



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

William Cesar de Oliveira Ribeiro

**Caracterização de ligninas Kraft de *Eucalyptus*
urograndis com relação à estrutura e parâmetros de
solubilidade**

Campinas

2020

William Cesar de Oliveira Ribeiro

**Caracterização de ligninas Kraft de *Eucalyptus*
urograndis com relação à estrutura e parâmetros de
solubilidade**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Fazzio Martins Martinez

Coorientador: Dr. Vinícius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira

Este trabalho corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno William Cesar de Oliveira Ribeiro e orientado pela Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Fazzio Martins Martinez

Campinas

2020

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

R354c Ribeiro, William Cesar de Oliveira, 1994-
Caracterização de ligninas kraft de *Eucalyptus Urograndis* com relação à estrutura e parâmetros de solubilidade / William Cesar de Oliveira Ribeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Patrícia Fazzio Martins Martinez.

Coorientador: Vinícius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Lignina. 2. Eucalipto. 3. Fracionamento. 4. Solubilidade. 5. Biorrefinaria. I. Martinez, Patrícia Fazzio Martins, 1978-. II. Oliveira, Vinícius Bohrer Lobosco Gonzaga de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Characterization of *Eucalyptus Urograndis* kraft lignins regarding to structure and solubility parameters

Palavras-chave em inglês:

Lignin

Eucalyptus

Fractionation

Solubility

Biorefinery

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Patrícia Fazzio Martins Martinez [Orientador]

Mariana Conceição da Costa

Vinícius Fernandes Nunes da Silva

Data de defesa: 05-10-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-6353-3953>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6942506910829117>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por WILLIAM CESAR DE OLIVEIRA RIBEIRO aprovada em 05 de outubro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez
Presidente e Orientador
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa
FEQ / UNICAMP
Videoconferência

Dr. Vinícius Fernandes Nunes da Silva
Suzano Papel e Celulose S/A
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico esta tese à minha família e à comunidade científica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e aos amigos por todo incentivo para realizar esse trabalho e à minha linda namorada por estar sempre ao meu lado independente das dificuldades.

Agradeço à professora Dra. Patrícia Fazzio Martins Martinez por ter aceitado ser minha orientadora após algumas dificuldades na pós graduação e por todas (e foram muitas) as revisões dos textos, artigos, reuniões e conselhos durante o mestrado.

Agradeço à Suzano SA e ao Dr. Vinícius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira pela coorientação desse trabalho, pelo interesse na criação de grupos de pesquisa de lignina, na compra dos solventes e nas análises FTIR, ³¹PRMN e GPC necessárias para esse trabalho.

Aos profissionais do LNBio em particular à Silvana Aparecida Rocco e Maurício Luís Sforça pela ajuda ímpar na realização das análises de RMN, HSQC e no processamento dos resultados. Agradeço também à Fabrícia Farias de Menezes pelo auxílio na quantificação e interpretação dos HSQC obtidos.

Agradeço ao professor Dr. Paulo Cesar Muniz Lacerda Miranda pelo empréstimo do DMSO deuterado para que fosse possível realizar as análises de RMN.

Agradeço aos amigos e colegas da Unicamp e da Bob's House pelas discussões sempre construtivas sobre a vida, o universo, a pesquisa e tudo mais.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida (Processo: 133196/2018-6).

Resumo

A lignina Kraft é um material originário das fábricas de papel e celulose. Diante de sua composição rica em polifenóis, ela tem grande potencialidade para ser utilizada em diferentes aplicações como: resinas fenólicas, vanilina e antioxidantes. No Brasil, sua produção é expressiva, tendo como origem principal o processo de polpação do *Eucalyptus urograndis*. Entretanto, devido à sua heterogeneidade em relação à grupos químicos e massas molares, a lignina Kraft apresenta baixa performance em diversas aplicações, sendo necessário uniformizá-la. Para isso, uma possibilidade é realizar fracionamentos por solventes para obter frações mais homogêneas. Desta forma, duas ligninas Kraft de *Eucalyptus urograndis*, uma precipitada do licor negro em pH 8 e outra em pH 9, foram caracterizadas em termos do teor real de lignina (Klason), Cinzas, Análise Elementar, FTIR, $^1\text{HMRN}$, HSQC, $^{31}\text{PRMN}$, fórmula molecular mínima e massas molares para verificar se alguma delas ofereceria alguma vantagem como material de partida para um fracionamento por solvente. Para estabelecer um racional da seleção de solventes para o fracionamento, as ligninas brutas (pH 8 e pH 9) foram solubilizadas em 14 solventes orgânicos de diferentes polaridades e os rendimentos de solubilização foram utilizados para calcular seus parâmetros de solubilidade utilizando três teorias: Hildebrand, Hansen (HSP) e Funcional (FSP). A caracterização das frações provenientes dos ensaios de solubilização foi realizada para correlacionar as características de cada fração com os parâmetros de solubilidade dos solventes (δ_D , δ_P , δ_H). Assim, concluiu-se que, de acordo com as técnicas de caracterização empregadas, não houve diferenças significativas entre as ligninas estudadas (pH 8 e pH 9) que favorecesse a escolha de uma delas para o fracionamento por solventes. O parâmetro polar (δ_P) dos solventes foi o único fator com validade estatística capaz de ser correlacionado com os rendimentos de solubilidade indicando, portanto, que quanto maior a polaridade do meio maior o rendimento de solubilização das ligninas. Em relação aos parâmetros de solubilidade das ligninas Kraft, a teoria Funcional foi a que melhor descreveu a solubilidade da lignina em solventes orgânicos, pois permitiu a identificação de duas zonas diferentes de alta solubilidade. Além disso, a teoria Funcional não depende de um fator subjetivo, como a teoria de Hansen, que requer a definição de um critério de solubilidade. As frações obtidas nos ensaios de solubilização foram estruturalmente caracterizadas sendo que as frações insolúveis em metanol e etanol podem ser direcionadas para a produção de

vanilina devido à redução de 17% e 25% na razão S/G, respectivamente. Além disso, foram desenvolvidos modelos matemáticos a partir da massa molar da lignina bruta e dos rendimentos de solubilização que permitem prever as massas molares das frações solúveis e insolúveis obtidas a partir dos fracionamentos por solventes. Os avanços realizados neste trabalho de dissertação de mestrado tem o potencial de contribuir com o desenvolvimento de processos para o melhor aproveitamento da lignina Kraft, com a possibilidade de aumentar a rentabilidade das biorefinarias e de contribuir para o estabelecimento de uma economia mais sustentável.

Palavras-chaves: Lignina; Eucalipto; Solubilidade; Fracionamento; Biorefinaria.

Abstract

Kraft lignin is a material derived from paper mills. Because of its composition rich in polyphenols, it has a great potential to be used in different applications such: phenolic resins, vanillin, and antioxidants. In Brazil, its production is expressive because of *Eucalyptus urograndis* pulp process. However, due to its heterogeneity in relation to chemical groups and molar masses, the Kraft lignin has low performance in different applications, being necessary to make it uniform. For this, a possibility is to perform fractionations by solvents to obtain more homogeneous fractions. In this way, two Kraft lignins from *Eucalyptus urograndis*, one precipitated from black liquor in pH 8 and other in pH 9, were characterized in terms of the real lignin content (Klason), ashes, elemental analyses, FTIR, ^1H NMR, HSQC, ^{31}P NMR, minimal molecular formula and molar masses to verify if any of them would offer some advantage as starting material for a fractionation by solvents. To establish a rational choice of solvents for the fractionation, the crude lignins (pH 8 and pH 9) were dissolved in 14 organic solvents with different polarities and the solubility yields were used to calculate its solubility parameters using three theories: Hildebrand, Hansen (HSP), and Functional (FSP). The characterization of the fractions from the solubility tests was made to correlate the characteristics of each fraction with the solubility parameters of solvents (δ_D , δ_P , δ_H). Thus, it was concluded that according to the characterization techniques used, there were no significant differences between the studied lignins that favors the choice of one of them to the fractionation by solvents. The solvents polar parameter (δ_P) was the only factor with statistical validity able to be correlated with the solubility yield indicating that the greater the polarity of the medium the greater the solubility yield of the lignins. Regarding the solubility parameters of Kraft lignins, the Functional theory was the best to describe the solubility of lignin in organic solvents, as it allowed the identification of two different zones of high lignin solubility. Besides that, the Functional theory did not depend on a subjective factor, such as Hansen's theory, which requires the definition of a solubility criterion. The fractions obtained in the solubilization tests were structurally characterized and the fractions insoluble in methanol and ethanol can be directed to the production of vanillin due to the reduction of 17% and 25% in the S/G ratio, respectively. In addition, mathematical models were developed based on the molar mass of the crude lignin and on the solubilization yields that allow the prediction of the molar masses of the soluble and

insoluble fractions obtained in solvent fractionation. The advances made in this master's thesis work have the potential to contribute to the development of processes for the better use of Kraft lignin, with the possibility of increasing the profitability of biorefineries and contributing to the establishment of a more bio-sustainable economy.

Keywords: Lignin; Eucalyptus; Solubility; Fractionation; Biorefinery.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Produção brasileira de celulose e estimativa de lignina - 1.000 Toneladas .	33
Figura 1.2 – Componentes majoritários de biomassas lignocelulósicas	34
Figura 1.3 – Principais monolignóis encontrados em ligninas	34
Figura 1.4 – Fracionamento por solventes	36
Figura 2.1 – Estrutura química da celulose e hemicelulose	43
Figura 2.2 – Estrutura geral de um monolignol	44
Figura 2.3 – Estrutura química do p-hidroxifenil.	45
Figura 2.4 – Estrutura química do guaiacil.	45
Figura 2.5 – Estrutura química do siringil.	45
Figura 2.6 – Monolignóis não convencionais	46
Figura 2.7 – Mecanismo de oxidação dos monolignóis	46
Figura 2.8 – Polimerização da lignina	47
Figura 2.9 – Estruturas presentes na lignina	48
Figura 2.10– Estruturas químicas dos polifenóis de lignina	50
Figura 2.11– Diagrama ternário da composição molar dos monolignóis H, G e S e da quantidade de metoxilas (-OCH ₃) por 900 unidades de esqueleto carbônico	52
Figura 2.12– Estruturas de lignina fenólicas/eterificadas e não condensadas/condensadas	53
Figura 2.13– Representação das interações entre a lignina, celulose e hemicelulose nas paredes celulares das plantas	54
Figura 2.14– Representação do processo Kraft	55
Figura 2.15– Mecanismo de reação da clivagem da ligação β -O-4 durante a polpação Kraft	56
Figura 2.16– Protonação de um monolignol após acidificação do licor negro	58
Figura 2.17– Ilustração do processo Lignoboost	59
Figura 2.18– Ilustração do processo Lignoforce	60
Figura 2.19– Possíveis aplicações industriais da lignina	62
Figura 2.20– Produção de vanilina a partir do guaiacol	64
Figura 2.21– Antioxidantes sintéticos comumente utilizados: BHA e BHT	65
Figura 2.22– Dipolos temporários resultantes de uma distribuição desigual de elétrons nos átomos num breve intervalo de tempo	70

Figura 2.23– Potencial e densidades eletrônicas de clorofórmio e metanol	70
Figura 2.24– Ligação de hidrogênio entre moléculas de água	71
Figura 2.25– Esfera de interação de um polímero com solventes	72
Figura 2.26– Determinação do δ de lignina de <i>Pinus caribaea hondurensis</i> através de polpações organosolve	75
Figura 2.27– Comparação do método de Hansen (esfera) e do método convexo	78
Figura 2.28– Superfície formada com o gradiente da solubilidade de PCBM	79
Figura 3.1 – Processo de obtenção das ligninas brutas	82
Figura 3.2 – Metodologia geral	85
Figura 3.3 – Regiões de integração para estimativa da razão S/G por FTIR	92
Figura 3.4 – Algoritmo utilizado para a determinação dos parâmetros de solubilidade da lignina pelo método de Hansen	96
Figura 3.5 – Exemplificação de uma triangulação de Delaunay	97
Figura 4.1 – FTIR das ligninas brutas pH 9 ■, pH 8 ■	102
Figura 4.2 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina pH 9	103
Figura 4.3 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina pH 8	104
Figura 4.4 – Espectro HSQC da região alifática da lignina pH 9	107
Figura 4.5 – Espectro HSQC da região aromática da lignina pH 9	107
Figura 4.6 – Espectro HSQC da região alifática da lignina pH 8	108
Figura 4.7 – Espectro HSQC da região aromática da lignina pH 8	108
Figura 4.8 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ da lignina pH 9	110
Figura 5.1 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 ■ e pH 8 ■ em cada solvente	115
Figura 5.2 – Comparação dos rendimentos de solubilização da lignina pH 9 ■ e de lignina softwood ■	117
Figura 5.3 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 em função dos parâmetros de solubilização de Hansen de cada solvente. A região pintada representa um intervalo de 95 % de confiança.	118
Figura 5.4 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 8 em função dos parâmetros de solubilização de Hansen de cada solvente. A região pintada representa um intervalo de 95 % de confiança.	119
Figura 5.5 – Lignina pH 9 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	127
Figura 5.6 – Lignina pH 8 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	127

Figura 5.7 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 em função das RED calculadas em: A) CS = 0% ,B) CS = 30% e C) CS = 100 %.	129
Figura 5.8 – Malha dos pontos solventes conectados pela triangulação de Delaunay	131
Figura 5.9 – Gradiente dos rendimentos de solubilização da lignina pH 9	132
Figura 5.10– Seções transversais	133
Figura 6.1 – FTIR da lignina pH 9 em acetona. Lignina pH 9 ■, Solúvel ■, Insolúvel ■	138
Figura 6.2 – FTIR da lignina pH 8 em acetona. Lignina pH 8 ■, Solúvel ■, Insolúvel ■	138
Figura 6.3 – Lignina pH 9 insolúvel em álcoois. Lignina pH 9 ■, Metanol ■, Etanol ■, Propanol ■, Isopropanol ■, Butanol ■	140
Figura 6.4 – Lignina pH 8 insolúvel em álcoois. Lignina pH 8 ■, Metanol ■, Etanol ■, Propanol ■, Isopropanol ■, Butanol ■	141
Figura 6.5 – Correlação entre a absorbância em 1030 cm^{-1} das frações insolúveis com o rendimento de solubilização da lignina em álcoois.	142
Figura 6.6 – Teores dos grupos químicos da lignina pH 9 e das suas frações em % determinados por $^1\text{HRMN}$. A = solúvel em metanol; B = insolúvel em metanol; C = solúvel em acetona; D = insolúvel em acetona; E = solúvel em etanol; F = insolúvel em etanol; G = solúvel em acetato de etila; H = insolúvel em acetato de etila; I = solúvel em butanol; J = insolúvel em propanol; K = solúvel em THF; L = solúvel em DCM	143
Figura 6.7 – Comparação das razões S/G por FTIR e HSQC	149
Figura 6.8 – Diagrama ternário das composições molares dos monolignóis e localização da lignina bruta ■ e suas frações ■	150
Figura 6.9 – Desvio padrão (s) em função das massas molares ponderadas (M_W) das frações das ligninas pH 8 e pH 9. $R^2 = 0,994$	157
Figura 6.10– Linearizações do inverso das massas molares das frações insolúveis com a fração mássica solúvel. A) Mn da lignina pH 9 ($R^2 = 0,82$), B) M_W da lignina pH 9 ($R^2 = 0,98$), C) Mn da lignina pH 8 ($R^2 = 0,82$) e D) M_W da lignina pH 8 ($R^2 = 0,96$).	159
Figura 6.11– Modelagens matemáticas das Mn, Mw e PDI da lignina pH 9 em função da fração mássica solúvel	161
Figura 6.12– Modelagens matemáticas das Mn, Mw e PDI da lignina pH 8 em função da fração mássica solúvel	162

Figura 6.13– Modelagens matemáticas das M_N , M_W e PDI da lignina pH 9 em função do δ_P dos solventes	163
Figura 6.14– Modelagens matemáticas das M_N , M_W e PDI da lignina pH 8 em função do δ_P dos solventes	164
Figura 6.15– Massas molares médias ponderadas (M_W) da lignina pH 9 e de suas frações solúveis ■ e insolúveis ■ em função de δ_P dos solventes. A linha tracejada (- -) representa a massa molar da lignina bruta.	165
Figura 6.16– Massas molares médias ponderadas (M_W) da lignina pH 8 e de suas frações solúveis ■ e insolúveis ■ em função de δ_P dos solventes. A linha tracejada (- -) representa a massa molar da lignina bruta.	166
Figura B.1 – Espectro FTIR do sulfato de sódio	183
Figura B.2 – FTIR das ligninas brutas pH 9 ■ e pH 8 ■	183
Figura B.3 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em acetato de etila. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	184
Figura B.4 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em acetona. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	185
Figura B.5 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em butanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	186
Figura B.6 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em cicloexano. Bruta ■ e Insolúvel ■ 187	
Figura B.7 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em diclorometano. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	188
Figura B.8 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em etanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	189
Figura B.9 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em heptano. Bruta ■ e Insolúvel ■ 190	
Figura B.10–FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em hexano. Bruta ■ e Insolúvel ■ . 191	
Figura B.11–FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em isopropanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	192
Figura B.12–FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em D-limoneno. Bruta ■ e Insolúvel ■ 193	
Figura B.13–FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em metanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	194
Figura B.14–FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em propanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■	195

Figura B.15– FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em tetrahidrofurano. Bruta ■,	
Solúvel ■	196
Figura B.16– FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em tolueno. Bruta ■, solúvel ■ e	
Insolúvel ■	197
Figura D.1 – HSPlignina.m - Código utilizado para construir as esferas de interação da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 1	222
Figura D.2 – HSPlignina.m - Código utilizado para construir as esferas de interação da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 2	223
Figura D.3 – HSPlignina.m - Código utilizado para construir as esferas de interação da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 3	224
Figura D.4 – HSPlignina.m - Código utilizado para construir as esferas de interação da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 4	225
Figura D.5 – QFLig.m - Código de Gharagheizi (2007) utilizado para calcular os HSP	
da lignina no <i>software</i> MATLAB	226
Figura D.6 – ligdata.txt - Dados dos δ_D , δ_P , δ_H (HANSEN, 2007) e rendimento	
de solubilização da lignina	227
Figura D.7 – makemesh.m - Código modificado de Howell, Roesing e Boucher (2017)	
para gerar a malha de Delaunay no <i>software</i> MATLAB	228
Figura D.8 – fflig.edp - Código de Howell, Roesing e Boucher (2017) para calcular os	
FSP no <i>software</i> FreeFEM++	229
Figura D.9 – FSP.m - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 1	230
Figura D.10 – FSP.m - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 2	231
Figura D.11 – FSP.m - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da	
lignina no <i>software</i> MATLAB - Parte 3	232
Figura D.12 – sliceDelaunay.m - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do	
poliedro - Parte 1 (PARITERRE, 2020)	233
Figura D.13 – sliceDelaunay.m - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do	
poliedro - Parte 2 (PARITERRE, 2020)	234
Figura D.14 – sliceDelaunay.m - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do	
poliedro - Parte 3 (PARITERRE, 2020)	235

Figura D.15– plane_line_intersect.m - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro - Parte 1 (KHALED, 2020)	236
Figura D.16– plane_line_intersect.m - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro - Parte 2 (KHALED, 2020)	237
Figura E.1 – Lignina pH 9 com CS = 0%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	239
Figura E.2 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 0%	239
Figura E.3 – Lignina pH 8 com CS = 0%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	240
Figura E.4 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 0%	240
Figura E.5 – Lignina pH 9 com CS = 25%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	241
Figura E.6 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 25%	241
Figura E.7 – Lignina pH 8 com CS = 25%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	242
Figura E.8 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 25%	242
Figura E.9 – Lignina pH 9 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	243
Figura E.10– Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 30%	243
Figura E.11– Lignina pH 8 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	244
Figura E.12– Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 30%	244
Figura E.13– Lignina pH 9 com CS = 50%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	245
Figura E.14– Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 50%	245
Figura E.15– Lignina pH 8 com CS = 50%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	246
Figura E.16– Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 50%	246
Figura E.17– Lignina pH 9 com CS = 75%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	247
Figura E.18– Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 75%	247
Figura E.19– Lignina pH 8 com CS = 75%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	248
Figura E.20– Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 75%	248
Figura E.21– Lignina pH 9 com CS = 100%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	249
Figura E.22– Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 100%	249
Figura E.23– Lignina pH 8 com CS = 100%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■	250
Figura E.24– Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 100%	250
Figura E.25– HSP da lignina pH 9 vs. critério de solubilidade (CS). δ_D ■, δ_P ■, δ_H ■ e R_0 ■	251
Figura E.26– HSP da lignina pH 8 vs. critério de solubilidade (CS). δ_D ■, δ_P ■, δ_H ■ e R_0 ■	251
Figura F.1 – Espectro ^1H RMN da lignina precipitada em pH 9	253

Figura F.2 – Espectro ^1H RMN da lignina precipitada em pH 8	253
Figura F.3 – HSQC da parte alifática da lignina pH 9	254
Figura F.4 – HSQC da parte aromática da lignina pH 9	254
Figura F.5 – Espectro ^{31}P RMN para a lignina pH 9	255
Figura F.6 – Espectro ^{31}P RMN para a fase solúvel em acetato de etila da lignina pH 9 .	255
Figura F.7 – Espectro ^{31}P RMN para a fase insolúvel em hexano da lignina pH 9	256
Figura F.8 – Espectro ^{31}P RMN para a fase insolúvel em hexano da lignina pH 8	256
Figura F.9 – Espectro ^{31}P RMN para a fase solúvel em isopropanol da lignina pH 9 . .	257
Figura F.10– Espectro ^{31}P RMN para a fase insolúvel em isopropanol da lignina pH 9 . .	257
Figura F.11– Espectro ^{31}P RMN para a fase solúvel em metanol da lignina pH 9	258
Figura F.12– Espectro ^{31}P RMN para a fase insolúvel em metanol da lignina pH 9 . . .	258
Figura F.13– Espectro ^{31}P RMN para a fase solúvel em THF da lignina pH 9	259
Figura G.1 – Cromatograma e curva de calibração da lignina pH 9	261
Figura G.2– Cromatograma e curva de calibração da lignina pH 8	262
Figura G.3 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em THF	263
Figura G.4 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em THF	264
Figura G.5 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em acetona	265
Figura G.6 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em acetona	266
Figura G.7 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em acetona	267
Figura G.8 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em acetona	268
Figura G.9 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em etanol	269
Figura G.10– Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em etanol	270
Figura G.11– Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em etanol	271

Figura G.12–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em etanol	272
Figura G.13–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em metanol	273
Figura G.14–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em metanol	274
Figura G.15–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em metanol	275
Figura G.16–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em metanol	276
Figura G.17–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em propanol	277
Figura G.18–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em propanol	278
Figura G.19–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em propanol	279
Figura G.20–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em propanol	280
Figura G.21–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em butanol	281
Figura G.22–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em butanol	282
Figura G.23–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em butanol	283
Figura G.24–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em butanol	284
Figura G.25–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em diclorometano	285
Figura G.26–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em diclorometano	286
Figura G.27–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em diclorometano	287

Figura G.28–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em diclorometano	288
Figura G.29–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em acetato de etila	289
Figura G.30–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em acetato de etila	290
Figura G.31–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em acetato de etila	291
Figura G.32–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em acetato de etila	292
Figura G.33–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em isopropanol	293
Figura G.34–Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em isopropanol	294
Figura G.35–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em isopropanol	295
Figura G.36–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em hexano	296
Figura G.37–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em hexano	297
Figura G.38–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em heptano	298
Figura G.39–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em heptano	299
Figura G.40–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em tolueno	300
Figura G.41–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em tolueno	301
Figura G.42–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em cicloexano	302
Figura G.43–Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em cicloexano	303

Figura G.44-Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina	
pH 9 em limoneno	304

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Revisão dos trabalhos sobre fracionamento de lignina por solventes	37
Tabela 2.1 – Composição de biomassas lignocelulósicas em base seca	43
Tabela 2.2 – Identificação das estruturas da Figura 2.9	49
Tabela 2.3 – Composição molar da lignina para cada tipo de planta	51
Tabela 2.4 – Classificação de ligninas, composição molar e quantidade de metoxilas (OMe) por 900 esqueletos carbônicos (C900)	51
Tabela 2.5 – Principais aplicações da lignina a curto, médio e longo prazo de acordo com o ano de 2017	63
Tabela 2.6 – Parâmetros de solubilidade de ligninas por métodos de contribuição de grupos	76
Tabela 2.7 – HSP de ligninas através de algoritmos baseados no método de Hansen . . .	77
Tabela 3.1 – Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados	83
Tabela 3.2 – Intervalos das bandas características para identificação das ligações químicas da lignina	87
Tabela 3.3 – Principais atribuições do espectro de $^1\text{HRMN}$ para lignina	89
Tabela 3.4 – Atribuições das manchas de um espectro HSQC de lignina	90
Tabela 3.5 – Atribuições referentes à cada pico identificado nos espectros $^{31}\text{PRMN}$ de lignina	91
Tabela 3.6 – Valores de Δe e ΔV_i para os grupos encontrados na lignina	94
Tabela 4.1 – Teores de lignina Klason, ácida solúvel, total, cinzas e carboidratos das ligninas pH 9 e pH 8	100
Tabela 4.2 – Análises elementares das ligninas pH 8 e pH 9	101
Tabela 4.3 – Teores dos grupos químicos das ligninas pH 8 e pH 9 por $^1\text{HRMN}$	104
Tabela 4.4 – Fórmulas moleculares mínimas das ligninas pH 9 e pH 8	111
Tabela 4.5 – Massas molares médias numéricas (Mn), ponderadas (Mw) e polidispersidade (PDI) das ligninas pH 8 e pH 9	112
Tabela 5.1 – Parâmetros de solubilidade polares e constantes dielétricas dos solventes .	116
Tabela 5.2 – Parâmetros da regressão $R_{\text{end}} = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H$ da lignina pH 9 . .	120
Tabela 5.3 – Parâmetros da regressão $R_{\text{end}} = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H$ da lignina pH 8 . .	121

Tabela 5.4 – Cálculo de δ para a lignina pH 9 pelo método de contribuição de grupos . . .	124
Tabela 5.5 – HSP das ligninas pH 9 / 8 em função do critério de solubilidade (CS) . . .	125
Tabela 5.6 – RED em função do critério de solubilidade para ambas ligninas pH9/pH8 . . .	128
Tabela 5.7 – Parâmetros de solubilidade de Hansen de lignina de cana de açúcar obtidos em função dos rendimentos de deslignificação	130
Tabela 5.8 – Parâmetros de solubilidade funcionais das ligninas pH 9/8	132
Tabela 5.9 – Parâmetros de solubilidade da lignina pH 9 em diferentes métodos mate- máticos	134
Tabela 6.1 – Valores nominais dos teores dos grupos químicos da lignina pH 9 e das suas frações em %. A = solúvel em metanol; B = insolúvel em metanol; C = solúvel em acetona; D = insolúvel em acetona; E = solúvel em etanol; F = insolúvel em etanol; G = solúvel em acetato de etila; H = insolúvel em acetato de etila; I = solúvel em butanol; J = insolúvel em propanol; K = solúvel em THF; L = solúvel em DCM	144
Tabela 6.2 – Razão S/G estimada por FTIR e HSQC de cada lignina	148
Tabela 6.3 – Hidroxilas das frações solúveis e insolúveis das ligninas nos solventes . . .	151
Tabela 6.4 – Massas molares e polidispersidade das frações solúveis e insolúveis das ligninas	153
Tabela 6.5 – Parâmetros de partição de massas molares k_N e k_W das ligninas pH9 e pH8.	159
Tabela 6.6 – Assíntotas verticais dos modelos de M_n e M_w das frações insolúveis e solúveis	160
Tabela A.1 – Rendimentos de solubilização das ligninas Kraft pH 8 e pH 9 nos solventes orgânicos	181
Tabela C.1 – Resultados da Regressão C.1 para lignina pH 9	199
Tabela C.2 – Resultados da Regressão C.1 para lignina pH 8	200
Tabela C.3 – Resultados da Regressão C.2 para lignina pH 9	201
Tabela C.4 – Resultados da Regressão C.2 para lignina pH 8	202
Tabela C.5 – Resultados da Regressão C.3 para lignina pH 9	203
Tabela C.6 – Resultados da Regressão C.3 para lignina pH 8	204
Tabela C.7 – Resultados da Regressão C.4 para lignina pH 9	205
Tabela C.8 – Resultados da Regressão C.4 para lignina pH 8	206
Tabela C.9 – Resultados da Regressão C.5 para lignina pH 9	207

Tabela C.10– Resultados da Regressão C.5 para lignina pH 8	208
Tabela C.11– Resultados da Regressão C.6 para lignina pH 9	209
Tabela C.12– Resultados da Regressão C.6 para lignina pH 8	210
Tabela C.13– Resultados da Regressão C.7 para lignina pH 9	211
Tabela C.14– Resultados da Regressão C.7 para lignina pH 8	212
Tabela C.15– Resultados da Regressão C.8 para lignina pH 9	213
Tabela C.16– Resultados da Regressão C.8 para lignina pH 8	214
Tabela C.17– Resultados da Regressão C.9 para lignina pH 9	215
Tabela C.18– Resultados da Regressão C.9 para lignina pH 8	216
Tabela C.19– Resultados da Regressão C.10 para lignina pH 9	217
Tabela C.20– Resultados da Regressão C.10 para lignina pH 8	218
Tabela C.21– Resultados da Regressão C.11 para lignina pH 9	219
Tabela C.22– Resultados da Regressão C.11 para lignina pH 8	220

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DCM	Diclorometano
THF	Tetraidrofurano
BHA	Hidroxianisol butilado
BHT	Hidroxitolueno butilado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
TMS	Tetrametilsilano
HSP	Parâmetros de solubilidade de Hansen
FSP	Parâmetros de solubilidade funcionais
RED	Diferença relativa de energia
CHNS	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
RMN	Ressonância magnética nuclear
¹ HRMN	Ressonância magnética nuclear de prótons

¹³ CRMN	Ressonância magnética nuclear de carbono
³¹ PRMN	Ressonância magnética nuclear de fósforo
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
GPC	Cromatografia de permeação em gel
PDI	Polidispersidade
CS	Critério de solubilização
REND	Rendimento de solubilização
dms	Diferença mínima significativa

LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{coes,i}^L$	Energia coesiva total do componente i na fase líquida
$E_{D,i}$	Energia coesiva de dispersão
$E_{P,i}$	Energia coesiva polar
$E_{H,i}$	Energia coesiva de ligação de hidrogênio
ΔU	Variação da energia interna
δ_{Di}	Parâmetro de solubilidade de Hansen dispersivo
δ_{Pi}	Parâmetro de solubilidade de Hansen polar
δ_{Hi}	Parâmetro de solubilidade de Hansen de ligação de hidrogênio
δ_i	Parâmetro de solubilidade total ou de Hildebrand
δ_A	Parâmetro de solubilidade de Hansen associativo
δ_V	Parâmetro de solubilidade de Hansen dependente do volume
R_0	Raio de interação
R_a	Distância entre ponto solvente e o centro da esfera de interação

P	Pressão absoluta
T	Temperatura absoluta
R	Constante universal dos gases
V_i^L	Volume molar do componente i puro na fase líquida
V_i^V	Volume molar do componente i puro na fase vapor
ϕ_i	Fração volumétrica, i = componentes
c_{ii}^*	Densidade de energia coesiva entre as mesmas substâncias
c_{ij}^*	Densidade de energia coesiva entre substâncias diferentes
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i puro
B_i	Segundo coeficiente virial
$E_{coes,i}^L$	Energia coesiva molar do componente i puro
$U_i^{r,L}$	Energia interna residual
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporização
ΔH_{mix}	Variação da entalpia de mistura
ΔS_{mix}	Variação da entropia de mistura
x_i	Fração molar do componente i
w_i	Fração mássica do componente i
A_{215}, A_{280}	Absorbância em 215 e 280 nm
C	Concentração de lignina ácida solúvel
D	Função objetivo
n	Número de solventes
A_i	Diferenças exponenciais

$\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \eta, \theta, \lambda$ Parâmetros estatísticos

M_N Massa molar média numérica

M_w Massa molar média ponderada

M_{NB} Massa molar média numérica da lignina bruta

M_{WB} Massa molar média ponderada da lignina bruta

M_{NI} Massa molar média numérica da fração insolúvel

M_{NS} Massa molar média numérica da fração solúvel

M_{WI} Massa molar média ponderada da fração insolúvel

M_{WS} Massa molar média ponderada da fração solúvel

k_N Parâmetro de partição de massas molares médias numéricas

k_w Parâmetro de partição de massas molares médias ponderadas

s Desvio padrão

y^* Assíntotas verticais

Sumário

1	Introdução	32
1.1	Objetivos gerais	39
1.2	Objetivos específicos	39
1.3	Propósitos dos capítulos	40
2	Revisão Bibliográfica	42
2.1	Materiais lignocelulósicos	42
2.2	Principais componentes da lignina e lignificação	44
2.2.1	Classificação da lignina	51
2.3	Obtenção industrial da lignina	53
2.3.1	Processo de polpação Kraft	55
2.3.2	Processo Lignoboost	57
2.3.3	Processo Lignoforce	60
2.4	Perspectivas de uso de ligninas industriais	61
2.4.1	Lignina como matéria-prima	63
2.4.2	Lignina como antioxidante	64
2.5	Parâmetros de solubilidade	65
2.5.1	Parâmetros de solubilidade de Hansen	69
2.5.1.1	Outros parâmetros de solubilidade	71
2.5.2	Raio de interação e RED	72
2.5.3	Parâmetros de solubilidade de lignina	74
2.5.3.1	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand por contribuição de grupo	75
2.5.3.2	Parâmetros de solubilidade de Hansen	76
2.5.3.3	Parâmetros de solubilidade convexo e funcional	78
3	Materiais e métodos	81
3.1	Matéria-prima	81
3.2	Lignina ácida solúvel e insolúvel (Klason)	82
3.3	Cinzas	83
3.4	Solventes utilizados na solubilização da lignina	83

3.5	Rendimentos de solubilização da lignina	84
3.5.1	Regressões multilinear	85
3.6	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	86
3.7	Ressonância magnética nuclear (RMN)	88
3.7.1	Análises de ¹ HRMN e HSQC	88
3.7.2	Análises de ³¹ PRMN	91
3.8	Estimativas da razão S/G	92
3.9	Parâmetros de solubilidade das ligninas	93
3.9.1	Análise CHNS	93
3.9.2	Método de contribuição de grupos	93
3.9.3	Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen	94
3.9.4	Determinação dos parâmetros de solubilidade funcionais	97
3.10	Determinação das massas molares	98
4	Caracterização das ligninas Kraft	99
4.1	Lignina ácida solúvel, insolúvel (Klason) e cinzas	100
4.2	Análise FTIR	101
4.3	Análise ¹ HRMN	102
4.4	Análise HSQC	106
4.5	Análise ³¹ PRMN	110
4.6	Fórmulas moleculares mínimas das ligninas	111
4.7	Massas molares das ligninas Kraft	112
5	Solubilização das ligninas Kraft em solventes orgânicos	114
5.1	Rendimentos de solubilização	115
5.2	Regressão multilinear dos rendimentos de solubilização	119
5.3	Parâmetros de solubilidade das ligninas	123
5.3.1	Parâmetro de solubilidade de Hildebrand	123
5.3.2	Parâmetros de solubilidade de Hansen	125
5.3.3	Parâmetros de solubilidade funcionais	131
5.3.4	Comparação dos métodos	134
6	Caracterização das frações solúveis e insolúveis	136
6.1	FTIR das frações	137
6.2	¹ HRMN das frações	143
6.3	Razão S/G das frações	147

6.4	$^{31}\text{PRMN}$ das frações	150
6.5	Análises das massas molares das frações	152
7	Conclusões	168
	Referências	171
	Apêndices	180
A	Rendimentos de solubilização das ligninas	181
B	FTIR das ligninas	182
C	Regressões dos rendimentos de solubilização em função dos parâmetros de Hansen	198
D	Códigos para a determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen e funcionais	221
E	Esferas de solubilidade de Hansen	238
F	Espectros HSQC, $^1\text{HRMN}$ e $^{31}\text{PRMN}$	252
G	Cromatogramas das frações de lignina	260

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As biomassas lignocelulósicas são matérias orgânicas provenientes de fontes vegetais de composição majoritariamente definida por celulose, hemicelulose e lignina (BISWAS; UELLENDahl; AHRING, 2015). As principais biomassas utilizadas por usinas e outras unidades industriais brasileiras são derivadas de subprodutos agroindustriais, como o bagaço e palha de cana de açúcar, para servir de insumo energético para a produção de vapor e eletricidade através de sua queima (CRUZ, 2008).

Especificamente nas indústrias de polpa celulósica brasileiras, a madeira de Eucalipto é a principal biomassa lignocelulósica utilizada, uma vez que essa espécie atinge a altura máxima mais rapidamente do que outras espécies, além de favorecer a qualidade da polpa celulósica (PIRRALHO *et al.*, 2014), (MYERS *et al.*, 1996). As plantações brasileiras de Eucalipto ocupam cerca de 57 milhões de hectares, o que representa 73% do total da área do setor segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2020b). A madeira extraída é destinada à diversos setores, como carvão vegetal, madeira serrada, produtos de madeira sólida e processada segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA, 2020), além das fábricas de papel e celulose que produzem aproximadamente 20 milhões de toneladas de celulose ao ano no Brasil (Figura 1.1) (IBÁ, 2020a).

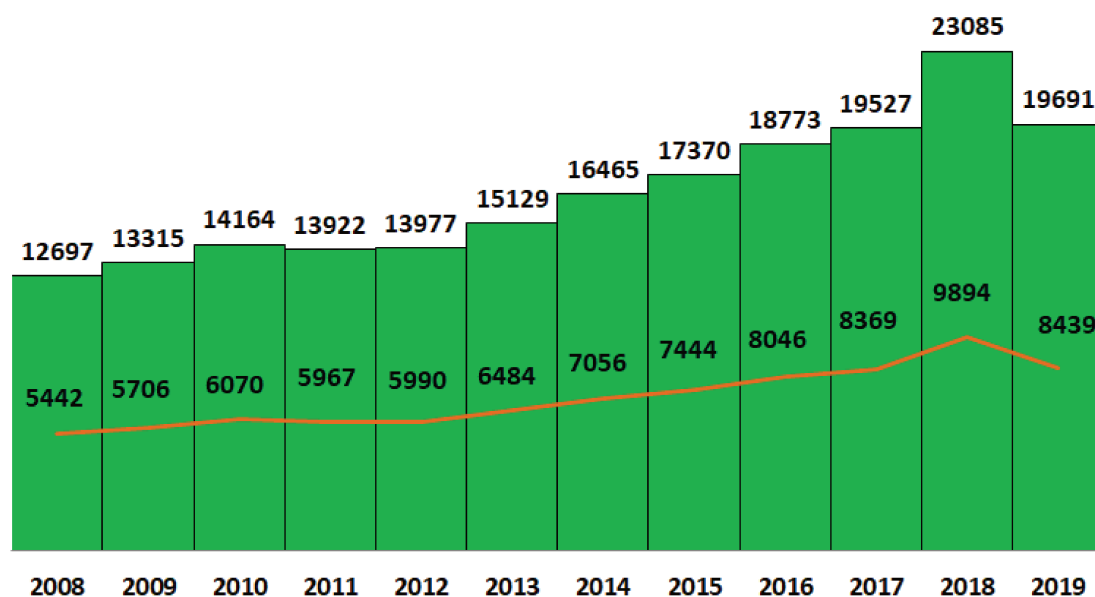
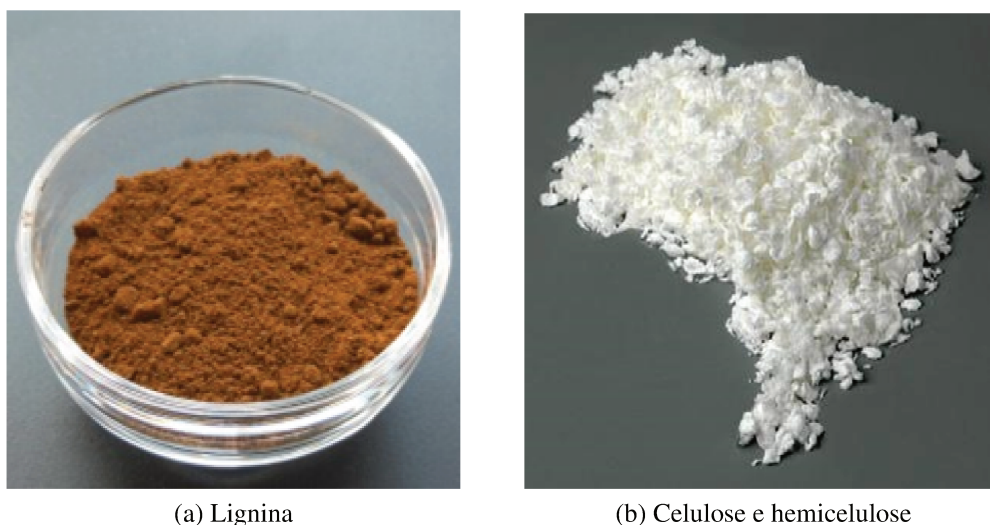


Figura 1.1 – Produção brasileira de celulose e estimativa de lignina - 1.000 Toneladas

Fonte: (IBÁ, 2020a)

Um dos principais componentes das biomassas lignocelulósicas é a lignina cujo teor em árvores é de aproximadamente 30 % (WERTZ *et al.*, 2017). Dessa forma, considerando a grande produção nacional de celulose, cerca de 8,5 milhões de toneladas de lignina foram produzidas no ano de 2019, o que evidencia uma grande disponibilidade de lignina brasileira e torna o Brasil um país estratégico na produção global desse componente. Por exemplo, somente a planta industrial de lignina de Limeira-SP da Suzano SA possui capacidade de produção de cerca de 20 mil ton/ano de lignina Kraft de *Eucalyptus urograndis*, correspondente à apenas 2% de toda lignina extraída da planta de celulose (SUZANO, 2017).

Após a sua extração da biomassa, a lignina (Figura 1.2a) permanece numa solução denominada licor negro que é evaporada e queimada para recuperar os sais inorgânicos do processo de polpação. Dessa forma, a reposição desses sais é mínima e há a geração de eletricidade nas caldeiras das fábricas. Já a celulose (Figura 1.2b) é tratada e destinada à venda.



(a) Lignina

(b) Celulose e hemicelulose

Figura 1.2 – Componentes majoritários de biomassas lignocelulósicas

Fonte: Tiemi (2009) e Alibaba (2020)

Apesar de ser queimada, a lignina é uma matéria-prima promissora para diversas aplicações, uma vez que é constituída de uma mistura de macromoléculas polifenólicas, sendo os seus blocos de formação, também chamados de monolignóis, as unidades *p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil (Figura 1.3).

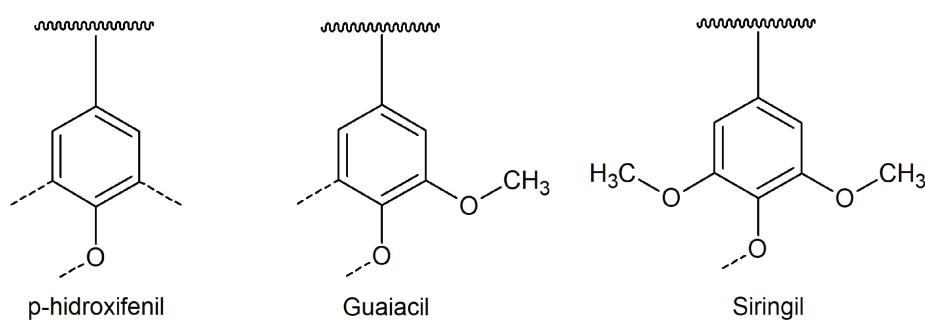


Figura 1.3 – Principais monolignóis encontrados em ligninas

Devido à sua presença em quase todas as plantas, a lignina é o biomaterial com maior teor fenólico encontrado naturalmente. Com essa característica, ela é estudada como matéria-prima de diversos produtos como: agentes dispersantes em concreto (MULLICK, 1996), misturas de asfaltos (YUE *et al.*, 2019) e (XIE *et al.*, 2017), fibras

de carbono (KADLA *et al.*, 2002), poliuretanas (GADHAVE; MAHANWAR; GADEKAR, 2018), resinas fenólicas (LI *et al.*, 2018) e compósitos (POLAT *et al.*, 2017). No entanto, por causa da sua alta heterogeneidade, em relação às massas molares e grupos funcionais, o uso de lignina nessas aplicações é limitado.

Por exemplo, em Xie *et al.* (2017) foi demonstrado o potencial uso da lignina como um modificador de ligante de asfalto renovável que melhorou o desempenho do asfalto em alta temperatura, porém diminuiu em temperaturas baixas. No caso, esse desempenho em temperaturas baixas só melhorou após utilizar uma fração da lignina obtida num fracionamento através de um tratamento biológico por enzimas, o que indica que somente uma parte da lignina bruta foi necessária para melhorar o desempenho do asfalto enquanto outras partes prejudicaram no desempenho do asfalto.

Dessa maneira, a caracterização e o fracionamento da lignina são necessários para gerenciar melhor suas propriedades nas diferentes aplicações. Há um enorme volume de produção de ligninas Kraft de Eucalipto brasileiras. No entanto, a escassez de trabalhos de caracterização detalhada de sua estrutura, grupos químicos e distribuição de massas molares, tanto da lignina de partida quanto de suas frações, atrasa o desenvolvimento de processos de fracionamento capazes de fornecer frações com propriedades desejadas.

Além disso, há algumas técnicas utilizadas no fracionamento de lignina sendo as mais comuns: a precipitação diferencial, ultrafiltração e por solventes. Os fracionamentos por precipitação diferencial e ultrafiltração separam as frações de lignina por tamanho, enquanto o fracionamento por solventes separa-as tanto por tamanho quanto por grupos funcionais devido à seletividade dos solventes com moléculas específicas de lignina.

No fracionamento por solventes, a escolha e sequência dos solventes são fundamentais para o êxito desta técnica. No entanto, a falta de um entendimento aprofundado da solubilidade da lignina em solventes orgânicos, devido à grande variabilidade de suas estruturas químicas, leva a escolhas de solventes orgânicos muitas vezes arbitrárias para obter frações mais homogêneas. Por exemplo, para investigar a estrutura complexa da lignina Mörck *et al.* (1986) baseou-se na adição consecutiva de solventes como diclorometano (DCM), propanol, metanol e uma mistura metanol/DCM (7:3) para obter fra-

ções de lignina mais específicas em relação à massa molar e funcionalidades químicas (Figura 1.4).

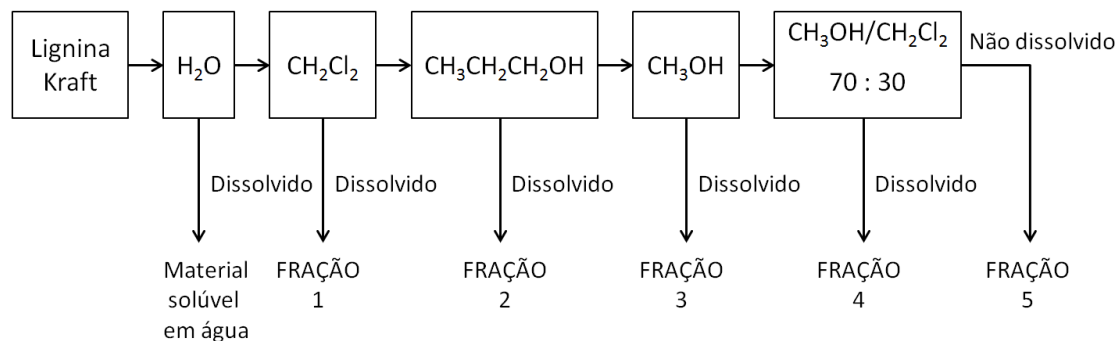


Figura 1.4 – Fracionamento por solventes

Fonte: Adaptado de Mörck *et al.* (1986)

Essa técnica de fracionamento baseou-se na observação de ligninas de massas molares pequenas são mais solúveis em solventes orgânicos com ligações de hidrogênio fracas do que frações com massas molares grandes (SCHUERCH, 1952). Assim, com esses solventes foram obtidas frações com diferentes quantidades de hidroxilas fenólicas que foram gradativamente menores em cada fração (5,1 mmol/g na fração 1 e 3,0 mmol/g na fração 5), temperaturas de transição vítrea (T_g) aumentando gradativamente entre 32°C na fração 1 e 173 °C na fração 5 e distribuição de massas molares variando entre 620 na fração 1 e 180000 Da na fração 5 (MÖRCK *et al.*, 1986).

Outros autores realizaram fracionamentos em ligninas com diferentes solventes e abordagens (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Revisão dos trabalhos sobre fracionamento de lignina por solventes

Referência	Solventes utilizados
Wang <i>et al.</i> (2018)	Acetona, metanol / tetraidrofurano, metanol e hexano
Duval <i>et al.</i> (2016)	Acetato de etila, etanol, metanol e acetona
Cui, Sun e Argyropoulos (2014)	Acetona:Hexano
Ponomarenko <i>et al.</i> (2014)	Diclorometano, propanol e metanol
Boeriu <i>et al.</i> (2014)	Acetona:Água
Saito <i>et al.</i> (2014)	Metanol
Li e McDonald (2014)	Metanol
Mörck <i>et al.</i> (1986)	Diclorometano, propanol, metanol e metanol:diclorometano

Ponomarenko *et al.* (2014) utilizou solventes com ligações de hidrogênio crescentes como diclorometano, propanol e metanol a fim de verificar as propriedades antioxidantes das frações e constatou que a ação antioxidante mais proeminente ocorreu na fração solúvel em propanol, enquanto que a fração de lignina em diclorometano possui potencial como antioxidante em produtos não polares. Nesse caso, o raciocínio comum entre Ponomarenko *et al.* (2014) e Mörck *et al.* (1986) foi utilizar solventes com ordens crescentes de polaridades.

Já Duval *et al.* (2016) escolheu acetato de etila, etanol, metanol e acetona, nessa ordem, devido ao maior poder solvente e à preocupações ambientais e regulatórias com o objetivo de obter frações de baixa polidispersidade.

Além disso, outros fracionamentos por solventes foram sugeridos por Cui, Sun e Argyropoulos (2014) objetivando o desenvolvimento de processos industriais para o fracionamento de ligninas capazes de produzir polifenóis reativos de massas molares bem definidas e Wang *et al.* (2018) para obter ligninas livres de carboidratos com características bem definidas como distribuição de massas molares estreita e estruturas químicas ajustáveis em aplicações específicas. Ambos os trabalhos, solubilizaram a lignina em acetona e adicionaram gradativamente um anti-solvente, no caso, hexano, para obter frações com distribuições de massas molares estreitas e com características bem definidas para aplicações específicas. Em Cui, Sun e Argyropoulos (2014) as massas molares das frações foram gradativamente menores em função da quantidade de hexano inserida no meio. Já em Wang *et al.* (2018), além de acetona foi utilizado metanol como cosolvente para obter ligninas de maior massa molar que tiveram maiores quantidades

de grupos OH alifáticos enquanto as de menores massas molares tiveram mais grupos OH fenólicos. Assim como em Cui, Sun e Argyropoulos (2014), as massas molares das frações do trabalho de Wang *et al.* (2018) foram menores em função da quantidade de hexano inserida no meio.

Ainda assim, a escolha dos solventes para o fracionamento de ligninas nesses trabalhos aparentou ser arbitrária, pois os solventes foram diferentes de acordo com a intenção de cada trabalho sem um raciocínio comum dessa escolha. Assim, faz-se necessária uma análise mais aprofundada da solubilidade da lignina em diversos solventes orgânicos de diferentes polaridades para manter um maior controle das propriedades de cada fração e a partir desse conhecimento, determinar os melhores solventes para fracionar as ligninas.

Para elaborar um raciocínio lógico da solubilidade da lignina em solventes orgânicos, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) pode ser utilizado. Esse parâmetro representa a energia coesiva total de uma substância e se origina da soma das energias de ligações intermoleculares de dispersão (δ_D), polares (δ_P) e de ligação de hidrogênio (δ_H). Essas interações individuais dão origem aos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP), que quantificam essas interações e se relacionam com o parâmetro de solubilidade de Hildebrand conforme a Equação 1.1.

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (1.1)$$

Segundo a teoria dos parâmetros de solubilidade, quanto mais próximos forem os parâmetros do solvente e do soluto, maior a solubilidade entre eles, devido às naturezas similares das ligações químicas das substâncias. Por isso, essa metodologia possui um bom potencial de predição da solubilidade de moléculas orgânicas, uma vez que os parâmetros dos solventes já são fornecidos na literatura (HANSEN, 2007).

A caracterização destas ligninas e de suas frações é de fundamental importância para promover o melhor aproveitamento deste material como matéria-prima renovável a partir do seu fracionamento em solventes orgânicos. Dessa maneira, a fim de aproveitar a produção estratégica da lignina Kraft brasileira e promover uma valorização deste subproduto da indústria de papel e celulose, a proposta deste trabalho é verificar se há diferenças na utilização de duas ligninas Kraft de *Eucalyptus urograndis* precipitadas

em diferentes pH que justifiquem a escolha de uma ou de outra em um fracionamento por solventes, estabelecer uma seleção racional de solventes para fracionamentos com base no estudo da solubilidade desse material e buscar correlações entre as características das frações obtidas com os solventes para determinar os melhores solventes para determinados fins.

1.1 Objetivos gerais

Avaliar fracionamentos por solventes de duas ligninas Kraft de *Eucalyptus urograndis* precipitadas em pH 8 e pH 9 a partir de suas solubilizações em solventes orgânicos de diferentes polaridades e caracterizar as ligninas brutas e suas frações em relação às estruturas químicas, massas molares, rendimentos de solubilização e parâmetros de solubilidade.

1.2 Objetivos específicos

- Verificar se ligninas precipitadas a partir do licor negro em diferentes pHs (8 e 9) ofereceriam alguma vantagem como material de partida para um fracionamento por solvente, através de sua caracterização estrutural como: teores de carboidratos, cinzas, lignina Klason, grupos químicos através de análises espectroscópicas (FTIR e RMN) e massa molar através de cromatografia de permeação em gel (GPC);
- Determinar o rendimento de solubilização das ligninas Kraft em solventes orgânicos;
- Caracterizar as frações solúveis e insolúveis obtidas nos ensaios de solubilização através de análises espectroscópicas e cromatografia;
- Verificar a existência de correlações entre as propriedades das frações obtidas e os parâmetros de solubilidade dos solventes;
- Estabelecer possíveis rotas de fracionamento por solvente da lignina através da caracterização das frações de lignina oriundas dos ensaios de solubilização;

- Determinar os parâmetros de solubilidade das ligninas estudadas utilizando as teorias de Hildebrand, Hansen e funcional a fim de explicar a solubilidade da lignina em diferentes solventes orgânicos.

1.3 Propósitos dos capítulos

Essa introdução corresponde à uma contextualização sobre a relevância do material de estudo (lignina) e a organização de toda a dissertação, delimitando os objetivos desejados.

O **Capítulo 2** consiste numa revisão bibliográfica sobre: materiais lignocelulósicos, composição da lignina e suas classificações, processo de polpação Kraft, parâmetros de solubilidade e fracionamento de ligninas por solventes.

O **Capítulo 3** aborda a metodologia desenvolvida nesse trabalho como a solubilização das ligninas nos 14 solventes estudados, análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) para determinar suas estruturas químicas e as proporções entre os monolignóis (razão S/G). Também é abordada a cromatografia de permeação em gel (GPC) para determinar as massas molares das frações provenientes dos ensaios de solubilização. Além disso, são descritas as metodologias de obtenção dos parâmetros de solubilidade das ligninas pelos métodos de contribuição de grupos, de Hansen e funcional com a finalidade de explicar a solubilidade da lignina em diferentes solventes e determinar solventes específicos para a obtenção de frações de lignina com características desejadas.

No **Capítulo 4** são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das ligninas Kraft precipitadas do licor negro em pH 8 e pH 9 para verificar se há diferenças significativas entre elas em relação ao teor de Lignina Klason e cinzas, bem como de seus grupos químicos obtidos por FTIR e RMN, que justifiquem a escolha de uma ou de outra como material de partida em um fracionamento por solventes. Além disso, a fórmula molecular mínima das ligninas foram determinadas e as massas molares foram obtidas por GPC.

Para estabelecer uma seleção de solventes do fracionamento de ligninas de ma-

neira objetiva e racional, no **Capítulo 5** são apresentados os rendimentos de solubilização das ligninas em 14 solventes de diferentes polaridades que foram correlacionados com o parâmetro de solubilidade polar dos solventes. Em seguida, os rendimentos foram discutidos no contexto dos parâmetros de solubilidade com foco nas teorias de contribuição de grupos, de Hansen e Funcional.

Para verificar como as propriedades químicas das frações geradas nos ensaios de solubilização podem ser controladas pela escolha dos solventes, no **Capítulo 6** são apresentadas as correlações entre as características das frações, em relação às estruturas químicas, pelas análises FTIR e RMN e massas molares por GPC, com os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

Por fim, no **Capítulo 7** conclui-se esse trabalho e consideram-se algumas possibilidades de trabalhos futuros sobre o tema de estudo abordado nessa dissertação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo se divide em cinco seções para contextualizar os temas apresentados no restante do trabalho. Na primeira e segunda seção, os materiais lignocelulósicos e a lignina são abordados com ênfase na composição química, ligações interunidades e classificação. Na terceira seção, apresenta-se a obtenção industrial da lignina Kraft e na quarta seção uma revisão das principais técnicas utilizadas para a obtenção dos parâmetros de solubilidade de ligninas. Na quinta seção são apresentados os principais processos de fracionamento de ligninas.

2.1 Materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são aqueles cuja composição, em base seca, se destacam pela presença de: celulose, hemicelulose e lignina, além de cinzas e extrativos que se encontram em menores proporções. Os respectivos teores dependem de cada espécie vegetal (Tabela 2.1), no entanto o teor médio de holocelulose (celulose + hemicelulose) nas plantas varia de 50 a 75 % e o restante é constituído de lignina.

Tabela 2.1 – Composição de biomassas lignocelulósicas em base seca

Biomassa	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Palha de milho	37-42	20-28	18-22
Bagaço de cana de açúcar	26-50	24-34	10-26
Palha de trigo	31-44	22-24	16-24
Folhosas (hardwood)	40-45	18-40	18-28
Coníferas (softwood)	34-50	21-35	28-35
Palha de arroz	32-41	15-24	10-18
Palha de cevada	33-40	20-35	8-17
Gramíneas altas perenes	33-46	22-32	12-23
Culturas energéticas	43-45	24-31	12-19
Gramíneas (Média)	25-40	25-50	10-30
Fibras sólidas de esterco	8-27	12-22	2-13
Resíduos orgânicos municipais	21-64	5-22	3-28

Fonte: Adaptado de Biswas, Uellendahl e Ahring (2015)

A celulose é o biopolímero mais abundante da biosfera. Possui uma estrutura linear, sendo constituída por unidades repetidas de D-glicose. A função biológica da celulose é prover rigidez e estrutura às plantas, devido às várias ligações de hidrogênio decorrentes do alto número de hidroxilas presentes na sua estrutura química. Já as hemiceluloses são heteropolissacarídeos constituídos por açúcares como pentoses e hexoses, numa estrutura química mais ramificada, porém com funções biológicas similares à celulose (Figura 2.1).

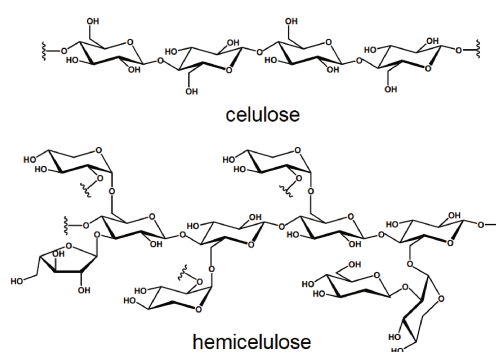


Figura 2.1 – Estrutura química da celulose e hemicelulose

Fonte: (DONATE, 2014)

Por sua vez, a lignina está relacionada à maior resistência à tração em troncos e raízes de árvores (ZHANG; CHEN; JIANG, 2014). Dessa maneira, uma espécie vegetal com elevados teores de lignina tem a capacidade de não colapsar devido ao seu próprio peso (LIGNOWORKS, 2016).

Outra característica que a lignina provê às plantas é uma hidrofobicidade nas paredes celulares que permite um transporte melhor de água e minerais nos tecidos vasculares. Além disso, a lignina auxilia na defesa da planta à radiação UV, protege as plantas contra ataques de insetos, fungos (LIGNOWORKS, 2016), patógenos e está diretamente relacionada com a resposta da planta a estresses ambientais bióticos ou abióticos (LIU; LUO; ZHENG, 2018).

2.2 Principais componentes da lignina e lignificação

A lignina é formada por três diferentes monolignóis principais que se combinam aleatoriamente. A estrutura química destes monolignóis é constituída por duas partes principais: a fenólica e a cadeia lateral propílica (Figura 2.2).

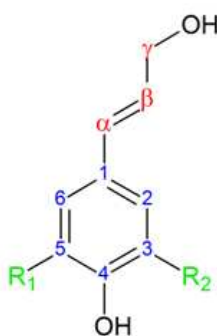


Figura 2.2 – Estrutura geral de um monolignol

Os substituintes R_1 e R_2 são, geralmente, hidrogênio ou grupos metoxila (OCH_3) cuja proporção molar depende da espécie de planta. Os principais monolignóis encontrados em ligninas são derivados do álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figuras 2.3 a 2.5) e são conhecidos como: siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H).

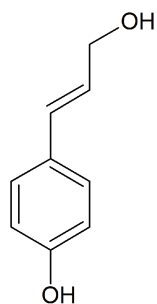


Figura 2.3 – Estrutura química do p-hidroxifenil.

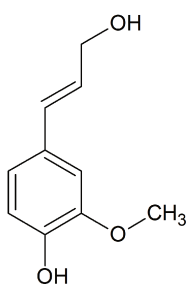


Figura 2.4 – Estrutura química do guaiacil.

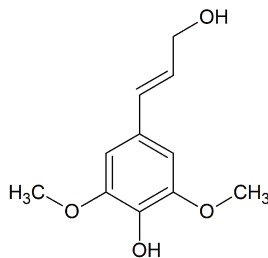


Figura 2.5 – Estrutura química do siringil.

No entanto, outros álcoois precursores de monolignóis também podem ser encontrados, porém em proporções menores aos já destacados (Figura 2.6).

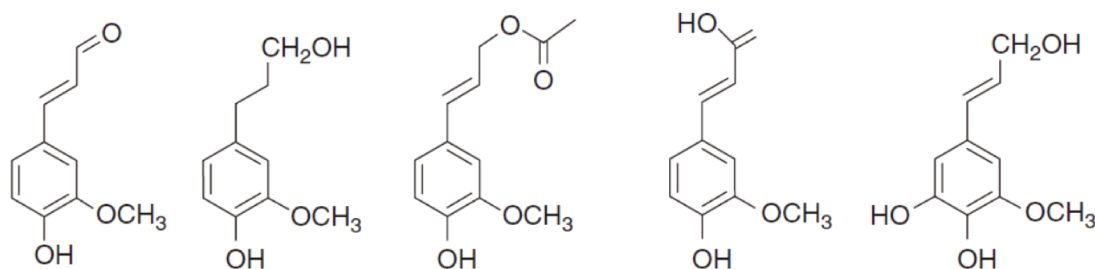


Figura 2.6 – Monolignóis não convencionais

Fonte: (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008)

A formação da estrutura polimérica da lignina, também chamada de lignificação, ocorre através da oxidação dos monolignóis por lacases e peroxidases (Figura 2.7) e posterior polimerização oxidativa entre os monolignóis e oligolignóis (Figura 2.8) (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003), formando uma grande variedade de ligações interunidades.

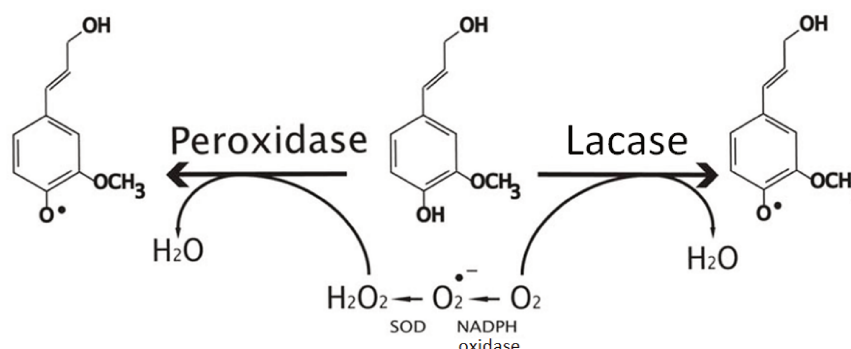


Figura 2.7 – Mecanismo de oxidação dos monolignóis

Fonte: (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003)

Algumas dessas novas estruturas são apresentadas na Figura 2.9 e na Tabela 2.2 como: álcoois, cetonas, éteres, ésteres, aldeídos, amidas, insaturações e polissacarídeos (PS), que podem estar ligados covalentemente na lignina.

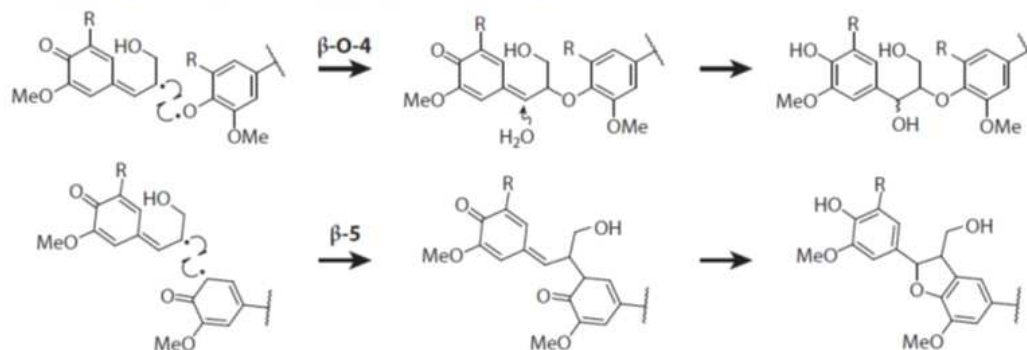
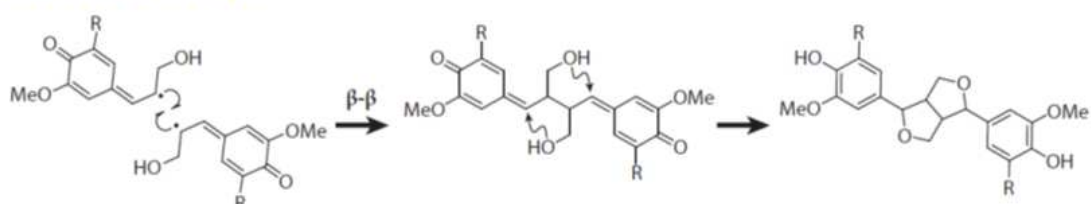
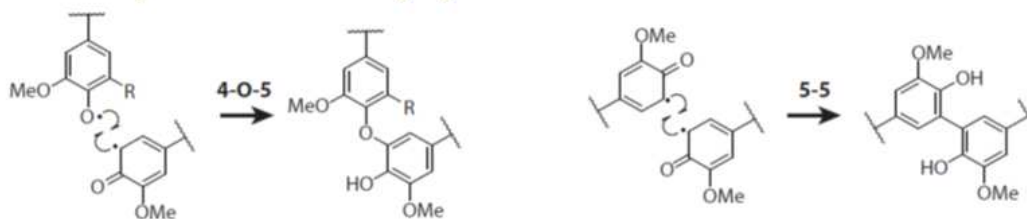
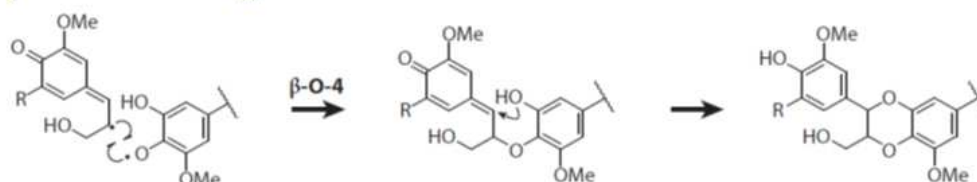
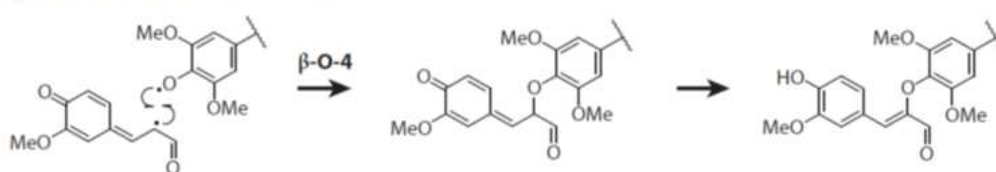
Polimerização de fim de cadeia ou dimerização**Somente dimerização****Somente acoplamento cruzado oligolignol****Acoplamento 5-hidroxiguaiacil****Acoplamento coniferaldeído**

Figura 2.8 – Polimerização da lignina

Fonte: (BONAWITZ; CHAPPLE, 2010)

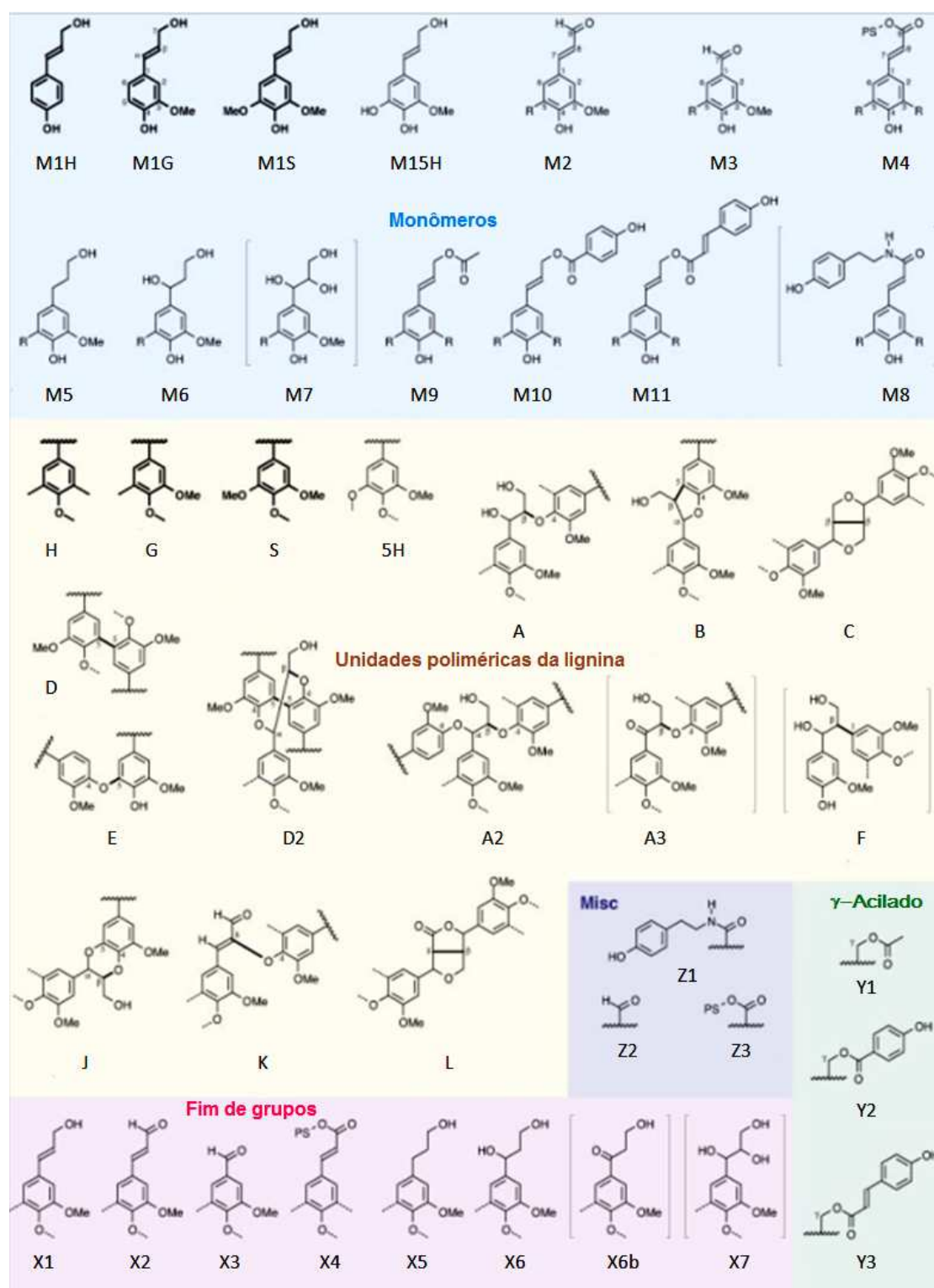


Figura 2.9 – Estruturas presentes na lignina

Fonte: Adaptado de Boerjan, Ralph e Baucher (2003)

Tabela 2.2 – Identificação das estruturas da Figura 2.9

Sigla	Estrutura	Sigla	Estrutura
M1H	Álcool <i>p</i> -cumarílico	H	Unidade geral <i>p</i> -hidroxifenil
M1G	Álcool coníferílico	G	Unidade geral guaiacil
M1S	Álcool sinapílico	S	Unidade geral siringil
M15H	Álcool 5-hidroxicinamíferílico	5H	Unidade geral 5-hidroxiguaiacil
M2	Aldeídos hidroxicinamílicos	A	β -aril-éter [β -O-4]
M3	Aldeídos hidroxibenzílicos	A2	α,β -diaril éter [β -O-4, α -O-4]
M4	Ésteres hidroxicinamatos	A3	α -ceto- β -aril éter [β -O-4]
M5	Álcool dihidrocinaamílico	B	Fenilcumarano [β -5(α -O-4)]
M6	Arilpropano-1,3-dióis	C	Resinol [β - β (γ -O- α)]
M7	Arilgliceróis	D	Bifenil [5-5]
M9	Acetatos hidroxicinamílicos	D2	Dibenzodioxocina [5-5, β -O-4(α -O-4)]
M10	<i>p</i> -hidroxibenzoatos hidroxicinamílicos	E	Éter bifenílico [5-O-4]
M11	<i>p</i> -cumaratos hidroxicinamílicos	F	β -C1 [β -1]
M8	hidroxicinamatos tiramina	J	Benzodioxano [β -O-4(α -O-5)]
		K	Aldeído hidroxicinamílico β -O-4-éter [β -O-4]
		L	Ferulato/álcool hidroxicinamílico β -5 retículo (resinóide)
X1	Álcool cinamílico	Z1	Tiramida
X2	Aldeído cinamílico	Z2	Aldeído geral
X3	Aldeído benzílico	Z3	Éster polissacarídeo
X4	Éster hidroxicinamato		
X5	Álcool dihidrocinaamílico	Y1	γ -Acetato
X6	Arilpropano-1,3-diol	Y2	γ - <i>p</i> -hidroxibenzoato
X6b	3-hidroxi-propiofenona	Y3	γ - <i>p</i> -cumarato
X7	Arilglicerol		

Fonte: Adaptado de Boerjan, Ralph e Baucher (2003)

Além dessa grande variedade de estruturas e ligações químicas, Ralph e Landucci (2009) apresentam um banco de dados mais completo envolvendo quase 500 estruturas polifenólicas identificadas em ligninas, e que evidencia a complexidade dos polifenóis presentes nesse biomaterial.

