analyzer (TGA-50 Shimadzu). Approximately, 5 mg of lignin sample was placed in an aluminum pan and further analyzed under a nitrogen gas blanket using a flow rate of 50 mL min⁻¹. The samples were heated at a rate of 10 °C min⁻¹ with a temperature range of 30–700 °C.

Research Article

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Elemental Analysis. The elemental analysis (C, H, N, and S) of lignin samples was performed in an elemental analyzer, LECO TruSpec series 630 (Michigan, US). The oxygen content was determined by the difference.

Gas Chromatography-Mass Spectrometry. The liquid phase obtained after kraft lignin thermal treatment with Ch[Cl]:OxaA was prior extracted with dichloromethane (DCM). The extraction with DCM was repeated two times, and the organic phase was collected in the same vial. The organic solvent was evaporated in a centrifugal vacuum concentrator (MiVac, US), and the resulting solid extract was redissolved in DCM to give a concentration of approximately 20 mg-L⁻¹. The sample was then analyzed by a Shimadzu QP2010 Ultra gas chromatograph-mass spectrometer equipped with an AOC-20i autosampler and a high-performance quadrupole mass filter. A DB-5 ms (30 m long, 0.25 mm i.d. and 0.25 μ m film thickness) column with helium as the carrier gas (40 cm s^{-1}) was used for product separation. The chromatographic conditions used were as follows: isothermal at 80 °C for 5 min, ramped from 80 to 250 °C (8 °C min⁻¹) and ramped from 250 to 300 °C (4 °C min⁻¹) and then isothermal at 300 °C for 5 min; injector temperature of 320 °C; and split ratio equal to 1:10. The mass spectrometer was operated in the electron impact mode with an electron impact energy of 70 eV, and data was collected at a rate of 1 scan s⁻¹ over a range of $m \cdot z^{-1}$ 50–1000. The ion source was kept at 200 °C and the interface temperature at 300 °C. Chromatographic peaks were identified by comparing their retention times and their mass spectra with the equipment mass spectral library (NIST14s MS Library Database or WILEY229 MS Library Database).

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of the HBD on Kraft Lignin Dissolution. The importance of the HBD component in DES to dissolve lignin was first evaluated. DES composed of alcohols and carboxylic acids were examined for kraft lignin dissolution at 313.15 K, and the solubility values are presented in Figure 1 (also in Table S2 in the Supporting Information).

According to the obtained results, the ability of alcoholbased DES to dissolve kraft lignin can be ordered as follows: [Ch]Cl:HEXA > [Ch]Cl:EGLY > [Ch]Cl:PENT > [Ch]-Cl:GLY > [Ch]Cl:BUT > [Ch]Cl:PROP. Among the examined alcohol-based DES, [Ch]Cl:HEXA showed the



Figure 1. Solubility of kraft lignin in DES at 313.15 K. All examined DES were tested at 5 wt % water content, with the exception of [Ch]Cl:MaleA (10 wt % water content). Since a clear liquid mixture of [Ch]Cl:MaleA (1:2) is not formed at 313.15 K, a lignin solubility curve for this system was produced at molar ratio 1:1.

pubs.acs.org/journal/ascecg

best performance for lignin dissolution, reaching a value of 32.99 ± 0.58 wt % lignin solubility at 313.15 K. Furthermore, a crescent trend in lignin solubility with the increase of the carbon chain length of the alcohol was observed. This is pronounced between [Ch]Cl:PROP and [Ch]Cl:HEXA (C3 to C6), but an exception was observed for EGLY-based DES, which presented a higher lignin solubility than PROP, BUT, and PENT counterparts. In the case of [Ch]Cl:EGLY, the smaller size of the HBD may favor the interaction with lignin, improving its solubility. However, despite the fact that [Ch]Cl:HEXA and [Ch]Cl:EGLY showed similar values of kraft lignin solubility, the dissolution mechanism may differ between these two DES (this is explored in the next subsection). Furthermore, the presence of an extra hydroxyl group in the alcohol carbon chain allowed an enhancement in lignin solubility ([Ch]Cl:PROP vs [Ch]Cl:GLY). Contrasting both C3 chain length PROP and GLY, the latter's extra hydroxyl group allows an additional site to establish hydrogenbonding interactions with the kraft lignin functional groups (hydroxyl, carbonyl, and carboxylic), enhancing its solubility.^{29,30} Although the influence of HBD hydroxyl groups on DES interactions with lignin has not been extensively studied, it was pointed out as one the factors favoring lignin extraction from biomass, such as oil palm empty fruit bunch.³

Regarding the carboxylic acid-based DES, the capacity of dissolving kraft lignin follows this order: [Ch]Cl:MaleA > [Ch]Cl:MaloA > [Ch]Cl:LacA > [Ch]Cl:MaliA > [Ch]-Cl:OxaA. The best carboxylic acid-based DES was [Ch]-Cl:MaleA by attaining 34.97 ± 0.33 wt % lignin solubility at 313.15 K. When contrasting the lignin solubility in [Ch]-Cl:OxaA (C2), [Ch]Cl:MaloA (C3), and [Ch]Cl:MaleA (C4), the increasing number of carbons in the carboxylic acid structure favored lignin dissolution,³² which is a similar finding to that observed for alcohol-based DES. Nevertheless, when comparing alcohol-based HBDs and carboxylic acid-based HBDs with equal chain length (C3 and C4), lignin solubility seems to be favored with carboxylic acids to the detriment of hydroxyl groups. An exception was observed between the smallest size HBDs, EGLY and OxaA, both structured by two carbons. Furthermore, an opposite behavior to alcohol-based DES was also observed with the additional hydroxyl group in MaliA reducing its ability for lignin dissolution in contrast to its counterpart MaleA. In the case of MaliA structure, the additional hydroxyl group may increase the steric hindrance between HBD and lignin interaction, an opposite behavior of the extra hydroxyl group in GLY structure discussed above. Regarding MaleA, its double bond may contribute positively to the solvent interaction with lignin through $\pi - \pi$ interactions.31,33,34

For both DES families studied in this work, a high capacity to solubilize kraft lignin was always achieved (>20 wt % lignin solubility). For instance, [Ch]Cl:HEXA and [Ch]Cl:MaleA led to an increment in lignin solubility of around 1.16-fold and 1.23-fold in contrast to one of the most broadly used DES, [Ch]Cl:LacA, respectively. The enhanced lignin solubility in DES is much more evident when compared with pure water: 226-fold and 239-fold for [Ch]Cl:HEXA and [Ch]Cl:MaleA, correspondingly. In other study, Soares *et al.*²⁷ have also verified the great ability of several DES to enhance the solubility of kraft lignin. In their work, a different type of DES that maximized lignin solubility was found, namely, urea:propionic acid (U:PA), which allowed 359-fold higher kraft lignin solubility than water.

Thus far, the disclosed data suggest that functional groups in the HBD constituent substantially affect the ability of DES for kraft lignin dissolution, demonstrating the importance of selecting a suitable combination of HBA:HBD for such purpose.

Effect of Water Content on Kraft Lignin Dissolution. The influence of water concentration (5 to 100 wt % content) on the ability of DES to dissolve lignin was also addressed. The solubility of kraft lignin in both alcohol-based DES aqueous solutions and carboxylic acid-based DES aqueous solutions at 313.15 K are shown in Figures 2 and 3, respectively.



Figure 2. Influence of water content on the solubility of kraft lignin in alcohol-based DES at 323.15 K. All examined DES were tested with the HBA:HBD molar ratio of 1:2. Dashed lines are visual guides.



Figure 3. Influence of water content on the solubility of kraft lignin in carboxylic acid-based DES at 323.15 K. All examined DES were tested with the HBA:HBD molar ratio of 1:1 and 1:2. Exceptionally, since a clear liquid is not formed with [Ch]Cl:MaleA (1:2), no lignin solubility data was obtained for this system. Dashed lines are visual guides.

The obtained data with alcohol-based DES systems demonstrated high dependency on water content. The addition of water negatively affected the ability of those DES to dissolve lignin, and depending on the alcohols' chemical structure, different solubility behaviors were observed.³⁵ For

pubs.acs.org/journal/ascecg

Research Article

instance, at 5 wt % water content, [Ch]Cl:EGLY was the second best DES for lignin dissolution among studied solvents, but the addition of 25 wt % water turns this DES the second worst. The negative impact of water was more pronounced for [Ch]Cl:GLY, which enabled only 8.11 wt % lignin solubility at 25 wt % water content. This represents a decrease of more than 70% on the ability of [Ch]Cl:GLY (at 5 wt % water content) to dissolve kraft lignin. The additional hydroxyl group in the GLY's chemical structure in comparison to other HBDs might explain this drastic reduction of lignin solubility in the presence of water. In alcohol-based DES, the hydroxyl groups in the HBD's structure govern hydrogen bond interactions with kraft lignin functional groups, enabling its dissolution in DES. However, water molecules will compete for those interactions hindering the capacity of those DES to promote hydrogen-bonding network with lignin.36-38 Since GLY comprises three hydroxyl groups in its structure, the impact of water is larger than for other HBDs with only two hydroxyl groups, such as EGIY.29

On the other hand, the negative impact of water was less pronounced for [Ch]Cl:PROP, [Ch]Cl:BUT, [Ch]Cl:PENT, and [Ch]Cl:HEXA. In fact, at low water contents, the influence of water is low or negligible on the performance of those DES allowing a plateau on lignin solubility values (Figure 2). For example, [Ch]Cl:PROP presented a stable lignin solubility up to 35 wt % water content. The increase of HBD's carbon chain length enabled higher stability in lignin solubility for higher water contents as observed in the case of [Ch]Cl:HEXA, which maintained lignin solubility near 33 wt % up to approximately 55 wt % water content. Similar observations were reported by Soares *et al.*^{27,28} and Cláudio *et al.*³⁹ when using DES and ionic liquids capable of enhancing the solubility of phenolic compounds in aqueous media.

From the obtained lignin solubility curves, it can be inferred that dispersive interactions promoted by HBD's alkyl chains seem to be important to dissolve lignin and to maintain its solubility in aqueous media. However, how do these dispersive forces influence the lignin dissolution process? The sigmoidal shape of the solubility curves using [Ch]Cl:PROP, [Ch]-Cl:BUT, [Ch]Cl:PENT, and [Ch]Cl:HEXA aqueous solutions suggests that the solubility of kraft lignin in these systems is driven by a hydrotropic mechanism.^{40,41} These DES, and specially the HBD, self-organize around lignin macromolecules in the presence of water maintaining its solubility. This self-organization is improved with the higher length of HBD's carbon chain as a consequence of stronger dispersive forces between the alkyl chains.

In order to confirm this dissolution mechanism, the kraft lignin solubility curves of these DES aqueous solutions were fitted using the Shimizu and Matubayasi hydrotropy model⁴¹ (Figures S2 and S3 in the Supporting Information). The experimental data could be well described by the model, showing a cooperative hydrotropy as defined by Shimizu and Matubayasi.⁴¹ The sigmoidal profile of the obtained lignin solubility curves suggests a cooperative intermolecular interaction involving hydrotrope molecules participating in the dissolution process as reported by Balasubramanian *et al.*⁴²

A similar effect of water was found in kraft lignin solubility with carboxylic acid-based DES aqueous solutions (Figure 3). For instance, the lignin dissolution performance of [Ch]-Cl:MaleA was not affected by low water contents (up to 25 wt %), which might be related to the alkyl chain length of MaleA (C4). As discussed above, increasing the alkyl chain length of

95

the HBD may favor lignin dissolution in DES. On the other hand, the presence of an extra hydroxyl group in the C4 alkyl chain length of MaliA had a direct impact on the drastic drop of lignin solubility in [Ch]Cl:MaliA at the same water content range. Besides the steric hindrance discussed above, the existence of an extra hydroxyl group capable of competing for hydrogen bonds with water molecules does not favor lignin dissolution in aqueous media.^{43,44} For other studied carboxylic acid-based DES, abrupt decreasing trends in kraft lignin solubility were also observed in the presence of water, which represents cosolvency behavior of those DES.²⁸

The data depicted in Figures 2 and 3 also demonstrates that the negative effect of water on kraft lignin solubility is more pronounced in carboxylic acid-based DES than their alcohol counterparts at high water contents. In some cases, the lignin solubility is low or negligible at high water concentrations, showing the antisolvent character of water. Chen *et al.*⁴⁵ reported that the presence of large amounts of water impairs the lignin dissolution capacity of the DES since water molecules compete for hydrogen bonds with the solvent.

Effect of HBA/HBD Molar Ratio on Kraft Lignin Dissolution. The molar ratio between HBA and HBD in DES composition directly impacts its physicochemical properties, including the solvent power for a specific solute. Therefore, the influence of the HBA:HBD molar ratio on kraft lignin solubility was also studied in this work. Three alcohol-based DES ([Ch]Cl:GLY, [Ch]Cl:EGLY, and [Ch]-Cl:HEXA) and four carboxylic acid-based DES ([Ch]Cl:OxaA, [Ch]Cl:MaloA, [Ch]Cl:MaleA, and [Ch]Cl:LacA) with different molar ratios were tested for Kraft lignin solubility at 313.15 K. According to the results presented in Figures 4 and 5, the HBA:HBD molar ratio influenced kraft lignin solubility.

Contrasting the lignin solubility in alcohol-based DES, the highest solubility enhancement was observed for [Ch]-Cl:HEXA (1:2) to around 0.26-fold higher than that for [Ch]Cl:HEXA (1:1) (Figure 4). Similar observation was found when using various HBA:HBD molar ratios studied for [Ch]Cl:GLY and [Ch]Cl:EGLY. Analogously, the increase of



Figure 4. Influence of HBA:HBD molar ratio on the solubility of kraft lignin in alcohol-based DES at 313.15 K. All examined DES were tested at 5 wt % water content. A liquid mixture of [Ch]Cl:HEXA (2:1) was not successfully achieved at 313.15 K.



Figure 5. Influence of HBA:HBD molar ratio on the solubility of kraft lignin in carboxylic acid-based DES at 313.15 K. All examined DES were tested at 5 wt % water content. A liquid mixture of [Ch]Cl:MaleA (1:2) was not successfully achieved at 313.15 K.

HBD content in [Ch]Cl:MaleA enabled 40% higher lignin solubility for (2:1) ratio when compared to (1:1) (Figure 5). On the other hand, the lignin solubility enhancement was practically negligible when increasing the OxaA content.

In both cases, alcohol- or carboxylic acid-based DES, a higher HBD molar ratio enhanced lignin solubility. This clearly suggests that HBD exhibits a crucial role in kraft lignin dissolution in DES to the detriment of HBA. Francisco *et al.*²³ also observed that lignin solubility decreases with increasing amounts of [Ch]Cl (HBA). Moreover, the dispersive interactions favored by long alkyl chain lengths of the HBD (*e.g.*, HEXA and MaleA) favors this solubility improvement rather than short alkyl chain lengths (EGIY and OxaA). This was also highlighted in another study showing the ability of DES to dissolve lignin model compounds.²⁷

Structural Changes of Kraft Lignin after Thermal Treatment with DES. The second part of this work addressed the potential of DES to valorize kraft lignin. Kraft lignin was submitted to thermal treatment assisted by DES at 393.15 K for 6 h and was followed by a comprehensive characterization of the regenerated lignin (precipitated with water), including spectroscopic, thermal, and elemental analyses. These conditions were chosen to simulate lignin depolymerization processes usually applied in the literature.46-48 Four of the above studied DES, namely, [Ch]-Cl:HEXA (1:2), [Ch]Cl:MaleA (1:1), [Ch]Cl:OxaA (1:1), and [Ch]Cl:LacA (1:1), were used for these experimental trials. [Ch]Cl:HEXA (1:2) and [Ch]Cl:MaleA (1:1) were selected because of their highest solubility performances for kraft lignin, while the interest in studying [Ch]Cl:OxaA (1:1) relied on its high acidity. [Ch]Cl:LacA, which has been largely used in biomass delignification processes reported in the literature,^{17,49,50} was chosen as the reference.

FTIR–ATR Analysis. The impact of selected DES on the kraft lignin structure was first evaluated by FTIR analysis. The band assignments were performed according to lignin infrared characterization reported in the literature.^{51–55} The list of lignin vibrational bands/regions and corresponding assignments are presented in detail in the Supporting Information

(Table S3) along with full spectra (Figure S4). For comparison, the spectra were organized from kraft lignin at the top to the most modified lignin spectrum at the bottom (Figure 6).



Figure 6. Magnified FTIR–ATR spectra of kraft lignin and recovered lignins from thermal treatments (393.15 K for 6 h) with water, [Ch]Cl:HEXA (1:2), [Ch]Cl:LacA (1:1), [Ch]Cl:MaleA (1:1), and [Ch]Cl:OxaA (1:1). All examined DES were tested at 5 wt % water content.

At first sight, all infrared spectra show a typical kraft lignin fingerprint as observed in the region $1750-750 \text{ cm}^{-1}$ disclosed in Figure 6. Characteristic kraft lignin absorption bands with notable high intensities at 838, 1109, 1212, 1327, 1456, 1514, and 1600 cm⁻¹ were observed in all spectra, suggesting limited changes in the kraft lignin chemical structure after thermal treatments. The lignin recovered from water treatment presented a spectrum similar to that of kraft lignin, showing the ineffective action of water to change lignin structure at studied conditions. Among examined DES, [Ch]Cl:HEXA exhibited nonderivatizing behavior for kraft lignin since the same characteristic vibrational bands were observed for its recovered lignin, and no additional band was detected.

On the other hand, carboxylic acid-based DES demonstrated evidences of lignin chemical modification. For example, [Ch]Cl:LacA–lignin spectrum presented a band shift from 1700 to 1736 cm⁻¹ and a simultaneous intensity decrease of the band at 1152 cm⁻¹. The presence of the band at 1736 cm⁻¹

pubs.acs.org/journal/ascecg

could be associated with C=O stretching in ester groups formed by esterification of lactic acid molecules with lignin hydroxyl groups. This side reaction has also been shown in thermal treatments of lignin model compounds with [Ch]-Cl:LacA.²⁰ The decreasing intensity of the band at 1152 cm⁻ which is assigned to C-O-C vibration in polysaccharides, indicates the removal of residual contents of hemicelluloses and cellulose as a consequence of their acid hydrolysis mediated by the carboxylic acid. Similar trends can also be observed in the FTIR spectra of recovered lignins from the more acidic [Ch]Cl:OxaA and [Ch]Cl:MaleA treatments. Moreover, additional bands at 953 and 979 cm⁻¹ were observed in [Ch]Cl:OxaA-lignin and [Ch]Cl:MaleA-lignin spectra, respectively, suggesting possible variations of lignin chemical structure or contamination of [Ch]Cl:OxaA and [Ch]Cl:MaleA.

Elemental Analysis. The results obtained from the elemental analysis (Table 2) of recovered lignins showed a minimal impact of the thermal treatments on carbon, hydrogen, and oxygen contents, although at much less content, a sharp variation of nitrogen in lignins recovered from thermal treatments with carboxylic-based DES was observed. This is mostly pronounced in [Ch]Cl:MaleA-lignin and [Ch]-Cl:OxaA-lignin samples, in which the nitrogen content increased almost 2.6- and 4.7-fold the original content in kraft lignin. These results indicate a contamination of [Ch]Cl in those lignin samples, supporting the conclusions inferred from the FTIR data. On the other hand, the sulfur content in lignin samples followed an opposite trend. The 2 wt % sulfur content in kraft lignin was substantially reduced with thermal treatments, especially with carboxylic-acid DES. For instance, the treatments with [Ch]Cl:MaleA and [Ch]Cl:OxaA allowed a sulfur content reduction to almost half of the original. It should be emphasized that sulfur content is one the major deterrents of kraft lignin valorization, and thus its removal is beneficial.56,57

2D HQSC NMR Analysis. The structural analysis of lignin samples was complemented with the 2D HQSC NMR technique to better understand the impact of thermal treatments with DES. The HSQC oxygenated and aromatic regions of the kraft lignin along with the representation of identified lignin subunits are shown in the Supporting Information (Figure S5) to suitably address its chemical characterization. The ${}^{13}C-{}^{1}H$ cross signal assignments are also described in the Supporting Information (Table S4) according to data reported in the literature. ${}^{3,4,58-62}$

The HSQC analysis of recovered lignin samples from thermal treatments with [Ch]Cl:HEXA, [Ch]Cl:LacA, [Ch]-Cl:MaleA, and [Ch]Cl:OxaA revealed different behaviors

Table 2. Elemental Characterization of Kraft Lignin and Recovered Lignins from Thermal Treatments (393.15 K for 6 h) with Water, [Ch]Cl:HEXA (1:2), [Ch]Cl:LacA (1:1), [Ch]Cl:MaleA (1:1), and [Ch]Cl:OxaA (1:1)^a

| samples | elemental analysis (wt %) | | | | |
|---------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | С | Н | N | S | 0 |
| kraft lignin | 60.71 ± 0.29 | 5.35 ± 0.03 | 0.14 ± 0.01 | 2.00 ± 0.15 | 30.37 ± 0.28 |
| water-lignin | 63.03 ± 0.13 | 5.55 ± 0.02 | 0.13 ± 0.00 | 1.47 ± 0.01 | 28.22 ± 0.26 |
| [Ch]Cl:HEXA-lignin | 63.38 ± 0.00 | 5.66 ± 0.07 | 0.15 ± 0.01 | 1.46 ± 0.26 | 28.47 ± 0.40 |
| [Ch]Cl:LacA-lignin | 63.58 ± 0.09 | 5.34 ± 0.09 | 0.24 ± 0.00 | 1.33 ± 0.03 | 27.82 ± 0.13 |
| [Ch]Cl:MaleA-lignin | 61.89 ± 0.20 | 5.26 ± 0.04 | 0.36 ± 0.00 | 1.17 ± 0.21 | 30.00 ± 0.23 |
| [Ch]Cl:OxaA-lignin | 62.59 ± 0.35 | 5.39 ± 0.04 | 0.66 ± 0.01 | 1.15 ± 0.36 | 29.32 ± 0.80 |

"All examined DES were tested at 5 wt % water content. The data is expressed as means and corresponding standard deviations.



Figure 7. 2D HSQC NMR of recovered lignins from thermal treatments (393.15 K for 6 h) with [Ch]Cl:HEXA (1:2), [Ch]Cl:LacA (1:1), [Ch]Cl:MaleA (1:1), and [Ch]Cl:OxaA (1:1). All examined DES were tested at 5 wt % water content. The corresponding ${}^{13}C{}^{-1}H$ cross signals of main lignin substructures are assigned, while resonances related to DES contamination were also attributed.



Figure 8. GC chromatogram of the liquid phase from kraft lignin treatment with [Ch]Cl:OxaA (393.15 K—6 h) showing the following aromatic compounds: (A) Guaiacol, (B) syringol, (C) vanillin, (D) acetovanillone, (E) 3,4-dihydroxy-5-methoxyacetophenone, (F) guaiacylacetone, (G) syringaldehyde, (H) 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone, and (I) acetosyringone.

between these DES regarding their capacity to modify the lignin structure. The HSQC spectra of recovered lignins after thermal treatment with these DES are depicted in Figure 7.

Notably, the HSQC spectra of both kraft lignin (Figure S5) and [Ch]Cl:HEXA–lignin (Figure 7) share the same identified C–H correlations and intensities, which means that no relevant chemical modification to the kraft lignin structure was governed by [Ch]Cl:HEXA. The same behavior was observed for kraft lignin treated with water (Figure S6). Therefore, lignin chemical linkages are not altered using [Ch]Cl:HEXA or water at the examined temperature (393.15 K).

On the other hand, carboxylic-based DES enabled the disruption of important lignin chemical bonds, specially C-O covalent bonds, whereas different levels of structural modification were observed. The HSQC spectra of recovered lignins demonstrated an increased reactivity of examined DES in the following order: [Ch]Cl:LacA < [Ch]Cl:MaleA < [Ch]Cl:OxaA. In all cases, an absence of C_{β} -H_{β} correlation of the alkyl-aryl ether structures (A) at 83.96/4.31 ppm (guaiacyl type) and 87.23/3.69 ppm (syringyl type) was observed. On the other hand, the cross signals from α (81.36/ 4.78 ppm) and γ (59.0/3.2 and 59.9/3.7 ppm) positions in the same substructure were maintained, although depicting different intensities among spectra. These results suggest that the acidity provided by these carboxylic-based DES allowed the cleavage of β -O-4 bonds in lignin macromolecules. Furthermore, all signals related to phenylcoumaran substructures (C) vanished, representing the cleavage of α -O-4 chemical linkages in lignin. On the other hand, other relevant lignin substructures, including pinoresinol (B) and spirodienone (D), were maintained in kraft lignin treated with [Ch]Cl:LacA and [Ch]Cl:MaleA. This was not observed for [Ch]Cl:OxaAlignin spectrum, in which the cross signals from the spirodienone substructure (D) were not visible. It possibly indicates the higher capacity of oxalic acid for the cleavage of α -O- α linkages, which could be associated with its higher acidity $(pka1_{(OxaA)} = 1.42)$ than their acid counterparts $(pka1_{(MaleA)} = 1.94; pka1_{(LacA)} = 3.86)$. Unsurprisingly, the cross signals related to xylan backbone, namely, at 63.63/3.28

ppm (X₅), 72.85/3.06 ppm (X₄), 74.28/3.28 ppm (X₃), 75.84/ 3.53 ppm (X₂), and 101.80/4.29 ppm (X₁), disappeared in all cases, indicating the removal of residual xylan present in kraft lignin through acid hydrolysis of the carbohydrate glycosidic linkage mediated by carboxylic acid-based DES.

To confirm the high reactivity of [Ch]Cl:OxaA, a standard gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis of the liquid phase obtained after kraft lignin thermal treatment with this DES was performed. The acquired GC chromatogram (Figure 8) depicted the existence of several lignin monomers, either S or G type unit, in the liquid phase after the thermal treatment. A total of nine meaningful aromatic compounds were identified by contrasting with standard compounds and GC/MS databases. It is reasonable to mention that these compounds were formed by lignin depolymerization, mostly through C-O cleavage assisted by [Ch]Cl:OxaA as mentioned above, but the obtained depolymerization profile also reveals possible C-C cleavage. For instance, guaiacol (A) and syringol (B) were detected and were probably formed from the cleavage of the aliphatic part of lignin phenylpropanoid units and/or other identified compounds (C to I in Figure 8). Yet, more data is needed to elucidate this result. Overall, these results indicate that [Ch]Cl:OxaA can act as both the solvent and the catalytic agent, resulting in partial lignin depolymerization and subsequent structural modification as shown by the HSCQ analysis.