Assim, após a polimerização dos monolignóis, são geradas diversas cadeias polifenólicas que caracterizam a lignina numa estrutura tridimensional conforme Figura 2.10.

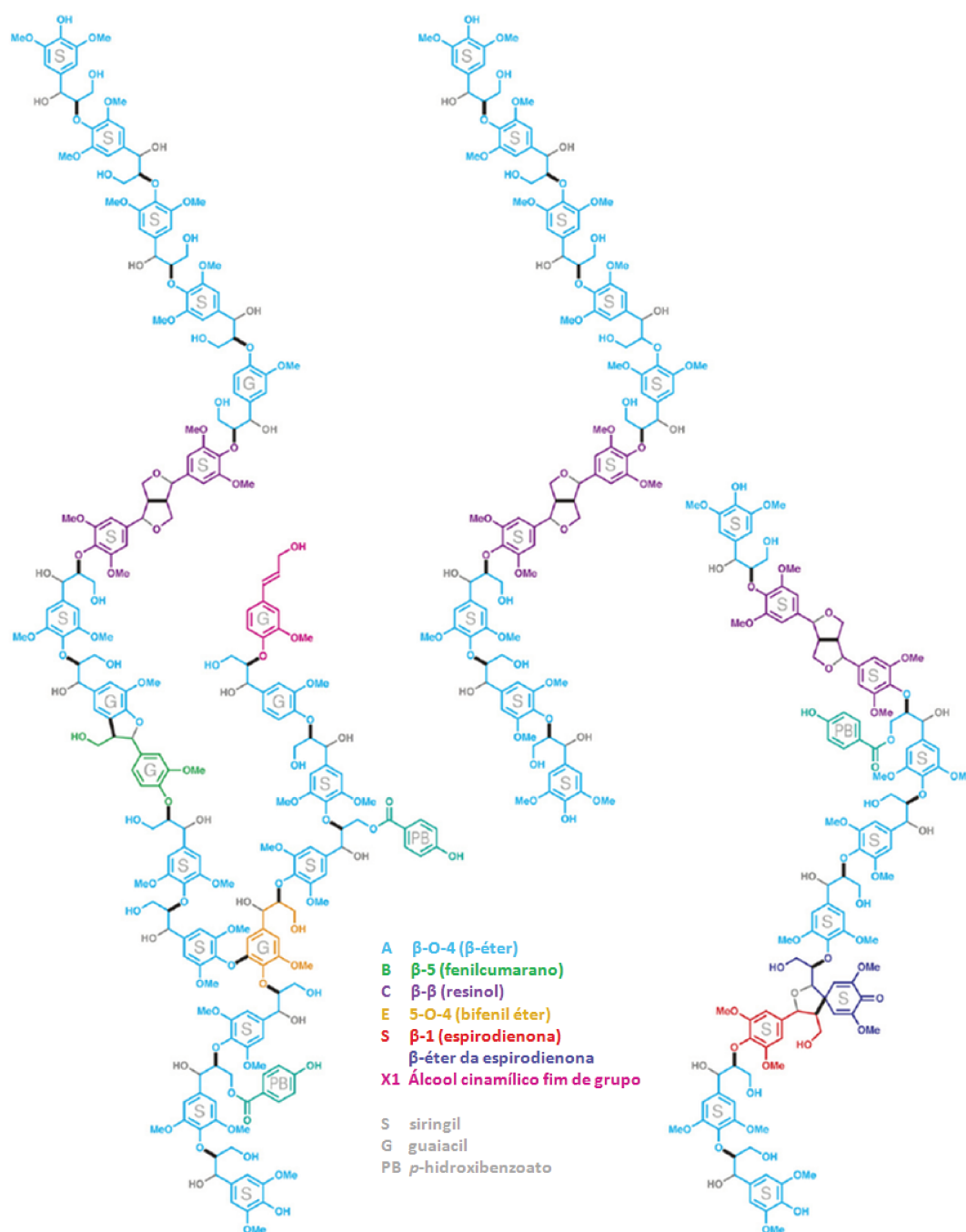


Figura 2.10 – Estruturas químicas dos polifenóis de lignina

Fonte: (STEWART *et al.*, 2009)

2.2.1 Classificação da lignina

As ligninas são classificadas com base nos teores de cada monolignol presentes em sua estrutura. A proporção molar dos monolignóis H, G e S depende do tipo de biomassa a partir da qual a lignina foi extraída (Tabela 2.3), sendo que a lignina de angiospermas é rica em monolignóis G e S, enquanto a de gimnospermas é rica somente em unidades G (BONAWITZ; CHAPPLE, 2010).

Tabela 2.3 – Composição molar da lignina para cada tipo de planta

Tipo de planta	%H	%G	%S
Coníferas (softwood)	< 5	> 95	0
Folhosas (hardwood)	0 - 8	25 - 50	45 - 75
Gramíneas	5 - 35	35 - 80	20 - 55

Fonte: (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008)

Sendo a abundância dos monolignóis uma característica intrínseca das ligninas, as mesmas podem ser classificadas como : G, GS1, GS2, GS3, GS4 e HGS (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Classificação de ligninas, composição molar e quantidade de metoxilas (OMe) por 900 esqueletos carbônicos (C900)

Lignina	%H	%G	%S	OMe/C900
G	0 - 15	85 - 100	0 - 5	85 - 107
GS1	0 - 10	70 - 95	5 - 20	95 - 120
GS2	0 - 10	55 - 75	25 - 35	110 - 130
GS3	0 - 5	50 - 65	35 - 45	125 - 140
GS4	0 - 5	25 - 50	45 - 70	135 - 170
HGS	20 - 40	35 - 55	5 - 45	80 - 110

Fonte: (FAIX, 1991)

A classificação G corresponde às ligninas de coníferas, ou softwood (Cipreste, pinus, pinheiro) enquanto as classificações GS1, GS2, GS3 e GS4 referem-se às folhosas, ou hardwood (Eucalipto, ipê, mogno). Quanto maior o número da classificação,

maior o teor de monolignóis S presentes. A classificação HGS representa as ligninas de gramíneas (Cana de açúcar, milho, trigo) que possuem teor de unidades H maior que folhosas e coníferas.

Com base nessas classificações, pode-se construir um diagrama ternário dos teores de monolignóis de cada tipo de lignina e verificar algumas tendências com a quantidade do grupo metoxila (OCH_3) que é dependente de cada monolignol (Figura 2.11).

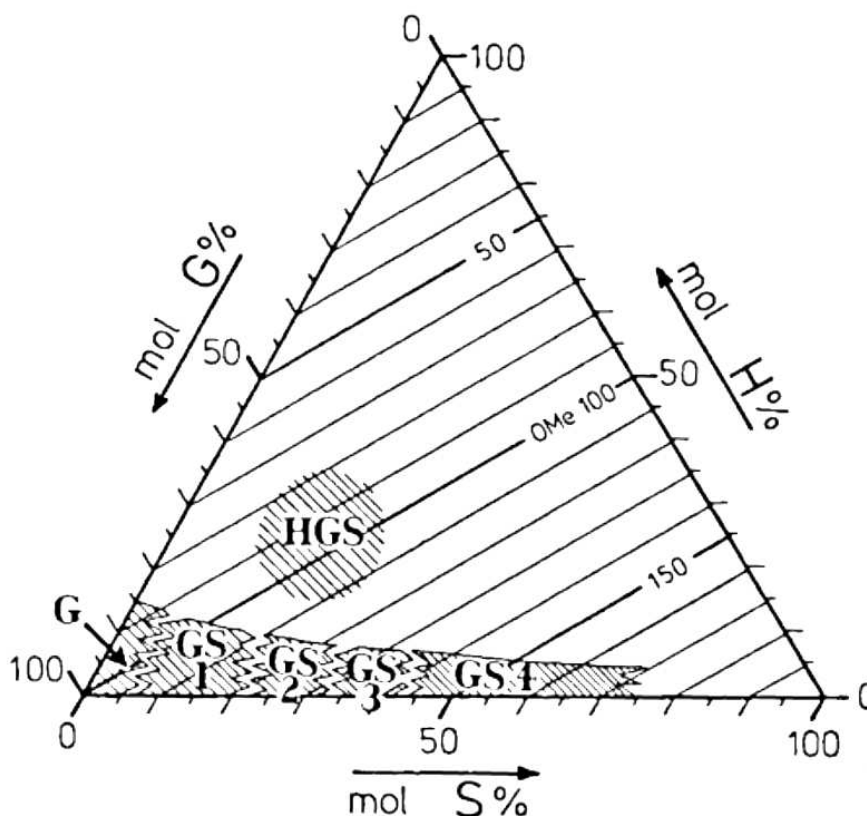


Figura 2.11 – Diagrama ternário da composição molar dos monolignóis H, G e S e da quantidade de metoxilas ($-\text{OCH}_3$) por 900 unidades de esqueleto carbônico

Fonte: (FAIX, 1991)

As estruturas químicas da lignina também recebem algumas denominações com base na substituição do anel aromático dos monolignóis. As estruturas podem ser fenólicas ou eterificadas dependendo da hidroxila no anel aromático mas também podem ser denominadas em relação à substituição do carbono 5 (C5) da estrutura base do mono-

lignol.

Dessa maneira, essas estruturas podem ser denominadas como condensadas ou não condensadas (NANAYAKKARA; MANLEY-HARRIS; SUCKLING, 2011) e são importantes para definir as melhores estratégias de utilização da lignina (Figura 2.12).

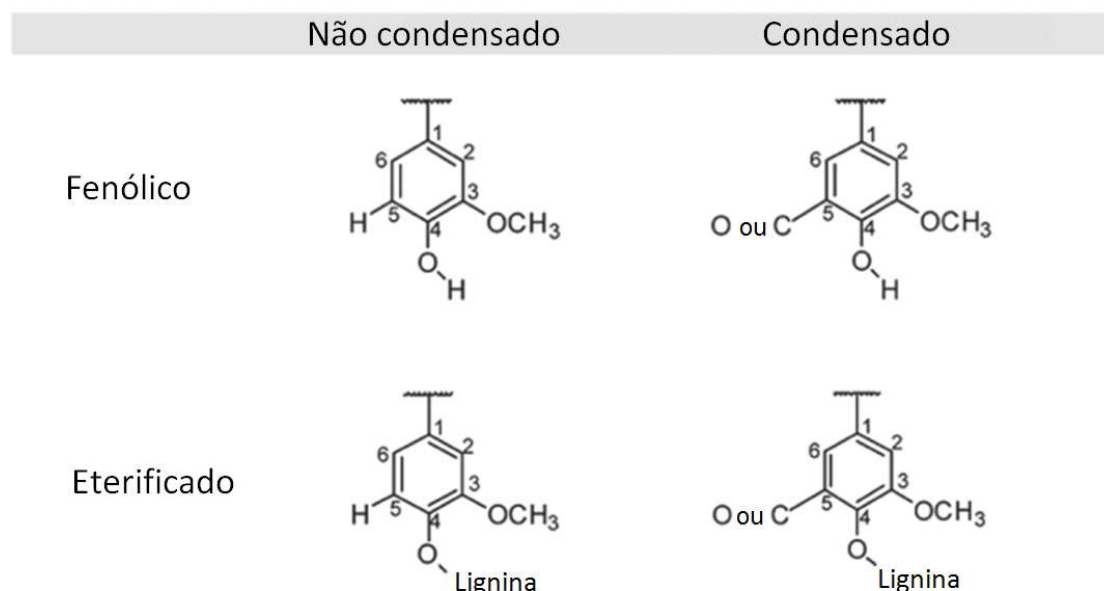


Figura 2.12 – Estruturas de lignina fenólicas/eterificadas e não condensadas/condensadas

Fonte: Adaptado de Nanayakkara, Manley-Harris e Suckling (2011)

2.3 Obtenção industrial da lignina

Além de sua estrutura tridimensional, a lignina está intimamente conectada a polissacarídeos como a celulose e hemicelulose nas paredes celulares das plantas (Figura 2.13). Logo, é um material de difícil remoção da biomassa e, por isso, geralmente ocorrem algumas alterações químicas nas suas cadeias polifenólicas após a separação (VUORINEN, 2016).

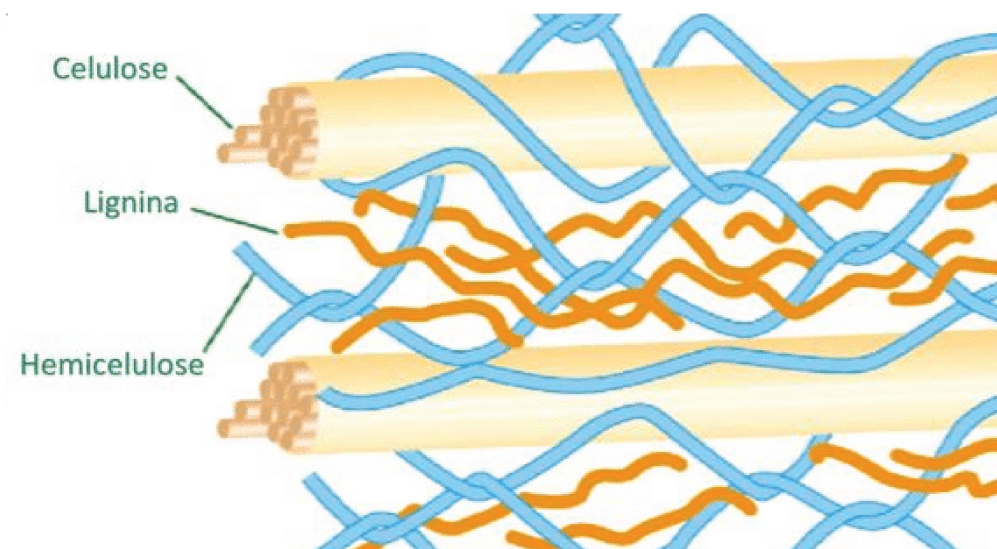


Figura 2.13 – Representação das interações entre a lignina, celulose e hemicelulose nas paredes celulares das plantas

Fonte: (SILVA LEON CASEMIRO; BENINI; DIAS, 2015)

Industrialmente, para ocorrer essa separação, realiza-se um processo de polpação, comumente denominado de cozimento ou digestão, sendo os mais relevantes: o processo sulfito, o processo soda e o processo Kraft.

Dentre os mencionados, o processo soda é usado em plantas anuais sendo responsável por uma pequena parcela da produção de polpa, enquanto o processo sulfito foi o principal processo de polpação por volta do ano de 1950, quando houve a necessidade de recuperação dos resíduos gerados por conta de danos ambientais inviabilizando o processo (SIXTA, 2006).

Já o processo Kraft é o mais relevante atualmente, pois recupera uma celulose de alta qualidade, além de reaproveitar todas as substâncias inorgânicas do processo (ULLMANN, 2006).

2.3.1 Processo de polpação Kraft

O processo Kraft se tornou relevante nos últimos anos devido à sua aplicabilidade em materiais lignocelulósicos brutos num tempo de processo relativamente curto e com altos rendimentos (Figura 2.14).

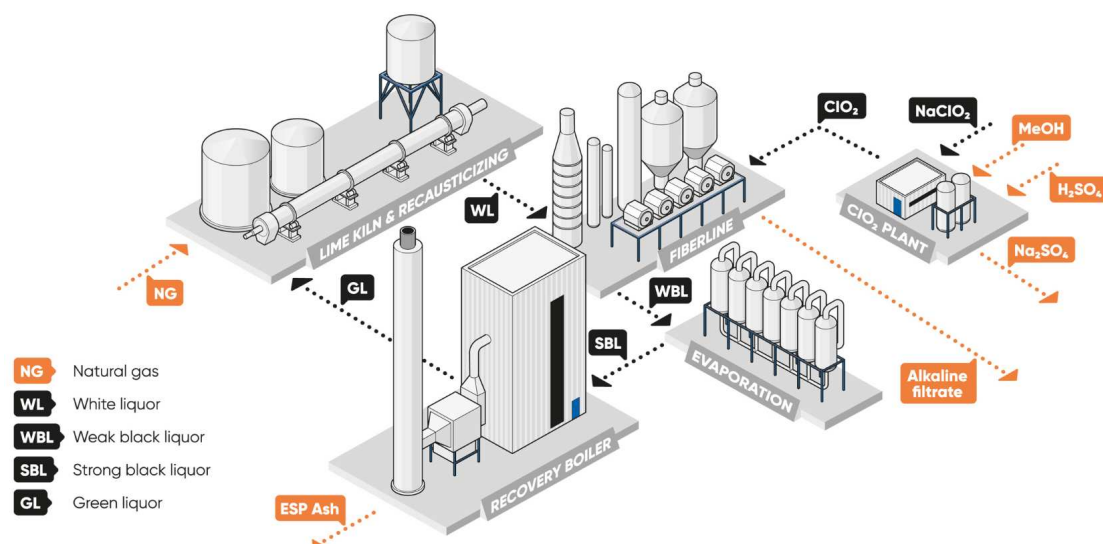


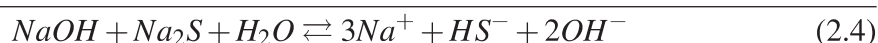
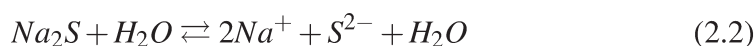
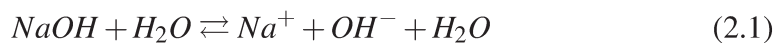
Figura 2.14 – Representação do processo Kraft

Fonte: (ANDRITZ, 2019)

Após a obtenção dos cavacos de madeira, a principal etapa do processo é a digestão da madeira (Fiberline), onde as condições do processo são mantidas geralmente numa temperatura entre 165 e 175 °C e o tempo de cozimento em torno de 1 a 2 h, dependendo do tipo da biomassa, da extensão da deslignificação e da temperatura da digestão (ULLMANN, 2006).

A separação dos componentes lignocelulósicos ocorre após a interação da biomassa com um licor de digestão (licor branco), uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) considerados agentes de polpação ativos (Equações 2.1 a 2.4).

Carbonato de sódio (Na_2CO_3) e pequenas quantidades de Na_2SO_4 , Na_2SO_3 e $Na_2S_2O_3$ também podem ser encontrados no licor branco como um resíduo da etapa de caustificação e de reações secundárias.



O sulfeto de sódio aumenta a seletividade da polpação, pois catalisa as reações de deslignificação sem permitir a dissolução de carboidratos (Figura 2.15) (ULLMANN, 2006), (VUORINEN, 2016).

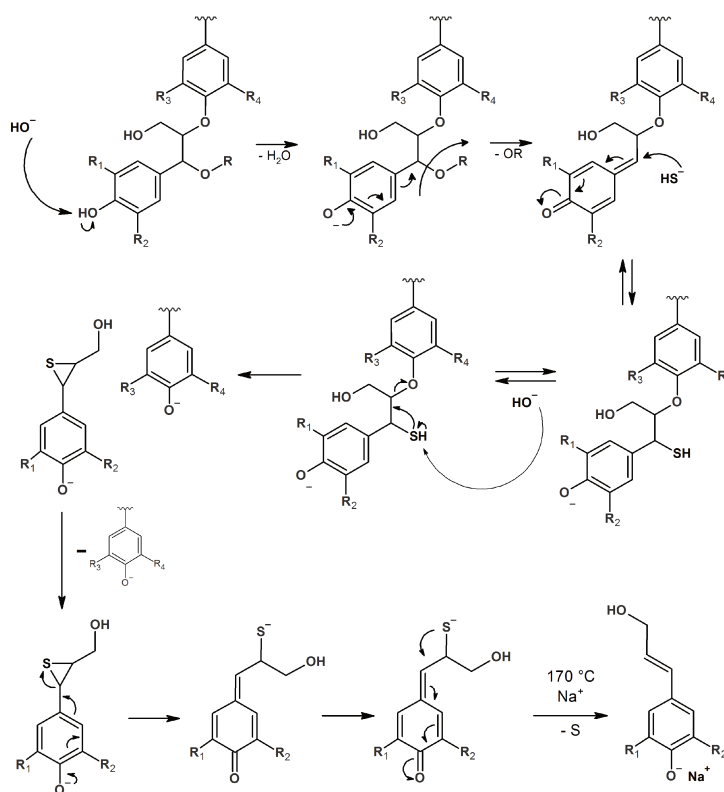


Figura 2.15 – Mecanismo de reação da clivagem da ligação β -O-4 durante a polpação Kraft

Fonte: (VUORINEN, 2016)

Após a digestão da biomassa, a fibra celulósica é separada e branqueada para a destinação final. Já a lignina permanece solúvel em uma solução denominada licor negro fraco (15 – 20 % em massa) e, em seguida, passa pela planta de evaporação (Evaporation) para concentrar o licor negro fraco no licor negro forte (65 – 75 % em massa). Esse último é enviado para a caldeira de recuperação (Recovery boiler) com a finalidade de produzir vapor a partir de sua queima.

As substâncias inorgânicas obtidas durante a queima do licor negro forte formam uma mistura denominada "smelt". Essa mistura é dissolvida em água para formar uma solução contendo carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio (Na_2S) denominada licor verde. Esse novo licor é, então, enviado para fornos de cal (Lime Kiln and Recausticizing) onde ocorre a produção de um novo licor branco que é enviado ao digestor.

Dessa maneira, o processo Kraft reaproveita todos os materiais inorgânicos do processo, gerando menos resíduos e promovendo reposição dos materiais inorgânicos (EMUNDS *et al.*, 2010), o que justifica sua predominância frente a outros processos.

Contudo, por causa da rica composição em polifenóis, e com o objetivo de destinar a lignina para aplicações mais nobres, modificações do processo Kraft visam extrair uma parte da lignina do licor negro forte, antes de sua queima através da precipitação por abaixamento de pH. Os processos que tiveram êxito nessa retirada da lignina foram o Lignoboost e o Lignoforce.

2.3.2 Processo Lignoboost

O processo Lignoboost (Figura 2.17) consiste na injeção de dióxido de carbono no licor negro forte com a finalidade de acidificar o meio e protonar a lignina (Figura 2.16).

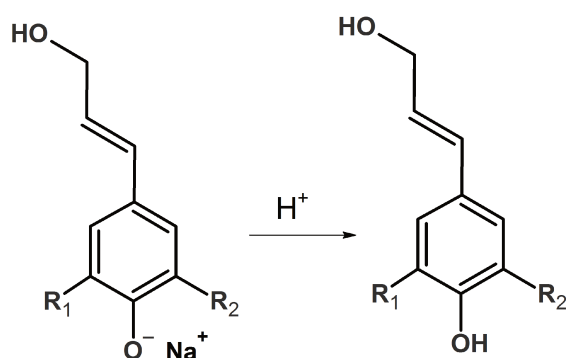
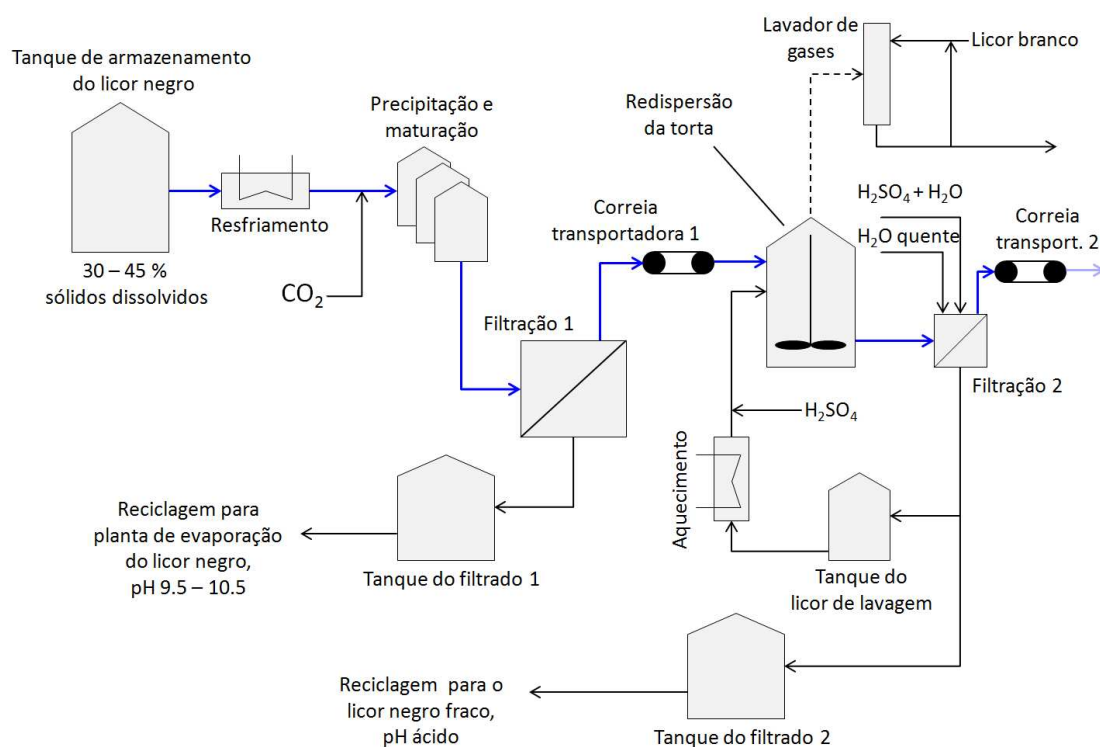


Figura 2.16 – Protonação de um monolignol após acidificação do licor negro

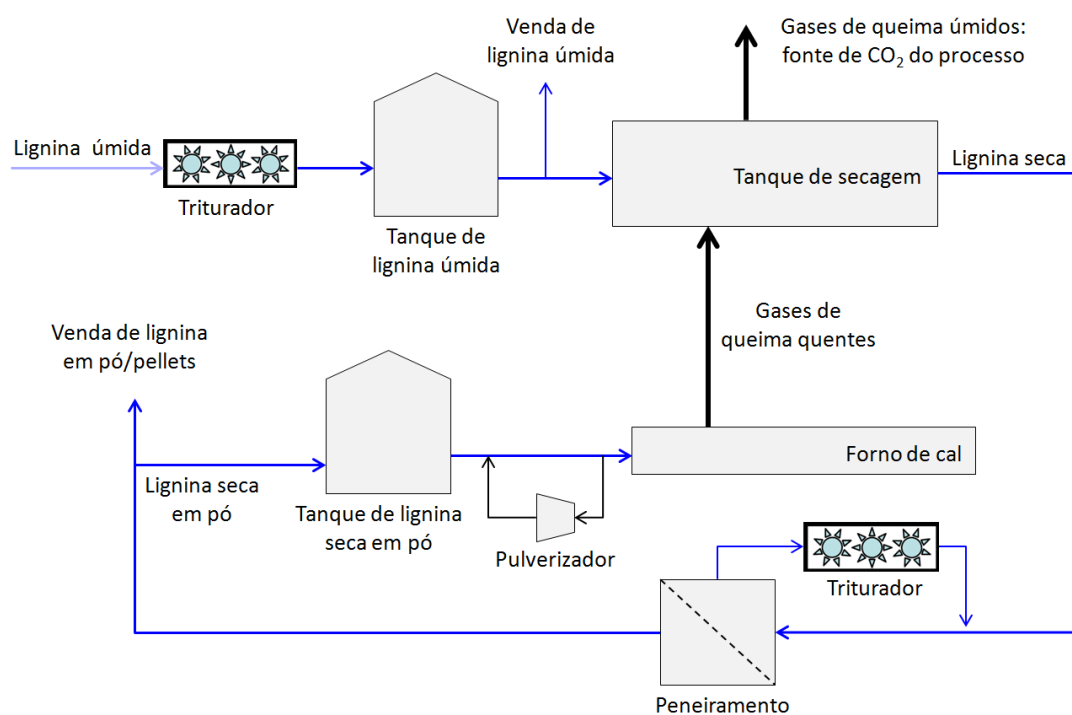
Dessa maneira, a lignina deixa de ser solúvel no meio alcalino e é separada por filtração. Após essa etapa, a lignina é transportada até um segundo tanque de redispersão com uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) onde ocorre a sua completa protonação.

Novamente, a lignina é separada por filtração e uma parte é triturada, armazenada e, então, vendida. A corrente de processo remanescente é seca e peneirada até a obtenção de um diâmetro de partícula desejado e também pode ser vendida nesse estado.

No entanto, uma parte dessa última corrente de processo é pulverizada e queimada num forno de cal para gerar gases quentes para a secagem da lignina úmida, e como fonte de dióxido de carbono para precipitar um novo lote de lignina a partir do licor negro forte (Figura 2.17).



(a) Processo de precipitação



(b) Processo de secagem

Figura 2.17 – Ilustração do processo Lignoboost

Fonte: (TOMANI, 2010)

2.3.3 Processo Lignoforce

O processo Lignoforce (Figura 2.18) se assemelha ao processo anterior, no entanto com uma etapa a mais, a oxidação do licor negro antes da etapa de precipitação por diminuição de pH. Essa oxidação melhora a etapa de filtração da lignina e reduz odores desagradáveis do processo (KOUISNI *et al.*, 2016).

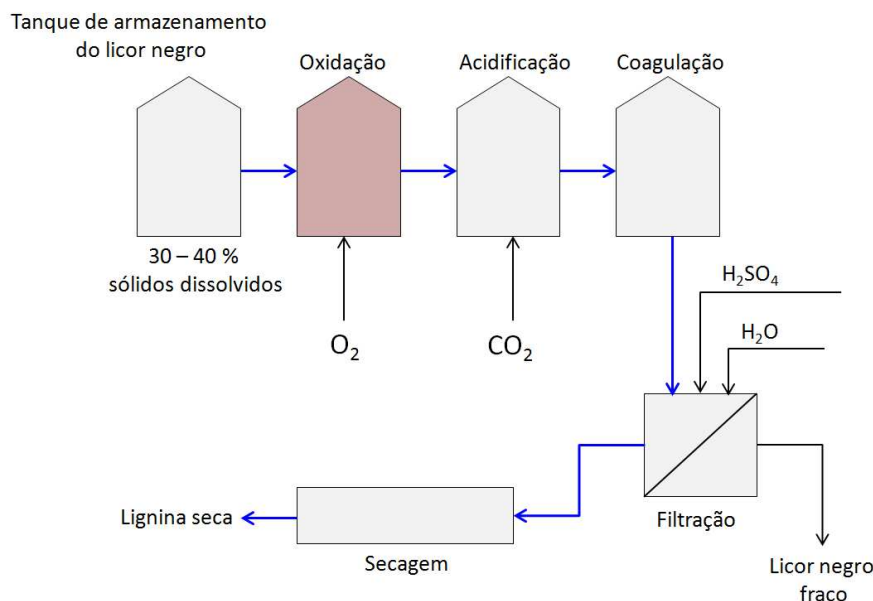
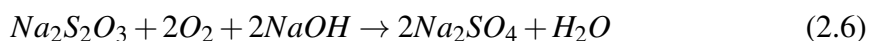
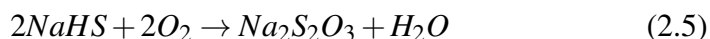


Figura 2.18 – Ilustração do processo Lignoforce

Fonte: (KOUISNI *et al.*, 2016)

A oxidação ocorre através de algumas reações químicas dos sais inorgânicos do licor com oxigênio (Equações 2.5 e 2.6). Dessa maneira, ocorre a transformação de compostos de enxofre totalmente reduzidos, como mercaptanas (R-SH), em compostos sulfurados não voláteis como tiosulfato de sódio e sulfato de sódio. Além disso, vestígios de açúcares são transformados em ácidos de açúcares (KOUISNI *et al.*, 2016).



Após o processamento da lignina nativa pelos processos Kraft e Lignoboost ou Lignoforce, o material resultante é muito diferente do original, pois há a quebra expressiva de ligações β -O-4 e formação de outras estruturas mais estáveis como a β - β (RINALDI *et al.*, 2016).

Assim, como consequência dessas reestruturações químicas, a lignina Kraft não possui exatamente as mesmas características do biopolímero originário da madeira, pois é constituída por uma mistura de macromoléculas que diferem entre si tanto em termos de estrutura química quanto de massa molar.

2.4 Perspectivas de uso de ligninas industriais

Devido ao alto teor de polifenóis reativos, estudos visando aplicações para a lignina são vastos como: uso em agentes dispersantes em concreto (MULLICK, 1996), misturas asfálticas (YUE *et al.*, 2019), rações animais (THOMAS; VLIET; POEL, 1998), fibras de carbono (KADLA *et al.*, 2002), e outros materiais como poliuretanas (GADHAVE; MAHANWAR; GADEKAR, 2018), resinas fenólicas (LI *et al.*, 2018) e compósitos (POLAT *et al.*, 2017).

Na Figura 2.19 são apresentadas potenciais aplicações para a lignina considerando a produção e o valor de mercado para o ano de 2011. Dessa maneira, aplicações envolvendo materiais plásticos e derivados do fenol a partir de lignina são mais interessantes do ponto de vista financeiro em relação à queima ainda que o volume de produção seja menor.

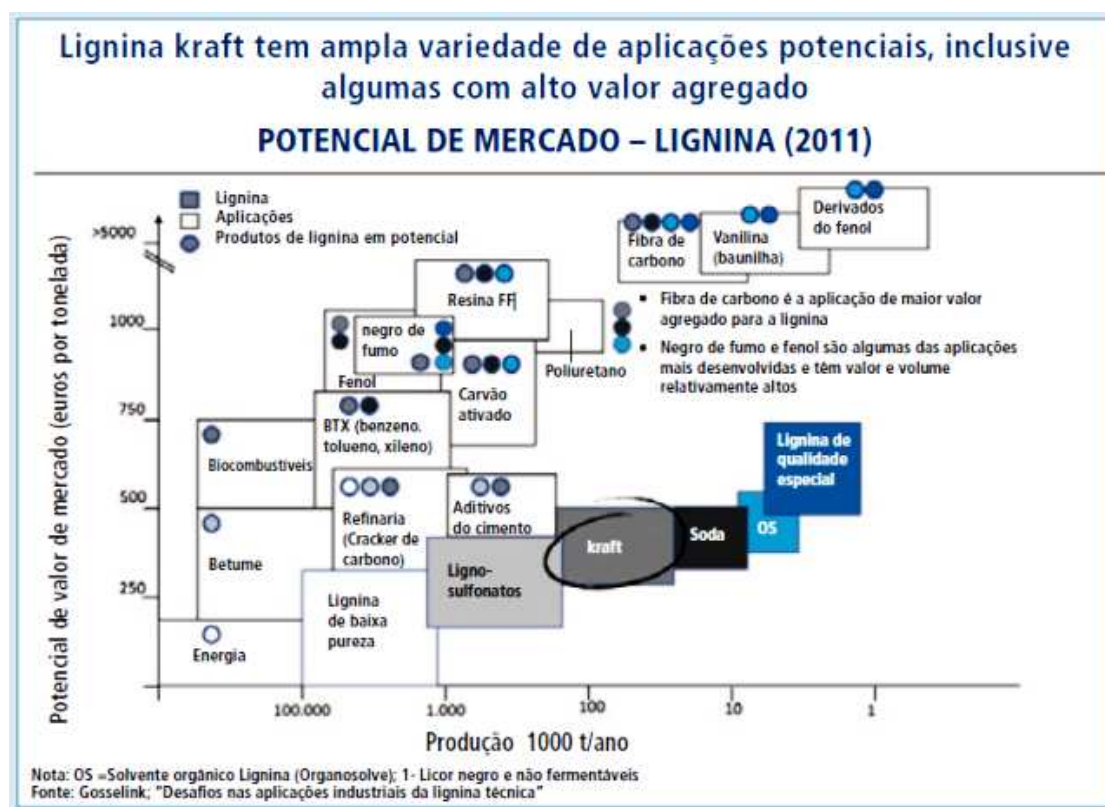


Figura 2.19 – Possíveis aplicações industriais da lignina

Fonte: (SANTI, 2016)

Além disso, na Tabela 2.5 são apresentadas algumas aplicações de lignina cuja complexidade do processo aumenta com o tempo de pesquisa e desenvolvimento. Também se observa uma tendência em obter moléculas menores em longo prazo e com maior valor agregado como benzeno, tolueno e xileno, uma vez que o foco do desenvolvimento passa a ser a substituição de materiais de origem fóssil por matérias primas renováveis.

Tabela 2.5 – Principais aplicações da lignina a curto, médio e longo prazo de acordo com o ano de 2017

	Valor agregado	Categoria	Exemplos
Curto prazo (< 5 anos)	Baixo	Bioenergia Gás de síntese	Calor Potência
Médio prazo (~2019)	Médio a alto	Macromoléculas	Fibras de carbono Modificadores de polímeros Resinas/adesivos/ligantes
Longo prazo (~2025)	Baixo a alto	Monômeros aromáticos Oligômeros	Benzeno, tolueno, xilenos Vanilina Monolignóis Blocos de construção

Fonte: (WERTZ *et al.*, 2017)

2.4.1 Lignina como matéria-prima

A proporção dos monolignóis S e G (Razão S/G) das ligninas em madeiras é um dos principais indicativos de sua reatividade com os álcalis durante a polpação Kraft (LOURENÇO; PEREIRA, 2018). Por exemplo, madeiras com razões S/G mais elevadas aumentam a eficiência da polpação pela redução do consumo de álcalis, mas afeta negativamente a liberação de xilose através de hidrólise ácida (STUDER *et al.*, 2011).

Já em relação à lignina precipitada industrialmente pelos processos Lignoboost ou Lignoforce, sua razão S/G pode servir como uma ferramenta de análise para direcionar esse biomaterial a uma aplicação mais estratégica.

Algumas substâncias já são comercialmente derivadas da lignina. No caso da vanilina, sua maior produção é obtida por uma rota química ao reagir guaiacol, um composto derivado do petróleo, com ácido glioxílico (Figura 2.20). No entanto, lignina de coníferas, ricas no monolignol G, pode ser utilizada como matéria-prima renovável na síntese de vanilina como uma alternativa ao reagente sintético (ARAUJO, 2008).

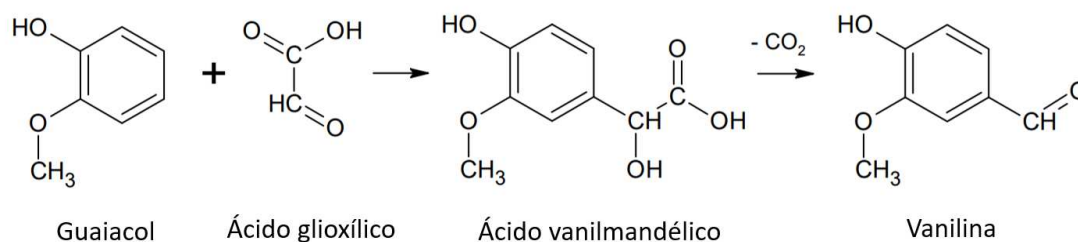


Figura 2.20 – Produção de vanilina a partir do guaiacol

Fonte: Adaptado de Araujo (2008)

O processo consiste em reagir a lignina com oxidantes (ar, O₂, nitrobenzeno ou óxidos metálicos) numa solução alcalina a altas temperaturas e pressões. Com isso, ocorre a degradação e oxidação da lignina, produzindo vanilina e outros subprodutos como acetovanilona, ácidos vanilínico e ácido siríngico (formado a partir de monolignóis do tipo S). Dessa maneira, a maior seletividade da vanilina pode ser atingida a partir de ligninas com razões S/G menores, já que a matéria prima é mais rica em unidades G (ARAUJO, 2008).

2.4.2 Lignina como antioxidante

Outra aplicação da lignina é como antioxidante devido à sua grande quantidade de anéis fenólicos. Nesse contexto, ao contrário do uso de ligninas de coníferas, as ligninas de folhosas possuem uma razão S/G mais elevada e podem ter uma aplicação melhor como compostos antioxidantes, já que derivados de lignina dimetoxilados exibem alta eficácia antioxidante conforme Dizhbite *et al.* (2004).

Dessa maneira, pode-se substituir alguns antioxidantes sintéticos, como o hidro-xianisol butilado (BHA) e o hidroxitolueno butilado (BHT) (Figura 2.21), que oferecem um risco maior à saúde humana (PONOMARENKO *et al.*, 2014), por compostos naturais que são considerados menos agressivos. No caso da lignina, em Liu *et al.* (2017) foi feita uma combinação de lignina e quercetina que apresentou uma sinergia na ação antioxidante evidenciando o potencial nas aplicações envolvendo compostos renováveis e que talvez possa ser aprimorada com ligninas de razão S/G mais elevadas.

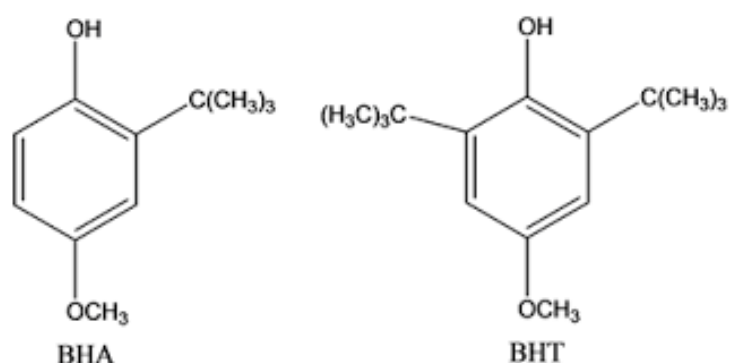


Figura 2.21 – Antioxidantes sintéticos comumente utilizados: BHA e BHT

Em aplicações de uso antioxidante há as proteções internas, quando a substância é misturada homogeneamente no produto a ser protegido, e externas, quando ocorre um revestimento do produto pela substância antioxidante.

Em ambos os casos, a previsão da solubilidade da lignina é fundamental, pois é necessário garantir uma homogeneidade da lignina no produto a ser protegido e que a lignina não seja solúvel no meio para não expor o produto ao ambiente oxidativo.

No entanto, devido à heterogeneidade de massas molares, grupos químicos e impurezas das ligninas, a previsão de sua solubilidade em solventes orgânicos é limitada (GIOIA *et al.*, 2018). Portanto, estudos de fracionamento são importantes, pois quanto mais homogênea a lignina, melhor será a performance do material na aplicação requerida.

Dessa maneira, é necessário um entendimento mais aprofundado de quais moléculas polifenólicas são solubilizadas em determinados solventes a fim de obter frações que possam ser mais homogêneas e com interesse industrial.

2.5 Parâmetros de solubilidade

Os parâmetros de solubilidade são utilizados com frequência nas indústrias de polímeros e tintas a fim de determinar a solubilidade dos componentes em solventes orgânicos (HANSEN, 2007). Eles expandem o conceito qualitativo de "semelhante dissolve semelhante" abordando a solubilidade de uma substância de acordo com suas energias de coesão.

O equacionamento utilizado na dedução dos parâmetros parte da formação de uma solução líquida binária simples (soluto + solvente). Ao misturar componentes para formar uma solução, ocorre essencialmente a quebra de atrações soluto-soluto, quebra de atrações solvente-solvente e formação de atrações soluto-solvente. Nesse processo, a energia interna do sistema (ΔU) se altera de acordo com a Equação 2.7 (WILHELM, 2018).

$$\Delta U = (x_1 V_1^L + x_2 V_2^L) \phi_1 \phi_2 (c_{11} - 2c_{12} + c_{22}) \quad (2.7)$$

onde: x_1, x_2 são as frações molares dos componentes, V_1^L, V_2^L são os volumes molares dos componentes puros, c_{11}, c_{22} e c_{12} são as densidades de energia coesiva na mesma substância e entre componentes diferentes e ϕ_1, ϕ_2 correspondem às frações volumétricas dos componentes na mistura conforme Equação 2.8 (WILHELM, 2018).

$$\phi_i \equiv \frac{x_i V_i^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} \quad (2.8)$$

As densidades de energia coesiva (c_{ii}), são baseadas na energia coesiva molar ($E_{coes,i}^L$) sendo definida como o oposto da energia interna residual de uma substância ($U_i^{r,L}$), ambas dependendo da temperatura e pressão (Equação 2.9) (WILHELM, 2018).

$$E_{coes,i}^L = -U_i^{r,L} \quad (2.9)$$

Dessa maneira, a densidade de energia coesiva de uma substância pura é definida pela razão entre sua energia interna residual molar e seu respectivo volume molar (Equação 2.10) (WILHELM, 2018).

$$c_{ii} = \frac{-U_i^{r,L}}{V_i^L} = \frac{E_{coes,i}^L}{V_i^L} \quad (2.10)$$

Em relação à interação entre duas substâncias, a densidade de energia resultante (c_{ij}) é definida como uma aproximação por uma média geométrica das densidades de

energia coesiva dos componentes puros (WILHELM, 2018) conforme Equação 2.11.

$$c_{ij} = \sqrt{c_{ii}c_{jj}} \quad (2.11)$$

Assim, ao substituir a Equação 2.11 na Equação 2.7, a expressão resultante para a energia interna de uma solução binária se torna a Equação 2.12 com um produto notável $x^2 - 2xy + y^2 = (x - y)^2$ no último termo dessa expressão.

$$\Delta U = (x_1 V_1^L + x_2 V_2^L) \phi_1 \phi_2 (c_{11} - 2\sqrt{c_{11}c_{22}} + c_{22}) \quad (2.12)$$

Portanto:

$$\Delta U = (x_1 V_1^L + x_2 V_2^L) \phi_1 \phi_2 (c_{11}^{1/2} - c_{22}^{1/2})^2 \quad (2.13)$$

Os parâmetros de solubilidade de uma substância são definidos conforme Equação 2.14 (WILHELM, 2018). Eles correspondem a uma propriedade da substância que pode ser interpretada como o trabalho necessário para separar moléculas de solvente com o intuito de criar uma cavidade de tamanho suficiente para acomodar um soluto (REICHARDT; WELTON, 2010).

$$\delta \equiv \sqrt{c_{ii}} = \sqrt{\frac{E_{coes,i}^L}{V_i^L}} \quad (2.14)$$

Em relação à energia coesiva (Equação 2.9), o cálculo dessa propriedade para substâncias puras saturadas à temperatura constante (T), é definida na Equação 2.15 (REICHARDT; WELTON, 2010).

$$E_{coes,i}^L \equiv \Delta H_{vap} - RT + PV_i^L - \int_0^P \left[V_i^V - T \left(\frac{\partial V_i^V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.15)$$

onde: ΔH_{vap} representa a entalpia de vaporização de uma substância, R é a constante universal dos gases, T a temperatura, P a pressão, e V_i^L , V_i^V os volumes molares das substâncias nos estados líquido e vapor.

A integral dessa equação representa a não idealidade da fase vapor onde pode ser utilizada uma equação de estado ou uma expansão da equação virial truncada no segundo termo e explicitando o volume para resolvê-la (Equação 2.16) (REICHARDT; WELTON, 2010).

$$V_i^V = \frac{RT}{P} + B_i \quad (2.16)$$

Diferenciando a Equação 2.16 em relação à T, com P constante e substituindo na Equação 2.15, o resultado da integral é dado por:

$$\int_0^P \left[V_i^V - T \left(\frac{\partial V_i^V}{\partial T} \right)_P \right] dP = P \left[B_i - T \frac{dB_i}{dT} \right] \quad (2.17)$$

Assim, a energia coesiva de uma substância pura é calculada de acordo com a Equação 2.18.

$$E_{coes,i}^L = \Delta H_{vap} - RT + PV_i^L - P \left[B_i - T \frac{dB_i}{dT} \right] \quad (2.18)$$

Para pressões abaixo da pressão atmosférica e temperaturas próximas à temperatura ambiente, o terceiro e quarto termos do lado direito da Equação 2.18 geralmente são muito menores do que os dois primeiros (REICHARDT; WELTON, 2010). Assim, a Equação 2.18 se reduz para:

$$E_{coes,i}^L \approx \Delta H_{vap} - RT \quad (2.19)$$

Portanto, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de uma substância pura pode ser calculado conforme a Equação 2.20.

$$\delta_i \approx \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_i^L}} \quad (2.20)$$

Para misturas multicomponentes de concentrações conhecidas é possível obter um parâmetro de solubilidade médio ($\bar{\delta}$) através dos parâmetros dos componentes puros (δ_i) e das respectivas frações volumétricas (ϕ_i) (MARTIN; NEWBURGER; ADJEI,

1980), conforme Equação 2.21. No entanto, para misturas multicomponentes cujas concentrações são desconhecidas, é necessário determinar o parâmetro de solubilidade de maneira indireta.

$$\bar{\delta} = \frac{\sum \delta_i \phi_i}{\sum \phi_i} \quad (2.21)$$

Algumas referências utilizam esses parâmetros em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, porém o mais comum é trabalhar no SI com a unidade $\text{MPa}^{1/2}$ devido à sua facilidade e consistência.

$$1 \left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \right)^{1/2} = 2,0455 \cdot 10^3 \left(\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right)^{1/2} = 2,0455 \text{MPa}^{1/2} \quad (2.22)$$

2.5.1 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) são uma extensão do parâmetro de Hildebrand pois divide a energia coesiva total de uma substância em três principais energias de interação intermolecular: as dispersivas (E_D), as polares (E_P) e as de ligação de hidrogênio (E_H) (Equação 2.23).

$$E_{\text{coes},i}^L = E_{D,i} + E_{P,i} + E_{H,i} \quad (2.23)$$

O primeiro tipo de interação é a energia de dispersão coesiva, ou de dispersão de London. Essas interações são universais e sozinhas são responsáveis pela agregação de moléculas que são neutras ou não possuem momentos dipolares (REICHARDT; WELTON, 2010) como: hidrocarbonetos alifáticos saturados, em moléculas apolares como iodo (I_2), flúor (F_2) e em gases nobres, como hélio e argônio. Elas ocorrem devido a fenômenos atômicos que surgem com a rotação do elétron ao redor do núcleo causando dipolos instantâneos e gerando atração e repulsão entre as moléculas (Figura 2.22).

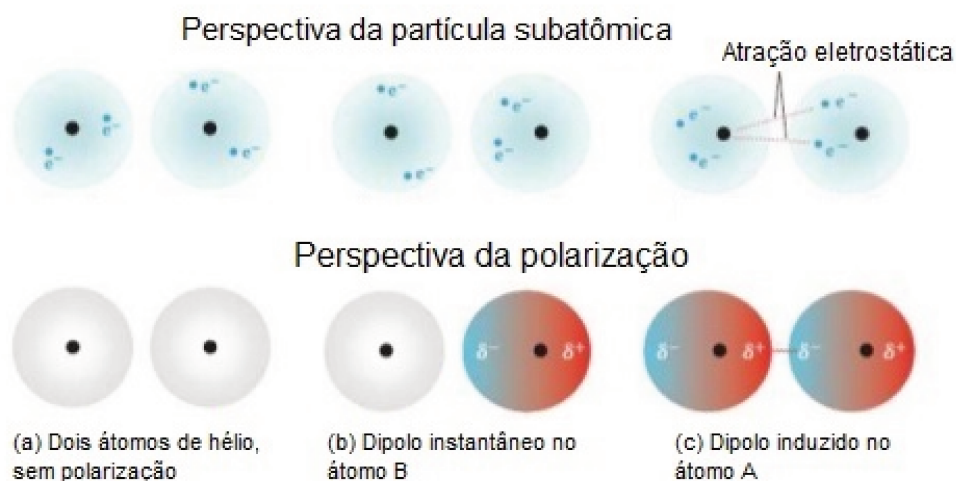


Figura 2.22 – Dipolos temporários resultantes de uma distribuição desigual de elétrons nos átomos num breve intervalo de tempo

Fonte: Adaptado de Hruska (2017)

As interações polares, ou de dipolo-dipolo permanente, estão presentes em moléculas com distribuição de carga elétrica não uniforme, ocasionada pela presença de átomos mais eletronegativos do que outros. Isso gera uma força resultante entre regiões mais e menos eletricamente carregadas, atraindo e repelindo as moléculas próximas de maneira mais intensa do que as ligações de London (REICHARDT; WELTON, 2010) (Figura 2.23).

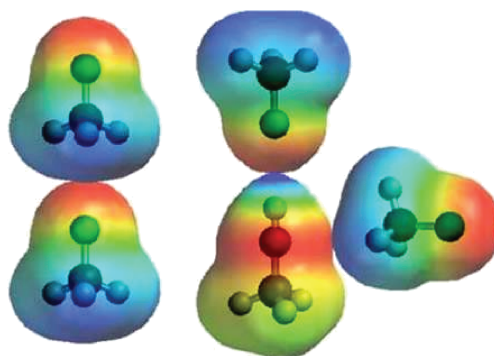


Figura 2.23 – Potencial e densidades eletrônicas de clorofórmio e metanol

Fonte: (GOMES *et al.*, 2007)

A terceira principal interação intermolecular é a ligação de hidrogênio (Figura 2.24) que ocorre em moléculas contendo hidroxilas ou outros átomos eletronegativos ligados a um hidrogênio, como nitrogênio e flúor. Assim, álcoois, ácidos carboxílicos, aminas e outros materiais hidrofílicos possuem muitas ligações de hidrogênio, que dentre as forças intermoleculares, é a mais intensa.

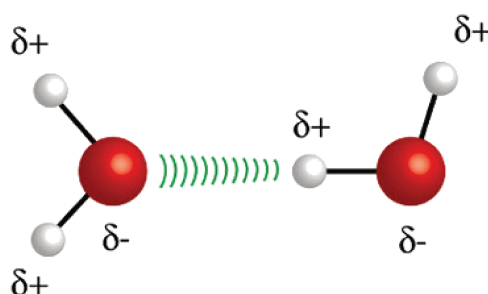


Figura 2.24 – Ligação de hidrogênio entre moléculas de água

Fonte: (SILVA, 2019)

Ao aplicar a Equação 2.14 em cada termo da Equação 2.23, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é expresso como função das principais interações intermoleculares (Equação 2.24).

$$\delta_i = \sqrt{\delta_{D,i}^2 + \delta_{P,i}^2 + \delta_{H,i}^2} \approx \sqrt{\frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_i^L}} \quad (2.24)$$

Dessa maneira, uma substância pode ser representada como um ponto tridimensional de coordenadas $(\delta_{D,i}; \delta_{P,i}; \delta_{H,i})$ num espaço vetorial com os parâmetros de solubilidade formando um conjunto de eixos ortogonais. Além disso, o parâmetro de Hildebrand (δ_i) pode ser interpretado como a distância entre o ponto da substância e a origem.

2.5.1.1 Outros parâmetros de solubilidade

Além dos parâmetros de Hildebrand e Hansen, outros parâmetros de solubilidade são apresentados em Barton (1990): o parâmetro de solubilidade associativo (Equação 2.25) que desconsidera as interações dispersivas das substâncias devido à similaridade

dos valores de δ_D , e o parâmetro de solubilidade dependente do volume (Equação 2.26) que desconsidera as ligações de hidrogênio (δ_H).

$$\delta_A = \sqrt{\delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (2.25)$$

$$\delta_V = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2} \quad (2.26)$$

2.5.2 Raio de interação e RED

Dentro da teoria de Hansen define-se além dos parâmetros de solubilidade um raio de interação (R_0) que representa uma esfera de interação soluto-solvente no espaço tridimensional de Hansen (Figura 2.25).

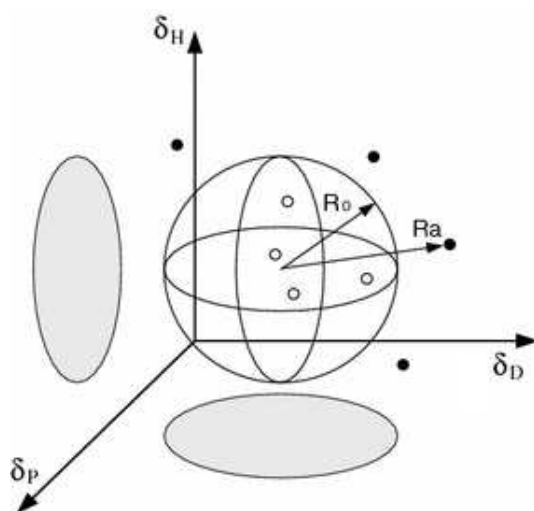


Figura 2.25 – Esfera de interação de um polímero com solventes

Fonte: Adaptado de Ma e Zhou (2012)

Do ponto de vista termodinâmico, o raio de interação é definido como a razão entre a entropia e a entalpia de mistura da macromolécula num solvente (Equação 2.27)

(LOUWERSE *et al.*, 2017).

$$R_0 = \frac{\Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} = \frac{R [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]}{ABx(1-x)} \quad (2.27)$$

onde: R é a constante universal dos gases, x é a fração molar do soluto, A o coeficiente de atividade de misturas não ideais e B um parâmetro de interação.

Segundo Hansen (2007), no espaço tridimensional formado, os pontos dos solventes que se encontram dentro da esfera de interação são considerados "bons" solventes para a solubilização do material, sendo que quanto mais próximo do centro da esfera de interação, maior a solubilidade. Assim, para verificar se um solvente pode ser ideal para solubilizar um soluto, calcula-se a distância entre o ponto solvente e o centro da esfera formada (Equação 2.28).

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2} \quad (2.28)$$

onde: R_a é a distância entre um ponto do solvente e o centro da esfera de interação, δ_{is} , δ_{ip} são os parâmetros de solubilidade dos solventes e do soluto, respectivamente.

O fator 4 da Equação 2.28 é utilizado pois quando a escala do parâmetro de dispersão é dobrado em relação aos outros dois parâmetros, regiões de solubilidade são encontradas, auxiliando na visualização bidimensional. Isso ocorre pois as interações de dispersão, são fundamentalmente diferentes das interações polares e de hidrogênio, pois surgem de interações dipolo induzidas dos átomos, enquanto as forças de ligação polar e de hidrogênio são interações moleculares com dipolos-permanentes (HANSEN, 2007).

Se $R_a < R_0$ o ponto tridimensional do solvente encontra-se dentro do raio de interação e, portanto, é considerado um "bom" solvente para a solubilização do soluto (HANSEN, 2007).

Normalizando R_a em relação ao raio de interação (R_0), obtém-se uma distância

relativa estimada (RED) definida na Equação 2.29.

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2.29)$$

Portanto:

- Se $RED < 1$, o solvente encontra-se dentro do raio de interação e é um solvente "bom" para a solubilização do soluto;
- Se $RED = 1$, o solvente encontra-se no mesmo raio de interação sendo utilizado como condição de contorno;
- Se $RED > 1$, o solvente encontra-se fora do raio de interação e é um solvente "ruim" para a solubilização do soluto.

2.5.3 Parâmetros de solubilidade de lignina

As deduções apresentadas são válidas somente para substâncias puras cuja entalpia de vaporização pode ser determinada experimentalmente. A lignina é uma substância que degrada-se antes de sua vaporização, além de ser formada por uma mistura de composição desconhecida de diferentes macromoléculas fenólicas cada qual possuindo um parâmetro de solubilidade próprio. Logo, para determinar o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de ligninas de maneira geral, alguns métodos indiretos podem ser empregados. Um desses métodos baseia-se em polpações organosolve para extrair a lignina da biomassa utilizando solventes orgânicos (BALOGH; CURVELO; GROOTE, 1992).

A partir do maior rendimento de deslignificação proporcionado por um solvente define-se o parâmetro de solubilidade da lignina como sendo igual ao parâmetro do solvente. Ou seja, quanto maior a solubilização menor a diferença entre os parâmetros do soluto e solvente. Por exemplo, na Figura 2.26 definiu-se o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da lignina como $\delta = 23 \text{ MPa}^{1/2}$ pois a maior deslignificação ocorreu em butanol.

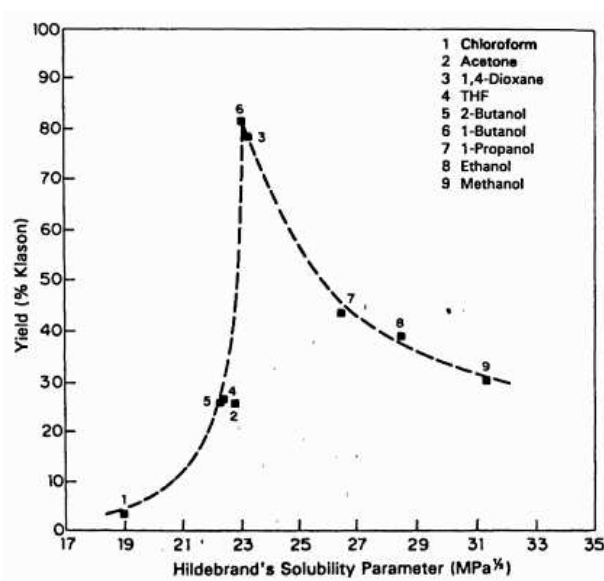


Figura 2.26 – Determinação do δ de lignina de *Pinus caribaea hondurensis* através de polpações organosolve

Fonte: Adaptado de Balogh, Curvelo e Groote (1992)

No entanto, a solubilização da lignina não é completa e algumas frações insolúveis no butanol podem ter parâmetros de solubilidade muito diferentes da fração solúvel.

Com isso, essa metodologia avalia somente o parâmetro de solubilidade de uma fração solúvel da lignina e não dela por inteiro. Portanto, outras metodologias devem ser empregadas para determinar os parâmetros da lignina como: o método de Hildebrand por contribuição de grupos, de Hansen e pelo método funcional.

2.5.3.1 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand por contribuição de grupo

A metodologia de contribuição de grupos é uma técnica efetiva em alguns casos já que as propriedades de uma substância são estimadas em função do número de ocorrências de fragmentos (grupos) de uma molécula (MODARRESI *et al.*, 2008).

Alguns autores estimaram os parâmetros de solubilidade de ligninas através do método de contribuição de grupos (Tabela 2.6). É possível observar certa variação do parâmetro de Hildebrand conforme a fonte da lignina. Esses valores também foram

diferentes do $\delta = 23\text{MPa}^{1/2}$ determinado em Balogh, Curvelo e Groote (1992), pois nesse caso o parâmetro de solubilidade foi avaliado com a lignina por completo.

Tabela 2.6 – Parâmetros de solubilidade de ligninas por métodos de contribuição de grupos

Referência	Fonte	δ_D	δ_P	δ_H	δ
Sameni et al (2017)	Várias	–	–	–	26,9
Boeriu et al (2014)	Hardwood	–	–	–	29,3
Boeriu et al (2014)	Indulin AT	–	–	–	27,8
Boeriu et al (2014)	Wheat Straw	–	–	–	28,4
Wang et al (2011)	Bagaco	–	–	–	28,6
Quesada-medina et al (2010)	Casca de amêndoa	–	–	–	29,9
Thielemans and Wool (2005)	Pinus Kraft	16,7	13,7	11,7	24,6
	Hardwood Kraft	16,7	13,5	11,3	24,2
Ni and Hu (1995)	Alcell®	–	–	–	28,0

Dentro dessa metodologia, moléculas pequenas são consideradas grupos separados, já que não é mais possível obter uma divisão das mesmas. Porém, em moléculas muito grandes com grupos multifuncionais e grupos polares próximos, como no caso da lignina, os valores do parâmetro de Hildebrand se distanciam dos parâmetros dos solventes gerando certa inconsistência nos resultados (HANSEN, 2007).

Além disso, nesse método é necessária a determinação de uma fórmula molecular mínima da lignina que resume toda a complexidade dos polifenóis tridimensionais da lignina em grupos funcionais. Dessa maneira, algumas imprecisões podem ocorrer ao calcular os parâmetros de solubilidade da lignina por esse método, pois nem todas as suas moléculas polifenólicas podem ter sido bem representadas pela fórmula mínima geral.

2.5.3.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen

No método de Hansen, o conhecimento exato da estrutura de um soluto não é necessário. Além disso, esse método não sofre com a problemática frequente de atribuição dos grupos (HANSEN, 2007), pois se baseia na definição arbitrária de solventes "bons" ou "ruins" para solubilizar o material acima de um certo limite de solubilidade.

No entanto, essa terminologia usada para classificar os solventes é subjetiva sendo que algumas definições podem ser: a formação de uma solução ou não, coefi-

cientes de permeação maiores que certo valor, tempo de suspensão de um pigmento ou uma porcentagem de inchamento do material (GHARAGHEIZI, 2007).

Em relação à lignina, alguns trabalhos já estimaram seus parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP), porém não especificaram a fonte da lignina e nem o critério de solubilidade (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 – HSP de ligninas através de algoritmos baseados no método de Hansen

Referência	Fonte	δ_D	δ_P	δ_H	δ	R_0
Weng (2016)	–	21,6	13,9	16,9	30,7	13,2
Vebber (2014)	–	21,7	14,2	16,9	31,0	13,5
Hansen (2007)	Madeira moída	21,9	14,1	16,9	31,0	13,7

O método utilizado consiste em realizar ensaios de solubilidade do soluto em diversos solventes orgânicos e em seguida classificar os solventes de forma binária (Bom = 1 e ruim = 0). Em seguida, é construída uma esfera de solubilidade que engloba todos os solventes bons enquanto os ruins permanecem fora da esfera.

A determinação do raio de interação e do centro dessa esfera, que representa os HSP do soluto, pode ser realizada num algoritmo cujo objetivo é minimizar uma função objetivo que otimiza por iterações os HSP do soluto (GHARAGHEIZI, 2007).

Embora o método de Hansen seja melhor aplicável na lignina, pois não é necessário o conhecimento da sua fórmula estrutural exata, algumas limitações da técnica são: a isotropia de solubilidade forçada da esfera de Hansen e os parâmetros de solubilidade negativos que podem distorcer a descrição do fenômeno físico (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017).

A classificação binária dos solventes negligencia a magnitude da afinidade dos componentes e interfere nas comparações com outros trabalhos pois os procedimentos experimentais empregados para coletar os dados de solubilidade variam.

Além disso, esses dados quantitativos devem então ser convertidos em uma classificação binária de "bom" ou "ruim" que é estabelecida arbitrariamente sendo que um único conjunto de dados podem produzir vários parâmetros de solubilidade diferentes dependendo dos critérios de solubilidade utilizados (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017).

Dessa maneira, outras propostas são apresentadas para calcular os parâmetros de solubilidade da lignina.

2.5.3.3 Parâmetros de solubilidade convexo e funcional

Por causa das considerações do método de Hansen muitas vezes não reproduzem as interações de materiais poliméricos com solventes orgânicos experimentalmente, Howell, Roesing e Boucher (2017) apresentaram uma nova abordagem denominada de parâmetros de solubilidade convexas (CSP).

Esses parâmetros são calculados com base em uma triangulação de Delaunay nos pontos tridimensionais dos solventes e na determinação do centro de gravidade do poliedro formado. Dessa forma, o espaço tridimensional estudado é melhor representado e não há extrapolações. Na Figura 2.27 são comparados os HSP com os CSP de uma lignina estudada em Howell, Roesing e Boucher (2017).

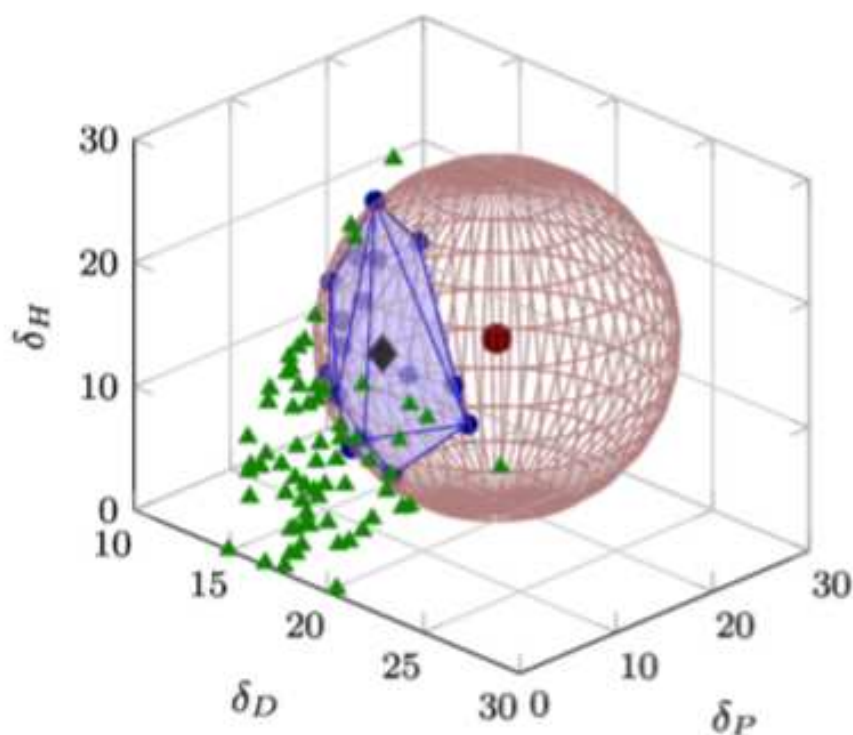


Figura 2.27 – Comparação do método de Hansen (esfera) e do método convexo

Fonte: Adaptado de Howell, Roesing e Boucher (2017)

Com a lignina, os mesmos dados de solubilidade de Hansen (2007) foram utilizados na avaliação dos CSP, sendo os mesmos $\delta_D, \delta_P, \delta_H$ e δ iguais a 17,8, 11,0, 14,4 e 25,4 MPa^{1/2}, respectivamente. Já os HSP foram 21,9, 14,1, 16,9 e 31,0 MPa^{1/2}, respectivamente.

Além disso, para ampliar a contribuição de cada solvente no cálculo dos parâmetros da lignina, as respectivas solubilidades podem ser usadas no cálculo dos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) como uma "densidade" do poliedro formado. Assim, o centróide desse sólido (FSP) fica dependente dos posicionamentos geométricos dos parâmetros de solubilidade dos solventes e também se desloca em direção às regiões de maior solubilidade da lignina.

Em Howell, Roesing e Boucher (2017), por exemplo, os FSP de um derivado de fulereno (PCBM) foram determinados ao estudar a sua solubilidade numa série de solventes orgânicos, assim como na metodologia de Hansen. Após isso, foi construído um poliedro e o gradiente da solubilidade do PCBM conforme Figura 2.28. Os FSP dessa substância foram determinados como o centro de massa desse poliedro ($\delta_D = 18,8$, $\delta_P = 5,2$, $\delta_H = 6,3$ MPa^{1/2}).

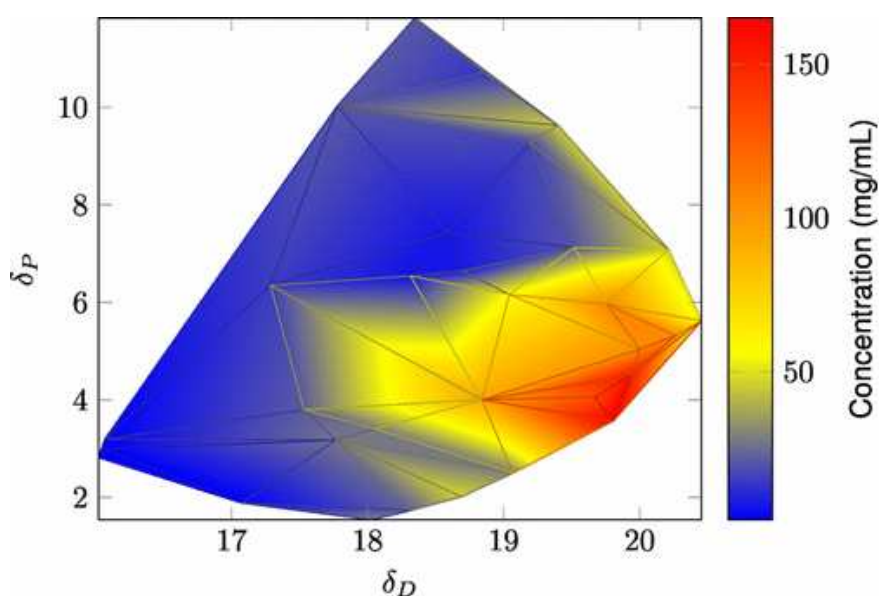


Figura 2.28 – Superfície formada com o gradiente da solubilidade de PCBM

Fonte: (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017)

Nessa teoria, não há a isotropia forçada das esferas de Hansen, pois é definida uma região de solubilidade na qual podem ser preditas as solubilidades da lignina em função dos parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

Assim, após essa revisão bibliográfica, foi possível identificar as principais características químicas de ligninas e mostrar o estado da arte de sua obtenção a partir de biomassas. Além disso, compreendeu-se que as teorias de parâmetros de solubilidade são muito utilizadas para estudar as interações de ligninas com solventes orgânicos pois é possível correlacionar a solubilidade desse material com características dos solventes.

Apesar das limitações de cada método, a obtenção dos parâmetros de solubilidade da lignina por diferentes metodologias impulsiona o entendimento de sua solubilidade em solventes orgânicos e pode fomentar novos processos de fracionamentos de ligninas por solventes com o objetivo de direcionar as frações para aplicações mais nobres e, assim, aproveitar a grande quantidade nacional desse material fenólico renovável.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as metodologias de obtenção das frações de ligninas através das solubilizações em diferentes solventes e as caracterizações de cada fração. As técnicas utilizadas para identificar as estruturas químicas, determinar as fórmulas moleculares mínimas, massas molares e calcular as razões S/G foram: CHNS, FTIR, HSQC, $^1\text{HRMN}$, $^{31}\text{PRMN}$ e GPC. Os parâmetros de solubilidade das ligninas foram obtidos por três métodos: de Hildebrand, de Hansen e o funcional.

3.1 Matéria-prima

As ligninas Kraft de *Eucalyptus urograndis* utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pela empresa Suzano SA (Limeira, SP), sendo obtidas a partir da precipitação do licor negro em pH 9 e outra em pH 8. Após a precipitação, as ligninas foram filtradas num filtro prensa, lavadas com uma solução de H_2SO_4 , secas e empacotadas. Deste modo, estas ligninas foram referenciadas ao longo do trabalho como Lignina pH8 e Lignina pH9, uma vez que o pH de precipitação do licor negro é a única diferença no processo de obtenção destes materiais (Figura 3.1).

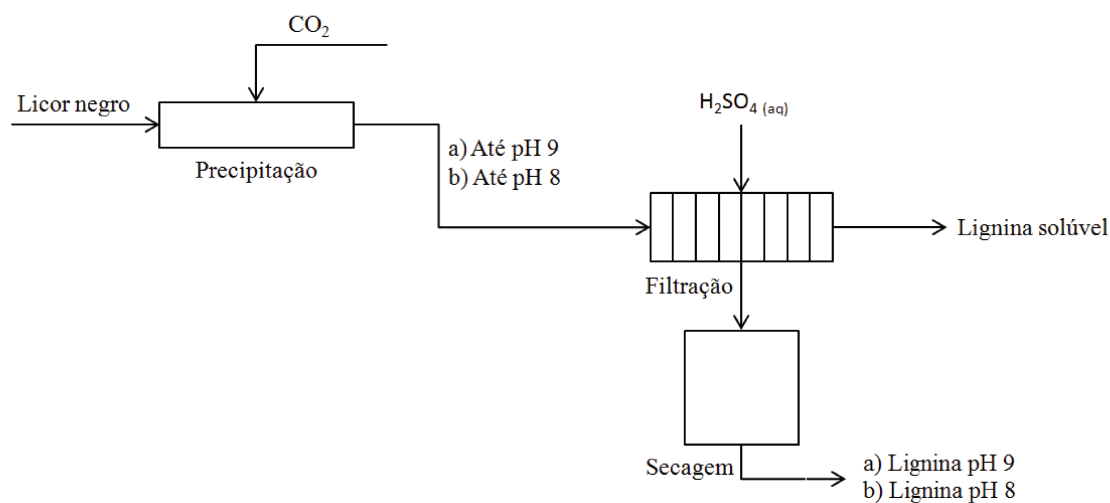


Figura 3.1 – Processo de obtenção das ligninas brutas

3.2 Lignina ácida solúvel e insolúvel (Klason)

As ligninas brutas (lignina pH 8 e lignina pH 9) foram caracterizadas pela metodologia Klason seguindo a norma Tappi-222 (2006). Assim, cerca de 1 g de lignina foi pesado num erlenmeyer de 250 mL, junto com 15 mL de ácido sulfúrico (72%). Agitou-se essa solução por 2 h, em temperatura ambiente, e transferiu-se o conteúdo para um balão de fundo redondo de 1 L, junto com 345 mL de água destilada. Essa nova solução foi refluxada por 4 h e posteriormente foi filtrada em papel de filtro. Após secagem em estufa, o teor de lignina Klason insolúvel foi determinado, em triplicata, por diferença entre a massa inicial de lignina e a massa insolúvel.

A lignina ácida solúvel foi determinada em triplicata pela Equação 3.1 usando as medidas de absorbância dos filtrados em 215 e 280 nm (MARABEZI, 2009).

$$C(g/L) = \frac{4,53 \cdot A_{215} - A_{280}}{300} \quad (3.1)$$

O teor total de lignina foi determinado pela soma entre o teor da lignina insolúvel (Klason) com a lignina ácida solúvel.

3.3 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado com a metodologia de Innventia (2016) em que cerca de 2 g de lignina foram secos em cadinhos de cerâmica a 105 °C, por no mínimo 2 h. Os cadinhos foram colocados em mufla onde a temperatura aumentou gradativamente até 525 °C. A análise foi realizada durante 5 h e por diferença de massa a porcentagem mássica de cinzas foi determinada, em duplicata.

3.4 Solventes utilizados na solubilização da lignina

Os solventes utilizados para a solubilização das ligninas foram escolhidos pelas suas diferentes polaridades e capacidades em formar ligações de hidrogênio com as ligninas. Assim, foram utilizados: acetato de etila, acetona, butanol, cicloexano, diclorometano, d-limoneno, etanol, heptano, hexano, isopropanol, metanol, propanol, Tetraidrofurano e tolueno. Os parâmetros de solubilidade de cada solvente foram utilizados para obter os parâmetros de solubilidade das ligninas brutas e estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados

Substância	δ_D (MPa ^{1/2})	δ_P (MPa ^{1/2})	δ_H (MPa ^{1/2})	δ (MPa ^{1/2})
Tetraidrofurano	16,8	5,7	8,0	19,5
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,6
Acetona	15,5	10,4	7,0	19,9
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
Propanol	16,0	6,8	17,4	24,6
Acetato de etila	15,8	5,3	7,2	18,2
Diclorometano	18,2	6,3	6,1	20,2
Butanol	16,0	5,7	15,8	23,2
Isopropanol	15,1	5,7	15,9	22,7
Tolueno	18,0	1,4	2,0	18,2
Heptano	15,3	0,0	0,0	15,3
Hexano	14,9	0,0	0,0	14,9
Cicloexano	16,8	0,0	0,2	16,8
d-Limoneno	16,5	0,6	0,0	16,5

Fonte: (HANSEN, 2007)

3.5 Rendimentos de solubilização da lignina

Para determinar os rendimentos de solubilização, 5 g de lignina foram pesados num erlenmeyer de 125 mL com 50 mL de solvente. A solução foi posta em agitação a 25 °C, em Shaker, durante 4 h, sendo filtrada à vácuo posteriormente. Para separação das fases solúveis e insolúveis, utilizou-se papel de filtro quantitativo com diâmetro de poro de 1 a 2 μm , que foi previamente pesado.

A recuperação dos solventes da fração solúvel, foi realizada em rotaevaporador e, posteriormente, ambas as frações solúveis e insolúveis foram secas em estufa a 105 °C até peso constante, para garantir a evaporação completa do solvente. Por diferença de massa (Equação 3.2), calculou-se o rendimento da solubilização da lignina em cada solvente. Os resultados foram obtidos em duplicata e analisados com um nível de confiança de 95 %.

$$Rend(\%) = \frac{m_T - m_i}{m_T} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

em que: *Rend* corresponde ao rendimento de solubilização da lignina, m_T corresponde à massa de lignina antes da solubilização e m_i à massa da lignina insolúvel retida no papel de filtro.

A metodologia geral desenvolvida nesse trabalho é melhor ilustrada na Figura 3.2.

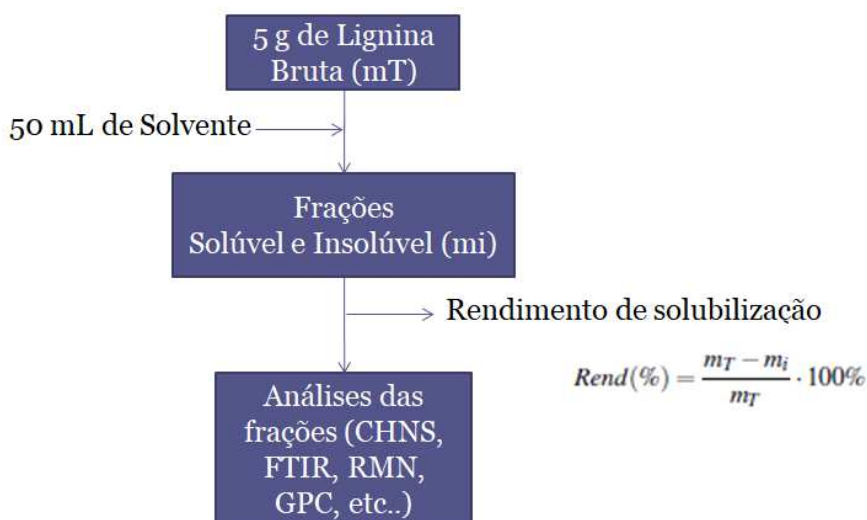


Figura 3.2 – Metodologia geral

3.5.1 Regressões multilinear

A fim de avaliar se os rendimentos de solubilização da lignina em solventes orgânicos poderiam ser correlacionados com os parâmetros de solubilidade dos solventes, foram realizadas regressões multilíneas. A existência de correlação poderia ser utilizada para auxiliar na escolha de solventes e/ou mistura de solventes para um determinado fracionamento. O procedimento para as regressões multilíneas foi realizado de acordo com Samartini (2015), sendo os resultados mais importantes dessas análises: o R^2 , F de significância, valor-p e valor t.

Primeiramente, foram propostos modelos matemáticos (Equações 3.3 a 3.13).

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D \quad (3.3)$$

$$Rend = \beta \cdot \delta_P \quad (3.4)$$

$$Rend = \gamma \cdot \delta_H \quad (3.5)$$

$$Rend = \omega \cdot \delta \quad (3.6)$$

$$Rend = \psi \cdot \delta_A \quad (3.7)$$

$$Rend = \Omega \cdot \delta_v \quad (3.8)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P \quad (3.9)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \gamma \cdot \delta_H \quad (3.10)$$

$$Rend = \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H \quad (3.11)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H \quad (3.12)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H + \varepsilon \cdot \delta_D \delta_P + \eta \cdot \delta_D \delta_H + \theta \cdot \delta_P \delta_H + \lambda \cdot \delta_D \delta_P \delta_H \quad (3.13)$$

em que: *Rend* corresponde aos rendimentos de solubilização da lignina, δ_D , δ_P , δ_H aos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes e α , β , γ , ω , ψ , Ω , ε , η , θ e λ correspondem aos parâmetros ajustáveis dos modelos matemáticos.

Os modelos referentes às Equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6, consideram os parâmetros de solubilidade de Hansen e de Hildebrand dos solventes, enquanto as Equações 3.7 e 3.8 tem como variáveis os parâmetros associativos e dependentes do volume. Já nas Equações 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 foram avaliados a soma dos parâmetros e, por fim, na Equação 3.13, a soma e interação dos principais parâmetros de solubilidade.

Os modelos foram utilizados em análises de regressão no software Excel onde foi possível determinar a influência de cada parâmetro de solubilidade dos solventes no rendimento de solubilização das ligninas.

3.6 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise espectroscópica na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}) foi realizada nas ligninas brutas (lignina pH8 e lignina pH9) e em todas as frações

solúveis e insolúveis. O intuito foi identificar as principais ligações químicas de acordo com a Tabela 3.2.

Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho por refletância total atenuada da marca Bruker com 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} e ATR de diamante. Para a comparação dos espectros, foi realizada a correção da linha base nas regiões de O-H e de C-H (3750 até 2750 cm^{-1}), e na região de impressão digital da lignina (1860 até 780 cm^{-1}) utilizando um algoritmo linear presente no *software* Origin Pro 8.1. Os espectros também foram normalizados em relação ao pico mais intenso (FAIX, 1991).

Tabela 3.2 – Intervalos das bandas características para identificação das ligações químicas da lignina

Intervalo das bandas (cm^{-1})	Ligação química
3412 - 3460	Estiramento O-H
3000 - 2842	Estiramento C-H em grupos metil e metileno
1738 - 1709	Estiramento C=O em cetonas ã conjug., carbonilas e em ésteres
1655 - 1675	Estiramento C=O
1593 - 1605	Vibrações no esqueleto aromático + C=O; S>G; $G_{cond.} > G_{eter.}$
1505 - 1515	Vibrações no esqueleto aromático; S<G
1460 - 1470	Deformações C-H; Assimetria em $-CH_3$ e $-CH_2-$
1422 - 1430	Vibrações no esqueleto aromático + deformações C-H
1365 - 1370	Estiramento em C-H alifático em CH_3 , não em OMe; OH fenólico
1325 - 1330	Anel S + anel G condensado
1266 - 1270	Anel G + estiramento C=O
1221 - 1230	C-C + C-O + estiramento C=O; $G_{cond.} > G_{eter.}$
1166	Típico para lignina HGS; C=O em grupos éster (conj.)
1140	Deformação C-H aromático; Típico de G onde $G_{cond.} > G_{eter.}$
1125 - 1128	C-H aromático; Típico de S + álcoois secundários + estir. C=O
1086	Deformação C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos
1030 - 1035	C-H aromático, S<G; C-O em álcoois primários; C=O (ã conj.)
966 - 990	Deformação -HC=CH-
915 - 925	C-H aromático
853 - 858	C-H nas posições 2, 5, e 6 de G
834 - 835	C-H nas posições 2, e 6 de S e nas posições de unidades H
817 - 832	C-H nas posições 2, 5, e 6 de G

Fonte: Adaptado de Faix (1991)

3.7 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A fim de identificar melhor os grupos químicos presentes na lignina, realizaram-se análises de RMN, tanto para obter os espectros unidimensionais ($^1\text{HRMN}$ e $^{31}\text{PRMN}$) quanto os bidimensionais (HSQC).

3.7.1 Análises de $^1\text{HRMN}$ e HSQC

Aproximadamente 25 mg das ligninas foram dissolvidos em 0,60 mL de acetona- d_6 e algumas em DMSO- d_6 , quando insolúveis no primeiro solvente. As frações insolúveis em etanol, metanol, acetato de etila e diclorometano foram solubilizadas em DMSO- d_6 . Os espectros foram obtidos em espectrômetros Agilent DD2 e Agilent Inova do Laboratório Nacional de Biociências (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais – CNPEM), operando em frequências de Larmor de 499,226 e 599,887 MHz e equipados com sondas de tripla ressonância e criogênica de tripla ressonância, respectivamente. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios foram descritos em partes por milhão (ppm) a partir de tetrametilsilano (TMS, 0 δ) e foram referenciados ao hidrogênio residual dos solventes deuterados acetona- d_6 : 2,05 ppm e DMSO- d_6 : 2,50 ppm. Um total de 32 varreduras, dependendo da concentração da amostra, foram coletadas com 32000 pontos, tempo de aquisição de 4 s em uma janela de largura espectral de 16 ppm. Um tempo de espera de 1,5 s foi incorporado entre as varreduras.

Os teores de cada grupo funcional das ligninas foram obtidos através da integração dos espectros de $^1\text{HRMN}$ nas regiões descritas pela Tabela 3.3 eliminando as bandas de água (3,33 ppm), DMSO (2,50 ppm) e acetona (2,05 ppm) para facilitar os cálculos das integrações das regiões pré definidas (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997).

Tabela 3.3 – Principais atribuições do espectro de $^1\text{HRMN}$ para lignina

Região do deslocamento químico (ppm)	Atribuição
9,00 - 12,00	Ácidos carboxílicos e aldeídos
6,25 - 7,90	Região aromático
5,75 - 6,25	Região benzílica não-cíclica
5,20 - 5,75	Região benzílica cíclica
3,95 - 5,20 e 2,50 - 3,55	Região alifática
3,55 - 3,95	Metoxilas
2,20 - 2,50	Região acetílica aromática*
1,60 - 2,20	Região acetílica alifática*
< 1,60	Região alifática não oxigenada

*Para ligninas acetiladas

Fonte: (CHEN; ROBERT, 1988)

Os espectros HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) foram adquiridos ao correlacionar os espectros $^1\text{HRMN}$ com os espectros $^{13}\text{CRMN}$. A largura de cada espectro foi de 8012,8 Hz (de 16 a 0 ppm) e 25133 Hz (de 165 a 0 ppm) para as dimensões de ^1H e ^{13}C , respectivamente. O número de pontos complexos coletados foi de 1024 para a dimensão do ^1H com um tempo de espera de 1,5 s. O número de transientes foi de 48 e foram adquiridos 256 incrementos na dimensão ^{13}C . A constante $^1J_{\text{C-H}}$ usada foi de 146 Hz. O sinal do solvente central (DMSO) foi usado como referência interna (δ_{C} 39,5; δ_{H} 2,50 ppm).

A identificação e análise semi-quantitativa dos grupos funcionais foram obtidas através da integração das manchas identificadas na Tabela 3.4, utilizando o software NMRPipe/NMRDraw (NIST, versão 10.9, Rockville, MD, EUA).

Tabela 3.4 – Atribuições das manchas de um espectro HSQC de lignina

δ_C/δ_H (ppm)	Atribuição
53,1/3,43	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em β -5' subestruturas de fenilcumarano
53,3/2,12	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em β - β' subestruturas de Tetraidrofurano
53,5/3,05	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em β - β' subestruturas de resinol
55,6/3,73	C-H em metoxilas
59,4/3,4 e 3,72	C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$ em β -O-4' subestruturas
61,3/4,08	C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$ em álcoois cinâmicos fins de grupo
62,6/3,67	C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$ em β -5' fenilcumarano
71,0/3,81 e 4,17	C $_{\gamma}$ -H $_{\gamma}$ em β - β' resinol
71,8/4,85	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em β -O-4' subestruturas
78,6/5,57	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em α -O-4' subestruturas
81,2/5,01	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em espirodienona
81,7/4,89	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em β - β' subestruturas de Tetraidrofurano
83,4/4,27	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em β -O-4' ligado à unidade G
84,8/4,65	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em β - β' resinol
85,9/4,10	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em β -O-4' ligado à unidade S
86,8/5,43	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em β -5' fenilcumarano
103,8/6,69	C $_2$ -H $_2$ e C $_6$ -H $_6$ em unidades siringil eterificadas
110,9/6,99	C $_2$ -H $_2$ em unidades guaiacil
111,0/7,32	C $_2$ -H $_2$ em ácido ferúlico
114,9/6,72 e 6,94	C $_5$ -H $_5$ em unidades guaiacil
118,7/6,77	C $_6$ -H $_6$ em unidades guaiacil
115,1/6,29	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em ácido p-cumárico livre
116,5/6,37	C $_{\beta}$ -H $_{\beta}$ em ácido ferúlico livre
115,5/6,77	C $_{3,5}$ -H $_{3,5}$ em ácido p-cumárico
122,3/7,08	C $_6$ -H $_6$ em ácido ferúlico
127,5/7,16	C $_{2,6}$ -H $_{2,6}$ em unidades H
129,8/7,50	C $_{2,6}$ -H $_{2,6}$ em ácido p-cumárico
143,9/7,48	C $_{\alpha}$ -H $_{\alpha}$ em em ácido p-cumárico e ferúlico
63,2/3,26 e 3,95	C $_5$ -H $_5$ em β -D-xilopiranosídeo
72,9/3,14	C $_2$ -H $_2$ em β -D-xilopiranosídeo
74,1/3,32	C $_3$ -H $_3$ em β -D-xilopiranosídeo
75,6/3,63	C $_4$ -H $_4$ em β -D-xilopiranosídeo

Fonte: Adaptado de Menezes *et al.* (2017)

3.7.2 Análises de $^{31}\text{PRMN}$

A metodologia empregada baseou-se no trabalho de Granata e Argyropoulos (1995). Pesou-se 30 mg de lignina, num vial junto com 100 μL da solução de padrão interno endo-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida (135 mM em dimetilformamida), 400 μL de uma mistura piridina e clorofórmio deuterado (1,6:1 v/v armazenado sob peneira molecular) e 100 μL do agente de relaxação cromo acetilacetato (16,35 mM em piridina/clorofórmio deuterado (1,6:1 v/v)). Após agitação e completa solubilização da lignina, adicionaram-se 100 μL do agente fosfitante 2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano e a solução foi homogeneizada a temperatura ambiente sendo transferida para um tubo de RMN de 5 mm.

Conduziu-se as análises no espectrômetro Bruker Avance III – 9,4 Tesla (400,13 MHz para frequência do ^1H), equipado com a sonda PABBI (5 mm) e uma unidade de ajuste automático da sintonia - ATMA (Automatic Tuning and Matching). Para as medidas de $^{31}\text{PRMN}$, empregou-se a sequência de pulso zgpg30. Foram realizadas 512 varreduras (ns) com 64000 pontos durante a aquisição (td) em uma janela espectral (sw) de 350 ppm e com um ganho de receptor (rg) igual a 1820. Esperou-se 25,0 segundos entre cada aquisição (d1) e esta teve um tempo de aquisição (aq) de aproximadamente 0,57 segundos. O tempo total de obtenção de cada espectro foi de 3 horas e 38 minutos. Os espectros foram processados com 32k (SI), utilizando-se uma multiplicação exponencial com um lb = 1,0 Hz e correção automática da fase e da linha de base. As análises semiquantitativas foram realizadas pela integração das bandas referentes aos grupos químicos da Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Atribuições referentes à cada pico identificado nos espectros $^{31}\text{PRMN}$ de lignina

Deslocamentos (ppm)	Atribuições
152,2 - 151,5	Padrão interno
149,8 - 144,6	OH alifática
143,2 - 142,2	OH fenólica siringil
144,6 - 143,2 e 142,2 - 140,4	OH fenólica guaiacil condensada
140,4 - 138,6	OH fenólica guaiacil não condensada
138,6 - 136,9	OH fenólica p-hidroxifenil
136,3 - 133,2	OH ácido carboxílico

Fonte: Adaptado de Granata e Argyropoulos (1995)

3.8 Estimativas da razão S/G

Para verificar a possibilidade de utilizar o FTIR para estimar a razão S/G da lignina, a razão S/G foi estimada pelos espectros FTIR através da razão das áreas das bandas em 1327 cm^{-1} e em 1267 cm^{-1} (Equação 3.14 e Figura 3.3), relacionadas às unidades S e G, respectivamente (LI; MCDONALD, 2014), (KLINE *et al.*, 2010), (RANA *et al.*, 2010), (ANDRADE *et al.*, 2002).

$$\left(\frac{S}{G}\right)_{FTIR} = \frac{\text{Area em } 1327\text{ cm}^{-1}}{\text{Area em } 1267\text{ cm}^{-1}} \quad (3.14)$$

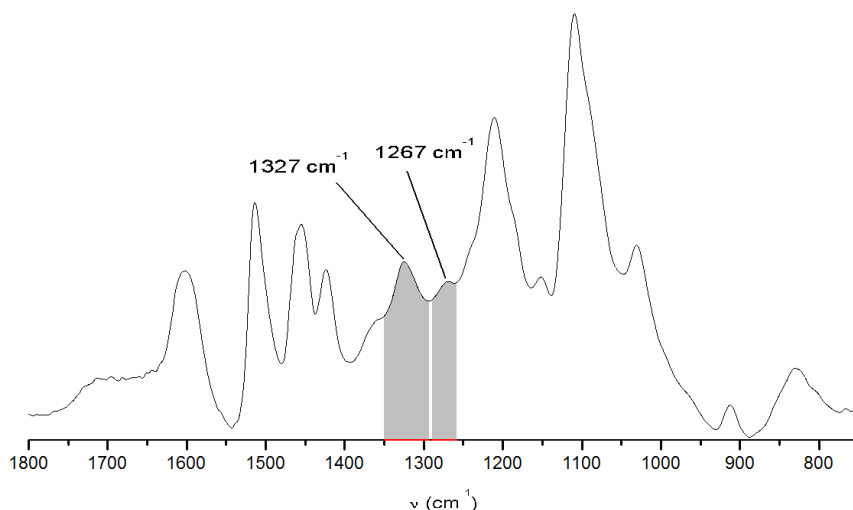


Figura 3.3 – Regiões de integração para estimativa da razão S/G por FTIR

A seguir, a razão S/G também foi estimada pelos espectros HSQC onde as correlações entre o carbono 2 com o respectivo hidrogênio (C_2-H_2) das unidades H, G e S foram utilizadas para estimar as abundâncias relativas de cada monolignol na região aromática. A análise semiquantitativa das integrais volumétricas dos picos de correlação HSQC foi realizada utilizando o *software* de processamento NMRPipe (NIST, versão 10.9, Rockville, MD, EUA).

Dessa maneira, os volumes de integração dos sinais referentes ao carbono 2 do monolignol G (G_2) e aos carbonos 2 e 6 do monolignol S ($S_{2,6}$) foram usados para

determinar a razão S/G a partir dos espectros HSQC (Equação 3.15) (WEN *et al.*, 2013). O sinal total do monolignol S corresponde à simetria das ligações C-H dos carbonos 2 e 6 e, portanto, somente metade desse sinal foi utilizado na contabilização.

$$\left(\frac{S}{G}\right)_{HSQC} = \frac{\text{Sinal em } 103,8/6,69 \text{ ppm}}{\text{Sinal em } 110,9/6,99 \text{ ppm}} \quad (3.15)$$

3.9 Parâmetros de solubilidade das ligninas

As ligninas pH8 e pH9 foram caracterizadas com relação aos parâmetros de solubilidade de Hildebrand, Hansen e funcionais. Devido a impossibilidade de determinar estes parâmetros experimentalmente, pois a lignina se degrada antes de evaporar, primeiramente, realizou-se a determinação do Parâmetro de Hildebrand por contribuição de grupos. Por se tratar de uma mistura complexa, a aplicação do método de contribuição de grupo requer a determinação de uma fórmula mínima através de uma análise elementar dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Após a obtenção dos teores elementares, a fórmula mínima foi determinada através da metodologia apresentada em Gonçalves *et al.* (2000).

3.9.1 Análise CHNS

A análise elementar da lignina foi realizada com o equipamento Analisador Elementar de Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre da marca Elementar (Vario MICRO Cube). O padrão utilizado foi de sulfanilamida e as condições operacionais foram: temperatura do tubo de combustão em 1150 °C, tubo de redução em 850 °C, coluna de CO₂ em 240 °C, coluna de H₂O em 150 °C e da coluna de SO₂ em 230 °C. As amostras foram acondicionadas em folhas de estanho no formato de cápsulas e pesadas. Procedeu-se em duplicata e o valor de umidade foi descontado do teor de hidrogênio.

3.9.2 Método de contribuição de grupos

O método de contribuição de grupos consiste no somatório de contribuições de energia coesiva e do volume molar de cada grupo presente na lignina (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Valores de Δe e ΔV_i para os grupos encontrados na lignina

Grupo	Δe (cal/mol)	ΔV_i (cm ³ /mol)
OH	7120	10
CH ₂	1180	16,1
C=	1030	-5,5
CH	820	-1
Fenil, S	7630	14,4
Fenil, G	7630	33,4
Fenil, H	7630	52,4
OCH ₃	1925	37,3
O	800	3,8
CH ₃ COO	5550	50,5

Fonte: (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017)

Para representar toda a estrutura da lignina, uma fórmula mínima com todos os principais grupos químicos foi definida:



O índice de cada grupo foi determinado pelos resultados das análises de ³¹PRMN e através de balanços molares com base nas porcentagens totais de carbono, oxigênio e hidrogênio definidos por análise CHNS conforme Gonçalves *et al.* (2000). O teor de metoxilas foi determinado pela integração do respectivo pico do espectro de ¹HRMN (GONÇALVES *et al.*, 2000).

A partir das expressões $E = \sum \Delta e_i$, $V = \sum \Delta V_i$ e $\delta = \sqrt{\frac{E}{V}}$ o parâmetro de solubilidade de Hildebrand da lignina foi calculado de maneira direta.

3.9.3 Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen

Os parâmetros de solubilidade de Hansen das ligninas também foram calculados utilizando o algoritmo de Gharagheizi (2007) (Figura 3.4).

A aplicação desta metodologia requer a definição de um critério de solubilidade (CS), ou seja, estipula-se um valor a partir do qual considera-se que o solvente apresentou um bom rendimento de solubilização do material. Este critério é subjetivo. Aos

solventes considerados "bons", o algoritmo atribui para a variável s o valor 1 e para os solventes considerados "ruins", o valor 0.

O código utilizado foi o simplex de Nelder-Mead no *software* Matlab para a minimizar uma função objetivo (Equação 3.16).

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n A_i} \quad (3.16)$$

onde: D é a função objetivo, n é o número de solventes e A_i são as diferenças exponenciais entre os HSP dos solventes e o raio de interação da esfera ($0 < A_i < 1$).

Dessa maneira, quando todos os solventes bons (1) estão dentro da esfera ($R_a < R_0$) e os solventes ruins (0) estão fora, uma esfera de interação é determinada e seu centro é definido como sendo equivalente aos HSP (Figura 3.4).

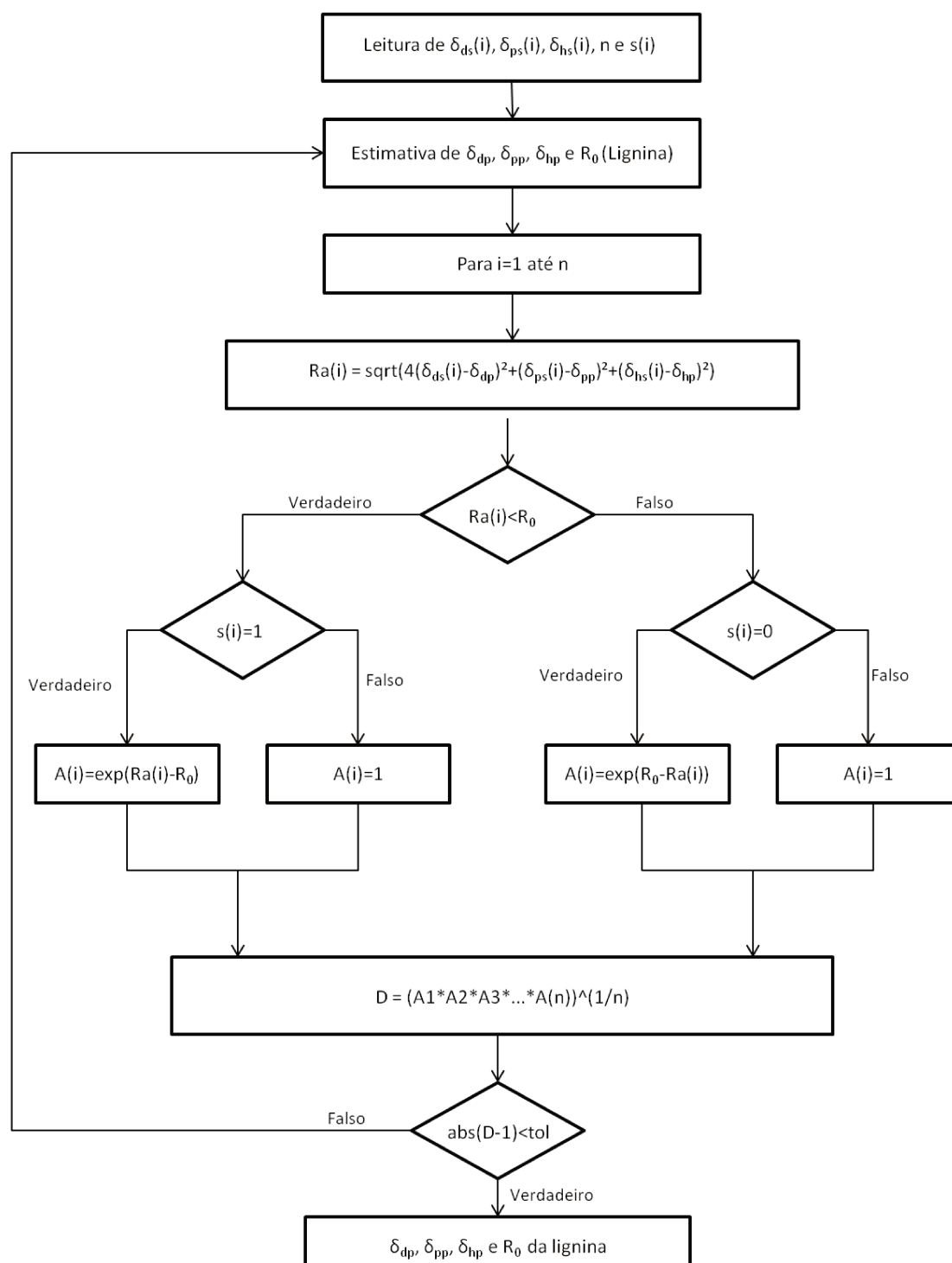


Figura 3.4 – Algoritmo utilizado para a determinação dos parâmetros de solubilidade da lignina pelo método de Hansen

Fonte: Adaptado de Gharagheizi (2007)

3.9.4 Determinação dos parâmetros de solubilidade funcionais

Além dos parâmetros de Hansen, também foram determinados os parâmetros funcionais de solubilidade da lignina. Este método tem a vantagem de representar a solubilidade da lignina em valores absolutos, sem depender da definição de um critério de solubilidade arbitrário, como no método de Hansen. A metodologia para obtenção dos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina seguiu o procedimento de Howell, Roesing e Boucher (2017). Esse método consistiu na união dos parâmetros de solubilidade dos solventes (δ_{DS} , δ_{PS} , δ_{HS}) através de uma triangulação de Delaunay, a fim de criar uma malha tridimensional (Figura 3.5).

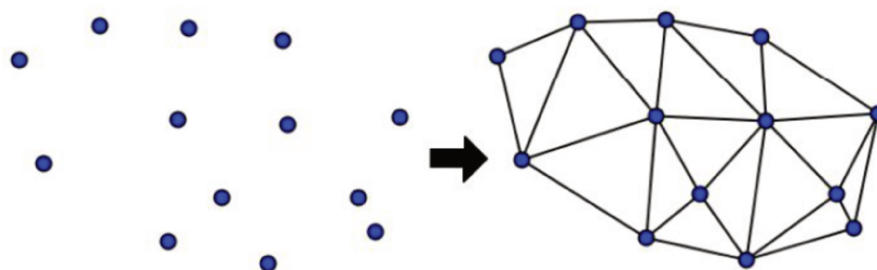


Figura 3.5 – Exemplificação de uma triangulação de Delaunay

Fonte: ALMEIDA *et al.* (2010)

Em seguida, cada ponto recebeu um valor correspondente ao rendimento de solubilização da lignina no solvente e realizou-se uma integração numérica através de métodos finitos com o software FreeFEM++ (versão 4.6, Paris, Île-de-France, França), para construir um poliedro representativo do gradiente de solubilidade da lignina em função dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes.

O centro de massa desse poliedro representou os FSP da lignina que foram comparados com os parâmetros obtidos pelos métodos de contribuição de grupos para determinação do parâmetro de Hildebrand e de Hansen para determinação de δ_D , δ_P , e δ_H .

3.10 Determinação das massas molares

Para a determinação das massas molares e da polidispersidade das ligninas pH 8, pH9 e suas frações, utilizou-se a cromatografia de permeação em gel. Para isso, as amostras foram dissolvidas completamente numa solução aquosa de NaOH até pH 12. Após essa etapa, foram injetados 100 μL de amostra no equipamento Shimadzu LC-20A Prominence com uma coluna cromatográfica de fase aquosa Knauer PSS 211-0002 e um detector de diodo de espalhamento (DAD). A temperatura da coluna mantida em 35 °C. Os padrões utilizados foram de poliestireno numa faixa entre 1000 e 10000 Da.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS KRAFT

Tradicionalmente, ligninas são consideradas materiais extremamente heterogêneos tanto do ponto de vista de distribuição de massas molares quanto de grupos funcionais e suas características podem variar dependendo de sua origem e tratamentos pelos quais passou. Dessa forma, como etapa inicial deste trabalho, realizou-se a caracterização de duas ligninas Kraft; uma precipitada do licor negro em pH 8 e outra em pH 9 para verificar se ligninas precipitadas a partir do licor negro em diferentes pHs ofereciam alguma vantagem como material de partida para um fracionamento por solventes, através de sua caracterização estrutural.

Por ser um material de origem renovável e possuir uma grande quantidade de grupos fenólicos, a caracterização destes materiais é fundamental para direcioná-los para aplicações mais específicas. Além disso, não há estudos de caracterização da lignina Kraft proveniente da polpação de *Eucalyptus Urograndis*, principal tipo de madeira utilizado nas usinas de papel e celulose brasileiras. Assim sendo, as ligninas precipitadas do licor negro em pH 8 e pH 9 foram caracterizadas em relação à pureza e teor de cinzas, aos componentes CHNS através da análise elementar, à presença de determina-

dos grupos funcionais através de FTIR, $^1\text{HRMN}$, HSQC e $^{31}\text{PRMN}$, à massa molar por cromatografia de permeação em gel e em relação a sua fórmula molecular mínima.

4.1 Lignina ácida solúvel, insolúvel (Klason) e cinzas

Com o objetivo de determinar a pureza das ligninas pH 8 e pH 9, os teores de lignina ácida solúvel, insolúvel (Klason), cinzas e carboidratos foram calculados conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Teores de lignina Klason, ácida solúvel, total, cinzas e carboidratos das ligninas pH 9 e pH 8

Lignina	Insolúvel ^a	Solúvel ^a	Total ^a	Cinzas ^b	Carboidratos ^(*,b)
pH9	90,7 ± 0,4 %	3,711 ± 0,009 %	94,4 ± 0,3 %	1,10 ± 0,10%	4,5 %
pH8	90,6 ± 0,2 %	3,683 ± 0,002 %	94,3 ± 0,2 %	1,90 ± 0,12%	3,8 %

^a Valores estatisticamente iguais (Teste de Tukey, $\alpha = 0,05$), ^b Valores estatisticamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha = 0,05$), *calculado pela diferença

Os teores de lignina total de ambas as ligninas foram similares (94,4 e 94,3 %), o que revelou que o pH de precipitação não alterou significativamente a pureza das ligninas. A diferença mínima significativa (dms) desse conjunto de dados, obtida a partir de teste de Tukey ($\alpha=0,05$), foi 0,687 % e como a diferença entre os teores de lignina total das ligninas pH 8 e pH 9 foi de 0,1 % não houve diferenças entre os teores de lignina total das amostras analisadas.

O teor de cinzas presente em ambas as ligninas reflete a quantidade de cálcio, potássio, magnésio, silício e sódio remanescentes do processo Kraft após a calcinação (MISRA; RAGLAND; BAKER, 1993) enquanto o teor dos carboidratos foi estimado pela diferença entre a totalidade e a soma do teor de lignina total e cinzas. A diferença mínima significativa foi de 0,2% enquanto a diferença entre as médias foi de 0,8%, indicando que o teor de cinzas das duas ligninas foi realmente diferente.

Ainda assim, o teor de cinzas de ambas as ligninas estudadas foi inferior a 2 % enquanto os carboidratos representam menos de 5 %, pois são remanescentes da biomassa e encontram-se fortemente conectados às ligninas.

Na estrutura química da lignina Kraft os elementos que a compõem são: carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Portanto, uma análise elementar também foi realizada nas ligninas para determinar esses teores Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Análises elementares das ligninas pH 8 e pH 9

Lignina	%C ^b	%H ^a	%N ^b	%S ^b	%O ^(*,b)
pH 9	64,778 ± 0,029	6,007 ± 0,008	0,236 ± 0,003	2,174 ± 0,002	26,805 ± 0,031
pH 8	63,359 ± 0,087	6,065 ± 0,133	0,173 ± 0,026	2,322 ± 0,024	28,081 ± 0,221

^a Valores estatisticamente iguais (Teste de Tukey, $\alpha = 0,05$), ^b Valores estatisticamente diferentes (Teste de Tukey, $\alpha = 0,05$), *O teor de oxigênio foi calculado pela diferença

Os teores de nitrogênio refletem às proteínas presentes na biomassa de Eucalipto e que foram solubilizadas durante a polpação Kraft. Já o teor de enxofre refere-se aos grupos hidrossulfeto (HS-) ligados covalentemente na lignina após a polpação e ao sulfato de sódio também presente no processo Kraft.

Os teores dos elementos C, H, N, S e O obtidos por essa análise refletem à soma dos elementos em diferentes grupos químicos como: hidroxilas alifáticas, fenólicas, de grupos carboxílicos e aldeídos. Pelo teste de Tukey, as diferenças mínimas significativas dos teores de C, H, N, S e O foram 0,12%, 0,19%, 0,04%, 0,04% e 0,32%, respectivamente. Com exceção do teor de hidrogênio, a diferença das médias de todos os outros elementos das ligninas foi maior do que as diferenças mínimas, portanto os teores elementares das ligninas pH 9 e pH 8 foram estatisticamente diferentes. Assim, para verificar mais especificamente os grupos químicos das ligninas foram realizadas análises espectroscópicas no infravermelho.

4.2 Análise FTIR

Para identificar os grupos químicos das ligninas foram gerados os seus espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) (Figura 4.1). As principais bandas dos espectros foram atribuídas à: região das hidroxilas em 3450 cm^{-1} , estiramento C-H em grupos metil e metileno em 2900 cm^{-1} , estiramento C=O e vibrações no esqueleto aromático em 1650 e 1600 cm^{-1} , três bandas entre 1500 e 1400 cm^{-1} correspondentes

à vibrações no esqueleto aromático e assimetria em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, banda em 1327 cm^{-1} correspondendo ao anel S mais o anel G condensado, banda em 1267 cm^{-1} do anel G e estiramento $\text{C}=\text{O}$, banda em 1200 cm^{-1} de ligações $\text{C}-\text{C} + \text{C}-\text{O} + \text{C}=\text{O}$, banda em 1120 cm^{-1} típica de anéis S e álcoois secundários, banda em 1100 cm^{-1} de ligações $\text{C}-\text{O}$ de álcoois secundários e bandas em 860 e 820 cm^{-1} de ligações $\text{C}-\text{H}$.

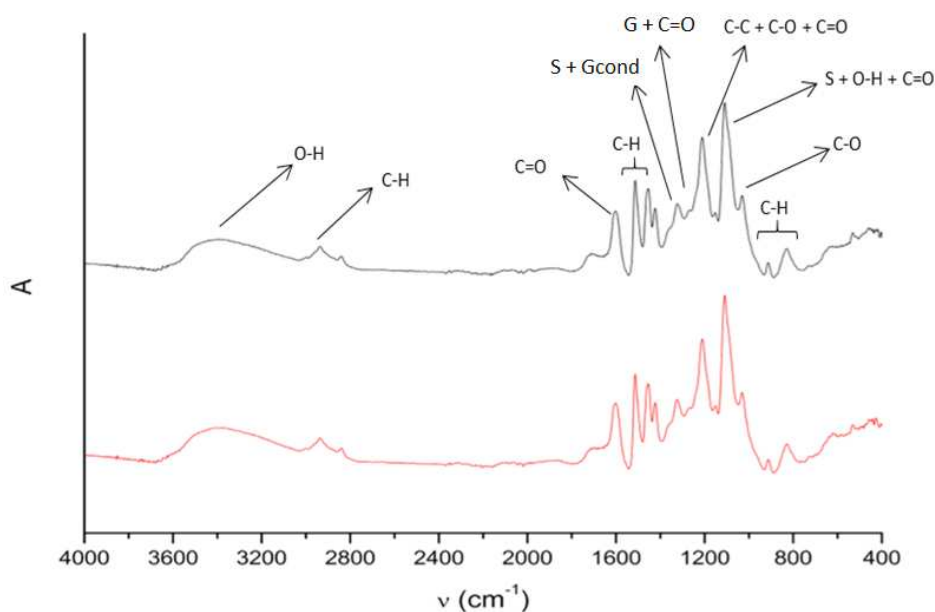


Figura 4.1 – FTIR das ligninas brutas pH 9 ■, pH 8 ■

Com os espectros FTIR foi possível determinar qualitativamente os grupos químicos presentes. Além disso, foi possível verificar as absorções das hidroxilas nos diferentes anéis fenólicos das unidades S e G. No entanto, para realizar análises quantitativas desses grupos nas ligninas foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear.

4.3 Análise ^1H RMN

Para a análise de ressonância magnética nuclear das ligninas, foram obtidos os espectros unidimensionais de hidrogênio (^1H RMN), carbono (^{13}C RMN) e fósforo (^{31}P RMN) no intuito de quantificar os grupos químicos presentes. Aliado a essas análises, também foi construído o espectro bidimensional (HSQC) que correlaciona o espec-

tro de hidrogênio com o espectro de carbono e possibilita uma identificação melhor dos grupos químicos presentes.

Nos espectros $^1\text{HRMN}$ das ligninas pH 9 e pH 8 foram identificados os ácidos carboxílicos (entre 9 e 12 ppm), a região aromática (entre 6,3 e 7,9 ppm) e a região benzílica (entre 5,2 e 6,3 ppm). O sinal correspondente às metoxilas foi identificado entre 3,5 e 4 ppm sendo bem definido devido à natureza da lignina de *Eucalyptus urograndis* que contém grandes teores de unidades S e G.

A região alifática não oxigenada foi identificada entre 0 e 1,6 ppm enquanto a região alifática oxigenada foi dividida em duas regiões, uma à direita do pico de metoxilas entre 2,5 e 3,5 ppm que foi nomeada de região alifática 1, e outra à esquerda do mesmo pico entre 4 e 5,2 ppm que foi nomeada de região alifática 2 (Figuras 4.2 e 4.3).

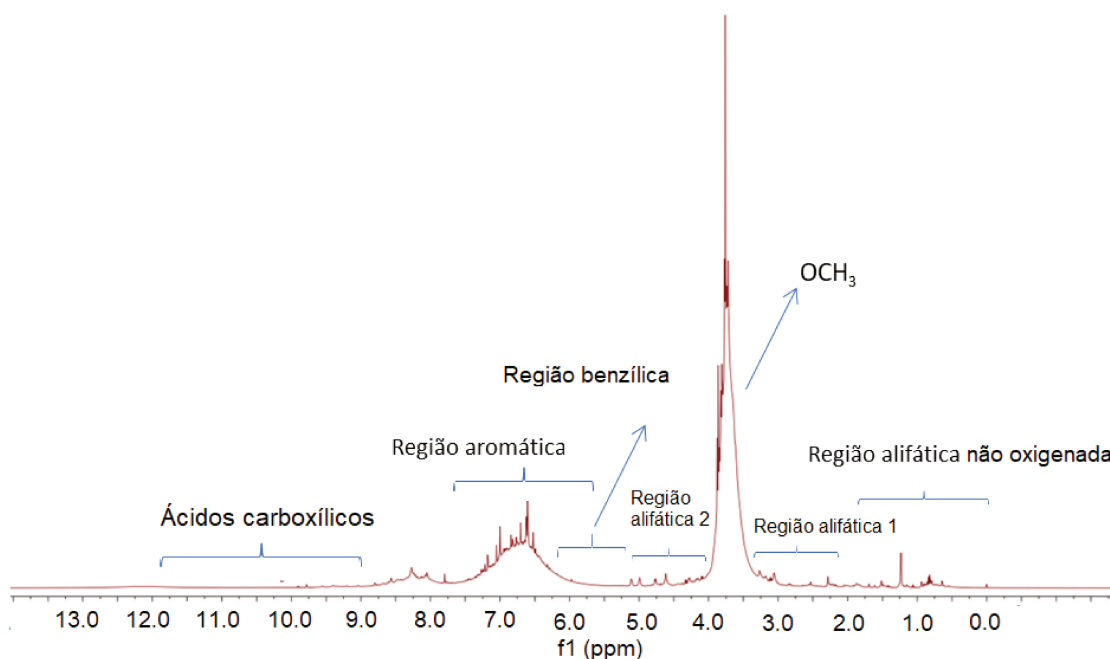
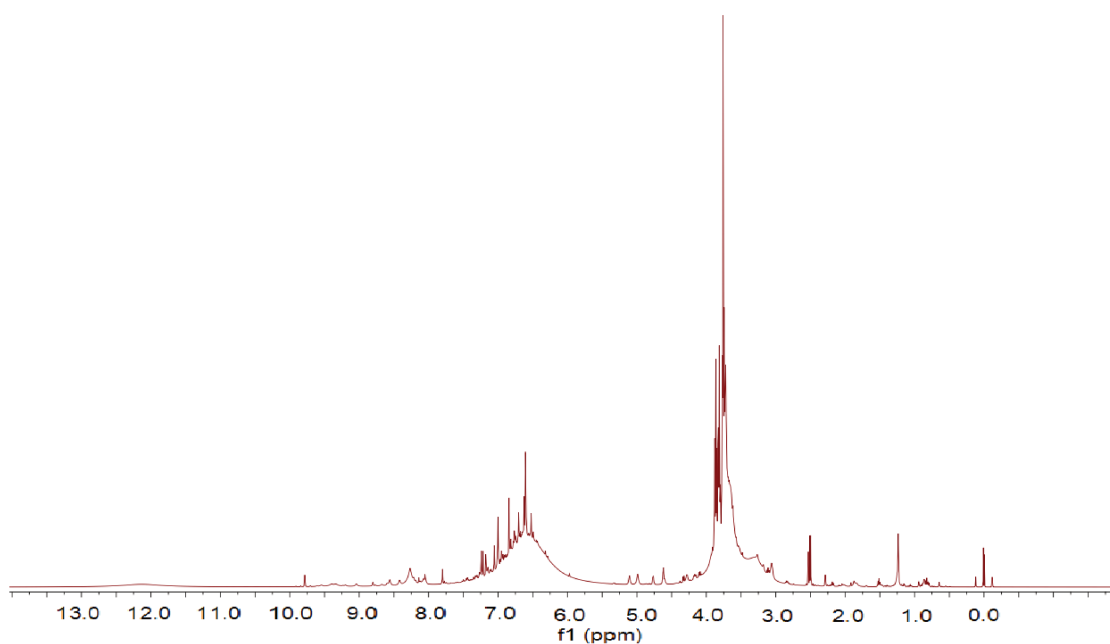


Figura 4.2 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina pH 9

Figura 4.3 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina pH 8

Através da integração das respectivas regiões foi possível determinar o teor de cada grupo químico presente nas ligninas (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 – Teores dos grupos químicos das ligninas pH 8 e pH 9 por $^1\text{HRMN}$

Região	Teor (%)	
	pH 8	pH 9
Alifática não oxigenada	2,1	2,3
Hidroxilas alifáticas	0,2	0,4
Hidroxilas aromáticas	0,2	0,3
Alifática 1	1,3	10,3
Metoxilas	40,0	38,0
Alifática 2	6,1	10,8
Benzílica cíclica	0,0	2,3
Benzílica não cíclica	5,2	3,6
Aromática	39,5	29,0
Ácidos carboxílicos e aldeídos	5,3	3,1

A região alifática não oxigenada representou cerca de 2 % em ambas ligninas. Esta região se refere aos hidrogênios presentes em $-(CH_2)_3-$ e $-(CH_2)_2-CH$ de compostos alifáticos de ácidos graxos que são contaminantes da lignina (CHEN; ROBERT, 1988).

Já o teor de hidroxilas alifáticas foi menor representando 0,2% da lignina pH 8 e 0,4 % da lignina pH 9, enquanto as hidroxilas aromáticas representaram 0,2% da lignina pH 8 e 0,3 % da lignina pH 9.

Na região alifática 1 foram identificados os sinais dos hidrogênios C_β das ligações β -O-4, dos hidrogênios C_γ do álcool cinâmico e C_α das ligações β - β . Nessa região, houve uma grande variação dos teores entre as ligninas pH 9 com 10,3 % e pH 8 com 1,3 %. Além disso, nessa região alguns contaminantes comuns de ligninas como pentosanas e hexosanas (presentes em hemicelulose) também foram encontradas (CHEN; ROBERT, 1988).

Já na região alifática 2 foram identificados os sinais dos hidrogênios ligados a C_β nas estruturas β -1 e β - β , aliados aos hidrogênios das metoxilas de pentosanas e em estruturas carboxílicas de ácidos graxos, que estão presentes em menor quantidade no material (CHEN; ROBERT, 1988) esses teores, nas ligninas pH 9 e pH 8 foram 6,1 e 10,8%, respectivamente.

A metoxila (OCH_3) foi o grupo mais evidente nos espectros. Nas ligninas pH 8 e pH 9 os valores foram similares (40 e 38%, respectivamente), pois as ligninas derivam da mesma biomassa cuja característica é de ter uma abundância desse grupo químico.

As regiões benzílicas cíclicas e não cíclicas foram atribuídas aos hidrogênios ligados nos carbonos adjacentes ao anel aromático. Na parte cíclica foram identificados os hidrogênios ligados a C_α das estruturas β -5 e α -O-4, além dos hidrogênios de C_3 de pentosanas. Já a parte não cíclica foi atribuída aos hidrogênios de C_β do álcool cinâmico e de C_α das estruturas β -O-4, β -1 e arilglicerol, sendo esses dois últimos componentes minoritários (CHEN; ROBERT, 1988). Os teores referentes à parte cíclica foram menores em relação às outras regiões, com a lignina pH 9 apresentando 2,3% enquanto na lignina pH 8 não houve um sinal correspondente.

A região aromática foi atribuída aos hidrogênios presentes nas estruturas fenólicas da lignina onde foi observada uma variação nos teores nas ligninas pH 8 (39,5%) e

pH 9 (29,0%).

Por fim, o teor de ácidos carboxílicos e aldeídos mais elevado na lignina pH 8 corrobora com as análises elementares onde o teor de oxigênio foi maior nessa lignina do que na pH 9 e pode estar relacionado à maior presença desses grupos químicos.

Desta forma foi possível identificar e quantificar melhor os grupos químicos das ligninas do que nas análises FTIR o que detalha melhor o material a ser estudado para a obtenção de frações mais homogêneas posteriores.

Além dessa análise unidimensional foi possível realizar um mapeamento estrutural mais preciso da lignina, cuja estrutura é complexa, num espectro bidimensional, que correlaciona os espectros de hidrogênio e carbono.

4.4 Análise HSQC

Os espectros HSQC das ligninas brutas foram divididos em duas regiões principais, a parte alifática entre 2 e 5 ppm para a dimensão do hidrogênio e entre 30 e 110 ppm na dimensão de carbono. A parte aromática foi definida entre 5 e 9 ppm para a dimensão do hidrogênio e 95 a 145 ppm na dimensão de carbono (Figuras 4.4 a 4.7).

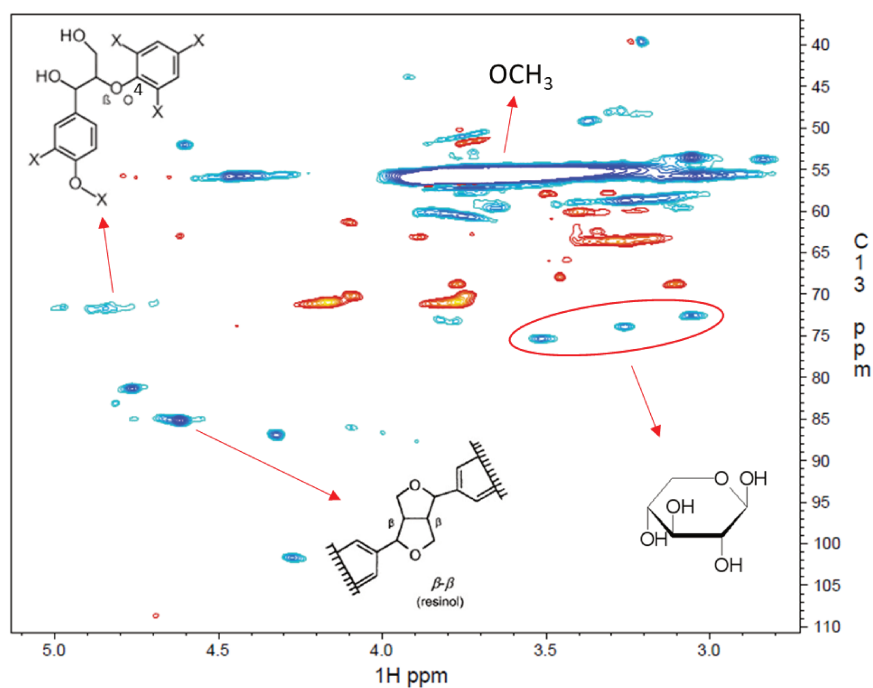


Figura 4.4 – Espectro HSQC da região alifática da lignina pH 9

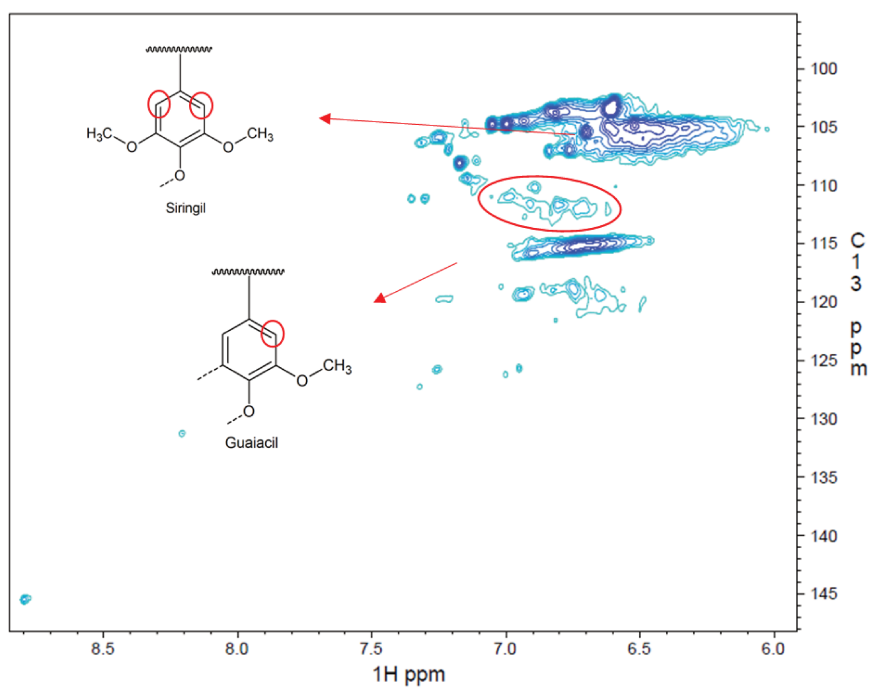


Figura 4.5 – Espectro HSQC da região aromática da lignina pH 9

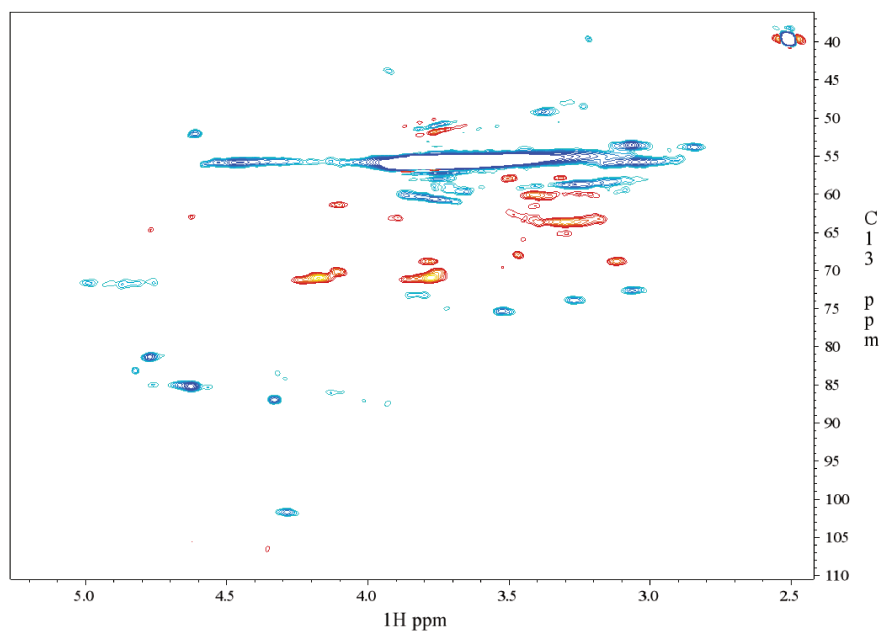


Figura 4.6 – Espectro HSQC da região alifática da lignina pH 8

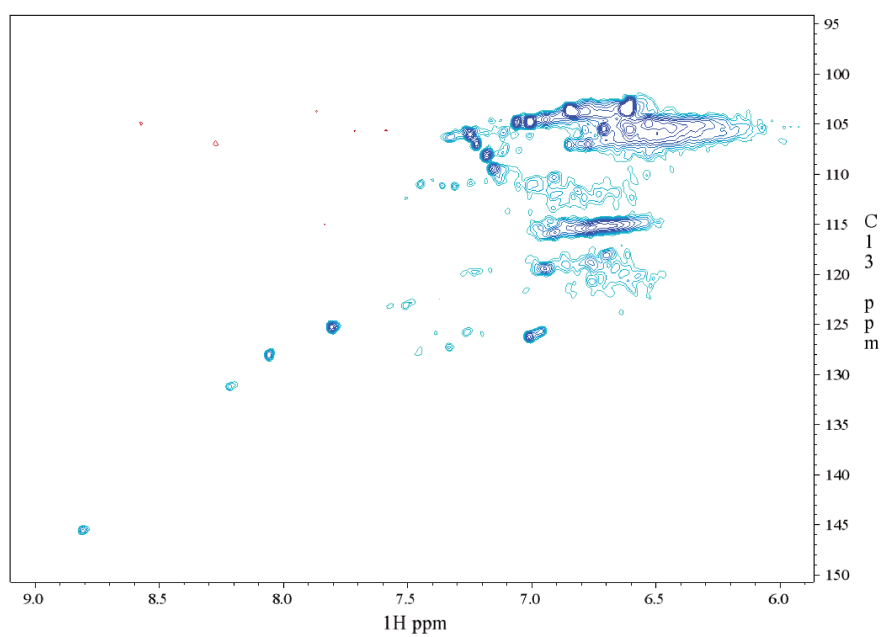


Figura 4.7 – Espectro HSQC da região aromática da lignina pH 8

Para ambas as ligninas (pH 8 e pH 9), as manchas azuis dos espectros referem-se aos carbonos ligados a um número ímpar de hidrogênios, ou seja, $-CH-$ e $-CH_3-$, enquanto as manchas laranjas referem-se a ligações $-CH_2-$.

Na parte alifática (Figura 4.4) a banda correspondente a metoxilas em 55,6/3,73 ppm foi identificada e também foi muito pronunciada devido à alta quantidade de unidades S e G nas ligninas estudadas.

Além dessa estrutura, foram identificadas outras regiões do espectro correspondentes às subestruturas β -O-4 e β - β . Os teores dessas subestruturas foram estimados através da integração volumétrica de cada mancha em relação à quantidade de anéis aromáticos das unidades H, G e S e apresentaram valores de 6,7 e 49,7 %, respectivamente, para a lignina pH 9.

Em ligninas nativas o teor de β -O-4 é o mais elevado com cerca de 55% (RINALDI *et al.*, 2016). No entanto, após o processo de polpação Kraft há a quebra dessa ligação e a formação de estruturas termodinamicamente mais estáveis (RINALDI *et al.*, 2016). Isso explica o teor de ligações β -O-4 das ligninas estudadas ser menor em comparação aos teores de ligninas nativas que não passaram pelo processo Kraft.

Também foram identificadas três manchas consecutivas em 72,9/3,14, 74,1/3,32 e 75,6/3,63 ppm que foram atribuídas a xilopiranosídeos. Essas moléculas são correspondentes à carboidratos ou açúcares que formam ligações covalentes com a lignina na madeira e que foram solubilizados no licor negro durante a polpação.

Na região aromática do espectro (Figura 4.5), somente as manchas correspondentes às unidades S e G foram encontradas. A ausência da unidade H pode ter ocorrido por causa da espécie da planta estudada (*Eucalyptus urograndis*) que é uma folhosa, caracterizada pela baixa presença desse monolignol.

As hidroxilas são os principais grupos de interesse nas ligninas, mas não foi possível identificá-las por esta técnica, uma vez que essa técnica correlaciona hidrogênios com os carbonos e não aos oxigênios. As mesmas foram identificadas nos espectros FTIR e $^1\text{HRMN}$ onde foi possível distinguir as hidroxilas em alifáticas e fenólicas. No entanto, dentro da região fenólica, elas podem estar distribuídas em diferentes fenóis como nas unidades S ou G que foram identificados no espectro HSQC.

Dessa maneira, o espectro $^{31}\text{PRMN}$ foi obtido como uma análise espectroscópica complementar às outras para quantificar as diversas hidroxilas presentes nas ligninas em cada monolignol.

4.5 Análise $^{31}\text{PRMN}$

O espectro $^{31}\text{PRMN}$ foi determinado para avaliar quantitativamente os teores de hidroxilas alifáticas, aromáticas e carboxílicas da lignina pH 9. Por uma questão de limitação no número de amostras a serem analisadas por esta técnica, a lignina pH 8 não foi analisada. Esses grupos foram identificados pelos produtos de reação entre as hidroxilas da lignina com os reagentes de fosfitilação (Figura 4.8).

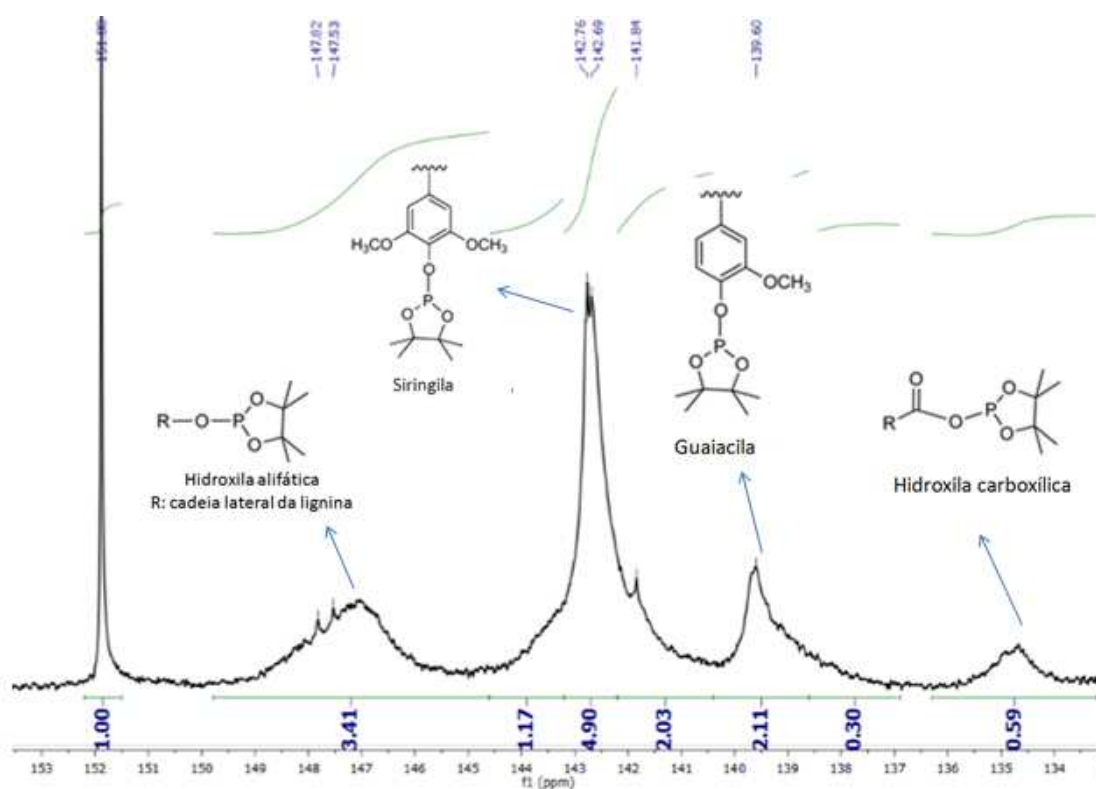


Figura 4.8 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ da lignina pH 9

Ao analisar o espectro $^{31}\text{PRMN}$ da lignina bruta, o teor de unidades H foi encontrado e correspondeu a menos de 3% dos monolignóis totais, motivo pelo qual pode

não ter sido identificado nos espectros HSQC.

O teor total de hidroxilas na lignina pH 9 foi de 6,53 mmol/g dos quais 72,5 % pertencem à hidroxilas fenólicas enquanto 23,4 % corresponde à hidroxilas alifáticas e 4,1 % corresponde à hidroxilas carboxílicas.

Dentro do total das hidroxilas fenólicas (4,73 mmol/g) cerca de metade desse valor correspondeu à hidroxilas de unidades S enquanto a outra metade correspondeu à soma das unidade G condensadas e não condensadas.

Dessa maneira, o final de cadeia dos polifenóis das ligninas, nos quais os agentes de fosfitilação reagem, é composto por hidroxilas fenólicas conectadas tanto em unidade S quanto G que foram formadas após a quebra das ligações β -O-4 durante a polpação Kraft.

4.6 Fórmulas moleculares mínimas das ligninas

Com os teores de C, O, H e das metoxilas, determinado no espectro $^1\text{HRMN}$, realizou-se um balanço molar para calcular a quantidade de cada grupo funcional. Assim, estimou-se fórmulas moleculares mínimas para ambas as ligninas (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 – Fórmulas moleculares mínimas das ligninas pH 9 e pH 8

Lignina	Fórmula molecular mínima
pH 8	$C_9H_{7,2}O_{1,9}(OCH_3)_{1,6}$
pH 9	$C_9H_{7,1}O_{1,8}(OCH_3)_{1,5}$

Os índices das fórmulas moleculares mínimas da Tabela 4.4 correspondem aos teores totais dos elementos que compõem o material e foram similares em ambas as ligninas. No entanto, as hidroxilas alifáticas, aromáticas e de ácidos carboxílicos são grupos independentes e, por isso, foram acrescentados na fórmula molecular mínima.

Assim, foram realizados novos balanços molares envolvendo as quantidades de cada hidroxila na análise $^{31}\text{PRMN}$ para compor uma fórmula molecular mínima expan-

dida da lignina pH 9 (Equação 4.1).

$$C_9H_{5,9}O_{0,5}(OCH_3)_{1,5}(OH_{arom})_{0,9}(OH_{alif})_{0,3}(COOH)_{0,05} \quad (4.1)$$

Dessa maneira, foi possível observar que a quantidade de metoxilas por molécula de lignina é de aproximadamente 1,5. Esse resultado mais uma vez indica que a lignina é formada por estruturas guaiacil (com uma metoxila) e siringil (com duas metoxilas) de tal maneira que o valor de 1,5 corresponde à uma média da quantidade total de metoxilas.

Na fórmula molecular mínima da lignina notou-se que a quantidade de hidroxilas aromáticas por esqueleto carbônico foi próxima a 1, o que indica que nessa posição do anel fenólico houveram muitas quebras da ligação β -O-4 associadas ao processo de polpação.

Portanto, o tamanho molecular das ligninas estudadas deve ser menor comparado à ligninas nativas e, por isso, suas massas molares também devem seguir a mesma tendência. Dessa forma, além das análises espectroscópicas e elementares, as massas molares das ligninas foram determinadas.

4.7 Massas molares das ligninas Kraft

As massas molares das ligninas foram determinadas através de cromatografias de permeação em gel com o objetivo de verificar o tamanho molecular e comparar com as frações solúveis e insolúveis obtidas nos ensaios de solubilidade (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Massas molares médias numéricas (Mn), ponderadas (Mw) e polidispersidade (PDI) das ligninas pH 8 e pH 9

Lignina	Mn (Da)	Mw (Da)	PDI
pH 8	881	2252	2,56
pH 9	845	2138	2,53

As massas molares de ambas ligninas foram similares tanto na massa molar média numérica (Mn) quanto na ponderada (M_W). Isso implica que a polidispersidade das duas ligninas foram similares e relativamente menores do que outras ligninas Kraft

de *Eucalyptus globulus* com valores de 3,0 e 4,3 no trabalho de Tolbert *et al.* (2014) e 5,0 no trabalho de Araújo *et al.* (2020) cuja massa molar da lignina de *Eucalyptus urograndis* foi 4025 Da.

No entanto, os valores das massas molares das ligninas estudadas foram condizentes com Tolbert *et al.* (2014) onde a massa molar de ligninas Kraft de *Eucalyptus globulus* foi 2300 Da e com Evtuguin e Neto (2007) cujas ligninas isoladas com dioxano foram 2360, 2290 e 2160 Da para *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus grandis*, respectivamente.

Ainda segundo Tolbert *et al.* (2014), ligninas Kraft derivadas de outras biomassas possuem massas molares muito superiores às encontradas nesse trabalho, como a lignina Kraft de bétula cuja massa molar foi 19650 Da e a lignina softwood Indulin AT com massa molar entre 6500 e 8000 Da.

Assim, com os resultados das caracterizações das duas ligninas foi possível concluir que o pH de precipitação do licor negro não afetou de maneira evidente as propriedades químicas das duas ligninas e, portanto, ambas poderiam ser utilizadas como material de partida em um fracionamento por solvente pois não apresentam diferenças significativas.

CAPÍTULO 5

SOLUBILIZAÇÃO DAS LIGNINAS KRAFT EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Com o intuito de promover uma homogeneização da lignina vários processos de fracionamento por solventes são propostos na literatura que utilizam diferentes estratégias e escolhas de solventes. No entanto, não há um entendimento em comum de como diferentes solventes particionam a lignina, o que gera uma incerteza para selecionar o solvente mais apropriado. Assim, as ligninas Kraft pH 8 e pH 9 foram submetidas a fracionamentos em 14 solventes orgânicos e os respectivos rendimentos de solubilização foram calculados e comparados com a literatura. Além disso, foram determinados os parâmetros de solubilidade das ligninas estudadas utilizando as teorias de Hildebrand, Hansen e funcional para explicar a solubilidade da lignina em diferentes solventes orgânicos.

5.1 Rendimentos de solubilização

Os rendimentos de solubilização das ligninas pH 9 e pH 8 estão dispostos na Figura 5.1 e Apêndice A.

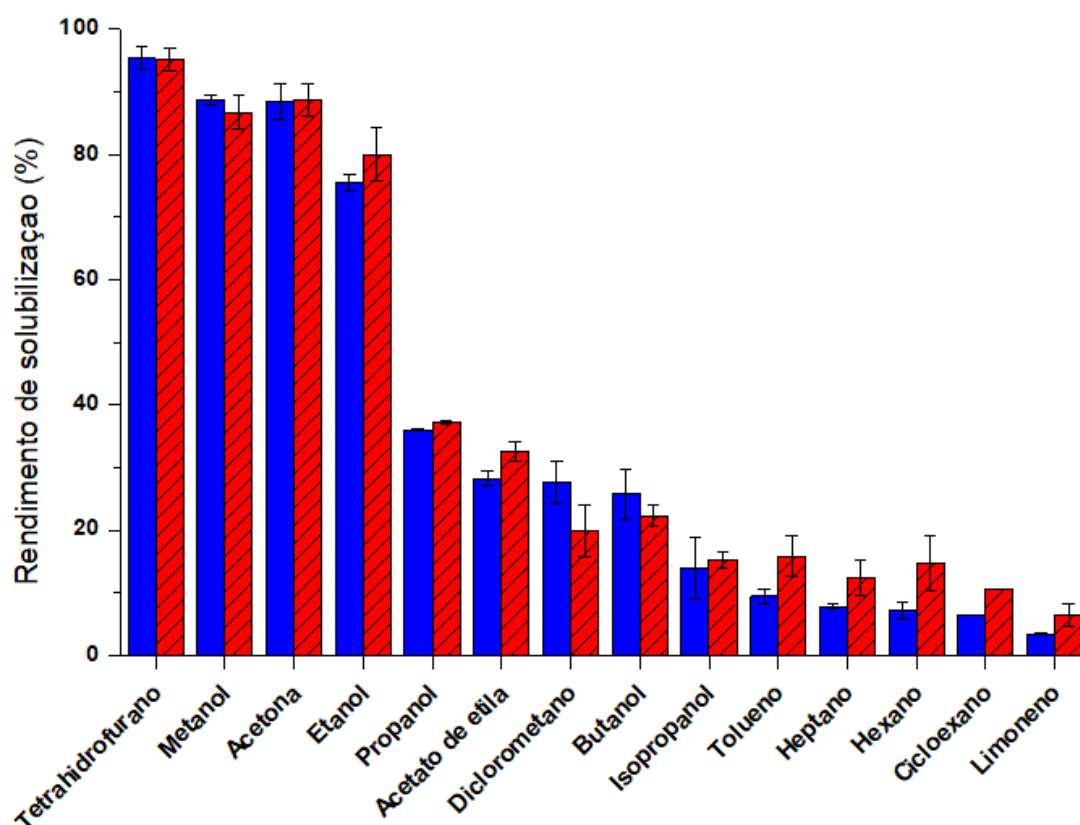


Figura 5.1 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 ■ e pH 8 ■ em cada solvente

Os solventes orgânicos foram organizados em três grupos capazes de solubilizar as ligninas. O primeiro, formado por Tetrahidrofurano (THF), metanol, acetona e etanol, foi o que apresentou os maiores rendimentos de solubilização em ambas as ligninas (>75 %). A característica em comum desses solventes é que todos são considerados solventes polares (Tabela 5.1). No entanto, metanol e etanol são solventes próticos, ou seja, são capazes de realizar fortes ligações de hidrogênio, enquanto acetona e THF são solventes apróticos.