The HSQC data also revealed the presence of DES as a contaminant in all treated lignins. Resonances associated with [Ch] ion, such as CH₃ (54.50/3.30 ppm) and CH₂ (67.0/3.41 ppm) groups, were identified in the spectra of recovered lignins from treatments with carboxylic-based DES. This result is corroborated by the substantial increase in the amount of nitrogen in those lignins found by elemental analysis as presented above (Table 2). The fact that [Ch] is not present in the [Ch]Cl:HEXA–lignin spectrum suggests that a chemical binding between [Ch] and lignin might be favored in acidic media. Alvarez-Vasco *et al.* also proposed a possible reaction between [Ch] and lignin phenolic groups (lactic acid was used as HBD).¹⁷ Furthermore, cross signals attributed to carboxylic acids, such as lactic and maleic acids, were also found in HSQC





Temperature (K)

Figure 9. TGA (left) and DTGA (right) curves of kraft lignin and recovered lignins from thermal treatments (393.15 K for 6 h) with [Ch]Cl:HEXA (1:2), [Ch]Cl:LacA (1:1), [Ch]Cl:MaleA (1:1), and [Ch]Cl:OxaA (1:1). All examined DES were tested at 5 wt % water content.

spectra. Obviously, carboxylic signals from oxalic acid are not seen in HSQC (lack of C–H coupling), but its presence was confirmed by 1D NMR (data not shown). The esterification of these carboxylic acids with lignin hydroxyl groups is most likely to occur as indicated by the intense C=O vibrational bands in FTIR spectra previously reported (Figure 6).

50

40

A comparison between aromatic regions of HSQC spectra clearly shows that the aromatic fractions of kraft lignin are practically preserved, including S and G type units as well as *p*-hydroxycinnamyl structures (H), after DES treatment. Although [Ch]Cl:OxaA demonstrated the ability for lignin depolymerization, the formation of depolymerized products from S and G type units (Figure 8) indicates no selective cleavage.

FTIR, elemental analysis, and 2D NMR data elucidated the chemical modifications of kraft lignin in the presence of alcohol- and acid-based DES. On the one hand, the nonderivatizing behavior of alcohol-based DES, such as [Ch]Cl:HEXA, allows their application as solvents for the design of tailored reactions of lignin into new products. On the other hand, carboxylic acid-based DES showed the ability to depolymerize lignin in valuable monomeric compounds through ether bond cleavage increasing the value of kraft lignin, but part of the solvent seems to react with the remaining non-depolymerized fraction by esterification. Although consumption of the solvent would be seen as a negative effect, in this case, the integration of dissolution and functionalization of lignin with esterified carboxylic acids may be envisaged as an opportunity to increase the cost efficiency in the production of new lignin bio-based composites and materials. For instance, lignin esters of maleic acid have been used for the improvement of lignin reactivity toward grafting reactions in thermal processes⁶³ as well as for the functionalization of lignin nanoparticles as plastic fillers.64

TGA Analysis. The thermal stability of kraft lignin and DEStreated lignins was also addressed. Figure 9 shows the thermal decomposition curves and corresponding derivatives in the temperature range between 303.15 and 973.15 K.

The TGA data demonstrated that treated lignins exhibited thermal profiles similar to that of kraft lignin. Yet, relevant differences can be highlighted. Among examined samples, [Ch]Cl:MaleA–lignin and [Ch]Cl:OxaA–lignin showed the highest mass loss between 350 and 600 K. However, after this temperature range, [Ch]Cl:OxaA–lignin demonstrated higher thermal stability (60.1 wt % loss) than others (62.5–64.2 wt % loss), including kraft lignin (61.4 wt % loss) as depicted in Figure 9. The higher thermal stability of [Ch]Cl:OxaA–lignin can be correlated with its composition of recalcitrant structures, such as pinoresinol containing β – β linkages, to the detriment of more susceptible structures for cleavage (e.g., aryl ether) as depicted in HSQC spectra. Furthermore, the high reactivity of [Ch]Cl:OxaA not only favors the cleavage of aryl ether structures but also may enable the formation of lignin condensed fractions difficult to pyrolyze. After ether bond cleavage, radical couplings could be formed, which in turn establish intricate inter/intra C–O and inter C–C bonds that require high dissociation energies.⁶⁵

632.38 K

700

Temperature (K)

(-4.93 %-m

800

900

On the other hand, the highest mass loss of lignins treated with [Ch]Cl:OxaA-lignin and [Ch]Cl:MaleA at 350-600 K range mentioned above is clearly expressed in differential thermogravimetric analysis (DTGA) curves with peaks of weight loss rate at 465.55 and 501.49 K, respectively (Figure 9). In contrast to literature data, these mass losses are most likely to be representative of oxalic and malic acid contaminations.^{66,67} This reflects the identified contaminations observed before in NMR analysis. Moreover, the maximum differential thermogravimetric values (DTG_{max}) were detected between 625 and 640 K for all lignin samples. This mass loss is related to the fragmentation of lignin interunit bonds⁶⁸ and seems to be quite similar between almost all lignin samples with no grid differences when compared to kraft lignin. An exception can be observed for [Ch]Cl:OxaA-lignin (Figure 9), which follows a different pattern represented by a lower weight loss rate and a slight DTG_{max} deviation. This can be associated with lignin chemical changes induced by [Ch]-Cl:OxaA as explained before.

CONCLUSIONS

The present work demonstrated the ability of DES to dissolve kraft lignin and their potential to chemically modify this underrated byproduct of pulp and paper industries.

The obtained results showed that DES HBD plays an important role in kraft lignin dissolution, and the efficiency is governed by its chemical nature (alcohol or carboxylic), chain length, and molar ratio to HBA. Furthermore, the addition of water negatively affects the lignin solvation power of DES. Among the examined DES, [Ch]Cl:HEXA and [Ch]Cl:MaleA showed the best performance for kraft lignin dissolution, allowing 32.99 and 34.97 wt % solubility at 313.15 K, respectively.

Research Article

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Besides, the thermal treatments (393 K) of kraft lignin with selected DES demonstrated that carboxylic acid-based DES induce chemical modifications to kraft lignin, especially, the disruption of C–O covalent bonds (*e.g.*, β -O-4, α -O-4, and α -O- α). Furthermore, the acidity power of carboxylic acid-based DES has a direct impact on the chemical modification of kraft lignin, while alcohol-based DES were found to be excellent nonderivatizing solvents by maintaining the lignin chemical structure.

The results shown in this work highlight the versatility of these solvents, which, depending on their chemical structure and composition, may offer different lignin valorization pathways: (i) partial lignin depolymerization with carboxylic acid-based DES into added value low-molecular-weight compounds and simultaneous esterification of the nondepolymerized fraction as a precursor to new product formulations or (ii) dissolution of underivatized lignin for target modifications using alcohol-based DES toward new biobased materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c06655.

List of compounds used in this work; kraft lignin calibration curve; kraft lignin solubility data; description of Shimizu and Matubayasi hydrotropy model and correlation with solubility data; lignin characterization; and spectra and assignments of FTIR–ATR and 2D HSQC (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

André M. da Costa Lopes – CICECO⊠Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal; CECOLAB⊠Collaborative Laboratory towards Circular Economy, Oliveira do Hospital 3405-155, Portugal; ☺ orcid.org/0000-0001-8855-6406; Email: andremcl@ua.pt

João A. P. Coutinho – CICECO Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal; o orcid.org/0000-0002-3841-743X; Email: jcoutinho@ua.pt

Authors

Filipe H. B. Sosa – School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas 13083-852, São Paulo, Brazil; CICECO Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal

Dinis O. Abranches – CICECO Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Aveiro 3810-193, Portugal; orcid.org/0000-0003-0097-2072

Mariana C. da Costa – School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas 13083-852, São Paulo, Brazil

Complete contact information is available at:

https://pubs.acs.org/10.1021/acssuschemeng.0c06655

Notes

The authors declare no competing financial interest.

pubs.acs.org/journal/ascecg

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior-Brasil (CAPES)-Finance Code 001, the Banco Santander S. A., FAPESP [2014/21252-0], CNPq [169459/2017-9, 200627/ 2018-0, 310272/2017-3], and FAEPEX/UNICAMP and partially developed within the scope of the project CICECO-Aveiro Institute of Materials, FCT Ref. UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financed by national funds through the FCT/MCTES. The work was also funded by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) through the projects Deep-Biorefinery (PTDC/AGR-TEC/1191/2014) and MultiBiorefinery (POCI-01-0145-FEDER-016403). The NMR spectrometers are part of the National NMR Network (PT NMR) and are partially supported by Infrastructure Project N° 022161 (cofinanced by FEDER through COMPETE 2020, POCI and PORL and FCT through PIDDAC). The authors are grateful to Suzano for lignin donation.

ABBREVIATIONS

DES, deep eutectic solvent; HBA, hydrogen bond acceptor; HBD, hydrogen bond donor; [Ch]Cl, cholinium chloride; EGLY, ethylene glycol; GLY, glycerol; PROP, 1,3-propanediol; BUT, 1,4-butanediol; PENT, 1,5-pentanediol; HEXA, 1,6hexanediol; OxaA, oxalic acid; MaloA, malonic acid; MaleA, maleic acid; MaliA, malic acid; LacA, lactic acid

REFERENCES

(1) Ralph, J.; Bunzel, M.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Grabber, J. H.; Steinhart, H. Peroxidase-Dependent Cross-Linking Reactions of p-Hydroxycinnamates in Plant Cell Walls. *Phytochem. Rev.* **2004**, *3*, 79–96.

(2) Fernández-Costas, C.; Gouveia, S.; Sanromán, M. A.; Moldes, D. Structural Characterization of Kraft Lignins from Different Spent Cooking Liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Biomass Bioenergy* **2014**, *63*, 156–166.

(3) Balakshin, M. Y.; Capanema, E. A.; Chen, C. L.; Gracz, H. S. Elucidation of the Structures of Residual and Dissolved Pine Kraft Lignins Using an HMQC NMR Technique. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 6116–6127.

(4) Liitiä, T. M.; Maunu, S. L.; Hortling, B.; Toikka, M.; Kilpeläinen, I. Analysis of Technical Lignins by Two- and Three-Dimensional NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2136–2143.

(5) Crestini, C.; Lange, H.; Sette, M.; Argyropoulos, D. S. On the Structure of Softwood Kraft Lignin. *Green Chem.* 2017, 19, 4104–4121.

(6) Giummarella, N.; Pylypchuk, I. V.; Sevastyanova, O.; Lawoko, M. New Structures in Eucalyptus Kraft Lignin with Complex Mechanistic Implications. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 10983–10994.

(7) Chatterjee, S.; Saito, T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3941–3958.

(8) Vakkilainnen, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process, 2007.

(9) Gillet, S.; Aguedo, M.; Petitjean, L.; Morais, A. R. C.; Da Costa Lopes, A. M.; Łukasik, R. M.; Anastas, P. T. Lignin Transformations for High Value Applications: Towards Targeted Modifications Using Green Chemistry. *Green Chem.* **201**7, *19*, 4200–4233.

(10) Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, 70–71.

(11) Martins, M. A. R.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. *J. Solution Chem.* **2019**, *48*, 962–982.

(12) De Morais, P.; Gonçalves, F.; Coutinho, J. A. P.; Ventura, S. P. M. Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents. ACS Sustainable Chem. Eng. 2015, 3, 3398–3404.

(13) Maugeri, Z.; Domínguez de María, P. Novel Choline-Chloride-Based Deep-Eutectic-Solvents with Renewable Hydrogen Bond Donors: Levulinic Acid and Sugar-Based Polyols. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 421–425.

(14) Crespo, E. A.; Silva, L. P.; Martins, M. A. R.; Fernandez, L.; Ortega, J.; Ferreira, O.; Sadowski, G.; Held, C.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P. Characterization and Modeling of the Liquid Phase of Deep Eutectic Solvents Based on Fatty Acids/Alcohols and Choline Chloride. *Ind. Eng. Chem. Res.* **201**7, *56*, 12192–12202.

(15) Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9142–9147.

(16) Zhang, Q.; De Oliveira Vigier, K.; Royer, S.; Jérôme, F. Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108–7146.

(17) Alvarez-Vasco, C.; Ma, R.; Quintero, M.; Guo, M.; Geleynse, S.; Ramasamy, K. K.; Wolcott, M.; Zhang, X. Unique Low-Molecular-Weight Lignin with High Purity Extracted from Wood by Deep Eutectic Solvents (DES): A Source of Lignin for Valorization. *Green Chem.* **2016**, *18*, 5133–5141.

(18) Loow, Y.-L.; New, E. K.; Yang, G. H.; Ang, L. Y.; Foo, L. Y. W.; Wu, T. Y. Potential Use of Deep Eutectic Solvents to Facilitate Lignocellulosic Biomass Utilization and Conversion. *Cellulose* **2017**, *24*, 3591–3618.

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

(20) Da Costa Lopes, A. M.; Gomes, J. R. B.; Coutinho, J. A. P.; Silvestre, A. J. D. Novel Insights into Biomass Delignification with Acidic Deep Eutectic Solvents: A Mechanistic Study of β -O-4 Ether Bond Cleavage and the Role of the Halide Counterion in the Catalytic Performance. *Green Chem.* **2020**, *22*, 2474–2487.

(21) Melro, E.; Alves, L.; Antunes, F. E.; Medronho, B. A Brief Overview on Lignin Dissolution. J. Mol. Liq. 2018, 265, 578-584.

(22) Sosa, F. H. B.; Dias, R. M.; da Costa Lopes, A. M.; Coutinho, J. A. P.; da Costa, M. C. Fast and Efficient Method to Evaluate the Potential of Eutectic Solvents to dissolve Lignocellulosic Components. *Sustain* **2020**, *12*, 3358.

(23) Francisco, M.; Van Den Bruinhorst, A.; Kroon, M. C. New Natural and Renewable Low Transition Temperature Mixtures (LTTMs): Screening as Solvents for Lignocellulosic Biomass Processing. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2153–2157.

(24) Lynam, J. G.; Kumar, N.; Wong, M. J. Deep Eutectic Solvents' Ability to Solubilize Lignin, Cellulose, and Hemicellulose; Thermal Stability; and Density. *Bioresour. Technol.* **2017**, 238, 684–689.

(25) Hou, X.-D.; Feng, G.-J.; Ye, M.; Huang, C.-M.; Zhang, Y. Significantly Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw via a High-Performance Two-Stage Deep Eutectic Solvents Synergistic Pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2017**, 238, 139–146.

(26) Yiin, C. L.; Quitain, A. T.; Yusup, S.; Sasaki, M.; Uemura, Y.; Kida, T. Characterization of Natural Low Transition Temperature Mixtures (LTTMs): Green Solvents for Biomass Delignification. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 258–264.

(27) Soares, B.; Tavares, D. J. P.; Amaral, J. L.; Silvestre, A. J. D.; Freire, C. S. R.; Coutinho, J. A. P. Enhanced Solubility of Lignin Monomeric Model Compounds and Technical Lignins in Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 4056–4065.

(28) Soares, B.; Silvestre, A. J. D.; Rodrigues Pinto, P. C.; Freire, C. S. R.; Coutinho, J. A. P. Hydrotropy and Cosolvency in Lignin Solubilization with Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 12485–12493.

(29) Sun, J.; Dutta, T.; Parthasarathi, R.; Kim, K. H.; Tolic, N.; Chu, R. K.; Isern, N. G.; Cort, J. R.; Simmons, B. A.; Singh, S. Rapid Room Temperature Solubilization and Depolymerization of Polymeric Lignin at High Loadings. *Green Chem.* **2016**, *18*, 6012–6020.

101

(30) Sameni, J.; Krigstin, S.; Sain, M. Solubility of Lignin and Acetylated Lignin in Organic Solvents. *BioResources* 2017, *12*, 1548– 1565.

pubs.acs.org/journal/ascecg

(31) Tan, Y. T.; Ngoh, G. C.; Chua, A. S. M. Effect of Functional Groups in Acid Constituent of Deep Eutectic Solvent for Extraction of Reactive Lignin. *Bioresour. Technol.* **2019**, *281*, 359–366.

(32) Suopajärvi, T.; Ricci, P.; Karvonen, V.; Ottolina, G.; Liimatainen, H. Acidic and Alkaline Deep Eutectic Solvents in Delignification and Nanofibrillation of Corn Stalk, Wheat Straw, and Rapeseed Stem Residues. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *145*, 111956.

(33) Malaeke, H.; Housaindokht, M. R.; Monhemi, H.; Izadyar, M. Deep Eutectic Solvent as an Efficient Molecular Liquid for Lignin Solubilization and Wood Delignification. *J. Mol. Liq.* **2018**, *263*, 193–199.

(34) Janesko, B. G. Modeling Interactions between Lignocellulose and Ionic Liquids Using DFT-D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 11393–11401.

(35) Yu, O.; Yoo, C. G.; Kim, C. S.; Kim, K. H. Understanding the Effects of Ethylene Glycol-Assisted Biomass Fractionation Parameters on Lignin Characteristics Using a Full Factorial Design and Computational Modeling. *ACS Omega* **2019**, *4*, 16103–16110.

(36) Zhang, J.; Zhang, P.; Ma, K.; Han, F.; Chen, G.; Wei, X.; Jianbin, Z.; Pengyan, Z.; Kai, M. A.; Fang, H. A. N.; Guohua, C.; Xionghui, W. E. I. Hydrogen Bonding Interactions between Ethylene Glycol and Water: Density, Excess Molar Volume, and Spectral Study. *Sci. China, Ser. B: Chem.* **2008**, *51*, 420–426.

(37) Chen, Y.; Ozaki, Y.; Czarnecki, M. A. Molecular Structure and Hydrogen Bonding in Pure Liquid Ethylene Glycol and Ethylene Glycol-Water Mixtures Studied Using NIR Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18694–18701.

(38) Durand, E.; Lecomte, J.; Baréa, B.; Dubreucq, E.; Lortie, R.; Villeneuve, P. Evaluation of Deep Eutectic Solvent-Water Binary Mixtures for Lipase-Catalyzed Lipophilization of Phenolic Acids. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2275–2282.

(39) Cláudio, A. F. M.; Neves, M. C.; Shimizu, K.; Canongia Lopes, J. N.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. The Magic of Aqueous Solutions of Ionic Liquids: Ionic Liquids as a Powerful Class of Catanionic Hydrotropes. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3948–3963.

(40) Soares, B. P.; Abranches, D. O.; Sintra, T. E.; Leal-Duaso, A.; García, J. I.; Pires, E.; Shimizu, S.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P. Glycerol Ethers as Hydrotropes and Their Use to Enhance the Solubility of Phenolic Acids in Water. ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 5742–5749.

(41) Shimizu, S.; Matubayasi, N. The Origin of Cooperative Solubilisation by Hydrotropes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25621–25628.

(42) Balasubramanian, D.; Srinivas, V.; Gaikar, V. G.; Sharma, M. M. Aggregation Behavior of Hydrotropic Compounds in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3865–3870.

(43) Xu, A.; Guo, X.; Zhang, Y.; Li, Z.; Wang, J. Efficient and Sustainable Solvents for Lignin Dissolution: Aqueous Choline Carboxylate Solutions. *Green Chem.* **2017**, *19*, 4067–4073.

(44) Ji, W.; Ding, Z.; Liu, J.; Song, Q.; Xia, X.; Gao, H.; Wang, H.; Gu, W. Mechanism of Lignin Dissolution and Regeneration in Ionic Liquid. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 6393–6403.

(45) Chen, Z.; Bai, X.; Lusi, A.; Zhang, H.; Wan, C. Insights into Structural Changes of Lignin toward Tailored Properties during Deep Eutectic Solvent Pretreatment. ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 9783–9793.

(46) Alunga, K. R.; Ye, Y.-Y.; Li, S.-R.; Wang, D.; Liu, Y.-Q. Catalytic Oxidation of Lignin-Acetoderivatives: A Potential New Recovery Route for Value-Added Aromatic Aldehydes from Acetoderivatives. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3746–3753.

(47) Pinto, P. C. R.; Costa, C. E.; Rodrigues, A. E. Oxidation of Lignin from Eucalyptus Globulus Pulping Liquors to Produce Syringaldehyde and Vanillin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4421–4428.

(48) Yamamoto, K.; Hosoya, T.; Yoshioka, K.; Miyafuji, H.; Ohno, H.; Yamada, T. Tetrabutylammonium Hydroxide 30-Hydrate as

Novel Reaction Medium for Lignin Conversion. ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 10111–10115.

(49) Chen, Z.; Wan, C. Ultrafast Fractionation of Lignocellulosic Biomass by Microwave-Assisted Deep Eutectic Solvent Pretreatment. *Bioresour. Technol.* 2018, 250, 532–537.

(50) Shen, X.-J.; Wen, J.-L.; Mei, Q.-Q.; Chen, X.; Sun, D.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-C. Facile Fractionation of Lignocelluloses by Biomass-Derived Deep Eutectic Solvent (DES) Pretreatment for Cellulose Enzymatic Hydrolysis and Lignin Valorization. *Green Chem.* **2019**, *21*, 275–283.

(51) Cachet, N.; Camy, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Condoret, J.-S.; Delmas, M. Esterification of Organosolv Lignin under Supercritical Conditions. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *58*, 287–297.

(52) Cademartori, P. H. G.; dos Santos, P. S. B.; Serrano, L.; Labidi, J.; Gatto, D. A. Effect of Thermal Treatment on Physicochemical Properties of Gympie Messmate Wood. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *45*, 360–366.

(53) Gordobil, O.; Delucis, R.; Egüés, I.; Labidi, J. Kraft Lignin as Filler in PLA to Improve Ductility and Thermal Properties. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *72*, 46–53.

(54) Nevárez, L. A. M.; Casarrubias, L. B.; Celzard, A.; Fierro, V.; Muñoz, V. T.; Davila, A. C.; Lubian, J. R. T.; Sánchez, G. G. Biopolymer-Based Nanocomposites: Effect of Lignin Acetylation in Cellulose Triacetate Films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 045006.

(55) Pandey, K. K.; Pitman, A. J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. Int. Biodeterior. Biodegrad. 2003, 52, 151–160.

(56) Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry. *Ind. Crops Prod.* 2004, 20, 131–141.

(57) Smook, G. A. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, 2nd ed.; Angus Wilde Publications Inc: Vancouver, 1989.

(58) Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Isolation and Structural Characterization of the Milled-Wood Lignin from Paulownia Fortunei Wood. *Ind. Crops Prod.* **2009**, *30*, 137–143.

(59) Balakshin, M.; Capanema, E.; Chen, C.-L.; Gratzl, J.; Kirkman, A.; Gracz, H. Biobleaching of Pulp with Dioxygen in the Laccase-Mediator System—Reaction Mechanisms for Degradation of Residual Lignin. J. Mol. Catal. B: Enzym. 2001, 13, 1–16.

(60) Chen, Z.; Bai, X.; Lusi, A.; Wan, C. High-Solid Lignocellulose Processing Enabled by Natural Deep Eutectic Solvent for Lignin Extraction and Industrially Relevant Production of Renewable Chemicals. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 12205–12216.

(61) Chen, Z.; Reznicek, W. D.; Wan, C. Aqueous Choline Chloride: A Novel Solvent for Switchgrass Fractionation and Subsequent Hemicellulose Conversion into Furfural. ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 6910–6919.

(62) Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Faulds, C. B.; Kim, H.; Ralph, J.; Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Lignin Composition and Structure in Young versus Adult Eucalyptus Globulus Plants. *Plant Physiol.* **2011**, *155*, 667–682.

(63) Hu, L.; Stevanovic, T.; Rodrigue, D. Unmodified and Esterified Kraft Lignin-Filled Polyethylene Composites: Compatibilization by Free-Radical Grafting. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41484.

(64) Yang, X.; Zhong, S. Properties of Maleic Anhydride-Modified Lignin Nanoparticles/Polybutylene Adipate-Co-Terephthalate Composites. J. Appl. Polym. Sci. 2020, 137, 49025.

(65) Shuai, L.; Saha, B. Towards High-Yield Lignin Monomer Production. Green Chem. 2017, 19, 3752-3758.

(66) Fischer, F.; Scholz, G.; Batzdorf, L.; Wilke, M.; Emmerling, F. Synthesis, Structure Determination, and Formation of a Theobromine:Oxalic Acid 2:1 Cocrystal. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 824–829.

(67) Liu, S.; Qin, Y.; Qiao, L.; Miao, Y.; Wang, X.; Wang, F. Cheap and Fast: Oxalic Acid Initiated CO2-Based Polyols Synthesized by a Novel Preactivation Approach. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 146–152.

(68) Toledano, A.; García, A.; Mondragon, I.; Labidi, J. Lignin Separation and Fractionation by Ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 71, 38–43. Research Article

Supporting Information

Kraft lignin solubility and its chemical modification

in deep eutectic solvents

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Dinis O. Abranches², André M. da Costa Lopes^{2,3*}, João A. P.

Coutinho^{2*}, Mariana C. da Costa¹

¹Department of Process and Products Design (DDPP) - School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), 13083-852, Campinas, São Paulo, Brazil. ²CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal. ³CECOLAB - Collaborative Laboratory Towards Circular Economy, R. Nossa Senhora da Conceição, 3405-155 Oliveira do Hospital

*Corresponding author 1: andremcl@ua.pt *Corresponding author 2: jcoutinho@ua.pt

Number of Pages: 17

Number of Tables: 4

Number of Figures: 6

Table of Contents

| 1. Chemicals | S3 |
|--|------|
| | |
| 2. Lignin calibration curve | S4 |
| | |
| 3. Kraft lignin solubility in DES | S5 |
| | |
| 4. Shimizu and Matubayasi hydrotropy model | S6 |
| | |
| 5. Lignin characterization | |
| | 60 |
| 5.2. FTIR-ATR | |
| | C11 |
| 5.2. 2D H3QC NMR | |
| 6 References | \$15 |
| U. References | |

S2

1. Chemicals

Table S1. Compounds used in this work along with their CAS Number, molecular weight (Mw),purity and supplier.

| Compound | CAS Number | Mw (g mol⁻¹) | Water content (wt %) | Purity ^a (wt %) | Supplier |
|-----------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|----------------|
| Cholinium chloride ([Ch]Cl) | 67-48-1 | 139.62 | 2.38±0.42 | 98.0 | Acros Organics |
| Glycerol (GLY) | 56-81-5 | 92.09 | 0.13±0.04 | 99.0 | Acros Organics |
| Ethylene glycol (EGLY) | 107-21-1 | 62.07 | 0.11±0.02 | 99.0 | Fluka |
| 1,3-propanediol (PROP) | 504-63-2 | 76.10 | 0.09±0.01 | 98.0 | Sigma |
| 1,4-butanediol (BUT) | 110-63-4 | 90.12 | 0.07±0.01 | 99.0 | Alfa Aesar |
| 1,5-pentanediol (PENT) | 111-29-5 | 104.15 | 0.05±0.02 | 97.0 | Alfa Aesar |
| 1,6-hexanediol (HEXA) | 629-11-8 | 118.16 | 0.08±0.01 | 97.0 | Aldrich |
| L(+)-lactic acid (LacA) | 79-33-4 | 90.08 | 14.8±0.05 | 92.0 | Riedel de Haen |
| Oxalic acid (OxaA) | 144-62-7 | 90.03 | 0.03±0.00 | 99.5 | Merck |
| DL-malic acid (MaliA) | 617-48-1 | 134.09 | 0.02±0.00 | 99.5 | Panreac |
| DL-malonic acid (MaloA) | 141-82-2 | 104.06 | 0.01±0.00 | >98.0 | Fluka |
| Maleic acid (MaleA) | 110-16-7 | 116.07 | 0.01±0.00 | 99.0 | Panreac |

\$3

^areported by the supplier

2. LIGNIN CALIBRATION CURVE



Figure S1. Kraft lignin calibration curve.