Tabela 5.1 – Parâmetros de solubilidade polares e constantes dielétricas dos solventes

Solvente	δ_P^* (MPa ^{1/2})	Constante dielétrica**
Tetraidrofurano	5,7	7,58
Metanol	12,3	32,7
Acetona	10,4	20,7
Etanol	8,8	24,55
Propanol	6,8	20,45
Acetato de etila	5,3	6,02
Diclorometano	6,3	8,93
Butanol	5,7	17,51
Isopropanol	5,7	19,92
Tolueno	1,4	2,38
Heptano	0	1,92
Hexano	0	1,88
Cicloexano	0	2,02
Limoneno	0,6	2,3

Fonte: Hansen (2007)* e AMHERST (2020)**

O segundo grupo, formado por propanol, acetato de etila, diclorometano (DCM) e butanol, apresentou rendimentos de solubilização intermediários, entre 27 e 40 %. Os solventes são polares porém com polaridades menores do que o grupo 1, com exceção do tetraidrofurano.

Já o terceiro grupo, formado por isopropanol, tolueno, heptano, hexano, cicloexano e d-limoneno apresentou rendimentos de solubilização abaixo de 25 %. Com exceção do isopropanol, os solventes desse grupo são apolares e não apresentaram uma boa afinidade com a lignina, já que a mesma apresenta muitos grupos polares em sua estrutura como: hidroxilas, cetonas e ácidos carboxílicos.

Observou-se que as ligninas pH 8 e pH 9 tiveram rendimentos de solubilização similares em todos os solventes. No entanto, a lignina pH 8 apresentou uma solubilidade ligeiramente superior à lignina pH 9, conforme a diminuição da polaridade do meio. A exceção ocorreu em diclorometano (DCM) onde o rendimento de solubilização foi superior ao da lignina pH 8.

Os rendimentos de solubilização em solventes orgânicos para lignina Kraft oriunda de *Eucalyptus urograndis* obtidos nesse trabalho foram condizentes com os rendimen-

tos de solubilização obtidos por Duval *et al.* (2016) que utilizou madeira de coníferas (*softwood*) no estudo da solubilidade de lignina em solventes orgânicos (Figura 5.2). Nessa comparação, a geometria molecular dos solventes mostrou-se um fator de contribuição relevante, pois ambos os trabalhos apresentaram diferenças significativas do rendimento de solubilização da lignina em isopropanol e no seu isômero n-propanol.

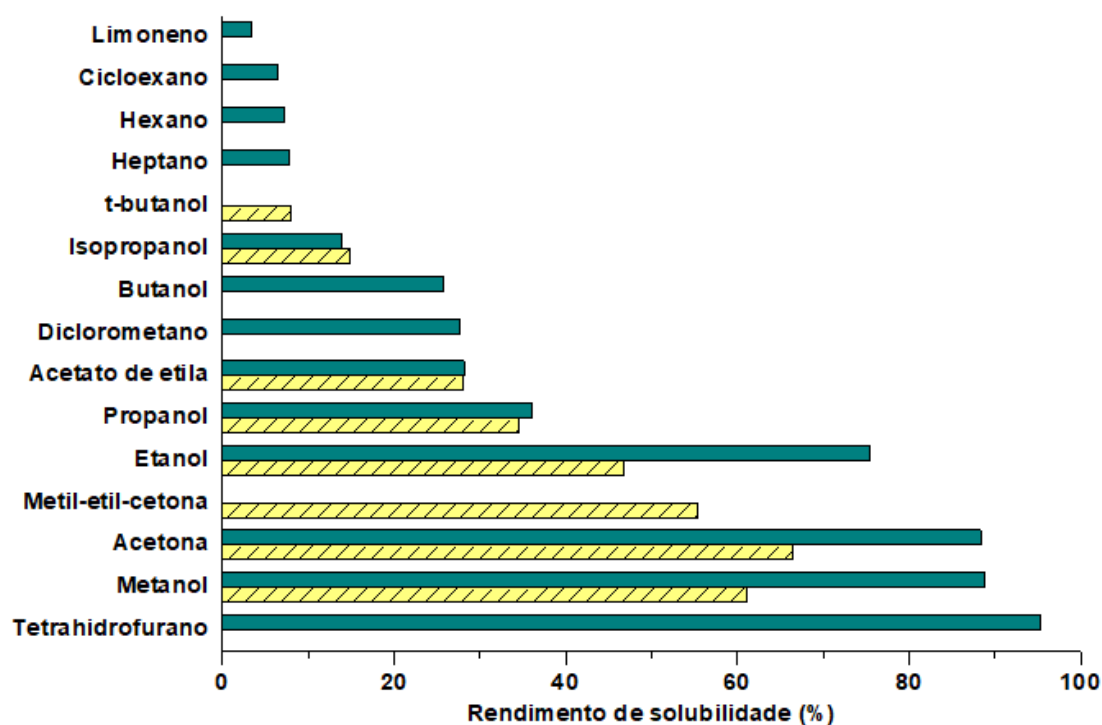


Figura 5.2 – Comparação dos rendimentos de solubilização da lignina pH 9 ■ e de lignina softwood ▨

A polaridade dos solventes foi uma contribuição relevante nos rendimentos de solubilização das ligninas, tanto desse trabalho quanto de Duval *et al.* (2016). O número de carbonos dos álcoois também influenciou os rendimentos de solubilização da lignina já que o aumento de tamanho das cadeias alifáticas, diminui as forças intermoleculares polares e de hidrogênio, e por consequência, diminui o rendimento de solubilização (DUVAL *et al.*, 2016).

Já nos solventes apolares, os rendimentos de solubilização foram muito menores por causa da grande quantidade de hidroxilas e grupos polares na estrutura da lignina

que não são compatíveis com as estruturas dos hidrocarbonetos. Assim, a solubilidade da lignina deve ser dependente da polaridade do solvente que pode ser resumida numericamente pelo parâmetro de solubilidade polar (δ_P).

Para verificar a existência de correlação entre o rendimento de solubilização das ligninas Kraft e os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes, graficou-se o rendimento de solubilização em função dos parâmetros de dispersão (δ_D), polar (δ_P), hidrogênio (δ_H), e de Hildebrand (δ) (Figuras 5.3 e 5.4).

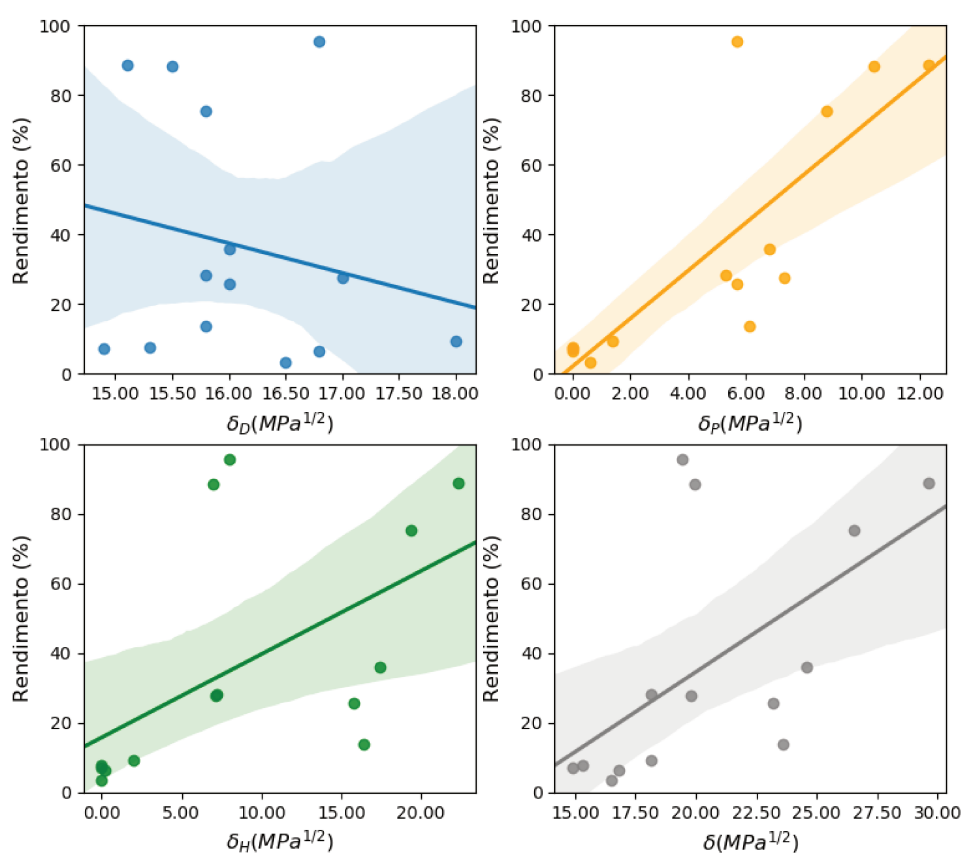


Figura 5.3 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 em função dos parâmetros de solubilização de Hansen de cada solvente. A região pintada representa um intervalo de 95 % de confiança.

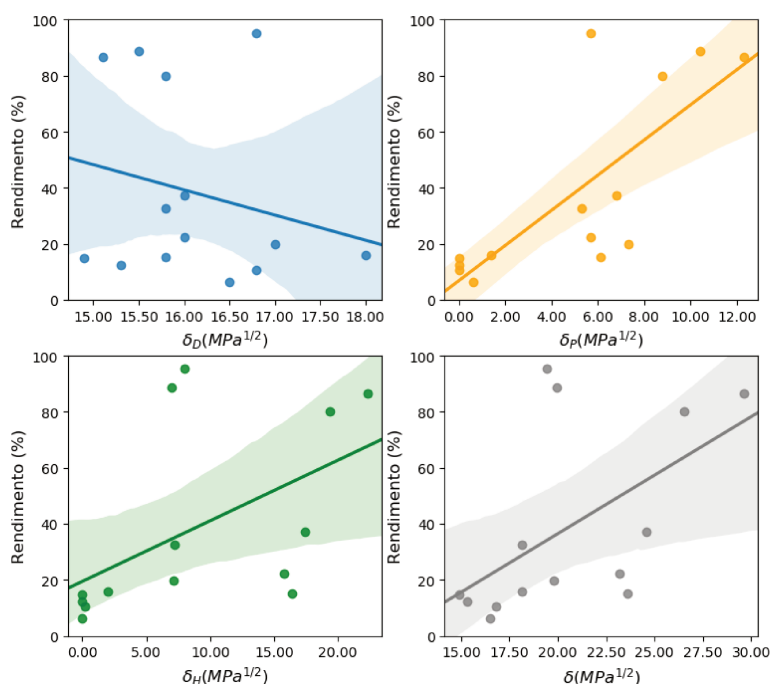


Figura 5.4 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 8 em função dos parâmetros de solubilização de Hansen de cada solvente. A região pintada representa um intervalo de 95 % de confiança.

Ao correlacionar os rendimentos de solubilização das ligninas com os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes, observou-se que os parâmetros polares influenciaram mais significativamente na solubilização da lignina por causa do intervalo de confiança mais estreito (Figuras 5.3 e 5.4). No entanto, para validar estatisticamente essas observações foram realizadas análises de regressão multilinear entre os rendimentos de solubilização e os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes.

5.2 Regressão multilinear dos rendimentos de solubilização

A contribuição dos três parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes no rendimento de solubilização das ligninas foi avaliada de forma independente e linear usando o modelo matemático ($Rend = \alpha\delta_D + \beta\delta_P + \gamma\delta_H$) (Tabelas 5.2 e 5.3).

Tabela 5.2 – Parâmetros da regressão $Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H$ da lignina pH 9

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,849
R^2	0,721
R^2 ajustado	0,638
Erro padrão	0,208
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	1,122	0,374	8,628	0,004
Resíduo	10	0,434	0,043		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,446	1,006	0,443	0,667	-1,795	2,687	-1,795	2,687
α	-0,025	0,061	-0,417	0,685	-0,161	0,110	-0,161	0,110
β	0,097	0,025	3,823	0,003	0,040	0,153	0,040	0,153
γ	-0,017	0,013	-1,300	0,223	-0,046	0,012	-0,046	0,012

Tabela 5.3 – Parâmetros da regressão $Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H$ da lignina pH 8

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,820
R^2	0,672
R^2 ajustado	0,574
Erro padrão	0,217
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	0,962	0,321	6,836	0,009
Resíduo	10	0,469	0,047		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,783	1,046	0,749	0,471	-1,548	3,114	-1,548	3,114
α	-0,043	0,063	-0,678	0,513	-0,184	0,098	-0,184	0,098
β	0,088	0,026	3,329	0,008	0,029	0,146	0,029	0,146
γ	-0,015	0,013	-1,124	0,287	-0,045	0,015	-0,045	0,015

Os resultados das regressões dos outros modelos matemáticos se encontram no Apêndice C já que os mesmos são variações desse modelo matemático considerado.

O R^2 representa o valor quadrático do parâmetro de correlação de Pearson e avalia uma porcentagem explicativa da variável dependente pelas independentes. Já o F de significação determina se o modelo escolhido para explicar a variável dependente está adequado. Se o valor de F de significação $< 0,05$ então, é provável que ao menos uma variável do modelo possa explicar significativamente os dados obtidos.

O valor-p representa uma medida de probabilidade individual dos parâmetros sendo o menor valor de nível de significação no qual rejeita-se a hipótese nula (PORTALACTION, 2019). Se o valor-p de um certo parâmetro for menor do que o nível de significação pré estabelecido (0,05 nesse trabalho), então esse parâmetro consegue explicar os dados no nível de confiança estipulado (SELL, 2005).

A partir da comparação dos parâmetros estatísticos de todas as regressões, avaliou-se que os modelos matemáticos que contém o δ_P como variável (Equações 3.4, 3.9, 3.11, 3.12, 3.13) apresentaram F de significação $< 0,05$. Assim, esses modelos possuem ao menos uma variável explicativa do rendimento de solubilização das ligninas.

Em todas as regressões analisadas, a condição do valor-p $< 0,05$ do parâmetro polar foi encontrada. Além disso, no último modelo matemático ($Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H + \varepsilon \cdot \delta_D \delta_P + \eta \cdot \delta_D \delta_H + \theta \cdot \delta_P \delta_H + \lambda \cdot \delta_D \delta_P \delta_H$), os menores valor-p foram encontrados nos termos envolvendo o parâmetro polar.

Dessa maneira, o δ_P dos solventes foi o parâmetro de solubilidade mais adequado para descrever os rendimentos de solubilização da lignina Kraft em solventes orgânicos pois, além das evidências estatísticas, o δ_P explicou os resultados de solubilização da lignina em THF e acetona e em etanol e metanol. Ainda que essas substâncias possuam características químicas distintas, as mesmas são fortemente polares, e por isso foram os solventes que possibilitaram a maior solubilização de lignina ($>75\%$). O modelo do rendimento de solubilização (REND) e o parâmetro polar (δ_P) está representado na Equação 5.1 para a lignina pH 9 e na Equação 5.2 para ligninas pH 8.

$$REND(\%) = (0,071\delta_P + 0,017) \cdot 100\% \quad (5.1)$$

$$REND(\%) = (0,069\delta_p + 0,065) \cdot 100\% \quad (5.2)$$

5.3 Parâmetros de solubilidade das ligninas

Com os rendimentos de solubilização obtidos nos fracionamentos das ligninas em cada solvente, também foi possível determinar os parâmetros de solubilidade das ligninas utilizadas nesse trabalho. O intuito foi determinar a natureza e magnitude de suas interações intermoleculares de dispersão, polares e ligações de hidrogênio com os solventes.

5.3.1 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand

Com o objetivo de compreender melhor as interações intermoleculares das ligninas nos solventes orgânicos estudados e auxiliar na escolha de solventes mais adequados no fracionamento das mesmas, os parâmetros de solubilidade de Hildebrand das ligninas foram calculados pelo método de contribuição de grupos.

Para o cálculo desse parâmetro foi utilizada a fórmula molecular mínima estendida da lignina que contém as diferentes hidroxilas. Os grupos funcionais derivados do nitrogênio e do enxofre estão presentes em menor quantidade na lignina e, por isso, os mesmos não foram considerados no cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Assim, o parâmetro de Hildebrand da lignina pH 9 foi calculado de acordo com a Tabela 5.4, segundo Sameni, Krigstin e Sain (2017).

Tabela 5.4 – Cálculo de δ para a lignina pH 9 pelo método de contribuição de grupos

Grupo	Δe (cal/mol)	ΔV_i (cm ³ /mol)	N	N* Δe	N* ΔV_i
OH	7120	10	0,3	2136,0	3,00
CH ₂	1180	16,1	1	1180,0	16,10
C=	1030	-5,5	1,03	1060,9	-5,67
CH	820	-1	1	820,0	-1,00
Fenil, S	7630	14,4	0,68	5208,5	9,83
Fenil, G	7630	33,4	0,32	2421,5	10,60
Fenil, H	7630	52,4	0	0,0	0,00
OCH ₃	1925	37,3	1,48	2849,0	55,20
O	800	3,8	0,5	400,0	1,90
CH ₃ COO	5550	50,5	0,05	277,5	2,53
			Σ	16353,4	92,49
			δ (cal/cm ³)	13,3	
			δ (MPa ^{1/2})	27,3	

O valor do parâmetro de Hildebrand (δ) para a lignina Kraft pH 9 foi 27,3 MPa^{1/2} sendo próximo ao encontrado na literatura para ligninas Kraft em geral (entre 20 e 30 MPa^{1/2} dependendo da espécie de planta) (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017), (WANG *et al.*, 2013), (QUESADA-MEDINA; CREMADES; CARRILLO, 2010), (THIELEMANS *et al.*, 2002), (NI; HU, 1995). Esse valor aproximou-se dos parâmetros de solubilização do metanol e etanol ($\delta_{\text{metanol}} = 29,6$ MPa^{1/2}; $\delta_{\text{etanol}} = 26,5$ MPa^{1/2}) o que justificou a maior solubilização da lignina nesses solventes.

No entanto, esse método não conseguiu explicar os rendimentos de solubilização da lignina em acetona e THF devido à diferença maior dos parâmetros dos solventes e da lignina pH 9 ($\delta_{\text{lignina}} = 27,3$ MPa^{1/2}; $\delta_{\text{acetona}} = 19,9$ MPa^{1/2}; $\delta_{\text{THF}} = 19,5$ MPa^{1/2}). Além disso, no método de contribuição de grupos, toda a complexidade das moléculas polifenólicas da lignina foi resumida em uma única fórmula molecular mínima deixando de lado várias características e conformações do material que afetam na sua solubilidade em solventes orgânicos.

O parâmetro de Hildebrand se baseia nas forças coesivas totais, e como esta abordagem se mostrou inadequada, os parâmetros de solubilidade de Hansen foram avaliados para as duas ligninas em função dos parâmetros de solubilidade de Hansen

pois nesse método há a consideração das forças coesivas de dispersão, polar e hidrogênio das ligninas separadamente.

5.3.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Outro método para obter os parâmetros de solubilidade das ligninas foi o método de Hansen onde os solventes foram classificados como capazes, ou não, de solubilizar a lignina acima de um certo rendimento limite, denominado de critério de solubilidade (CS), que neste trabalho corresponde ao rendimento de solubilização.

Dessa maneira, obtiveram-se vários parâmetros de solubilidade de Hansen das ligninas pH 9 e pH 8 em função desse critério de solubilidade (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – HSP das ligninas pH 9 / 8 em função do critério de solubilidade (CS)

CS (%)	$\delta_D(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_P(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_H(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta(\text{MPa}^{1/2})$	$R_0(\text{MPa}^{1/2})$
0	16,2 / 16,2	5,0 / 5,0	8,7 / 8,7	19,0 / 19,0	19,0 / 19,0
25	16,8 / 6,4	27,7 / 33,2	1,4 / 5,7	32,5 / 34,3	26,4 / 34,6
30	17,8 / 6,4	18,4 / 33,2	12,1 / 5,7	28,3 / 34,3	13,5 / 34,6
50	13,5 / 13,5	40,5 / 40,5	6,2 / 6,2	43,1 / 43,1	35,4 / 35,4
75	13,5 / 13,5	40,5 / 40,5	6,2 / 6,2	43,1 / 43,1	35,4 / 35,4
100	22,1 / 22,1	5,8 / 5,8	9,2 / 9,2	24,6 / 24,6	6,9 / 6,9

O critério de solubilidade de 0% engloba todos os solventes utilizados, pois todos em alguma extensão solubilizaram a lignina. Já o critério de solubilidade igual a 100% exclui todos os solventes utilizados, uma vez que nenhum dos solventes estudados promoveu a solubilização completa da lignina.

Comparando essas duas situações extremas, e considerando as duas ligninas estudadas, observou-se que o δ_P e δ_H foram próximos sendo o δ_P de 5,0 para 5,8 $\text{MPa}^{1/2}$ e o δ_H de 8,7 para 9,2 $\text{MPa}^{1/2}$ para as ligninas pH 9 e 8 respectivamente. No entanto, os outros parâmetros variaram consideravelmente, principalmente em relação ao δ_D de 16,2 para 22,1 $\text{MPa}^{1/2}$ e ao raio de interação R_0 de 19,0 para 6,9 $\text{MPa}^{1/2}$.

Os solventes capazes de solubilizar a lignina acima de certo critério de solubilidade estão localizados no interior de uma esfera com raio de interação R_0 . Dessa maneira, em CS = 0% todos os solventes são capazes de solubilizar alguma fração da

lignina e por isso o raio de interação dessa esfera ($R_0 = 19,0 \text{ MPa}^{1/2}$) foi maior do que o raio de interação da esfera de CS = 100% ($R_0 = 6,9 \text{ MPa}^{1/2}$) em que nenhum solvente foi capaz de solubilizar a lignina por completo.

No entanto, acreditava-se que os raios de interação das esferas de $25 < \text{CS} < 75 \%$ fossem menores do que em CS = 0 %, uma vez que menos solventes seriam classificados como solventes bons e, portanto, a esfera de interação seria menor. No caso, os raios de interação nesse intervalo de CS foram muito maiores e houve uma variação nos HSP obtidos em $25 < \text{CS} < 75 \%$ onde δ_D variou entre 13,5 e 17,8 $\text{MPa}^{1/2}$ enquanto δ_P e δ_H variaram entre 18,4 e 40,5 $\text{MPa}^{1/2}$ e entre 1,4 e 12,1 $\text{MPa}^{1/2}$, respectivamente, para a lignina pH 9.

Ao comparar os HSP das duas ligninas percebeu-se que as diferenças ocorreram em CS = 25 %, onde para a lignina pH9 o δ_H foi 1,4 enquanto na lignina pH8 foi 5,7 $\text{MPa}^{1/2}$, e em CS = 30 % para a lignina pH9 o δ_H foi 12,1 enquanto na lignina pH8 foi 5,7 $\text{MPa}^{1/2}$. Contudo, nas seções anteriores, mostrou-se pelos espectros FTIR e pelas fórmulas moleculares mínimas que as ligninas são muito semelhantes entre si e portanto é improvável que algumas diferenças químicas mínimas sejam tão significativas para justificar os diferentes parâmetros de solubilidade.

Nos rendimentos de solubilização obtidos, observou-se que em CS = 25 e 30% o diclorometano foi considerado um bom solvente na lignina pH 9, porém um solvente ruim na lignina pH 8. Dessa maneira, as condições iniciais do algoritmo foram diferentes em cada uma das ligninas, logo as esferas de solubilidade, cujos centros são os HSP, foram diferentes.

Assim, para ilustrar as diferenças nos HSP construiu-se algumas esferas de solubilidade das ligninas pH 9 e 8 considerando CS = 30 % (Figuras 5.5 e 5.6). As esferas construídas para os outros critérios de solubilização estão presentes no Apêndice E.

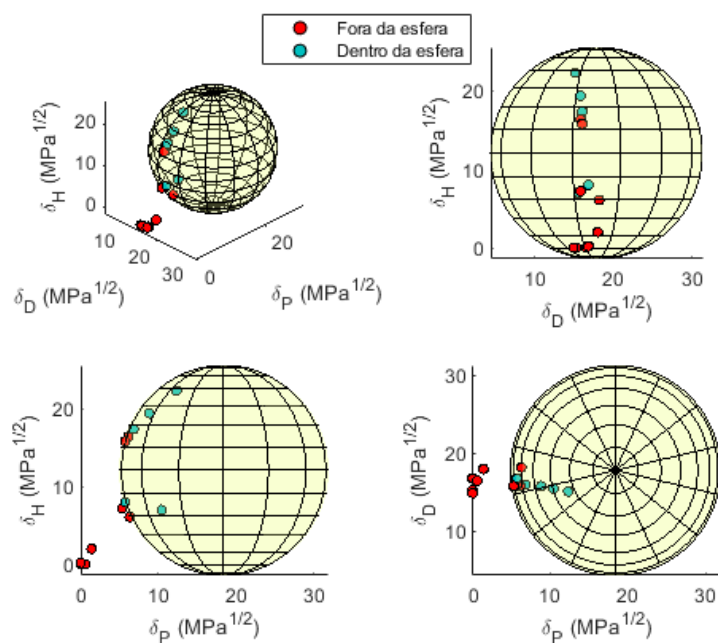


Figura 5.5 – Lignina pH 9 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

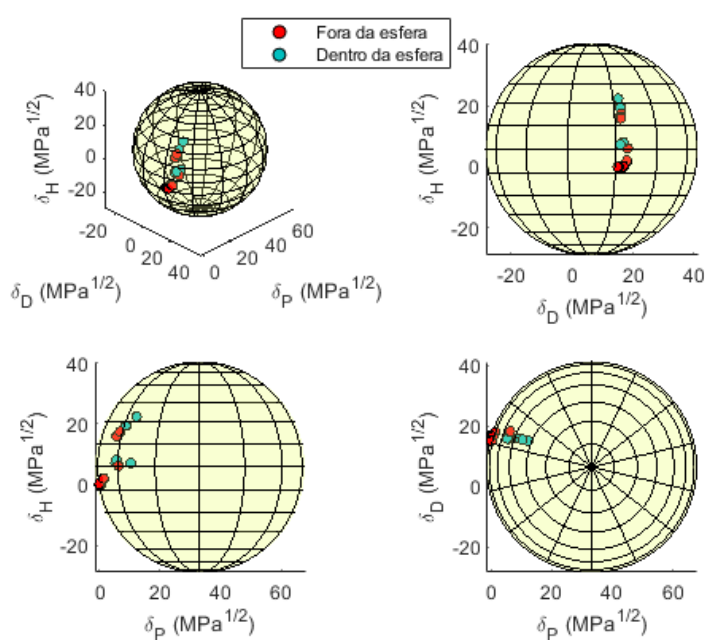


Figura 5.6 – Lignina pH 8 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

Além dos HSP, foram calculadas as distâncias relativas de cada solvente em relação ao centro da esfera (RED) para cada critério de solubilidade para ambas as ligninas. Valores de RED < 1 representam os solventes capazes de solubilizar a lignina com um rendimento acima do critério de solubilidade considerado (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 – RED em função do critério de solubilidade para ambas ligninas pH9/pH8

Solvente	CS					
	0%	25%	30%	50%	75%	100%
Tetraidrofurano	0,09	0,87/1,00	1,00/1,00	1,00	1,00	1,54
Metanol	0,82	0,99/0,92	0,97/0,92	0,92	0,92	2,94
Acetona	0,31	0,70/0,84	0,78/0,84	0,86	0,86	2,05
Etanol	0,60	0,99/0,97	0,94/0,97	0,98	0,98	2,39
Propanol	0,47	1,00/1,00	0,98/1,00	1,01	1,01	2,14
Acetato de etila	0,09	0,88/0,97	1,08/0,97	1,00	1,00	1,85
Diclorometano	0,26	0,84/1,03	1,00/1,03	1,00	1,00	1,21
Butanol	0,38	1,00/1,01	1,02/1,01	1,03	1,03	2,01
Isopropanol	0,41	1,00/1,00	1,01/1,00	1,02	1,02	2,10
Tolueno	0,44	1,00/1,14	1,46/1,14	1,14	1,14	1,70
Heptano	0,53	1,06/1,10	1,67/1,10	1,16	1,16	2,52
Hexano	0,54	1,06/1,09	1,69/1,10	1,16	1,16	2,62
Cicloexano	0,52	1,05/1,14	1,63/1,14	1,17	1,17	2,19
Limoneno	0,51	1,03/1,12	1,61/1,12	1,15	1,15	2,23

Os rendimentos de solubilização da lignina pH 9 foram relacionados com as RED calculadas em CS = 0, 30 e 100 % (Figura 5.7). As outras relações com todos os CS se encontram no Apêndice E.

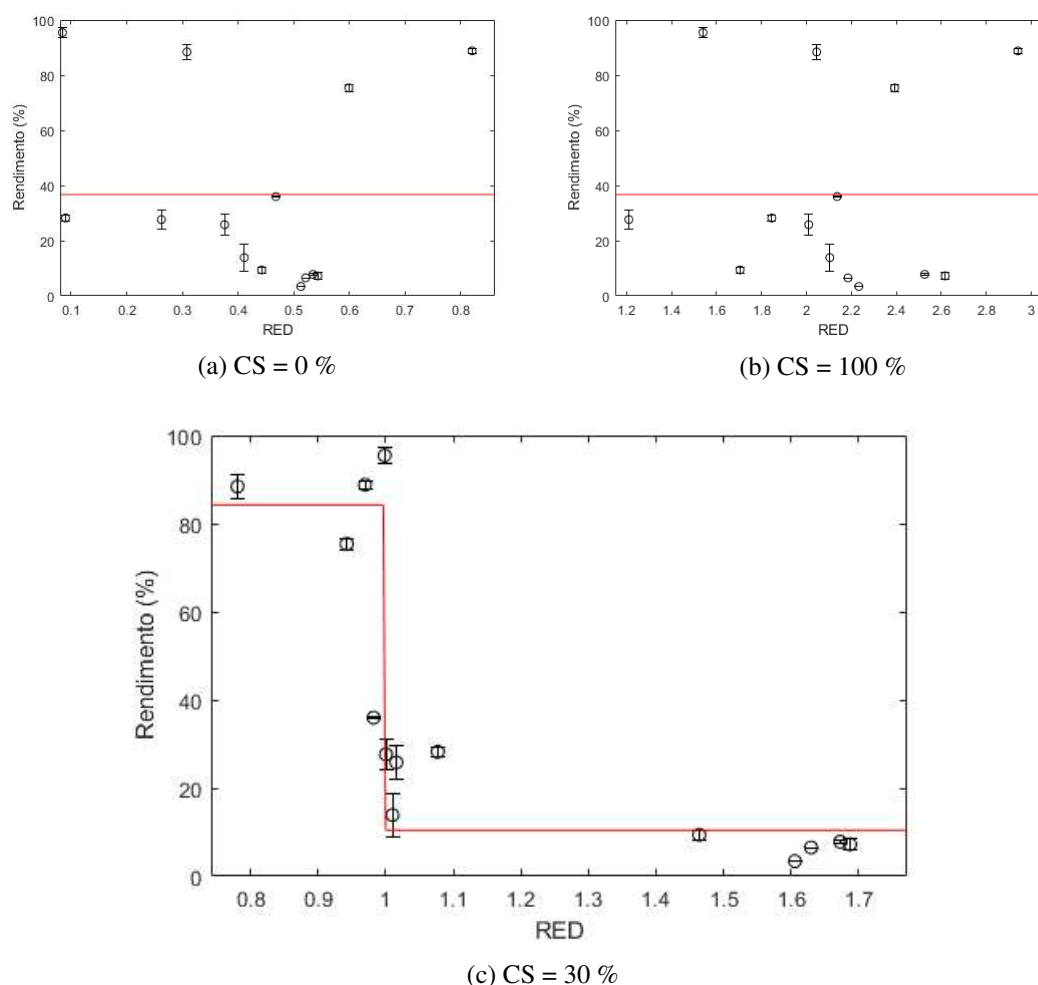


Figura 5.7 – Rendimentos de solubilização da lignina pH 9 em função das RED calculadas em: A) CS = 0% ,B) CS = 30% e C) CS = 100 %.

As RED dos solventes no critério de 0 % foram < 1 uma vez que nesse critério, todos os solventes foram classificados como capazes de solubilizar a lignina enquanto o oposto ocorreu ao considerar o critério de 100 %.

Ainda no critério de 0 %, esperava-se que quanto menor a RED, ou seja, quanto mais próximo o ponto do solvente estivesse do centro da esfera de interação da lignina, maior o rendimento de solubilização. No entanto, conforme Figura 5.7a não houve qualquer correlação entre essas variáveis. Da mesma maneira, na Figura 5.7b não houve um aumento gradativo do rendimento de solubilização ao diminuir a RED.

No entanto, ao considerar um valor de CS intermediário (CS = 30 %) observou-se uma separação dos rendimentos de solubilização, sendo que os maiores rendimentos foram obtidos em $RED < 1$ e os menores rendimentos em $RED > 1$, conforme previsto na teoria de Hansen. No entanto, observou-se uma descontinuidade dos rendimentos de solubilização em $RED = 1$, que reflete à definição binária dos solventes bons e ruins para solubilizar a lignina naquele CS.

Assim como nesse trabalho, em Novo (2012) foram obtidos os parâmetros de solubilidade de Hansen utilizando o mesmo código de Gharagheizi (2007). No caso, para definir os solventes bons e ruins, Novo (2012) realizou polpações organosolv para solubilizar a lignina de cana de açúcar e os rendimentos de deslignificação foram utilizados como critério de solubilidade para o cálculo dos HSP. Os parâmetros de solubilidade de Hansen da lignina de cana de açúcar encontram-se na Tabela 5.7 cujos valores foram diferentes em função dos rendimentos de deslignificação para definir os solventes bons e ruins da mesma maneira que ocorreu nesse trabalho com lignina de *Eucalyptus urograndis*.

Tabela 5.7 – Parâmetros de solubilidade de Hansen de lignina de cana de açúcar obtidos em função dos rendimentos de deslignificação

Deslignificação (%)	$\delta_D(MPa^{1/2})$	$\delta_P(MPa^{1/2})$	$\delta_H(MPa^{1/2})$	$\delta(MPa^{1/2})$	$R_0(MPa^{1/2})$
50	16,5	9,6	17,4	25,8	15,4
60	17,6	9,6	18,9	27,6	11,7
70	22,7	8,1	22,5	33,0	16,0
72	20,2	9,4	17,8	28,5	9,8
75	20,4	10,0	16,8	28,2	9,6

Fonte: (NOVO, 2012)

Dessa maneira, essa distinção dos solventes em função do critério de solubilidade é bastante relevante para definir as condições nas quais o algoritmo implementado retorna os HSP das ligninas. No entanto, como essa distinção depende da aplicação desejada para a lignina, outras metodologias podem ser melhor implementadas para definir os parâmetros de solubilidade da lignina de maneira mais exata.

Ainda assim, etanol, metanol, acetona e THF foram considerados bons solventes orgânicos para solubilizar a lignina com altos rendimentos de solubilização uma vez

que as $RED < 1$ até $CS = 75 \%$, corroboraram com os dados experimentais previamente apresentados da solubilidade da lignina nos solventes orgânicos estudados.

Embora esses solventes estejam dentro da esfera de interação, as RED revelaram que a definição do critério de solubilidade é crucial para definir os solventes bons dos ruins. Por exemplo, a dissolução da lignina em acetato de etila foi considerada boa em $CS = 25 \%$ porém ruim em 30% . Por essa razão com o intuito de superar as limitações causadas por um critério de solubilidade arbitrário outro método para obter os parâmetros de solubilidade das ligninas foi utilizado.

5.3.3 Parâmetros de solubilidade funcionais

Para superar as limitações das definições binárias de solventes bons ou ruins impostas pela definição arbitrária de um critério de solubilidade no método de Hansen, os parâmetros de solubilidade também foram obtidos através do método funcional no qual os rendimentos de solubilização são incorporados no cálculo.

Primeiramente, os parâmetros de solubilidade dos solventes foram unidos numa triangulação de Delaunay e geraram um poliedro conforme a Figura 5.8. Em seguida, os rendimentos de solubilização da lignina foram definidos em cada vértice.

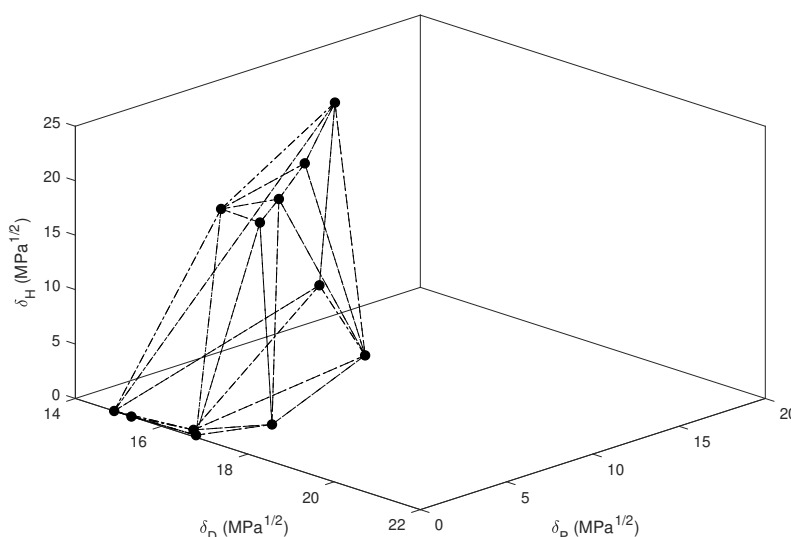


Figura 5.8 – Malha dos pontos solventes conectados pela triangulação de Delaunay

Com esses dados, o código de Howell, Roesing e Boucher (2017) foi implementado no *software* FreeFEM++ e os FSP foram calculados (Tabela 5.8).

Tabela 5.8 – Parâmetros de solubilidade funcionais das ligninas pH 9/8

Lignina	$\delta_D(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_P(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_H(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta(\text{MPa}^{1/2})$
pH 9	16,0	7,1	10,4	20,4
pH 8	16,0	7,0	10,2	20,3

No poliedro são apresentados os gradientes dos rendimentos de solubilização em função dos parâmetros de solubilidade dos solventes conforme Figura 5.9. Os maiores valores de rendimento de solubilização foram encontrados em regiões com δ_P maiores. Estes resultados estão em concordância com os resultados das regressões lineares apresentados no item 5.2. A análise da lignina pH 8 foi muito similar à lignina pH 9 e por isso está apresentado no Apêndice E.

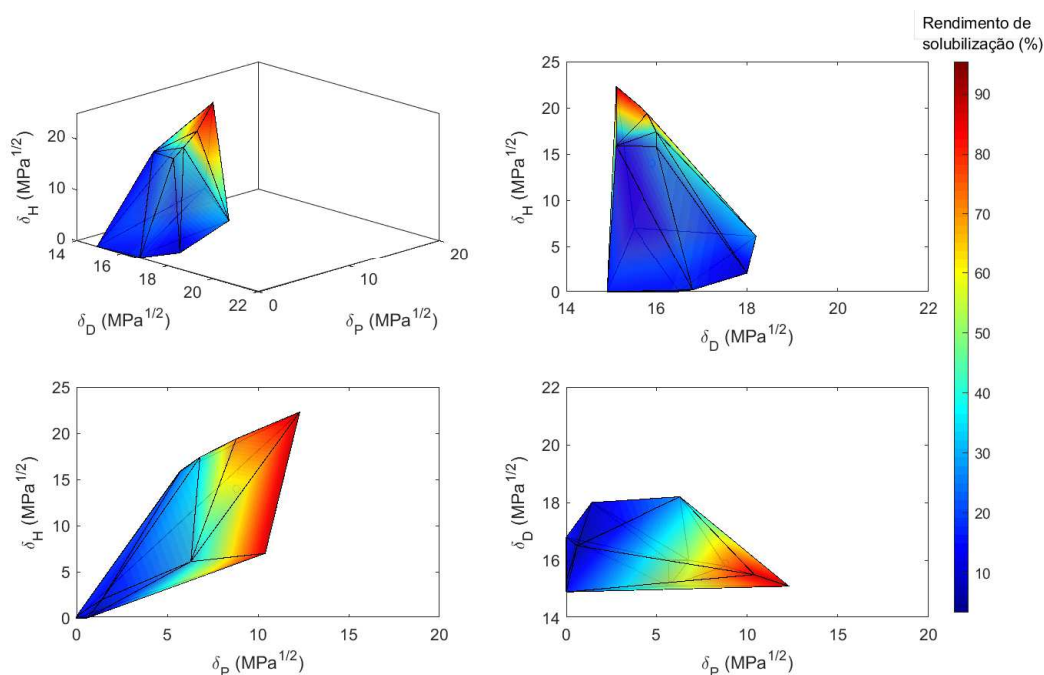


Figura 5.9 – Gradiente dos rendimentos de solubilização da lignina pH 9

Nessa representação, os maiores rendimentos de solubilização ocorreram nos vértices mais distantes da origem que representam os parâmetros de solubilidade de

Hansen do etanol e metanol. No entanto, o rendimento de solubilização da lignina em acetona e THF não foram encontrados pois seus parâmetros de solubilidade estão localizados dentro do poliedro e, por isso, as maiores solubilidades aparentaram estar nos álcoois.

A visualização desse poliedro corresponde a uma "casca" da região de solubilidade da lignina e por esse motivo não houve uma análise completa da solubilidade da lignina. Por esse motivo, foram construídos alguns cortes transversais no poliedro para aprimorar a análise em mais detalhes (Figura 5.10).

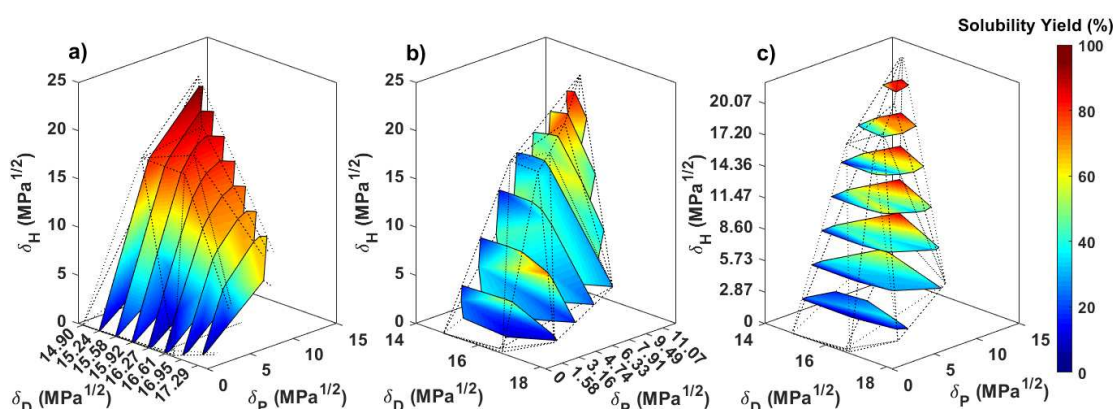


Figura 5.10 – Seções transversais

Na Figura 5.10a, os rendimentos de solubilização nas seções transversais foram similares à Figura 5.9 onde os gradientes de solubilidade não foram alterados ao longo do eixo δ_D . Ao invés disso, as principais variações ocorreram nas direções do δ_P e δ_H .

Na Figura 5.10b, com o gradiente ao longo dos eixos δ_D e δ_H , algumas tendências foram encontradas muito próximas aos maiores δ_P onde o rendimento de solubilização aumentou ao longo do eixo δ_H .

Além disso, na seção transversal de $\delta_P = 3,2 \text{ MPa}^{1/2}$ que é muito próxima do $\delta_P = 5,7 \text{ MPa}^{1/2}$ do THF, foi encontrada uma solubilidade alta e distante dos parâmetros dos álcoois. Isso indicou que a lignina possui no mínimo duas regiões de alta solubilidade e por essa razão a sua solubilização foi maior em solventes próticos (álcoois) e apróticos (THF e acetona) cujos parâmetros de solubilidade são próximos à essas regiões.

Na Figura 5.10c, com os gradientes das seções transversais ao longo dos eixos δ_P e δ_D , nitidamente o rendimento de solubilização aumentou em direção à valores de δ_P maiores independente de δ_H . Por essa razão, os rendimentos de solubilização dessas ligninas foram proporcionais aos parâmetros de solubilidade de Hansen polares do que os de ligação de hidrogênio, corroborando com os resultados das análises multilíneares.

Ainda assim, os FSP foram mais condizentes com as duas ligninas, pois houve uma pequena variação dos resultados, enquanto nos HSP houve uma grande variação entre CS = 25 e 30% entre as duas ligninas.

Além disso, o valor de $\delta = 20,4 \text{ MPa}^{1/2}$ de ambas as ligninas foi muito próximo dos parâmetros de Hildebrand do THF ($\delta = 19,5 \text{ MPa}^{1/2}$) e da acetona ($\delta = 19,9 \text{ MPa}^{1/2}$), solventes nos quais ocorreram os maiores rendimentos de solubilização das ligninas. No entanto, os FSP foram distantes dos parâmetros do etanol ($\delta = 26,5 \text{ MPa}^{1/2}$) e metanol ($\delta = 29,6 \text{ MPa}^{1/2}$) que também promoveram uma solubilização alta da lignina.

5.3.4 Comparação dos métodos

Dessa maneira, após comparar os parâmetros de solubilidade da lignina obtidos em cada método observou-se uma variação dos resultados em função do método matemático utilizado (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Parâmetros de solubilidade da lignina pH 9 em diferentes métodos matemáticos

Método	CS(%)	$\delta_D(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_P(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_H(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta(\text{MPa}^{1/2})$	$R_0(\text{MPa}^{1/2})$
Hildebrand	–	–	–	–	27,3	–
Hansen	0	16,2	5,0	8,7	19,0	19,0
	25	16,8	27,7	1,4	32,5	26,4
	30	17,8	18,4	12,1	28,3	13,5
	50	13,5	40,5	6,2	43,1	35,4
	75	13,5	40,5	6,2	43,1	35,4
	100	22,1	5,8	9,2	24,6	6,9
Funcionais	–	16,0	7,1	10,4	20,4	–

Na metodologia de contribuição de grupos foi calculado o parâmetro de solu-

bilidade de Hildebrand que forneceu um valor no qual ocorreu uma alta solubilização da lignina nos solventes, mas que não possui nenhuma interpretação geométrica de sua solubilidade.

Já com o método de Hansen foi possível analisar a solubilidade da lignina de maneira tridimensional, porém somente uma região de alta solubilidade foi considerada. A localização dessa região, bem como o raio de interação, variou com o critério de solubilidade adotado para definir os solventes bons dos ruins para solubilizar a lignina. Além disso, os HSP das ligninas pH 9 e pH 8 foram bem diferentes em alguns critérios de solubilização.

Com o método funcional a solubilidade da lignina foi analisada levando em consideração a magnitude das interações dos solventes com o soluto. Além disso, por essa metodologia, demonstrou-se que a lignina possui no mínimo duas regiões de alta solubilidade, uma na região dos álcoois e outra na região próxima ao ponto do THF. Assim, definir parâmetros de solubilidade únicos da lignina pode não ser a maneira ideal de representar sua interação com solventes orgânicos.

Essa variação dos parâmetros de solubilidade pode influenciar na escolha de solventes num fracionamento da lignina. No entanto, o poliedro construído foi uma representação mais avançada para prever a solubilidade da lignina em solventes orgânicos. Dessa maneira, concluiu-se que definir parâmetros de solubilidade únicos para ligninas (δ_D , δ_P , δ_H) pode não ser a ferramenta mais ideal para determinar a solubilidade da lignina em todos os solventes orgânicos.

Embora não tenha sido possível resolver o problema de encontrar parâmetros de solubilidade que perfeitamente descrevem a solubilidade da lignina em solventes, a realização das três metodologias demonstrou que há métodos melhores do que outros para esse fim.

A solubilização da lignina em solventes orgânicos produz duas frações: uma solúvel e outra insolúvel. Estas frações foram caracterizadas por métodos de espectroscopia (FTIR, $^1\text{HRMN}$, HSQC e $^{31}\text{PRMN}$) e cromatografia para determinar as massas molares (GPC) a fim de avaliar se com a solubilização há a migração preferencial de algumas moléculas ou funcionalidades químicas para uma das fases.

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS

A lignina é um material heterogêneo em relação às estruturas químicas e massas molares que variam dependendo da espécie da biomassa e do seu processo de obtenção. Após passar por processos de fracionamento, certas frações desse material podem ficar solúveis pois são compatíveis com o solvente enquanto outras tornam-se insolúveis. Dessa maneira, é possível obter frações com características diferentes do material de partida. Porém, para ter um controle de quais propriedades são obtidas em cada fração é necessário buscar correlações entre as características das frações de ligninas, como grupos químicos e massas molares, e entre as propriedades dos solventes, como a polaridade, por exemplo.

Assim, as frações de lignina obtidas nos ensaios de solubilização desse trabalho foram caracterizadas em relação à grupos químicos através de análises espectroscópicas de FTIR e RMN, o que possibilitou a determinação das razões S/G de cada fração e as massas molares foram determinadas por GPC e foram correlacionadas com o parâmetro de solubilidade polar (δ_P) dos solventes.

6.1 FTIR das frações

Em relação às ligninas que foram solubilizadas em acetona (Figuras 6.1 e 6.2), observou-se que o espectro da fração solúvel, correspondente a 80 % da solubilização, se assemelhou ao espectro da lignina bruta já que grande parte dos polifenóis solúveis também estão presentes no material bruta. Já nos espectros das frações insolúveis, observou-se uma elevação da banda em 1030 cm^{-1} correspondente à ligações C-O de álcoois primários, bem como o aparecimento de uma banda em 615 cm^{-1} em ambas frações insolúveis das ligninas. A proporção entre o pico mais intenso (1120 cm^{-1} , grupos S + OH + C=O) com outras bandas, também alterou-se na fração insolúvel.

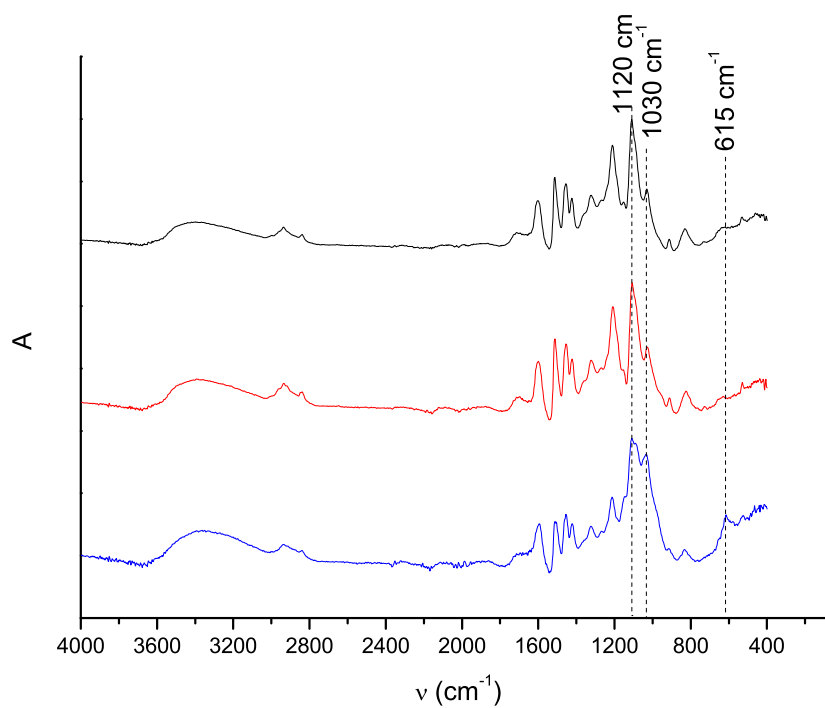


Figura 6.1 – FTIR da lignina pH 9 em acetona. Lignina pH 9 ■, Solúvel ■, Insolúvel ■

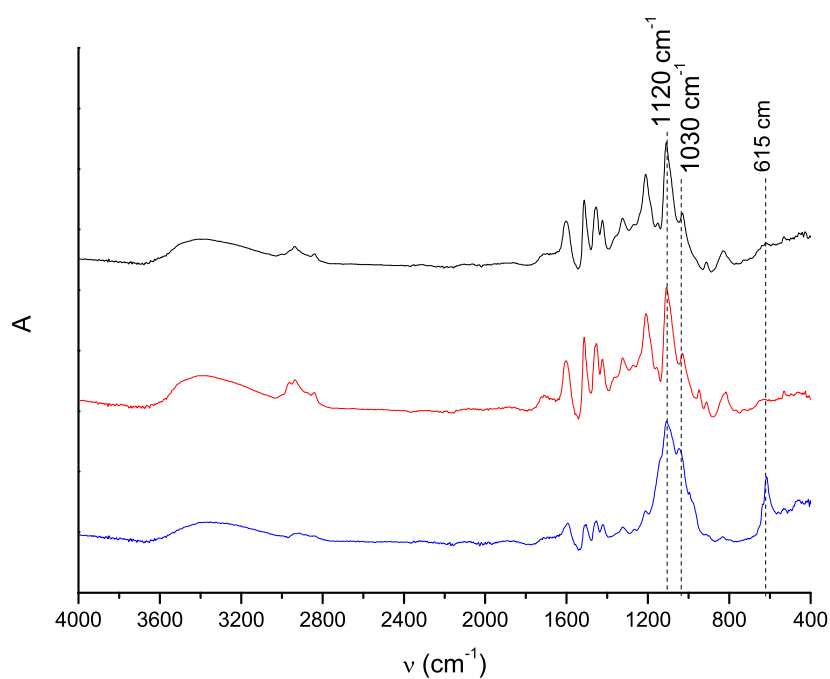


Figura 6.2 – FTIR da lignina pH 8 em acetona. Lignina pH 8 ■, Solúvel ■, Insolúvel ■

Na estrutura química da lignina há muitas hidroxilas primárias e secundárias que estão presentes nas unidades S, G e H e a elevação na intensidade da banda em 1030 cm^{-1} pode estar atribuída a um aumento no teor desses álcoois.

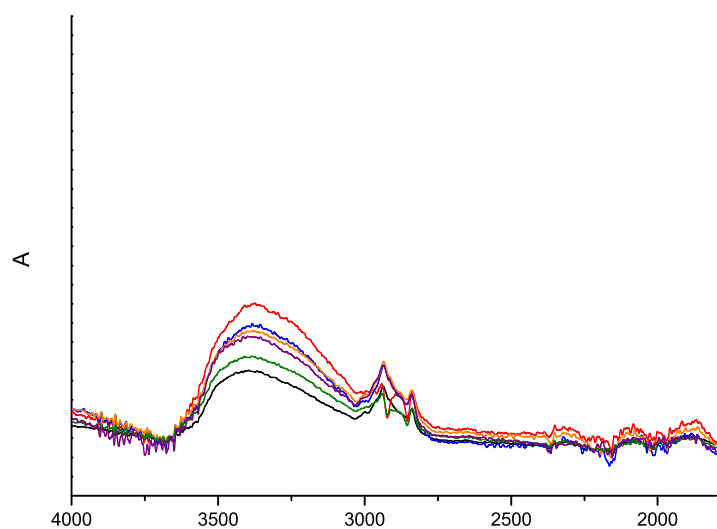
Haveria também a possibilidade dessa banda estar atribuída às carbonilas presentes na acetona retida no material. No entanto, se houvesse ainda resquícios de acetona nas amostras, haveria a presença de um pico em 1750 cm^{-1} , característico desse solvente e, portanto, essa hipótese foi descartada. Aliado a isso, no espectro da acetona pura, não há nenhuma banda próxima a 1030 cm^{-1} evidenciando que ocorreu a completa evaporação do solvente nas amostras.

Assim, as mudanças dos espectros FTIR das frações insolúveis em acetona foram provenientes de alterações dos teores de álcoois primários e carbonilas não conjugadas da própria lignina.

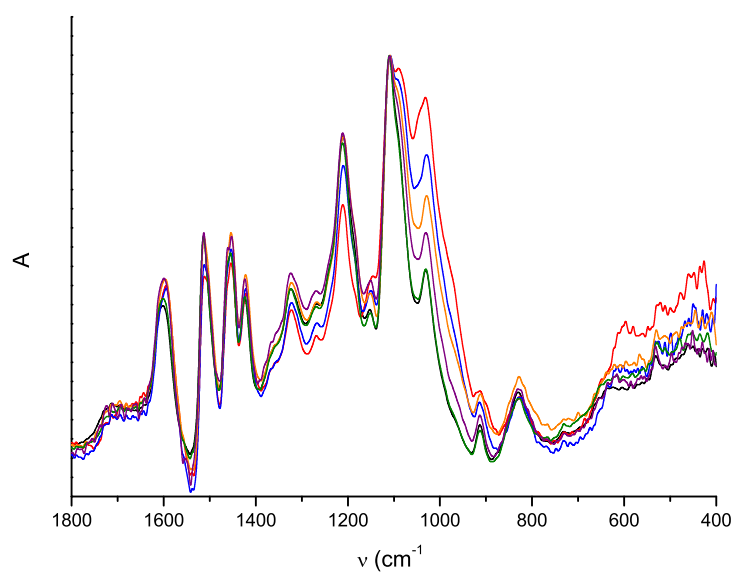
Na banda em 615 cm^{-1} foi identificado o sulfato de sódio, que é uma substância presente nas reações de polpação do processo Kraft. Seu espectro FTIR é destacado pelas bandas muito intensas em 1100 e 610 cm^{-1} que estão na mesma faixa de valores encontrados nos espectros das ligninas (Apêndice B).

Em relação às frações insolúveis das ligninas em solventes apolares, não observou-se grandes modificações nos seus espectros em comparação com os espectros das ligninas brutas. Isso evidencia que os solventes apolares não foram capazes de particionar o material em frações uma vez que não houveram solubilizações significativas (<10%) da lignina nesses solventes.

Os espectros das frações solúveis em álcoois foram muito similares aos das ligninas brutas, enquanto os espectros das frações insolúveis foram significativamente diferentes na banda em 1030 cm^{-1} , a mesma na qual ocorreram as variações dos espectros das frações insolúveis em acetona (Figura 6.3).

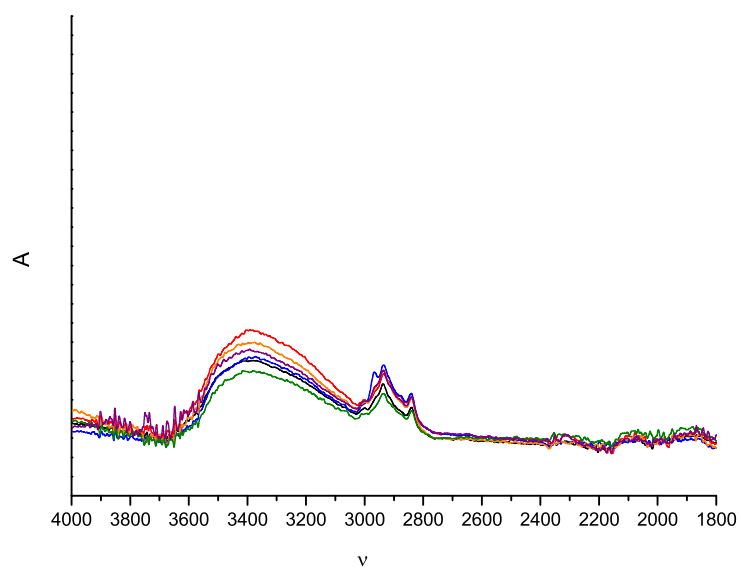


(a) Região de hidroxilas

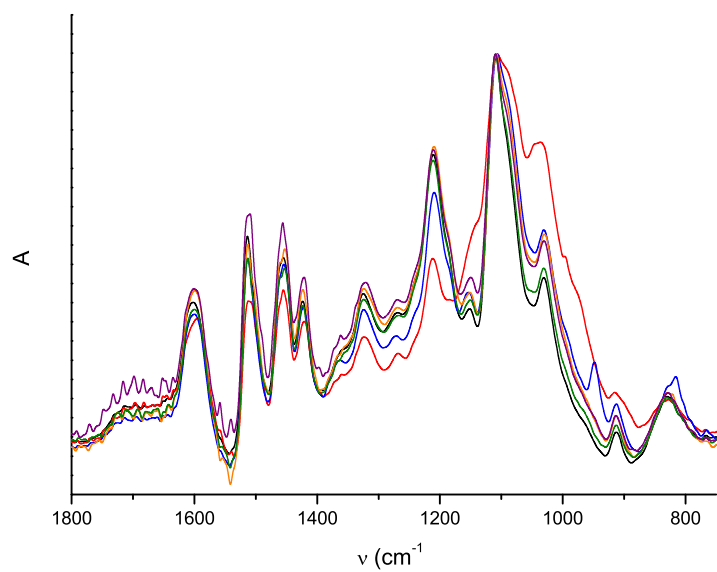


(b) Região de impressão digital

Figura 6.3 – Lignina pH 9 insolúvel em álcoois. Lignina pH 9 ■, Metanol ■, Etanol ■, Propanol ■, Isopropanol ■, Butanol ■



(a) Região de hidroxilas



(b) Região de impressão digital

Figura 6.4 – Lignina pH 8 insolúvel em álcoois. Lignina pH 8 ■, Metanol ■, Etanol ■, Propanol ■, Isopropanol ■, Butanol ■

A intensidade da banda em 1030cm^{-1} (correspondente a ligações C-H, C-O e C=O) também foi mais acentuada em relação às ligninas brutas, sendo que sua intensidade foi proporcional ao rendimento de solubilização do álcool utilizado na solubilização.

Dessa maneira, foi estabelecida uma correlação linear entre a intensidade da banda em 1030cm^{-1} das frações insolúveis em função do rendimento de solubilização da lignina em álcoois (Figura 6.5), demonstrando a proporcionalidade entre características dos espectros FTIR em função do rendimento de solubilização das ligninas.

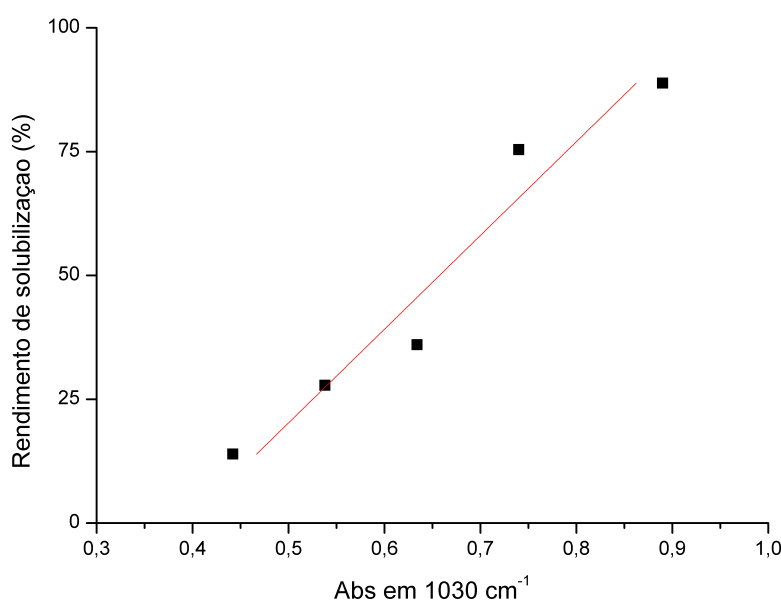


Figura 6.5 – Correlação entre a absorvância em 1030 cm^{-1} das frações insolúveis com o rendimento de solubilização da lignina em álcoois.

Como a fração insolúvel corresponde à $(100 - \text{REND})\%$ da lignina bruta, quanto maior a solubilização da lignina, mais distinta a fração insolúvel será, já que representa uma fração muito pequena e específica que não se solubilizou no solvente.

Assim, quanto mais solúvel a lignina nos álcoois estudados, maior a diferença entre o espectro da fração insolúvel e da lignina bruta. Por isso, esses solventes são os mais utilizados em fracionamentos de ligninas já que promovem uma separação de frações mais específicas da lignina bruta.

Ainda assim, para complementar as análises de grupos, procurou-se outras técnicas que possibilitaram uma melhor identificação dos grupos funcionais presentes nas frações de lignina, como as análises de ressonância magnética nuclear.

6.2 $^1\text{HMRN}$ das frações

O objetivo da caracterização foi acompanhar os possíveis enriquecimentos de grupos químicos como metoxilas e ácidos carboxílicos nas frações solúveis e insolúveis durante o fracionamento das ligninas nos solventes.

As quantificações foram realizadas em cada espectro $^1\text{HMRN}$ das frações e as comparações foram feitas em função de cada região (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10) (Tabela 6.1 e Figura 6.6). Os espectros $^1\text{HMRN}$ das frações solúveis e insolúveis estão reunidos no Apêndice F.

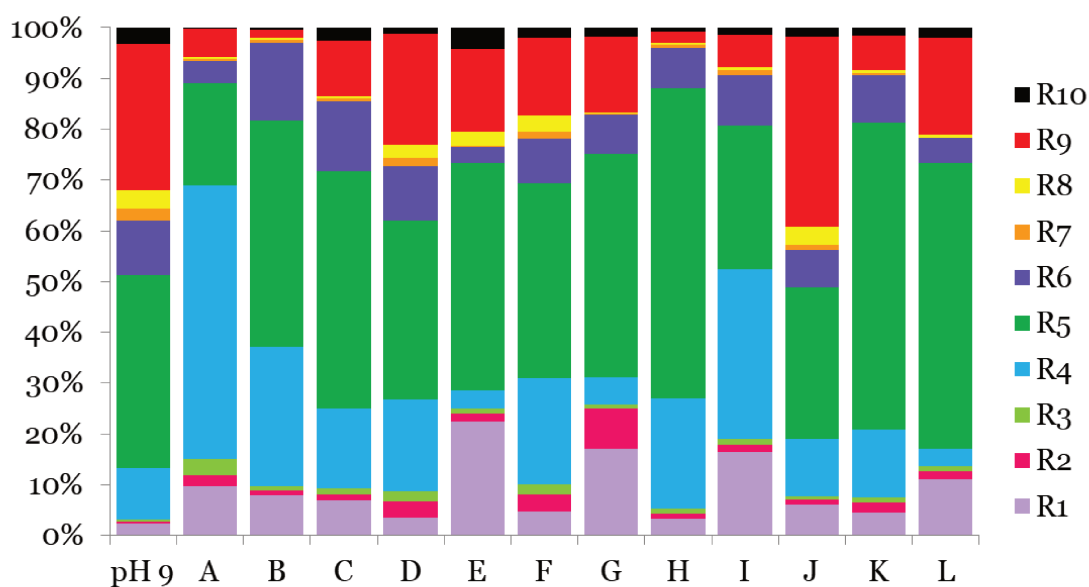


Figura 6.6 – Teores dos grupos químicos da lignina pH 9 e das suas frações em % determinados por $^1\text{HMRN}$. A = solúvel em metanol; B = insolúvel em metanol; C = solúvel em acetona; D = insolúvel em acetona; E = solúvel em etanol; F = insolúvel em etanol; G = solúvel em acetato de etila; H = insolúvel em acetato de etila; I = solúvel em butanol; J = insolúvel em propanol; K = solúvel em THF; L = solúvel em DCM

Tabela 6.1 – Valores nominais dos teores dos grupos químicos da lignina pH 9 e das suas frações em %. A = solúvel em metanol; B = insolúvel em metanol; C = solúvel em acetona; D = insolúvel em acetona; E = solúvel em etanol; F = insolúvel em etanol; G = solúvel em acetato de etila; H = insolúvel em acetato de etila; I = solúvel em butanol; J = insolúvel em propanol; K = solúvel em THF; L = solúvel em DCM

Grupo (Sigla)	pH9	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
R1 - Alifática não oxigenada	2,3	9,6	7,9	6,8	3,5	22,3	4,6	17,0	3,3	16,4	6,0	4,5	11,1
R2 - Hidroxilas alifáticas	0,4	2,3	1,0	1,3	3,2	1,6	3,4	8,0	1,0	1,4	1,0	2,0	1,5
R3 - Hidroxilas aromáticas	0,3	3,2	0,7	1,1	1,9	1,1	2,0	0,9	1,0	1,3	0,7	1,0	1,0
R4 - Região alifática 1	10,3	53,9	27,6	15,7	18,1	3,5	21,0	5,4	21,6	33,4	11,4	13,4	3,5
R5 - Metoxilas	38,0	20,1	44,4	46,8	35,3	44,8	38,3	43,9	61,1	28,4	29,8	60,4	56,3
R6 - Região alifática 2	10,8	4,3	15,4	13,6	10,7	3,1	8,8	7,9	8,0	10,0	7,4	9,4	5,0
R7 - Região benzílica cíclica	2,3	0,5	0,7	0,7	1,6	0,2	1,5	0,2	0,7	1,0	1,0	0,5	0,0
R8 - Região benzílica não cíclica	3,6	0,3	0,4	0,4	2,7	2,9	3,1	0,1	0,3	0,6	3,7	0,5	0,5
R9 - Aromáticos	29,0	5,5	1,5	11,0	21,9	16,3	15,4	15,0	2,3	6,4	37,5	6,9	19,1
R10 - Ác. carboxílicos e aldeídos	3,1	0,3	0,4	2,5	1,1	4,1	1,9	1,8	0,7	1,3	1,7	1,5	2,0

Na região alifática não oxigenada (R1) foram identificados os hidrogênios presentes em $-(CH_2)_3-$ e $-(CH_2)_2-CH$ de compostos alifáticos de ácidos graxos que são contaminantes da lignina (CHEN; ROBERT, 1988). Enquanto nas ligninas brutas, os teores desses contaminantes atingiram cerca de 2%, esse teor aumentou nas frações solúveis em etanol (22,3%), acetato de etila (17,0%) e butanol (16,4%).

As regiões dos espectros referentes às hidroxilas alifáticas (R2) e aromáticas (R3) também foram identificadas e quantificadas. Na lignina bruta (pH9) o teor de hidrogênios nas hidroxilas alifáticas foi de 0,4%, porém nas frações, observou-se um aumento nesse teor com valores entre 1 e 3,5%. A fração solúvel em acetato de etila apresentou um teor de 8% sendo um valor atípico dentre as outras frações.

Em relação às hidroxilas aromáticas (R3), o teor na lignina pH 9 também foi de 0,3 %. Contudo, houve um aumento no teor dessas hidroxilas nas frações sendo os maiores valores encontrados nas frações solúvel em metanol (3,2%) e insolúveis em etanol (2,0%) e acetona (1,9%) indicando um enriquecimento dessas hidroxilas aromáticas.

A região alifática foi dividida em duas regiões no espectro, uma à esquerda do sinal das metoxilas (R4 entre 5,20 - 3,95 ppm) e outra à direita do mesmo sinal (R6 entre 3,55 - 2,50 ppm).

Na região R4 foram identificados os sinais dos hidrogênios $C\beta$ das ligações β -O-4, dos hidrogênios $C\gamma$ do álcool cinâmico e $C\alpha$ das ligações β - β . Além disso, nessa região alguns contaminantes como pentosanas e hexosanas (presentes em hemicelulose) também foram encontradas (CHEN; ROBERT, 1988). Houve uma grande variação dos teores dessa região entre a lignina pH 9 e das suas frações correspondentes. Na lignina pH 9 esse teor foi de 10,3% enquanto teores menores do que 10% foram observados nas frações solúveis em etanol (E), acetato de etila (G) e diclorometano (L). No entanto, nas outras frações, houve um aumento desse valor, principalmente na fração solúvel em metanol (A) onde o teor quintuplicou em relação à lignina pH 9.

Já na região R6 foram identificados os sinais dos hidrogênios ligados a $C\beta$ nas estruturas β -1 e β - β aliados aos hidrogênios das metoxilas de pentosanas e em estruturas carboxílicas de ácidos graxos presentes em menor quantidade no material (CHEN; ROBERT, 1988).

Esse teor, na lignina pH 9 foi de 6,1 %. Essa variação também foi observada

nas frações, porém não tão significativas quanto os teores da região R4. Além disso, um enriquecimento dos componentes identificados na região 6 (β -1 e β - β) foi observado na fração insolúvel em metanol (B) e solúvel em acetona (C).

A metoxila (OCH_3) foi o grupo mais evidente nos espectros. Na lignina pH 9 o teor desse grupo foi de 38 %. Já na fase solúvel em metanol (A) observou-se uma diminuição desse teor em relação à lignina bruta (de 38 para 20,1%) enquanto na fração insolúvel (B) houve um enriquecimento (de 38 para 44,4%). Nas frações em acetona (C e D), o enriquecimento de metoxilas ocorreu na fase solúvel (de 38 para 46,8%) enquanto a fase insolúvel apresentou uma leve redução (de 38 para 35,5%). Aliado a isso, o mesmo enriquecimento de metoxilas ocorreu na fração solúvel em etanol (E) (de 38 para 44,8%) enquanto na fração insolúvel (F) não houve um aumento significativo no teor desse grupo.

As regiões benzílicas cíclicas e não cíclicas (R7 e R8) foram atribuídas aos hidrogênios ligados nos carbonos adjacentes ao anel aromático. Na parte cíclica foram identificados os hidrogênios ligados a $\text{C}\alpha$ das estruturas β -5 e α -O-4, além dos hidrogênios de C_3 de pentosanas. Já a parte não cíclica foi atribuída aos hidrogênios de $\text{C}\beta$ do álcool cinamílico e de $\text{C}\alpha$ das estruturas β -O-4, β -1 e arilglicerol, sendo esses dois últimos componentes minoritários (CHEN; ROBERT, 1988).

Os teores referentes à parte cíclica (R7) das ligninas brutas foram menores em relação às outras regiões, com a lignina pH 9 apresentando 2,3%. Os teores também foram baixos nas frações solúveis em etanol (E) e acetato de etila (G) sendo de 0,2% .