3. KRAFT LIGNIN SOLUBILITY IN DES

| DES | HBA:HBD molar ratio | Lignin solubility (wt%) |
|---------------------------|------------------------|----------------------------|
| | Polyols | |
| [Ch]Cl:GLY | 1:2 | 28.56±0.89 |
| [Ch]Cl:EGLY | 1:2 | 32.26±0.72 |
| [Ch]Cl:PROP | 1:2 | 25.12±0.58 |
| [Ch]Cl:BUT | 1:2 | 27.61±0.56 |
| [Ch]Cl:PENT | 1:2 | 29.54±0.51 |
| [Ch]Cl:HEXA | 1:2 | 32.99±0.58 |
| | Carboxylic Aci | ds |
| [Ch]Cl:OxaA | 1:1 | 23.08±0.30 |
| [Ch]Cl:MaloA | 1:1 | 34.10±0.04 |
| [Ch]Cl:MaliA | 1:1 | 24.74±0.33 |
| [Ch]Cl:MaleA [*] | 1:1 | 34.97±0.33 |
| [Ch]Cl:OxaA | 1:2 | 23.92±0.47 |
| [Ch]Cl:MaloA | 1:2 | 34.00±0.37 |
| [Ch]Cl:MaliA | 1:2 | 25.24±1.08 |
| | | |
| | References | |
| [Ch]Cl:LacA | 1:1 | 28.23±0.24 |
| Water | - | 0.15±0.05 |

Table S2. Solubility of Kraft lignin in DES with 5 wt % water content at 313.15 K.

4. SHIMIZU AND MATUBAYASI HYDROTROPY MODEL

The Shimizu and Matubayasi¹ model was developed to describe the usual sigmoidal solubility curves found in hydrotropy and also describes information about the interactions between solute and hydrotropic molecules. The model developed by Shimizu and Matubayasi¹ can be described as:

$$\frac{S_L}{S_{L,0}} = \frac{1 + \left(\frac{S_L}{S_{L,0}}\right)_{max} e^{m.ln(x_H) + b}}{1 + e^{m.ln(x_H) + b}}$$

where: $x_H = \frac{M_H}{M_H + M_{water}}$

 $x_H = x_{HBD}$ or

 $x_H = x_{ChCl}$ or

$$x_H = x_{ES} = x_{HBD} + x_{ChCl}$$

where S_L is the solubility of lignin in the system (molar fraction of the solute), $S_{L,0}$ is the solubility of lignin in water and x_H is the molar fraction of the hydrotrope, in this case being HBD, or chlorine chloride or the sum of the two in the case of ES. Note that x_H is the molar fraction of the hydrotrope on a solute free base. The term $S_L/S_{L,0}$ represents the relative solubility of lignin in the solution about solubility in pure water. The parameters m and b represent the molecular interactions between solute and hydrotrope, more specifically, m represents the number of hydrotrope molecules in the vicinity of the solute.

After determining the parameters m and b, it is possible to outline the model curve adjusted to the experimental data.


Figure S2. Solubility enhancement of lignin ($S_L/S_{L,0}$) in DES aqueous solutions with the following HBDs: a) OxaA, b) MaloA, c) MaliA, and d) MaleA fitted using the Shimizu and Matubayasi hydrotropy model (- - -).¹



Figure S3. Solubility enhancement of lignin $(S_L/S_{L,0})$ in DES aqueous solutions with the following HBDs: a) ethylene glycol, b) 1,3-propanediol, c) 1,4-butanediol, d) 1,5-pentanediol and e) 1,6-hexanediol and f) glycerol fitted using the Shimizu and Matubayasi hydrotropy model (---).¹

5. LIGNIN CHARACTERIZATION

5.1. FTIR-ATR

 Table S3. FTIR vibrational bands/regions and corresponding assignments for Kraft lignin.

| Vibrational | Assignments | |
|---------------------------------|--|--|
| band/region (cm ⁻¹) | Assignments | |
| 3200-3500 | O-H vibrations ² | |
| 2844-2980 | Aliphatic C–H and CH2 stretching vibrations ² | |
| 1775-1750 | C=O of esters, ketones, aldehydes and acids. (C=O stretching, non conjugated ³ | |
| 1731 | C=O stretching in xylan, C=O stretching of acetyl or carboxylic $\operatorname{acid}^{4,5}$ | |
| 1700 | Unconjugated C=O (ketone, carboxyl or ester stretching) ^{4,6} | |
| 1600-1690 | Aromatic skeletal vibration ^{7–9} | |
| 1514 | Aromatic skeletal vibration ^{7–9} | |
| 1456 | Aromatic skeletal vibration and C-H deformations ^{7–9} | |
| 1425 | Aromatic skeletal vibrations combined with C-H in-plane deformation $^{7\mathchar`-9}$ | |
| 1370-1365 | C-H deformation (aliphatic C-H Stretch in CH3, not in OMe; phen. OH^{10} | |
| 1327-1365 | Syringyl unit breathing with C=O stretching and condensed Guaiacyl rings $^{7-9}$ | |
| 1241 | Guaiacyl ring breathing C–O stretch in lignin and for C–O linkage in guiacyl aromatic methoxyl groups ¹¹ | |
| 1212 | C-C plus C-O plus C=O stretch; Guaiacyl condensed > Guaiacyl etherified ⁷⁻⁹ | |
| 1152 | C–O–C vibration (Cellulose and hemicellulose) ¹¹ | |
| 1109 | Contribution of C-H in a plane deformation, C=O stretching of syringyl units and secondary alcohols ^{7–9} | |
| 1040 | Aromatic C H in-plane deformation (Guaiacyl > Syringyl) plus C-O deformation in primary alcohols plus C=O stretch (unconjugated) ^{7–9} | |
| 979 | C–O valance vibration; aromatic C–H in plane deformation ¹² | |
| 925 | Aromatic C-H out-of-plane ⁷ | |
| 838 | Aromatic C-H out-of-plane deformation in Guaiacyl and Syringyl units ¹³ | |



Figure S4. FTIR-ATR spectra of Kraft lignin and recovered lignins from treatments with [Ch]Cl:OxaA, [Ch]Cl:LacA, [Ch]Cl:Hexa, [Ch]Cl:MaleA and water at 393.15 K for 6 h.

5.2.2D HSQC NMR

The structural analysis of lignin samples was complemented with the 2D HQSC NMR technique to better understand the impact of thermal treatments with DES. The HSQC oxygenated and aromatic regions of the Kraft lignin along with the representation of identified lignin subunits are shown in Figure S5 to suitably address its chemical characterization. The ¹³C-¹H cross signal assignments are described in Table S4 according to data reported in literature. ^{14–}

In the oxygenated aliphatic region ($\delta c - \delta H 35 - 110/2.5 - 5.7$ ppm), the major lignin subunits, such as alkyl-aryl ether structures (β -O-4), resinols (β - β), phenylcoumaran (β -1), spirodienone (β -5), were identified in Kraft Lignin, while an intense signal at 56.1/3.75 ppm represents the C-H cross assignment of methoxy groups in lignin. On the other hand, cross signals associated with xylan backbone (X) were also found representing a contamination of residual xylan in Kraft lignin, which is a common trait in this technical lignin.¹⁵

In the aromatic region ($\delta_c-\delta_H$ 90-160/5.8-9.0 ppm), the cross signals at 104.88/7.07 and 105.22/6.47 ppm refer to the C_{2,6}-H_{2,6} correlations in non-oxidized (S_{2,6}) and oxidized (S'_{2,6}) syringyl type units, respectively. Similar assignments can be made to guaiacyl type units, including non-oxidized at 111.00/6.95 ppm (G₂), 115.00/6.75 ppm (G₅), 119.00/6.75 ppm (G₆); and oxidized at 111.04/7.33 (G'₂) and 120.14/7.24 (G'₆) ppm.²¹ The signal range between 122.00-130.00/7.0-8.0 ppm should correspond to α -carbonyl/carboxyl position in syringyl and guaiacyl units¹⁴ as well as to cinnamyl structures with alcohols, aldehydes, and acids as end groups (H).

S11



Figure S5. 2D HSQC NMR of Kraft lignin with corresponding ¹³C-¹H cross signal assignments to main lignin subunits: (A) β -O-4' linkages; (B) Resinol (β - β '); (C) Phenylcoumaran (β -5'); (D) Spirodienone (β -1'); (E) cinnamyl acetate end-groups; (F) Ar-CHOH-COOH unit (C α -H α); (G) Guaiacyl unit; (G') oxidized Guaiacyl unit with a C α ketone or carboxyl group; (H) phydroxycynnamyl structures (alcohol, aldehyde or carboxylic end groups); (I) β -O-4' substructure C α etherified to carbohydrate (R, polysaccharide; R', H); (J) β -O-4' substructure C γ etherified to carbohydrate (R, H; R', polysaccharide); (S2,6) Syringyl unit; (S'2,6) oxidized syringyl unit with a C α ketone (phenolic); (X) Xylan.

| Labels | δC | δH | Assignment | |
|--------|--------|------|---|--|
| Dβ | 49.61 | 3.39 | C_{β} - H_{β} in β -1' spirodienone substructures (D) | |
| Вβ | 53.50 | 3.07 | C_{β} -H $_{\beta}$ in resinol substructures (B) | |
| Сβ | 53.71 | 3.46 | C_{β} -H $_{\beta}$ in β -5 phenylcoumaran | |
| Β΄β | 54.20 | 2.82 | C_{β} - H_{β} in epiresinol substructures (B) | |
| MeO | 56.06 | 3.75 | C-H in methoxyls | |
| Αγ | 59.00 | 3.2 | C_{γ} -H $_{\gamma}$ in β -O-4' substructures (A) | |
| Αγ | 59.87 | 3.71 | $C_{\gamma}\text{-}H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}O\text{-}4'$ substructures (A) | |
| Hγ | 61.59 | 4.11 | C _Y -H _Y in p-hydroxycynnamyl alcohol | |
| Εα | 63.16 | 4.64 | C_{α} -H $_{\alpha}$ in p-hydroxycinnamyl alcohol | |
| Сү | 63.26 | 3.89 | C_{γ} -H _{γ} in β -5 phenylcoumaran | |
| X5 | 63.63 | 3.28 | Cs-Hs in xylan | |
| γL | 66.88 | 4.28 | $C_{\gamma}\text{-}H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}O\text{-}4'$ Ca- etherified with carbohydrate | |
| Dγ' | 68.89 | 3.79 | $C_{\gamma}\text{-}H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}1'$ spirodienone substructures (D) | |
| Dy' | 68.92 | 3.13 | $C_{\gamma}\text{-}H_{\gamma}$ in $\beta\text{-}1'$ spirodienone substructures (D) | |
| Β΄β | 70.56 | 4.09 | C_{β} -H $_{\beta}$ in epiresinol substructures (B) | |
| Вγ | 71.07 | 3.79 | C_{γ} -H $_{\gamma}$ in resinol substructures (B) | |
| Вγ | 71.14 | 4.2 | C_{γ} -H $_{\gamma}$ in resinol substructures (B) | |
| Αα | 71.62 | 4.91 | $C_{\alpha}\text{-}H_{\alpha}$ in $\beta\text{-}O\text{-}4'$ substructures (A) | |
| X4 | 72.85 | 3.06 | C4-H4 in xylan | |
| Fα | 74.18 | 4.43 | C_{α} -H $_{\alpha}$ in Ar-CHOH-COOH unit | |
| Х3 | 74.28 | 3.28 | C3-H3 in xylan | |
| X2 | 75.84 | 3.53 | C ₂ -H ₂ in xylan | |
| Β΄α | 81.36 | 4.78 | C_{α} -H $_{\alpha}$ in epiresinol substructures (B) | |
| Cα | 82.92 | 5.51 | Cα-Hα in β-5 phenylcoumaran | |
| Ια | 83.41 | 4.83 | Ca-Ha in $\beta\text{-O-4'}$ Ca- etherified with carbohydrate | |
| Αβ | 83.96 | 4.31 | (G) CβHβ in β-O-4' linked to G units | |
| Βα | 85.3 | 4.67 | C_{α} -H $_{\alpha}$ in resinol substructures (B) | |
| Dβ′ | 86.89 | 4.44 | C_{β} -H $_{\beta}$ in β -1' spirodienone substructures (D) | |
| Β΄α | 87.22 | 4.33 | C_{α} -H $_{\alpha}$ in epiresinol substructures (B) | |
| Αβ | 87.23 | 3.69 | (S) $C_{\beta}\text{-}H_{\beta}$ in $\beta\text{-}O\text{-}4'$ linked to S units | |
| X1 | 101.8 | 4.29 | C1-H1 in xylan | |
| S'2.6 | 104.88 | 7.07 | C _{2.6} - H _{2.6} in oxidized Syringyl units (S') | |

 Table S4. Assignments of Kraft lignin C-H correlation signals in the HSQC spectra.

115

S13

| S2.6 | 105.22 | 6.47 | C _{2.6} - H _{2.6} in Syringyl units (S) | |
|------|--------|------|---|--|
| G2 | 111.00 | 6.95 | C ₂ -H ₂ in Guaiacyl units (G) | |
| G2′ | 111.04 | 7.33 | C ₂ -H ₂ in oxidized Guaiacyl units (G) | |
| G5 | 115.00 | 6.75 | C₅-H₅ in Guaiacyl units (G) | |
| G6 | 119.00 | 6.75 | C ₆ -H ₆ in Guaiacyl units (G) | |
| G6′ | 120.14 | 7.24 | C ₆ -H ₆ in oxidized Guaiacyl units (G) | |
| н | 122.98 | 7.56 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 125.53 | 7.79 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 126.16 | 4.00 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 127.01 | 7.35 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 128.42 | 8.09 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 131.29 | 8.23 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |
| н | 145.73 | 8.8 | Cynnamyl alcohols. aldehydes or acids (end groups) | |



Figure S6. 2D HSQC NMR of recovered lignins from thermal treatment with water at

393.15 K for 6 h.

S14

6. REFERENCES

- Shimizu, S.; Matubayasi, N. The Origin of Cooperative Solubilisation by Hydrotropes.
 Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, *18* (36), 25621–25628. DOI 10.1039/c6cp04823d.
- Nevrez, L. A. M.; Casarrubias, L. B.; Celzard, A.; Fierro, V.; Műoz, V. T.; Davila, A. C.; Lubian, J. R. T.; Snchez, G. G. Biopolymer-Based Nanocomposites: Effect of Lignin Acetylation in Cellulose Triacetate Films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011, *12* (4), 045006. DOI 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
- Rodrigues, J.; Faix, O.; Pereira, H. Determination of Lignin Content of Eucalyptus Globulus
 Wood Using FTIR Spectroscopy. *Holzforschung* 1998, 52 (1), 46–50. DOI 10.1515/hfsg.1998.52.1.46.
- (4) Chow, S. Z. Infrared Spectral Characteristics and Surface Inactivation of Wood at High Temperatures. *Wood Sci. Technol.* 1971, 5 (1), 27–39. DOI 10.1007/BF00363118.
- (5) Fackler, K.; Stevanic, J. S.; Ters, T.; Hinterstoisser, B.; Schwanninger, M.; Salmén, L. Localisation and Characterisation of Incipient Brown-Rot Decay within Spruce Wood Cell Walls Using FT-IR Imaging Microscopy. *Enzyme Microb. Technol.* **2010**, *47* (6), 257–267. DOI 10.1016/j.enzmictec.2010.07.009.
- (6) Cachet, N.; Camy, S.; Benjelloun-Mlayah, B.; Condoret, J. S.; Delmas, M. Esterification of Organosolv Lignin under Supercritical Conditions. *Ind. Crops Prod.* 2014, *58*, 287–297. DOI 10.1016/j.indcrop.2014.03.039.
- (7) Prado, R.; Erdocia, X.; De Gregorio, G. F.; Labidi, J.; Welton, T. Willow Lignin Oxidation and Depolymerization under Low Cost Ionic Liquid. ACS Sustain. Chem. Eng. 2016, 4 (10), 5277–5288. DOI 10.1021/acssuschemeng.6b00642.
- (8) García, A.; Erdocia, X.; González Alriols, M.; Labidi, J. Effect of Ultrasound Treatment on the Physicochemical Properties of Alkaline Lignin. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2012, 62, 150–158. DOI 10.1016/j.cep.2012.07.011.
- (9) Sun, S. N.; Li, M. F.; Yuan, T. Q.; Xu, F.; Sun, R. C. Sequential Extractions and Structural

Characterization of Lignin with Ethanol and Alkali from Bamboo (Neosinocalamus Affinis). *Ind. Crops Prod.* **2012**, *37* (1), 51–60. DOI 10.1016/j.indcrop.2011.11.033.

- (10) Passoni, V.; Scarica, C.; Levi, M.; Turri, S.; Griffini, G. Fractionation of Industrial Softwood Kraft Lignin: Solvent Selection as a Tool for Tailored Material Properties. ACS Sustain. Chem. Eng. 2016, 4 (4), 2232–2242. DOI 10.1021/acssuschemeng.5b01722.
- (11) Pandey, K. K.; Pitman, A. J. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2003, 52 (3), 151– 160. DOI 10.1016/S0964-8305(03)00052-0.
- (12) Schwanninger, M.; Hinterstoisser, B.; Gierlinger, N.; Wimmer, R.; Hanger, J. Application of Fourier Transform near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to Thermally Modified Wood. *Holz als Roh - und Werkst.* 2004, 62 (6), 483–485. DOI 10.1007/s00107-004-0520-z.
- (13) Gordobil, O.; Delucis, R.; Egüés, I.; Labidi, J. Kraft Lignin as Filler in PLA to Improve Ductility and Thermal Properties. *Ind. Crops Prod.* 2015, 72, 46–53. DOI 10.1016/j.indcrop.2015.01.055.
- (14) Balakshin, M. Y.; Capanema, E. A.; Chen, C. L.; Gracz, H. S. Elucidation of the Structures of Residual and Dissolved Pine Kraft Lignins Using an HMQC NMR Technique. J. Agric. Food Chem. 2003, 51 (21), 6116–6127. DOI 10.1021/jf034372d.
- (15) Liitiä, T. M.; Maunu, S. L.; Hortling, B.; Toikka, M.; Kilpeläinen, I. Analysis of Technical Lignins by Two- and Three-Dimensional NMR Spectroscopy. J. Agric. Food Chem. 2003, 51 (8), 2136–2143. DOI 10.1021/jf0204349.
- (16) Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Isolation and Structural Characterization of the Milled-Wood Lignin from Paulownia Fortunei Wood. *Ind. Crops Prod.* 2009, 30 (1), 137–143. DOI 10.1016/j.indcrop.2009.03.004.
- (17) Balakshin, M.; Capanema, E.; Chen, C. L.; Gratzl, J.; Kirkman, A.; Gracz, H. Biobleaching of Pulp with Dioxygen in the Laccase-Mediator System - Reaction Mechanisms for

118

S16

Degradation of Residual Lignin. J. Mol. Catal. - B Enzym. 2001, 13 (1-3), 1-16. DOI 10.1016/S1381-1177(00)00225-3.

- (18) Chen, Z.; Bai, X.; Lusi, A.; Wan, C. High-Solid Lignocellulose Processing Enabled by Natural Deep Eutectic Solvent for Lignin Extraction and Industrially Relevant Production of Renewable Chemicals. ACS Sustain. Chem. Eng. 2018, 6 (9), 12205–12216. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b02541.
- (19) Chen, Z.; Reznicek, W. D.; Wan, C. Aqueous Choline Chloride: A Novel Solvent for Switchgrass Fractionation and Subsequent Hemicellulose Conversion into Furfural. ACS Sustain. Chem. Eng. 2018, 6 (5), 6910–6919. DOI 10.1021/acssuschemeng.8b00728.
- (20) Rencoret, J.; Gutiérrez, A.; Nieto, L.; Jiménez-Barbero, J.; Faulds, C. B.; Kim, H.; Ralph, J.;
 Martínez, Á. T.; del Río, J. C. Lignin Composition and Structure in Young versus Adult
 Eucalyptus Globulus Plants. *Plant Physiol.* 2011, 155 (2), 667–682. DOI 10.1104/pp.110.167254.
- (21) Kim, H.; Ralph, J. Solution-State 2D NMR of Ball-Milled Plant Cell Wall Gels in DMSO-d
 6/Pyridine-D5. Org. Biomol. Chem. 2010, 8 (3), 576–591. DOI 10.1039/b916070a.

S17



© 2021 Copyright - All Rights Reserved | Copyright Clearance Center, Inc. | Privacy statement | Terms and Conditions Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet#formTop

"Reprinted with permission from ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 50, 18577–18589. Copyright (2021) American Chemical Society".

1/1

Considerações do Capítulo 7 e Objetivos Capítulo 8

Neste capítulo foi confirmada a capacidade dos ESs e suas soluções aquosas de dissolver a lignina. Entre os solventes estudados o [Ch]Cl:HEXA e o [Ch]Cl:MaleA apresentaram os melhores resultados, permitindo 32,99 e 34,97% m/m de solubilidade a 40°C, respectivamente. Também foi verificado que o aumento da cadeia carbônica dos HBDs e o aumento da razão molar de HBD:HBA (1:2 para 2:1) favorece a dissolução da lignina nesses solventes. Os ESs baseados em álcoois não modificaram significativamente a estrutura da lignina Kraft durante o processo de solubilização. Por outro lado, os ESs à base de ácidos carboxílicos modificaram a estrutura da lignina Kraft, removendo a contaminação por carboidratos e clivando principalmente as ligações β -O-4'. Os resultados mostram a versatilidade desses solventes distintos, que, dependendo de sua estrutura e composição química, podem oferecer uma modificação da lignina.

Uma vez detectada a capacidade dos ESs baseados em ácidos carboxílicos de modificar a estrutura da lignina, no capítulo 8 o ES formado por cloreto de colina e ácido oxálico (1:1), o ES mais reativo, foi utilizado como solvente para a despolimerização de dois tipos de ligninas técnicas, Kraft e Organossolve. A reação foi mediada por peróxido de hidrogênio ou ácido sulfúrico em condições amenas (pressão ambiente e temperatura de 80°C). Esses parâmetros ajudaram a iniciar o estudo dos mecanismos de despolimerização da lignina utilizando os ESs. Além disso foram identificados e analisados novos compostos gerados durante a reação de despolimerização da lignina.

CAPÍTULO 8 - Conversion of Organosolv and Kraft lignins into value-added compounds at mild conditions assisted by an acidic deep eutectic solvent

8. CONVERSION OF ORGANOSOLV AND KRAFT LIGNINS INTO VALUE-ADDED COMPOUNDS AT MILD CONDITIONS ASSISTED BY AN ACIDIC DEEP EUTECTIC SOLVENT

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Ana Bjelic³, Edita J. Grojzdek³, Miha Grilc³, João A. P. Coutinho¹, Mariana C. Costa¹, Andre M. da Costa Lopes^{1,4*}.

¹CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal.

²School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil.

³Department of Catalysis and Chemical Reaction Engineering, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

⁴CECOLAB - Collaborative Laboratory Towards Circular Economy, R. Nossa Senhora da Conceição, 3405-155 Oliveira do Hospital

*Corresponding author. e-mail address: andremcl@ua.pt



Conversion of Organosolv and Kraft lignins into valueadded compounds at mild conditions assisted by an acidic deep eutectic solvent

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Ana Bjelic³, Edita J. Grojzdek³, Miha Grilc³, João A. P. Coutinho¹, Mariana C. Costa¹, André M. da Costa Lopes^{1,4*}.

¹CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal.

²School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil.

³Department of Catalysis and Chemical Reaction Engineering, National Institute

of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

⁴CECOLAB - Collaborative Laboratory Towards Circular Economy, R. Nossa

Senhora da Conceição, 3405-155 Oliveira do Hospital

* Corresponding author. e-mail address: andremcl@ua.pt

ABSTRACT

In this study, an acidic deep eutectic solvent (DES) was used as benign solvent to valorise technical lignins by breaking down their structure into valueadded aromatic compounds. The action of an acidic DES composed of cholinium chloride ([Ch]Cl) and oxalic acid (Oxa), at molar ratio 1:1, towards depolymerisation of Kraft and Organosolv lignins (KL and OL) was studied at mild conditions (80 °C, for 1 to 6 h). Furthermore, the addition of hydrogen peroxide (H₂O₂) or sulfuric acid (H₂SO₄) as co-catalysts was also performed. The obtained data showed maximum yields between 25.3 wt% and 27.7 wt% of lignin depolymerisation products after OL and KL breakdown. Moreover, the profile of depolymerisation products was distinct between examined lignins as well as between acidic ([Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) and acidic oxidative treatments ([Ch]Cl:Oxa/H₂O₂). The acidic treatments of KL favoured the formation of syringol and acetosyringone, while vanillic and syringic acids were the main products in the acidic treatments of OL. On the other hand, the presence of H₂O₂ in DES revealed the ability to promote electrophilic substitutions of chloride from [Ch]Cl in the aromatic ring of lignin monomers. After depolymerisation, regenerated lignin samples disclosed reduced molecular weight in contrast to their precedent. Moreover, FT-IR data showed lignin structural changes, including esterification with oxalic acid and formation of phenolic groups as consequence of aryl ether bond breakdown. The insights gained in this study also provide a better understanding on lignin depolymerisation mechanisms with DES (with and without co-catalysts) and envisage process integration through the production of lignin monomers (and oligomers) combined with functionalization of regenerated lignin with oxalic acid.

Keywords: lignin, deep eutectic solvents, depolymerisation, acidolysis, oxidation, value-added aromatic compounds.