Na região não cíclica (R8) também foram notados teores baixos, porém um pouco maiores do que a região anterior como na fração solúvel em etanol (E) com 2,9% na região R8 e 0,2% na região R7.

A região aromática (R9) foi atribuída aos hidrogênios presentes nas estruturas fenólicas da lignina pH 9 (29,0%). No entanto, esses valores foram reduzidos bruscamente após a interação da lignina com os solventes passando de 29% para 1,5% na fração insolúvel em metanol (B), por exemplo. Além disso, não foi observada nenhum enriquecimento da região aromática nas frações exceto na fração insolúvel em propanol (J) que passou de 29% para 37,5%.

Em relação aos teores de ácidos carboxílicos e aldeídos (R10), observou-se uma

diminuição em quase todas as frações, exceto na fração solúvel em etanol (E) onde houve um enriquecimento (de 3,1 para 4,1%). No entanto, apesar desse aumento, esses grupos são encontrados em menor quantidade nas ligninas e, portanto, a obtenção de frações por fracionamento por solventes não agregou no enriquecimento dos ácidos carboxílicos e aldeídos de maneira significativa.

Assim, após a caracterização das frações por $^1\text{HRMN}$ concluiu-se que os teores dos grupos químicos das frações obtidas pelo fracionamento por solventes foram diferentes em relação à lignina brutas. Isso determina que as frações possuem interações químicas diferentes nos solventes estudados e, portanto, parâmetros de solubilidade diferentes. Conforme discutido no item 5.3.3, a lignina apresentou duas regiões de alta solubilidade e talvez, isso tenha ocorrido pois moléculas diferentes tenham sido solubilizadas nesses solventes. Por exemplo, as ligações $\beta - \beta$ e $\beta - 1$, identificadas na região 6, das frações solúveis nos solventes próticos como etanol e metanol foram menores em comparação às frações solúveis em THF e acetona, enquanto o teor de metoxilas foi um pouco maior nos solventes apróticos do que no próticos.

Além disso, outro fator que pode influenciar nas interações da lignina com solventes é a proporção entre os monolignóis S e G. A estimativa da razão S/G foi realizada comparando as técnicas FTIR com a RMN após a integração dos referentes picos.

6.3 Razão S/G das frações

Devido ao menor tempo e custo de análise, avaliou-se se os espectros de FTIR poderiam ser utilizados para estimar a razão S/G (Tabela 6.2). Para isso, os valores de S/G obtidos a partir dos FTIR foram comparados com os valores obtidos por HSQC. No entanto, devido às sobreposições dos sinais referentes ao anel G condensado e o estiramento das ligações C=O, principalmente na região de impressão digital do espectro de FTIR, algumas imprecisões podem ter ocorrido nessas semiquantificações.

Assim, as razões S/G foram estimadas por análises semiquantitativas dos espectros HSQC através da integração das manchas correspondentes à unidade $S_{2,6}$ e G_2 (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Razão S/G estimada por FTIR e HSQC de cada lignina

Solvente	Fração	S/G (FTIR)		S/G (HSQC)	Desvio(%)
		pH 9	pH 8	pH 9	
Acetato de etila	Solúvel	1,79	1,77	1,86	3,8%
	Insolúvel	1,88	1,87	2,04	7,8%
Acetona	Solúvel	1,91	1,88	1,87	2,1%
	Insolúvel	1,92	1,94	2,30	16,5%
Butanol	Solúvel	1,88	1,98	1,89	0,5%
	Insolúvel	1,87	1,89	–	–
Cicloexano	Solúvel	–	–	–	–
	Insolúvel	1,86	1,92	–	–
Diclorometano	Solúvel	2,06	2,04	1,82	13,2%
	Insolúvel	1,82	1,81	–	–
Etanol	Solúvel	1,90	1,91	1,89	0,5%
	Insolúvel	1,92	1,97	1,61	19,3%
Heptano	Solúvel	–	–	–	–
	Insolúvel	1,88	1,89	–	–
Hexano	Solúvel	–	–	–	–
	Insolúvel	1,88	1,88	–	–
Isopropanol	Solúvel	1,88	1,98	–	–
	Insolúvel	1,88	1,87	–	–
Limoneno	Solúvel	–	–	–	–
	Insolúvel	1,88	1,89	–	–
Metanol	Solúvel	1,87	1,93	1,95	4,1%
	Insolúvel	2,01	1,98	1,79	12,2%
Propanol	Solúvel	1,89	1,90	–	–
	Insolúvel	1,90	1,88	2,33	18,5%
Tetraidrofurano	Solúvel	1,79	1,88	–	–
	Insolúvel	–	–	–	–
Tolueno	Solúvel	1,91	1,96	–	–
	Insolúvel	1,89	1,89	–	–
Lignina	–	1,86	1,87	2,15	13,5%

A razão S/G da lignina bruta pH 9 obtida pelo espectro FTIR apresentou um desvio de 13% em relação ao encontrado pelo espectro HSQC. As diferenças foram mais evidentes ao comparar todas as razões S/G das ligninas por HSQC com os resultados dos espectros FTIR, onde não houve qualquer correlação (Figura 6.7).

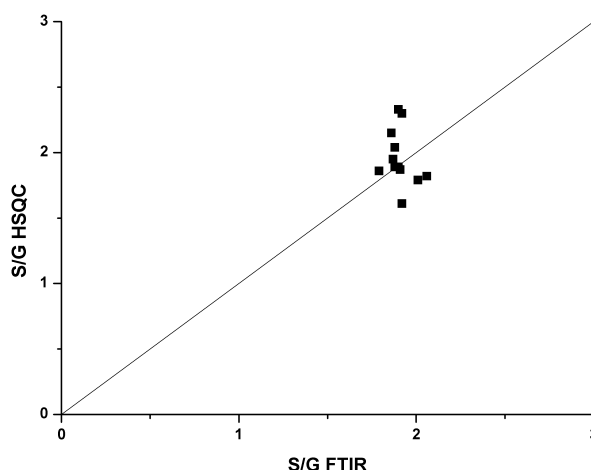


Figura 6.7 – Comparação das razões S/G por FTIR e HSQC

Assim, se forem usadas como matéria-prima, as frações solúveis em acetato de etila e diclorometano, bem como as frações insolúveis em metanol e etanol, podem ser investigadas para a produção de vanilina uma vez que houve uma diminuição entre 13 e 25 % do teor relativo de grupos S em relação à lignina bruta e, conseqüentemente, um enriquecimento de unidades G que é a matéria-prima para a produção de vanilina segundo as razões S/G obtidas pelos HSQC.

No entanto, não é possível utilizar os espectros FTIR para a determinação da razão S/G, já que houveram sobreposições dos sinais do anel G condensado e do estiramento C=O nos espectros que não foram desconsiderados nas quantificações de cada monolignol. Dessa maneira, com os HSQC, encontrou-se diferentes teores dos grupos siringil e guaiacil nas frações das ligninas que por sua vez indica que a quantidade de hidroxilas fenólicas se alterou, já que estão conectadas aos monolignóis.

Utilizando a classificação de ligninas proposta por Faix (1991) as ligninas brutas desse trabalho enquadram-se como GS4. Nas frações resultantes as quantidades de uni-

dades G e S foram alteradas, porém as ligninas continuam pertencentes à classificação GS4 (Figura 6.8).

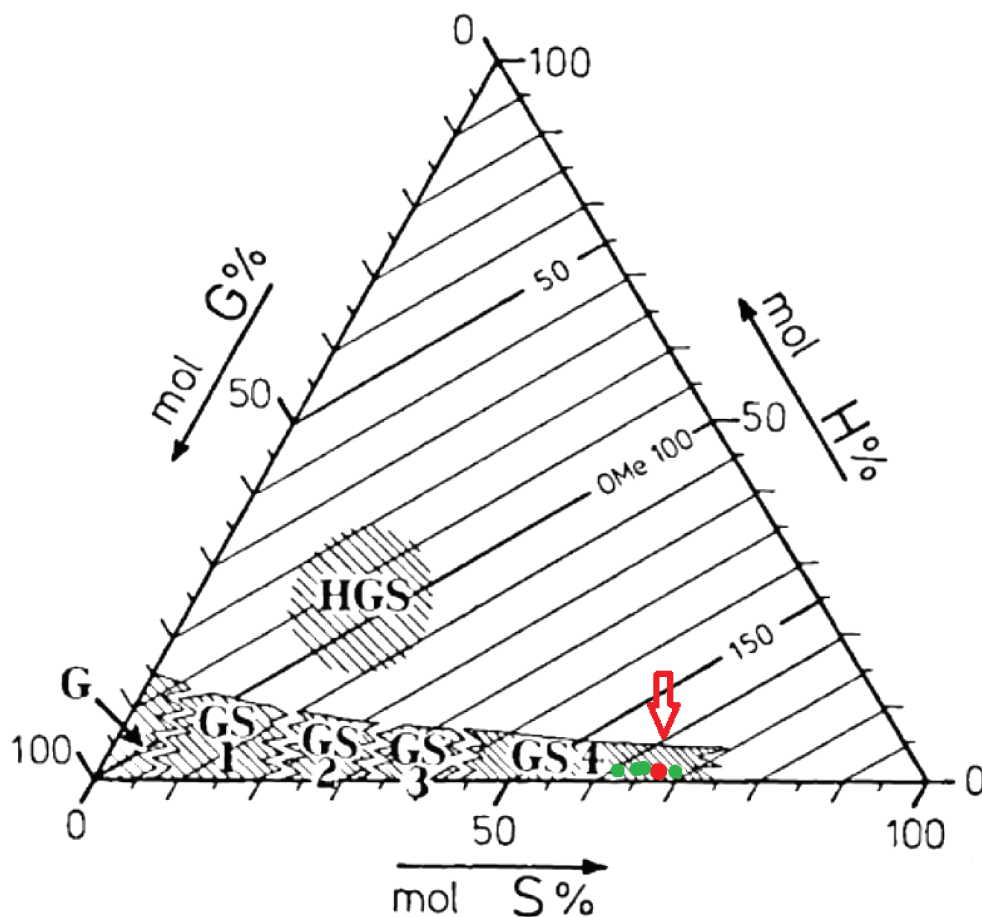


Figura 6.8 – Diagrama ternário das composições molares dos monolignóis e localização da lignina bruta ■ e suas frações ■

6.4 $^{31}\text{PRMN}$ das frações

Os espectros $^{31}\text{PRMN}$ foram determinados em algumas frações para avaliar quantitativamente os teores de hidroxilas alifáticas, aromáticas e carboxílicas.

Tabela 6.3 – Hidroxilas das frações solúveis e insolúveis das ligninas nos solventes

Amostra	OH alifática	OH fenólica (mmol/g)					OH COOH
		S	G condensada	G não condensada	H	Total	
pH 9	1,53	2,20	1,44	0,95	0,13	4,73	0,27
pH 9 sol. em metanol	1,13	1,10	0,99	0,87	0,07	3,03	0,14
pH 9 insol. em metanol	1,19	1,09	0,54	0,54	0,05	2,40	0,03
pH 9 insol. em isopropanol	1,27	2,22	1,19	0,96	0,13	4,50	0,10
pH 9 sol. em isopropanol	1,19	2,51	0,86	1,12	0,05	4,54	0,22
pH 9 insol. em hexano	1,24	2,26	1,09	0,94	0,09	4,38	0,20
pH 8 insol. em hexano	1,21	2,29	1,15	0,99	0,14	4,58	0,20
pH 9 sol. em acetato de etila	0,50	2,54	0,95	0,95	0,04	4,48	0,12
pH 9 sol. em THF	1,23	2,35	1,16	0,98	0,10	4,60	0,16

A quantidade total de hidroxilas conectadas no monolignol S da lignina pH 9 foi 2,2 mmol/g enquanto as conectadas às unidade G condensadas e não condensadas foi 2,39 mmol/g correspondendo a uma proporção de 48 % e 52 % das hidroxilas S e G, respectivamente.

Após o fracionamento em metanol, na fração solúvel houve uma diminuição do teor de hidroxilas dos monolignóis S correspondendo à 1,1 mmol/g enquanto nos monolignóis G foi 1,87 mmol/g. A proporção entre a quantidade dessas hidroxilas foi de 37% das hidroxilas S, ou seja, houve uma redução dessas hidroxilas final de cadeia que comprovou a redução da razão S/G dessa fração em relação à ligninas bruta (2,15 para 1,95 na fração).

Na fração insolúvel a quantidade das hidroxilas também foi menor do que a lignina pH 9 (1,09 mmol/g nos monolignóis S e 1,08 mmol/g em G) porém a proporção dessas hidroxilas nessa fração (50 % para monolignóis S e G) foi próxima da proporção da lignina pH 9.

Essa mesma proporção também ocorreu na fração insolúvel em isopropanol (50 % para monolignóis S e G) porém na fração solúvel o teor das hidroxilas nas unidades S foi 56% enquanto nas frações solúveis em acetato de etila e THF as proporções das hidroxilas nos monolignóis S foi 57% e 52%, respectivamente.

Não foram encontradas diferenças significativas nos teores das hidroxilas alifáticas e carboxílicas nas frações insolúveis das ligninas pH 8 e pH 9 em hexano. Assim, concluiu-se que aliado aos espectros FTIR, e aos baixos rendimentos de solubilização da lignina nos solventes apolares, os mesmos não foram capazes de enriquecer as frações de lignina em determinados grupos químicos e, portanto, devem ser utilizados no intuito de precipitar a lignina agindo como um antissolvente, assim como realizado em Cui, Sun e Argyropoulos (2014).

Em relação às hidroxílicas carboxílicas (CO-OH), o teor da lignina pH 9 foi maior quando comparado a qualquer outra fração gerada com os solventes. Dessa maneira, corroborou-se as análises $^1\text{HMRN}$ que evidenciaram a diminuição desse grupo funcional após a passagem de solventes, independente da fração solúvel ou insolúvel.

Assim, a quantidade de hidroxilas fenólicas foi alterada em cada fração por causa dos solventes e, conseqüentemente, a massa molar das frações também devem ter sofrido alterações, já que as duas propriedades são proporcionais. Dessa maneira, massas molares específicas podem ser obtidas em cada fração dependendo do solvente utilizado no fracionamento e, portanto, as massas molares das frações foram determinadas.

6.5 Análises das massas molares das frações

As cromatografias de permeação em gel foram realizadas para verificar como as distribuições de massas molares das frações solúvel e insolúvel se modificaram em relação às ligninas brutas após o fracionamento por solventes (Tabela 6.4).

Observou-se que as massas molares das frações solúveis foram menores em relação às ligninas brutas enquanto as frações insolúveis foram maiores. Dessa maneira, alguns modelos matemáticos foram propostos para modelar as massas molares da lignina em função dos rendimentos de solubilização obtidos no fracionamento.

Tabela 6.4 – Massas molares e polidispersidade das frações solúveis e insolúveis das ligninas

Solvente	Fase	pH 9			pH 8		
		Mn (Da)	Mw (Da)	PDI	Mn (Da)	Mw (Da)	PDI
Lignina bruta		845	2138	2,53	881	2252	2,56
Tetraidrofurano	Solúvel	868	2295	2,65	844	2339	2,77
Acetona	Solúvel	870	2076	2,39	803	2080	2,59
	Insolúvel	1814	6365	3,51	1885	6787	3,60
Etanol	Solúvel	800	1798	2,25	709	1763	2,49
	Insolúvel	1326	4285	3,23	1387	4683	3,38
Metanol	Solúvel	821	2085	2,53	844	2144	2,54
	Insolúvel	1367	6445	4,72	1800	6588	3,66
Propanol	Solúvel	614	1326	2,16	639	1571	2,46
	Insolúvel	1166	2909	2,49	1053	2839	2,69
Butanol	Solúvel	568	1224	2,15	601	1333	2,22
	Insolúvel	1074	2684	2,50	1005	2630	2,62
Diclorometano	Solúvel	495	1082	2,18	484	1072	2,22
	Insolúvel	1171	2743	2,34	1156	2765	2,39
Acetato de etila	Solúvel	548	1317	2,40	571	1330	2,33
	Insolúvel	1197	2933	2,45	1137	2957	2,60
Isopropanol	Solúvel	421	999	2,37	427	1025	2,40
	Insolúvel	913	2362	2,59	–	–	–
Hexano	Insolúvel	844	2217	2,63	751	2222	2,96
Heptano	Insolúvel	878	2202	2,51	823	2239	2,72
Tolueno	Insolúvel	864	2162	2,50	819	2219	2,71
Cicloexano	Insolúvel	845	2219	2,63	819	2199	2,68
Limoneno	Insolúvel	254	752	2,96	–	–	–

Segundo Chanda (2013), em um certo volume de material que contém um grupo de moléculas "A", definido por a_1 moléculas com massa molar M_1 , a_2 moléculas com massa molar M_2 , ... a_j moléculas com massa molar M_j , a média aritmética dessas massas molares ($\bar{M}$) é definida pela Equação 6.1.

$$\begin{aligned}\bar{M} &= \frac{a_1M_1 + a_2M_2 + \dots + a_jM_j}{a_1 + a_2 + \dots + a_j} \\ &= \frac{a_1M_1 + a_2M_2 + \dots + a_jM_j}{A} \\ &= \frac{a_1}{A}M_1 + \frac{a_2}{A}M_2 + \dots + \frac{a_j}{A}M_j\end{aligned}\tag{6.1}$$

A razão a_i/A , que pode ser representada por f_i , é a proporção de moléculas i com massa molar M_i . Dessa maneira, a média aritmética das massas molares é calculada pela Equação 6.2 (CHANDA, 2013).

$$\bar{M} = \sum_i f_i M_i \tag{6.2}$$

Substituindo f_i pela fração molar $x_i = N_i/N$ de moléculas de massa molar M_i , obtém-se a definição de massa molar média numérica (M_n) (Equação 6.3) (CHANDA, 2013).

$$\bar{M}_N = \sum_i x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \tag{6.3}$$

O numerador da Equação 6.3 corresponde à massa total de moléculas, denominada W . Já o denominador corresponde à quantidade molar dessas moléculas que pode ser calculado por $N_i = w_i/M_i$. Assim, após substituir esses termos na Equação 6.3, observa-se a presença da razão w_i/w , correspondente à fração mássica das moléculas i com massa molar M_i , denominada w_i (Equação 6.4) (CHANDA, 2013).

$$\bar{M}_N = \frac{W}{\sum (w_i/M_i)} = \frac{1}{\sum (w_i/M_i)} \tag{6.4}$$

Logo, obtém-se uma relação entre a massa molar média numérica de um material em função das frações mássicas (w_i) das moléculas com massas molares M_i (Equação 6.5) (CHANDA, 2013).

$$\frac{1}{M_N} = \sum \frac{w_i}{M_i} \quad (6.5)$$

onde: M_N é a massa molar média numérica do material bruto e w_i é a fração mássica das frações i com massa molar M_i .

Nesse trabalho, os fracionamentos das ligninas foram realizados para separar as ligninas brutas em somente duas frações (solúvel e insolúvel) e os rendimentos de solubilização foram obtidos em relação à fração solúvel.

A fração mássica da fração solúvel (w_s) equivale a $REND(\%)/100$, obtido durante os ensaios de solubilização, e a fração mássica da fração insolúvel (w_{ins}) é complementar ($w_s + w_{ins} = 1$). Assim, aplicando a Equação 6.5 nesse contexto obteve-se uma expressão que relaciona a massa molar da lignina bruta com às massas molares das frações obtidas (Equação 6.6).

$$\frac{1}{M_{NB}} = \frac{w_s}{M_{NS}} + \frac{1 - w_s}{M_{NI}} \quad (6.6)$$

onde: M_{NB} é a massa molar média numérica da lignina bruta, M_{NS} é a massa molar média numérica das frações solúveis, M_{NI} é a massa molar média numérica das frações insolúveis.

Rearranjando os termos da Equação 6.6 é possível explicitar o inverso das M_{NI} em função de w_s (Equação 6.7).

$$\frac{1}{M_{NI}} = - \left(\frac{1}{M_{NS}} - \frac{1}{M_{NI}} \right) w_s + \frac{1}{M_{NB}} \quad (6.7)$$

O termo que acompanha w_s representa a diferença do inverso das M_n das frações solúveis e insolúveis e será representado por um parâmetro k_N constante em função de w_s por definição desse trabalho. Esse parâmetro pode ser denominado de "parâmetro de partição de massas molares" ou "parâmetro de fracionamento" já que é uma medida da diferença das massas molares das frações solúveis e insolúveis no mesmo solvente.

Com essa definição, surge a Equação 6.8 que é uma linearização do inverso das massas molares insolúveis em relação a w_s , sendo o coeficiente angular o parâmetro k_N e o coeficiente linear o inverso da massa molar da lignina bruta.

$$\frac{1}{M_{NI}} = -k_N w_s + \frac{1}{M_{NB}} \quad (6.8)$$

Já para obter uma expressão para descrever a massa molar média ponderada (M_W), parte-se da definição de polidispersidade (Equação 6.9).

$$PDI = \frac{M_W}{M_N} \quad (6.9)$$

onde: PDI representa a polidispersidade, M_N é a massa molar média numérica e M_W a massa molar média ponderada.

Ao combinar a Equação 6.9 e a Equação 6.7 obtém-se a Equação 6.10.

$$\frac{PDI_I}{M_{WI}} = - \left(\frac{PDI_S}{M_{WS}} - \frac{PDI_I}{M_{WI}} \right) w_s + \frac{PDI_B}{M_{WB}} \quad (6.10)$$

onde: PDI_I , PDI_S e PDI_B são as polidispersidades das frações insolúveis, solúveis e da lignina bruta e M_{WI} , M_{WS} e M_{WB} são as massas molares médias ponderadas das frações insolúveis, solúveis e da lignina bruta, respectivamente.

Ao contrário da Equação 6.7, nessa equação, para determinar M_{WI} é necessário conhecer as polidispersidades tanto das frações insolúveis quanto das solúveis cujos valores são diferentes dependendo da fração.

No entanto, segundo Rane e Choi (2005) a polidispersidade de uma distribuição de massas molares é uma representação da largura dessa distribuição e está associada com a razão quadrática do desvio padrão (s) com a M_N conforme Equação 6.11.

$$\frac{s^2}{M_N^2} = \frac{M_W}{M_N} - 1 \quad (6.11)$$

Combinando as Equações 6.9 e 6.11, e rearranjando termos, o desvio padrão pode ser calculado em função da massa molar do material e de sua polidispersidade

conforme a Equação 6.13.

$$s = M_w \cdot \frac{\sqrt{PDI - 1}}{PDI} \quad (6.12)$$

Assim, os desvios padrão (s) foram calculados para as ligninas brutas (pH 8 e pH 9) e suas frações sendo dispostos no gráfico da Figura 6.9. As massas molares e PDI utilizadas nesse cálculo estão na Tabela 6.4.

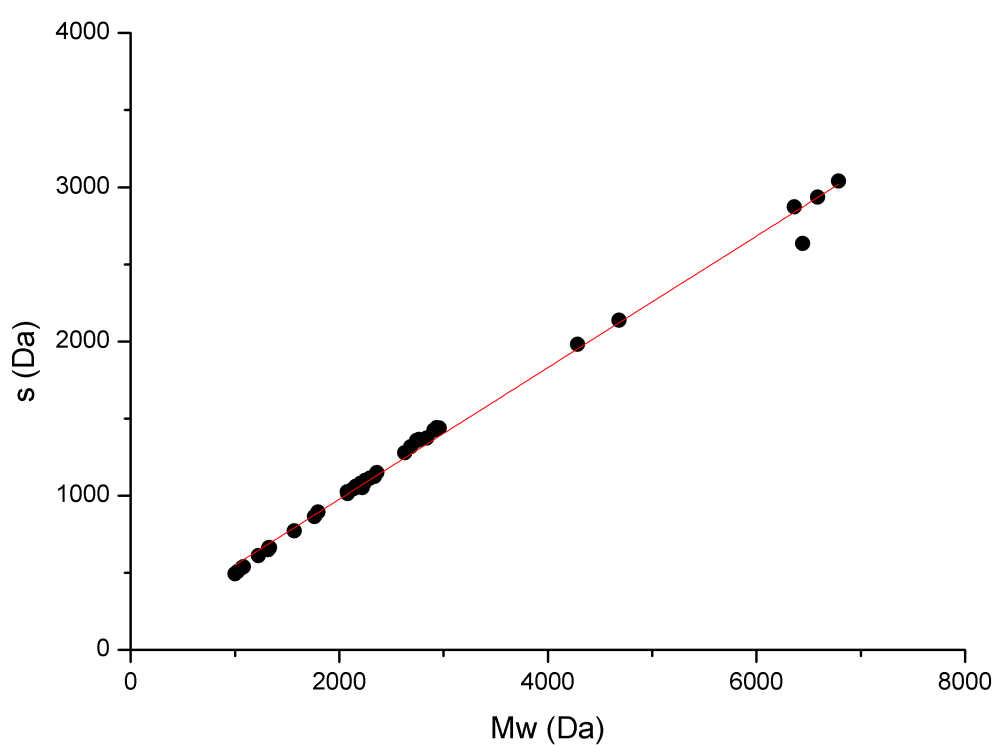


Figura 6.9 – Desvio padrão (s) em função das massas molares ponderadas (M_w) das frações das ligninas pH 8 e pH 9. $R^2 = 0,994$

Os desvios-padrão relacionaram-se com as massas molares linearmente. O valor do coeficiente angular dessa reta é constante e implica que as diferenças das polidispersidades das frações solúveis, insolúveis e das ligninas brutas são muito pequenas em relação às variações das próprias massas molares (Equação 6.13).

$$\frac{ds}{dM_W} = \frac{\sqrt{PDI-1}}{PDI} \approx cte \therefore PDI_{B,I,S} \approx cte \quad (6.13)$$

Dessa maneira, assumindo que os PDI das ligninas brutas e das frações solúveis e insolúveis não variam consideravelmente entre si em comparação às próprias massas molares, a Equação 6.10 pode ser simplificada numa expressão muito semelhante à Equação 6.8. Nesse caso, k_W representa a diferença do inverso das massas molares médias ponderadas da fração solúvel e insolúvel (Equação 6.14).

$$\frac{1}{M_{WI}} = -k_W w_s + \frac{1}{M_{WB}} \quad (6.14)$$

Na Figura 6.10 as linearizações são apresentadas tanto das massas molares médias numéricas (M_N) quanto das ponderadas (M_W) em função de w_s . Os parâmetros k_N e k_W das duas ligninas estão apresentados na Tabela 6.5.

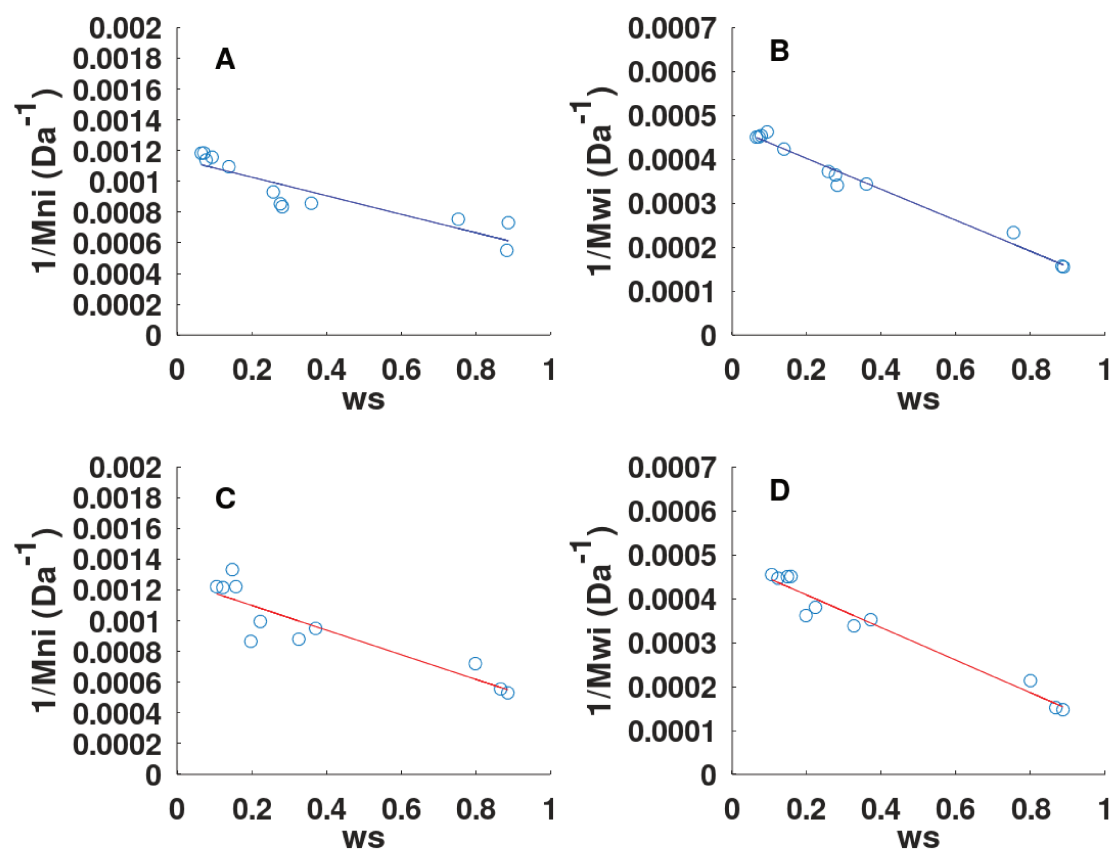


Figura 6.10 – Linearizações do inverso das massas molares das frações insolúveis com a fração mássica solúvel. A) M_n da lignina pH 9 ($R^2 = 0,82$), B) M_w da lignina pH 9 ($R^2 = 0,98$), C) M_n da lignina pH 8 ($R^2 = 0,82$) e D) M_w da lignina pH 8 ($R^2 = 0,96$).

Tabela 6.5 – Parâmetros de partição de massas molares k_N e k_W das ligninas pH9 e pH8.

Lignina	$k_N \text{ (Da}^{-1}\text{)}$	$k_W \text{ (Da}^{-1}\text{)}$
pH 9	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
pH 8	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$

Como as linearizações de M_N e M_W foram idênticas (Equações 6.8 e 6.14), o modelo matemático resultante para descrever as massas molares das frações insolúveis em função de w_s , se torna a Equação 6.15. No entanto, deve-se atentar para utilizar os

parâmetros e índices corretos (M_{NI} , M_{NB} , k_N e M_{WI} , M_{WB} , k_W).

$$M_I = \frac{1}{\frac{1}{M_B} - kw_s} \quad (6.15)$$

Já o modelo matemático das frações solúveis (Equação 6.16) foi derivado da Equação 6.15 e da definição do parâmetro de partição de massas molares (k) conforme Equação 6.7.

$$M_S = \frac{1}{\frac{1}{M_B} + k(1 - w_s)} \quad (6.16)$$

Esses modelos matemáticos (Equações 6.15 e 6.16) são assintóticos, ou seja, possuem uma descontinuidade no intervalo de seu domínio. Além da assíntota horizontal igual a 0 em ambos os modelos, na Equação 6.15 a assíntota vertical é calculada pela Equação 6.17 enquanto a da Equação 6.16 é calculada pela Equação 6.18.

$$y_i^* = \frac{1}{M_B k} \quad (6.17)$$

$$y_s^* = 1 + \frac{1}{M_B k} = 1 + y_i^* \quad (6.18)$$

Com os dados experimentais das massas molares das ligninas brutas (M_{NB} e M_{WB}) e os respectivos k_N e k_W obtidos pelas linearizações, as assíntotas verticais foram calculadas para determinar a descontinuidade das equações (Tabela 6.6).

Tabela 6.6 – Assíntotas verticais dos modelos de M_n e M_w das frações insolúveis e solúveis

Modelo	M_n insolúvel	M_n solúvel	M_w insolúvel	M_w solúvel
Lignina	y_{iN}^*	y_{sN}^*	y_{iw}^*	y_{sw}^*
pH 8	1,42	2,42	1,20	2,20
pH 9	1,97	2,97	1,33	2,33

As descontinuidades de todos os modelos matemáticos ocorreram em valores maiores que 1, o que representaria um fenômeno não-físico com mais de 100 % da so-

lubilização. Nesse caso, a modelagem das massas molares e PDI das frações das ligninas ocorreu no domínio onde há significado físico da solubilização.

As comparações dos modelos matemáticos com os resultados experimentais estão expostas nas Figuras 6.11 e 6.12.

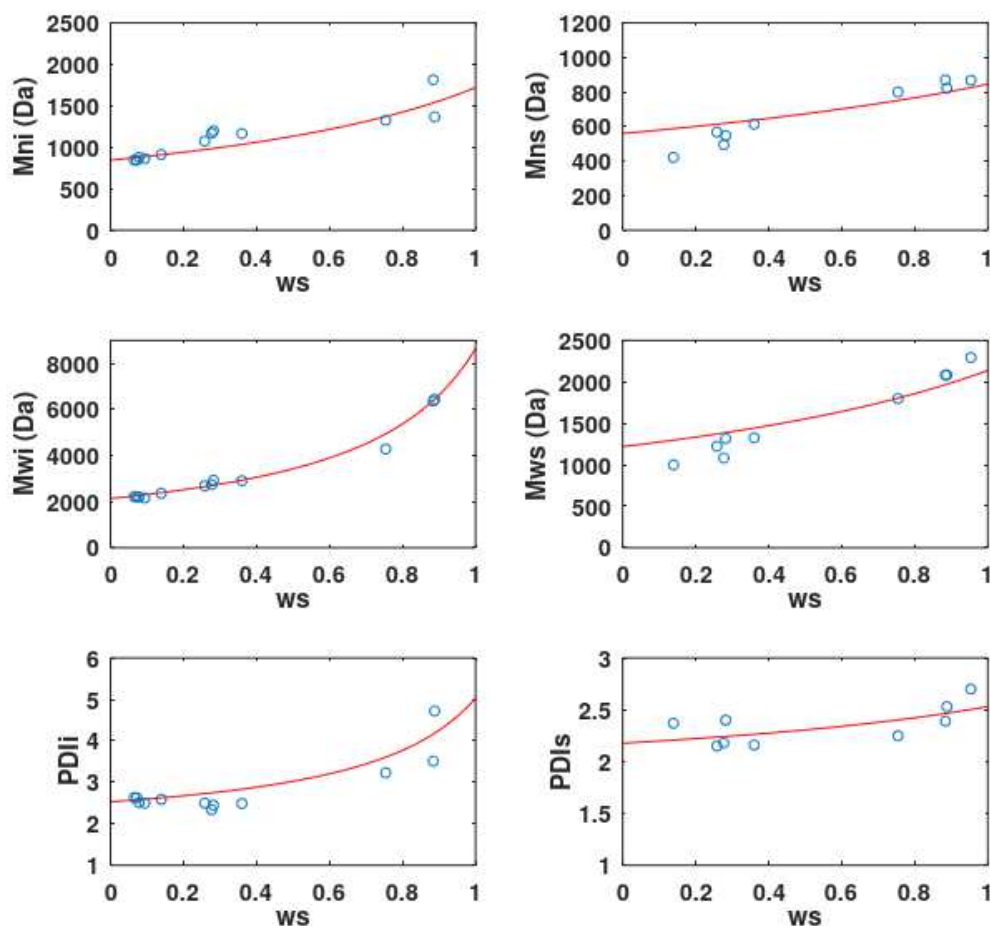


Figura 6.11 – Modelagens matemáticas das Mn, Mw e PDI da lignina pH 9 em função da fração mássica solúvel

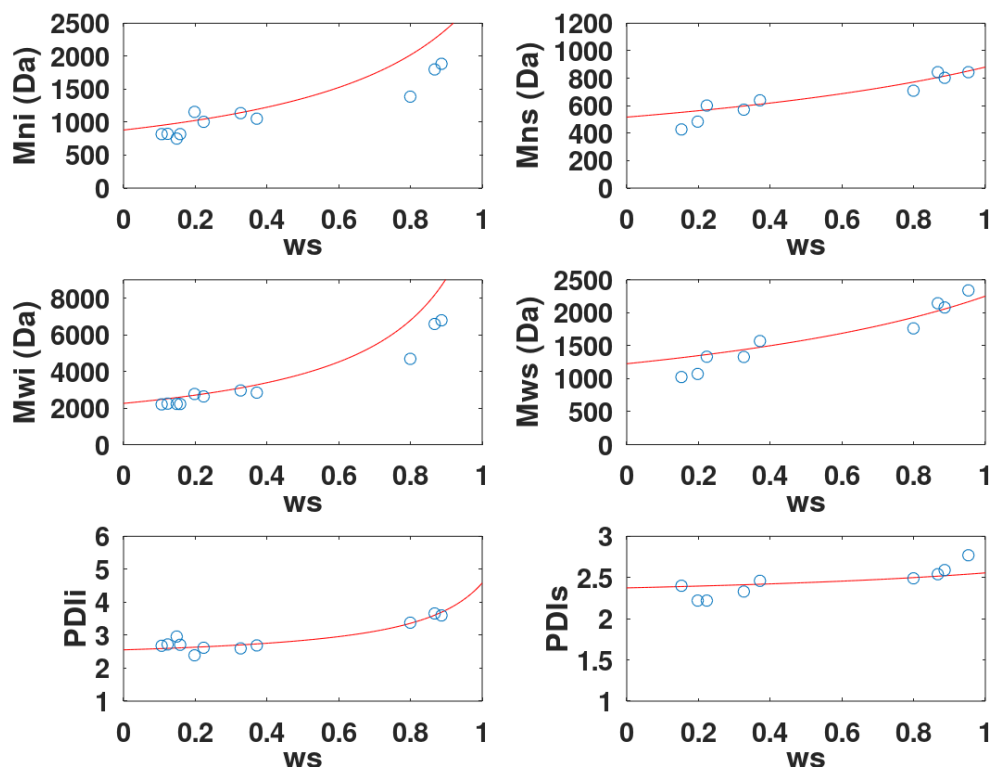


Figura 6.12 – Modelagens matemáticas das Mn, Mw e PDI da lignina pH 8 em função da fração mássica solúvel

Complementando os modelos propostos, a fração mássica w_s pode ser relacionada com os parâmetros de solubilidade de Hansen polares de acordo com as relações $y = 0,071\delta_p + 0,017$ para a lignina pH 9 e $y = 0,069\delta_p + 0,065$ para a lignina pH 8 obtidas com as análises multilíneas.

Dessa maneira, as massas molares das frações solúveis e insolúveis foram estimadas teoricamente em função do parâmetro de solubilidade de Hansen polar dos solventes (δ_p) e comparadas com os resultados experimentais conforme Figuras 6.13 e 6.14.

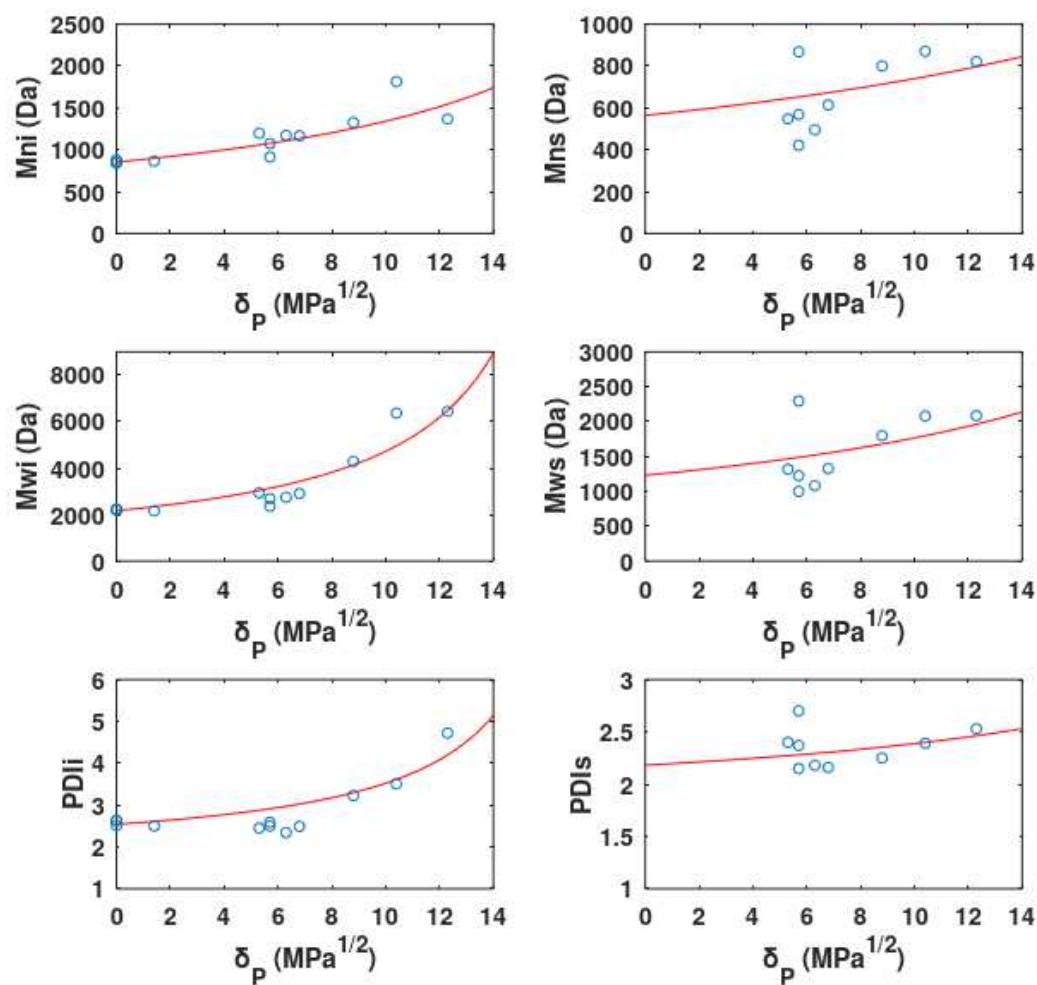


Figura 6.13 – Modelagens matemáticas das M_N , M_W e PDI da lignina pH 9 em função do δ_p dos solventes

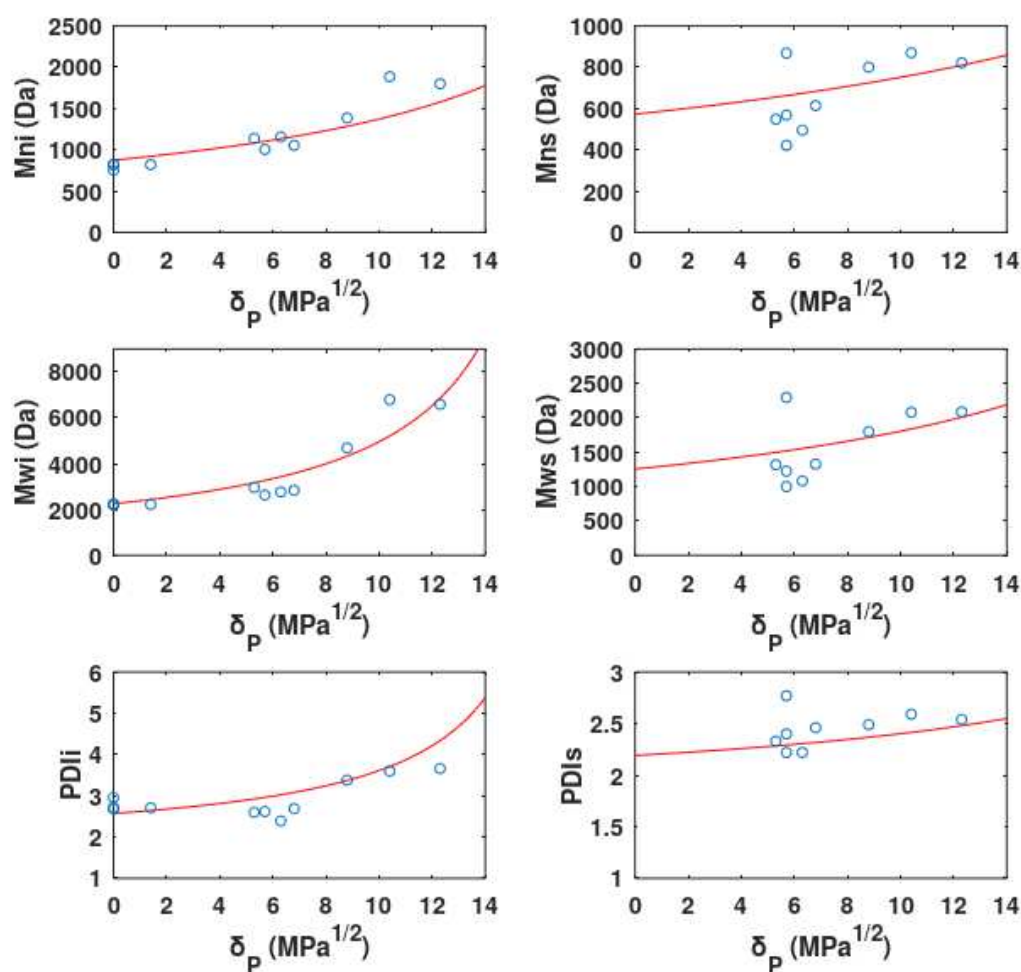


Figura 6.14 – Modelagens matemáticas das M_N , M_W e PDI da lignina pH 8 em função do δ_p dos solventes

As massas molares das frações das ligninas ficaram bem próximos dos resultados teóricos preditos no modelo. Dessa maneira, as hipóteses do parâmetro k e das polidispersidades das frações constantes refletiram numa boa predição das massas molares em função do δ_p dos solventes utilizados.

As massas molares das frações aumentaram em função da polaridade do solvente utilizado. Ainda assim, as massas molares das frações solúveis foram menores do que a lignina bruta enquanto as insolúveis foram maiores. Dessa maneira, foi possível construir um diagrama para relacionar as massas molares das frações com os δ_p dos

solventes (Figuras 6.15 e 6.16).

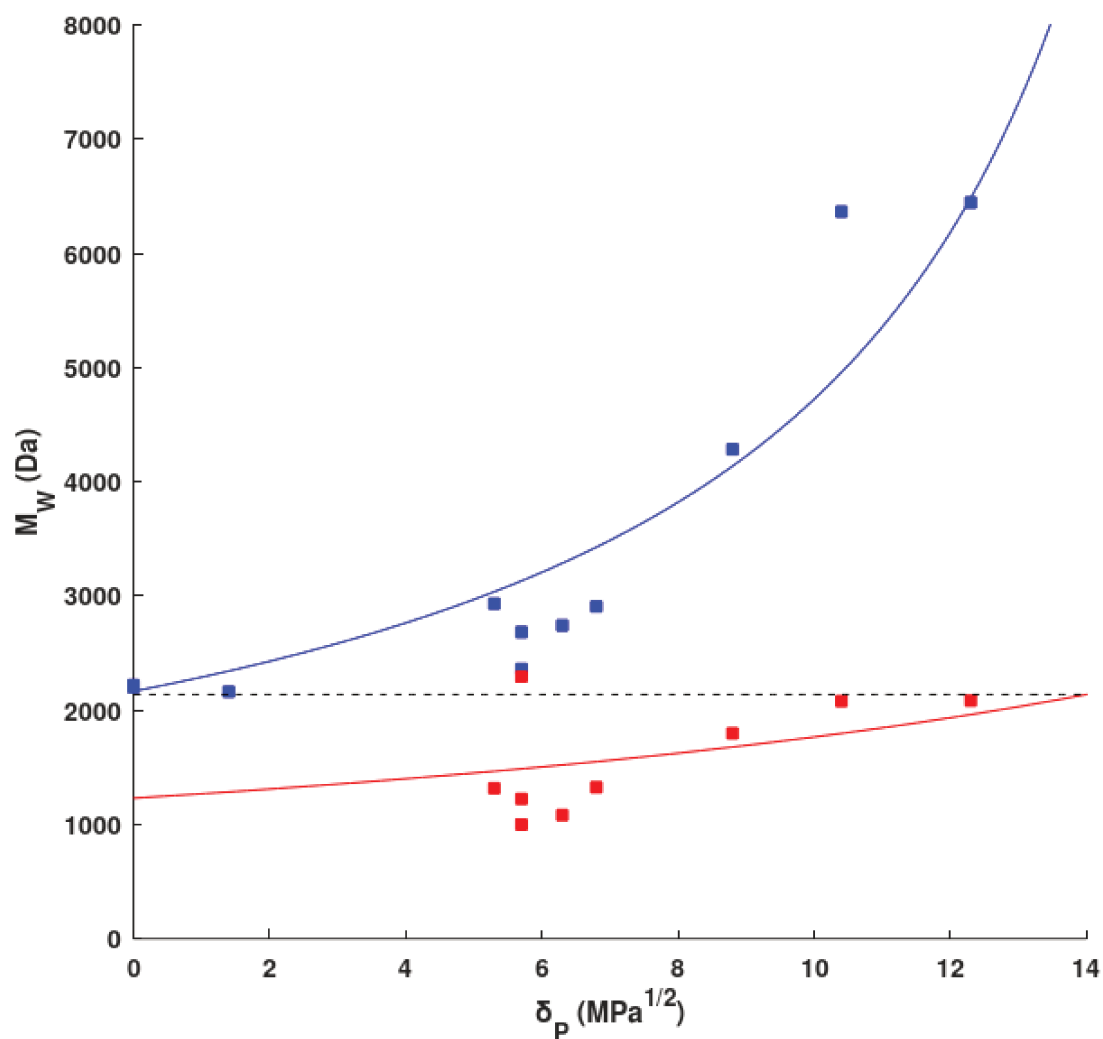


Figura 6.15 – Massas molares médias ponderadas (M_w) da lignina pH 9 e de suas frações solúveis ■ e insolúveis ■ em função de δ_P dos solventes. A linha tracejada (- -) representa a massa molar da lignina bruta.

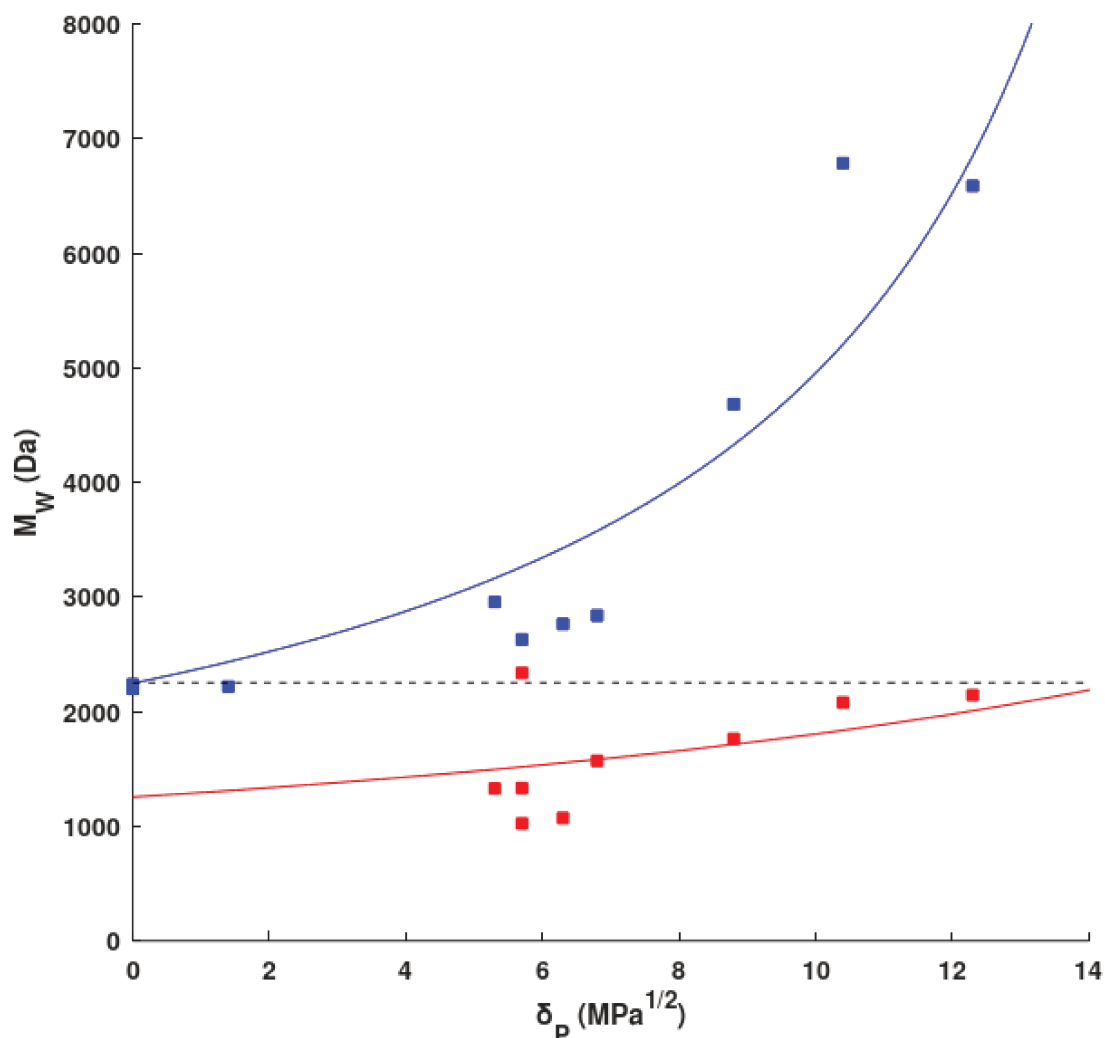


Figura 6.16 – Massas molares médias ponderadas (M_w) da lignina pH 8 e de suas frações solúveis ■ e insolúveis ■ em função de δ_p dos solventes. A linha tracejada (- -) representa a massa molar da lignina bruta.

Com os fracionamentos e as expressões matemáticas desenvolvidas nesse trabalho, como os parâmetros de fracionamento k_N e k_W e com as regressões do rendimento de solubilização em função de δ_p , agora é possível ter um controle melhor e um critério de seleção de solventes mais apropriado para obter frações de lignina que cumpram às demandas exigidas por legislações de segurança do trabalho e ambientais, por exemplo, ao contrário de outros trabalhos onde os solventes eram escolhidos ao acaso e então as

propriedades das frações eram determinadas.

Além disso, os resultados das polidispersidades das frações, que também foram estimadas pelas expressões matemáticas desenvolvidas nesse trabalho, podem complementar a discussão teórica em operações unitárias de separação de componentes poliméricos com uma distribuição de massas molares mais estreita.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Com as análises de lignina Klason, bem como FTIR e HSQC, concluiu-se que as duas ligninas estudadas nesse trabalho, pH 9 e pH 8, apresentaram teores muito similares em relação ao teor de lignina real, porém foram diferentes em relação aos teores de cinzas e carboidratos. Dessa maneira, o pH de precipitação do licor negro não afetou de maneira significativa as propriedades químicas das duas ligninas e, portanto, ambas poderiam ser utilizadas como material de partida em um fracionamento por solventes.

O estudo dos rendimentos de solubilização das ligninas nos solventes foi crucial para determinar a interação das ligninas em diferentes meios, variando de meios polares à apolares. Concluiu-se que as ligninas possuem uma forte interação com solventes polares próticos e apróticos como: etanol, metanol, acetona e tetraidrofurano. Essa afirmação foi sustentada após as análises multilíneas pois concluiu-se que o parâmetro de solubilidade polar (δ_p) dos solventes foi o único parâmetro que correlacionou os rendimentos de solubilização das duas ligninas com as características químicas dos solventes.

A caracterização das frações provenientes dos ensaios de solubilização foi fundamental para quantificar cada grupo funcional das ligninas e, embora não tenha havido um padrão claro da variação desses teores em função dos solventes utilizados, as mu-

danças estruturais nas frações foram além das massas molares indicando, portanto, que os fracionamentos foram capazes de selecionar polifenóis com grupos químicos específicos em cada solvente.

Em relação aos fracionamentos das ligninas nos solventes, as massas molares das frações solúveis foram menores do que a massa molar da lignina bruta enquanto as insolúveis foram maiores. Essas massas molares foram correlacionadas com os rendimentos de solubilização e com o parâmetro de solubilidade polar dos solventes. Dessa maneira, os parâmetros de fracionamento, junto com os modelos matemáticos desenvolvidos, podem promover uma seleção de solventes melhor, ou misturas de solventes, com δ_p mais adequados para novos fracionamentos das ligninas visando obter massas molares de interesse comercial.

Além disso, através do fracionamento das ligninas por solventes foi possível obter algumas frações insolúveis em etanol e metanol mais compatíveis para a produção de vanilina devido à diminuição da razão S/G nessas frações em comparação com as ligninas brutas.

A determinação dos parâmetros de solubilidade das ligninas pelas três teorias estudadas (Hildebrand, Hansen e Funcional) auxiliou e complementou o entendimento da afinidade desse material com os solventes orgânicos. Em relação à teoria de Hansen (HSP) foi imprescindível definir o critério de solubilidade antes do cálculo dos parâmetros para poder separar os solventes bons dos ruins. No caso, houve uma grande variação dos resultados dos parâmetros dependendo do critério adotado e, portanto, o critério de solubilidade deve ser muito bem evidenciado.

Já na teoria Funcional, os parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) foram melhores para representar a afinidade das ligninas pH 8 e pH 9 nos solventes orgânicos estudados, em comparação com os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) e Hildebrand. Os FSP das duas ligninas foram similares, o que não ocorreu nos HSP. Além disso, os parâmetros de solubilidade total (δ), obtido pelos FSP, foram próximos dos parâmetros dos solventes apróticos, que promoveram os maiores rendimentos de solubilização das ligninas (THF e acetona), porém foram distantes dos parâmetros de solubilidade totais dos álcoois, que também promoveram altos rendimentos de solubilização.

Dessa maneira, foram encontradas duas regiões de alta solubilidade, uma nos solventes apróticos e outra nos próticos onde podem ocorrer solubilizações de compostos fenólicos diferentes. No poliedro construído na teoria Funcional foi possível visualizar essas regiões e, portanto, essa representação geométrica dos rendimentos de solubilização com os parâmetros de solubilidade dos solventes foi a mais abrangente para determinar as interações das ligninas.

Assim, novos estudos podem ser desenvolvidos para unir a construção do poliedro de solubilização com os modelos matemáticos desenvolvidos nesse trabalho e, assim, escolher solventes mais compatíveis com a lignina para promover o melhor aproveitamento deste material como matéria-prima renovável a partir do seu fracionamento em solventes orgânicos.

REFERÊNCIAS

ALIBABA. *lignin surfactant chemicals*. 2020. Disponível em: <<https://www.alibaba.com/showroom/lignin-surfactant-chemicals.html>>.

ALMEIDA, T. M.; CORTEZ, P. C.; AUZUIR, R.; CAVALCANTE, T. d. S.; BARROSO, G. C. Modelagem de um gerador automático de malha delaunay utilizando rede de petri colorida. 2010.

AMHERST. *Solvent physical properties*. 2020. Disponível em: <<https://people.chem.umass.edu/xray/solvent.html>>.

ANDRADE, J. C. d. R.; IBARRA, D.; SUÁREZ, A. G.; MARTÍNEZ, n. T. Py-gc-ms and ftir analyses of lignins from non-woody plants used for manufacturing high-quality paper pulps. *7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, p. 213–216, 2002.

ANDRITZ. *A-Recovery+ chemical recovery solutions for kraft mills*. 2019. Disponível em: <<https://www.andritz.com/products-en/group/pulp-and-paper/pulp-production/kraft-pulp/a-recovery-plus/a-recovery-plus>>.

ARAUJO, J. D. P. Production of vanillin from lignin present in the kraft black liquor of the pulp and paper industry. 2008.

ARAÚJO, L. C. P.; YAMAJI, F. M.; LIMA, V. H.; BOTARO, V. R. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 314, p. 123757, 2020.

BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. d. S.; GROOTE, R. A. M. C. D. Solvent effects on organosolv lignin from *pinus caribaea hondurensis*. *Holzforschung-International Jour-*

nal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, Walter de Gruyter, Berlin/New York, v. 46, n. 4, p. 343–348, 1992.

BARTON, A. *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. [S.l.]: Taylor & Francis, 1990.

BISWAS, R.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B. Wet explosion: a universal and efficient pretreatment process for lignocellulosic biorefineries. *BioEnergy Research*, 01 2015.

BOERIU, C. G.; FIȚIGĂU, F. I.; GOSSELINK, R. J.; FRISSEN, A. E.; STOUTJESDIJK, J.; PETER, F. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterisation of isolated fractions. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 62, p. 481–490, 2014.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, v. 54, n. 1, p. 519–546, 2003.

BONAWITZ, N. D.; CHAPPLE, C. The genetics of lignin biosynthesis: connecting genotype to phenotype. *Annual review of genetics*, Annual Reviews, v. 44, p. 337–363, 2010.

CHANDA, M. *Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach*. [S.l.]: CRC Press, 2013.

CHEN, C.; ROBERT, D. 1h and 13c nmr spectroscopy of lignin, in: Wood, w.a., kellogg, t.s. *Methods in Enzymology*, p. 154–155, 1988.

CNA, C. da Agricultura e Pecuária do B. *O Brasil é um dos maiores produtores de Florestas Plantadas do mundo*. 2020. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/noticias/o-brasil-e-um-dos-maiores-produtores-de-florestas-plantadas-do-mundo>>.

CRUZ, S. H. da. Bagaço e palha da cana são fontes de celulose para gerar álcool. *Visão agrícola*, n. 8, 2008.

CUI, C.; SUN, R.; ARGYROPOULOS, D. S. Fractional precipitation of softwood kraft lignin: isolation of narrow fractions common to a variety of lignins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 2, n. 4, p. 959–968, 2014.

DIZHBITE, T.; TELYSHEVA, G.; JURKJANE, V.; VIESTURS, U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins—natural antioxidants. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 95, n. 3, p. 309–317, 2004.

DONATE, P. M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 6, n. 2, p. 101–117, 2014.

- DUVAL, A.; VILAPLANA, F.; CRESTINI, C.; LAWOKO, M. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. *Holzforschung*, De Gruyter, v. 70, n. 1, p. 11–20, 2016.
- EMUNDS, R. L. *et al.* Balanço de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose. 2010.
- EVTUGUIN, D. V.; NETO, P. Recent advances in eucalyptus wood chemistry: Structural features through the prism of technological response. In: *3th International colloquium on eucalyptus pulp*. Belo Horizonte, Brasil. [S.l.: s.n.], 2007.
- FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by ft-ir spectroscopy. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, v. 45, n. s1, p. 21–28, 1991.
- GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. Lignin-polyurethane based biodegradable foam. *Open J Polym Chem*, v. 8, n. 01, p. 1, 2018.
- GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Lignins: major sources, structure and properties*. [S.l.]: Elsevier, 2008. 201–224 p.
- GHARAGHEIZI, F. New procedure to calculate the hansen solubility parameters of polymers. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 103, n. 1, p. 31–36, 2007.
- GIOIA, C.; RE, G. L.; LAWOKO, M.; BERGLUND, L. Tunable thermosetting epoxies based on fractionated and well-characterized lignins. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 140, n. 11, p. 4054–4061, 2018.
- GOMES, M. S. S. O.; BRITO, D. M.; LUZ, R. A. S.; ALMEIDA, B. C. Utilização de modelos da mecânica quântica no ensino de interações intermoleculares. *ABQ*, 2007. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/6/6-165-19.htm>>.
- GONÇALVES, A. R.; SCHUCHARDT, U.; BIANCHI, M. L.; CURVELO, A. A. Piasava fibers (*attalea funifera*): Nmr spectroscopy of their lignin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 11, n. 5, p. 491–494, 2000.
- GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. Nmr chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *The Journal of organic chemistry*, ACS Publications, v. 62, n. 21, p. 7512–7515, 1997.
- GRANATA, A.; ARGYROPOULOS, D. S. 2-chloro-4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, a reagent for the accurate determination of the uncondensed and condensed phenolic moieties in lignins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 43, n. 6, p. 1538–1544, 1995.

HANSEN, C. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition*. [S.l.]: CRC Press, 2007.

HOWELL, J.; ROESING, M.; BOUCHER, D. A functional approach to solubility parameter computations. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 121, n. 16, p. 4191–4201, 2017.

HRUSKA, J. *Dispersion forces*. 2017. Disponível em: <<https://www.quora.com/What-is-a-dispersion-force>>.

IBÁ, I. B. de Árvores. *Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores*. 2020. Disponível em: <<https://iba.org/dados-estatisticos>>.

IBÁ, I. B. de Árvores. *Relatório 2019*. 2020. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>.

INNVENTIA. Kraft lignins ash content oven-ignition at 525 °c method. *Biorefinery test methods*, 2016.

KADLA, J.; KUBO, S.; VENDITTI, R.; GILBERT, R.; COMPERE, A.; GRIFFITH, W. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 15, p. 2913–2920, 2002.

KHALED, N. *Straight line and plane intersection*. 2020. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/17751-straight-line-and-plane-intersection>>.

KLINE, L. M.; HAYES, D. G.; WOMAC, A. R.; LABBE, N. Simplified determination of lignin content in hard and soft woods via uv-spectrophotometric analysis of biomass dissolved in ionic liquids. *BioResources*, v. 5, n. 3, p. 1366–1383, 2010.

KOUISNI, L.; GAGNE, A.; MAKI, K.; HOLT-HINDLE, P.; PALEOLOGOU, M. Lignoforce system for the recovery of lignin from black liquor: Feedstock options, odor profile, and product characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 4, n. 10, p. 5152–5159, 2016.

LI, H.; MCDONALD, A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Industrial crops and products*, Elsevier, v. 62, p. 67–76, 2014.

LI, R. J.; GUTIERREZ, J.; CHUNG, Y.-L.; FRANK, C. W.; BILLINGTON, S. L.; SATTELY, E. S. A lignin-epoxy resin derived from biomass as an alternative to formaldehyde-based wood adhesives. *Green chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 7, p. 1459–1466, 2018.

- LIGNOWORKS. *What is Lignin?* 2016. Disponível em: <<http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>>.
- LIU, D.; LI, Y.; QIAN, Y.; XIAO, Y.; DU, S.; QIU, X. Synergistic antioxidant performance of lignin and quercetin mixtures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 8424–8428, 2017.
- LIU, Q.; LUO, L.; ZHENG, L. Lignins: Biosynthesis and biological functions in plants. *International journal of molecular sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 19, n. 2, p. 335, 2018.
- LOURENÇO, A.; PEREIRA, H. Compositional variability of lignin in biomass. *Lignin: Trends and Applications*, p. 65, 2018.
- LOUWERSE, M. J.; MALDONADO, A.; ROUSSEAU, S.; MOREAU-MASSELON, C.; ROUX, B.; ROTHENBERG, G. Revisiting hansen solubility parameters by including thermodynamics. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 18, n. 21, p. 2999–3006, 2017.
- MA, J.; ZHOU, L. A new procedure for calculating hansen solubility parameters of carbon nanotube/polymer composites. *Polymer bulletin*, Springer, v. 68, n. 4, p. 1053–1063, 2012.
- MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar. 2009.
- MARTIN, A.; NEWBURGER, J.; ADJEI, A. Extended hildebrand solubility approach: solubility of theophylline in polar binary solvents. *Journal of pharmaceutical sciences*, Elsevier, v. 69, n. 5, p. 487–491, 1980.
- MENEZES, F. F.; RENCORET, J.; NAKANISHI, S. C.; NASCIMENTO, V. M.; SILVA, V. F. N.; GUTIERREZ, A.; RIO, J. C. del; ROCHA, G. J. M. Alkaline pretreatment severity leads to different lignin applications in sugar cane biorefineries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 5702–5712, 2017.
- MISRA, M. K.; RAGLAND, K. W.; BAKER, A. J. Wood ash composition as a function of furnace temperature. *Biomass and Bioenergy*, Pergamon, v. 4, n. 2, p. 103–116, 1993.
- MODARRESI, H.; CONTE, E.; ABILDSKOV, J.; GANI, R.; CRAFTS, P. Model-based calculation of solid solubility for solvent selection: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 47, n. 15, p. 5234–5242, 2008.
- MÖRCK, R.; YOSHIDA, H.; KRINGSTAD, K. P.; HATAKEYAMA, H. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. 1. functional groups (13) c-nmr-spectra and molecular weight distributions. *Holzforschung (Germany, FR)*, 1986.

- MULLICK, A. K. Use of lignin-based products in concrete. In: *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. [S.l.]: Elsevier, 1996. p. 352–429.
- MYERS, B.; THEIVEYANATHAN, S.; O'BRIEN, N.; BOND, W. J. Growth and water use of eucalyptus grandis and pinus radiata plantations irrigated with effluent. *Tree Physiology*, Heron Publishing, v. 16, n. 1-2, p. 211–219, 1996.
- NANAYAKKARA, B.; MANLEY-HARRIS, M.; SUCKLING, I. D. Understanding the degree of condensation of phenolic and etherified c-9 units of in situ lignins. *Journal of agricultural and food chemistry*, ACS Publications, v. 59, n. 23, p. 12514–12519, 2011.
- NI, Y.; HU, Q. Alcell® lignin solubility in ethanol–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 57, n. 12, p. 1441–1446, 1995.
- NOVO, L. P. *Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012.
- PARITERRE. *sliceDelaunay*. 2020. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/56536-slicedelaunay>>.
- PIRRALHO, M.; FLORES, D.; SOUSA, V. B.; QUILHÓ, T.; KNAPIC, S.; PEREIRA, H. Evaluation on paper making potential of nine eucalyptus species based on wood anatomical features. *Industrial Crops and Products*, Elsevier, v. 54, p. 327–334, 2014.
- POLAT, Y.; STOJANOVSKA, E.; NEGAWO, T. A.; DONER, E.; KILIC, A. Lignin as an additive for advanced composites. In: *Green Biocomposites*. [S.l.]: Springer, 2017. p. 71–89.
- PONOMARENKO, J.; DIZHBITE, T.; LAUBERTS, M.; VIKSNA, A.; DOBELE, G.; BIKOVENS, O.; TELYSHEVA, G. Characterization of softwood and hardwood ligno-boost kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. *BioResources*, v. 9, n. 2, p. 2051–2068, 2014.
- PORTALACTION. *P-valor*. 2019. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/inferencia/512-calculo-e-interpretacao-do-p-valor>>.
- QUESADA-MEDINA, J.; CREMADES, F. J.; CARRILLO, P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 101, n. 21, p. 8252–8260, 2010.
- RALPH, J. R. S. A.; LANDUCCI, L. L. *NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds*. 2009. Disponível em: <www.glbric.org/databases_and_software/nmrdatabase/>.

RANA, R.; LANGENFELD-HEYSER, R.; FINKELDEY, R.; POLLE, A. Ftir spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of dipterocarpaceae. *Wood Science and Technology*, Springer, v. 44, n. 2, p. 225–242, 2010.

RANE, S. S.; CHOI, P. Polydispersity index: how accurately does it measure the breadth of the molecular weight distribution? *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 17, n. 4, p. 926–926, 2005.

REICHARDT, C.; WELTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9783527632220>>.

RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the way for lignin valorisation: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 55, n. 29, p. 8164–8215, 2016.

SAITO, T.; PERKINS, J. H.; VAUTARD, F.; MEYER, H. M.; MESSMAN, J. M.; TOLNAI, B.; NASKAR, A. K. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, v. 7, n. 1, p. 221–228, 2014.

SAMARTINI, A. *Regressão Linear Múltipla*. 2015. Disponível em: <<https://www.statmeup.com.br/#topico?pid=26>>.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Solubility of lignin and acetylated lignin in organic solvents. *BioResources*, v. 12, n. 1, p. 1548–1565, 2017.

SANTI, T. A lignina da suzano. *O Papel*, n. 7, p. 43, 2016.

SCHUERCH, C. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 74, n. 20, p. 5061–5067, 1952.

SELL, I. Utilização da regressão linear como ferramenta de decisão na gestão de custos. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Custos-ABC*. [S.l.: s.n.], 2005.

SILVA LEON CASEMIRO, A.; BENINI, S. M.; DIAS, L. S. *Fórum Ambiental: uma visão multidisciplinar da questão ambiental*. [S.l.: s.n.], 2015. ISBN 978-85-68242-18-6.

SILVA, S. G. d. L. Ivan dos S. *Abordagem Física de Compostos Orgânicos*. Antonella Carvalho de Oliveira, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.22533/at.ed.206191902>>.

- SIXTA, H. *Handbook of Pulp*, 2 Volume Set. [S.l.]: Wiley, 2006.
- STEWART, J. J.; AKIYAMA, T.; CHAPPLE, C.; RALPH, J.; MANSFIELD, S. D. The effects on lignin structure of overexpression of ferulate 5-hydroxylase in hybrid poplar1. *Plant physiology*, Am Soc Plant Biol, v. 150, n. 2, p. 621–635, 2009.
- STUDER, M. H.; DEMARTINI, J. D.; DAVIS, M. F.; SYKES, R. W.; DAVISON, B.; KELLER, M.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin content in natural populus variants affects sugar release. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 108, n. 15, p. 6300–6305, 2011.
- SUZANO. *Apresentação institucional*. 2017. Disponível em: <https://www.valor.com.br/sites/default/files/03.05.2017_1t17_apr_1.pdf>.
- TAPPI-222. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. 2006.
- THIELEMANS, W.; CAN, E.; MORYE, S.; WOOL, R. Novel applications of lignin in composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 83, n. 2, p. 323–331, 2002.
- THOMAS, M.; VLIET, T. V.; POEL, A. V. Physical quality of pelleted animal feed 3. contribution of feedstuff components. *Animal Feed Science and Technology*, Elsevier, v. 70, n. 1-2, p. 59–78, 1998.
- TIEMI, J. *Brasil já é o quarto maior produtor mundial de celulose*. 2009. Disponível em: <<http://www.revistaopapel.org.br/publicacoes.php?id=75>>.
- TOLBERT, A.; AKINOSHO, H.; KHUNSUPAT, R.; NASKAR, A. K.; RAGAUSKAS, A. J. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Wiley Online Library, v. 8, n. 6, p. 836–856, 2014.
- TOMANI, P. The lignoboost process. *Cellulose Chemistry & Technology*, v. 44, n. 1, p. 53, 2010.
- ULLMANN, F. (Ed.). *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [S.l.]: Wiley-VCH, 2006.
- VUORINEN, T. Chemistry of pulping and bleaching. *Aalto University School of Chemical technology*, p. 90, 2016.
- WANG, Y.; CHANTREAU, M.; SIBOUT, R.; HAWKINS, S. Plant cell wall lignification and monolignol metabolism. *Frontiers in plant science*, Frontiers, v. 4, p. 220, 2013.

WANG, Y.-Y.; LI, M.; WYMAN, C. E.; CAI, C. M.; RAGAUŠKAS, A. J. Fast fractionation of technical lignins by organic cosolvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 6, n. 5, p. 6064–6072, 2018.

WEN, J. L.; SUN, S. L.; XUE, B. L.; SUN, R. C. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state nuclear magnetic resonance (nmr) methodology. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 1, p. 359–391, 2013.

WERTZ, J.; DELEU, M.; COPPÉE, S.; RICHEL, A. *Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries*. [S.l.]: CRC Press, 2017. (Green Chemistry and Chemical Engineering).

WILHELM, E. Mitigating complexity: Cohesion parameters and related topics. i: The hildebrand solubility parameter. *Journal of Solution Chemistry*, v. 47, n. 10, p. 1626–1709, Nov 2018. ISSN 1572-8927. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0821-1>>.

XIE, S.; LI, Q.; KARKI, P.; ZHOU, F.; YUAN, J. S. Lignin as renewable and superior asphalt binder modifier. *ACS sustainable chemistry & engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 4, p. 2817–2823, 2017.

YUE, Y.; ABDELSALAM, M.; LUO, D.; KHATER, A.; MUSANYUFU, J.; CHEN, T. Evaluation of the properties of asphalt mixes modified with diatomite and lignin fiber: A review. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 3, p. 400, 2019.

ZHANG, C.-B.; CHEN, L.-H.; JIANG, J. Why fine tree roots are stronger than thicker roots: The role of cellulose and lignin in relation to slope stability. *Geomorphology*, Elsevier, v. 206, p. 196–202, 2014.

Apêndices

APÊNDICE A

RENDIMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO DAS LIGNINAS

Tabela A.1 – Rendimentos de solubilização das ligninas Kraft pH 8 e pH 9 nos solventes orgânicos

Solvente	Rendimento de solubilização (%)	
	Lignina pH 9	Lignina pH 8
Acetato de etila	28,2 ± 0,9	32,6 ± 1,2
Acetona	88,4 ± 2,0	86,7 ± 2,0
Butanol	25,8 ± 2,9	19,8 ± 3,0
Cicloexano	6,5 ± 1,0	10,6 ± 1,1
Diclorometano	27,7 ± 2,4	22,3 ± 1,2
d-Limoneno	3,4 ± 0,1	6,4 ± 1,2
Etanol	75,4 ± 0,9	80,0 ± 3,1
Heptano	7,8 ± 0,3	14,8 ± 3,2
Hexano	7,2 ± 0,9	12,3 ± 2,1
Isopropanol	13,9 ± 3,5	15,8 ± 2,3
Metanol	88,8 ± 0,6	88,7 ± 1,9
Propanol	36,0 ± 0,1	37,2 ± 0,2
Tetraidrofurano	95,4 ± 1,4	95,3 ± 1,3
Tolueno	9,4 ± 0,8	15,3 ± 1,0

APÊNDICE B

FTIR DAS LIGNINAS

São apresentados nesse apêndice os espectros de todas as frações das ligninas pH 9 e 8 que passaram pelos solventes: acetato de etila, acetona, butanol, cicloexano, diclorometano, etanol, heptano, hexano, isopropanol, d-limoneno, metanol, propanol, tetrahidrofurano e tolueno. Também são apresentados os FTIR das ligninas brutas.



Figura B.1 – Espectro FTIR do sulfato de sódio

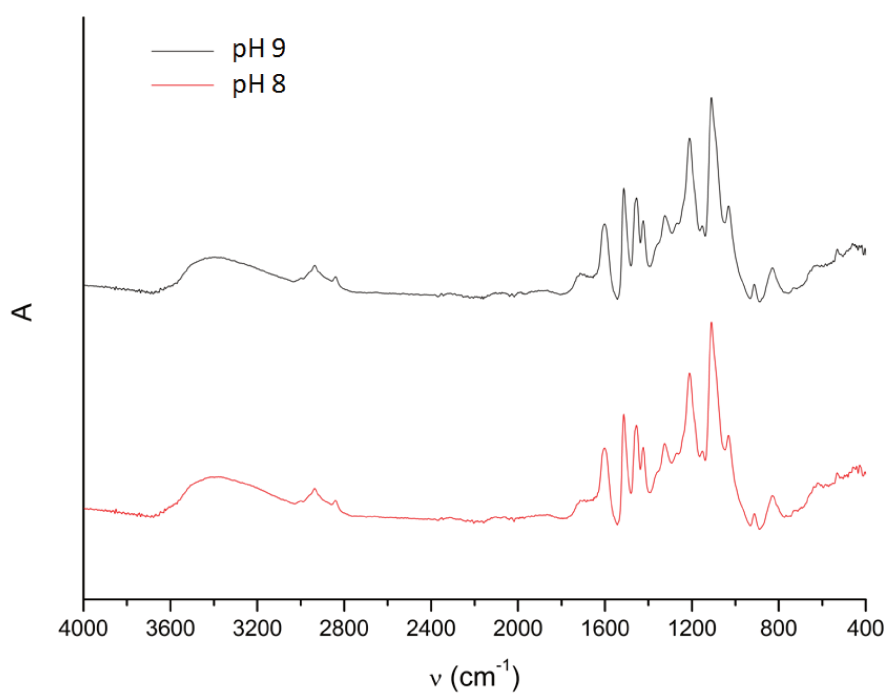
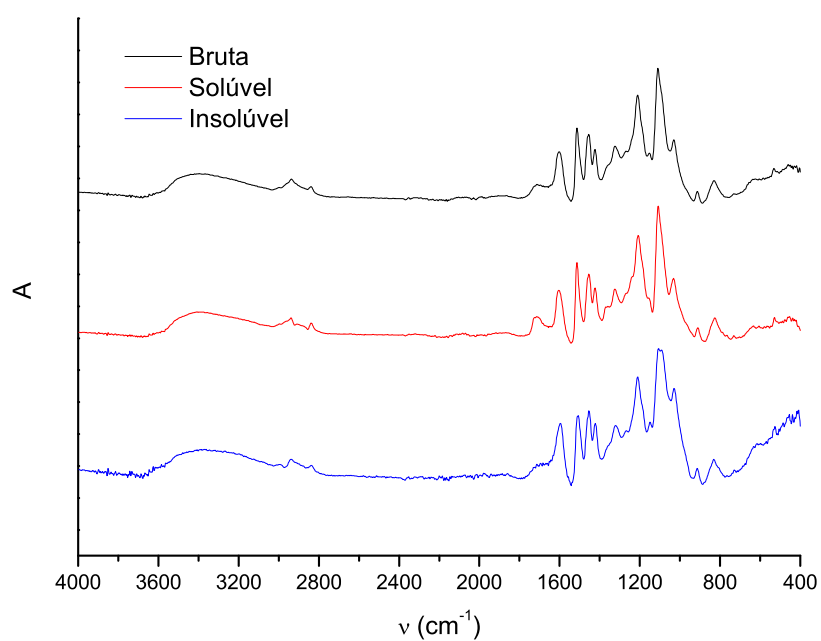
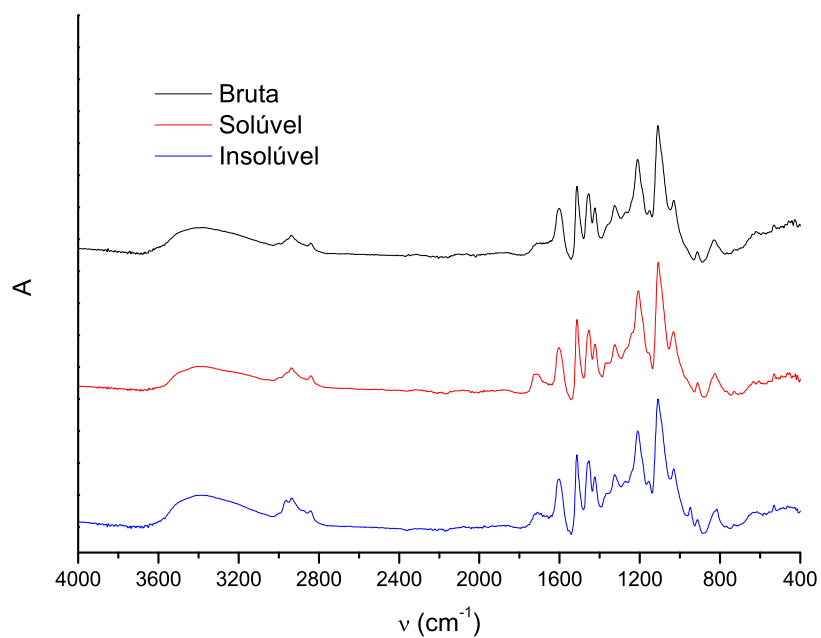


Figura B.2 – FTIR das ligninas brutas pH 9 ■ e pH 8 ■



(a) Lignina pH 9



(b) Lignina pH 8

Figura B.3 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em acetato de etila. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

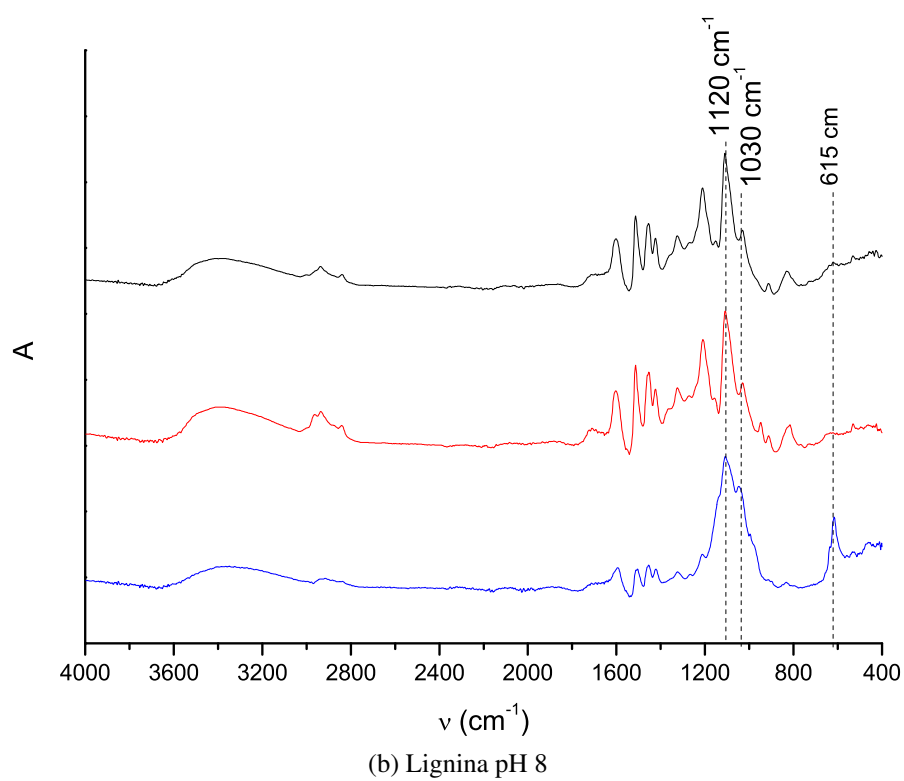
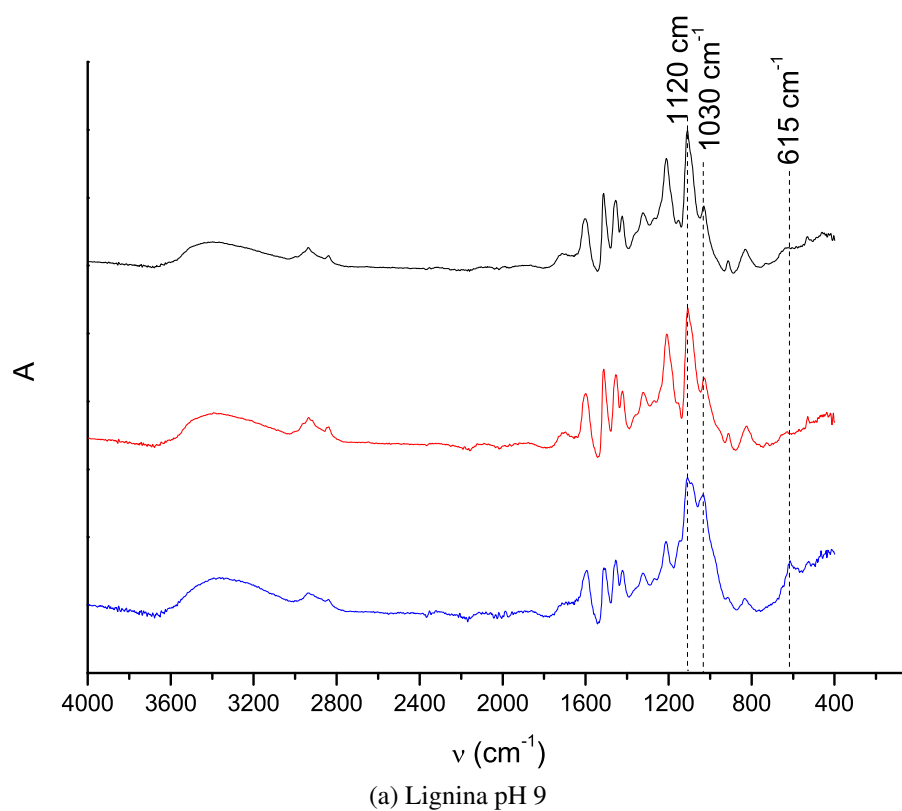
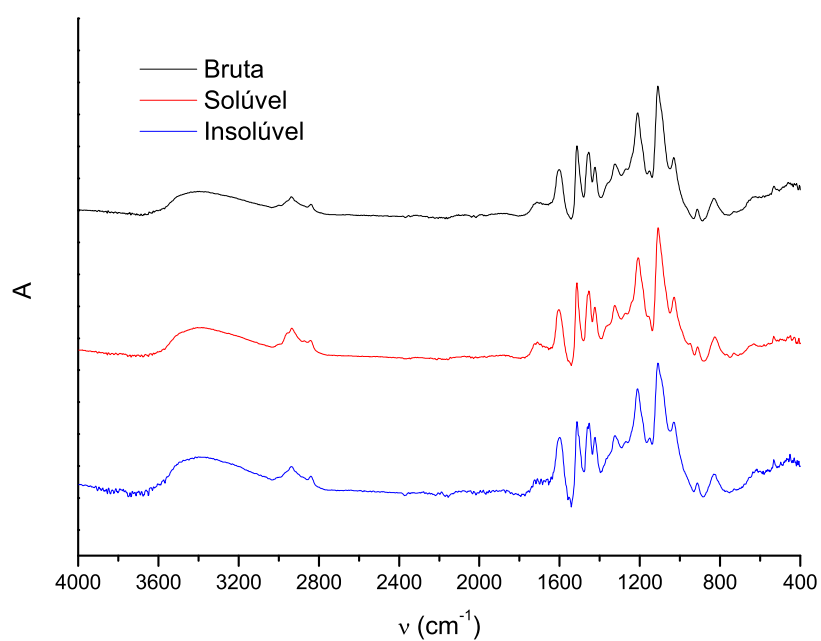
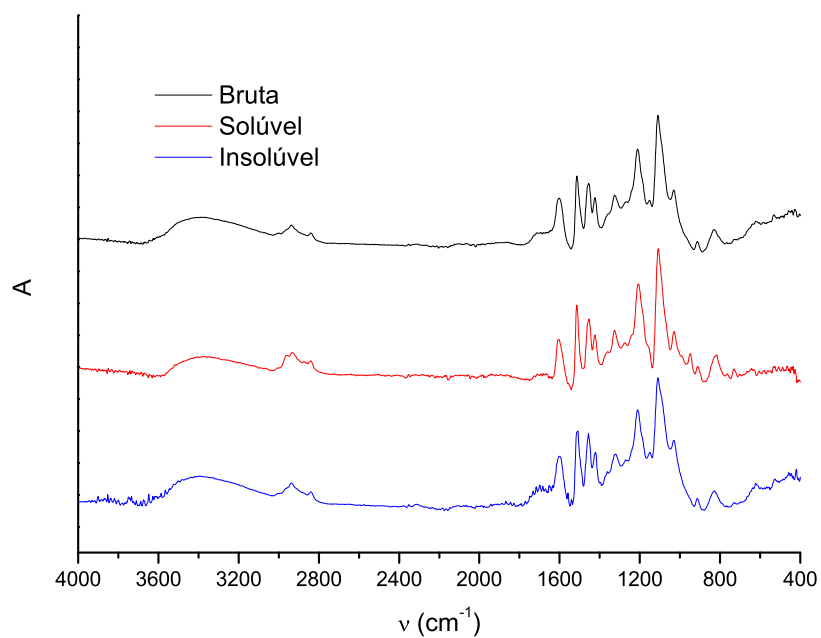


Figura B.4 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em acetona. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

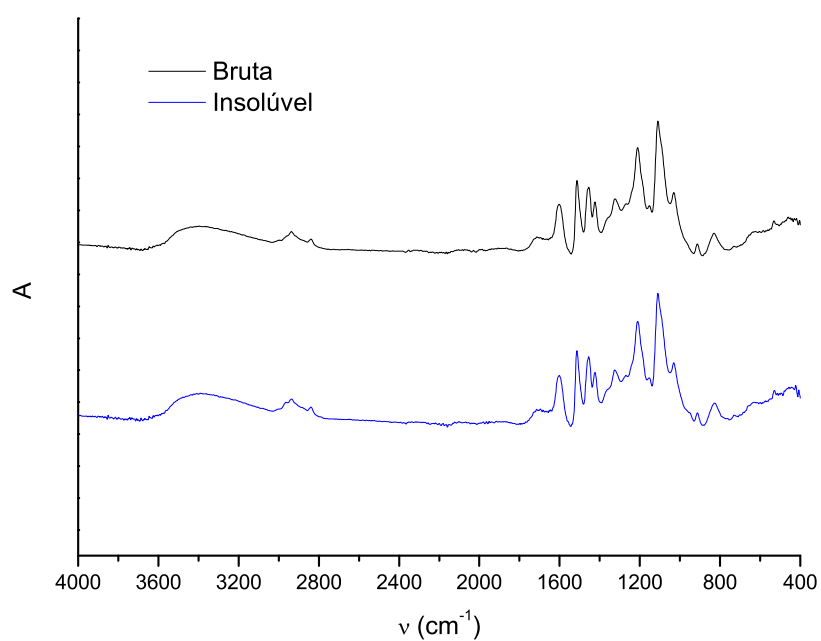


(a) Lignina pH 9

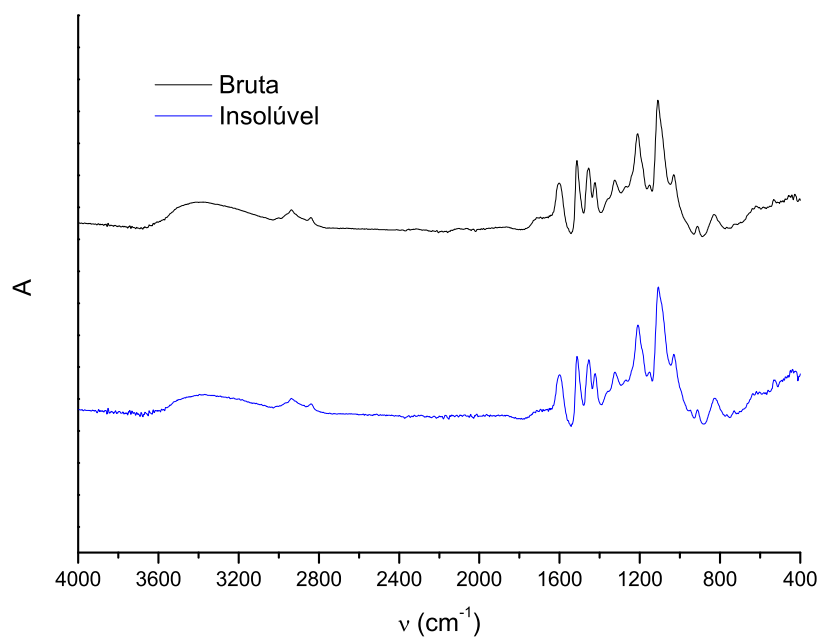


(b) Lignina pH 8

Figura B.5 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em butanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

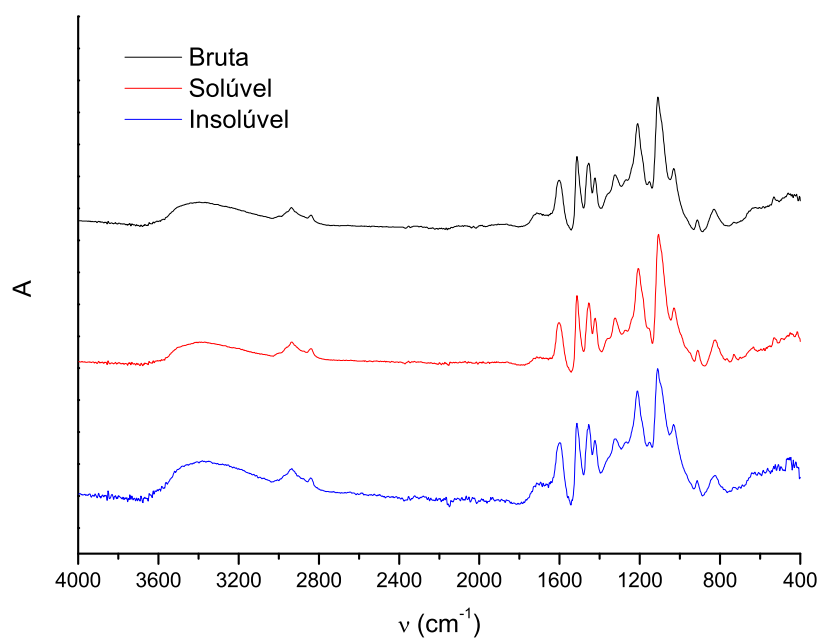


(a) Lignina pH 9

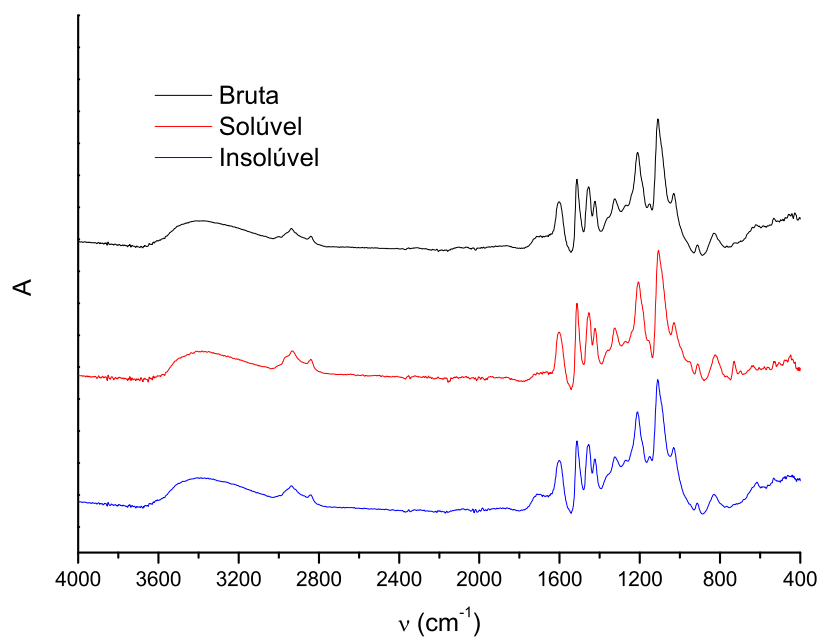


(b) Lignina pH 8

Figura B.6 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em cicloexano. Bruta ■ e Insolúvel ■

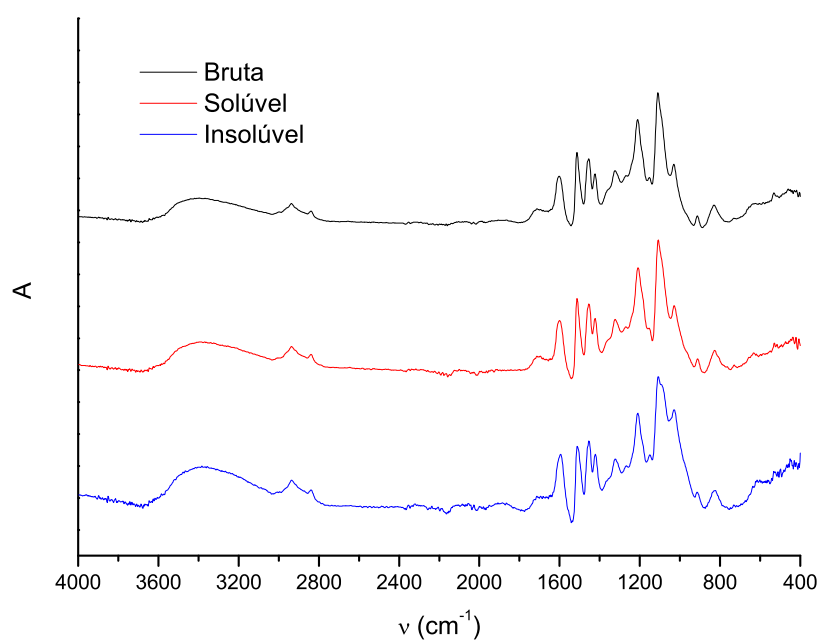


(a) Lignina pH 9

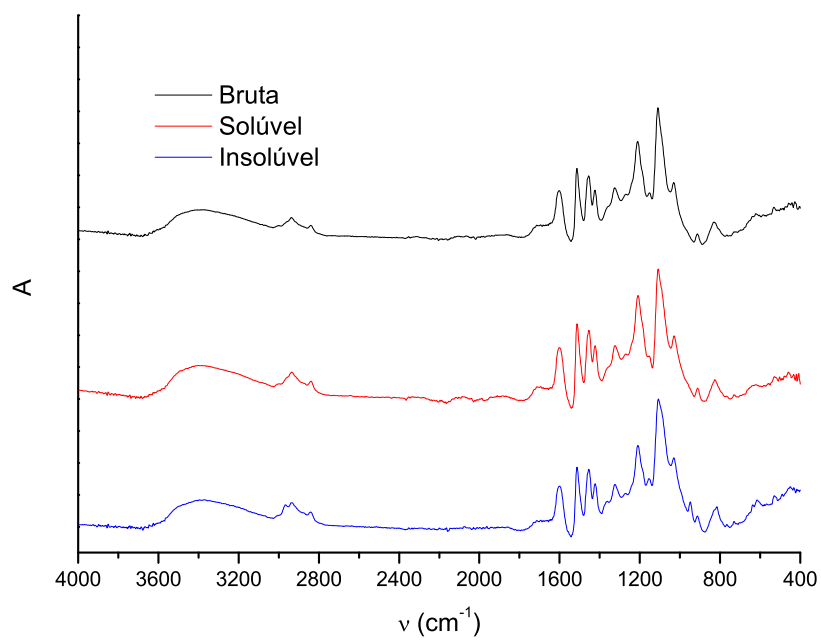


(b) Lignina pH 8

Figura B.7 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em diclorometano. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

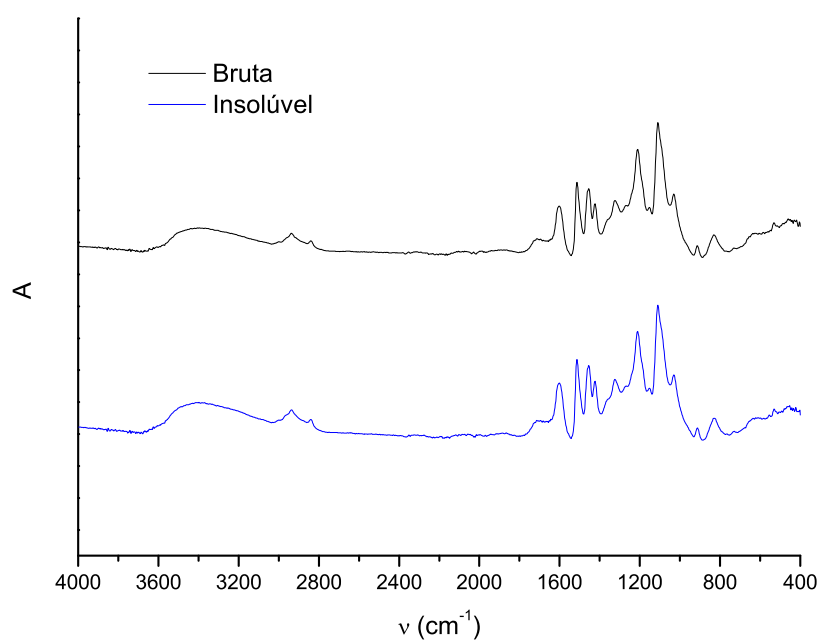


(a) Lignina pH 9

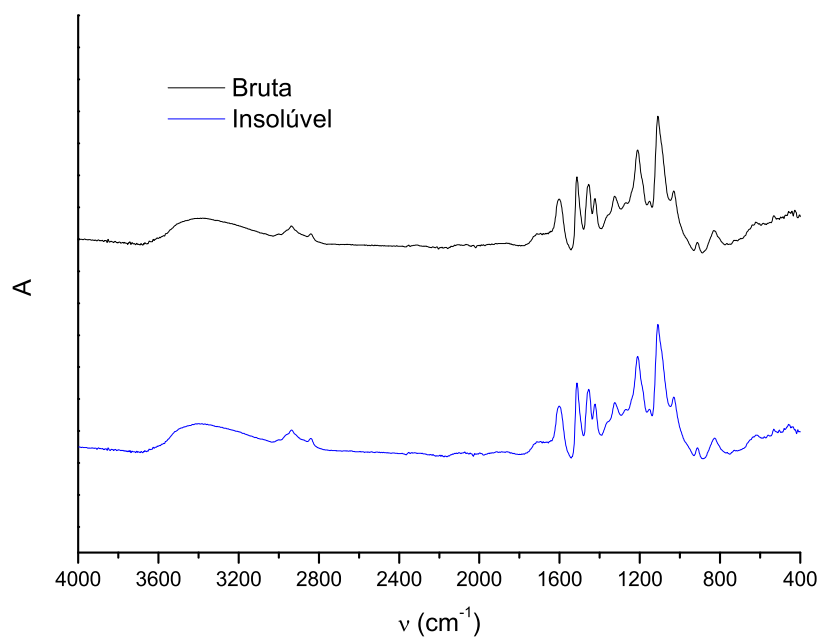


(b) Lignina pH 8

Figura B.8 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em etanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

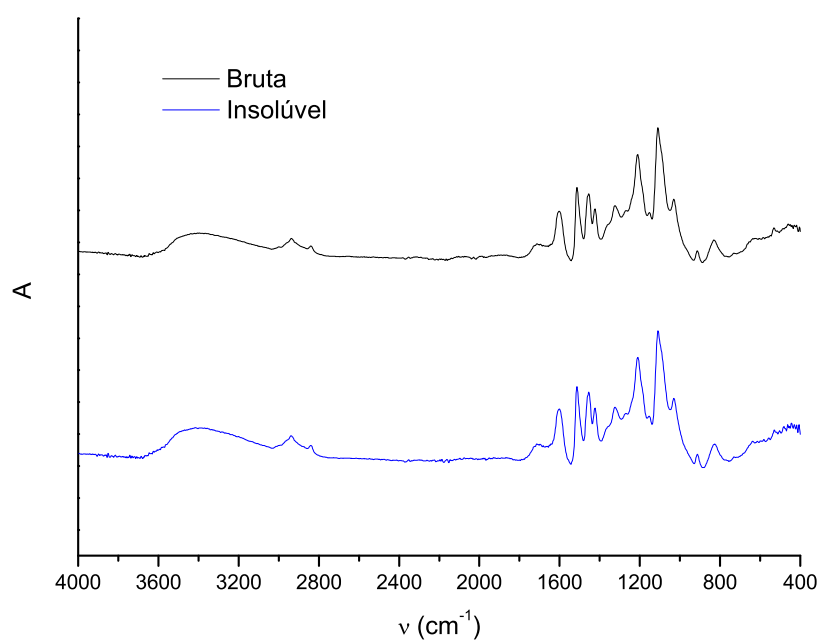


(a) Lignina pH 9

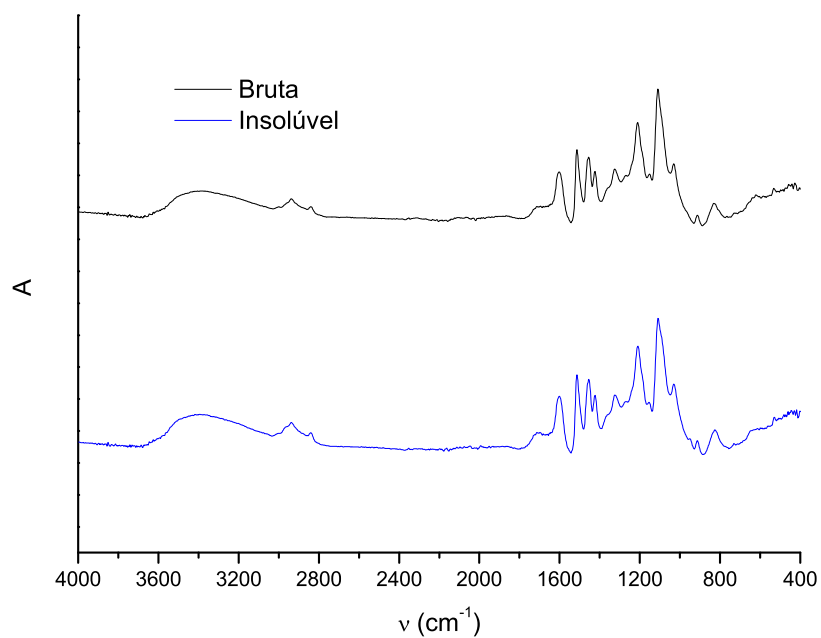


(b) Lignina pH 8

Figura B.9 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em heptano. Bruta ■ e Insolúvel ■

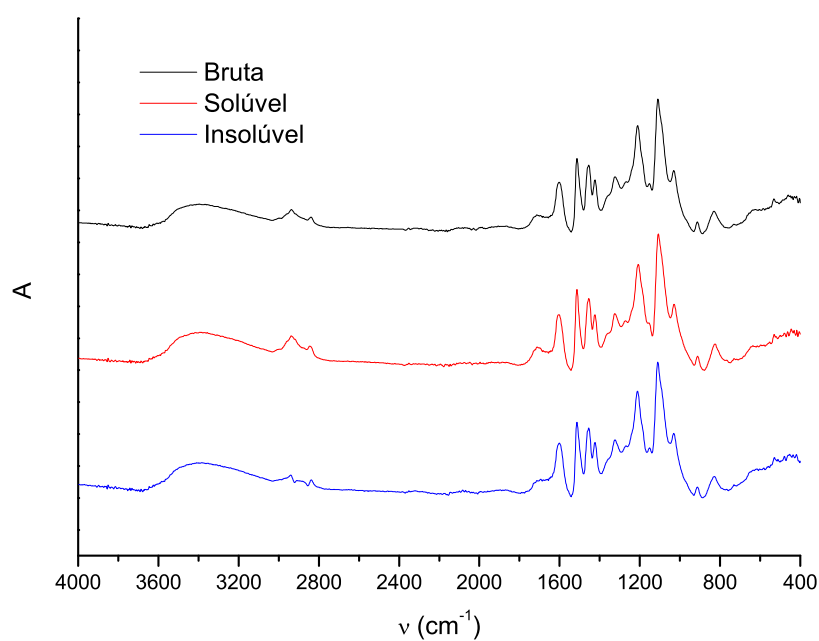


(a) Lignina pH 9

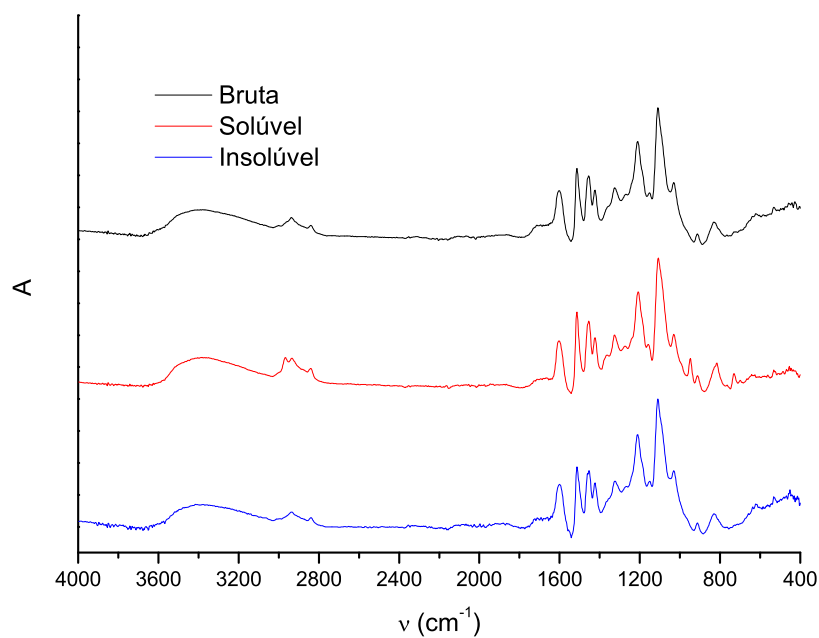


(b) Lignina pH 8

Figura B.10 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em hexano. Bruta ■ e Insolúvel ■

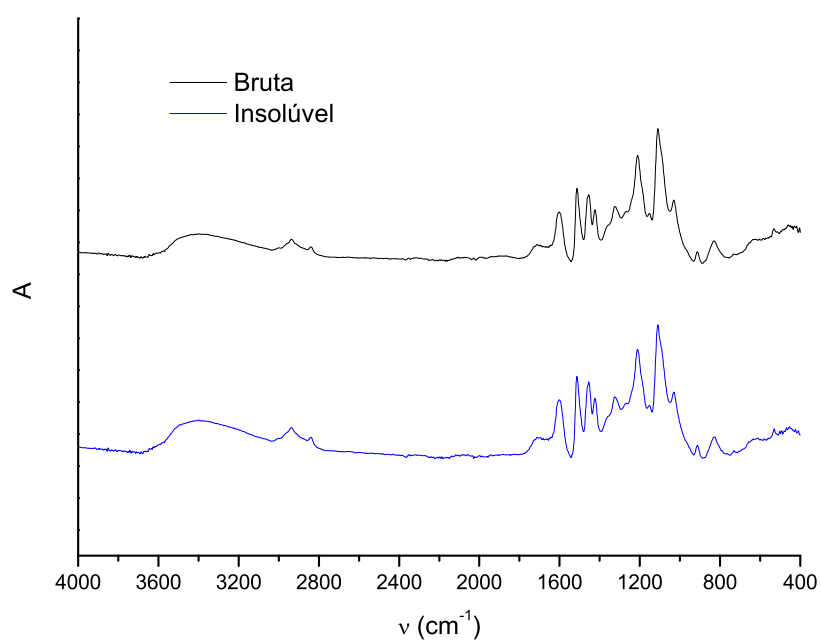


(a) Lignina pH 9

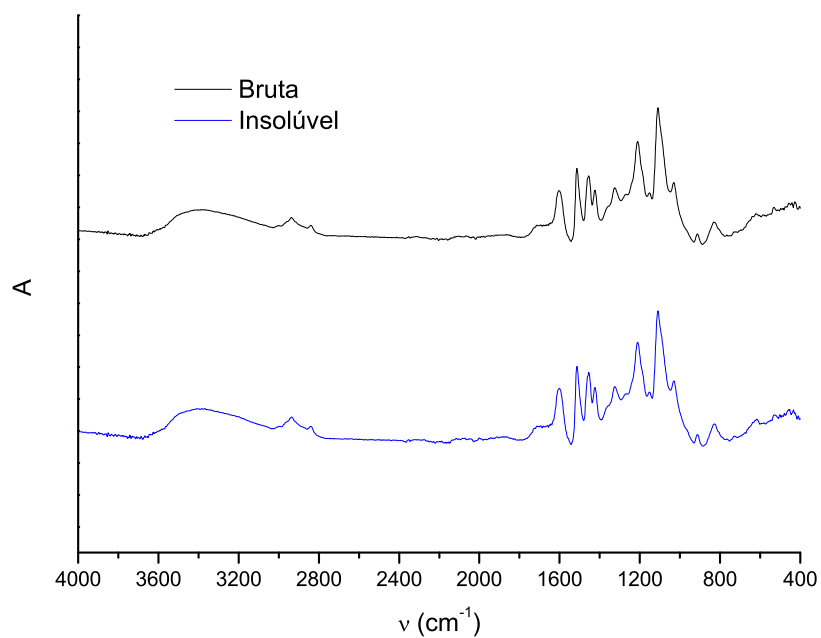


(b) Lignina pH 8

Figura B.11 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em isopropanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

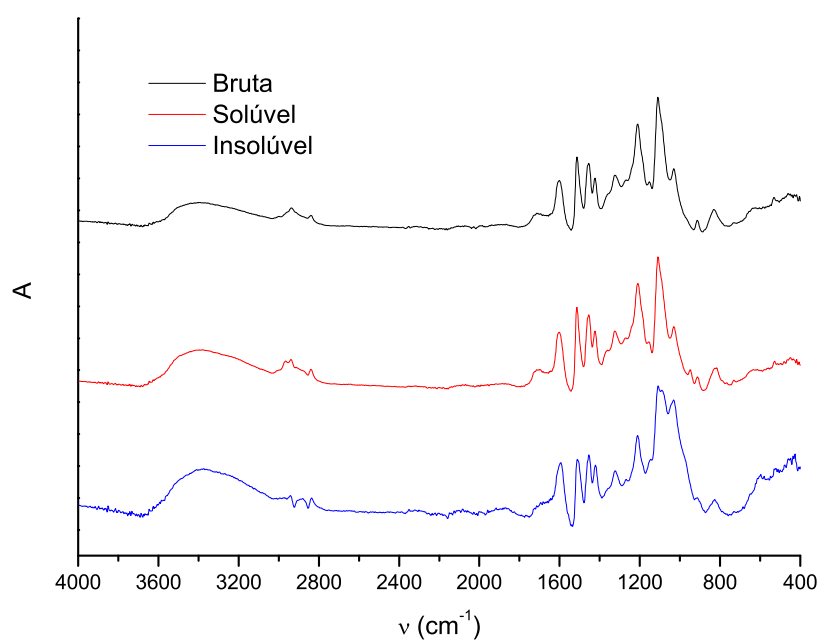


(a) Lignina pH 9

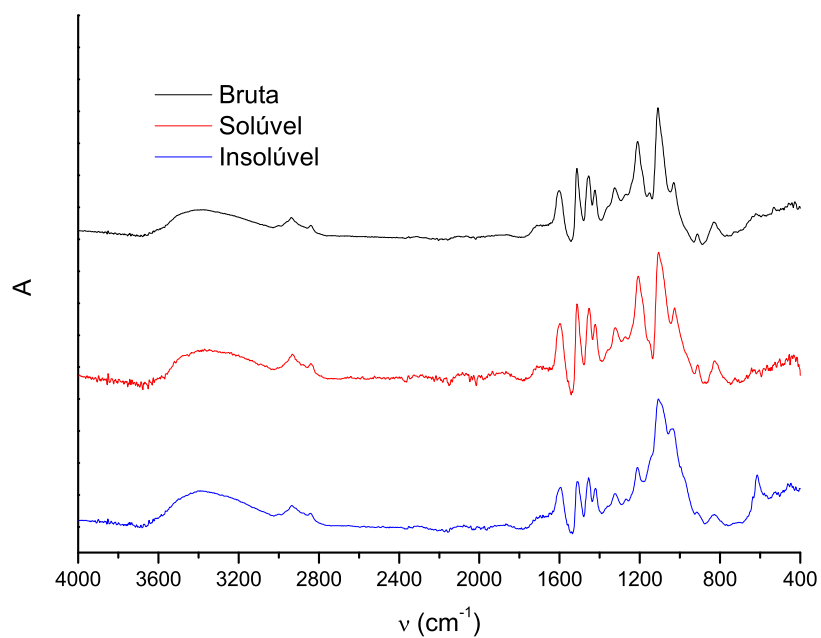


(b) Lignina pH 8

Figura B.12 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em D-limoneno. Bruta ■ e Insolúvel ■

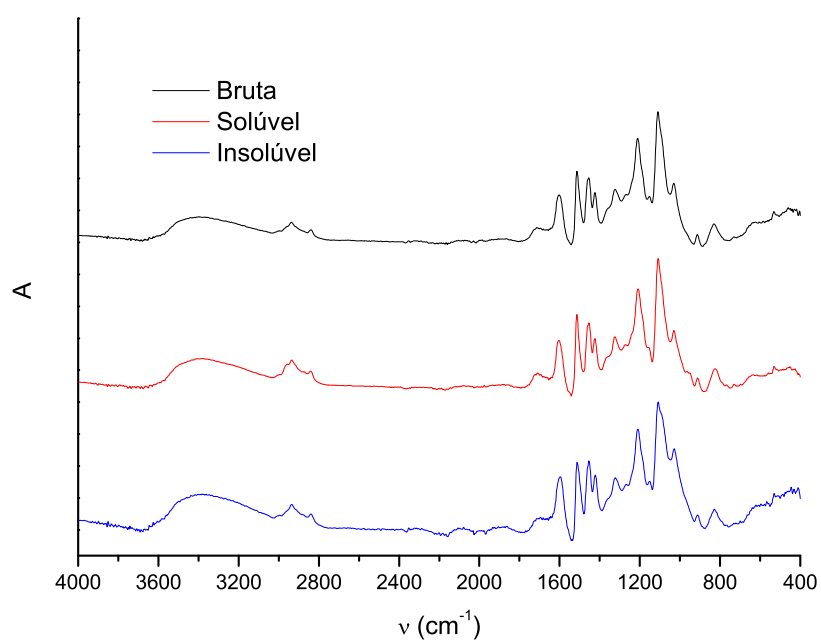


(a) Lignina pH 9

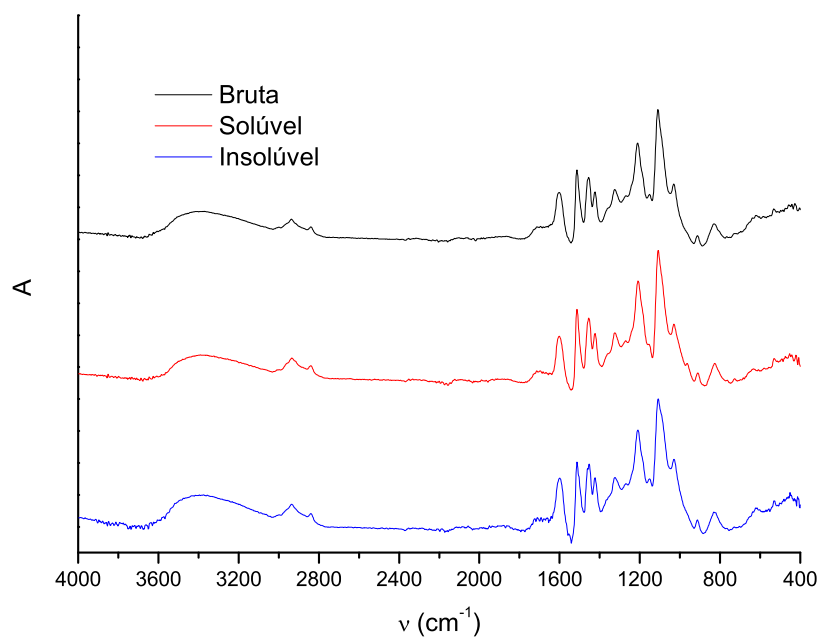


(b) Lignina pH 8

Figura B.13 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em metanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

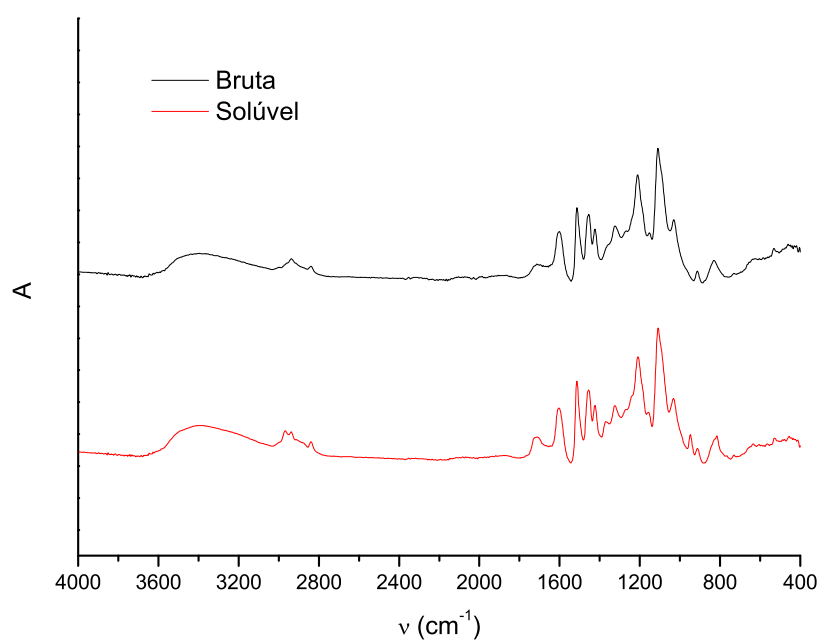


(a) Lignina pH 9

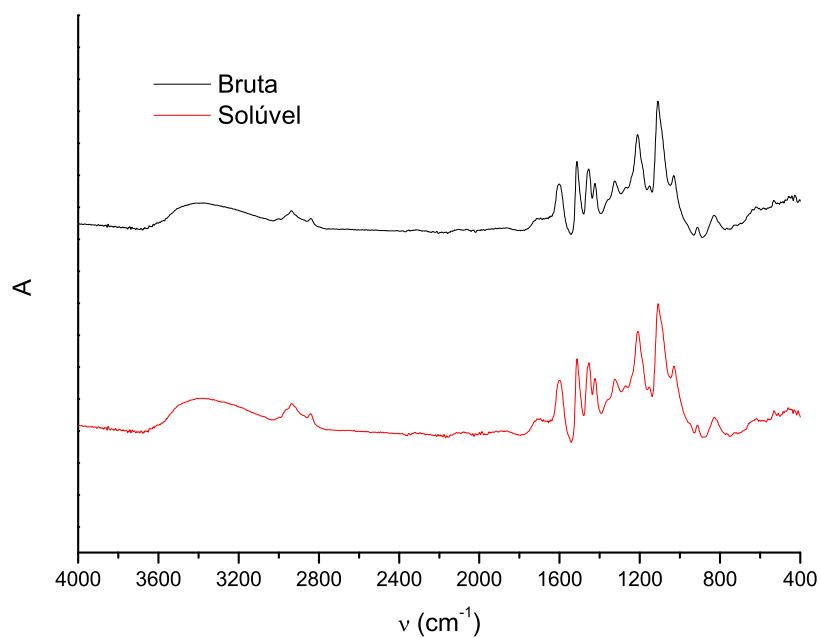


(b) Lignina pH 8

Figura B.14 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em propanol. Bruta ■, Solúvel ■ e Insolúvel ■

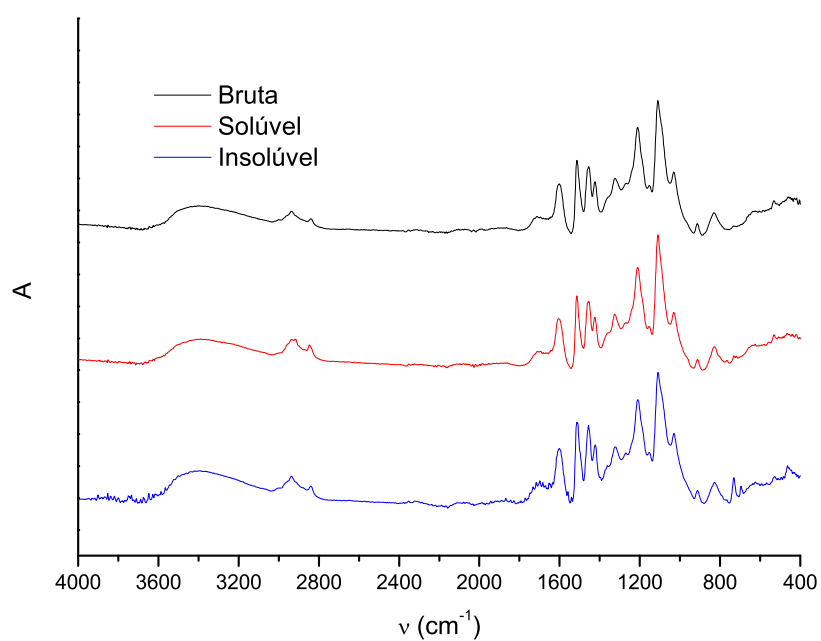


(a) Lignina pH 9

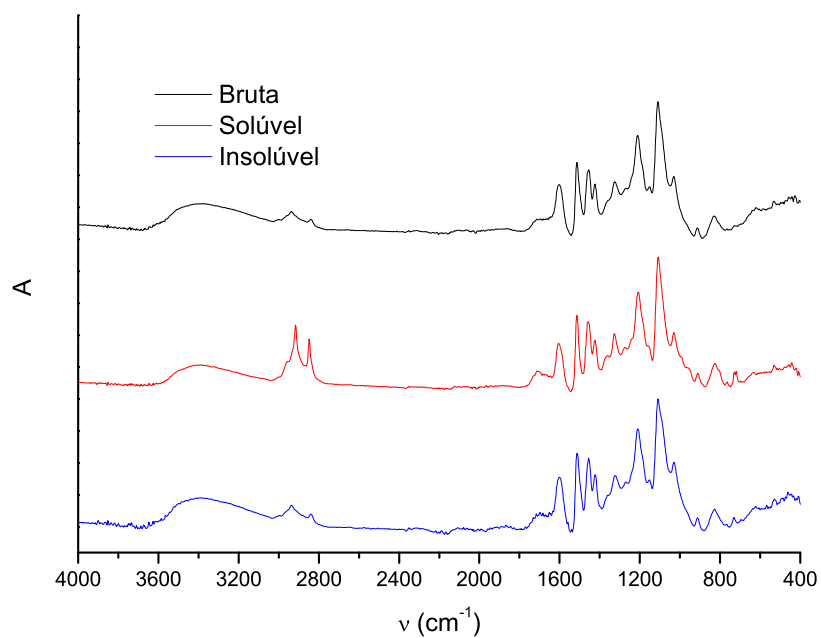


(b) Lignina pH 8

Figura B.15 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em tetrahydrofurano. Bruta ■, Solúvel ■



(a) Lignina pH 9



(b) Lignina pH 8

Figura B.16 – FTIR das frações das ligninas pH 9 e 8 em tolueno. Bruta ■, solúvel ■ e Insolúvel ■

APÊNDICE C

REGRESSÕES DOS RENDIMENTOS DE SOLUBILIZAÇÃO EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE HANSEN

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D \quad (C.1)$$

$$Rend = \beta \cdot \delta_P \quad (C.2)$$

$$Rend = \gamma \cdot \delta_H \quad (C.3)$$

$$Rend = \omega \cdot \delta \quad (C.4)$$

$$Rend = \psi \cdot \delta_A \quad (C.5)$$

$$Rend = \Omega \cdot \delta_v \quad (C.6)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P \quad (C.7)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \gamma \cdot \delta_H \quad (C.8)$$

$$Rend = \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H \quad (C.9)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H \quad (C.10)$$

$$Rend = \alpha \cdot \delta_D + \beta \cdot \delta_P + \gamma \cdot \delta_H + \varepsilon \cdot \delta_D \delta_P + \eta \cdot \delta_D \delta_H + \theta \cdot \delta_P \delta_H + \lambda \cdot \delta_D \delta_P \delta_H \quad (C.11)$$

Tabela C.1 – Resultados da Regressão C.1 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,202
R^2	0,041
R^2 ajustado	-0,039
Erro padrão	0,353
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,064	0,064	0,512	0,488
Resíduo	12	1,492	0,124		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,510	1,597	0,945	0,363	-1,970	4,990	-1,970	4,990
α	-0,071	0,099	-0,716	0,488	-0,285	0,144	-0,285	0,144

Tabela C.2 – Resultados da Regressão C.1 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,251
R^2	0,063
R^2 ajustado	-0,015
Erro padrão	0,334
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,090	0,090	0,810	0,386
Resíduo	12	1,341	0,112		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,751	1,514	1,157	0,270	-1,548	5,050	-1,548	5,050
α	-0,084	0,093	-0,900	0,386	-0,288	0,119	-0,288	0,119

Tabela C.3 – Resultados da Regressão C.2 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,821
R^2	0,674
R^2 ajustado	0,646
Erro padrão	0,206
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	1,048	1,048	24,759	0,0003
Resíduo	12	0,508	0,042		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,020	0,089	0,219	0,8300	-0,175	0,214	-0,175	0,214
β	0,070	0,014	4,976	0,0003	0,040	0,101	0,040	0,101

Tabela C.4 – Resultados da Regressão C.2 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,790
R^2	0,624
R^2 ajustado	0,592
Erro padrão	0,212
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,893	0,893	19,900	0,001
Resíduo	12	0,538	0,045		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,069	0,092	0,752	0,467	-0,131	0,269	-0,131	0,269
β	0,065	0,015	4,461	0,001	0,033	0,097	0,033	0,097

Tabela C.5 – Resultados da Regressão C.3 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,559
R^2	0,312
R^2 ajustado	0,255
Erro padrão	0,299
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,486	0,486	5,444	0,038
Resíduo	12	1,070	0,089		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,160	0,120	1,330	0,208	-0,102	0,421	-0,102	0,421
γ	0,024	0,010	2,333	0,038	0,002	0,046	0,002	0,046

Tabela C.6 – Resultados da Regressão C.3 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,547
R^2	0,299
R^2 ajustado	0,241
Erro padrão	0,289
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,429	0,429	5,129	0,043
Resíduo	12	1,003	0,084		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,195	0,116	1,677	0,119	-0,058	0,448	-0,058	0,448
γ	0,023	0,010	2,265	0,043	0,001	0,044	0,001	0,044

Tabela C.7 – Resultados da Regressão C.4 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,588
R^2	0,345
R^2 ajustado	0,291
Erro padrão	0,291
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,537	0,537	6,326	0,027
Resíduo	12	1,019	0,085		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-0,575	0,383	-1,501	0,159	-1,411	0,260	-1,411	0,260
ω	0,046	0,018	2,515	0,027	0,006	0,086	0,006	0,086

Tabela C.8 – Resultados da Regressão C.4 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,567
R^2	0,322
R^2 ajustado	0,265
Erro padrão	0,284
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,461	0,461	5,696	0,034
Resíduo	12	0,971	0,081		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-0,483	0,374	-1,291	0,221	-1,298	0,332	-1,298	0,332
ω	0,043	0,018	2,387	0,034	0,004	0,082	0,004	0,082

Tabela C.9 – Resultados da Regressão C.5 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,647
R^2	0,418
R^2 ajustado	0,370
Erro padrão	0,275
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,651	0,651	8,628	0,012
Resíduo	12	0,905	0,075		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,107	0,115	0,930	0,371	-0,144	0,359	-0,144	0,359
Ψ	0,026	0,009	2,937	0,012	0,007	0,045	0,007	0,045

Tabela C.10 – Resultados da Regressão C.5 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,630
R^2	0,396
R^2 ajustado	0,346
Erro padrão	0,268
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,567	0,567	7,882	0,016
Resíduo	12	0,864	0,072		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,147	0,113	1,305	0,216	-0,098	0,393	-0,098	0,393
Ψ	0,024	0,009	2,807	0,016	0,005	0,042	0,005	0,042

Tabela C.11 – Resultados da Regressão C.6 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,648
R^2	0,420
R^2 ajustado	0,371
Erro padrão	0,274
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,653	0,653	8,678	0,012
Resíduo	12	0,903	0,075		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-2,549	0,993	-2,567	0,025	-4,712	-0,385	-4,712	-0,385
Ω	0,168	0,057	2,946	0,012	0,044	0,293	0,044	0,293

Tabela C.12 – Resultados da Regressão C.6 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,591
R^2	0,349
R^2 ajustado	0,295
Erro padrão	0,279
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	1	0,499	0,499	6,428	0,026
Resíduo	12	0,932	0,078		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	-2,160	1,009	-2,141	0,054	-4,358	0,038	-4,358	0,038
Ω	0,147	0,058	2,535	0,026	0,021	0,274	0,021	0,274

Tabela C.13 – Resultados da Regressão C.7 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,821
R^2	0,674
R^2 ajustado	0,615
Erro padrão	0,215
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	1,049	0,525	11,384	0,002
Resíduo	11	0,507	0,046		
Total	13	1,556			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,175	1,014	0,173	0,866	-2,057	2,407	-2,057	2,407
α	-0,009	0,061	-0,154	0,880	-0,145	0,126	-0,145	0,126
β	0,070	0,015	4,625	0,001	0,037	0,103	0,037	0,103

Tabela C.14 – Resultados da Regressão C.7 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,794
R^2	0,631
R^2 ajustado	0,567
Erro padrão	0,219
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	0,903	0,451	9,397	0,004
Resíduo	11	0,528	0,048		
Total	13	1,431			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,540	1,036	0,521	0,613	-1,740	2,819	-1,740	2,819
α	-0,029	0,063	-0,456	0,657	-0,167	0,109	-0,167	0,109
β	0,063	0,015	4,112	0,002	0,030	0,097	0,030	0,097

Tabela C.15 – Resultados da Regressão C.8 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,560
R^2	0,314
R^2 ajustado	0,189
Erro padrão	0,312
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	0,488	0,244	2,517	0,126
Resíduo	11	1,067	0,097		
Total	13	1,556			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,418	1,504	0,278	0,786	-2,894	3,729	-2,894	3,729
α	-0,016	0,091	-0,172	0,866	-0,216	0,184	-0,216	0,184
γ	0,023	0,011	2,092	0,060	-0,001	0,048	-0,001	0,048

Tabela C.16 – Resultados da Regressão C.8 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,556
R^2	0,309
R^2 ajustado	0,183
Erro padrão	0,300
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	0,442	0,221	2,459	0,131
Resíduo	11	0,989	0,090		
Total	13	1,431			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,758	1,448	0,523	0,611	-2,430	3,945	-2,430	3,945
α	-0,034	0,088	-0,390	0,704	-0,227	0,159	-0,227	0,159
γ	0,021	0,011	1,978	0,074	-0,002	0,045	-0,002	0,045

Tabela C.17 – Resultados da Regressão C.9 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,846
R^2	0,716
R^2 ajustado	0,665
Erro padrão	0,200
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	1,115	0,557	13,899	0,001
Resíduo	11	0,441	0,040		
Total	13	1,556			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,028	0,087	0,325	0,752	-0,163	0,220	-0,163	0,220
β	0,096	0,024	3,961	0,002	0,043	0,150	0,043	0,150
γ	-0,016	0,012	-1,291	0,223	-0,043	0,011	-0,043	0,011

Tabela C.18 – Resultados da Regressão C.9 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,811
R^2	0,657
R^2 ajustado	0,595
Erro padrão	0,211
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	2	0,941	0,470	10,541	0,003
Resíduo	11	0,491	0,045		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,076	0,092	0,831	0,423	-0,126	0,278	-0,126	0,278
β	0,087	0,026	3,388	0,006	0,030	0,143	0,030	0,143
γ	-0,013	0,013	-1,034	0,323	-0,042	0,015	-0,042	0,015

Tabela C.19 – Resultados da Regressão C.10 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,849
R^2	0,721
R^2 ajustado	0,638
Erro padrão	0,208
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	1,122	0,374	8,628	0,004
Resíduo	10	0,434	0,043		
Total	13	1,556			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,446	1,006	0,443	0,667	-1,795	2,687	-1,795	2,687
α	-0,025	0,061	-0,417	0,685	-0,161	0,110	-0,161	0,110
β	0,097	0,025	3,823	0,003	0,040	0,153	0,040	0,153
γ	-0,017	0,013	-1,300	0,223	-0,046	0,012	-0,046	0,012

Tabela C.20 – Resultados da Regressão C.10 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,820
R^2	0,672
R^2 ajustado	0,574
Erro padrão	0,217
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	0,962	0,321	6,836	0,009
Resíduo	10	0,469	0,047		
Total	13	1,431			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	0,783	1,046	0,749	0,471	-1,548	3,114	-1,548	3,114
α	-0,043	0,063	-0,678	0,513	-0,184	0,098	-0,184	0,098
β	0,088	0,026	3,329	0,008	0,029	0,146	0,029	0,146
γ	-0,015	0,013	-1,124	0,287	-0,045	0,015	-0,045	0,015

Tabela C.21 – Resultados da Regressão C.11 para lignina pH 9

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,929
R^2	0,864
R^2 ajustado	0,705
Erro padrão	0,188
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	1,344	0,192	5,437	0,028
Resíduo	6	0,212	0,035		
Total	13	1,556			

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,297	1,629	0,796	0,456	-2,689	5,282	-2,689	5,282
α	-0,078	0,102	-0,763	0,474	-0,327	0,172	-0,327	0,172
β	2,021	0,854	2,368	0,056	-0,067	4,110	-0,067	4,110
γ	-2,750	1,279	-2,150	0,075	-5,880	0,380	-5,880	0,380
ε	-0,124	0,055	-2,273	0,063	-0,257	0,009	-0,257	0,009
η	0,169	0,080	2,107	0,080	-0,027	0,366	-0,027	0,366
θ	0,075	0,087	0,856	0,425	-0,139	0,288	-0,139	0,288
λ	-0,004	0,006	-0,742	0,486	-0,018	0,010	-0,018	0,010

Tabela C.22 – Resultados da Regressão C.11 para lignina pH 8

<i>Estatística de Regressão</i>	
R múltiplo	0,921
R^2	0,848
R^2 ajustado	0,671
Erro padrão	0,190
Observações	14

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	1,214	0,173	4,785	0,037
Resíduo	6	0,217	0,036		
Total	13	1,431			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Interseção	1,360	1,650	0,824	0,441	-2,677	5,397	-2,677	5,397
α	-0,078	0,103	-0,758	0,477	-0,331	0,175	-0,331	0,175
β	2,245	0,865	2,596	0,041	0,129	4,361	0,129	4,361
γ	-2,894	1,296	-2,233	0,067	-6,065	0,277	-6,065	0,277
ε	-0,139	0,055	-2,510	0,046	-0,274	-0,003	-0,274	-0,003
η	0,178	0,081	2,191	0,071	-0,021	0,378	-0,021	0,378
θ	0,074	0,088	0,840	0,433	-0,142	0,291	-0,142	0,291
λ	-0,004	0,006	-0,725	0,496	-0,018	0,010	-0,018	0,010

APÊNDICE D

CÓDIGOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN E FUNCIONAIS

São apresentados neste apêndice os códigos utilizados para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) e dos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP).

```

%Dados os rendimentos de solubilização de um polímero em solventes
%e os HSP dos solventes determinam-se os HSP do polímero com base
%em valores limites de solubilização (Solventes bons ou ruins)

clear all; clc; close all
CS = [0 0.25 0.3 0.5 0.75 1]; %Defina os critérios de solubilidade

% Leitura dos dados
[par_Hansen, TEXT] = xlsread('HSPligdata'); %entrada dos dados
dD = par_Hansen(:,1); %definição dos parâmetros
dP = par_Hansen(:,2);
dH = par_Hansen(:,3);
rend = par_Hansen(:,4);
desv = par_Hansen(:,5);
n = length(par_Hansen); %nº de solventes. Mínimo 4
k = length(CS);
substancia = TEXT(2:end,1);
bbb = zeros(n,k);
ccc = zeros(n,k);

%Construção da matriz lógica de solubilidade binária S
%Colunas = CS. Linhas = Solventes
for i = 1:n
    for j = 1:k
        S(i,j) = rend(i) >= CS(j);
    end
end

% Cálculos dos HSP para cada CS
dHild = sqrt(dD.^2 + dP.^2 + dH.^2);
a(1) = mean(dD); a(2) = mean(dP);
a(3) = mean(dH); a(4) = sqrt(a(1)^2+a(2)^2+a(3)^2);
options = optimset('Display','off');

for w = 1:k
    fprintf('-----\n')
    fprintf('-----\n')
    fprintf('Lignina com CS = %.1f%%\n',CS(w)*100)
    s = S(:,w); % selecionar cada coluna do CS
    res = 1;
    tol = 1e-3;
    guess = a; %Vetor chute inicial dos parâmetros (Média dos par.)

    while res >= tol;
        [delta, res, conv, tipo] = fminsearch(@QFLig,guess,options,dD,...
            dP,dH,s,n);
        guess = delta;
    end

    if conv == 1
        fprintf('A função convergiu para uma solução.\n')
    elseif conv == 0
        fprintf('Número de iterações excedido.\n')
    elseif conv == -1
        fprintf('O algoritmo foi finalizado.')
    end
end

```

Figura D.1 – **HSPlignina.m** - Código utilizado para construir as esferas de interação da lignina no software MATLAB - Parte 1

```

dd      = delta(1); dp      = delta(2);
dh      = delta(3); R0     = delta(4);
dDL(w)  = dd; %Parâmetro de dispersão da lignina
dPL(w)  = dp; %Parâmetro de polaridade da lignina
dHL(w)  = dh; %Parâmetro de ligação de hidrogênio da lignina
dhild(w) = sqrt(dd^2+dp^2+dh^2); %Parâmetro Hildebrand da lignina
RL(w)   = R0; %Raio de interação

%RED
for ii = 1:n
    SD(ii) = par_Hansen(ii,1);
    SP(ii) = par_Hansen(ii,2);
    SH(ii) = par_Hansen(ii,3);
    Dist(ii) = sqrt(4*(SD(ii)-dDL(w))^2+(SP(ii)-dPL(w))^2+...
        (SH(ii)-dHL(w))^2);
    if Dist(ii) <= RL(w)
        W(ii,w) = {'Dentro da esfera de interação'};
        RED(ii,w) = Dist(ii)/RL(w);
        r(ii,w) = 1; %Define o solvente dentro da esfera
    else
        W(ii,w) = {'Fora da esfera de interação'};
        RED(ii,w) = Dist(ii)/RL(w);
        r(ii,w) = 0; %Define o solvente fora da esfera
    end
end

%Construção da esfera de interação da lignina
Lig = [dDL(w) dPL(w) dHL(w) RL(w)];
[X, Y, Z] = sphere(300);
XX = X * Lig(1, 4) + Lig(1, 1);
YY = Y * Lig(1, 4) + Lig(1, 2);
ZZ = Z * Lig(1, 4) + Lig(1, 3);

%Separação dos pontos dentro e fora da esfera de interação
Dt = [dD dP dH];
dDr = dD.*r(:,w); %r = matriz binária que zera os pontos fora e...
dPr = dP.*r(:,w); %mantém os pontos dentro da esfera
dHr = dH.*r(:,w);
D = [dDr dPr dHr]; %Matriz dos pontos DENTRO da esfera
F = Dt-D; %Matriz dos pontos FORA da esfera
zeroRows = any(D, 2) == 0; %Teste lógico para encontrar as linhas...
zeroRowsF = any(F, 2) == 0; %com TODOS os elementos nulos
D(zeroRows,:) = []; %Eliminação das linhas dos elementos nulos
F(zeroRowsF,:) = [];

% Configurações e construção das esferas
sizedot = 20; %tamanho dos pontos dos solventes
N = 15; %número de linhas (edge) da esfera
transp = 0.25; %Transparência das esferas
cor = [0.95 1 0.6]; %Cor das esferas (ver paleta de cores)

figure

for q = 1:4
    if q == 3

```

Figura D.2 – **HSPlignina.m** - Código utilizado para construir as esferas de interação da lignina no software MATLAB - Parte 2

```

        L = legend('Fora da esfera','Dentro da esfera','Location',...
            'northwest');
        L.Position = [0.750 0.925 0.24 0.08];
        legend('boxoff')
    end

    subplot(2,2,q)
    scatter3(F(:,1)',F(:,2)',F(:,3)',sizedot,'MarkerEdgeColor',...
        'k','MarkerFaceColor','r'); %Pontos fora da esfera
    hold on
    scatter3(D(:,1)',D(:,2)',D(:,3)',sizedot,'MarkerEdgeColor',...
        'k','MarkerFaceColor',[0 .75 .75]); %Pontos dentro da esfera
    axis equal; grid off; box on

    if q == 1
        view(45,30) %ângulo de visualização da imagem
        title(['Lignina CS = ' ...
            num2str(CS(w)*100) '%'])
    elseif q == 2
        view(0,0)
    elseif q == 3
        view(90,0)
    elseif q == 4
        view(90,-90)
    end

    rskip = round(linspace(1,size(ZZ,1),N));
    cskip = round(linspace(1,size(ZZ,2),N));
    h = surf(XX,YY,ZZ,'FaceColor',cor,'EdgeColor','none');
    set(h, 'FaceAlpha', transp)
    surf(XX(rskip,:),YY(rskip,:),ZZ(rskip:),'FaceColor','none',...
        'MeshStyle','row');
    surf(XX(:,cskip),YY(:,cskip),ZZ(:,cskip),'FaceColor','none',...
        'MeshStyle','column');
    hold off
    axis equal
    xlabel('\delta_D (MPa^{1/2})')
    ylabel('\delta_P (MPa^{1/2})')
    zlabel('\delta_H (MPa^{1/2})')
end

fname = ['Lignina_CS',num2str(CS(w)*100),'.png'];%nome da figura
saveas(gcf,fname)

% Tabelas de resultados
interacao = W;
T = genvarname(['CS' num2str(w)]); %Gera variáveis CSw
T = table(substancia,dD,dP,dH,dHild,interacao(:,w),RED(:,w));
T.Properties.VariableNames = {'Substancia' 'dD' 'dP' 'dH' ...
    'dHild' 'Interacao' 'RED'};

T
tname = ['Lignina_CS',num2str(CS(w)*100),'.xlsx'];
writetable(T,tname) %Gera arquivo excel para cada CS

% Determinar quais solventes estão dentro e fora da esfera
for iii = 1:length(par_Hansen)