1. INTRODUCTION

Lignin is one of the three major macromolecular components of vegetal biomass, besides cellulose and hemicelulloses, and is the second most abundant resource in nature after cellulose.¹ It exhibits structural and protective functions in plant biomass against external biotic attacks and its content can reach 15 to 40 % of plant dry weight. Lignin is a randomly branched macromolecule constituted by three phenylpropanoid units, namely guaiacyl (G), syringyl (S) and p-hydroxyphenyl (H), linked by different types of C-O (e.g. β -O-4 and α -O-4) and C-C (e.g. β - β , β -1 and β -5) covalent bonds. Therefore, this macromolecule represents a valuable source of aromatics and stands as one of the most important candidates to replace fossil-based feedstocks in the production of commodities, such as fuels, chemicals and materials within the scope of the biorefinery concept.²

Currently, most of the available lignin is a by-product of cellulose pulp and 2G bioethanol industrial activities and is burned in boilers to produce energy into the grid.³ Bearing in mind all the potentialities of this aromatic carbon source, this is a low value chain that must be upgraded. However, the heterogeneous and complex structure of lignin as well as its low reactivity restrict the development of applications in novel materials and value-added chemicals.⁴ A possible solution relies on the effective depolymerisation of this macromolecule into its monomeric constituents providing an opportunity to generate new products and also to overcome scientific and technological barriers upon lignin valorisation.

However, the development of efficient lignin depolymerisation processes has been a massive challenge. The intricate structure of lignin allied with highly stable C-O and C-C chemical bonds hinder the depolymerisation that needs high energy input to promote linkage disruption. Amongst those chemical bonds, β -O-4 aryl ether are the most representative linkages in lignin structure (about 60%),³ thus their disruption have been intensively approached.⁵ However, simultaneous cleavage of C-C bonds is of utmost importance specially when targeting the production of low molecular weight aromatic compounds, such as lignin monomers and oligomers, which disclose a high market value.²

In literature, different studies have been reporting heterogeneous^{6,7} and homogeneous^{2,8} catalysis as technologies capable of disrupting lignin chemical

bonds towards the production of aromatic chemicals.⁹ The heterogeneous catalysis of lignin typically involves the application of metal catalysts, but they exhibit some disadvantages. Catalysts containing noble metals (palladium, platinum, ruthenium¹⁰) have disclosed high efficiency, but their high cost is a drawback, while cheap metal-based catalysts possessing zinc or copper are less efficient and their surface is quite often saturated with lignin fragments, preventing their proper reuse.¹¹ On the other hand, the homogeneous catalysis of lignin stands as an alternative overcoming some of the disadvantages of heterogeneous conversion, but usually relies on the application of strong mineral acids or alkaline solutions, posing several technical issues, especially in downstream processing.^{12,13} Furthermore, the high toxicity of mineral acids is also negative to environment and public health. Their recovery from product stream must be performed, although this task has revealed very harsh.^{14,15} A more sustainable solution may lie in the use of green tools, such as green solvents or green catalysts, to overcome these environmental and healthy limitations.

Recently, deep eutectic solvents (DES) have been studied and applied as green tools in several applications.¹⁶ Introduced by Abbott et al.,¹⁷ DES is a mixture of at least one hydrogen bond donor (HBD) and one hydrogen bond acceptor (HBA) capable of establishing strong hydrogen bonds and form an eutectic solution with inherent negative deviation of the melting temperature in contrast to that of the ideal mixture.^{17,18} This depression in the melting temperature makes a large number of DES to be liquid at room temperature enabling their use as solvents. In addition, DES possess other favorable characteristics, including biodegradability, low vapor pressure, easy preparation and tailored physicochemical properties (acidity, basicity, polarity, among others).¹⁹

These features drew the attention to apply DES towards lignin dissolution^{20,21} and biomass delignification.^{22,23} Several studies have been reporting acidic DESs, such as those formed by the combination of cholinium chloride ([Ch]Cl) as HBA and carboxylic acids, including oxalic acid (Oxa), formic acid (FA) and lactic acid (LA) as HBD, as efficient solvents for the extraction and dissolution of lignin from biomass.^{24,25} Few works have stressed out small changes to lignin structure after its delignification with DES,^{26–28} while others have proven the ability of DES to disrupt lignin chemical bonds,^{29,30} specially β -O-4

ether bonds³¹. These contradictory observations rely mostly on the acidic nature of the HBD and mild vs severe conditions used in biomass delignification. Notwithstanding these differences, a close inspection on the delignification mechanisms and performance of these acidic DES was investigated.^{32,33} Alvarez-Vasco et al. reported that the cleavage of β -O-4 bond in a lignin model compound (quaiacylglycerol-β-quaiacyl) by [Ch]Cl:LA is similar to lignin acidolysis catalysed by hydrochloric acid.³² In another work, da Costa Lopes et al.³⁴ demonstrated that [Ch]Cl:p-toluenesulfonic acid (pTSA) and its bromide equivalent ([Ch]Br:pTSA) are able to cleave efficiently β -O-4 bonds of another lignin model compound (1phenyl-2-phenoxyethanol). Through DFT calculations, the authors revealed a nucleophilic role of the halide anion (chloride or bromide) that substitutes the hydroxyl group neighbouring the β -O-4 ether linkage, forming a halide intermediate that energetically favors the cleavage.³⁴ On the other hand, Hong et al.³³ evaluated the structural changes of alkali lignin after its treatment with [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:LA. In both cases, the cleavage of ether bonds was preceded by the following lignin modifications: i) removal of the Cα alcohol and the formation of highly reactive benzylic carbocations in the lignin side chains; ii) oxidation of the C α position and acylation of the C γ position.³³

Bearing all this in mind, the application of DES as both solvent and catalyst may provide a new and sustainable process for lignin depolymerisation besides biomass delignification. However, there are still few studies that explored the performance of DES to depolymerise lignin in its monomeric and oligomeric fragments.^{33,35} The present research study intends to give an important and comprehensive contribution to better understand the mechanisms behind this process mediated by these unique solvents. [Ch]Cl:Oxa (1:1 molar ratio), which previously showed an improved performance on lignin cleavage in contrast to other acidic DES,³¹ was chosen as representative medium to dissolve and depolymerise two technical lignins, namely Kraft and Organosolv, under moderate conditions (80 °C, 1-6 h). In addition, sulfuric acid (H₂SO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂) were used as co-catalysts to address different mechanistic possibilities in the disruption of C-O and C-C linkages in those lignins. The results from this study provide new insights into the depolymerisation pathways of lignin mediated by or in presence of an acidic DES.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

Kraft Lignin (KL) isolated from Eucalyptus Urograndis was directly supplied by Suzano Papel & Celulose (Brazil). KL was precipitated from the industrial black liquor by employing carbon dioxide. On the other hand, Organosolv Lignin (OL) was directly supplied by Fraunhofer (Germany). OL was extracted from beech wood with 50 % (v/v) ethanol solution and sulphuric acid as a catalyst. Cholinium chloride ([Ch]Cl, 98.0 wt% purity) was purchased from Acros Organics (New Jersey, US). Oxalic acid (Oxa, 99.5% purity), tetrahydrofuran (THF, 99 wt% purity and methyl benzoate (99 wt% purity) were purchased from Merck (Darmstadt, Germany). Both hydrogen peroxide (H2O2, 30 % v/v) and methyl isobutyl ketone (MIBK, 98.5 wt% purity) were purchased from Riedel-de Haën - Honeywell (Charlotte, US), while sulfuric acid (H2SO4, 96 wt% purity) was supplied by Fisher Chemical (New Jersey, US).

2.2. DES Preparation

The binary mixture of [Ch]Cl and Oxa at molar ratio 1:1 was sealed in glass vials, heated in oil bath at 60 °C and kept at constant magnetic stirring until a transparent liquid (approximately 2 hours) was formed. The prepared DES was cooled down to room temperature and water content was measured by Metrohm 831 Karl-Fischer coulometer. Water content in DES was corrected to 5 wt% afterwards to uniform every batch.

2.3. Lignin depolymerisation assays

The methodology of lignin depolymerisation and post-processing steps are briefly described in Figure 1. KL or OL (300 mg) was added to [Ch]Cl:Oxa (1:1) (6.0 g) in 250 mL glass flasks from 6 Plus Reaction StationTM carousel (Radleys, United Kingdom), which allows parallel reactions at the same temperature and agitation. The mixture was heated up to 80 °C and reaction was left for 1, 3 and 6 h under constant agitation (200 rpm) provided by the magnetic bar stirrer. Both technical lignins were treated with three distinct systems: i) DES; ii) DES with catalytic amount of H₂SO₄ (1 wt%); and iii) DES with catalytic amount of H₂O₂ (2 wt%).

After reaction, the glass flasks were placed in ice bath (5 °C) and 20 mL of water was added to the mixture enabling lignin precipitation. The precipitated lignin was separated by vacuum filtration, washed with water (3 x 10 mL), and finally freeze dried before its gravimetric quantification. The lignin recovery yields were determined by the equation 1. The liquid phase containing lignin depolymerised products was collected and stored in a fridge before analysis. The obtained yields of lignin depolymerisation product were calculated by closing the mass balance of the initial lignin as disclosed by the equation 2.



Figure 1. The flowchart of lignin treatment and post-processing analysis performed in this work.

$$lignin\ recovery\ yield\ (wt\%) = \frac{m_{Lig_recovered}}{m_{Lig_initial}} \cdot 100 \tag{1}$$

where $m_{Lig_initial}$ is the initial lignin mass, while $m_{Lig_recovery}$ is the amount of recovered lignin after depolymerisation.

depolymerization product yield (wt%) =
$$\frac{m_{Lig_initial} - m_{Lig_recovered}}{m_{Lig_initial}} \cdot 100$$
 (2)

2.4. Extraction of lignin depolymerisation products from DES

The collected liquid phase (≈20 mL) was subjected to a liquid/liquid extraction with MIBK (10 mL) to separate the lignin depolymerisation products

from DES. The MIBK phase enriched with those compounds was then separated from DES phase. This liquid/liquid extraction step was repeated twice and MIBK phases were collected in the same flask and further evaporated in a centrifugal vacuum concentrator (MiVac, US). were obtained after solvent evaporation and were re-dissolved in 5 mL THF followed by filtration to remove any trace of [Ch]Cl (insoluble in THF). Subsequently, THF was evaporated in centrifugal vacuum concentrator. The resulting solid extracts were re-dissolved in THF to obtain a known concentration (20.0 mg·L⁻¹) for GC-MS analysis.

2.5. Lignin acetylation

The regenerated lignin samples (section 2.3) were acetylated with pyridine and acetic anhydride (2:1) v/v mixture at 50 °C. After 8 hours of reaction, the pH of the solutions was adjusted to approximately 3.0 with a HCl (0.1 N) solution and left at room temperature for 12 h with continuous stirring (approximately 200 rpm) to avoid lignin agglomeration. The obtained suspensions were centrifuged for 10 min at 4500 rpm and the resulting acetylated lignin was exhaustively washed with distilled water (5 x 10 mL) and freeze-dried. The acetylated lignin samples were analysed by GPC.

2.6. Lignin characterization

2.6.1. Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis

GPC analyses of acetylated lignin samples and depolymerisation products were performed on a size-exclusion chromatographic system (HP-AGILENT system) equipped with a UV detector (set at 280 nm). Analyses were carried out at ambient temperature using THF as eluents at a flow rate of 1 mL·min⁻¹. Aliquots (100 μ L) of acetylated lignin dissolved in THF (1.5 mg·mL⁻¹) were injected into PLgel 3 μ m MIXED E 7.5 x 300 mm. The column specifications allow for the separation of molecular masses up to 3.0 x 104 g·mol-1. The GPC system was calibrated with polystyrene standards (Mw = 162, 672, 890, 2280, 4840, 5180, 9630, 25500, 61400, 127000). The chromatographic data were processed with the PSS (Polymer Standards Service) WinGPC Unity software.

2.6.2. Fourier Transform InfraRed (FT-IR) analysis

The FTIR spectra of lignin samples (not acetylated) were recorded on a PerkinElmer Spectrum BX spectrometer equipped with a horizontal Golden Gate ATR cell and a diamond crystal. A total of 32 scans were made for each sample with a resolution of 4 cm⁻¹ in a wave range between 4000 cm⁻¹ and 400 cm⁻¹.

2.6.3. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis

The identification and semi-quantification of lignin depolymerisation products was carried out using a gas chromatograph/mass spectrometer Shimadzu QP2010 Ultra, equipped with an AOC-20i autosampler and highperformance quadrupole mass filter. The separation of reaction products was carried out in a DB-5 ms column (30 m length, 0.25 mm i.d. and 0.25 μ m film thickness) using helium as the carrier gas (40 cm s⁻¹). The chromatographic conditions were as follows: isothermal at 80 °C for 5 min, ramped from 80 to 250 °C (8 °C min⁻¹), ramped from 250 to 300 °C (4 °C min⁻¹) and then isothermal at 300 °C for 5 min; injector temperature of 320 °C; and split ratio equal to 1:10. The MS was operated in the electron impact mode with an electron impact energy of 70 eV and data was collected at a rate of 1 scan s⁻¹ over a range of m/z 50-1000. The ion source was kept at 200 °C and the interface temperature at 300 °C.

Identification of compounds was performed by comparing chromatographic peaks retention times and their mass spectra with the equipment mass spectral library (NIST14s MS Library Database or WILEY229 MS Library Database). A semi-quantitative analysis was carried out by considering the ratio between the peak area of compound and the peak area of the internal standard as shown by the following equation:

% Relative Peak Area_i =
$$\frac{A_i}{\sum_{i}^{n} A_i} \cdot 100$$
 (3)

where A_i is the peak area of compound "*i*", and "*n*" is the number of compounds.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of lignin depolymerisation products

Kraft and Organosolv lignins (KL and OL) were treated with three distinct solvent systems: i) [Ch]Cl:Oxa; ii) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄; and iii) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂. Their ability for lignin depolymerisation at 80 °C was evaluated over time (1, 3 and 6 h) and the obtained results are depicted in Figure 2.

At first sight, depolymerisation product yields were all higher than 6.7 wt%, suggesting that the studied systems were able to convert at least a small portion of the initial lignin. Furthermore, reactions of OL and KL with both [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ revealed an increase of the depolymerisation product yield from 1 to 3 h, but a sharply decrease at 6 h was verified. Maximum yields between 25.3 wt% and 26.8 wt% of lignin depolymerisation products were obtained in the reaction of OL and KL with these DES systems at 3 h. However, an exception to this trend was disclosed by DES comprising catalytic amount of H₂O₂, which presented a different behaviour in the depolymerisation of both KL and OL in contrast to other DES systems. For KL treatment, a maximum depolymerisation product yield (25.3 wt%) was detected at 1 h, while it decreased continuously over time up to one half after 6 h. On the other hand, no relevant changes in yields (between 12.7 and 15.4 wt%) during OL treatment with [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ were observed.

Overall, the inherent acidity of oxalic acid (pka $\simeq 1.5$) per se is sufficient to give [Ch]Cl:Oxa the ability to promote lignin depolymerisation as reported elsewhere.^{33,36} However, additional catalytic amount of a strong acid like H₂SO₄ (pka \simeq -3.0) seems to favour the disruption of lignin chemical bonds, specially β -O-4 bond cleavage,^{37,38} increasing the depolymerisation efficiency. The maximum yield of 26.8 wt% is at the same level of lignin depolymerisation with DES. Hong et al.³³ observed that the process of alkaline lignin treatment with [Ch]Cl:LA or [Ch]Cl:Oxa at 80-120 °C for 6 hours resulted in a depolymerisation yield that varied between 25 to 56%.³³ Other depolymerisation technologies, such as base catalysed (NaOH) depolymerisation and in situ hydrogenolysis (pressurized to 4 MPa with H₂ at 260 °C and 4 hours), allowed to convert more than 92.5% of lignin. Meier et al. studied the catalytic hydrogenolysis of lignin at

high temperature (400 °C) in the presence of a catalyst (NiMo aluminosilica) and obtained a yield of around 65% by weight.³⁹ Oasmaa and Johansson also achieved a yield of around 60% by weight in hydrotreating lignin at a hydrogen pressure of 10 MPa in the presence of a water-soluble molybdenum catalyst.⁴⁰

Furthermore, for treatments with [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄, the decrease of lignin depolymerisation product yield at 6 h can be explained by the existence of condensation and repolymerisation reactions^{3,33} between those products and lignin, enabling higher yield of regenerated solid. These undesired reactions, which are favoured at long treatments, are also one of the major limitations in several lignin depolymerisation processes.^{41,42} The condensation of lignin depolymerisation products during time was more evidenced in KL treatment with [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.



Figure 2. Yields of lignin depolymerisation products in the liquid phase after a) KL and (b) OL treatment with (**■**) [Ch]Cl:Oxa, (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ at 80 °C.

Lignin depolymerisation products dissolved in each liquid extract were tentatively identified by GC/MS. Initially, 60 compounds were labelled (Table S1), but among these, 30 were selected as representative compounds of depolymerisation fractions (Table 1) to compare the catalytic behaviour of the examined DES systems.

| Entry | Compounds | MW (Da) | Ret. Time (min) |
|-------|--|---------|-----------------|
| 1 | guaiacol | 124.14 | 7.380 |
| IS* | methyl benzoate | 136.15 | 7.645 |
| 2 | 1-(3,4,5-trihydroxyphenyl)propanone | 182.17 | 10.818 |
| 3 | 3-(3,4,5-trihydroxyphenyl)propanal | 182.17 | 11.430 |
| 4 | 5-chloroguaiacol | 158.01 | 11.609 |
| 5 | 4-ethyl-guaiacol | 152.19 | 11.663 |
| 6 | 2-methoxy-4-vinylphenol | 150.22 | 11.903 |
| 7 | 3-methoxycatechol | 140.05 | 11.285 |
| 8 | syringol | 154.16 | 13.062 |
| 9 | vanillin | 152.15 | 14.011 |
| 10 | 1-chloro-5-methoxybenzene-3,4-diol | 174.01 | 14.358 |
| 11 | acetovanillone | 166.17 | 15.485 |
| 12 | 3,4-dihydroxy-5-methoxyacetophenone | 182.17 | 16.027 |
| 13 | guaiacylacetone | 182.17 | 16.130 |
| 14 | vanillic acid | 168.14 | 16.690 |
| 15 | 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol | 194.23 | 17.037 |
| 16 | 2-chloro-3,5-dimethoxybenzene-1,4-diol | 204.02 | 17.680 |
| 17 | homovanillic acid | 182.17 | 17.760 |
| 18 | 2,5-dimethoxy-1,4-benzenediol | 170.16 | 18.002 |
| 19 | syringaldehyde | 182.17 | 18.072 |
| 20 | 3,5-dichloro-2,6-dimethoxyphenol | 221.99 | 18.370 |
| 21 | 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-oxopropanoic acid | 210.05 | 18.640 |
| 22 | 3,4,5-trichloro-2-methoxyphenol | 225.94 | 18.655 |
| 23 | 2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetaldehyde | 196.20 | 19.050 |
| 24 | acetosyringone | 196.19 | 19.137 |
| 25 | 2,6-dichloro-3,5-dimethoxybenzenediol | 239.50 | 19.685 |
| 26 | 5-chlorovanillic acid | 202.17 | 19.792 |
| 27 | syringic acid | 198.17 | 20.150 |
| 28 | 1-(6-chloro-4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanone | 230.30 | 20.323 |
| 29 | 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanedione | 224.25 | 20.373 |
| 30 | 2-chloro-4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid | 232.01 | 22.275 |

Table 1. Main compounds identified by GC-MS.

*Internal Standard

The obtained products were identified as phenolic compounds derived from syringyl (S) and guaiacyl (G) units containing alcohols, ketones, aldehydes and carboxylic acids as functional groups attached to the aromatic ring or to the carbon chain at α , β and γ positions of these units. Due to the nature of KL (E.

grandis wood) and OL (beechwood), which are mostly comprised by S and G units,^{43,44} compounds derived from hydroxyphenyl (H) units were not identified in this work. Furthermore, the chromatograms of depolymerisation samples from KL and OL showed the same peaks, although with different relative abundances (Figure S1).

The composition of lignin depolymerisation extracts was also performed by semi-quantitative analysis. Figure 3 depicts the relative abundances of the identified 30 compounds after treatment of both KL (3a) and OL (3b) with three examined DES systems at 80 °C for 3h. The obtained data once more showed distinct behaviour between both [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ against [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ in the formation of lignin depolymerisation products. For the first including 2-(3,4-dihydroxy-5systems, lignin monomers, methoxyphenyl)acetaldehyde (3), syringol (8) and acetosyringone (24) were detected with higher amount than other compounds in KL depolymerisation. In fact, compound (8) reached approximately 25 % of all identified compounds in KL depolymerisation fraction with neat DES and in presence of H₂SO₄. However, when looking to the depolymerisation products obtained with [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂, compound (3) stood as the most produced monomer in KL treatment ($\simeq 15\%$), along with compound (25). On the other hand, by changing the lignin sample to OL, besides compound (3) the formation of vanillic (14) and syringic (27) acids were favoured in the three DES systems. Furthermore, it should be also highlighted that the presence of H₂O₂ promotes the formation of chlorinated compounds (10), (16), (25), (28) and (30), which were not produced in its absence for both lignin treatments. The relative abundances of the identified 30 compounds after treatment of KL and OL with three examined DES systems at 80 °C for 1h and 6h are presented in the supplementary material (Figure S2 and Figure S3, respectively).



Figure 3. Relative abundance (%) of lignin depolymerisation products from (a) KL and (b) OL treatments at 80 °C for 3 hours with (**■**) [Ch]Cl:Oxa, (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.



The obtained data clearly show that the composition of lignin depolymerisation extract is highly dependent on lignin nature. KL from E. grandis wood and OL from beechwood disclose significant structural differences that under similar treatment conditions (DES system, temperature, and time), distinct lignin monomers are produced. For instance, the fact KL possesses sulfur content, as consequence of the Kraft process reagents, it might influence its depolymerisation in DES systems.^{45,46}

Furthermore, treating KL under acidic conditions ([Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) enables a selective formation of syringol (8), which means that propyl side chains of S type units present in KL are favourably cleaved apart from the aromatic ring. On the contrary, this cleavage seems not to be favoured when OL is the feedstock, since syringic acid (27) is formed in higher content than syringol (8) under the same acidic conditions. On the other hand, the acidic oxidative medium ([Ch]Cl:Oxa/H₂O₂) favoured the formation of vanillic acid (14) from KL, probably as a result of the strong oxidation of G type units, like acetovanillone (11) and vanillin (9), mediated by H_2O_2 .⁴⁷ Similar observation was found for OL treatment under same oxidative conditions, in which syringic and vanillic acids were two of the highest content compounds.

Furthermore, chlorinated aromatic compounds were detected in presence of H_2O_2 as consequence of the oxidative cleavage. In lignin depolymerisation processes assisted by H_2O_2 , the formation of aromatic radicals is typical, which in turn might be reactive with the chloride anion coming from [Ch]Cl.

The obtained data clearly show that the composition of lignin depolymerisation extract is highly dependent on lignin nature. KL from E. grandis wood and OL from beechwood disclose significant structural differences that under similar treatment conditions (DES system, temperature, and time), distinct lignin monomers are produced. For instance, the fact KL possesses sulfur content, as consequence of the Kraft process reagents, it might influence its depolymerisation in DES systems.^{45,46}

Furthermore, treating KL under acidic conditions ([Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) enables a selective formation of syringol **(8)**, which means that propyl side chains of S type units present in KL are favourably cleaved apart from the aromatic ring. On the contrary, this cleavage seems not to be favoured when OL is the feedstock, since syringic acid **(27)** is formed in higher content

than syringol (8) under the same acidic conditions. On the other hand, the acidic oxidative medium ([Ch]Cl:Oxa/H₂O₂) favoured the formation of vanillic acid (14) from KL, probably as a result of the strong oxidation of G type units, like acetovanillone (11) and vanillin (9), mediated by H₂O₂.⁴⁷ Similar observation was found for OL treatment under same oxidative conditions, in which syringic and vanillic acids were two of the highest content compounds. Furthermore, chlorinated aromatic compounds were detected in presence of H₂O₂ as consequence of the oxidative cleavage. In lignin depolymerisation processes assisted by H2O2, the formation of aromatic radicals is typical, which in turn might be reactive with the chloride anion coming from [Ch]Cl.

The GC/MS data showed the identification of several monomeric compounds with maximum molecular mass (MW) of 224 Da (compound 29). However, considering the typical MWs of KL and OL (> 1000 Da), the existence of oligomeric products is highly probable after depolymerisation with examined DES systems. Therefore, to evaluate the MW distribution of depolymerised lignin extracts during time, acetylated samples were analysed by GPC. As an example, chromatograms of KL depolymerisation products obtained with the three DES systems at 1 h and 6 h are presented in Figure 4 (results for OL are shown in Figure S4).

On the left of Figure 4, the MW fraction below 240 Da is highlighted in grey, corresponding to lignin monomers that are detectable by GC/MS method. It is possible to identify 4 main peaks, corresponding to maximum of 90, 118, 160 and 170 Da, the last two being the most intense. Amongst the 30 compounds identified by GC-MS, around 21 compounds have a molecular mass between 140 and 190 Da, which may comprise those last peaks. Surprisingly, the peaks at 90 and 118 Da are very pronounced in the depolymerisation fraction obtained with DES/H₂O₂ for KL. The presence of sulfur in KL can leads to fully deoxygenated products such as toluene, benzene, and cyclohexane, and to phenol as partially deoxygenated compound.⁴⁸



Figure 4. GPC analysis of lignin depolymerisation products from KL treatment at 80 °C during (a) 1 h and (b) 6 h with (**■**) [Ch]Cl:Oxa, (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.

They comprise low molecular weight aromatic compounds that were not identified by the GC/MS method used in this work. On the other hand, on the right of Figure 4, oligomers with wide distributed MWs can be observed and they represent a substantial part in each sample. These oligomeric fragments were also not identified by the GC/MS. The GPC data revealed that a higher quantity of oligomers seems to be produced by neat DES and DES/H₂SO₄. On the contrary, the oxidative environment promoted by H₂O₂ favoured the formation of low molecular weight compounds to the detriment of lignin oligomers.

3.2. Kinetic study of lignin depolymerisation

The formation and consumption of depolymerisation products was tracked over time to understand the mechanisms behind lignin depolymerisation assisted by the three examined DES systems. The kinetics of 15 relevant aromatic compounds, previously identified by GC/MS, were represented as relative peak area of each compound to the internal standard (methyl benzoate). The data obtained from KL depolymerisation with the three DES systems between 1 and 6 h is presented as a model in Figure 5.

At first sight, treatments at 3 h disclosed the highest formation of aromatic monomers, which correlates well with the depolymerisation yields presented in Figure 1. Once more, this is an indication that the reaction time directly affects lignin depolymerisation. Furthermore, the kinetic profile of the 15 compounds are similar between treatments with [Ch]Cl:Oxa (Figure S5 in SI) and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ (Figure 5a), but noticeably different in lignin depolymerisation mediated by [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ (Figure 5b).

The KL depolymerisation under acidic conditions ([Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) revealed that a major fraction of monomeric compounds, including guaiacol (1), syringol (8), acetovanillone (11), vanillic acid (14), a demethylated ketone (2) and a demethylated aldehyde (3) presented a remarkable formation from 1 to 3 h, but was followed by their drastic consumption up to 6 h. Although a similar trend was observed for acetosyringone (24), its consumption rate was moderate. On the other hand, syringic acid (27) presented a maximum yield at 1 h and was followed by a decreasing trend over time. On the opposite, vanillin (9) and syringaldehyde (19) relative peak areas increased during time, although their representation in depolymerisation extract is very low.



Figure 5. Relative peak area of identified compounds after KL depolymerisation at 80 °C for (**-**) 1 h, (**-**) 3 h and (**-**) 6 h with (a) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (b) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.

Considering that all these compounds are expected to participate in repolymerisation/condensation reactions in prolonged times leading to their consumption,⁴⁷ it seems that produced monomeric alcohols (1 and 8), demethylated compounds (2 and 3) and vanillic acid are more prompted for those type of reactions. On the other hand, syringic acid, vanillin and syringaldehyde are less reactive and more stable during lignin treatment in presence of [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ (or [Ch]Cl:Oxa, Figure S5 in SI)

The kinetics of OL depolymerization with the three DES systems were also studied and obtained results are depicted in Figure 6. Similar to KL depolymerization, treatments of OL at 3 h revealed the highest formation of aromatic monomers. However, the kinetic profiles of OL depolymerization revealed different from those achieved with KL.

Depolymerization of OL under acidic conditions ([Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) revealed monomeric compounds, including 3-(3,4,5that most trihydroxyphenyl)propanal (3), vanillin (9), vanillic acid (14), syringic acid (27) showed an extensive production during 3 h, but a drastic decrease was observed in the following period. Unlike KL depolymerization, the formation of syringic acid (27) and vanillic acid (14) were favoured to the detriment of syringol (8) and guaiacol (1) in both [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄. This is an evidence that lignin nature, which is dependent on its biomass origin and delignification process, exhibits a significant impact on the final composition of depolymerization products. Furthermore, the corresponding precursors, syringaldehyde (9) and vanillin (19), were found in higher amount in OL depolymerized fraction than in the case of KL depolymerization.

Regarding the OL depolymerisation with $[Ch]Cl:Oxa/H_2O_2$, once more vanillic acid (14) was a major product after 6 h of reaction, while consumption of compound (25) was not as fast as that observed for KL. The strong oxidative medium provided by H_2O_2 allowed the substitution at different positions of the aromatic chloride ring, resulting in the same chlorinated compounds ((16), (25), (26), (28) and (30)) as highlighted above.



Figure 6. Relative peak area of identified compounds after OL depolymerisation at 80 °C for (**•**) 1 h, (**•**) 3 h and (**•**) 6 h with (a) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (b) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.

3.3. The mechanisms behind lignin depolymerisation

Lignin depolymerisation in acidic DES has been tackled over the last few

years, where several authors have used lignin model compounds to mimic and to understand the mechanisms behind real lignin samples.^{34,48–50} For instance, Alvarez-Vasco et al.³² used guaiacylglycerol- β -guaiacil ether (GG) as lignin model compound to evaluate the ability of [Ch]Cl:LA to cleave its β -O-4 ether bond. The authors found that GG was completely converted into guaiacol and a Hibbert ketone in almost stoichiometric proportion. The proposed mechanism was similar to the acidolysis mechanism of lignin catalysed by hydrochloric acid.³⁷ Bearing this in mind and looking to products of KL and OL depolymerisation with both [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H2SO4, it is possible to propose a plausible reaction pathway for this acidic lignin depolymerisation. The reaction starts through an attack of acidic protons from Oxa and/or H₂SO₄ in the α-hydroxyl group surrounding the β -O-4 linkage, generating a carbocation through the release of a molecular unit of H_2O .^{51–53} The elimination reaction between α positive charge and β -H results in an enol ether intermediate and simultaneous regeneration of the proton. This intermediate energetically favours the cleavage of the ether bond enabling the formation of S or G type Hibbert ketones (compounds (21) and (29)) and simultaneous liberation of an aromatic alcohol, guaiacol (1) or syringol (8).^{51–53} From those very unstable Hibbert ketones, all other identified compounds are formed through distinct reactions (e.g. dehydration, oxidation, acylation, demethoxylation, etc.) and their stability is dependent on the chemical environment offered by DES media. Although this mechanism finds well the KL depolymerization, the low formation of guaiacol and syringol during OL treatments with both [Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ suggests that other kind of depolymerisation mechanism is favoured in OL.

As mentioned above, both KL and OL depolymerisation with [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ provided a distinct profile of monomeric aromatic compounds, specially on the formation of chlorinated compounds. The oxidative action of H₂O₂ in presence of [Ch]Cl:Oxa led to a wide extent of several types of chlorinated substitutions at the aromatic ring of lignin monomers. Syringol (8), one of the most produced monomers in acidic depolymerisation, and its precursor (18) were substituted in different positions of the aromatic ring by chloride (compounds (16), (20) and (25)). In fact, compounds (16) and (25), single and double substituted with chloride (at positions 2 and 6), respectively, represented the major monomer compounds of the KL depolymerisation extract at 1 h. During treatment, the
amount of those compounds decreased. As consequence of these chlorinated substitutions, guaiacol and syringol were barely formed in [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ medium. Moreover, chlorination of other G and S type monomers, including vanillic acid (14), acetosyringone (24) and syringic acid (27) into compounds (26), (28) and (30), was also observed. Their formation had a maximum at 3 h, while further consumption up to 6 h was verified, which means that lignin monomer substitution with chloride do not prevent further condensation and repolymerization reactions. Surprisingly, the chlorination of acetovanillone (11) and vanillic acid (14) was not favoured. For instance, the amount of chlorinated vanillic acid (26) was much lower than its chlorinated counterparts, while vanillic acid stands as one of the major compounds in both lignin depolymerization extracts at 6 h.

Therefore, lignin depolymerisation given by [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂, not only provides an acid-based catalysis of lignin into different lignin monomers, but also enables their chlorination. The oxidation power of H₂O₂ gives chloride an electrophilic behaviour to substitute the aromatic ring in different positions.^{54,55} Since chlorinated aromatic compounds are highly toxic, their production from lignin depolymerisation in presence of [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ might be seen as a disadvantage. Although there was a wide market for these kind of compounds in the past to be used as pesticides, herbicides and desinfectants,^{56,57} their biodegradation persistence poses some environmental concerns.⁵⁸ Therefore, their substitution by other environmentally friendly antibiotics have been pursued lately.^{59,60} Therefore, the use of [Ch]Cl-based DES (or other DES composed of halide salts) in combination with H₂O₂ is not recommended for lignin depolymerization technologies.

3.4. Structural characterization of the recovered lignin

The impact of the depolymerisation reactions mediated by the studied systems on the remaining solid lignin was also evaluated. In this case, treatments with the shortest and longest duration (1 and 6 h) were selected for this brief analysis. The lignin molecular weight distribution was first evaluated by GPC method and the obtained results, including weight average molecular weight (Mw), number average molecular weight average (Mn) and polydispersity index (PDI), are presented in Table 2.

The starting Mw of both KL and OL was 2500 and 3300 g·mol⁻¹, while the polydispersity index (PDI) was determined to 2.44 and 2.14, respectively (Table 2). The process of Kraft pulping is in general a severe process, thus a high reduction of KL's Mw is expected⁵⁸ when compared to OL lignin. After depolymerisation with studied DES systems, all recovered lignin samples disclosed reduced Mw and Mn in contrast to their precedent, confirming depolymerisation mediated by all systems. From these data, the performance of [Ch]Cl:Oxa without additional catalyst must be highlighted, since recovered lignin samples from treatments at 6 h with this system presented the lowest values of Mw and PDI. The PDI value was even lower than that of initial KL, an indication that this recovered lignin sample has a narrow dispersity of molecular weights,²⁵ probably as consequence of less severe and selective depolymerisation. On the other hand, the more acidic (H₂SO₄) and oxidative (H₂O₂) DES systems provided severe and wider depolymerization of lignin fragments leading to higher PDI values.

Another important aspect to be discussed is the repolymerisation phenomena that was verified in all systems as stated above (section 3.1). This is easily corroborated by the Mw increase of recovered lignin samples from 1 h to 6 h of OL treatment with [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂. However, for other experiments, no increase of recovered lignin Mw was observed from 1 h to 6 h, but it does not mean an absence of lignin repolymerisation phenomena. In fact, condensation of short fragments (e.g. detected monomers by GC/MS) might be favoured leading to insoluble oligomers, explaining the decreasing yield of lignin depolymerisation products (Figure 1) after 6 h of treatment. In this sense, repolymerisation and condensation of short fragments is expected to not significantly affect Mw of recovered lignins.

In addition, FT-IR analyses of recovered lignin samples were performed to address possible chemical modifications induced by DES systems during depolymerisation process. All infrared spectra showed lignin fingerprint with typical vibrational bands as reported in literature.^{59–63} The list of all lignin vibrational bands and corresponding assignments are presented in the supplementary information (Table S3). Figure 6 shows magnified FT-IR spectra of KL, OL and corresponding recovered lignins (2000-600 cm⁻¹). The most relevant were observed in the region 1800-750 cm⁻¹ with remarkable high

intensities at 838, 1109, 1212, 1327, 1456, 1514, 1600 and 2937 cm⁻¹. However, significant changes in the absorbance of specific bands were detected after depolymerization with DES systems.

Kraft Lignin **Organosolv Lignin** Sample Mn Mw Mw Mn PDI PDI (g·mol⁻¹) (g·mol⁻¹) (g·mol⁻¹) (g·mol⁻¹) Untreated 2500 1030 2.44 3300 1500 2.14 1 h [Ch]Cl:Oxa 2100 800 2.63 3000 1050 2.95 [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ 2200 870 2.54 2900 1000 2.91 710 2.88 2500 760 [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ 2050 3.35 6 h [Ch]Cl:Oxa 1800 820 2.20 1900 690 2.73 [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ 2050 780 2.60 2500 740 3.39 [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ 2000 640 3.17 2900 700 4.07

Table 2. Molecular weight average (Mw), molecular number average (Mn) weights (g.mol⁻¹) and polydispersity (Mw/Mn) of lignin

One of the most prominent differences is the substantial increase of the vibrational band at 1736 cm⁻¹ over time in all systems and both lignins. This vibration corresponds to the elongation of C=O chemical linkage, specifically to ester groups, which means that esterification was promoted between lignin hydroxyl groups and oxalic acid from DES. This phenomenon has been already mentioned in a previous work.(SOSA et al., 2020) Nevertheless, this esterification was more evidenced in DES with catalysts than neat DES, suggesting that both H_2SO_4 and H_2O_2 might boost this parallel reaction.

On the other hand, the vibrational band at 1109 cm⁻¹ decreased sharply during lignin treatments, while an opposite behaviour was observed for the vibrational band at 1368 cm⁻¹. The last represents the C-OH vibrations of phenolic hydroxyl groups,^{64,65} which increased during time as consequence of the direct cleavage of aryl ether bonds (e.g. β -O-4 and α -O-4), represented by the first one

(C-O vibration in ether bonds).^{66,67} Once more, these chemical changes were more pronounced when using [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.

Another important change to be highlighted from these data is the conservation or deformation of the aromatic structure of lignin directly represented by the aromatic skeletal vibrations, namely 1456, 1514, and 1590 cm⁻¹, after treatments. As observed in Figure 6, treatments of both lignins with [Ch]Cl:Oxa did not affect these bands, but those with [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ (6h) and [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ (1 and 6h) altered significantly their shape and absorbance. This is more pronounced for treatments with H₂O₂, suggesting that aromatic skeletal structure of lignin is highly disrupted or substantially changed under oxidative conditions. This behaviour is in agreement with the results reported by Wan et al.⁶⁸ The authors verified that after acidic oxidative treatment of lignin (phosphonic acid and hydrogen peroxide) HO+ or HO· was produced, being responsible for an extensive ring-opening on the aromatic substructure.



Figure 6. Magnified FT-IR spectra of (a) KL, (b) OL and corresponding recovered lignin samples after lignin depolymerisation at 80 °C for 1 and 6 h with (**■**) [Ch]Cl:Oxa, (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (**■**) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.

Although esterification reaction was observed between DES and lignin during depolymerisation, which leads to DES consumption, these results show that recovered lignins can be considered as functionalized materials. An increase of carboxylic acid (oxalic esterification) and phenolic hydroxyl contents (cleavage of aryl ether bonds) was unveiled, which allied with molecular weight reduction, enhances the reactivity potential of these lignin samples for several applications, including grafting reactions with high density polyethylene (HDPE)⁶⁹ as well as the preparation of functionalized lignin nanoparticles for new bio-based composites.⁷⁰ Therefore, an integration of depolymerisation and functionalization of lignin with DES with or without additional catalysts is herein presented as an alternative process to increase cost efficiency in the production of value added compounds and new bio-based composites and materials from technical lignins.

4. CONCLUSION

This work demonstrated the potential of an acidic DES ([Ch]Cl:Oxa at molar ratio 1:1) in presence or absence of co-catalysts (H₂SO₄ and H₂O₂) towards the depolymerisation of Kraft and Organosolv lignins at mild conditions (80 °C). At least a quarter of the initial lignin can be converted into monomers and oligomers in 3 h, while prolonged time favoured condensation and repolymerisation reactions decreasing the yield of depolymerisation products. Furthermore, the final product content is dependent on lignin nature as well as on the chemical environment provided by DES systems, namely acidic ([Ch]Cl:Oxa and [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄) or acidic oxidative treatments ([Ch]Cl:Oxa/H₂O₂). For instance, the acidic treatments of Kraft lignin favoured the formation of syringol and acetosyringone, while vanillic and syringic acids were the main products in the acidic treatments of Organosolv lignin. On the other hand, the presence of H₂O₂ in DES revealed an opposite behaviour by inducing electrophilic substitutions of chloride from [Ch]Cl in the aromatic ring of produced lignin monomers from both lignin types. Bearing in mind the toxicity of these chlorinated compounds, it seems prudent to not recommend the use of H₂O₂ as an additive in lignin depolymerisation with [Ch]Cl-based DES or other DES composed of halide salts. Moreover, the regenerated lignin samples after depolymerisation disclosed different characteristics in contrast to their precedent technical lignins. Lower molecular weight and significant chemical changes, including esterification with oxalic acid and increase of phenolic group content as consequent of aryl ether bond cleavage, were observed as major differences. Overall, the data

herein presented is also a first step to accomplish a sustainable lignin valorisation using DES. The integration of lignin depolymerisation into valued added monomers and oligomers with functionalization of remaining lignin towards new bio-based materials seems promising with this technology.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP [2014/21252-0], CNPq [169459/2017-9, 200627/2018-0, 306666/2020-0], Banco S. PROCAD (88887.200617/2018-00), Santander A., CAPES/PRINT(88881.310551/2018-01) and FAEPEX/UNICAMP and partially developed within the scope of the project CICECO-Aveiro Institute of Materials, FCT Ref. UIDB/50011/2020 & UIDP/50011/2020, financed by national funds through the FCT/MCTES. The work was also funded by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) through the projects DeepBiorefinery (PTDC/AGR-TEC/1191/2014), MultiBiorefinery (POCI-01-0145-FEDER-016403). Authors would like to thank COST Action CA17128 for financing the STSM of Filipe H. Sosa enabling collaboration with National Institute of Chemistry in Ljubljana.

REFERENCES

1 A. Berlin and M. Balakshin, in Bioenergy Research: Advances and Applications, eds. V. K. Gupta, M. G. Tuohy, C. P. Kubicek, J. Saddler and F. Xu, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 315–336.

2 S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A. R. C. Morais, A. M. Da Costa Lopes, R. M. Łukasik and P. T. Anastas, Green Chem., 2017, 19, 4200–4233.

J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, Chem. Rev., 2010, 110, 3552–3599.

P. Langan, A. K. Naskar, F. Chen, M. J. Biddy, C. E. Wyman, P. Gilna, B.
H. Davison, J. N. Saddler, R. A. Dixon, T. J. Tschaplinski, M. F. Davis, M. Keller,
G. A. Tuskan, R. Chandra, G. T. Beckham and A. J. Ragauskas, Science, 2014, 344, 1246843–1246843.

5 C. Chio, M. Sain and W. Qin, Renew. Sustain. Energy Rev., 2019, 107, 232–249.

6 M. Wang, L. H. Li, J. M. Lu, H. J. Li, X. C. Zhang, H. F. Liu, N. C. Luo and F. Wang, Green Chem., 2017, 19, 702–706.

D. M. Miles-Barrett, A. R. Neal, C. Hand, J. R. D. Montgomery, I. Panovic,
O. S. Ojo, C. S. Lancefield, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, T. Lebl and N. J.
Westwood, Org. Biomol. Chem., 2016, 14, 10023–10030.

8 C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, Chem. Rev., 2015, 115, 11559–11624.

9 A. Xu, X. Guo, Y.-B. Zhang, Z. Li and J. Wang, Green Chem., 2017, 19, 4067–4073.

10 R. Ma, M. Guo and X. Zhang, Catal. Today, 2018, 302, 50–60.

11 C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi and R. Luque, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7485–7500.

12 V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li and J. A. Lercher, Chem. - A Eur. J., 2011, 17, 5939–5948.

13 J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse and T. Barth, Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51, 10595–10606.

14 V. F. Wendisch, Y. Kim and J. H. Lee, Curr. Opin. Green Sustain. Chem., 2018, 14, 33–39.

A. D. Venica, C.-L. Chen and J. S. Gratzl, Holzforschung, 62, 627–636.

B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton,
L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas,
M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell and
J. R. Sangoro, Chem. Rev., 2021, 121, 1232–1285.

17 A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies and R. Rasheed, J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 9142.

18 M. A. R. R. Martins, S. P. Pinho and J. A. P. P. Coutinho, J. Solution Chem., 2018, 48, 962–982.

19 X. Tang, M. Zuo, Z. Li, H. Liu, C. Xiong, X. Zeng, Y. Sun, L. Hu, S. Liu, T. Lei and L. Lin, ChemSusChem, 2017, 2696–2706.

20 F. H. B. Sosa, R. M. Dias, A. M. da C. Lopes, J. A. P. Coutinho and M. C. da Costa, Sustainability, 2020, 12, 1–16.

H. Malaeke, M. R. Housaindokht, H. Monhemi and M. Izadyar, J. Mol. Liq., 2018, 263, 193–199.

22 M. Chen, Q. Sun, Y. Wang, Z. Yang, Q. Wang, Y. Cao and J. Wang, J.

Biobased Mater. Bioenergy, 2019, 13, 317–328.

23 Y. Y. Wang, M. Li, C. E. Wyman, C. M. Cai and A. J. Ragauskas, ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, 6, 6064–6072.

J. G. Lynam, N. Kumar and M. J. Wong, Bioresour. Technol., 2017, 238, 684–689.

25 Z. Chen and C. Wan, Bioresour. Technol., 2018, 250, 532–537.

26 S. Hong, X.-J. Shen, Z. Xue, Z. Sun and T.-Q. Yuan, Green Chem., 2020, 22, 7219–7232.

27 A. K. Kumar, B. S. Parikh and M. Pravakar, Environ. Sci. Pollut. Res., 2016, 23, 9265–9275.

28 T. Li, G. Lyu, Y. Liu, R. Lou, L. A. Lucia, G. Yang, J. Chen and H. A. M. Saeed, Int. J. Mol. Sci., 2017, 18, 1–11.

29 I. Kilpelainen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen and D. S. Argyropoulos, October, 2007, 55, 9142–9148.

30 Y. Song, R. P. Chandra, X. Zhang, T. Tan and J. N. Saddler, Sustain. Energy Fuels, 2019, 3, 1329–1337.

F. H. B. Sosa, D. O. Abranches, A. M. da Costa Lopes, J. A. P. Coutinho,
M. C. da Costa and M. C. Costa, ACS Sustain. Chem. Eng., 2020, 8, 18577– 1859.

32 C. Alvarez-Vasco, R. Ma, M. Quintero, M. Guo, S. Geleynse, K. K. Ramasamy, M. Wolcott and X. Zhang, Green Chem., 2016, 18, 5133–5141.

S. Hong, X. J. Shen, B. Pang, Z. Xue, X. F. Cao, J. L. Wen, Z. H. Sun, S.S. Lam, T. Q. Yuan and R. C. Sun, Green Chem., 2020, 22, 1851–1858.

A. M. Da Costa Lopes, J. R. B. Gomes, J. A. P. Coutinho and A. J. D. Silvestre, Green Chem., 2020, 22, 2474–2487.

35 P. D. Muley, J. K. Mobley, X. Tong, B. Novak, J. Stevens, D. Moldovan, J. Shi and D. Boldor, Energy Convers. Manag., 2019, 196, 1080–1088.

Z. Chen, A. Ragauskas and C. Wan, Ind. Crops Prod., 2020, 147, 112241.
T. Imai, T. Yokoyama and Y. Matsumoto, J. Wood Sci., 2011, 57, 219–
225.

38 Y. Matsushita, T. Inomata, T. Hasegawa and K. Fukushima, Bioresour. Technol., 2009, 100, 1024–1026.

D. Meier, J. Berns, C. Grünwald and O. Faix, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1993, 25, 335–347.

40 A. Oasmaa and A. Johansson, Energy & Fuels, 1993, 7, 426–429.

41 S. Wang, H. Li, L. P. Xiao and G. Song, Front. Energy Res., , DOI:10.3389/fenrg.2020.00048.

42 J. Long, Y. Xu, T. Wang, Z. Yuan, R. Shu, Q. Zhang and L. Ma, Appl. Energy, 2015, 141, 70–79.

43 C. Fernández-Costas, S. Gouveia, M. A. Sanromán and D. Moldes, Biomass and Bioenergy, 2014, 63, 156–166.

A. Trubetskaya, H. Lange, B. Wittgens, A. Brunsvik, C. Crestini, U. Rova,P. Christakopoulos, J. J. Leahy and L. Matsakas, Processes, 2020, 8, 1–21.

45 O. Gordobil, R. Herrera, M. Yahyaoui, S. İlk, M. Kaya and J. Labidi, RSC Adv., 2018, 8, 24525–24533.

46 D. Daniel, L. Khachatryan, C. Astete, R. Asatryan, C. Marculescu and D. Boldor, Bioresour. Technol. Reports, 2019, 8, 100341.

47 Q. XIANG and Y. Y. LEE, Appl. Biochem. Biotechnol., 2000, 84, 153–162.

48 L. Serrano, R. Luque and B. F. Sels Editors, Topics in Current Chemistry Collections Lignin Chemistry, 2020.

49 S. Nanayakkara, A. F. Patti and K. Saito, Green Chem., 2014, 16, 1897– 1903.

J. Sun, T. Dutta, R. Parthasarathi, K. H. Kim, N. Tolic, R. K. Chu, N. G. Isern, J. R. Cort, B. A. Simmons and S. Singh, Green Chem., 2016, 18, 6012–6020.

51 C. Cai, K. Hirth, R. Gleisner, H. Lou, X. Qiu and J. Y. Zhu, Green Chem., 2020, 22, 1605–1617.

52 C. Alvarez Vasco, R. Ma, M. Quintero, M. Guo, S. Geleynse, K. K. Ramasamy, M. Wolcott and X. Zhang, Green Chem., 2016, 20, 1–33.

53 M. R. Sturgeon, S. Kim, K. Lawrence, R. S. Paton, S. C. Chmely, M. Nimlos, T. D. Foust and G. T. Beckham, ACS Sustain. Chem. Eng., 2014, 2, 472–485.

54 H. Ito, T. Imai, K. Lundquist, T. Yokoyama and Y. Matsumoto, J. Wood Chem. Technol., 2011, 31, 172–182.

K. Lundquist and R. Lundgren, Acta Chem. Scand., 1972, 26, 2005–2023.
P. Ortiz-Bermúdez, K. C. Hirth, E. Srebotnik and K. E. Hammel, Proc. Natl.
Acad. Sci. U. S. A., 2007, 104, 3895–3900.

57 R. Ma, Y. Xu and X. Zhang, ChemSusChem, 2015, 8, 24–51.

58 J. Hu, Q. Zhang and D. J. Lee, Bioresour. Technol., 2018, 247, 1181– 1183.

59 N. Cachet, S. Camy, B. Benjelloun-Mlayah, J. S. Condoret and M. Delmas, Ind. Crops Prod., 2014, 58, 287–297.

60 P. H. G. Cademartori, P. S. B. dos Santos, L. Serrano, J. Labidi and D. A. Gatto, Ind. Crops Prod., 2013, 45, 360–366.

61 A. García, X. Erdocia, M. González Alriols and J. Labidi, Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2012, 62, 150–158.

62 O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés and J. Labidi, Ind. Crops Prod., 2015, 72, 46–53.

63 S. N. Sun, M. F. Li, T. Q. Yuan, F. Xu and R. C. Sun, Ind. Crops Prod., 2012, 37, 51–60.

64 S. Tabasso, G. Grillo, D. Carnaroglio, E. Calcio Gaudino and G. Cravotto, Molecules, 2016, 21, 2–9.

65 C. G. Boeriu, D. Bravo, R. J. A. Gosselink and J. E. G. Van Dam, Ind. Crops Prod., 2004, 20, 205–218.

66 A. Casas, M. V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo and F. Rodríguez, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2012, 87, 472–480.

67 A. A. M. A. Nada, M. A. Yousef, K. A. Shaffei and A. M. Salah, Polym. Degrad. Stab., 1998, 62, 157–163.

68 X. Wan, D. Tian, F. Shen, J. Hu, G. Yang, Y. Zhang, S. Deng, J. Zhang and Y. Zeng, Energy and Fuels, 2018, 32, 5218–5225.

69 L. Hu, T. Stevanovic and D. Rodrigue, J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 41484.

70 X. Yang and S. Zhong, J. Appl. Polym. Sci., 2020, 137, 49025.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Conversion of Organosolv and Kraft lignins into valueadded compounds at mild conditions assisted by an acidic deep eutectic solvent

Filipe H. B. Sosa^{1,2}, Ana Bjelic³, Edita J. Grojzdek³, Miha Grilc³, João A. P. Coutinho¹, Mariana C. Costa¹, Andre M. da Costa Lopes^{1,4*}.