```

Figura D.3 – **HSPlignina.m** - Código utilizado para construir as esferas de interação da lignina no software MATLAB - Parte 3

```

if RED(iii,w) < 0.97
    bbb(iii,w) = RED(iii,w); %Dentro da esfera
elseif RED(iii,w) > 1.05
    ccc(iii,w) = RED(iii,w); %Fora da esfera
end
end

p1 = find(bbb(:,w)); %Encontra posição dos não zeros
p2 = find(ccc(:,w));
r1 = rend(p1); %Encontra os rendimentos correspondentes aos não zeros
r2 = rend(p2);

% Correlação entre os rendimentos e RED (Função heaviside)
x = linspace(min(RED(:,w))*0.95, max(RED(:,w))*1.05, 300);
for iv = 1:length(x);
    if x(iv) < 1;
        heav(iv) = mean(r1);
    elseif x(iv) == 1;
        heav(iv) = (mean(r1)+mean(r2))/2;
    else x(iv) > 1;
        heav(iv) = mean(r2);
    end
end

figure

errorbar(RED(:,w), rend*100, desv*100, 'ok')
hold on
plot(x, heav*100, 'r')
hold off
axis([min(RED(:,w))*0.95 max(RED(:,w))*1.05 0 100])
title(['Lignina CS = ' num2str(CS(w)*100) ' %'])
saveas(gcf, ['RED_CS' num2str(CS(w)*100), '.png'])
xlabel('RED')
ylabel('Rendimento de solubilidade (%)')
end

%Tabelas de resultados
L1 = table(CS*100,dDL',dPL',dHL',dhild',RL');
L1.Properties.VariableNames = {'CS' 'd_D' 'd_p' 'd_h' 'd_hild' 'R_0'};
writetable(L1,'Parametros_Lig.xlsx') %Gera arquivo excel
fprintf('-----HSP da lignina para cada CS-----\n')
L1
fprintf('-----\n')

figure

%Parâmetros em função de CS
plot(CS*100,dDL',CS*100,dPL',CS*100,dHL',CS*100,RL')
legend('\delta_{DL}', '\delta_{PL}', '\delta_{HL}', 'R_0',...
    'Location','northeastoutside');
legend('boxoff')
title('Lignina')
xlabel('CS (%)')
ylabel('Parameter (MPa^{1/2})')
saveas(gcf, 'RED_CS.png')

```

Figura D.4 – **HSPlignina.m** - Código utilizado para construir as esferas de interação da lignina no software MATLAB - Parte 4

```
function y=QFLig(x,dD,dP,dH,s,n)
dd=x(1);
dp=x(2);
dh=x(3);
R0=x(4);
Ra=sqrt(4*(dd-dD).^2+(dp-dP).^2+(dh-dH).^2);
for i=1:n
    if Ra(i)>R0;
        if s(i)==0;
            A(i)=1;
        else
            A(i) = exp(R0-Ra(i));
        end
    else Ra(i)<R0;
        if s(i) == 1;
            A(i) = 1;
        else
            A(i) = exp(Ra(i)-R0);
        end
    end
end
y = abs((prod(A))^(1/n))-1);
```

Figura D.5 – **QFLig.m** - Código de Gharagheizi (2007) utilizado para calcular os HSP da lignina no *software* MATLAB

```

16.8 5.7 8.0 95.4
15.1 12.3 22.3 88.8
15.5 10.4 7.0 88.4
15.8 8.8 19.4 75.4
16.0 6.8 17.4 36.0
15.8 5.3 7.2 28.2
18.2 6.3 6.1 27.7
16.0 5.7 15.8 25.8
15.1 5.7 15.9 13.9
18.0 1.4 2.0 9.4
15.3 0.0 0.0 7.8
14.9 0.0 0.0 14.9
16.8 0.0 0.2 16.8
16.5 0.6 0.0 3.4

```

Figura D.6 – **ligdata.txt** - Dados dos δ_D , δ_P , δ_H (HANSEN, 2007) e rendimento de solubilização da lignina

```

%specify input and output files
infile = 'ligdata.txt';
outfile1 = 'lig.mesh';
outfile2 = 'lig.out';
%number of solvents/vertices
D=load(infile);
ns = size(D,1); %number of solvents
X=D(1:ns,:);
%form the Delaunay triangulation
DT = delaunayTriangulation(X(:,1),X(:,2),X(:,3));
nt = size(DT,1);%number of tetrahedra
verts=[X(:,1),X(:,2),X(:,3), zeros(size(X(:,1)))];
concen = [X(:,4)];
tets=[DT(:,1:4) [0:1:nt-1]'];
tri=[freeBoundary(DT) zeros(size(freeBoundary(DT),1),1)];
[C,v] = convexHull(DT);

%make mesh file
fileID = fopen(outfile1,'w');
fprintf(fileID,'MeshVersionFormatted 1\n\n');
fprintf(fileID,'Dimension 3\n\n');
fprintf(fileID,'Vertices %d\n',ns);
fprintf(fileID,'%g %g %g %d\n',verts');
fprintf(fileID,'\n');
fprintf(fileID,'Triangles %d\n',size(tri,1));
fprintf(fileID,'%d %d %d %d\n',tri');
fprintf(fileID,'\n');
fprintf(fileID,'Tetrahedra %d\n',size(tets,1));
fprintf(fileID,'%d %d %d %d %d\n',tets');
fprintf(fileID,'\n');
fclose(fileID);
%make solubility data file
fileID = fopen(outfile2,'w');
fprintf(fileID,'%d\n',ns);
formatSpec = '%g\n';
fprintf(fileID,formatSpec,X(:,4));
fclose(fileID);

```

Figura D.7 – **makemesh.m** - Código modificado de Howell, Roesing e Boucher (2017) para gerar a malha de Delaunay no *software* MATLAB


```

mesh3 Th("lig.mesh"); //load the mesh file
fespace Vh(Th,P13d); //declare the finite element space
Vh f; //the solubility function
ifstream fin("lig.out");
fin >> f[]; //read in solubility data
plot(Th, wait=1 ); //plot the mesh
plot(Th,f, wait=1 ); //plot the solubility function
real v = int3d(Th)(1.0); //volume of Omega
real mass = int3d(Th)(f); //mass
real xc=int3d(Th)(x*f); //delta_D computation
real yc=int3d(Th)(y*f); //delta_P computation
real zc=int3d(Th)(z*f); //delta_H computation
cout << "Volume of Omega: " << v << endl;
cout << "delta_D: " << xc/mass << endl;
cout << "delta_P: " << yc/mass << endl;
cout << "delta_H: " << zc/mass << endl;
//declare arrays for quality and reliability indicators
real[int] epsk(Th.nt), Ek(Th.nt), nuk(Th.nt);
for (int i=0;i<Th.nt;i++){ //loop over all tetrahedra
//compute E_K
Ek[i] = sqrt(int3d(Th,i)(dx(f)*dx(f)+dy(f)*dy(f)+dz(f)*dz(f)))/(Th[i].
measure);
//compute nu_K
nuk[i] = Th.nt*Th[i].measure/v;
cout << "Tet " << i << " has volume ratio "
<< nuk[i] << " and ||grad f||/V_K is " << Ek[i] << endl;
}
real avgEk = Ek.sum/Th.nt;
real maxEk = Ek.max;
cout << "Average E_k: " << avgEk << endl;
cout << "Max E_k: " << maxEk << endl;
for (int i=0;i<Th.nt;i++){ //loop over all tetrahedra
epsk[i] = exp(-.693*Ek[i]/avgEk); //compute epsilon_K
cout << "Tet " << i << " has reliability " << epsk[i] << endl;
}

```

Figura D.8 – **ffig.edp** - Código de Howell, Roesing e Boucher (2017) para calcular os FSP no software FreeFEM++

```

%Dada uma variável C=C(x,y,z) faz-se uma triangulação de Delaunay
%e constrói-se o gradiente de C
clear all; clc; close all

%Dados iniciais
polimero = ('Lignina');
unidade = ('g/L');
FSP = [16.0, 7.1, 10.4]; %FSP calculados pelo FreeFEM++

%Arquivos input e output
infile = 'ligdata.txt';
outfile1 = 'lig.mesh';
outfile2 = 'lig.out';

%Vértices
D = load(infile);
ns = size(D,1); %Número de solventes
X = D(1:ns,:);

%Triangulação de Delaunay
DT = delaunayTriangulation(X(:,1),X(:,2),X(:,3));
nt = size(DT,1);
verts = [X(:,1),X(:,2),X(:,3), zeros(size(X(:,1)))];
concen = [X(:,4)];
[C,v] = convexHull(DT);

%Construção das superfícies
%Dimensões de cada eixo
x0 = 14; y0 = 0 ; z0 = 0 ;
x1 = 22; y1 = 20; z1 = 25;
tamanho = 20;

figure(1)
for i = 1:4
    subplot(2,2,i)
    trisurf(C,DT.Points(:,1),DT.Points(:,2),DT.Points(:,3),...
        'FaceVertexCData',concen,'FaceColor','interp','FaceAlpha',0.8)
    colormap(jet) %Gradiente de cor
    hold on
    scatter3(FSP(1),FSP(2),FSP(3),tamanho,'ok','MarkerFaceColor','k')
    if i == 1
        view(45,30) %ângulo de visualização da imagem
    elseif i == 2
        view(0,0)
    elseif i == 3
        view(90,0)
    elseif i == 4
        view(90,-90)
    end
    hold off
    grid off; box on
    axis([x0 x1 y0 y1 z0 z1])
    xlabel('\delta_D (MPa^{1/2})')
    ylabel('\delta_P (MPa^{1/2})')
    zlabel('\delta_H (MPa^{1/2})')
end

```

Figura D.9 – **FSP.m** - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da lignina no *software* MATLAB - Parte 1

```

c = colorbar; %alterar a posição manualmente em Property Editor
set(get(c,'Title'),'String',unidade)

%-----

%Cortes paralelos aos eixos x(dD), y(dP) ou z(dH)) no sólido criado
%ou w (o corte ocorre num plano definido por 3 pontos)
Corte = 'z';
metodo_interpolacao = 'linear';
plano = 11; %Valor do corte (caso escolha x, y ou z)

%pontos definindo um plano caso escolha 'w'
p1 = [15.5 10.4 7.0]; %acetona
p2 = [15.8 8.8 19.4]; %etanol
p3 = [15.1 12.3 22.3]; %metanol
normal = cross(p1-p2,p1-p3); %vetor normal ao plano
ponto = [(p1+p2+p3)/3]; %ponto pertencente ao plano de corte desejado

if Corte == 'x'
    F = scatteredInterpolant(DT.Points(:,2),DT.Points(:,3),concen);
    p = sliceDelaunay(DT, Corte, plano);
elseif Corte == 'y'
    F = scatteredInterpolant(DT.Points(:,1),DT.Points(:,3),concen);
    p = sliceDelaunay(DT, Corte, plano);
elseif Corte == 'z'
    F = scatteredInterpolant(DT.Points(:,1),DT.Points(:,2),concen);
    p = sliceDelaunay(DT, Corte, plano);
elseif Corte == 'w'
    F = scatteredInterpolant(DT.Points(:,1),DT.Points(:,2),...
        DT.Points(:,3),concen);
    p = sliceDelaunay(DT, normal, ponto);
end

%Vértices das intersecções do plano com o sólido
pxq = p(1,:);
pyq = p(2,:);
pzq = p(3,:);
F.Method = metodo_interpolacao;

%Construção dos cortes
figure(2)
if Corte == 'x'
    patch(pxq,pyq,pzq,F(pzq,pyq))
elseif Corte == 'y'
    patch(pxq,pyq,pzq,F(pxq,pzq))
elseif Corte == 'z'
    patch(pxq,pyq,pzq,F(pxq,pyq))
elseif Corte == 'w'
    patch(pxq,pyq,pzq,F(pxq,pyq,pzq))
    hold on
    plot3([p1(1) p2(1) p3(1)],[p1(2) p2(2) p3(2)],[p1(3) p2(3) p3(3)],...
        'ok','MarkerFaceColor','k')
    hold off
end

hold on

```

Figura D.10 – **FSP.m** - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da lignina no *software* MATLAB - Parte 2

```

trisurf(C,DT.Points(:,1),DT.Points(:,2),DT.Points(:,3),...
        'FaceVertexCData', concen,'FaceColor','none','LineStyle','-.')
plot3(D(:,1),D(:,2),D(:,3),'ok')
plot3(FSP(1),FSP(2),FSP(3),'*k')
hold off

c = colorbar;
set(get(c,'Title'),'String',unidade)
view(45,30)
grid off; box on
colormap(jet);
axis([x0 x1 y0 y1 z0 z1])
xlabel('\delta_D (MPa^{1/2})')
ylabel('\delta_P (MPa^{1/2})')
zlabel('\delta_H (MPa^{1/2})')

```

Figura D.11 – **FSP.m** - Código utilizado para construir os gradientes da solubilidade da lignina no *software* MATLAB - Parte 3

```
function P = sliceDelaunay(d, varargin)
% SLICEDELAUNAY returns the cross-section points of a plane for a
delaunay
% triangulation structure.
%
% SYNTAX
% P = SLICEDELAUNAY(d, planeName, planePosition) returns points (P) of
the
% cross-sectional area that crosses the plane named planeName (possible
values = 'x', 'y' or 'z')
% at a specific position (double value)
% P = SLICEDELAUNAY(d, normalOfPlane, pointOnPlane) returns points (P)
of the
% cross-sectional area that crosses the plane described by its normal
% (3x1 or 1x3 vector) and any point (3x1 or 1x3 vector) that lies on
this plane.
%
% EXAMPLE
% The following example cut a sphere using SLICEDELAUNAY function
%
% Create a sphere
[x,y,z] = sphere(31);
d = delaunayTriangulation(x(:), y(:), z(:));
% Lets plot it
trisurf(d.convexHull, d.Points(:,1), d.Points(:,2), d.Points(:,3));
axis equal; hold on;
%
% Cut a slice on yz plane at x=0.25
px = sliceDelaunay(d, 'x', 0.25);
plot3(px(1,:), px(2,:), px(3,:), 'r.', 'markersize', 25)
%
% Cut a slice on plane with a custom equation (normal = [1 1 1], V0
= [0 0 0.25])
px = sliceDelaunay(d, [1 1 1], [0 0 .25]);
plot3(px(1,:), px(2,:), px(3,:), 'b.', 'markersize', 25)
%
% NOTE
% If multitoolbox (available online at
% http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8773-multiple-
matrix-multiplications--with-array-expansion-enabled)
% is found, SLICEDELAUNAY uses it. If it is not found, it uses for loop
% which greatly reduces efficiency
%
% DISCLAIMER and COPYRIGHT
% SLICEDELAUNAY uses an home-updated version of plane_line_intersect
available
% at http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/17751-
straight-line-and-plane-intersection
%
% This function is written by Pariterre
% Version 1 : April 13th, 2016

% Make sure type is okay
if ~isa(d, 'delaunayTriangulation')
    error('First argument must be of delaunayTriangulation type');
end

% Get the triangles of delaunay structure
```

Figura D.12 – **sliceDelaunay.m** - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro
- Parte 1 (PARITERRE, 2020)

```

t = d.convexHull;
p = d.Points;

% Find all possible lines of the mesh (between each triangle points
1, % 2 et 3), starting points are on 1st, 3rd and 5th columns while end
% points are on 2nd, 4th and 6th (This will be usefull later)
t_tp = t(:, [1 2 1 3 2 3]);
% Find what is the cutting plane
if ischar(varargin{1})
    useStandardizedPlane = true;
    if strcmp(varargin{1}, 'x')
        plane = [1 0 0; varargin{2} 0 0];
    elseif strcmp(varargin{1}, 'y')
        plane = [0 1 0; 0 varargin{2} 0];
    elseif strcmp(varargin{1}, 'z')
        plane = [0 0 1; 0 0 varargin{2}];
    else
        error('Plan non reconnu');
    end
else % If normal/point formalism is used
    useStandardizedPlane = false;
    % Test for dimensions
    if ~(numel(varargin{1})==3 && length(varargin{1}) == 3 &&
        numel(varargin{2})==3 && length(varargin{2}) == 3)
        error('Normal and point must be a 3x1 or 1x3 vector')
    end
    if size(varargin{1},1) == 3
        varargin{1} = varargin{1}';
    end
    if size(varargin{2},1) == 3
        varargin{2} = varargin{2}';
    end

    % set-up the plane
    plane = [varargin{1}; varargin{2}];
end

% Compute intersection between the plane and each lines
[p_inter, check] = plane_line_intersect(plane(1,:), plane(2,:),
p(t_tp(:,1:2:end),:), p(t_tp(:,2:2:end),:));
% Remove every outside crossing
p_inter = p_inter(:,check==1);
% Compute the convex hull in the desired plane
if size(p_inter,2) <= 3
    % If there is 3 points or less, the convex hull is all of them
    % independetly of ther order
    p2 = p_inter;
else
    if useStandardizedPlane
        % If it's a standard plane (align with global reference
frame, we
        % can just remove the axes of that plane to compute the
convex hull
        p2 = p_inter(~plane(1,:),:);
    end
end

```

Figura D.13 – **sliceDelaunay.m** - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro
- Parte 2 (PARITERRE, 2020)

```

else
    % If its a plane not aligned on global axis, we must align
    point on a global reference frame in
    % order to compute the convex hull
    % Find a matrix of rotation
    Z = plane(1,:); % Z is the normal of the plane
    % Create any point which is not collinear to Z
    X = [1 0 0]';
    if dot(X,Z)/(norm(X)*norm(Z)) >0.95
        X = double(~X);
    end
    % Calculate, recalculate and normalize axes
    Y = cross(Z,X);
    X = cross(Y,Z);
    Z = Z/norm(Z);
    X = X/norm(X);
    Y = Y/norm(Y);

    % Create the rotation matrix
    R = [X, Y, Z];

    % Rotate each element
    p2 = R' * p_inter;

    % Remove the z axis
    p2 = p2(1:2, :);
end
end

% Compute convexe hull
if isempty(p2)
    P = double.empty(3,0);
    return;
else
    idx = convhull(p2(1,:), p2(2,:));
end
% Returns points
P = p_inter(:,idx);
end

```

Figura D.14 – **sliceDelaunay.m** - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro
- Parte 3 (PARITERRE, 2020)

```
function [I,check]=plane_line_intersect(n,V0,P0,P1)
% PLANE_LINE_INTERSECT computes the intersection of a plane and a
% segment (or a straight line), using multitoolbox when available. If not
% available, a for loop is used instead which may greatly reduces the
function
% efficiency.
% Multitoolbox is available online at :
% http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8773-multiple-
matrix-multiplications--with-array-expansion-enabled
%
% INPUTS:
%     n: normal vector of the Plane (3x1 vector)
%     V0: any point that belongs to the Plane (3x1 vector)
%     P0: end point 1 of the segment P0P1 (3xN matrix)
%     P1: end point 2 of the segment P0P1 (3xN matrix)
%
% OUTPUTS:
%     I is the points of intersection
%     Check is an indicator:
%     0 => disjoint (no intersection)
%     1 => the plane intersects P0P1 in the unique point I
%     2 => the segment lies in the plane
%     3 => the intersection lies outside the segment P0P1
%
% EXAMPLE:
% Determine the intersection of following the plane x+y+z+3=0 with the
% segment P0P1:
% The plane is represented by the normal vector
% n=[1 1 1]';
% and an arbitrary point that lies on the plane
% V0=[1 1 -5]'
% The segment is represented by the following 100 pairs of points
% P0=rand(3, 1);
% P1=rand(3, 1)*10;
% Function returns all the points where pairs cross the plane
% [I,check]=plane_line_intersect(n,V0,P0,P1);
%
% DISCLAIMER and COPYRIGHT
% This function was originally written by :
% Nassim Khaled
% Wayne State University
% Research Assistant and Phd candidate
% Updated to accept multitoolbox by Pariterre
% 1st updated version : April 13th, 2016
%
%
% Check if multitoolbox is available
persistent useMulti
if isempty(useMulti)
    if exist('multiprod', 'file')
        useMulti = true;
    end
end
% Make sure n and V0 are column vectors
if ~(size(n,1) == 3 && size(n,2) == 1)
    error('Normal must be a 3x1 vector')
```

Figura D.15 – **plane_line_intersect.m** - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro - Parte 1 (KHALED, 2020)


```

end
if ~(size(V0,1) == 3 && size(V0,2) == 1)
    error('Point on the plane must be a 3x1 vector')
end
% Do some calculation
nPoints = size(P0,2);
u = P1-P0;
w = P0 - repmat(V0, [1 nPoints]);
if useMulti
    D = multiprod(n', u);
    N = -multiprod(n',w);
else
    D = nan(1,nPoints);
    N = nan(1,nPoints);
    for i = 1:size(u,2)
        D(i) = dot(n,u(:,i));
        N(i) = -dot(n,w(:,i));
    end
end

% Check for parallel cases
idxParallel = abs(D) < 10^-7;
idxOnPlane = idxParallel & N==0;
idxDisjoint = idxParallel & N~=0;
% Compute the intersection parameter
sI = nan(1,nPoints);
sI(~idxParallel) = N(~idxParallel) ./ D(~idxParallel);
I = P0+ repmat(sI, [3,1]).*u;
% Check if intersection is between the points or outside them
idxIntersectBetween = (sI(1,:) > 0 & sI(1,:) < 1);
idxIntersectOutside = ~idxIntersectBetween & ~idxParallel;

% Prepare check vector
check = zeros(1, nPoints);
check(idxOnPlane) = 2;
check(idxDisjoint) = 0;
check(idxIntersectBetween) = 1;
check(idxIntersectOutside) = 3;
end

```

Figura D.16 – **plane_line_intersect.m** - Código auxiliar utilizado para construir os cortes do poliedro - Parte 2 (KHALED, 2020)

APÊNDICE E

ESFERAS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

São apresentados neste apêndice as esferas de solubilidade de Hansen para cada lignina em função dos critérios de solubilidade de 0, 25, 30, 50, 75 e 100 %. Além disso, são apresentados os rendimentos de solubilização em função das distâncias relativas (RED) de cada solvente.

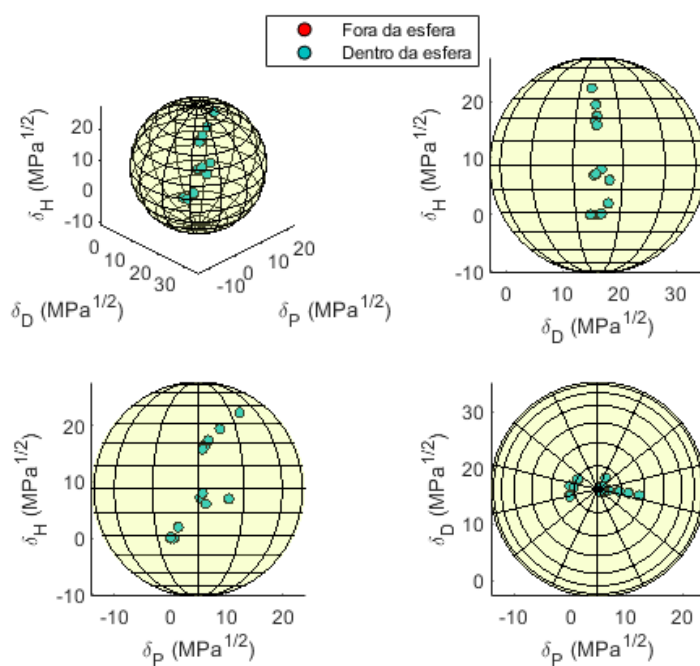


Figura E.1 – Lignina pH 9 com CS = 0%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

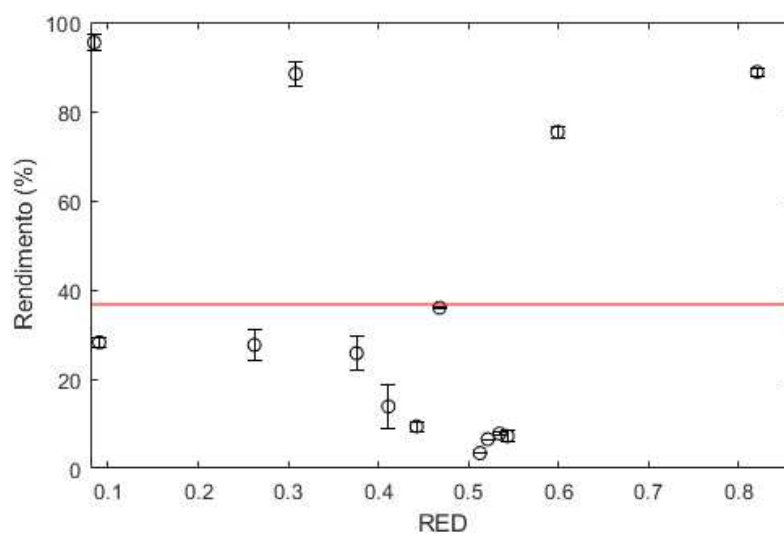


Figura E.2 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 0%

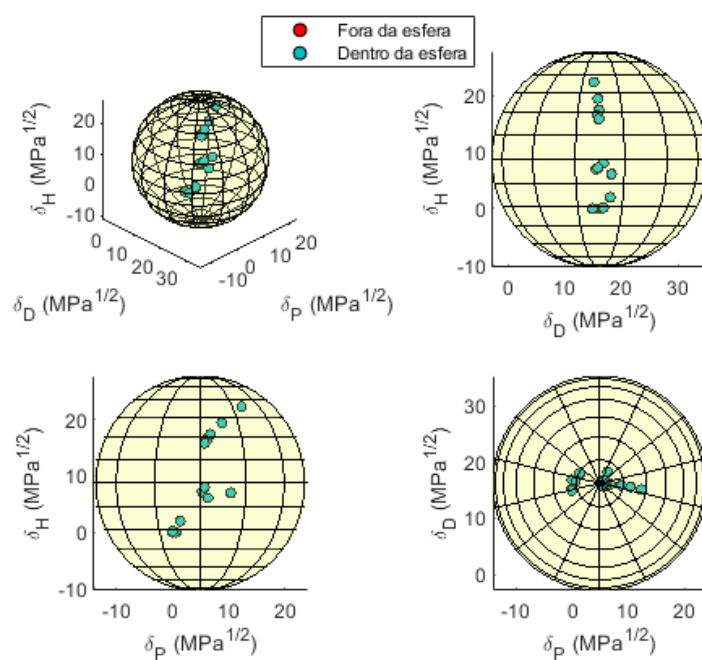


Figura E.3 – Lignina pH 8 com CS = 0%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

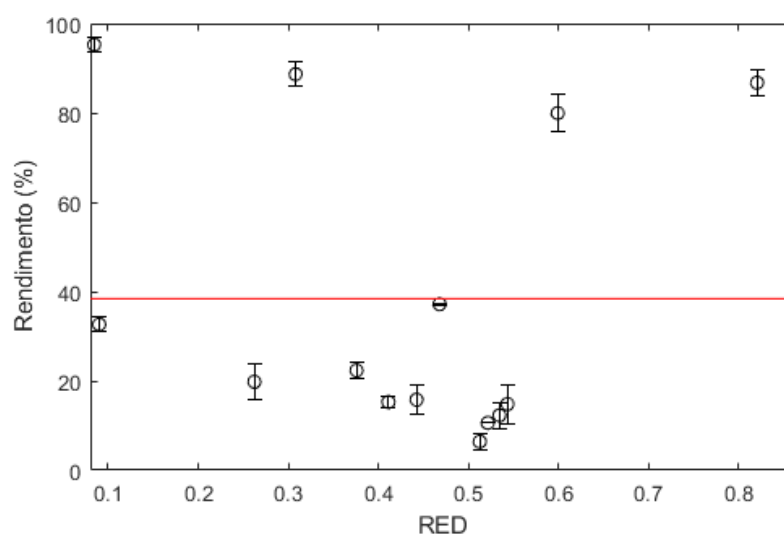


Figura E.4 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 0%

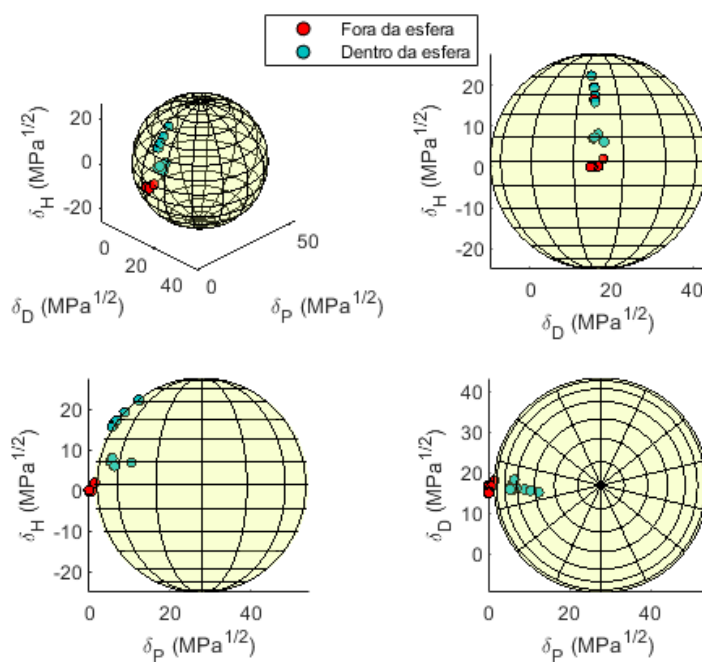


Figura E.5 – Lignina pH 9 com CS = 25%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

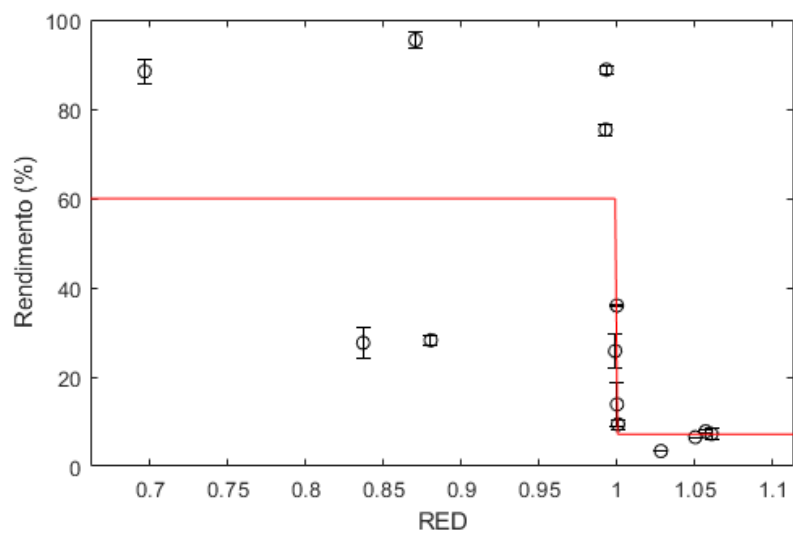


Figura E.6 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 25%

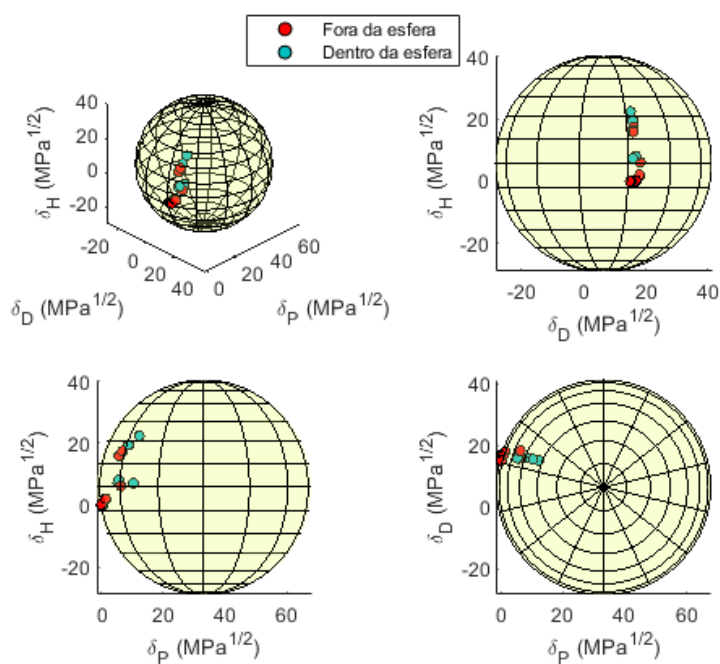


Figura E.7 – Lignina pH 8 com CS = 25%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

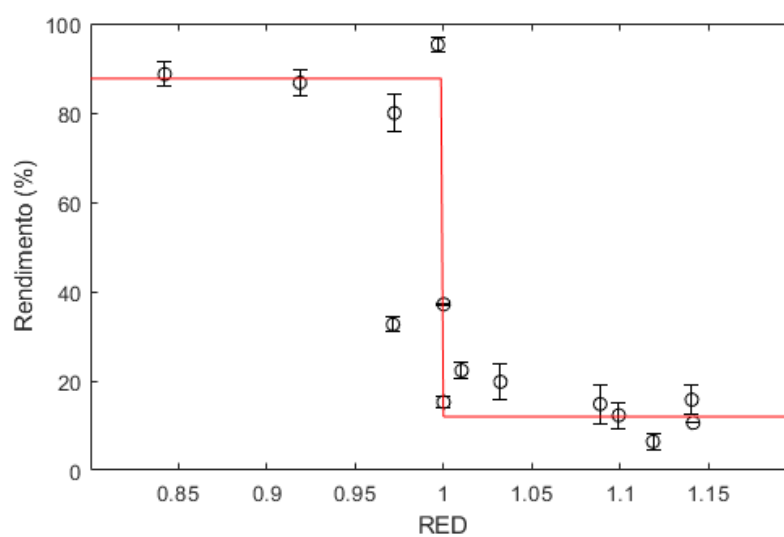


Figura E.8 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 25%

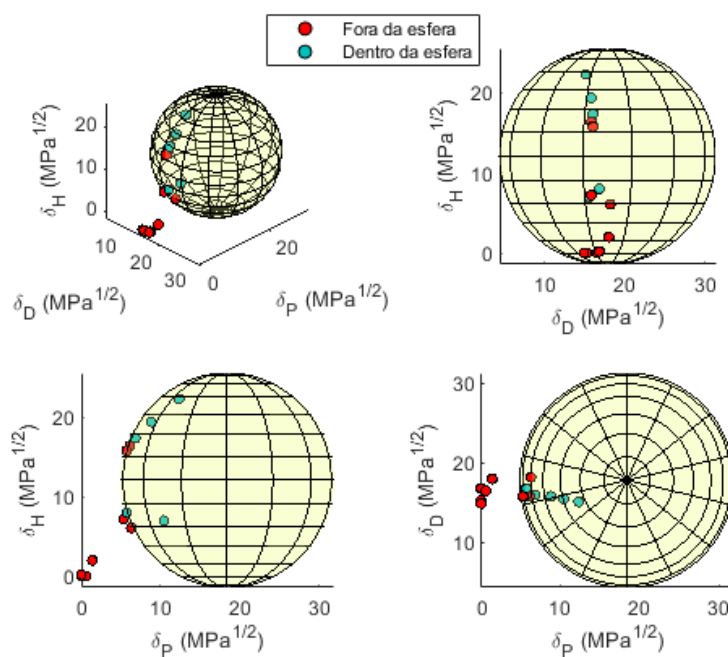


Figura E.9 – Lignina pH 9 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

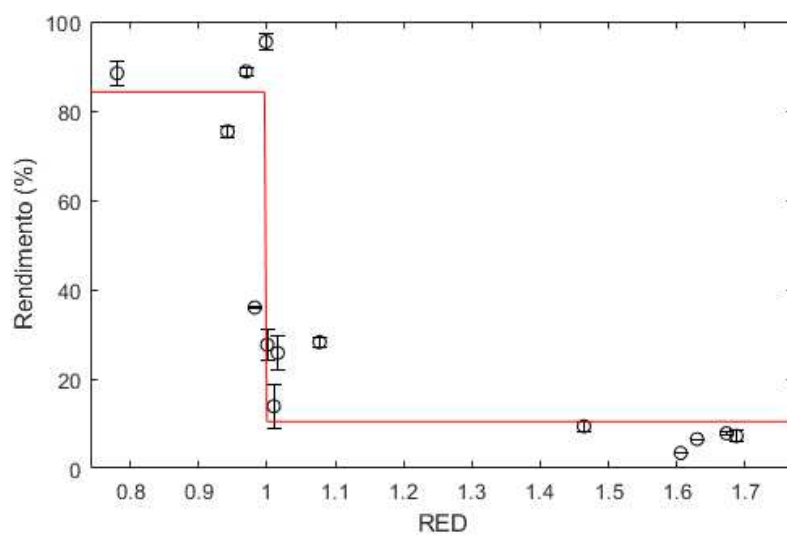


Figura E.10 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 30%

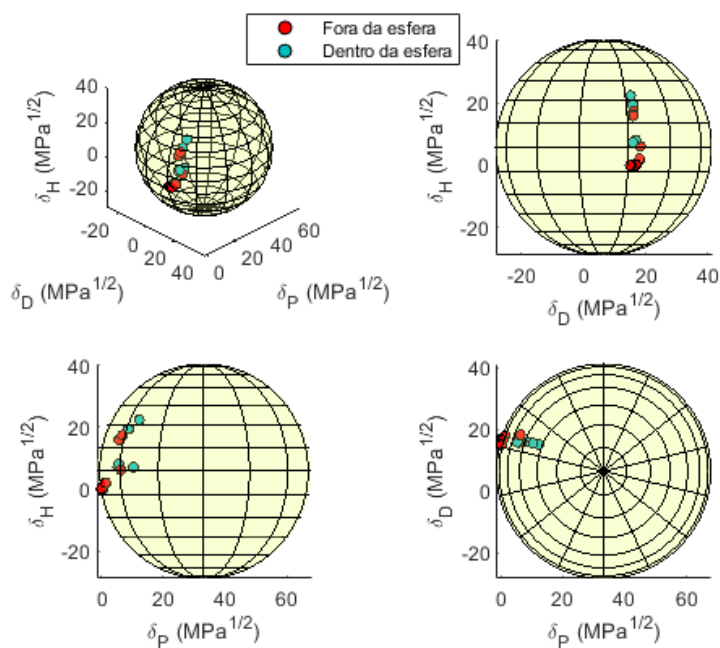


Figura E.11 – Lignina pH 8 com CS = 30%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

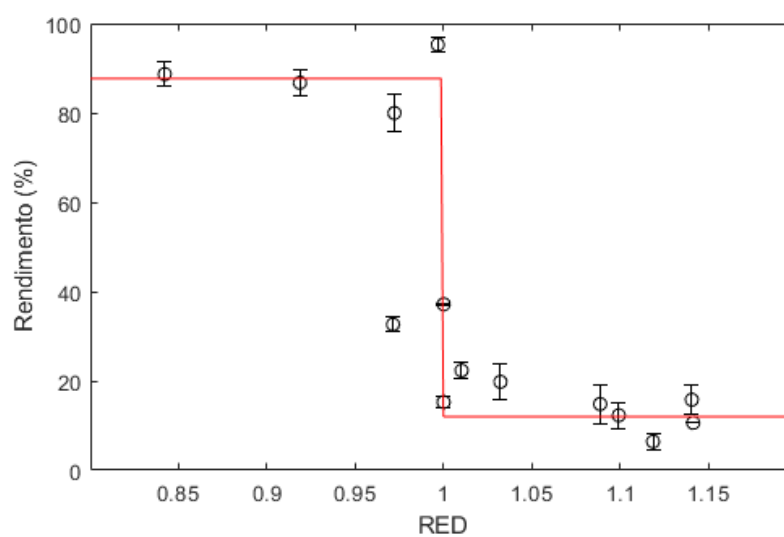


Figura E.12 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 30%

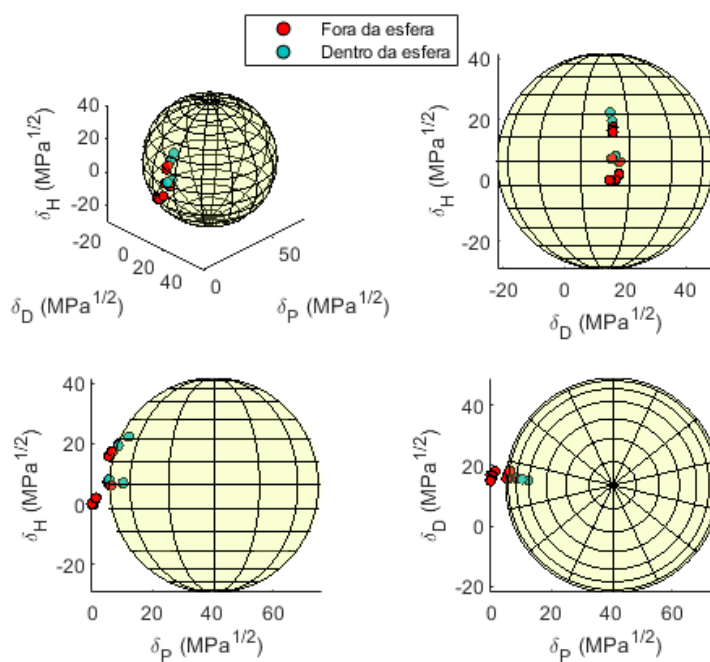


Figura E.13 – Lignina pH 9 com CS = 50%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

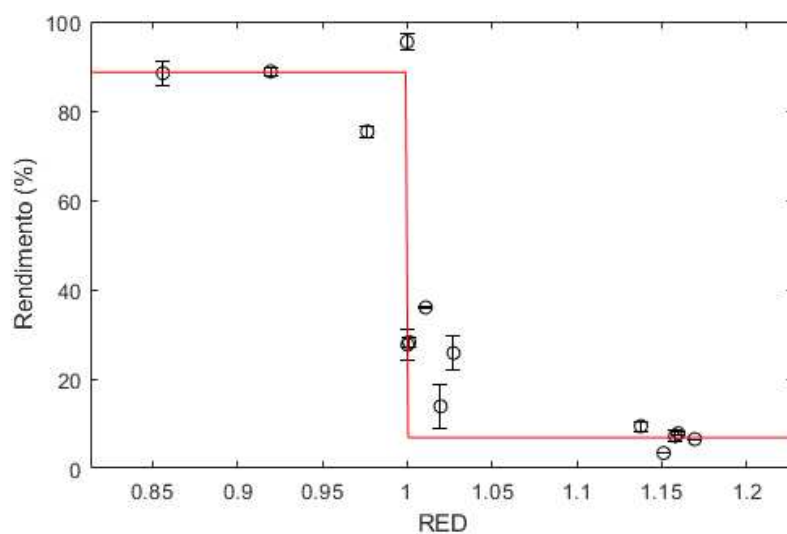


Figura E.14 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 50%

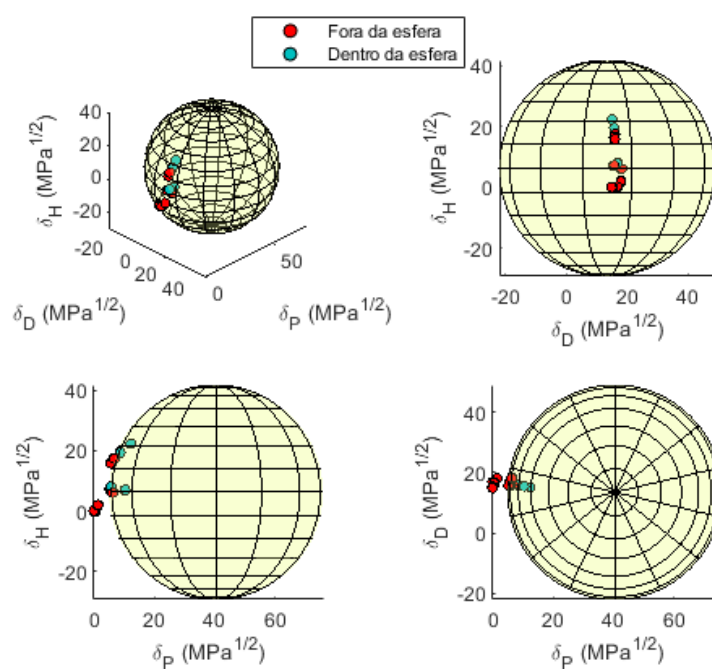


Figura E.15 – Lignina pH 8 com CS = 50%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

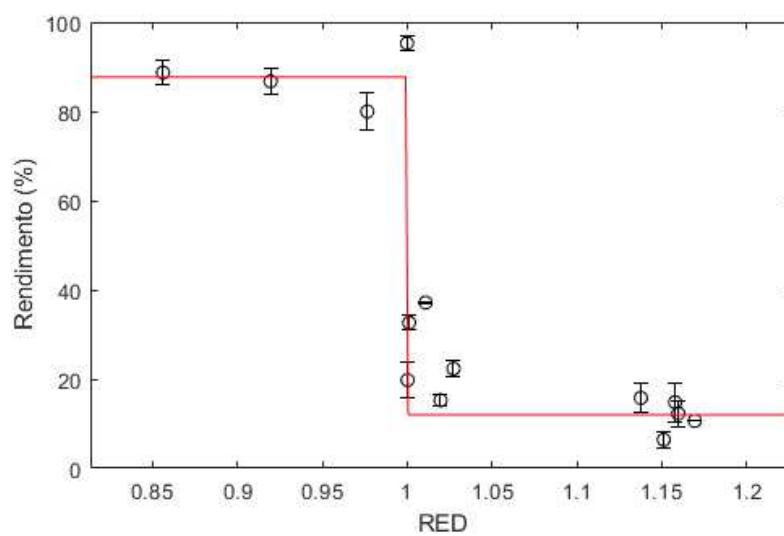


Figura E.16 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 50%

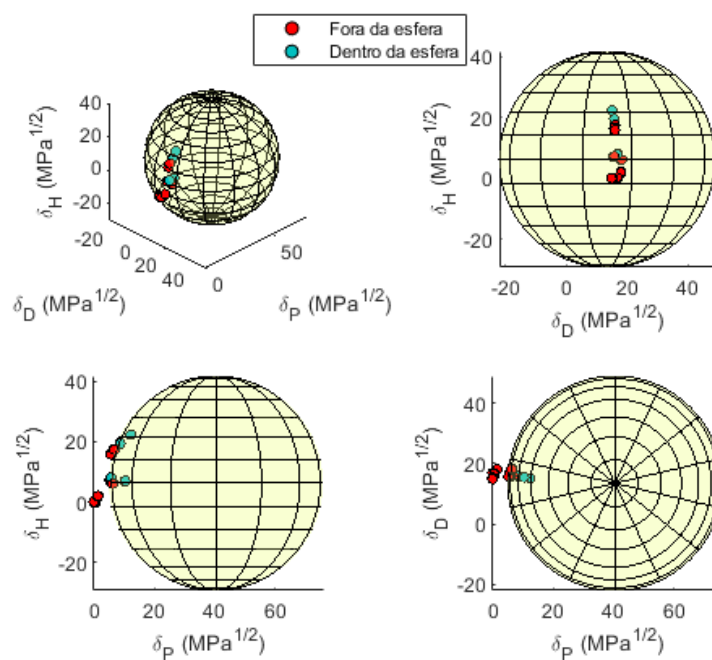


Figura E.17 – Lignina pH 9 com CS = 75%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

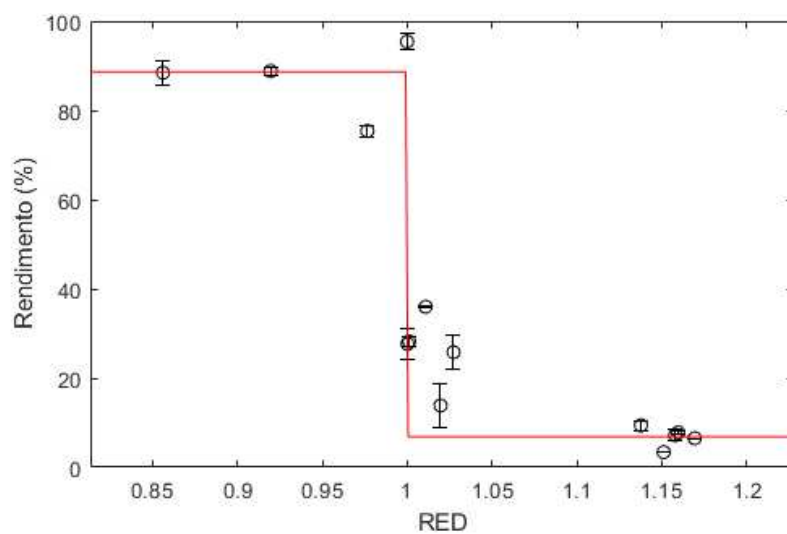


Figura E.18 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 75%

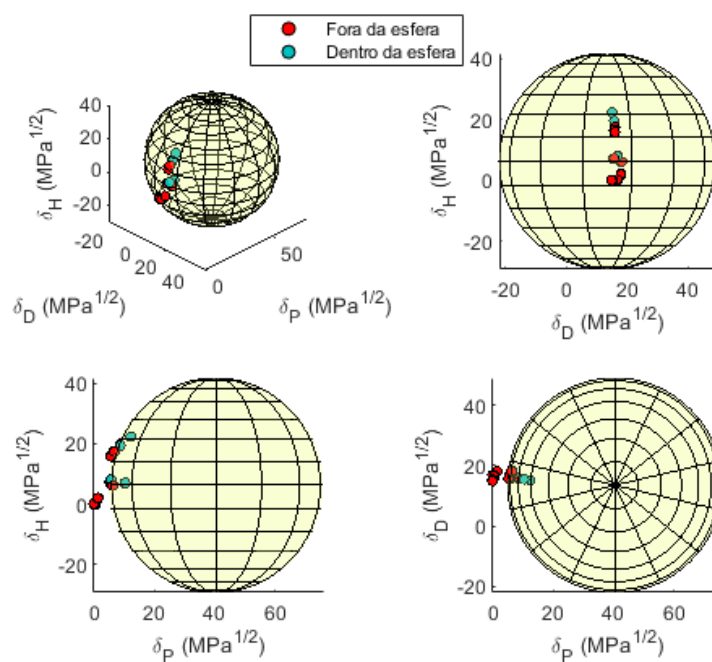


Figura E.19 – Lignina pH 8 com CS = 75%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

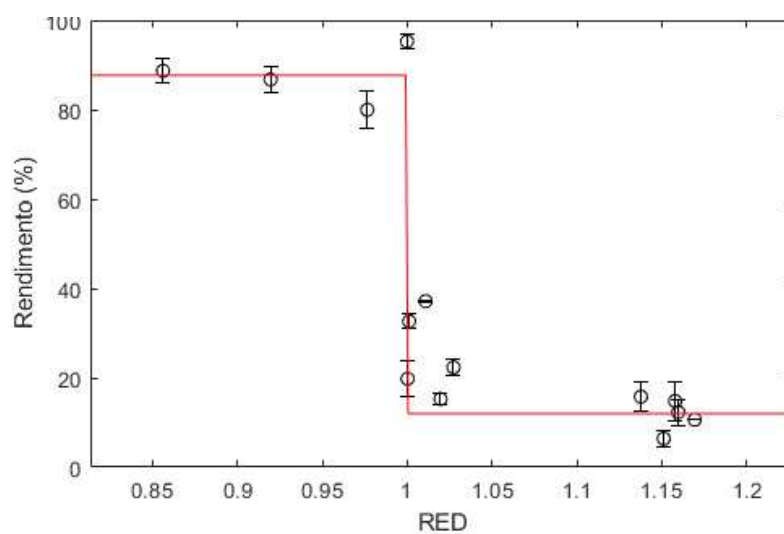


Figura E.20 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 75%

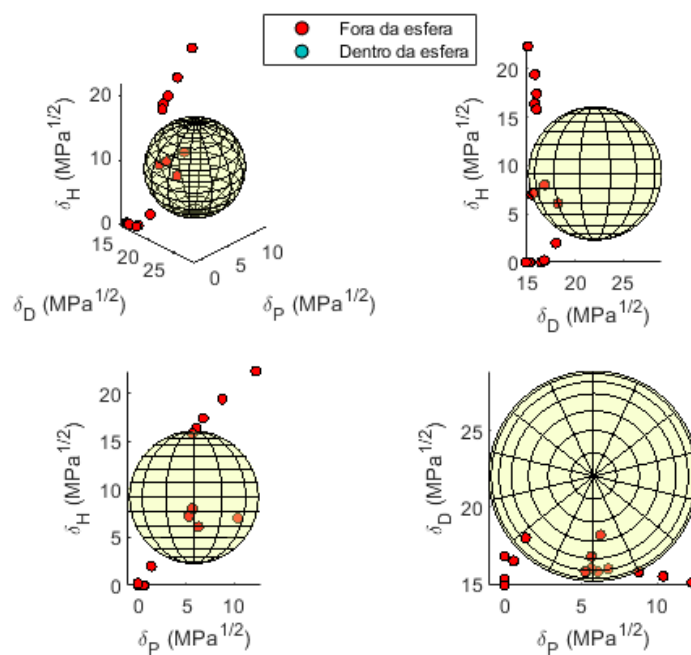


Figura E.21 – Lignina pH 9 com CS = 100%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

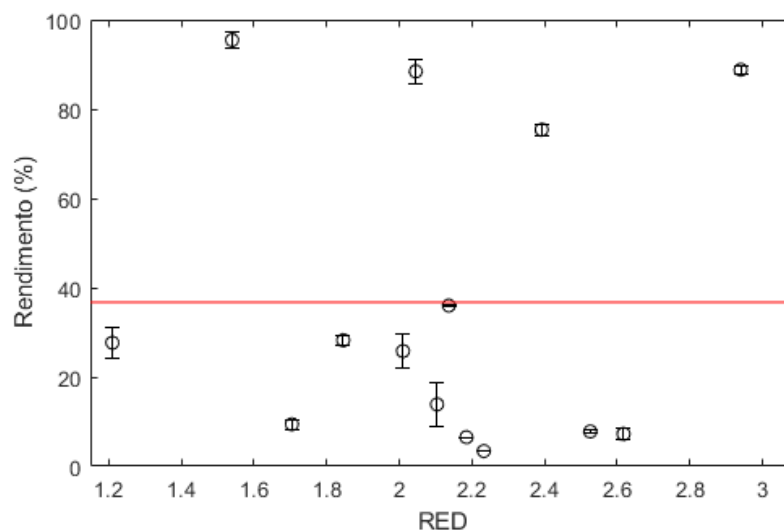


Figura E.22 – Rendimento da lignina pH 9 vs. RED com CS = 100%

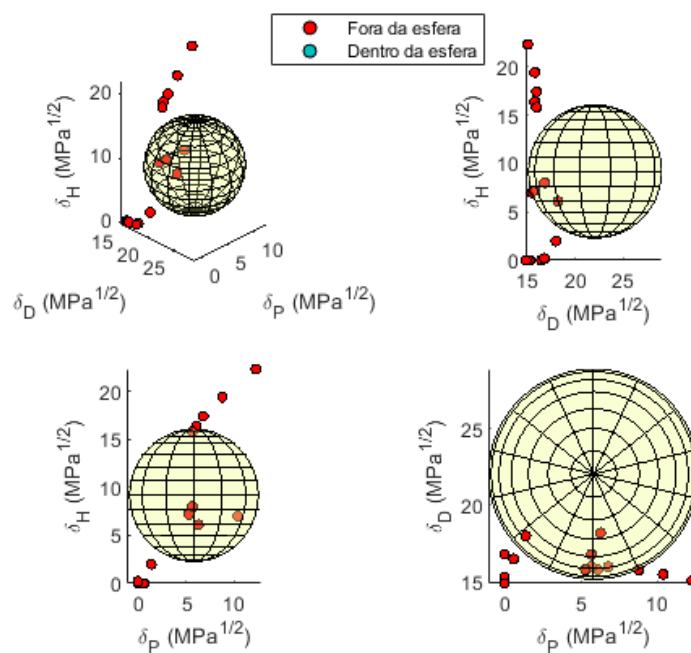


Figura E.23 – Lignina pH 8 com CS = 100%. Solventes fora da esfera ■ e dentro da esfera ■

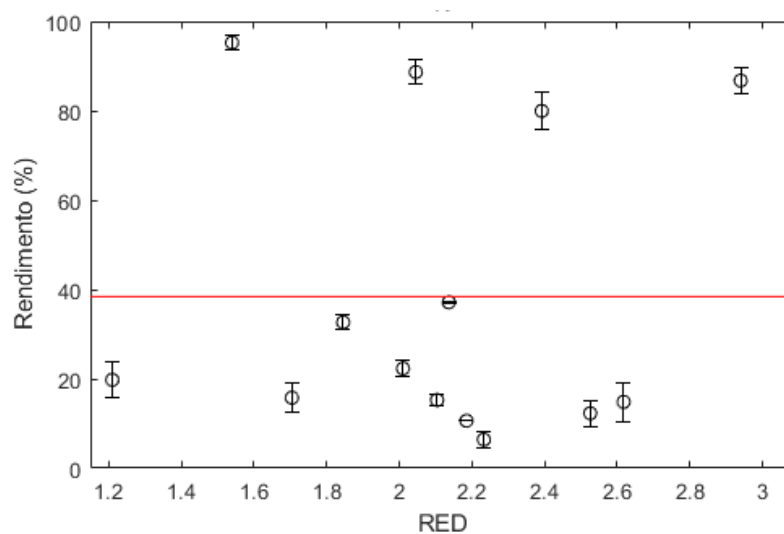


Figura E.24 – Rendimento da lignina pH 8 vs. RED com CS = 100%

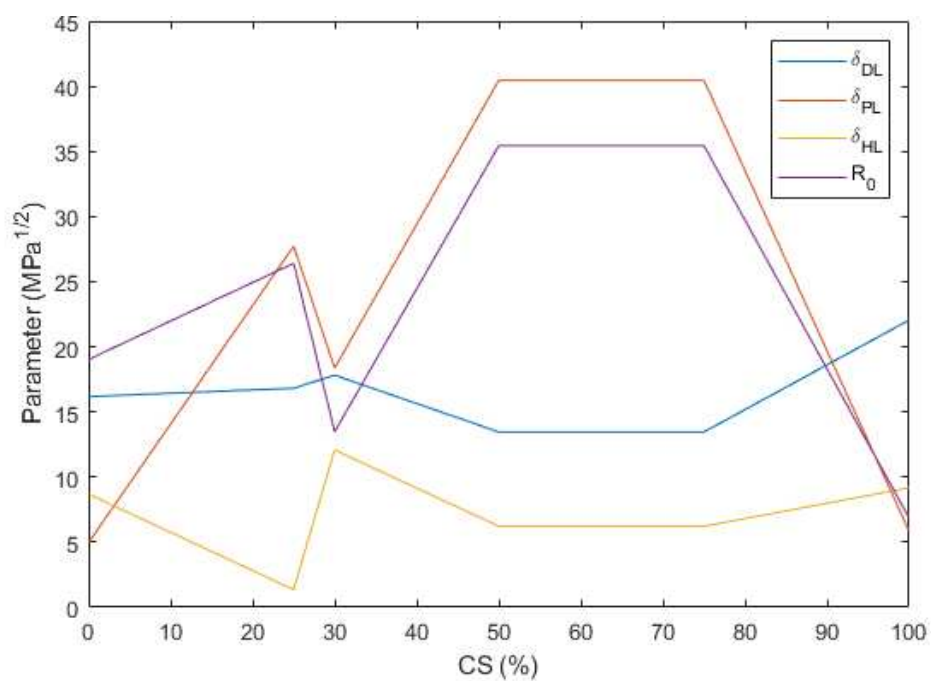


Figura E.25 – HSP da lignina pH 9 vs. critério de solubilidade (CS). δ_D ■, δ_P ■, δ_H ■ e R_0 ■

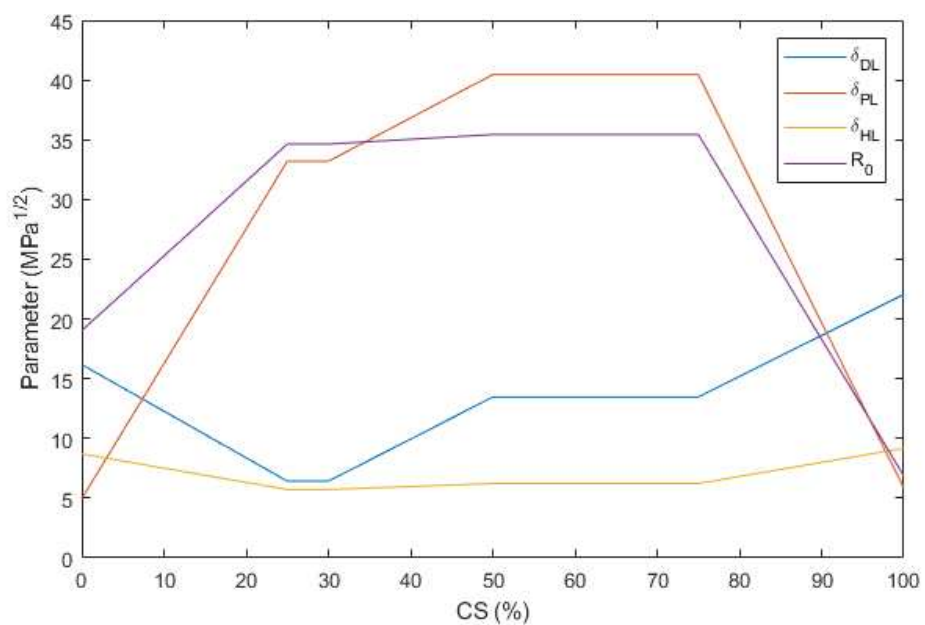
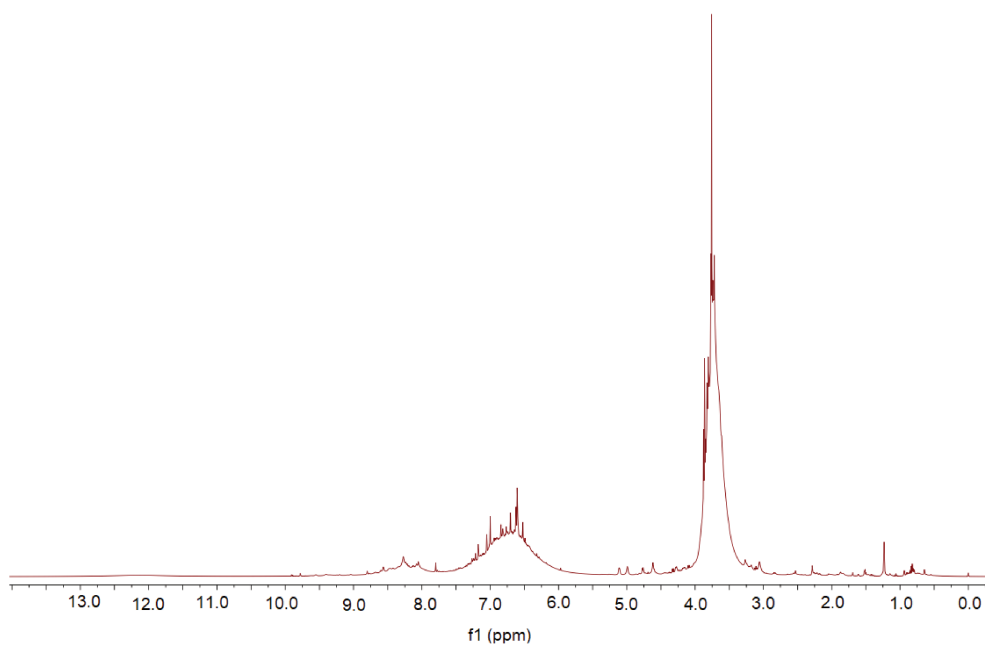
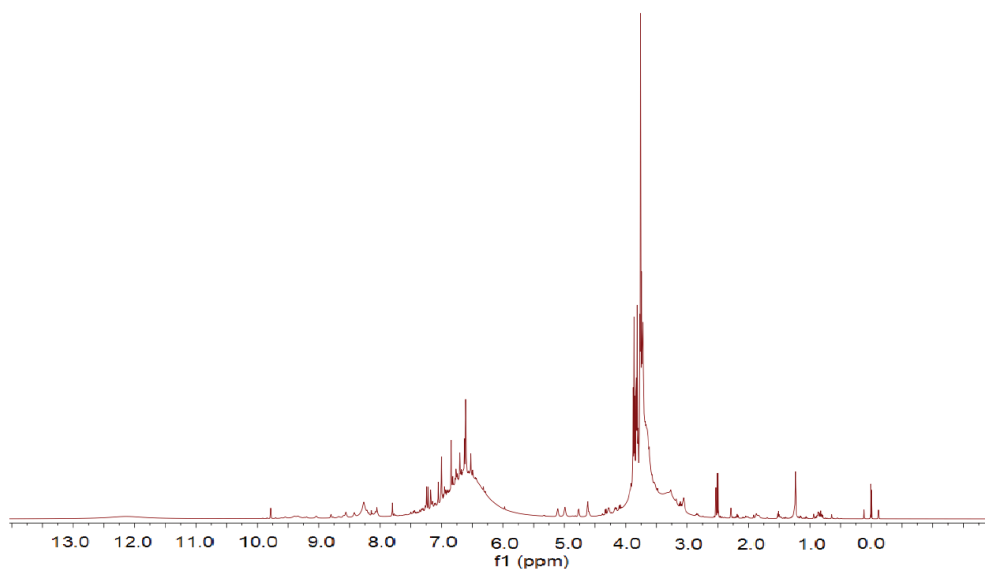


Figura E.26 – HSP da lignina pH 8 vs. critério de solubilidade (CS). δ_D ■, δ_P ■, δ_H ■ e R_0 ■

APÊNDICE F

ESPECTROS HSQC, ^1H RMN E ^{31}P RMN

Neste apêndice são apresentados os espectros unidimensionais (^1H RMN) e bidimensionais (HSQC) das frações das ligninas. Também são mostrados os espectros ^{31}P RMN das fases solúveis e insolúveis das ligninas brutas em solventes.