¹CICECO, Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Aveiro, Portugal.
²School of Chemical Engineering (FEQ), University of Campinas (UNICAMP), Campinas, Brazil.
³Department of Catalysis and Chemical Reaction Engineering, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia
⁴CECOLAB - Collaborative Laboratory Towards Circular Economy, R. Nossa Senhora da Conceição, 3405-155 Oliveira do Hospital

* Corresponding author. e-mail address: andremcl@ua.pt

S1 – Characterization of lignin depolymerized fraction Recovery lignin characterization

| Name | Molecular | Retention | Peak |
|---|---|------------|------------|
| | Formula | time (min) | assignment |
| Propane, 1,1-dichloro- | C ₃ H ₆ Cl ₂ | 4.298 | |
| Hexanoic acid | $C_6H_{12}O_2$ | 4.362 | |
| Propanoic Acid | $C_3H_6O_2$ | 4.720 | |
| 2,5-Furandione, 3,4-dichloro | $C_4Cl_2O_3$ | 4.738 | |
| 2-Heptene, 5-ethyl-2,4-dimethyl- | C ₉ H ₁₆ O | 5.900 | |
| 2-Propanone, 1,1,3,3-tetrachloro | C ₃ H ₂ Cl ₄ O | 6.173 | |
| Acetic acid, dichloro- | $C_2H_2CI_2O_2$ | 6.417 | |
| 2-Furancarboxylic acid | $C_5H_4O_3$ | 6.550 | |
| o-Guaiacol | C7H8O2 | 7.380 | G |
| methyl benzoate | | 7.645 | |
| Ethyl 3-acetoxybutanoate | $C_8H_{14}O_4$ | 7.913 | |
| 2,2'-Bifuran, octahydro | C8H14O2 | 8.073 | |
| 4-Methoxy-2-penten-1-ol | C9H18O4 | 9.515 | |
| Prop-2-vn-1-vl 2-methylbutanoate | C8H12O2 | 10.000 | |
| Benzaldehyde, 2.4-dimethyl | C ₉ H ₁₀ O | 10.517 | |
| 1-(3.4.5-trihydroxyphenyl)propan-1-one | C9H10O4 | 10.818 | |
| Furan, tetrahvdro-2-methyl- | C5H10O | 10.990 | |
| Pyrocatechol, 3-methoxy- | C7H8O3 | 11.285 | G |
| 3-(3 4 5-trihydroxyphenyl)propanal | $C_9H_{10}O_4$ | 11 430 | • |
| 5-chloroquaiacol | 03111004 | 11 609 | |
| 4-ethyl-quaiacol | | 11.663 | G |
| 2-methoxy-4-vinvlphenol | $C_{10}H_{14}O$ | 11.903 | • |
| 2-Pentanol, 2-methyl | | 12.310 | |
| 2-Methoxy-4-vinvlphenol | $C_0H_{10}O_2$ | 12 417 | |
| 3-methoxyxatechol | 03.11002 | 11 285 | |
| Svringol | $C_8H_{10}O_3$ | 13.062 | S |
| Acetic acid (1 2-dimethyl-1-propenyl) ester | C7H12O2 | 13 750 | U |
| Vanillin | | 14 011 | G |
| 3-methoxyxatechol | | 11 285 | U |
| 1-chloro-5-methoxybenzene-3 4-diol | | 14 358 | |
| Phenol 2 6-dimethoxy-4-methyl- | $C_{9}H_{12}O_{3}$ | 14 732 | |
| Phenol 4 5-dichloro-2-methoxy- | | 15 352 | |
| Acetovanillone | C9H10O3 | 15 485 | |
| 2-methoxy-3 4-dichlorophenol | | 15 965 | |
| Guajacylacetone | C10H12O2 | 16 130 | |
| 3 4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyde | C.H.O. | 16 145 | G |
| Vanillic acid | | 16,590 | G |
| Homovanillic acid methyl ester | | 16.868 | G |
| 3-(2-hydroxyethoxy)-4-methoxybenzaldehyde | | 16 972 | G |
| Butyrovanillone | | 17 037 | G |
| 5-Chlorovanillin | | 17 265 | 0 |
| Phenol 2 6-dimethoxy-4-(2-propenyl) | | 17.200 | |
| $(E)_3$ -methoxy-5-(prop-1-ep-1-yl)benzepe-1 2- | 01111403 | 17.220 | |
| diol | | 17 598 | |
| Homovanillic acid | | 17 760 | G |
| 1 4-benzenediol 2 5-dimethoxy- | | 18 002 | U |
| Svringaldehvde | | 18 072 | S |
| 3.5-dichloro-2.6-dimethoxyphenol | $C_{12}H_{11}CIO_2$ | 18.380 | - |
| Benzaldehvde, 3.4-dihvdroxy-2.5-dimethoxy- | | 18,475 | |
| 1-(5-Chloro-2-hydroxy-4- | -00-0 | | |
| methoxyphenyl)ethanone | C ₉ H ₉ ClO ₃ | 18.527 | |

Table S1. Identified compounds, and retention time using GC-MS technique.

| Phenylacetylformic acid, 4-hydroxy-3-methoxy- | $C_{10}H_{10}O_5$ | 18.640 | |
|---|---|--------|---|
| 3,4,5-trichloro-2-methoxyphenol | $C_7H_5CI_3O_2$ | 18.655 | |
| 2-Propanone, 1-hydroxy-3-(4-hydroxy-3- | | | |
| methoxyphenyl) | $C_{10}H_{12}O_4$ | 19.050 | G |
| Acetosyringone | C ₁₀ H1 ₂ O ₄ | 19.137 | S |
| 1,3,5-Trichloro-2-methoxy-4,6-dimethylbenzene | C ₉ H ₉ Cl ₃ O | 19.685 | |
| 5-Chlorovanillic acid | C ₈ H ₇ ClO ₄ | 19.792 | |
| Syringic acid | $C_9H_{10}O_5$ | 20.150 | S |
| 1-(6-chloro-4-hydroxy-3,5- | | | |
| dimethoxyphenyl)ethan-1-one | $C_{12}H_{16}O_4$ | 20.373 | G |
| 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2- | | 00.070 | |
| dione | | 20.373 | |
| n-Hexadecanoic acid | $C_{16}H_{32}O_2$ | 22.148 | |
| 2-chloro-4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic acid | | 22.275 | |
| | | | |

Table S2. Main compounds identified in the GC-MS.













Compound

Figure S2. Relative peak area (%) of samples of lignin depolymerised fractions products from (a) KL and (b) OL after depolymerization at 80 °C, 1 hour and ambient pressure with (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa, (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.Comparison of identified peak areas, values are the ratio of identified compound area and standard compound area (methyl benzoate).



Figure S3. Relative peak area (%) of samples of lignin depolymerised fractions products from (a) KL and (b) OL after depolymerization at 80 °C, 6 hours and ambient pressure with (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa, (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.Comparison of identified peak areas, values are the ratio of identified compound area and standard compound area (methyl benzoate).



Figure S4. GPC analysis of of samples of lignin soluble fractions products from OL depolymerization at 80 °C, (a) 1 hour and (b) 6 hours with (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa, (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ and (\blacksquare) [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂.





Figure S5. Relative peak area of samples of lignin soluble fractions products from (a) **KL** and (b) **OL** after depolymerization at 80 °C, and ambient pressure with (a) [Ch]Cl:Oxa for (**_**) 1 hour, (**_**) 3 hours and (**_**) 6 hours.

S3 - Structural characterization of the recovered lignin

 Table S3. FTIR vibrational bands/regions and corresponding assignments for

Kraft lignin.

| Vibrational band (cm ⁻¹) | Assignments |
|--------------------------------------|---|
| 3200-3500 | O-H vibrations ¹ |
| 2844-2980 | Aliphatic C–H and CH2 stretching vibrations ¹ |
| 1775-1750 | C=O of esters, ketones, aldehydes and acids. (C=O stretching, non conjugated ² |
| 1731 | C=O stretching in xylan, C=O stretching of acetyl or carboxylic acid ^{3,4} |
| 1700 | Unconjugated C=O (ketone, carboxyl or ester stretching)3,5 |
| 1600 - 1690 | Aromatic skeletal vibration ⁶⁻⁸ |
| 1514 | Aromatic skeletal vibration ⁶⁻⁸ |
| 1456 | Aromatic skeletal vibration and C-H deformations ⁶⁻⁸ |
| 1425 | Aromatic skeletal vibrations combined with C-H in-plane deformation ⁶⁻⁸ |
| 1370-1365 | Phenolic hydroxyl group ^{9,10} |
| 1327 - 1365 | Syringyl unit breathing with C=O stretching and condensed Guaiacyl rings ⁶⁻⁸ |
| 1241 | Guaiacyl ring breathing C–O stretch in lignin and for C–O linkage in guiacyl aromatic methoxyl groups ¹¹ |
| 1212 | C-C plus C-O plus C=O stretch; Guaiacyl condensed > Guaiacyl etherified ⁶⁻⁸ |
| 1152 | C–O–C vibration (Cellulose and hemicellulose) ¹¹ |
| 1109 | β -O-4 ether bond (Ether-O-) ^{12,13} |
| 1040 | Aromatic C H in-plane deformation (Guaiacyl > Syringyl) plus C-O |
| | deformation in primary alcohols plus C=O stretch (unconjugated) 6 ^{,8} |
| 979 | C–O valance vibration; aromatic C–H in plane deformation ¹⁴ |
| 925 | Aromatic C-H out-of-plane ⁶ |
| 838 | Aromatic C-H out-of-plane deformation in Guaiacyl and Syringyl units ¹⁵ |

REFERENCES

1 L. A. M. Nevrez, L. B. Casarrubias, A. Celzard, V. Fierro, V. T. Műoz, A. C. Davila, J. R. T. Lubian and G. G. Snchez, Sci. Technol. Adv. Mater., , DOI:10.1088/1468-6996/12/4/045006.

J. Rodrigues, O. Faix and H. Pereira, Holzforschung, 1998, 52, 46–50.

3 S. Z. Chow, Wood Sci. Technol., 1971, 5, 27–39.

4 K. Fackler, J. S. Stevanic, T. Ters, B. Hinterstoisser, M. Schwanninger and L. Salmén, Enzyme Microb. Technol., 2010, 47, 257–267.

5 N. Cachet, S. Camy, B. Benjelloun-Mlayah, J. S. Condoret and M. Delmas, Ind. Crops Prod., 2014, 58, 287–297.

6 R. Prado, X. Erdocia, G. F. De Gregorio, J. Labidi and T. Welton, ,

DOI:10.1021/acssuschemeng.6b00642.

7 A. García, X. Erdocia, M. González Alriols and J. Labidi, Chem. Eng. Process. Process Intensif., 2012, 62, 150–158.

8 S. N. Sun, M. F. Li, T. Q. Yuan, F. Xu and R. C. Sun, Ind. Crops Prod., 2012, 37, 51–60.

9 C. G. Boeriu, D. Bravo, R. J. A. Gosselink and J. E. G. Van Dam, Ind. Crops Prod., 2004, 20, 205–218.

10 S. Tabasso, G. Grillo, D. Carnaroglio, E. Calcio Gaudino and G. Cravotto, Molecules, , DOI:10.3390/molecules21040413.

11 K. K. Pandey and A. J. Pitman, Int. Biodeterior. Biodegrad., 2003, 52, 151– 160.

12 A. A. M. A. Nada, M. A. Yousef, K. A. Shaffei and A. M. Salah, Polym. Degrad. Stab., 1998, 62, 157–163.

13 A. Casas, M. V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo and F. Rodríguez, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2012, 87, 472–480.

14 M. Schwanninger, B. Hinterstoisser, N. Gierlinger, R. Wimmer and J. Hanger, Holz als Roh - und Werkst., 2004, 62, 483–485.

15 O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés and J. Labidi, Ind. Crops Prod., 2015, 72, 46–53.

Considerações do Capítulo 8

Neste capítulo foi demonstrado um método de aplicação dos ES para a despolimerização da lignina técnica (Kraft e Organossovle). A análise da lignina recuperada após a despolimerização assistida por ES demostrou mudanças significativas como por exemplo a menor massa molecular, diferentes ligações (mudança nas vibrações esqueléticas da lignina) e distribuição restrita em comparação com a lignina nativa. A identificação dos produtos formados na despolimerização da lignina mostrou comportamento distinto entre [Ch]Cl:Oxa e [Ch]Cl:Oxa/H₂SO₄ contra [Ch]Cl:Oxa/H₂O₂ na formação de produtos de despolimerização da lignina. Além de que, a composição do extrato de despolimerização da lignina foi altamente dependente do tipo da lignina (Kraft ou Organossovle).

O sistema [Ch]CI:Oxa e [Ch]CI:Oxa/H₂SO₄ permitiu uma clivagem ácida da macromoléculas de lignina, 2-(3,4-dihidroxi-5 metoxifenil) acetaldeído, siringol e acetosiringona, foram detectados em grande quantidade na despolimerização da lignina Kraft. No entanto, ao olhar para os produtos de despolimerização obtidos com [Ch]CI:Oxa/H2O2, o composto 3-(3,4,5-trihidroxifenil)propanal foi o monômero mais produzido no tratamento da lignina Kraft. Também foi observado que a ação oxidativa do H₂O₂ na presença do ES levou a uma ampla gama de substituições cloradas nos anéis aromáticos dos monômeros de lignina produzindo diferentes compostos aromáticos clorados.

As descobertas deste estudo forneceram informações sobre as frações geradas de lignina, a modificação da estrutura química da lignina e, mais importante, informações sobre o potencial da aplicação dos ESs ácidos para a valorização da lignina.

CAPÍTULO 9 – COSMO-RS SCREENING

9. COSMO-RS SCREENIG

9.1. MODELOS DE LIGNINA NO COSMO-RS

Para simulações utilizando o modelo COSMO-RS faz se necessário ter um modelo que a descreva apropriadamente a molécula de lignina. Como discutido anteriormente (seção 4.2.3), a lignina consiste em unidades fenilpropanóides, então usamos o Veratrilglicerol-ß-guaiacil éter (VG) como um composto modelo de lignina não fenólica (JIA et al., 2010). A molécula modelo de lignina foi construída no software TURBOMOLE TmoleX v.4.0.1 para obter os respectivos arquivos COSMO-RS, com as geometrias espaciais otimizadas e os cálculos quânticos necessários para realizar as simulações. Na Figura 13 são apresentados os perfis sigma da molécula modelo de lignina (VG) e da água. Como é possível observar, a molécula modelo da lignina é apolar, conforme observado pelo pico em torno de 0 e/Å², que corresponde à linha de verde, enquanto a água, uma molécula polar, não apresenta pico nesta região (linha vermelha) (ALEVIZOU et al. 2014).

Figura 13 - Perfis sigma da molécula modelo de lignina (veratrilglicerol-ß-guaiacil éter) (verde) e da molécula de água (vermelho) e sua representação de superfícies sigma.



(Acervo Pessoal)

9.2. MODELOS DOS ES NO COSMO-RS

Para simulação dos ESs utilizando COSMO-RS foi necessário criar dois arquivos, um contendo a molécula otimizada do HBA e outro contendo a molécula otimizada do HBD; como descrito na seção anterior (9.1). Após esta etapa, os arquivos gerados para as moléculas de HBA e o HBD foram inseridos no COSMO-RS e, durante as simulações, foram combinados na proporção molar adequada para cada ES, de forma a representar de maneira mais fidedigna possível a preparação dos ESs. A Figura 14 apresenta as propriedades de superfície e polaridade das moléculas de HBA e de algumas moléculas de HBD utilizados neste trabalho.





9.3. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE A DILUIÇÃO INFINITA DAS MOLÉCULAS MODELO DE LIGNINA NAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE ESs

O coeficiente de atividade a diluição infinita de uma espécie é frequentemente considerado como uma medida qualitativa do poder de dissolução desta espécie em um solvente (AISSAOUI; ALNASHEF, 2017; BALAJI; BANERJEE; GOUD, 2012; JIA et al., 2010). Em vista disso, foi determinado o coeficiente de atividade a diluição infinita da molécula modelo de

lignina nos ESs e suas respectivas soluções aquosas a 40 °C. Os valores dos coeficientes de atividade estimados para a molécula de VG nas diferentes soluções aquosas de ES são apresentadas na Figura 15.

Figura 15 - Coeficientes de atividades a diluição infinita da molécula modelos VG nos ESs baseados em (**A**) polióis (1:2) e nos ESs baseados em (**B**) ácidos carboxílico (1:1) a 40°C.







(**B**) (Acervo Pessoal)

Sabe-se também que, quanto menor o coeficiente de atividade a diluição

infinita, maior a afinidade entre as espécies da mistura e, consequentemente, maior a solubilidade do soluto no solvente, por isso, considerando os resultados encontrados pela modelagem com COSMO-RS, prevê-se que a solubilidade da lignina seja maior nos sistemas com menor quantidade de água. Ao contrastar as tendências obtidas pela modelagem com os dados experimentais observa-se um comportamento similar, como pode ser visto na Figura 16 para os sistemas de [Ch]Cl: Ácido Maleico (1:1) e [Ch]Cl:1,6 – Hexanodiol (1:2), por exemplo.

Figura 16 - Comparação entre os valores dos coeficientes de atividades em diluição infinita (barras) com os valores de solubilidade da lignina (pontos com linhas) para as diferentes soluções aquosas de ES. (A) [Ch]Cl: Ácido Maleico (1:1) e (B) [Ch]Cl:1,6 – Hexanodiol à 40 °C.



Pode-se observar também que a tendência encontrada para os diferentes ESs e suas soluções aquosas é semelhante. Outro comportamento que pode-se notar, por exemplo nos sistemas dos polióis, é que o aumento da cadeia do HBD causa o aumento da solubilidade da lignina (Figura 15), porém a adição de um grupo hidroxila afeta negativamente essa solubilidade como se observa para o sistema aquoso de [Ch]Cl:GLY que possui o mesmo número de carbonos que o [Ch]Cl:PROP. Assim, com esses dados estimados pela modelagem computacional e comparando-os com os dados obtidos experimentalmente, observa-se a mesma tendência no comportamento da solubilidade da lignina nos diferentes ESs. Portanto, a molécula modelo escolhida é adequada e o COSMO-RS é uma ferramenta útil para selecionar potenciais ESs para dissolução da lignina. Sendo assim, o COSMO-RS foi usado para predizer o coeficiente de atividade do VG em diluição infinita ($\gamma \infty$) em diversas combinações possíveis de HBA e HBD totalizando 1584 misturas considerando as combinações de 11 HBAs e 48 HBDs em 3 razões molares diferentes (1:1, 1:2 e 2:1). Assim foi possível mapear essas combinações de modo a verificar qual delas e em qual razão molar de HBA:HBD tem-se o ES com maior capacidade para dissolver a lignina que, na simulação, é representada por uma molécula modelo. A lista dos compostos utilizados é apresentada na Tabela 7.

| HBA | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Glicina (1) | Alanina (2) | Prolina (3) |
| Betaina (4) | Histidina (5) | Ácido Lático (6) |
| Ácido Nicotínico (7) | Ureia (8) | N-Metiltioureia (9) |
| Cloreto de Colina (10) | Alfa-Naftalol (11) | |
| HBD | | |
| Glicerol (1) | 1,2-Etanodiol (2) | 1,3-Propanodiol (3) |
| 1,4-Butanodiol (4) | 1,5-Pentanodiol (5) | 1,6-Hexanodiol (6) |
| 1,7-Hepranodiol (7) | 1,8-Octanodiol (8) | 1,9-Nonanodiol (9) |
| 1,10-Decanodiol (10) | 1,15-Pentadecanodiol (11) | Fenol (12) |
| Alfa-Naftalol (13) | Resorcinol (14) | p-Clorofenol (15) |
| Alanina (16) | Glicina (17) | Histidina (18) |
| N-Metiltioureia (19) | Ureia (20) | Ácido Glicólico (21) |
| Ácido Lático (22) | Ácido Oxálico (23) | Ácido Málico (24) |
| Ácido Malônico (25) | Ácido Maléico (26) | Ácido Succínico (27) |
| Ácido Tartárico (28) | Ácido Fórmico (29) | Ácido Acético (30) |
| Ácido Propanoico (31) | Ácido Levulínico (32) | Ácido Nicotínico (33) |
| Cloreto de Benziltrimetilamônio (34) | Cloreto de Benziltrietilamônio (35) | Cloreto de aliltrimetilamónio (36) |
| D-Glicose (37) | L-Glicose (38) | Xilose (39) |
| Frutose (40) | Xilitol (41) | Maltose (42) |
| Sucralose (43) | Trietilene glicol (41) | Acetamida (45) |
| Ácido p-Tolueno sulfônico (46) | Ácido Cítrico (47) | Mentol (48) |

Tabela 7 - Lista de compostos selecionados para a varredura do potencial de solubilização de diversas combinações de HBA/HBD com seus respectivos identificadores.

(Acervo Pessoal)

Na Figura 17 são apresentados os resultados dos coeficientes de atividade em diluição infinita para 1584 ES que foram classificados de acordo o valor de coeficiente de atividade em diluição infinita. Os resultados são representados como gráficos de contorno, onde o código de cores representa ln γ^{∞} do VG nos ESs, a 40 ° C. Em cada gráfico, o eixo horizontal representa o HBD e o eixo vertical representa o HBA. Os valores menores são representados

pela cor azul, enquanto os valores maiores pela cor vermelha.

Figura 17 - Coeficiente de atividade em diluição infinita (In γ^{∞}) da lignina modelo (VG) para diferentes combinações de HBA/HBD em diferentes razões molares (1:1, 1:2 e 2:1) a temperatura de 40 °C.



(Acervo Pessoal)

Sabe-se que, quanto menor o coeficiente de atividade maior a solubilidade do soluto no solvente, ou seja, a região mais azulada do gráfico representa as combinações de HBA:HBD com maior potencial de dissolução de lignina.

Como pode ser observado na Figura 17 o poder de dissolução previsto depende tanto da combinação de HBA e HBD como da razão molar HBA:HBD. Prevê-se que a utilização do Alfa-Naftalol (11) ou do Ácido Nicotínico (7) como HBA dissolvam a lignina muito bem em combinação com um grande número de HBDs (Resorcinol (14), p-Clorofenol (15), Alanina (16), Glicina (17), Ácido Málico (24), Ácido Malônico, (25) Ácido Maléico, (26) e Ácido Succínico (27)). A Figura 17 também revela que a solubilidade da molécula modelo de lignina também é afetada pela escolha do HBA, uma vez que os melhores resultados foram obtidos para ESs compostos de naftóis. Por exemplo, o ESs composto pelo HBA de número 11 leva a um coeficiente de atividade a diluição infinita negativo para o VG, independentemente do HBD escolhido.

Portanto, O COSMO-RS pode ser utilizado como ferramenta de triagem para a escolha de solventes para solubilização da lignina. As comparações com os dados obtidos experimentalmente, demonstraram que o COSMO-RS permite uma avaliação in silico, rápida e qualitativa, da solubilidade de uma molécula modelo de lignina em um grande número de ESs, reduzindo assim o número de solventes que precisam ser testados em laboratório. Este experimento computacional revelou naftóis e os aminoácidos como os melhores HBAs e os fenóis como os melhores HBDs.

Dentre as 1584 combinações estudadas, a que apresentou maior potencial para solubilização da lignina é a de alfa-naftalol:p-clorofenol na razão molar de (2:1) segundo os dados obtidos pela simulação com o COSMO-RS.

CAPÍTULO 10 – DISCUSSÃO GERAL

10. DISCUSSÃO GERAL

Existe um interesse crescente na valorização da lignina usando-a para produzir compostos aromáticos de valor agregado, incluindo aldeídos e ácidos carboxílicos entre outros. No entanto, a disponibilidade de um solvente adequado para a lignina está dificultando o desenvolvimento bem-sucedido da maioria desses processos e aplicações. O desenvolvimento de novas tecnologias, visando agregar valor a todas as frações da biomassa lignocelulósica e reduzir o consumo de energia e as emissões de gases poluentes é um dos objetivos das biorrefinarias. Os solventes eutéticos (ESs) podem ser considerados promissores para valorização das frações da biomassa, com destaque para lignina. Em vista disso, neste trabalho foi avaliada a possibilidade de usar os ESs, considerados solventes de fácil preparo, para dissolver os principais componentes da biomassa.

Na Figura 18 é apresentado o diagrama de blocos das principais etapas deste trabalho e os principais resultados. Em um estudo preliminar (Etapa 1 - Capítulo 6), seis ESs ([Ch]Cl:GLY, [Ch]Cl:EGLY, [Ch]Cl:PROP, [Ch]Cl:LacA, [Ch]Cl:OxaA e [Ch]Cl:UREA) foram preparados e sua capacidade de dissolver α -celulose, celulose microcristalina, D-(+)-xilose e Lignina Álcali, usando a técnica de microscopia óptica com e sem luz polarizada (Figura 18, Etapa 1).

Neste estudo preliminar, foi desenvolvida uma técnica de triagem rápida da dissolução de celulose, lignina alcalina e xilose nos ESs. A microscopia se mostrou uma técnica versátil, pois requer pequenas quantidades de amostra e solvente e os resultados são obtidos rapidamente. Foram utilizados dois tipos de celulose (α -celulose e celulose microcristalina) e ambos demonstraram ser insolúveis nos ESs examinados. Em relação à dissolução da lignina alcalina, os ESs usados podem ser ordenados da seguinte forma quanto a sua capacidade de dissolução: [Ch]Cl:EtGLY >> [Ch]Cl:OxaA \cong [Ch]Cl:LacA> [Ch]Cl:UREA> [Ch]Cl:GLY> [Ch]Cl:PROP. Em relação aos ensaios de dissolução da xilose, embora [Ch]Cl:EtGLY tenha demonstrado ser o mais rápido para dissolvê-la na concentração de 5 % (m/m), ele não se mostrou tão bom solvente para processo de transferência de massa. Neste contexto, [Ch]Cl:UREA revelou-se um excelente solvente para a xilose, mantendo praticamente o desempenho de dissolução mesmo para frações crescentes da massa de carboidratos.



Figura 18 -- Diagrama de blocos dos resultados alcançados com este trabalho

(Acervo Pessoal)

Uma vez detectada a capacidade dos ESs de dissolver seletivamente xilose e lignina, a próxima etapa deste trabalho (Etapa 2 – Capítulo 7) consistiu em avaliar a possibilidade de utilizar os ESs na solubilização da lignina, visando sua valorização, uma vez que tal macromolécula é pouco solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

Dessa forma, a continuidade desse trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de vários ESs à base de cloreto de colina e suas soluções aquosas para dissolver a lignina Kraft a baixa temperatura (40 °C) e avaliar sua capacidade de modificar a estrutura química da lignina em alta temperatura (120 °C). Foi avaliado a combinação do cloreto de colina como HBA com duas famílias de HBD, sendo elas álcoois (glicerol, etileno glicol, propano-1,3-diol,

butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol) e ácidos carboxílicos (láctico, oxálico, málico, malônico e maléico). Nesta etapa do trabalho buscou-se entender a influência de três fatores na solubilidade da lignina Kraft nos ESs, a natureza/estrutura química dos HBDs, a razão molar HBD:HBA e o teor de água. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do comprimento da cadeia de carbono do HBD e o aumento da razão molar do HBD melhorou a dissolução da lignina. Por outro lado, a adição de água revelou um efeito negativo. Esse comportamento foi mais pronunciado para HBDs com um grupo hidroxila extra ([Ch]CI:GLY e [Ch] CI:MaleA), devido ao aumento da competição entre as interações HBD-água e HBD-lignina.

Entre os ESs examinados, [Ch]CI:HEXA e [Ch]CI:MaleA apresentaram o melhor desempenho na dissolução da lignina Kraft, permitindo uma solubilidade de 32,99 e 34,97 % em massa a 40 °C, respectivamente. Posteriormente, uma caracterização abrangente da lignina Kraft após seu tratamento térmico com ES a 120 °C foi feita por FTIR-ATR, RMN HSQC, TGA e análise elementar para desvendar as modificações químicas e estruturais que ocorreram mediadas pelo ES. Os dados obtidos sugerem que o ES à base de ácido carboxílico promove fortes modificações químicas e estruturais na lignina Kraft, incluindo a quebra das ligações β -O-4, enquanto o ES à base de poliol se mostrou como excelente solvente não derivatizante, mantendo a estrutura química da lignina intacta.

Na última etapa deste trabalho (Etapa 3 – Capítulo 8) foram feitas três reações diferentes usando [Ch]Cl:OxaA, [Ch]Cl:OxaA + peróxido de hidrogênio e [Ch]Cl:OxaA + ácido sulfúrico para verificar a capacidade de despolimerização do referido DES. As reações foram conduzidas por 1,3 e 6 horas sob condições moderadas (pressão ambiente e temperatura de 80 °C). Também foi verificado como o tipo de lignina (Kraft e Organosolv) influencia os resultados da reação. Nesta etapa foi possível identificar cerca de 60 compostos aromáticos diferentes oriundos da quebra das ligações da lignina, principalmente das ligações β -O-4. Também se verificou que os mecanismos associados a despolimerização são distintos no meio ácido e no meio oxidativo.

Em suma, os resultados obtidos neste trabalho demonstram a capacidade dos ESs em dissolver seletivamente os componentes da biomassa, notadamente a lignina, além de mostrar sua versatilidade, que dependendo de sua natureza química, podem oferecer estratégias distintas de valorização da lignina. O uso de soluções aquosas de ESs mostrou grande potencial em solubilizar a lignina, além de que a água pode ser utilizada como antissolvente para recuperação e reciclo dos ESs. Os ESs ácidos foram capazes de promover modificações químicas na estrutura da lignina, incluindo a ruptura de várias ligações (β -O-4, α -O-4 e α -O- α), e estes, foram aplicados com sucesso para a despolimerização da lignina.

Sendo possível assim, dar um primeiro passo na exploração do potencial destes ESs em futuras aplicações em processos industriais para valorização da lignina e para obtenção de uma nova rota para produção de químicos com valor agregado.

PARTE 3

CONCLUSÕES E DESAFIOS FUTURO

CAPÍTULO 11 – CONCLUSÕES E DESAFIOS FUTUROS

11. CONCLUSÕES

- Os ESs usados neste trabalho, preparados a partir da combinação de cloreto de colina e ácidos carboxílicos ou polióis, foram capazes de dissolver seletivamente a xilose e a lignina, e preservar a celulose. Esse fator corrobora com alguns trabalhos na literatura que investigam a aplicação dos ESs como solvente seletivo para dissolução da lignina;
- A estrutura dos ESs tem papel crucial na dissolução da lignina. Constatouse que a molécula de HBDs escolhida para o preparo do ES impacta de forma direta no poder de solubilização da lignina;
- O aumento da cadeia alquílica do HBD e o aumento da razão molar HBD:HBA favorece a dissolução da lignina;
- A água atua como antissolvente na dissolução da lignina, reduzindo as interações entre os ESs e a lignina (solvatação);
- Foram obtidos, em temperaturas brandas (40 °C), valores de solubilidade de lignina comparáveis com os encontrados na literatura utilizando como solventes LIs e outros ESs;
- Foi observada a modificação estrutural e química da lignina dissolvida nos ESs à base de ácido carboxílico. Ao passo que a modificação é mínima para a lignina dissolvida nos ES à base de polióis, o que faz destes excelentes solventes não derivatizantes para a lignina;
- A partir da reação de despolimerização conduzida com dois tipos de lignina (Kraft e Organossolve) e mediada por peróxido de hidrogênio ou ácido sulfúrico em temperatura amena (80 ° C) foi obtido rendimento máximo de despolimerização de 26,8 %. Ao final das reações foram identificados, em maior quantidade, 60 compostos diferentes;
- A lignina despolimerizada com ES apresentou distribuição de massa molecular relativamente estreita em comparação com a lignina nativa segundo análise por GPC, podendo ser considerado como material funcionalizado;
- Compostos aromáticos de baixa massa molecular, como por exemplo, vanilina, guaiacol, siringol, acetovanilona entre outros foram produzidos a
partir da despolimerização da lignina nos ES na presença de agentes de co-despolimerização ácidos (H₂SO4) e oxidativos (H2O2), demonstrando assim a capacidade do ES, um solvente alternativo, de despolimerizar a lignina;

- O COSMO-RS se mostrou eficiente e rápido para rastrear a melhor combinação de HBA e HBD a serem usados para o preparo do ES com maior potencial de solubilização de lignina, sendo que as tendencias obtidas nos testes *in silico* concordam com os dados experimentais;
- Os resultados deste trabalho mostram a versatilidade dos ESs, que, dependendo de sua estrutura e composição química, podem proporcionar mudanças na lignina: i) sua despolimerização em compostos de valor agregado e de baixo peso molecular usando ES à base de ácido carboxílico ou ii) seu uso como matéria-prima para a síntese de novos materiais empregando ES à base de álcoois;
- Os ESs e suas soluções aquosa podem ser considerados solventes potenciais para a dissolução e valorização da lignina.

Desafios futuros

Os desafios futuros são compreender de forma mais profunda os efeitos do HBA e do HBD na solubilidade da lignina nos ESs, bem como verificar a toxidade dos mesmos. Outro ponto interessante é utilizar o COSMO-RS como ferramenta de busca de novas combinações de HBA:HBD para preparar novos ESs e verificar, experimentalmente, as possíveis alterações provocadas por esses ESs na estrutura da lignina.

Também é necessário otimizar os parâmetros das reações de despolimerização, como por exemplo a temperatura da reação e a carga inicial de lignina, bem como compreender, de forma detalhada, os mecanismos envolvidos na despolimerização. O uso de ultrassom e micro-ondas na etapa de despolimerização também deve ser avaliado.

Após a otimização da despolimerização é necessário avaliar a recuperação dos ESs, para que eles possam ser reutilizados. Portanto, é necessário para o estudo sobre a recuperação dos ESs, a sua caracterização, o estudo do efeito de variáveis como temperatura, teor de água e gases dissolvidos em diferentes propriedades físico-químicas e térmicas além de estudos de

pressão de vapor, biodegradabilidade e corrosão. Também é necessário realizar uma caracterização mais ampla da lignina funcionalizada para avaliar o potencial de aplicação desta lignina. Por fim, avaliar a viabilidade econômica do uso dos ESs para a valorização da lignina, sendo um primeiro passo a implementação de uma escala piloto.

Este trabalho fornece uma maneira eficaz de gerar uma solução de lignina altamente concentrada, que pode ser utilizada para conversão química da lignina ou para aplicações em diferentes materiais. Entretanto, muitos esforços ainda são necessários para explorar novas aplicações do sistema lignina-ES em novas áreas.

CAPÍTULO 12 – PRODUÇÃO NO PERÍODO DE DOUTORADO

12. PRODUÇÃO NO PERÍODO DE DOUTORADO

12.1. PRODUÇÃO VINCULADA À TESE

No período de 4 anos que compreendeu este trabalho de doutorado foram publicados 5 artigos em revistas indexadas, sendo 2 diretamente correlacionado com o assunto desta tese e 3 publicados em colaboração. Também foram apresentados 14 trabalhos em congressos nacionais e internacionais. Todos os trabalhos desenvolvidos durante este período estão descritos nas seções a seguir.

12.1.1. Artigos

- DIAS, Rafael M.; SOSA, Filipe H. B.; DA COSTA, Mariana Conceição. Dissolution of lignocellulosic biopolymers in ethanolamine - based protic ionic liquids. Polymer Bulletin, [S. I.], n. 0123456789, 2019.
- SOSA, Filipe H. B.; DIAS, Rafael M.; LOPES, André M. da Costa; COUTINHO, João A. P.; DA COSTA, Mariana C. Fast and Efficient Method to Evaluate the Potential of Eutectic Solvents to Dissolve Lignocellulosic Components. Sustainability, [S. I.], v. 12, p. 1–16, 2020. DOI: 10.3390/su12083358.
- SOSA, Filipe H. B.; ABRANCHES, Dinis O.; DA COSTA LOPES, André M.; COUTINHO, João A. P.; DA COSTA, Mariana C.; COSTA, Mariana C. Kraft Lignin Solubility and Its Chemical Modification in Deep Eutectic Solvents. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, [S. I.], v. 8, n. 50, p. 18577–1859, 2020.
- 4) DIAS, Rafael M.; PETRIN, Lívia C. G.; H. B. SOSA, Filipe; DA COSTA LOPES, André M.; COUTINHO, João A. P.; DA COSTA, Mariana C.; PETRIN, Lívia C. G.; DA COSTA, Mariana C.; DIAS, Rafael M. Investigation of Kraft Lignin Solubility in Protic Ionic Liquids and Their Aqueous Solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research, [S. I.], v. 59, n. 40, p. 18193–18202, 2020.
- 5) DIAS, Rafael M.; NETTO, Giovana C. A.; PETRIN, Lívia C. G.; PELAQUIM, Fernanda P.; **SOSA, Filipe H. B**.; COSTA, Mariana

Conceição Da. Aqueous two-phase system formed by alkanolammoniumbased Protic Ionic Liquids and acetone: Experimental data, thermodynamic modeling, and Kraft lignin partition. **Separation and Purification Technology**, *[S. I.]*, v. 250, n. May, p. 117207, 2020.

- "Conversion of Organosolv and Kraft lignins into value-added compounds at mild conditions assisted by an acidic deep eutectic solvent" artigo em elaboração;
- The antagonist and synergist potential of choline-based eutectic solvents aqueous solution for Kraft lignin dissolution" artigo em elaboração.
 - 12.1.2. Capítulo de livro
- "Deep eutectic solvents for sustainable separation process" capítulo em elaboração;
 - 12.1.3. Trabalhos apresentados em congressos internacionais e nacionais
- SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; BJELIC, A.; GROJZDEK, E. J., GRILC, COUTINHO, J. A. P.; da COSTA LOPES, A. M. Conversion of lignin at mild conditions into value-added compounds assisted by an acidic deep eutectic solvent. JORNADAS CICECO, Aveiro, Portugal, 2020.
- SOSA, F. H. B.; LOPES, A. M. C.; COSTA, MARIANA CONCEIÇÃO; COUTINHO, JOÃO A. P. Unveiling the potentialities of eutectic solvents for Kraft lignin valorization. Research Summit, Aveiro, Portugal, 2020.
- 3) SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; da COSTA LOPES, A. M.; SILVESTRE, A. J. D.; COUTINHO J. A. P. Study of Kraft lignin solubility in carboxylic acid deep eutectic solvents and their aqueous solutions. BRAZILIAN CONGRESS OF APPLIED THERMODYNAMICS - CBTERMO, Rio de Janeiro, Brazil, 2019.
- 4) DIAS, R.M.; NETTO, G.C.A.; PETRIN, L.C.G; PELAQUIM, F.P.; HOBI, F.B.S.; COSTA, M.C. Partition coefficient of Kraft lignin in aqueous biphasic systems containing protic ionic liquids. BIOPARTITIONING & PURIFICATION CONFERENCE - BPP2019. São Paulo, Brazil, 2019.
- 5) PETRIN, L. C. G.; PELAQUIM, F. P.; SOSA, F. H. B.; DIAS, R. M.; COSTA, M. C. Data of liquid-liquid equilibrium of water systems containing

protic ionic liquids and acetone. 13th Brazilian Congress of chemical engineering in scientific initiation. Uberlândia, Brazil, 2019.

- 6) SOSA, F. H. B.; DIAS, R. M.; COSTA, M. C.; da COSTA LOPES, A. M.; SILVESTRE, A. J. D.; COUTINHO J. A. P. Kraft lignin solubility in alcoholbased deep eutectic solvents aqueous solutions. 1st INTERNATIONAL MEETING ON DEEP EUTECTIC SOLVENTS. Lisbon, Portugal, 2019.
- SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; da COSTA LOPES, A. M.; SILVESTRE, A. J. D.; COUTINHO, J. A. P. Dissolution of Kraft lignin using aqueous solutions of dicarboxylic- and alcohol-based deep eutectic solvents. JORNADAS CICECO, Aveiro, Portugal, 2019.
- SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; da COSTA LOPES, A. M.; COUTINHO, J. A. P. Evaluation of Kraft lignin solubility in aqueous solutions of different families of deep eutectic solvents. 4rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GREEN CHEMISTRY, La Rochelle, France, 2019.
- SOSA, F. H. B.; PELAQUIM, F. P.; MAFRA, M. R.; COSTA, M. C. Evaluation of the partition coefficient of Lignin Alkali in two-phase aqueous systems. I IBERO-AMERICAN SYMPOSIUM ON BIPHASIC AQUEOUS SYSTEMS, Aracaju, Brazil, 2018.
- 10)SOSA, F.H.B.; DIAS, R. M.; MAFRA, M. R.; COSTA, M. C. Solubility of Kraft lignin (acid and basic) in aqueous solutions of deep eutectic solvents: experimental data. VII RESEARCH MEETING OF SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING, Campinas, Brazil, 2018.
- 11)SOSA, F.H.B; DIAS, R. M.; MAFRA, M. R.; COSTA, M. C. Solubility of Kraft lignin (acid and basic) in aqueous solutions of deep eutectic solvents: experimental data. XI IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN, Cordoba, Argentina, 2018.
- 12)DIAS, R. M.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C. Solubility of Kraft lignin using protic ionic liquids aqueous solutions. VII RESEARCH MEETING OF SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING, Campinas, Brazil, 2018.
- 13)DIAS, R. M.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C. Determination of hemicellulose and lignin solubility in protic ionic liquids using optical microscopy. BRAZILIAN CONGRESS OF APPLIED THERMODYNAMICS - CBTERMO, Rio Grande do Sul, Brazil, 2017.

14)SOSA, F. H. B.; DIAS, R. M.; MAFRA, M. R.; COSTA, M. C. Solubility of cellulose and lignin in deep eutectic solvents. BRAZILIAN CONGRESS OF APPLIED THERMODYNAMICS - CBTERMO, Rio Grande do Sul, Brasil, 2017.

12.2. PRODUÇÃO RELACIONADA A OUTROS TEMAS

12.2.1. Artigos

- HENRIQUES, J.D.D.O.; SOSA, F.H.B.; DIAS, R.M.; MARTINEZ, P.F.M.; MARIANA, C. Flash point and excess molar volumes of binary mixtures containing d-limonene and alcohol compounds from propanol to dodecanol. JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS,150, 106224, 2020.
- SOSA, F. H. B.; CARARETO, N. D. D.; MAXIMO, G. J.; MEIRELLES, A. J. DE A.; COSTA, M.C. Solid–liquid equilibrium of binary systems containing fatty acids and fatty alcohols using differential scanning calorimetry. JOURNAL CHEMICAL ENGINEERING DATA. v. 64 p. 5017-5027. 2019.
- 3) FOLLEGATTI-ROMERO, L. M.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; TAVARES, D. T.; DE OLIVEIRA, L. H.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. Excess Volumes and Partial Molar Volumes of Binary Liquid Mixtures of Furfural or 2-Methylfuran with Alcohols at 298.15 K. JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS, v. 134, p. 20-30, 2019.
- 4) BONASSOLI, A. B. G.; OLIVEIRA, G.; SOSA, F. H. B.; ROLEMBERG, M. P.; MOTA, M. A.; BASSO, R. C.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Solubility Measurement of Lauric, Palmitic, and Stearic Acids in Ethanol, n-Propanol, and 2-Propanol Using Differential Scanning Calorimetry. JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, v 64, p 2084-2092, 2019.
- 5) OLIVEIRA, A. C.; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; MONTEIRO FILHO, E. S.; CERIANI, R. Study of liquid-liquid equilibria in aqueous two-phase systems formed by poly (ethylene glycol) (PEG) and sodium thiosulfate pentahydrate (Na 2S2O3.5 H2O) at different temperatures. FLUID PHASE EQUILIBRIA, v. 476, p. 118-125, 2018.

- 6) SOSA, F. H. B.; FARIAS, F. O.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Measurement and correlation of aqueous two-phase systems of polyvinylpyrrolidone (PVP) and manganese sulfate: Effects of molecular weight and temperature. FLUID PHASE EQUILIBRIA, v. 472, p. 204-211, 2018.
- 7) SANGLARD, M. G.; FARIAS, F. O.; SOSA, F. H. B.; DOS SANTOS, T. P. M.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Measurement and correlation of aqueous biphasic systems composed of alcohol (1-propanol/2-propanol/ tert -butanol) + (NH4)2SO4 + H2O at 298 K and a textile dye partition. FLUID PHASE EQUILIBRIA, v. 466, p. 7-13, 2018.
 - 12.2.2. Trabalhos apresentados em congressos internacionais e nacionais
- HENRIQUES, J. D. O.; SOSA, F. H. B.; MARTINEZ, P. F. M.; COSTA, M.C. Determination of Flash Point and Molar Volume Excess Binary Mixtures Containing D-Limonene. BRAZILIAN CONGRESS OF APPLIED THERMODYNAMICS - CBTERMO, Rio de Janeiro, Brazil, 2019.
- 2) PETRIN, L. C. G.; PELAQUIM, F. P.; SOSA, F. H. B.; DIAS, R. M.; COSTA, M. C. Data of liquid-liquid equilibrium of water systems containing protic ionic liquids and acetone. 13th Brazilian Congress of chemical engineering in scientific initiation. Uberlândia, Brazil, 2019.
- 3) FOLLEGATTI-ROMERO, L. M; SOSA, F. H. B.; COSTA, M. C.; FOLLEGATTI-ROMERO, L. A. Excess volume of mixing in blends of furantype biofuel (2-methylfuran) + alcohols. 26th EUROPEAN BIOMASS CONFERENCE & EXHIBITION, Copenhagen, Denmark, 2018
- 4) PELAQUIM, F. P.; SOSA, F. H. B.; MAFRA, M. R.; COSTA, M. C. Use of biphasic aqueous systems for partitioning gallic acid present in the herbs *Leonurus sibiricus* and *Casearia Sylvestris*. I IBERO-AMERICAN SYMPOSIUM ON BIPHASIC AQUEOUS SYSTEMS - SISAB, Aracaju, Brazil, 2018.
- 5) DIAS, R. M.; SOSA, F. H. B.; KRAHENBUHL, M. A.; COSTA, M. C.; AQUINO, R. T. Flash point of methyl ester binary mixtures. BRAZILIAN BIOENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE – BBEST, São Paulo, Brazil, 2017.

6) SOSA, F.H.B.; DIAS, R. M.; ALEXANDRE, C. B.; PELATTI, J. L. R.; COSTA, M. C. Flash points measurements and prediction for binary mixtures of ethanol and hydrocarbons. BRAZILIAN BIOENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE – BBEST, São Paulo, Brazil, 2017.

CAPÍTULO 13 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

13. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. SLUITER; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Ash in BiomassTechnical Report NREL/TP-510-42622;** *National Renewable Energy Laboratory*. [s.l: s.n.].

ABBOTT, A. P.; BOOTHBY, D.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. **Deep Eutectic Solvents Formed Between Choline Chloride and Carboxylic Acids**. *J. Am. Chem. Soc*, *[S. l.]*, v. 126, n. 9, p. 9142, 2004. a. DOI: 10.1021/ja048266j.

ABBOTT, ANDREW P.; BOOTHBY, DAVID; CAPPER, GLEN; DAVIES, DAVID L.; RASHEED, RAYMOND K. **Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids**. *Journal of the American Chemical Society*, [S. I.], v. 96, n. 29, p. 9142–9147, 2004.

ABBOTT, ANDREW P.; CAPPER, GLEN; DAVIES, DAVID L.; RASHEED, RAYMOND K.; TAMBYRAJAH, VASUKI. **Novel Solvent Properties of Choline Cholride Urea Mixtures**. *Chemical Communication*, [S. I.], v. 0, n. 1, p. 70–71, 2003.

ABRANCHES, DINIS O.; MARTINS, MÓNIA A. R.; SILVA, LILIANA P.; SCHAEFFER, NICOLAS; PINHO, SIMÃO P.; COUTINHO, JOÃO A. P. **Phenolic** hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: The quest for type v des. *Chemical Communications*, [S. I.], v. 55, n. 69, p. 10253–10256, 2019. DOI: 10.1039/c9cc04846d.

ADLER, ERICH. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. *Nature*, *[S. l.]*, v. 11, n. 5349, p. 169–218, 1977. DOI: 10.1038/237054a0.

AGBOR, V. B.; CICEK, N.; SPARLING, R.; BERLIN, A.; LEVIN, D. B., **Biomass pretreatment: fundamentals toward application.** *Biotechnology advances* 2011, 29 (6), 675-685.

AGRAWAL, AKRITI, NIRMALA KAUSHIK, AND SOUMITRA BISWAS. **Derivatives and applications of lignin–an insight**. *The SciTech Journal* 1.7, 30-36. 2014.

AHMAD, EJAZ; PANT, KAMAL K. Chapter 14 - Lignin Conversion: A Key to the Concept of Lignocellulosic Biomass-Based Integrated Biorefinery. *Waste Biorefinery*. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 409–444. DOI:10.1016/B978-0-444-63992-9.00014-8.

AISSAOUI, T.; BENGUERBA, Y.; ALOMAR, M.K.; ALNASHEF, I.M. Computational investigation of the microstructural characteristics and physical properties of glycerol-based deep eutectic solvents. *J. Mol. Model.*

2017, 23.

AISSAOUI, TAYEB; ALNASHEF, INAS M. AISSAOUI. **COSMO-RS Prediction for Choline Chloride-Urea Based deep eutectic solvent-Chemical structure and application as agent for natural gas dehydration**. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* [S. I.], v. 11, n. 1, p. 9–12, 2017.

ALEVIZOU, E. I.; VOUTSAS, E. C. Evaluation of COSMO-RS Model in Binary and Ternary Mixtures of Natural Antioxidants, Ionic Liquids and Organic Solvents. Fluid Phase Equilib. 2014, 369, 55–67.

ALVAREZ VASCO, CARLOS; MA, RUOSHUI; QUINTERO, MELISSA; GUO, MOND; GELEYNSE, SCOTT; RAMASAMY, KARTHIKEYAN K.; WOLCOTT, MICHAEL; ZHANG, XIAO. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization. *Green Chem.*, [S. I.], v. 20, n. 19, p. 1–33, 2016. DOI: 10.1039/C6GC01007E.

ANDANSON, JEAN MICHEL; BORDES, EMILIE; DEVÉMY, JULIEN; LEROUX, FABRICE; PÁDUA, AGILIO A. H.; GOMES, MARGARIDA F. COST. **Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids**. *Green Chemistry*, [S. I.], v. 16, n. 5, p. 2528–2538, 2014. DOI: 10.1039/c3gc42244e.

BALAJI, CHILUKOTI; BANERJEE, TAMAL; GOUD, VAIBHAV V. **COSMO-RS** based predictions for the extraction of lignin from lignocellulosic biomass using ionic liquids: Effect of cation and anion combination. *Journal of Solution Chemistry*, [S. I.], v. 41, n. 9, p. 1610–1630, 2012. DOI: 10.1007/s10953-012-9887-3.

BALAT, M.; BALAT, H.; CAHIDE, O. **Progress in bioethanol processing**. *Progress Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 551–573, 2008.

BERLIN, ALEX; BALAKSHIN, MIKHAIL. Chapter 18 - Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications. *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 315–336. DOI: DOI: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00018-8.

BOERJAN, WOUT; RALPH, JOHN; BAUCHER, MARIE. L. **Annual Review of Plant Biology**, *[S. l.]*, v. 54, n. 1, p. 519–546, 2003. DOI: 10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938.

BONDENSON, D.; MATHEW, A.; OSKMAN,K. **Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis**. *Cellulose*, 13, 171-180, 2006

BRUIJNINCX, PIETER C. A.; RINALDI, ROBERTO; WECKHUYSEN, BERT M. Unlocking the potential of a sleeping giant: lignins as sustainable raw materials for renewable fuels, chemicals and materials. *Green Chemistry*, [S.

I.], v. 17, n. 11, p. 4860–4861, 2015. DOI: 10.1039/c5gc90055g.

CHANDEL ET AL. Bioconversion of Hemicellulose Into Ethanol and Value-Added Products. Advances in Sugarcane Biorefinery. [s.l.]: Elsevier, 2018. p. 97– 134. DOI: 10.1016/B978-0-12-804534-3.00005-7.

CHERUBINI F, JUNGMEIER G, MANDL M, PHILIPS C, WELLISCH M, JØRGENSEN H, ET AL. **IEA bioenergy task 42: report on participating countries, document of IEA bioenergy task 42 on biorefineries**. <www.biorefinery.nl/ieabioenergy-task42/ >; 2009.

CHERUBINI, FRANCESCO. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, [S. I.], v. 51, n. 7, p. 1412–1421, 2010. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.

CHU, S.; MAJUMDAR, A. **Opportunities and challenges for a sustainable energy future**. *Nature*, [s.l.], v. 488, p. 294–303, 2012.

COSMOlogic GmbH & Co. KG (2018) COSMOthermX version C30_1601. COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen

COSTA, C. A. E.; PINTO, P. C. R.; RODRIGUES, A. E. **Evaluation of chemical** processing impact on **E. globulus wood lignin and comparison with bark** lignin. *Ind. Crops Prod.* 2014, 61, 479–491. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.07.045.

COUTINHO, JOÃO A. P.; ANDERSEN, SIMON I.; STENBY, ERLING H. **Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria**. *Fluid Phase Equilibria*, [S. I.], v. 103, n. 1, p. 23–39, 1995. DOI: 10.1016/0378-3812(94)02600-6.

CRESPO, EMANUEL A. ET AL. Characterization and Modeling of the Liquid Phase of Deep Eutectic Solvents Based on Fatty Acids/Alcohols and Choline Chloride. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, [S. I.], v. 56, n. 42, p. 12192–12202, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02382.

DA COSTA LOPES, ANDRE M.; GOMES, JOSÉ R. B.; COUTINHO, JOAO A. P.; SILVESTRE, ARMANDO. Novel insights on biomass delignification with acidic deep eutectic solvents: a mechanistic study of β -O-4 ether bond cleavage and the role of the halide counterion on the catalytic performance. *Green Chemistry*, [S. I.], 2020. DOI: 10.1039/C9GC02569C.

DAI Y, WITKAMP G-J, VERPOORTE R, CHOI YH Tailoring prop- erties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. *Food Chem* 187:14–19. 2015.

DAS, LALITENDU; LI, MI; STEVENS, JOSEPH; LI, WENQI; PU, YUNQIAO; RAGAUSKAS, ARTHUR J.; SHI, JIAN. Characterization and Catalytic Transfer Hydrogenolysis of Deep Eutectic Solvent Extracted Sorghum Lignin to Phenolic Compounds. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering, [S. l.]*, v. 6, n. 8, p. 10408–10420, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01763.

DE MORAIS, PAULO; GONÇALVES, FERNANDO; COUTINHO, JOÃO A. P.; VENTURA, SÓNIA P. M. Ecotoxicity of Cholinium-Based Deep Eutectic Solvents. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, [S. I.], v. 3, n. 12, p. 3398–3404, 2015. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01124.

DI MARINO, DAVIDE; STÖCKMANN, DAVID; KRIESCHER, STEFANIE; STIEFEL, SERAFIN; WESSLING, MATTHIAS. **Electrochemical depolymerisation of lignin in a deep eutectic solvent**. *Green Chem.*, [S. I.], v. 18, n. 22, p. 6021–6028, 2016.

DIEDENHOFEN, M., KLAMT, A., 2010. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—a review. *Fluid Phase Equilib*. 294, 31–38

FARACO, VINCENZA; HADAR, YITZHAK. The potential of lignocellulosic ethanol production in the Mediterranean Basin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *[S. I.]*, v. 15, n. 1, p. 252–266, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.09.050.

FAWAL N, LI Q, SAVELLI B, BRETTE M, PASSAIA G, FABRE M, ET AL. PeroxiBase: a database for large-scale evolutionary analysis of peroxidases. *Nucleic Acids Res* 41:D441–4.2012.

FERNANDO, S., ADHIKARI, S., CHANDRAPAL, C., *et al.* "Biorefineries: Current status, challenges, and future direction", *Energy and Fuels*, v. 20, n. 4, p. 1727–1737, 2006. DOI: 10.1021/ef060097w.

FERREIRA, ANA F. BIOREFINERY CONCEPT. *IN*: RABAÇAL, MIRIAM; FERREIRA, ANA F.; SILVA, CARLA A. M.; COSTA, MÁRIO (org.). **Biorefineries: Targeting Energy, High Value Products and Waste Valorisation**. Cham: *Springer International Publishing*, p. 1–20.2017.

FIGUEIREDO, RAQUEL; ARAÚJO, PEDRO; LLERENA, JUAN PABLO P.; MAZZAFERA, PAULO. Suberin and hemicellulose in sugarcane cell wall architecture and crop digestibility: A biotechnological perspective. *Food and Energy Security*, [S. I.], v. 8, n. 3, p. e00163, 2019.

FLORINDO, C.; OLIVEIRA, F. S.; REBELO, L. P. N.; FERNANDES, A. M.; MARRUCHO, I. M. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids. ACS *Sustainable* Chem. Eng. 2014, 2 (10), 2416–2425

FRANCISCO, MARÍA; VAN DEN BRUINHORST, ADRIAAN; KROON, MAAIKE C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing. *Green Chemistry*, [S. I.], v. 14, n. 8, p. 2153, 2012. DOI: 10.1039/c2gc35660k.

GAMSJÄGER, HEINZ; LORIMER, JOHN W.; SCHARLIN, PIRKETTA; SHAW, DAVID G. **Glossary of terms related to solubility** (IUPAC Recommendations 2008). [s.l: s.n.]. v. 80 DOI: 10.1351/pac200880020233.

GANDLA, M. L.; MARTÍN, C.; JÖNSSON, L. J. Analytical Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass for Conversion to Biofuels and Bio-Based Chemicals. *Energies*, [s.l.], v. 11, no 11, p. 2936–2956, 2018. ISSN: 19961073, DOI: 10.3390/en11112936.

GELLERSTEDT, G.; GUSTAFSSON, K. Structural Changes in Lignin During Kraft Cooking. Part 5. **Analysis of Dissolved Lignin by Oxidative Degradation**. **J.** *Wood Chem. Technol.* 1987, 7 (1), 65–80. DOI: 10.1080/02773818708085253.

GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major sources, structure and properties. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Eds.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Amsterdam, Elsevier, p. 201–224, 2008.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. **Hemicelluloses for fuel ethanol: A review.** *Bioresource Technology*, [S. I.], v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.088.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-ŁUKASIK, R. **Hemicelluloses for fuel ethanol: A review**. *Bioresource Technology*, *[S. I.]*, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.088.

GORKE, JOHNATHAN; SRIENC, FRIEDRICH; KAZLAUSKAS, ROMAS. Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, [S. I.], v. 15, n. 1, p. 40–53, 2010. DOI: 10.1007/s12257-009-3079-z.

GRANT, JULIUS. An Introduction to the Chemistry of Cellulose. *Nature*, [S. I.], v. 150, n. 3792, p. 7, 1942. DOI: 10.1038/150007a0.

GUTHRIE, FREDERICK. LII. **On eutexia**. The London, Edinburgh, and Dublin *Philosophical Magazine and Journal of Science*, [S. I.], v. 17, n. 108, p. 462–482, 1884. DOI: 10.1080/14786448408627543.

GÜNEY, TANER. **Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development**. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, [S. I.], v. 26, n. 5, p. 389–397, 2019.

HÁZ, ALEŠ; JABLONSKÝ, MICHAL; ŠURINA, IGOR; KAČÍK, FRANTIŠEK; BUBENÍKOVÁ, TATIANA; ĎURKOVIČ, JAROSLAV. **Chemical composition** and thermal behavior of kraft lignins. *Forests*, [S. I.], v. 10, n. 6, p. 1–12, 2019. DOI: 10.3390/f10060483.

HEWSON WB, HIBBERT H. Studies on lignin and related compounds. LXV. re-ethanolysis of isolated lignins1. J Am Chem Soc 65:1173–6, 1943.

HOANG PHAM, URVI GALA. **Pharmaceutical Applications of Eutectic Mixtures**. *Journal of Developing Drugs*, *[S. l.]*, v. 02, n. 03, p. 3–4, 2013. DOI: 10.4172/2329-6631.1000e130.

HOLLADAY, JOHN E.; WHITE, JAMES F.; BOZELL, JOSEPH J.; JOHNSON, DAVID. **Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin**. *Pacific Northwest National Laboratory*, [S. I.], v. II, n. October, p. 87, 2007. DOI: 10.2172/921839.

ISIKGOR, F. H.; BECER, C. R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, [s.l.], v. 6, $n_0 25$, p. 4497–4559, 2015. ISSN: 17599962, DOI: 10.1039/c5py00263j.

JABLONSKY, M.; HAZ, Ales; ORSÁGOVÁ, A.; BOTKOVÁ, M.; ŠMATKO, L.; KOČIŠ, J. **Relationships between elemental carbon contents and heating values of lignins**. *4th International conference on Renewable energy sources & Energy efficiency*, [S. I.], v. 358, n. June 2014, p. 67–72, 2013.

JABLONSKY, MICHAL; BOTKOVA, MARTINA; ADAMOVSKA, JANA. **Prediction of methoxyl groups content in lignin based on ultimate analysis**. *Cellulose Chemistry and Technology*, [S. I.], v. 49, n. 2, p. 165–168, 2015.

JELIŃSKI T, CYSEWSKI P. Screening of ionic liquids for efficient extraction of methylxanthines using COSMO-RS methodology. *Chem Eng Res Des* 122:176–183. 2017.

JELIŃSKI, T.; CYSEWSKI, P. Application of a computational model of natural deep eutectic solvents utilizing the COSMO-RS approach for screening of solvents with high solubility of rutin. *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 1–17.

JIA, SONGYAN; COX, BLAIR J.; GUO, XINWEN; ZHANG, Z. CONRAD; EKERDT, JOHN G. Cleaving the β -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-methylimidazolium chloride: An optional strategy for the degradation of lignin. *ChemSusChem*, [S. I.], v. 3, n. 9, p. 1078–1084, 2010. DOI: 10.1002/cssc.201000112.

JIN, QING; YANG, LIANGCHENG; POE, NICHOLAS; HUANG, HAIBO. Integrated processing of plant-derived waste to produce value-added products based on the biorefinery concept. *Trends in Food Science & Technology*, [S. *I.*], v. 74, p. 119–131, 2018. DOI:

KAN, TAO; STREZOV, VLADIMIR; EVANS, TIM J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy ReviewsElsevier*, , 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185.

KAMM, B., KAMM, M. **"Principles of biorefineries"**, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 64, n. 2, p. 137–145, 2004. DOI: 10.1007/s00253-003-1537-7. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7

KHANDELWAL, SARITA; TAILOR, YOGESH KUMAR; KUMAR, MAHENDRA. **Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable**

solvent/catalyst systems in organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, [S. I.], v. 215, p. 345–386, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.015.

KILPELAINEN, I.; XIE, H.; KING, A.; GRANSTROM, M.; HEIKKINEN, S.; ARGYROPOULOS, D. S. **Dissolution of Wood in Ionic Liquids Dissolution of Wood in Ionic Liquids**., *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [S. I.], v.55,p. 9142–9148, 2007. DOI: 10.1021/jf071692e.

KLAMT, A.; ECKERT, F.; ARLT, W. **COSMO-RS: An alternative to simulation** for calculating thermodynamic properties of liquid mixtures. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010, 1 (1), 101–122.

KLEMM ET AL. Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose. In: KLEMM, D. et al. (Orgs.). 2 ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998. ISBN: 3527294139.

KRASSIG, H.; KENNEDY, J. F.; PHILIPS, G. O.; WEDLOCK D. J.; WILLIAMS, P. A.; Cellulose and Its Derivatives: Chemistry, biochemistry and Applications, Ellis Horwood Chichester. U.K. p. 3.1985.

KROTSCHECK, ANDREAS W.; SIXTA, HERBERT. **Handbook of Pulp**. [s.l: s.n.]. v. 1–2 DOI: 10.1002/9783527619887

KUMAR, A. K., PARIKH, B. S., PRAVAKAR, M. "Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue", *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 10, p. 9265–9275, 2016. DOI: 10.1007/s11356-015-4780-4.

KUMAR, BIKASH; BHARDWAJ, NISHA; AGRAWAL, KOMAL; CHATURVEDI, VENKATESH; VERMA. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. Fuel Processing Technology, [S. I.], v. 199, p. 106244, 2020.

KUN, D., PUKÁNSZKY, B. **Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications**, European Polymer Journal, v. 93, p. 618–641, 2017. DOI:1016/j.eurpolymj.2017.04.035.

LANGE, K. R. Surfactants: A Practical Handbook. Munich; Cincinnati. Hanser Publishers, Hanser Gardner Publications, 13,237. 1999

LIN, S. Y. in **Methods in Lignin Chemistry**, Springer Series in Wood Science (Ed.: C. W. Dence), Springer, Berlin 1992

LIU, WU-JUN; JIANG, HONG; YU, HAN-QING. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions. *Green Chem.*, *[S. l.]*, v. 17, n. 11, p. 4888–4907, 2015.

LOOW, Y.-L., NEW, E. K., YANG, G. H., *et al.* "Potential use of deep eutectic solvents to facilitate lignocellulosic biomass utilization and conversion", *Cellulose*, v. 24, n. 9, p. 1–28, 2017. DOI: 10.1007/s10570-017-1358-y.

LUO ET AL. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *Catalysis Today*, [s.l.], v. 319, n₀ December 2017, p. 14–24, 2019. ISSN: 09205861, DOI: 10.1016/j.cattod.2018.06.042.

LUO, JIA; FANG, ZHEN; SMITH, RICHARD L. **Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels**. *Progress in Energy and Combustion Science*, [S. I.], v. 41, p. 56–93, 2014. DOI: 10.1016/j.pecs.2013.11.001.

LYNAM, JOAN G.; KUMAR, NARENDRA; WONG, MARK J. **Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density**. *Bioresource Technology*, [S. I.], v. 238, p. 684–689, 2017. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.079.

MACHMUDAH, SITI; WAHYUDIONO; KANDA, HIDEKI; GOTO, MOTONOBU. **Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. DOI: 10.1016/B978-0-12-809380-1.00003-6.

MACKENZIE AK, NAAS AE, KRACUN SK, SCHUCKEL J, FANGEL JU, AGGER JW, ET AL. A polysaccharide utilization locus from an uncultured bacteroidetes phylotype suggests ecological adaptation and substrate versatility. *Appl Environ Microbiol* 2015;81:187–95

MAGGIO, G.; CACCIOLA, G. When will oil, natural gas, and coal peak? *Fuel*, [S. I.], v. 98, n. 2012, p. 111–123, 2012. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.03.021.

MARTINS, Mónia A. R.; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João A. P. **Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures**. *Journal of Solution Chemistry, [S. I.]*, n. 0123456789, 2018. a. DOI: 10.1007/s10953-018-0793-1.

MELRO, ELODIE; ALVES, LUIS; ANTUNES, FILIPE E.; MEDRONHO, BRUNO. **A brief overview on lignin dissolution**. *Journal of Molecular Liquids*, [S. I.], v. 265, p. 578–584, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.021.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology* 2005, 96 (6), 673-686.

MOUSTAKAS, K.; LOIZIDOU, M.; REHAN, M.; NIZAMI, A. S. A review of recent developments in renewable and sustainable energy systems: Key challenges and future perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *[S. I.]*, v. 119, p. 109418, 2020.

MULEY, P. D., MOBLEY, J. K., TONG, X., *et al.* **Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep eutectic solvents**, *Energy Conversion and Management*, v. 196, n. June, p. 1080–1088, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.070.

MUTTURI, S., PALMQVIST, B., LIDÉN, G. **Developments in bioethanol fuelfocused biorefineries**. [S.I: s.n.], 2014. v. 1985. NAIDU, DARREL SARVESH; HLANGOTHI, SHANGANYANE PERCY; JOHN, MAYA JACOB. **Bio-based products from xylan: A review**. *Carbohydrate Polymers, [S. I.]*, v. 179, n. September 2017, p. 28–41, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.064.

NAVAS, A., ORTEGA, J., MARTIN, T., 2010. Thermodynamic analysis of systems formed by alkyl esters with w-alkyl dibromides: new experimental information and the use of a dense database to describe their behaviour using the UNIFAC group contribution method and the COSMO-RS methodology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (24), 12726–12739.

NISHIMURA, H.; KAMIYA, A.; NAGATA, T.; KATAHIRA, M.; WATANABE, T. Direct evidence for α ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. *Sci. Rep.* 2018, *8*, 1–11

PÉREZ-LOMBARD, LUIS; ORTIZ, JOSÉ; POUT, CHRISTINE. **A review on buildings energy consumption information**. *Energy and Buildings, [S. l.]*, v. 40, n. 3, p. 394–398, 2008. DOI: 10.1016/j.enbuild.2007.03.007.

PINALES-MÁRQUEZ, CÉSAR D.; RODRÍGUEZ-JASSO, ROSA M.; ARAÚJO, RAFAEL G.; LOREDO-TREVIÑO, ARACELI; NABARLATZ, DEBORA; GULLÓN, BEATRIZ; RUIZ, HÉCTOR A. Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A review. Industrial Crops and Products, [S. I.], v. 162, p. 113274, 2021.

POPA, VALENTIN I. 1 - Biomass for Fuels and Biomaterials. In: POPA, Valentin; VOLF, Irina (org.). Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value. [s.l.] : Elsevier. p. 1–37. 2018.

PRADO, R., ERDOCIA, X., GREGORIO, G. F. De, *et al.* **The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals**, **ACS** *Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 18, n. 6, p. 834–841, 2016. DOI: 10.1039/c5gc01950h.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. [s.l.] : Pearson Education, 1998.

PROCENTESE, ALESSANDRA; JOHNSON, ERIN; ORR, VALERIE; GARRUTO CAMPANILE, ANNA; WOOD, JEFFERY A.; MARZOCCHELLA, ANTONIO; REHMANN, LARS. Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresource Technology*, [S. I.], v. 192, p. 31–36, 2015. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.053.

RALPH, J.; LANDUCCI, L. **NMR of Lignins**. *Lignin and Lignans*. [s.l.]: [s.n.], 2010. DOI: 10.1201/ebk1574444865-c5.

REMPEL, ALAN; DE SOUZA SOSSELLA, FRANCINE; MARGARITES, ANA CLÁUDIA; ASTOLFI, ANGELA LUIZA; STEINMETZ, RICARDO LUIS RADIS; KUNZ, AIRTON; TREICHEL, HELEN; COLLA, LUCIANE MARIA. **Bioethanol** from Spirulina platensis biomass and the use of residuals to produce biomethane: An energy efficient approach. Bioresource Technology, [S. I.], v. 288, p. 121588, 2019.

SARKANEN, K. V.; LUDWI, C. H.; Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions, *Wiley*, New York ,1971

SARKAR, N.; GHOSH, S. K.; BANNERIEE, S.; AIKAT, K. **Bioethanol production** from agricultural wastes: An overview. *Renewable Energy*, v. 37, p.19-27, 2012.

SAMIR, M.A.S.A., ALLOIN, F., DUFRESNE, **A. Review of Recent Research** into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*. 6: 612-626. 2005.

SERT, MURAT; ARSLANOĞLU, ALPARSLAN; BALLICE, LEVENT. Conversion of sunflower stalk based cellulose to the valuable products using choline chloride based deep eutectic solvents. *Renewable Energy*, [S. I.], v. 118, p. 993–1000, 2018. DOI: 10.1016/j.renene.2017.10.083.

SILVA, E. A. BORGE. DA; ZABKOVA, M.; ARAÚJO, J. D.; CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; BELGACEM, M. N.; RODRIGUES, A. E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, [S. I.], v. 87, n. 9, p. 1276–1292, 2009. DOI: 10.1016/j.cherd.2009.05.008.

SHAHBAZ, K. ET AL. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Fluid Phase Equilibria*, [S. I.], v. 199, n. 1–2, p. 6495–6501, 2007.

SHEN, FENG; XIONG, XINNI; FU, JUNYAN; YANG, JIRUI; QIU, MO; QI, XINHUA; TSANG, DANIEL C. W. Recent advances in mechanochemical production of chemicals and carbon materials from sustainable biomass resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [S. I.], v. 130, p. 109944, 2020.

SMITH, EMMA L.; ABBOTT, ANDREW P.; RYDER, KARL S. **Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications**. *Chemical Reviews*, [S. I.], v. 114, n. 21, p. 11060–11082, 2014. DOI: 10.1021/cr300162p.

SOARES, BELINDA; TAVARES, DANIEL J. P.; AMARAL, JOSÉ LUIS; SILVESTRE, ARMANDO J. D.; FREIRE, CARMEN S. R.; COUTINHO, JOÃO A. P. Enhanced Solubility of Lignin Monomeric Model Compounds and Technical Lignins in Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, [S. I.], v. 5, n. 5, p. 4056–4065, 2017. b. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00053.

SOARES, B.; SILVESTRE, A. J. D.; RODRIGUES PINTO, P. C.; FREIRE, C. S. R.; COUTINHO, J. A. P. Hydrotropy and Cosolvency in Lignin Solubilization with Deep Eutectic Solvents. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b02109.

STEVENS, JOSEPH; MOLDOVAN, DOREL; SHI, JIAN; BOLDOR, DORIN. **Rapid microwave-assisted biomass delignification and lignin depolymerization in deep eutectic solvents**. *Energy Conversion and Management*, [S. I.], v. 196, n. June, p. 1080–1088, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.070.

STRASSBERGER, ZEA; TANASE, STEFANIA; ROTHENBERG, GADI. **The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery**. *RSC Advances*, [S. I.], v. 4, n. 48, p. 25310–25318, 2014. DOI: 10.1039/c4ra04747h.

TADESSE, HAREGEWINE; LUQUE, RAFAEL. **Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: An overview**. Energy and Environmental *Science*, [S. I.], v. 4, n. 10, p. 3913–3929, 2011. DOI: 10.1039/c0ee00667j.

TANG, X., ZUO, M., LI, Z., *et al.* "Green Processing of Lignocellulosic Biomass and Its Derivatives in Deep Eutectic Solvents", *ChemSusChem*, p. 2696–2706, 2017. DOI:10.1002/cssc.201700457.

TIAN, DONG; HU, JINGUANG; BAO, JIE; CHANDRA, RICHARD P.; SADDLER, JACK N.; LU, CANHUI. Lignin valorization: Lignin nanoparticles as high-value bio-additive for multifunctional nanocomposites. *Biotechnology for Biofuels*, *[S. I.]*, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2017. DOI: 10.1186/s13068-017-0876-z.

TSVETKOV, M. V; SALGANSKII, E. A. Lignin: Applications and Ways of Utilization (Review). *Russian Journal of Applied Chemistry*, [S. I.], v. 91, n. 7, p. 1129–1136, 2018.

TUCK, CHRISTOPHER O.; PÉREZ, EDUARDO; HORVÁTH, ISTVÁN T.; SHELDON, ROGER A.; POLIAKOFF, MARTYN. Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, *[S. l.]*, v. 337, n. 6095, p. 695 LP – 699, 2012. DOI: 10.1126/science.1218930.

VAN OSCH, DANNIE J. G. P.; KOLLAU, LAURA J. B. M.; VAN DEN BRUINHORST, ADRIAAN; ASIKAINEN, SARI; ROCHA, MARISA A. A.; KROON, MAAIKE CHRISTINE. Ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass fractionation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, [S. I.], v. 19, n. 4, p. 2636–2665, 2017. DOI: 10.1039/C6CP07499E.

VELIOGLU, SADIYE; YAO, XUN; DEVÉMY, JULIEN; AHUNBAY, M. GOKTUG; TANTEKIN-ERSOLMAZ, S. BIRGUL; DEQUIDT, ALAIN; COSTA GOMES, MARGARIDA F.; PÁDUA, AGÍLIO A. H. **Solvation of a cellulose microfibril in imidazolium acetate ionic liquids: Effect of a cosolvent**. *Journal of Physical Chemistry B*, [S. I.], v. 118, n. 51, p. 14860–14869, 2014.

WALTON, NICHOLAS J., MELINDA J. MAYER, AND ARJAN NARBAD. Lignocelulusic Biomass. *Phytochemistry* 63. 505-515. 2003

WANG, FANGQIAN; OUYANG, DENGHAO; ZHOU, ZIYUAN; PAGE, SAMUEL J.; LIU, DEHUA; ZHAO, XUEBING. Lignocellulosic biomass as sustainable

feedstock and materials for power generation and energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, [S. I.], v. 57, p. 247–280, 2021.

WANG H, TUCKER M, JI Y. **Recent development in chemical depolymerization of lignin: a review**. *J Appl Chem* 2013;2013:1–9.

WANG J, CAO F, SU E, WU C, ZHAO L, YING R. Improving flavonoid extraction from Ginkgo biloba leaves by prefermentation processing. *J* Agric Food Chem 2013;61:5783–91.

WOJEICCHOWSKI, JOSÉ PEDRO; FERREIRA, ANA M.; ABRANCHES, DINIS O.; MAFRA, MARCOS R.; COUTINHO, JOAÕ A. P. **Using COSMO-RS in the Design of Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Antioxidants from Rosemary**. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 8, n. 32, p. 12132–12141, 2020.

WYMAN, C. E. **Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: Overview.** *Handbook on Bioethanol Production and Utilization*. Washington: Taylor & Francis, 1996. p. 1–18.

XU, Y. P.; DUAN, P. G.; WANG, F. Hydrothermal processing of macroalgae for producing crude bio-oil. *Fuel Processing Technology*, [s.l.], v. 130, n_0 C, p. 268–274,2015. ISBN: 0378-3820, ISSN: 03783820, DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.028.

YAN, JIPENG ET AL. Characterizing Variability in Lignocellulosic Biomass: A Review. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, [S. I.], v. 8, n. 22, p. 8059–8085, 2020.

YONG, CHUL SOON; OH, YU KYOUNG; JUNG, SE HYUN; RHEE, JONG DAL; KIM, HO DONG; KIM, CHONG KOOK; CHOI, HAN GON. **Preparation of ibuprofen-loaded liquid suppository using eutectic mixture system with menthol**. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *[S. l.]*, v. 23, n. 4–5, p. 347–353, 2004. DOI: 10.1016/j.ejps.2004.08.008.

ZAINAL-ABIDIN, M. H.; HAYYAN, M.; HAYYAN, A.; JAYAKUMAR, N. S. New Horizons in the Extraction of Bioactive Compounds Using Deep Eutectic Solvents: A Review. Anal. Chim. Acta 2017, 979, 1–23

ZHANG, L., LI, D., WANG, L., WANG, T., ZHANG, L., CHEN, D. X., MAO, Z. **Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw.** *Bioresource Technology*. v. 99, p. 8512-8515. 2008.

ZHANG, QINGHUA; DE OLIVEIRA VIGIER, KARINE; ROYER, SÉBASTIEN; JÉRÔME, FRANÇOIS. **Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications**. *Chemical Society Reviews*, [S. I.], v. 41, n. 21, p. 7108–7146, 2012. DOI: 10.1039/c2cs35178a.

ZHANG, Y. H. PERCIVAL. **Reviving the carbohydrate economy via multiproduct lignocellulose biorefineries**. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, *[S. I.]*, v. 35, n. 5, p. 367–375, 2008. DOI: 10.1007/s10295. ZHANG, JINGZHI; CAI, DI; QIN, YANLIN; LIU, DEHUA; ZHAO, XUEBING. High value-added monomer chemicals and functional bio-based materials derived from polymeric components of lignocellulose by organosolv fractionation. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining, [S. I.],* v. 14, n. 2, p. 371–401, 2020.