Figura F.1 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina precipitada em pH 9Figura F.2 – Espectro $^1\text{HRMN}$ da lignina precipitada em pH 8

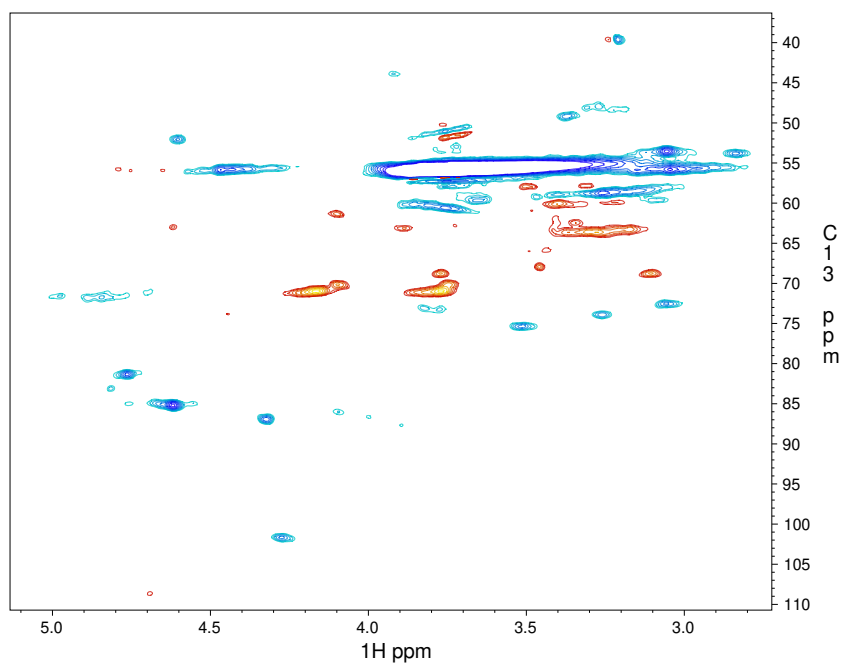


Figura F.3 – HSQC da parte alifática da lignina pH 9

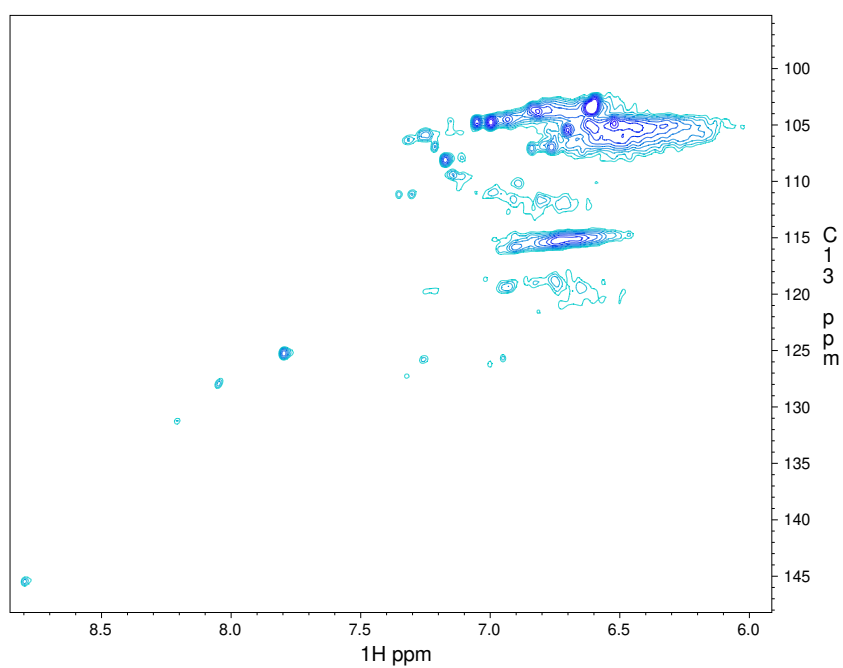
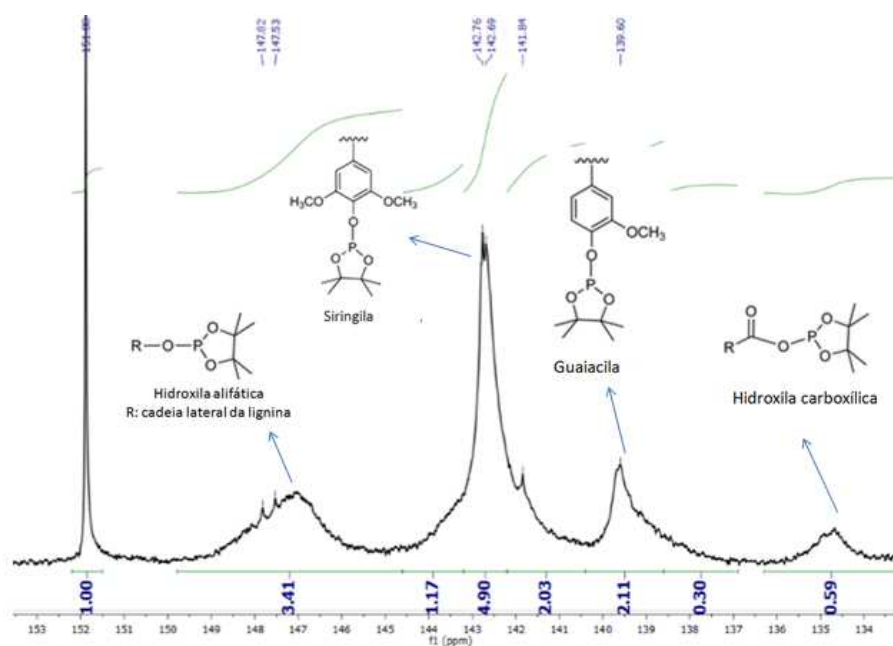
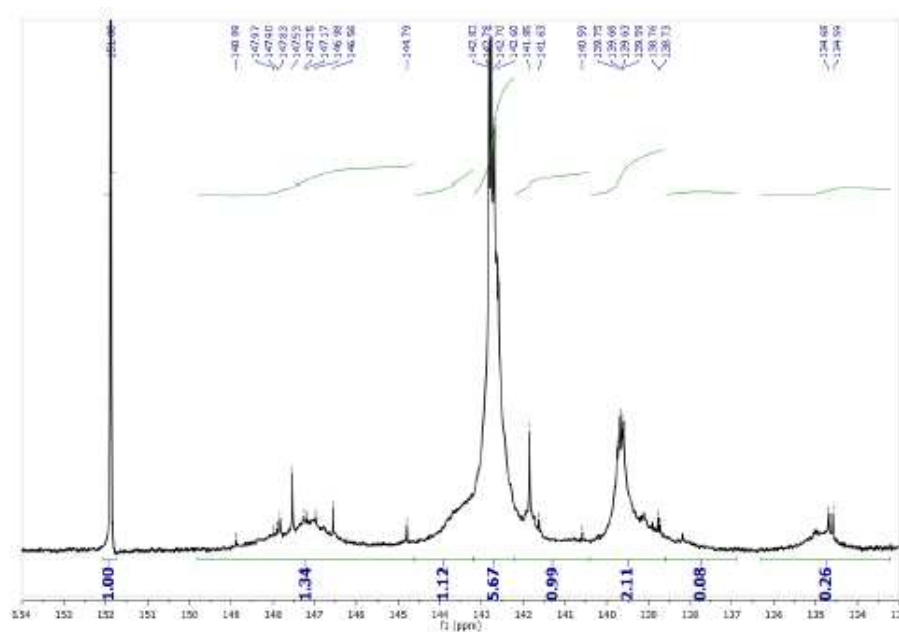
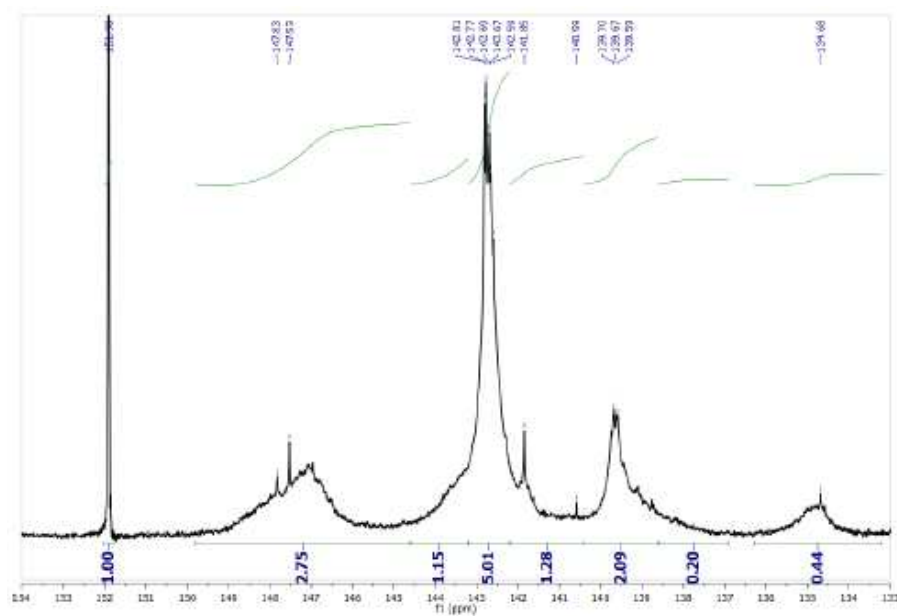
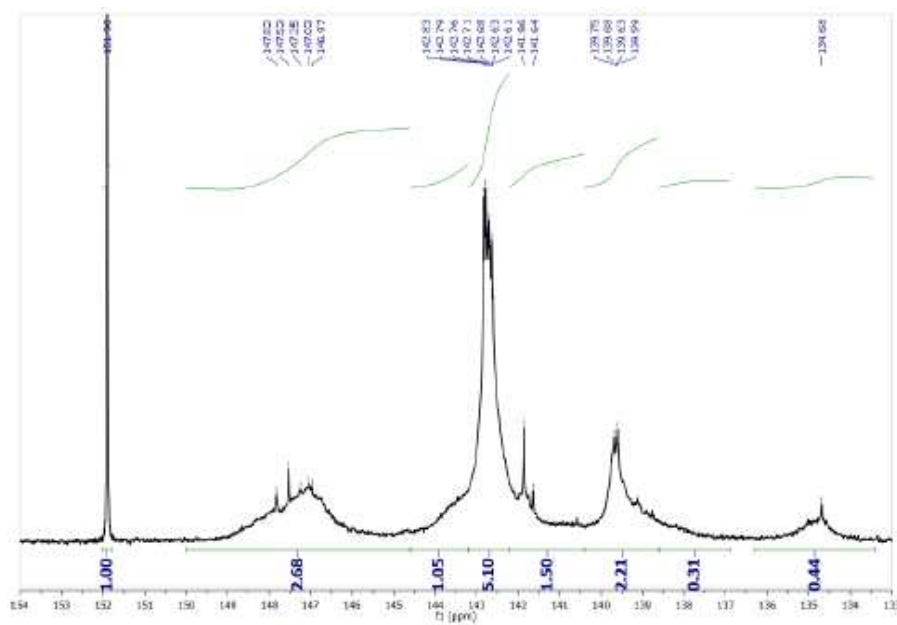
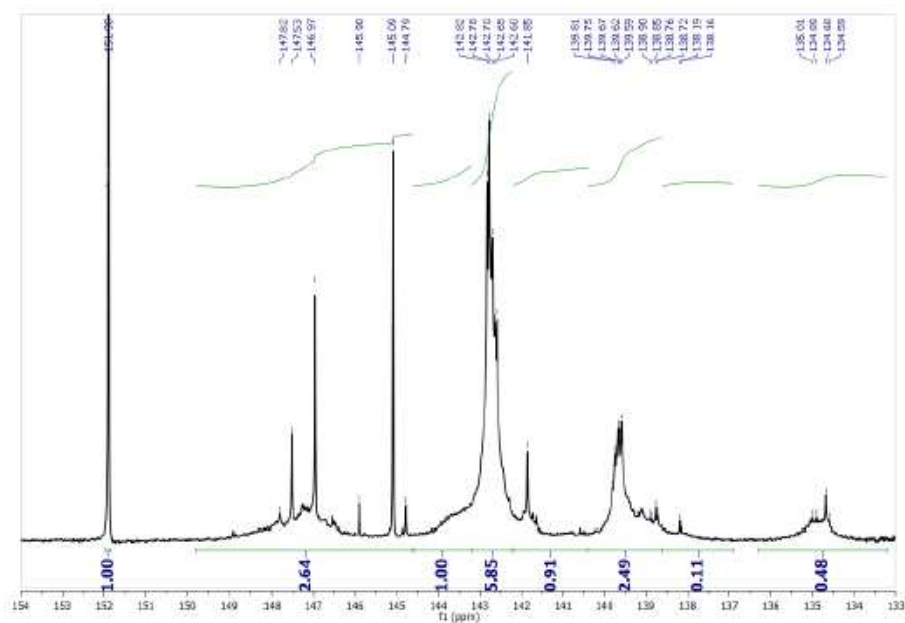
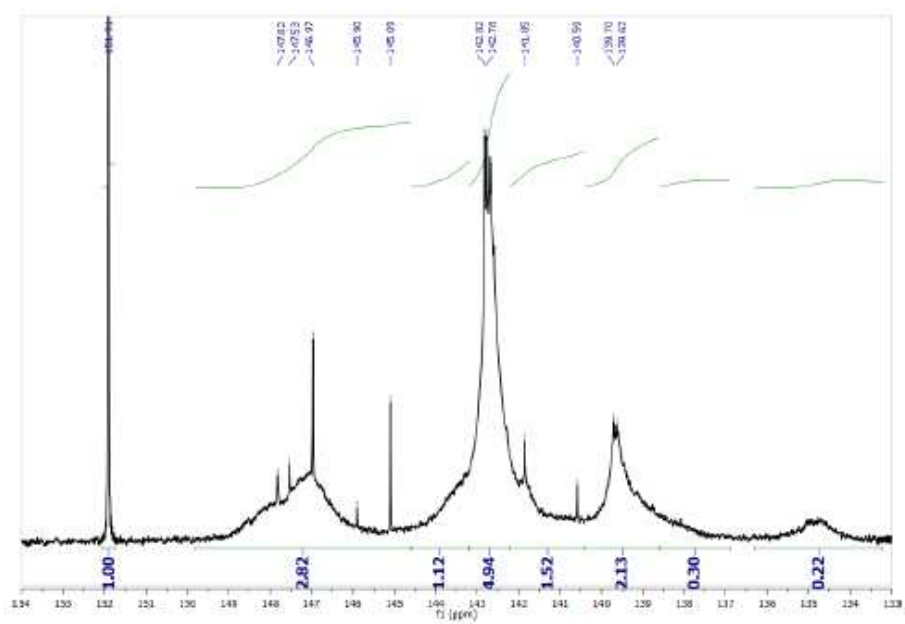
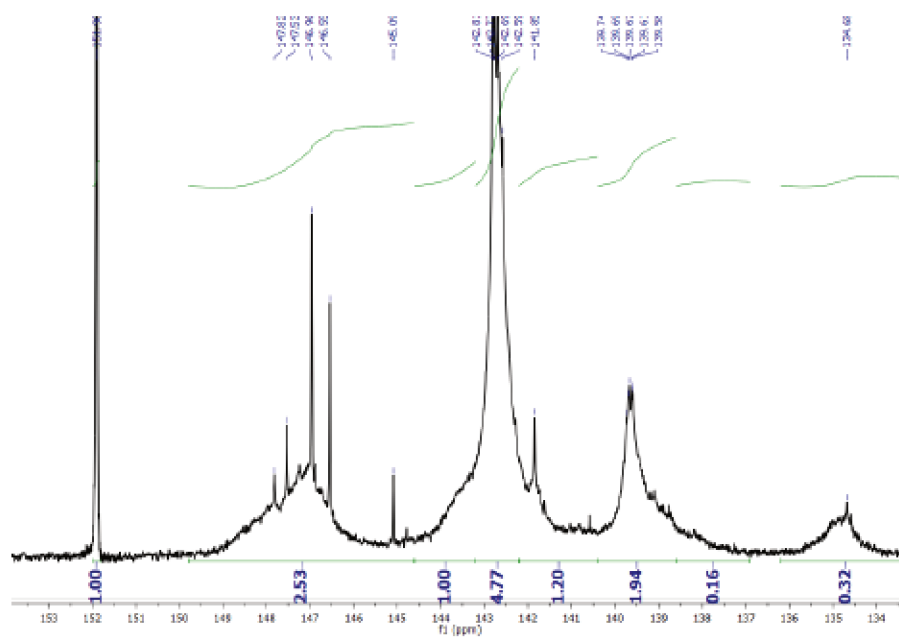
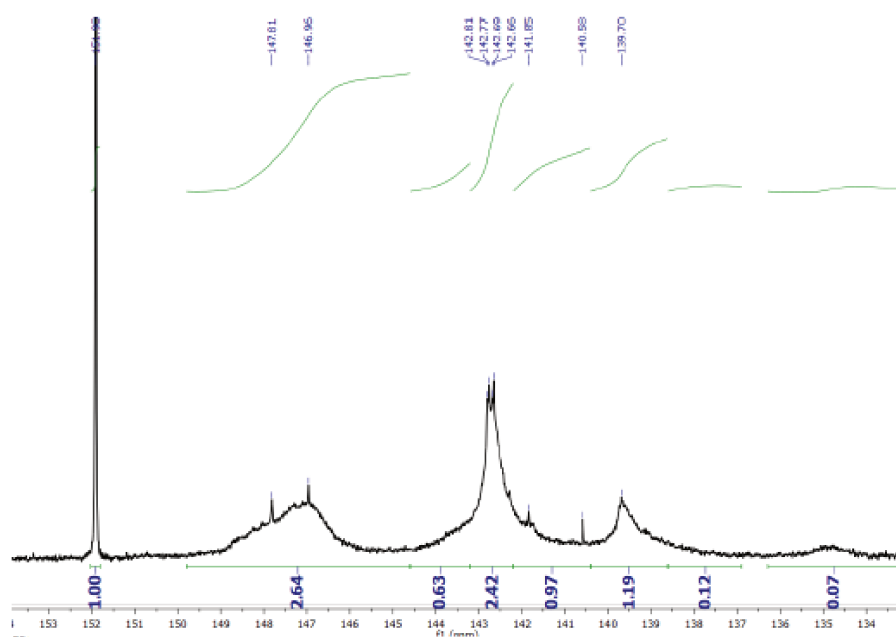


Figura F.4 – HSQC da parte aromática da lignina pH 9

Figura F.5 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a lignina pH 9Figura F.6 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase solúvel em acetato de etila da lignina pH 9

Figura F.7 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase insolúvel em hexano da lignina pH 9Figura F.8 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase insolúvel em hexano da lignina pH 8

Figura F.9 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase solúvel em isopropanol da lignina pH 9Figura F.10 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase insolúvel em isopropanol da lignina pH 9

Figura F.11 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase solúvel em metanol da lignina pH 9Figura F.12 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase insolúvel em metanol da lignina pH 9

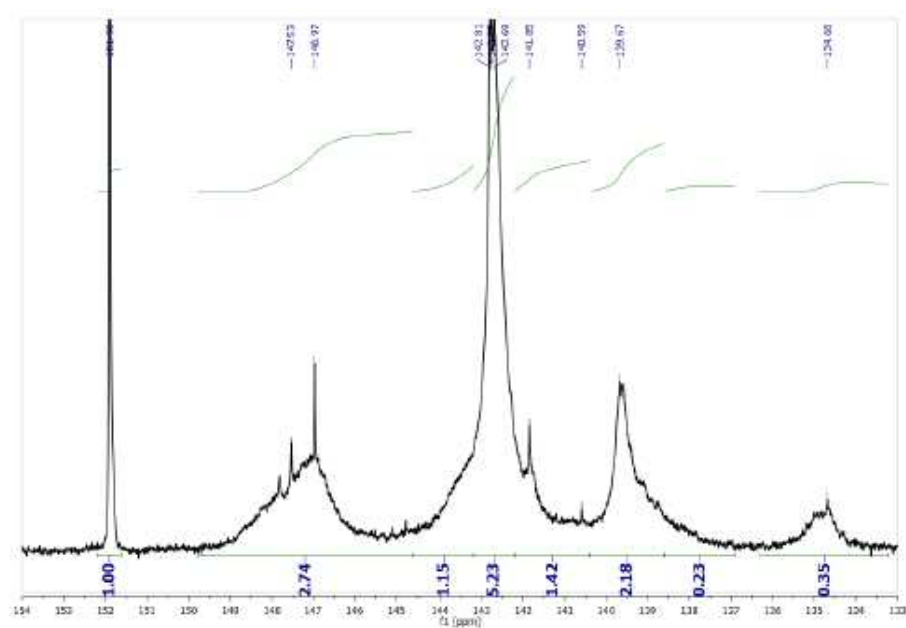


Figura F.13 – Espectro $^{31}\text{PRMN}$ para a fase solúvel em THF da lignina pH 9

APÊNDICE G

CROMATOGRAMAS DAS FRAÇÕES DE LIGNINA

Neste apêndice são apresentados os relatórios das análises GPC onde podem ser visualizados os cromatogramas, as curvas de calibração e a curva de distribuição de massas molares para cada fração de lignina.

17/10/2019 16:31:54 1 / 1

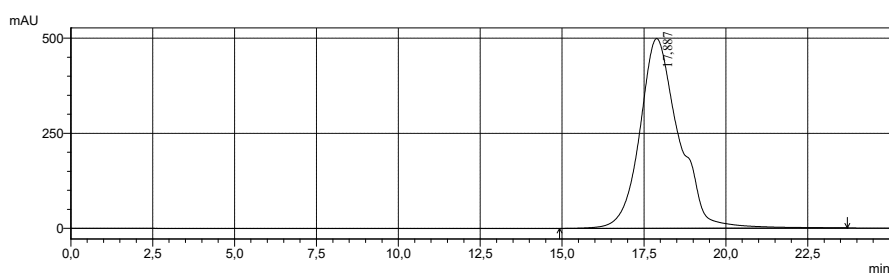


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Intrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AC 5_Vinicius
 Sample ID : AC 5_Vinicius
 Posição do Vail : 66
 Volume de injeção : 20 uL
 Nome do arquivo : AC 5_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA_081019.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_081019.lcb
 Data da execução : 08/10/2019 15:08:44
 Emissão do relatório : 17/10/2019 09:14:15



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17.887	41518776	498839	100,000	100,000
Total		41518776	498839	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#:1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,923	14,923	180933	-387
Top	17,887	17,887	1704	498839
End	23,712	23,712	0	1021

Area : 41518776

Area% : 100,0000

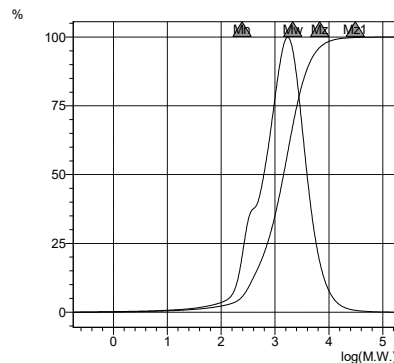
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	245
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2138
Z Average Molecular Weight(Mz)	6714
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	30644
Mw/Mn	8,72320
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,14076

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	245
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2138
Z Average Molecular Weight(Mz)	6714
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	30644
Mw/Mn	8,72320
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,14076



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_081019_PH12\AC 5_Vinicius.lcd

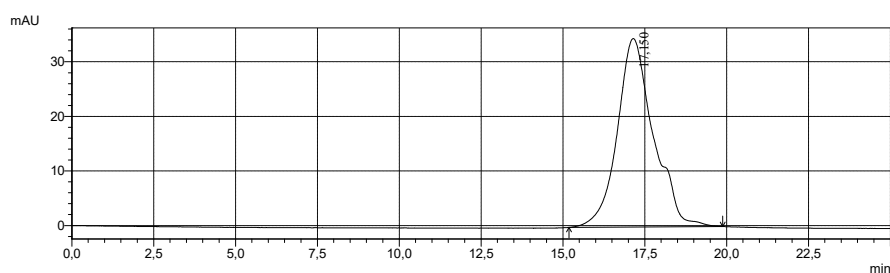
Figura G.1 – Cromatograma e curva de calibração da lignina pH 9

16/10/2019 10:55:15 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Intrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : A_Vinicius
 Sample ID : A_Vinicius
 Posição do Vial : 17
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : A_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 09:33:11
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:43

**Peak Report**

PDA Ch1 270nm

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,150	2660387	34535	100,000	100,000
Total		2660387	34535	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#:1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,189	15,189	41528	-339
Top	17,150	17,150	1798	34535
End	19,883	19,883	23	-187

Area : 2660387

Area% : 100,0000

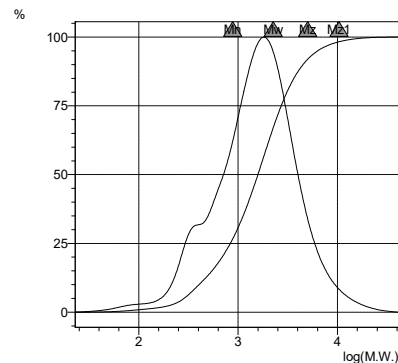
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	881
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2252
Z Average Molecular Weight(Mz)	5019
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10356
Mw/Mn	2,55583
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22920

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	881
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2252
Z Average Molecular Weight(Mz)	5019
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10356
Mw/Mn	2,55583
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22920



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\A_Vinicius.lcd

Figura G.2 – Cromatograma e curva de calibração da lignina pH 8

16/10/2019 10:55:31 1 / 1

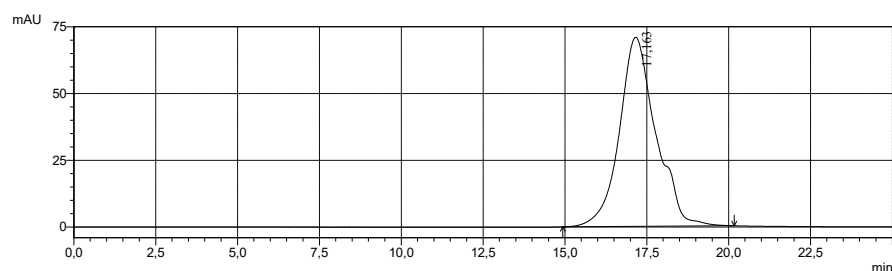


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : B_Vinicius
 Sample ID : B_Vinicius
 Posição do Vial : 18
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : B_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 09:58:44
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:46



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,163	5511560	70901	100,000	100,000
Total		5511560	70901	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 14,933	14,933	62564	26
Top 17,163	17,163	1764	70901
End 20,171	20,171	14	469

Area : 5511560
 Area% : 100,0000

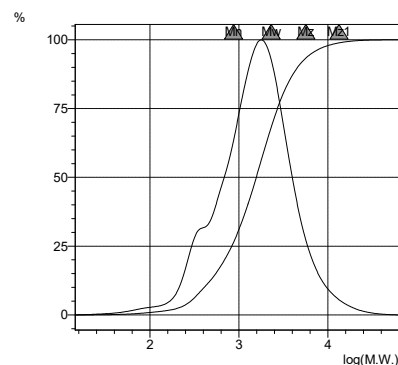
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	868
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2295
Z Average Molecular Weight(Mz)	5629
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13334
Mw/Mn	2,64555
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,45241

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	868
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2295
Z Average Molecular Weight(Mz)	5629
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13334
Mw/Mn	2,64555
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,45241



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\B_Vinicius.lcd

Figura G.3 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em THF

16/10/2019 10:55:47 1 / 1

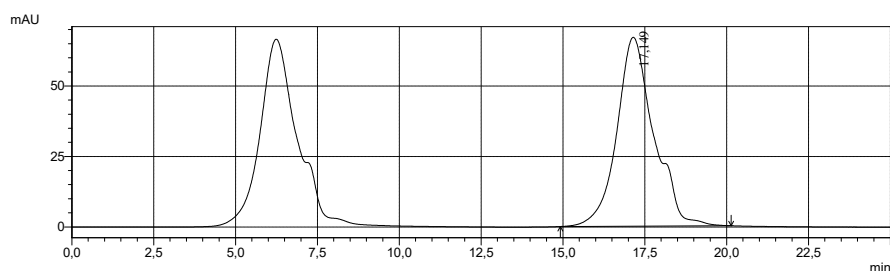


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : C_Vinicius
 Sample ID : C_Vinicius
 Posição do Vial : 19
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : C_Vinicius001.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 11:32:38
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:47



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,149	5287408	67014	100,000	100,000
Total		5287408	67014	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,923	14,923	63642	143
Top	17,149	17,149	1803	67014
End	20,139	20,139	15	429

Area : 5287408
 Area% : 100,0000

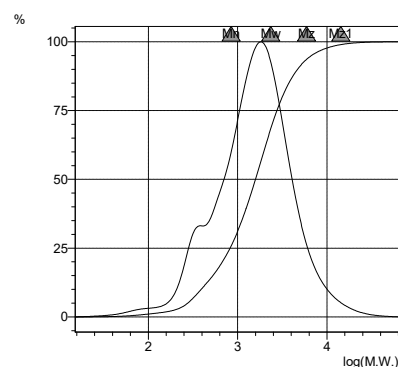
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2339
Z Average Molecular Weight(Mz)	5895
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14240
Mw/Mn	2,77141
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,51984

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2339
Z Average Molecular Weight(Mz)	5895
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14240
Mw/Mn	2,77141
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,51984



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\C_Vinicius001.lcd

Figura G.4 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em THF

16/10/2019 10:53:18 1 / 1

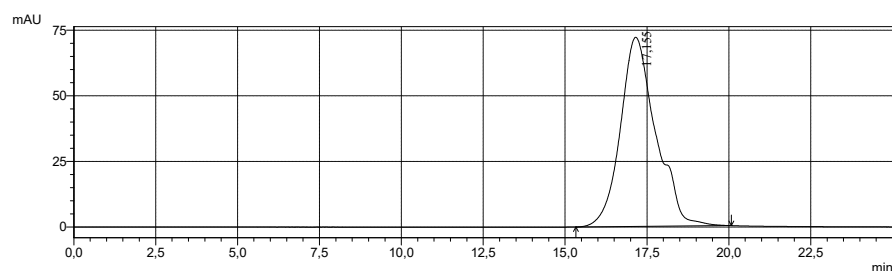


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : D_Vinicius
 Sample ID : D_Vinicius
 Posição do Vial : 13
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : D_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 02/10/2019 20:24:27
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:38



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,155	5447802	72102	100,000	100,000
Total		5447802	72102	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,328	15,328	33261	-10
Top	17,155	17,155	1784	72102
End	20,075	20,075	17	542

Area : 5447802
 Area% : 100,0000

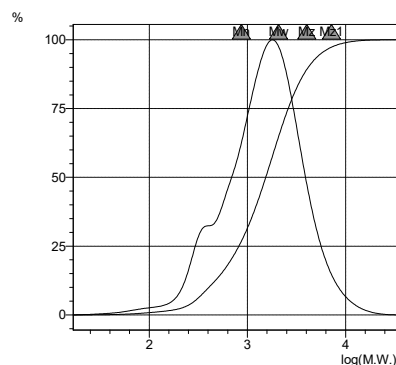
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	870
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2076
Z Average Molecular Weight(Mz)	4021
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7190
Mw/Mn	2,38591
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,93711

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	870
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2076
Z Average Molecular Weight(Mz)	4021
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7190
Mw/Mn	2,38591
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,93711



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\D_Vinicius.lcd

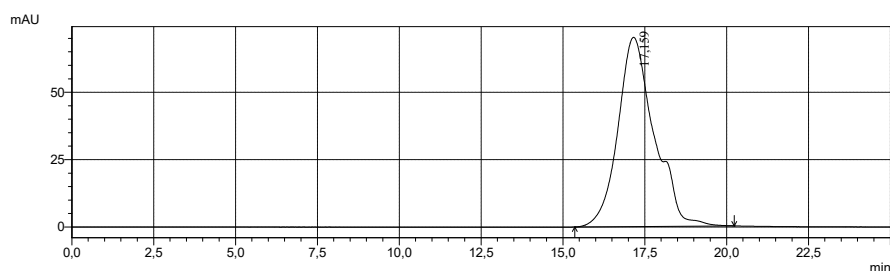
Figura G.5 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em acetona

16/10/2019 10:58:14 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : E_Vinicius
 Sample ID : E_Vinicius
 Posição do Vail : 20
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : E_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 11:58:10
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:48

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,159	5442433	70262	100,000	100,000
Total		5442433	70262	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,360	15,360	31600	-19
Top	17,159	17,159	1774	70262
End	20,235	20,235	13	410

Area : 5442433
 Area% : 100,0000

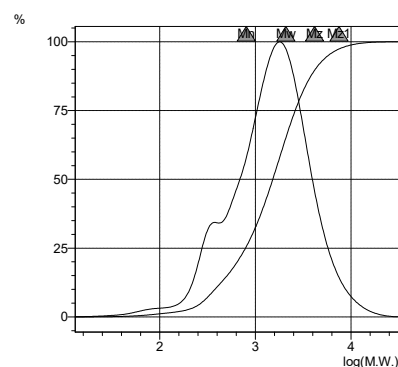
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	803
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2080
Z Average Molecular Weight(Mz)	4158
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7492
Mw/Mn	2,59001
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,99903

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	803
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2080
Z Average Molecular Weight(Mz)	4158
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7492
Mw/Mn	2,59001
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,99903



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC.021019_PH12\E_Vinicius.lcd

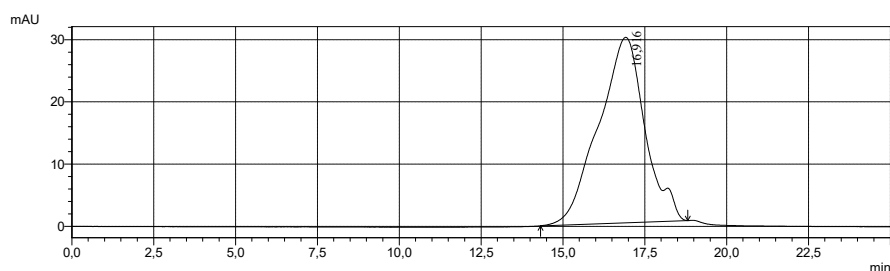
Figura G.6 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em acetona

16/10/2019 10:59:16 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : F_Vinicius
 Sample ID : F_Vinicius
 Posição do Vail : 21
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : F_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 12:23:41
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:49

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16,916	2939185	29820	100,000	100,000
Total		2939185	29820	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,315	14,315	168445	83
Top	16,916	16,916	2618	29820
End	18,816	18,816	125	919

Area : 2939185
 Area% : 100,0000

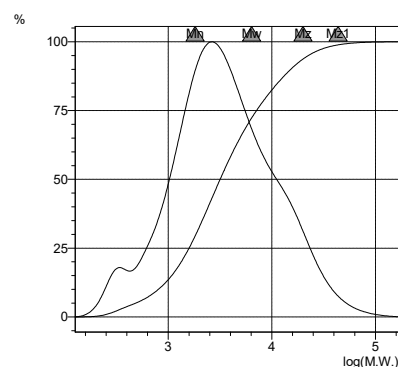
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1814
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6365
Z Average Molecular Weight(Mz)	19990
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	43663
Mw/Mn	3,50821
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,14043

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1814
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6365
Z Average Molecular Weight(Mz)	19990
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	43663
Mw/Mn	3,50821
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,14043



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC.021019_PH12\F_Vinicius.lcd

Figura G.7 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em acetona

16/10/2019 10:59:38 1 / 1

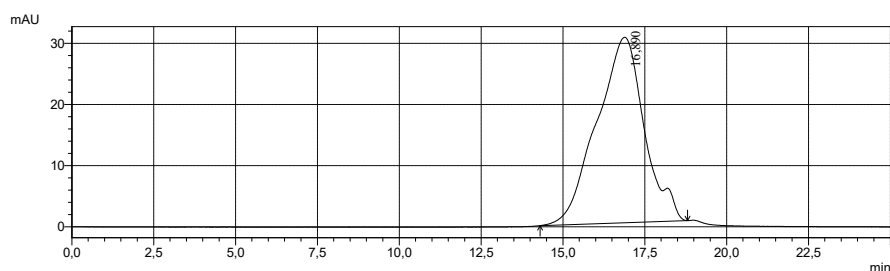


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : G_Vinicius
 Sample ID : G_Vinicius
 Posição do Vial : 22
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : G_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 12:49:15
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:51



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16.890	3060548	30314	100,000	100,000
Total		3060548	30314	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,304	14,304	171346	201
Top	16,890	16,890	2729	30314
End	18,805	18,805	127	1004

Area : 3060548
 Area% : 100,0000

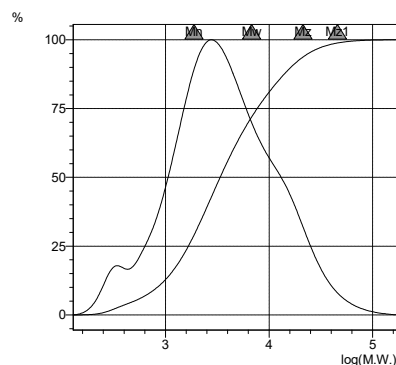
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1885
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6787
Z Average Molecular Weight(Mz)	21205
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	45644
Mw/Mn	3,59990
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,12435

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1885
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6787
Z Average Molecular Weight(Mz)	21205
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	45644
Mw/Mn	3,59990
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,12435



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\G_Vinicius.lcd

Figura G.8 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em acetona

16/10/2019 11:00:53 1 / 1

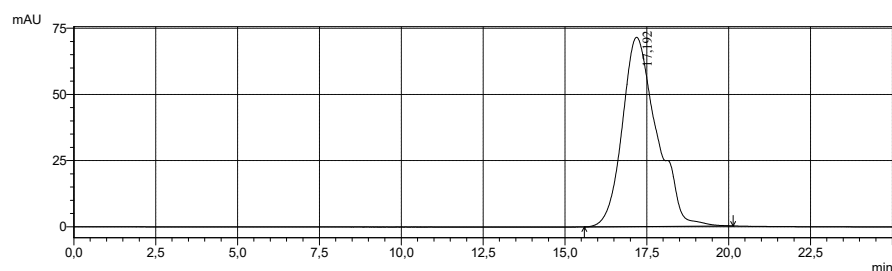


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : H_Vinicius
 Sample ID : H_Vinicius
 Posição do Vail : 23
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : H_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 14:05:52
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:54



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,192	5270041	71513	100,000	100,000
Total		5270041	71513	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,595	15,595	21704	-89
Top	17,192	17,192	1684	71513
End	20,139	20,139	15	312

Area : 5270041
 Area% : 100,0000

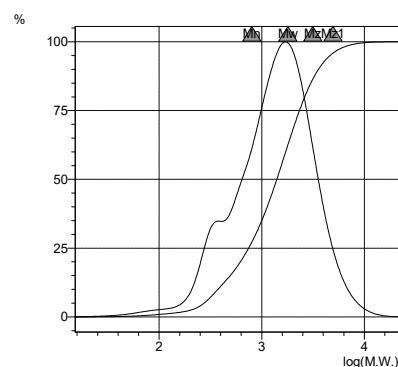
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	800
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1798
Z Average Molecular Weight(Mz)	3135
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	4960
Mw/Mn	2,24632
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,74392

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	800
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1798
Z Average Molecular Weight(Mz)	3135
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	4960
Mw/Mn	2,24632
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,74392



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\H_Vinicius.lcd

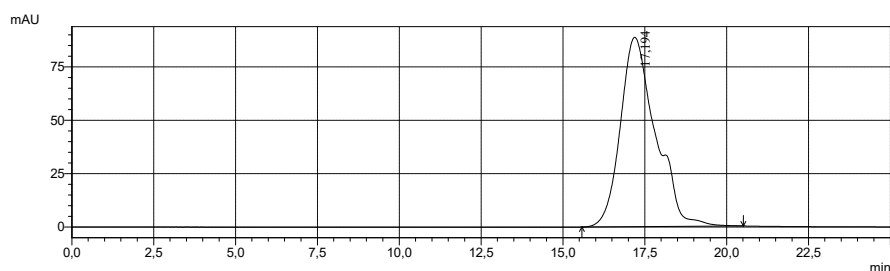
Figura G.9 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em etanol

16/10/2019 11:01:46 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : I_Vinicius
 Sample ID : I_Vinicius
 Posição do Vial : 24
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : I_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 14:31:25
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:55

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,194	6661921	88685	100,000	100,000
Total		6661921	88685	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,584	15,584	22077	-26
Top	17,194	17,194	1678	88685
End	20,512	20,512	8	492

Area : 6661921
 Area% : 100,0000

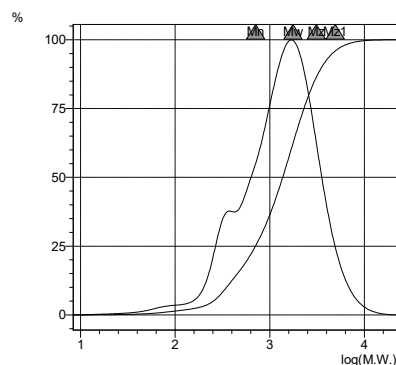
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	709
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1763
Z Average Molecular Weight(Mz)	3111
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	4917
Mw/Mn	2,48796
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,76489

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	709
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1763
Z Average Molecular Weight(Mz)	3111
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	4917
Mw/Mn	2,48796
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,76489



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\I_Vinicius.lcd

Figura G.10 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em etanol

16/10/2019 11:01:57 1 / 1

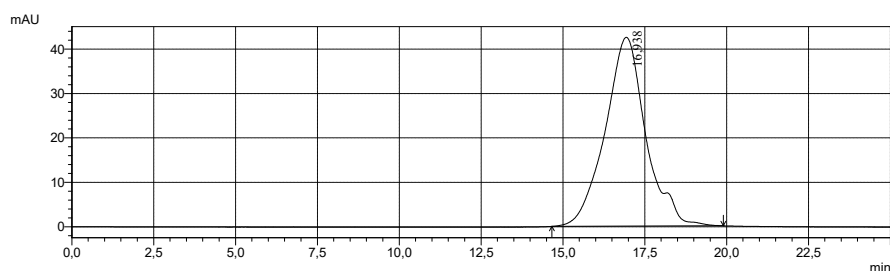


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
Nome da amostra : J_Vinicius
Sample ID : J_Vinicius
Posição do Vial : 25
Volume de injeção : 2 uL
Nome do arquivo : J_Vinicius.lcd
Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
Data da execução : 03/10/2019 14:56:57
Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:56



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16.938	3674994	42524	100,000	100,000
Total		3674994	42524	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,667	14,667	95880	84
Top	16,938	16,938	2527	42524
End	19,904	19,904	22	208

Area : 3674994
Area% : 100,0000

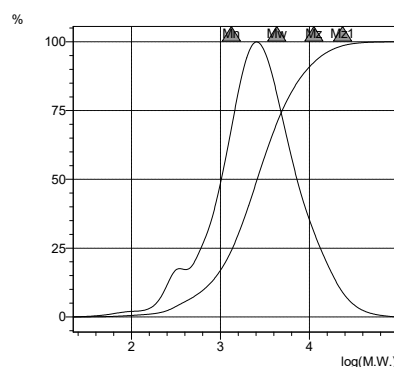
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1326
Weight Average Molecular Weight(Mw)	4285
Z Average Molecular Weight(Mz)	11188
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	23602
Mw/Mn	3,23153
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,61118

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1326
Weight Average Molecular Weight(Mw)	4285
Z Average Molecular Weight(Mz)	11188
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	23602
Mw/Mn	3,23153
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,61118



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\J_Vinicius.lcd

Figura G.11 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em etanol

16/10/2019 11:02:11 1 / 1

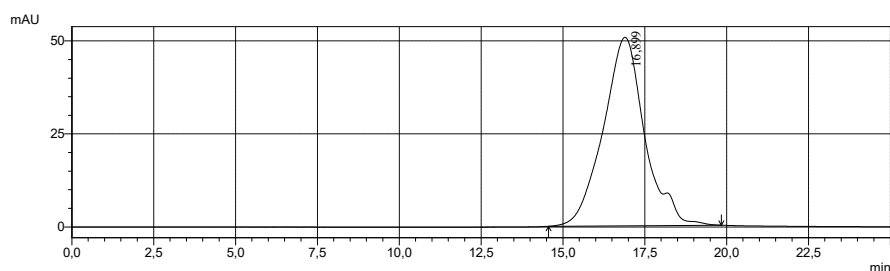


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : K_Vinicius
 Sample ID : K_Vinicius
 Posição do Vail : 26
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : K_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 15:22:31
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:58



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16.899	4477048	50674	100,000	100,000
Total		4477048	50674	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,560	14,560	113734	175
Top	16,899	16,899	2691	50674
End	19,840	19,840	24	471

Area : 4477048
 Area% : 100,0000

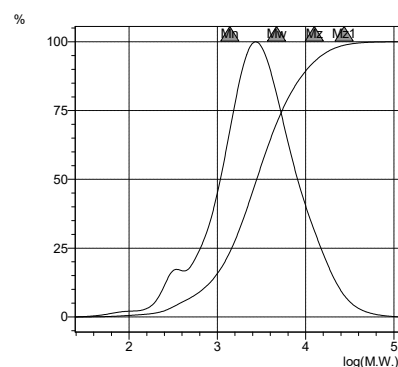
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1387
Weight Average Molecular Weight(Mw)	4683
Z Average Molecular Weight(Mz)	12532
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	27253
Mw/Mn	3,37562
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,67611

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1387
Weight Average Molecular Weight(Mw)	4683
Z Average Molecular Weight(Mz)	12532
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	27253
Mw/Mn	3,37562
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,67611



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\K_Vinicius.lcd

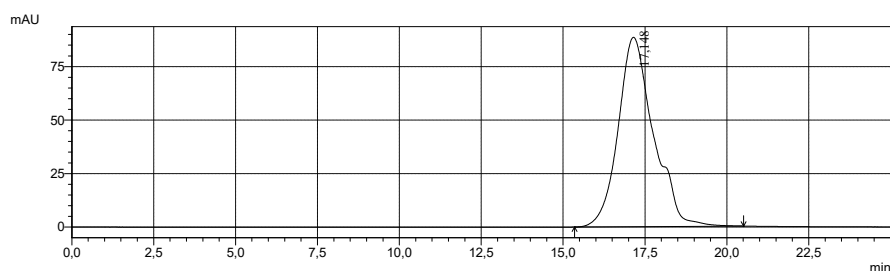
Figura G.12 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em etanol

16/10/2019 10:53:37 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : L_Vinicius
 Sample ID : L_Vinicius
 Posição do Vail : 14
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : L_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 02/10/2019 20:50:00
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:39

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,148	6666414	88535	100,000	100,000
Total		6666414	88535	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,349	15,349	32144	-13
Top	17,148	17,148	1806	88535
End	20,512	20,512	8	466

Area : 6666414
 Area% : 100,0000

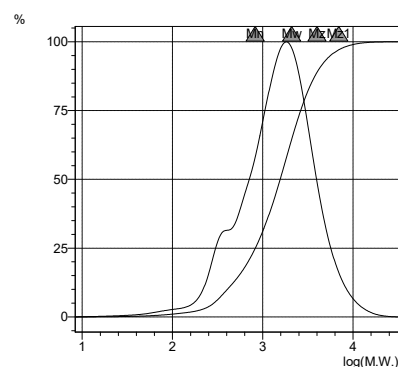
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	821
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2085
Z Average Molecular Weight(Mz)	3977
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	6941
Mw/Mn	2,53893
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,90764

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	821
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2085
Z Average Molecular Weight(Mz)	3977
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	6941
Mw/Mn	2,53893
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,90764



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\L_Vinicius.lcd

Figura G.13 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em metanol

16/10/2019 11:02:22 1 / 1

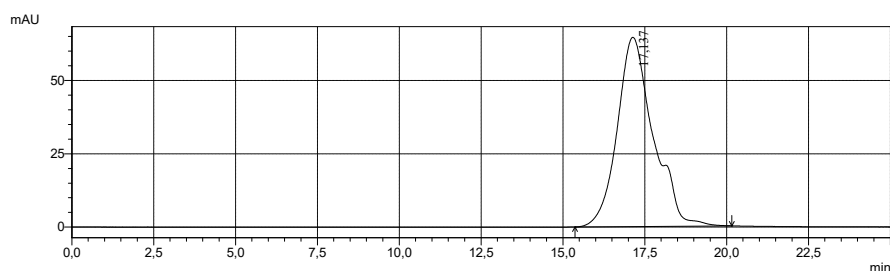


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : M_Vinicius
 Sample ID : M_Vinicius
 Posição do Vial : 27
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : M_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 15:48:03
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:59



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,137	4954804	64534	100,000	100,000
Total		4954804	64534	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,371	15,371	31065	33
Top	17,137	17,137	1836	64534
End	20,160	20,160	15	430

Area : 4954804
 Area% : 100,0000

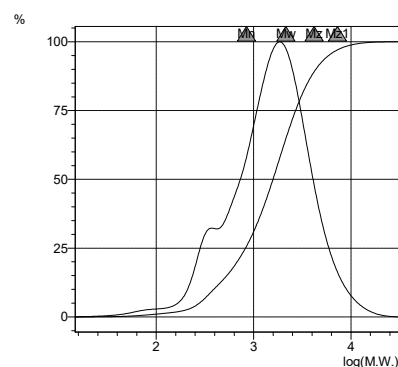
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2144
Z Average Molecular Weight(Mz)	4172
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7270
Mw/Mn	2,53996
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,94609

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2144
Z Average Molecular Weight(Mz)	4172
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	7270
Mw/Mn	2,53996
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,94609



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\M_Vinicius.lcd

Figura G.14 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em metanol

16/10/2019 11:02:35 1 / 1

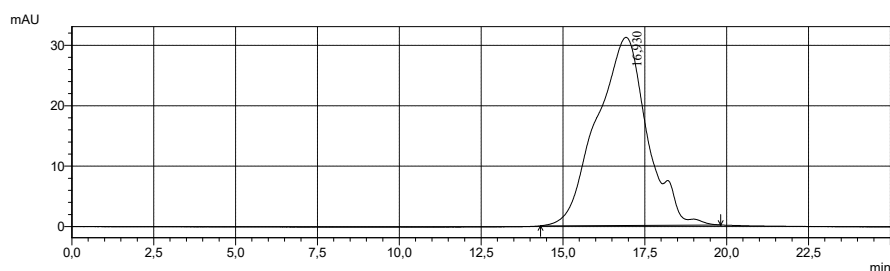


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : N_Vinicius
 Sample ID : N_Vinicius
 Posição do Vial : 28
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : N_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 16:13:36
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:00



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16,930	3347675	31116	100,000	100,000
Total		3347675	31116	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,315	14,315	168445	134
Top	16,930	16,930	2561	31116
End	19,819	19,819	25	278

Area : 3347675
 Area% : 100,0000

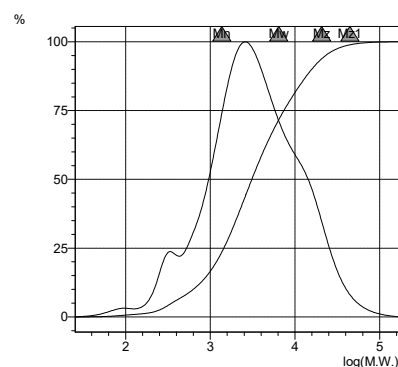
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1367
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6445
Z Average Molecular Weight(Mz)	20661
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	44460
Mw/Mn	4,71542
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,20577

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1367
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6445
Z Average Molecular Weight(Mz)	20661
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	44460
Mw/Mn	4,71542
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	3,20577



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\N_Vinicius.lcd

Figura G.15 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em metanol

16/10/2019 11:02:45 1 / 1

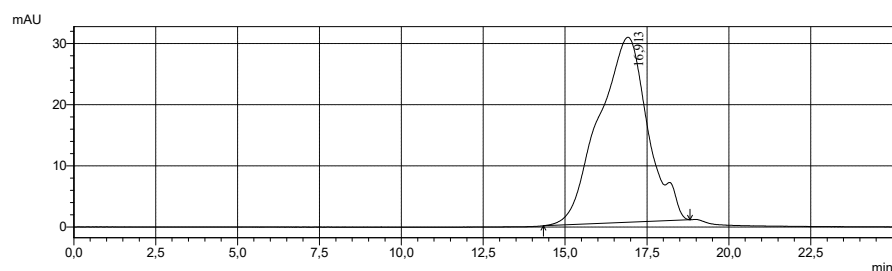


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : O_Vinicius
 Sample ID : O_Vinicius
 Posição do Vail : 29
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : O_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 16:39:09
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:01



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	16,913	3155033	30269	100,000	100,000
Total		3155033	30269	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,336	14,336	162790	206
Top	16,913	16,913	2630	30269
End	18,816	18,816	125	1180

Area : 3155033
 Area% : 100,0000

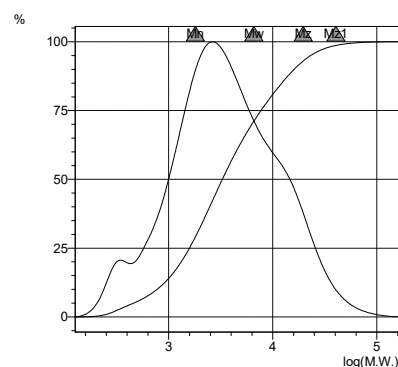
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1800
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6588
Z Average Molecular Weight(Mz)	19618
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	40383
Mw/Mn	3,66099
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,97790

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1800
Weight Average Molecular Weight(Mw)	6588
Z Average Molecular Weight(Mz)	19618
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	40383
Mw/Mn	3,66099
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,97790



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\O_Vinicius.lcd

Figura G.16 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em metanol

16/10/2019 11:07:17 1 / 1

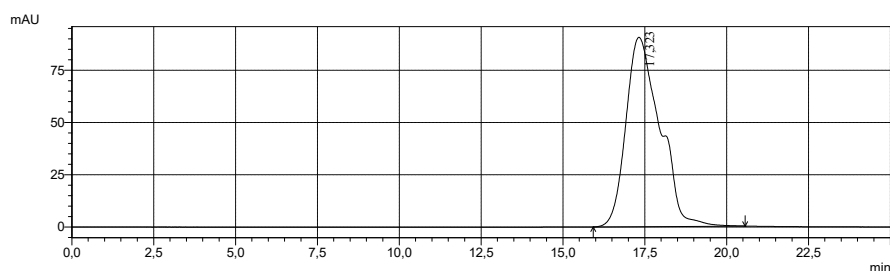


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : P_Vinicius
 Sample ID : P_Vinicius
 Posição do Vail : 30
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : P_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 17:04:43
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:02



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,323	6555436	90552	100,000	100,000
Total		6555436	90552	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,925	15,925	12783	44
Top	17,323	17,323	1365	90552
End	20,565	20,565	8	499

Area : 6555436
 Area% : 100,0000

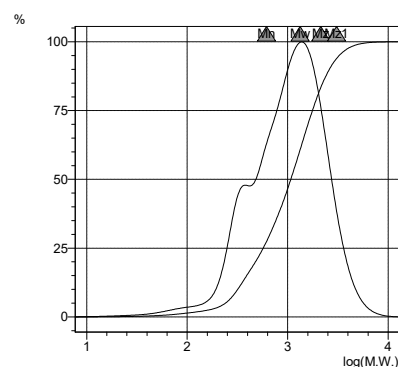
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	614
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1326
Z Average Molecular Weight(Mz)	2133
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3071
Mw/Mn	2,15958
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,60920

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	614
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1326
Z Average Molecular Weight(Mz)	2133
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3071
Mw/Mn	2,15958
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,60920



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\P_Vinicius.lcd

Figura G.17 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em propanol

16/10/2019 11:07:30 1 / 1

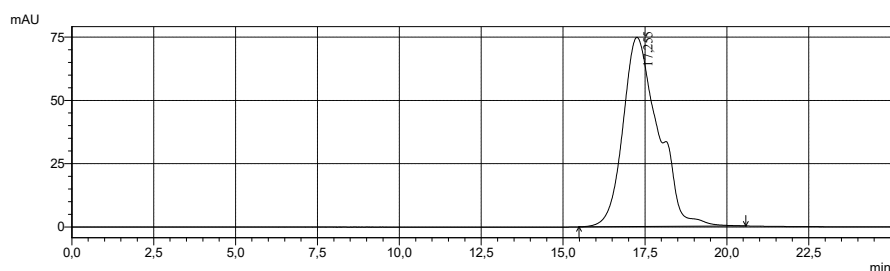


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : Q_Vinicius
 Sample ID : Q_Vinicius
 Posição do Vial : 31
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : Q_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 17:30:15
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:03



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,255	5636652	74775	100,000	100,000
Total		5636652	74775	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,488	15,488	25745	13
Top	17,255	17,255	1521	74775
End	20,576	20,576	7	385

Area : 5636652
 Area% : 100,0000

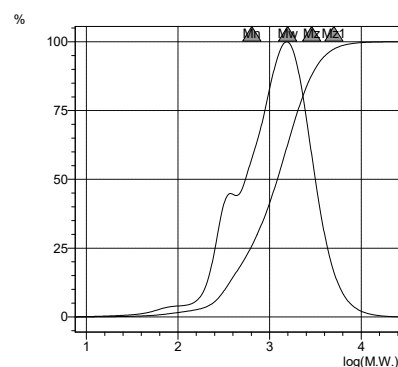
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	639
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1571
Z Average Molecular Weight(Mz)	2875
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	5028
Mw/Mn	2,45669
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,83026

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	639
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1571
Z Average Molecular Weight(Mz)	2875
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	5028
Mw/Mn	2,45669
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,83026



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\Q_Vinicius.lcd

Figura G.18 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em propanol

16/10/2019 11:07:41 1 / 1

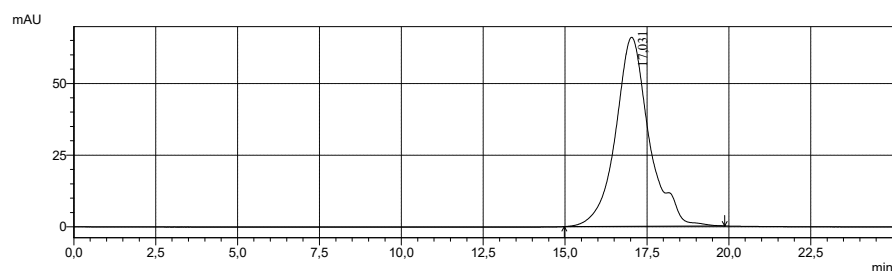


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : R_Vinicius
 Sample ID : R_Vinicius
 Posição do Vial : 32
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : R_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 17:55:47
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:04



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,031	4722153	65909	100,000	100,000
Total		4722153	65909	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 14,976	14,976	58434	90
Top 17,031	17,031	2176	65909
End 19,872	19,872	23	332

Area : 4722153
 Area% : 100,0000

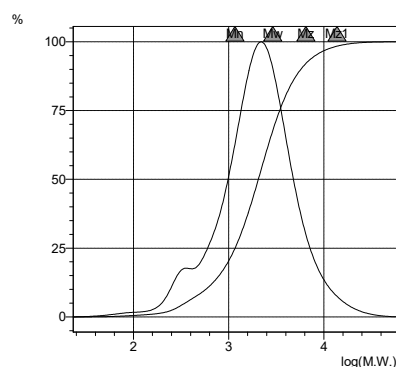
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1166
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2909
Z Average Molecular Weight(Mz)	6460
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13753
Mw/Mn	2,49467
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22082

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1166
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2909
Z Average Molecular Weight(Mz)	6460
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13753
Mw/Mn	2,49467
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22082



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\R_Vinicius.lcd

Figura G.19 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em propanol

16/10/2019 10:53:55 1 / 1

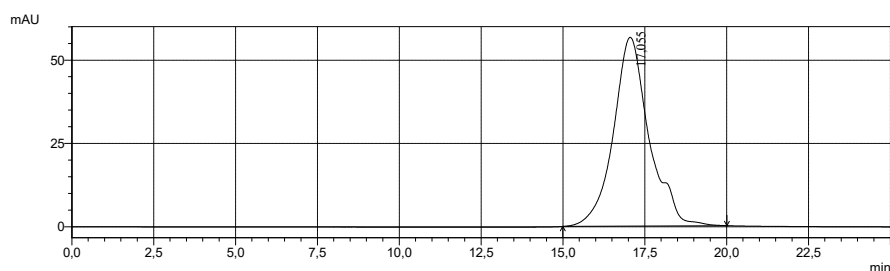


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : S_Vinicius
 Sample ID : S_Vinicius
 Posição do Vail : 15
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : S_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 02/10/2019 21:15:33
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:40



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,055	4310453	56639	100,000	100,000
Total		4310453	56639	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,997	14,997	56472	101
Top	17,055	17,055	2094	56639
End	20,011	20,011	18	349

Area : 4310453
 Area% : 100,0000

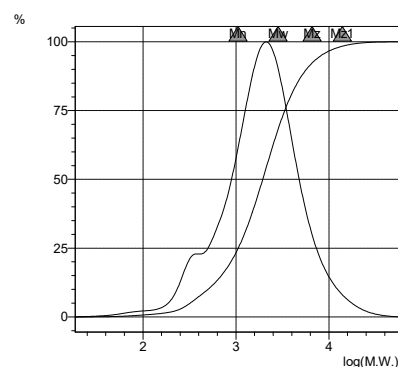
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1053
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2839
Z Average Molecular Weight(Mz)	6590
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13913
Mw/Mn	2,69484
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,32130

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1053
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2839
Z Average Molecular Weight(Mz)	6590
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13913
Mw/Mn	2,69484
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,32130



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\S_Vinicius.lcd

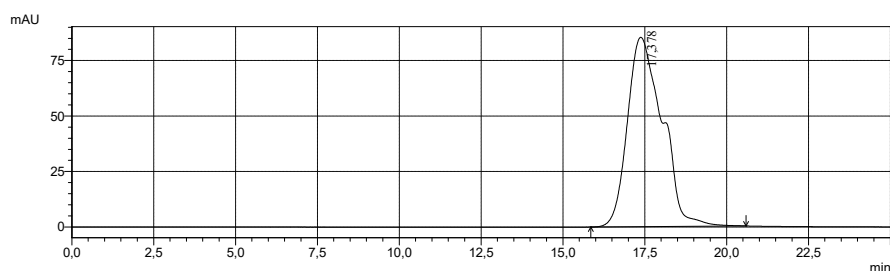
Figura G.20 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em propanol

16/10/2019 11:07:51 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : T_Vinicius
 Sample ID : T_Vinicius
 Posição do Vail : 33
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : T_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 18:21:19
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:05

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,378	6328474	85336	100,000	100,000
Total		6328474	85336	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,851	15,851	14406	-40
Top	17,378	17,378	1248	85336
End	20,597	20,597	7	466

Area : 6328474
 Area% : 100,0000

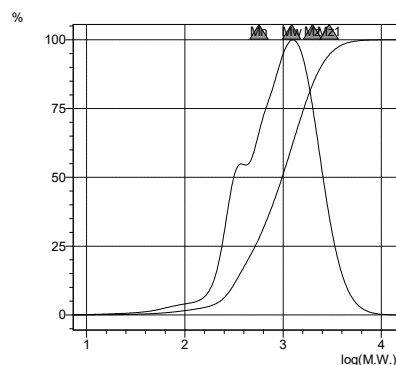
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	568
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1224
Z Average Molecular Weight(Mz)	1998
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2944
Mw/Mn	2,15397
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,63216

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	568
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1224
Z Average Molecular Weight(Mz)	1998
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2944
Mw/Mn	2,15397
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,63216



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\T_Vinicius.lcd

Figura G.21 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em butanol

16/10/2019 11:08:12 1 / 1

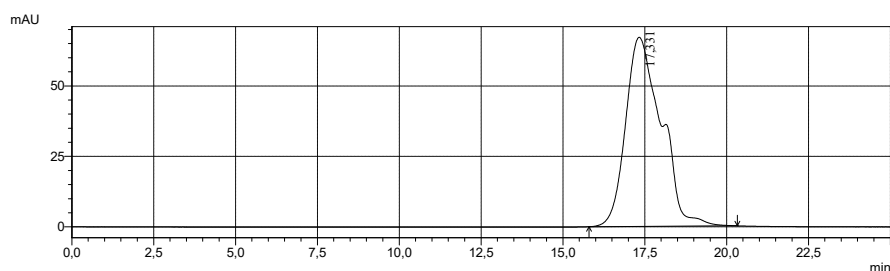


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : U_Vinicius
 Sample ID : U_Vinicius
 Posição do Vail : 34
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : U_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 18:46:52
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:06



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17.331	5086725	67100	100,000	100,000
Total		5086725	67100	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15.797	15.797	15690	32
Top	17.331	17.331	1346	67100
End	20.331	20.331	11	387

Area : 5086725
 Area% : 100,0000

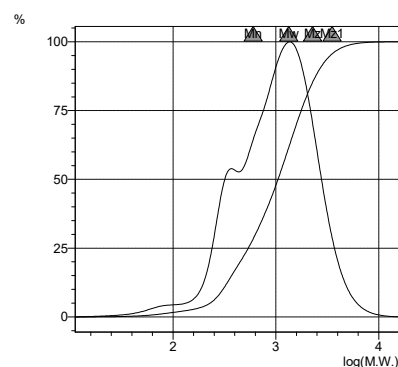
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	601
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1333
Z Average Molecular Weight(Mz)	2275
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3510
Mw/Mn	2,21938
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,70615

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	601
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1333
Z Average Molecular Weight(Mz)	2275
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3510
Mw/Mn	2,21938
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,70615



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\U_Vinicius.lcd

Figura G.22 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em butanol

16/10/2019 11:08:24 1 / 1

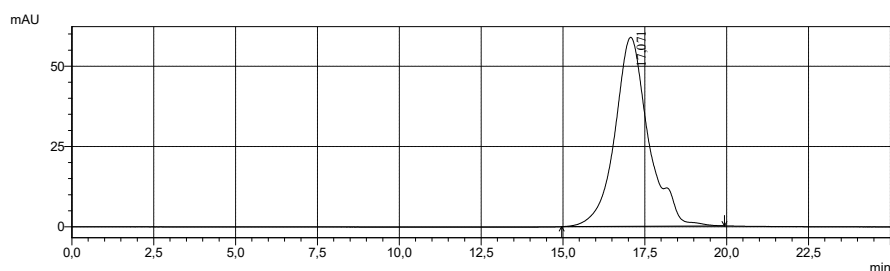


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : V_Vinicius
 Sample ID : V_Vinicius
 Posição do Vail : 35
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : V_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 19:12:24
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:07



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,071	4218372	58835	100,000	100,000
Total		4218372	58835	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,965	14,965	59440	43
Top	17,071	17,071	2043	58835
End	19,936	19,936	21	304

Area : 4218372
 Area% : 100,0000

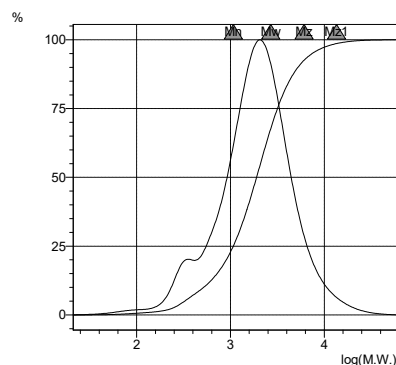
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1074
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2684
Z Average Molecular Weight(Mz)	6082
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13559
Mw/Mn	2,49841
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26601

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1074
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2684
Z Average Molecular Weight(Mz)	6082
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13559
Mw/Mn	2,49841
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26601



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\V_Vinicius.lcd

Figura G.23 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em butanol

16/10/2019 11:08:35 1 / 1

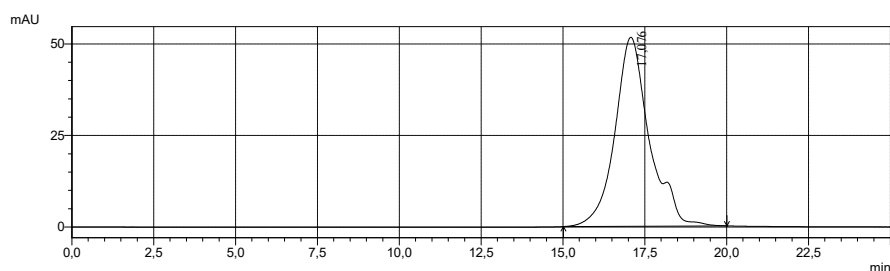


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : W_Vinicius
 Sample ID : W_Vinicius
 Posição do Vail : 36
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : W_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 19:37:56
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:09



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,076	3793757	51599	100,000	100,000
Total		3793757	51599	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,019	15,019	54576	116
Top	17,076	17,076	2027	51599
End	20,011	20,011	18	312

Area : 3793757
 Area% : 100,0000

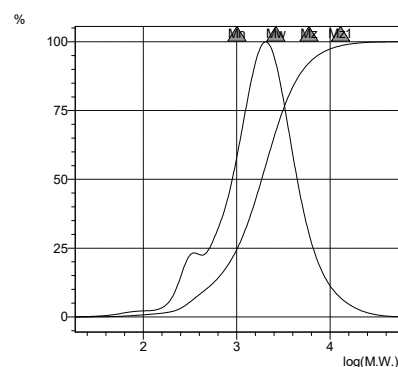
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1005
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2630
Z Average Molecular Weight(Mz)	5960
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12943
Mw/Mn	2,61760
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26666

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1005
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2630
Z Average Molecular Weight(Mz)	5960
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12943
Mw/Mn	2,61760
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26666



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\W_Vinicius.lcd

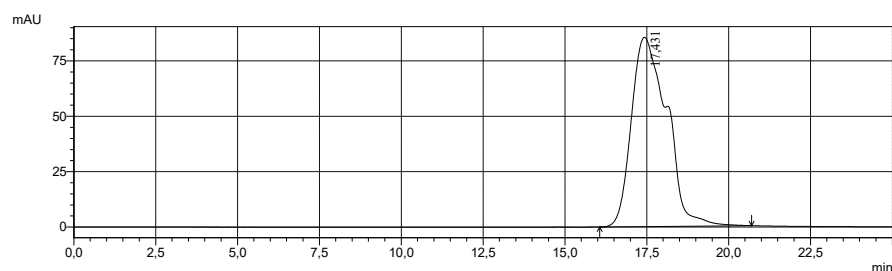
Figura G.24 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em butanol

16/10/2019 11:08:46 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : X_Vinicius
 Sample ID : X_Vinicius
 Posição do Vail : 37
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : X_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 20:03:27
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:10

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17.431	6454143	85451	100,000	100,000
Total		6454143	85451	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	16,064	16,064	10238	16
Top	17,431	17,431	1147	85451
End	20,704	20,704	6	649

Area : 6454143
 Area% : 100,0000

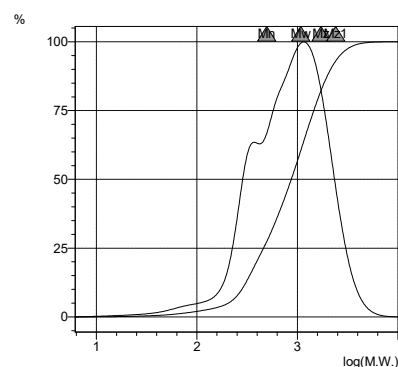
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	495
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1082
Z Average Molecular Weight(Mz)	1718
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2407
Mw/Mn	2,18491
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,58749

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	495
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1082
Z Average Molecular Weight(Mz)	1718
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2407
Mw/Mn	2,18491
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,58749



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\X_Vinicius.lcd

Figura G.25 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em diclorometano

16/10/2019 11:09:01 1 / 1

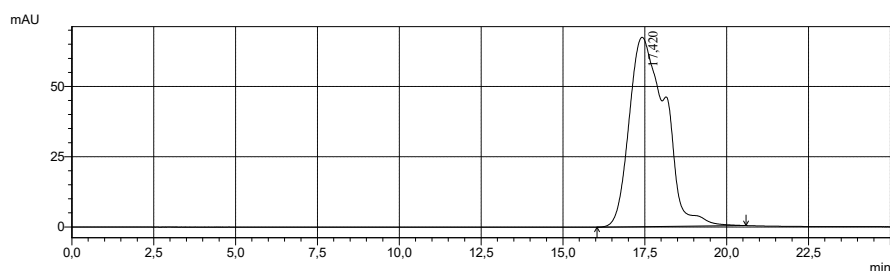


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : Y_Vinicius
 Sample ID : Y_Vinicius
 Posição do Vail : 38
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : Y_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampão pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 20:29:00
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:11



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,420	5201967	67393	100,000	100,000
Total		5201967	67393	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	16,043	16,043	10594	-79
Top	17,420	17,420	1168	67393
End	20,597	20,597	7	491

Area : 5201967
 Area% : 100,0000

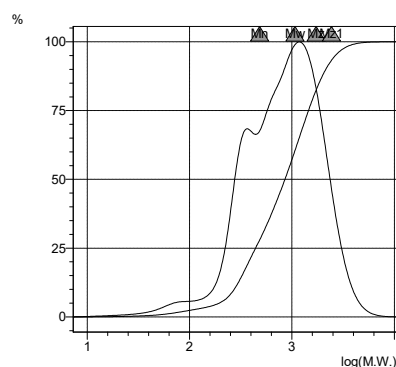
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	484
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1072
Z Average Molecular Weight(Mz)	1725
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2429
Mw/Mn	2,21633
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,60881

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	484
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1072
Z Average Molecular Weight(Mz)	1725
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2429
Mw/Mn	2,21633
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,60881



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\Y_Vinicius.lcd

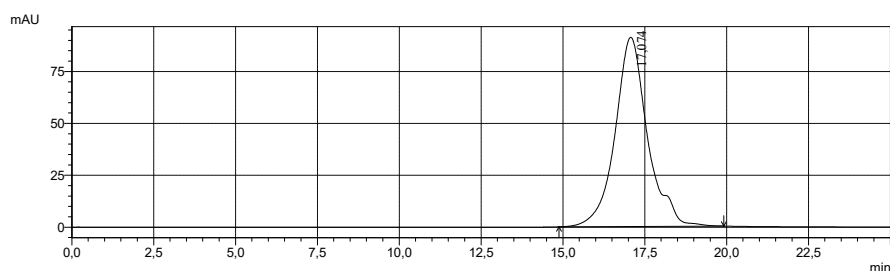
Figura G.26 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em diclorometano

16/10/2019 10:54:11 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : Z_Vinicius
 Sample ID : Z_Vinicius
 Posição do Vail : 16
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : Z_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 02/10/2019 21:41:05
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:42

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,074	6299906	91173	100,000	100,000
Total		6299906	91173	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 14,880	14,880	68141	151
Top 17,074	17,074	2033	91173
End 19,915	19,915	22	517

Area : 6299906
 Area% : 100,0000

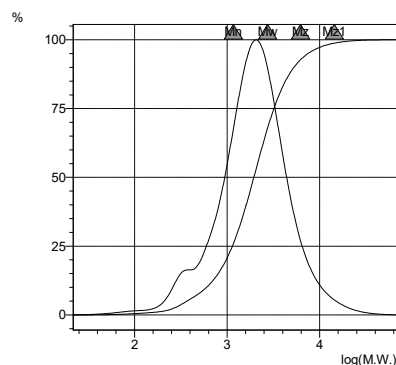
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1171
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2743
Z Average Molecular Weight(Mz)	6200
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14411
Mw/Mn	2,34182
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26042

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1171
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2743
Z Average Molecular Weight(Mz)	6200
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14411
Mw/Mn	2,34182
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26042



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC.021019_PH12\Z_Vinicius.lcd

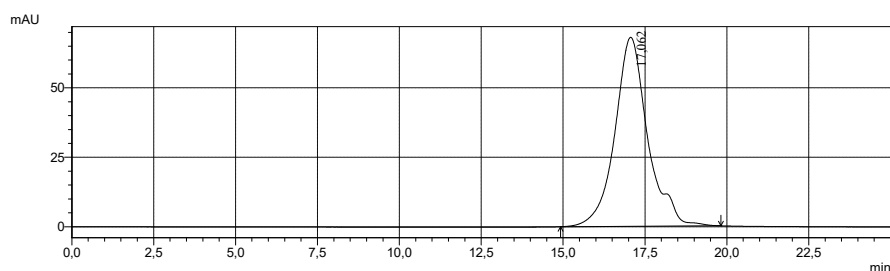
Figura G.27 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em diclorometano

16/10/2019 11:09:15 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AA_Vinicius
 Sample ID : AA_Vinicius
 Posição do Vail : 39
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AA_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 20:54:33
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:12

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,062	4758217	68059	100,000	100,000
Total		4758217	68059	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,923	14,923	63642	-5
Top	17,062	17,062	2071	68059
End	19,819	19,819	25	338

Area : 4758217
 Area% : 100,0000

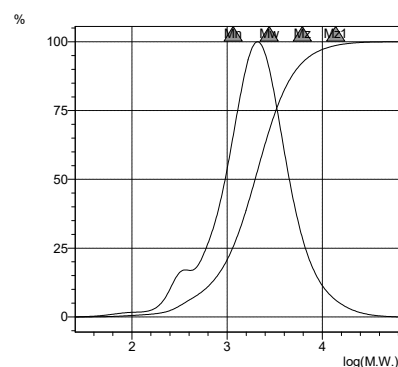
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1156
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2765
Z Average Molecular Weight(Mz)	6155
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13796
Mw/Mn	2,39190
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22589

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1156
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2765
Z Average Molecular Weight(Mz)	6155
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13796
Mw/Mn	2,39190
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22589



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AA_Vinicius.lcd

Figura G.28 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em diclorometano

16/10/2019 11:09:25 1 / 1

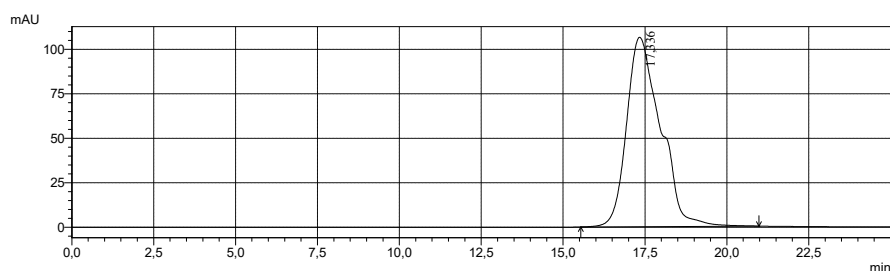


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AB_Vinicius
 Sample ID : AB_Vinicius
 Posição do Vail : 40
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AB_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 21:20:05
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:13



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,336	7667861	106468	100,000	100,000
Total		7667861	106468	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,541	15,541	23638	100
Top	17,336	17,336	1337	106468
End	20,981	20,981	4	573

Area : 7667861
 Area% : 100,0000

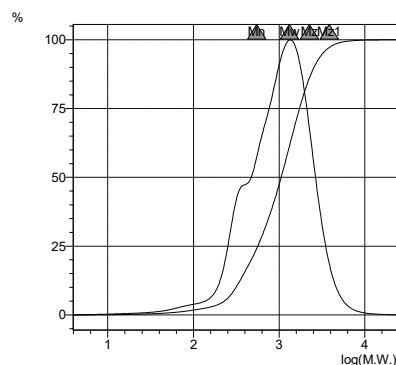
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	548
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1317
Z Average Molecular Weight(Mz)	2250
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3845
Mw/Mn	2,40464
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,70818

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	548
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1317
Z Average Molecular Weight(Mz)	2250
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3845
Mw/Mn	2,40464
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,70818



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AB_Vinicius.lcd

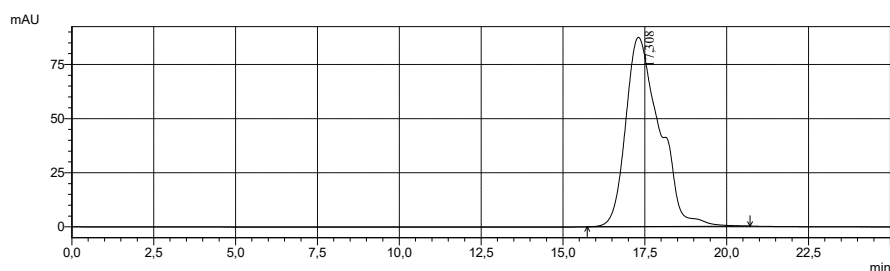
Figura G.29 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em acetato de etila

16/10/2019 11:09:41 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AC_Vinicius
 Sample ID : AC_Vinicius
 Posição do Vial : 41
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AC_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 21:45:37
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:14

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,308	6316138	87427	100,000	100,000
Total		6316138	87427	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,744	15,744	17089	5
Top	17,308	17,308	1398	87427
End	20,715	20,715	6	370

Area : 6316138
 Area% : 100,0000

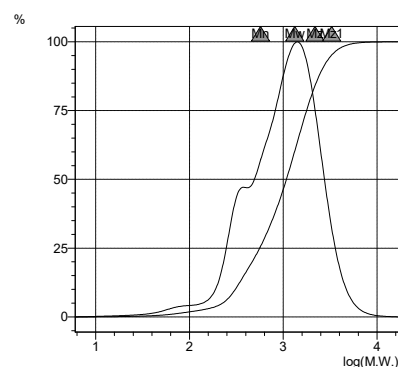
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	571
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1330
Z Average Molecular Weight(Mz)	2181
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3286
Mw/Mn	2,32835
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,64024

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	571
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1330
Z Average Molecular Weight(Mz)	2181
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	3286
Mw/Mn	2,32835
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,64024



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AC_Vinicius.lcd

Figura G.30 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em acetato de etila

16/10/2019 10:53:05 1 / 1

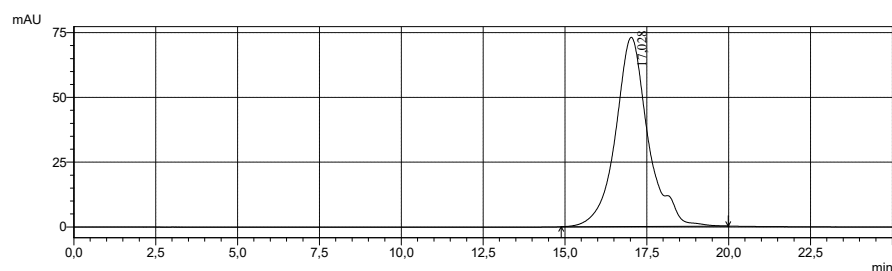


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
Nome da amostra : AD_Vinicius
Sample ID : AD_Vinicius
Posição do Vail : 12
Volume de injeção : 1 uL
Nome do arquivo : AD_Vinicius.lcd
Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
Data da execução : 02/10/2019 19:58:54
Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:37



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,028	5070950	73010	100,000	100,000
Total		5070950	73010	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 14,891	14,891	66987	84
Top 17,028	17,028	2187	73010
End 19,989	19,989	19	345

Area : 5070950
Area% : 100,0000

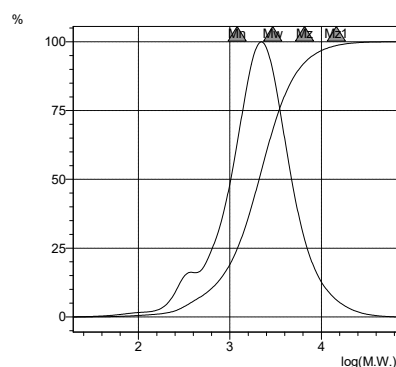
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1197
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2933
Z Average Molecular Weight(Mz)	6538
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14580
Mw/Mn	2,44960
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22900

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1197
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2933
Z Average Molecular Weight(Mz)	6538
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	14580
Mw/Mn	2,44960
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,22900



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AD_Vinicius.lcd

Figura G.31 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em acetato de etila

16/10/2019 11:09:53 1 / 1

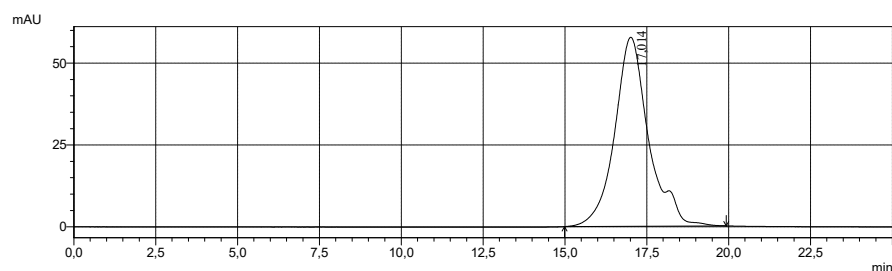


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AE_Vinicius
 Sample ID : AE_Vinicius
 Posição do Vail : 42
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AE_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 22:11:11
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:15



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,014	4186678	57695	100,000	100,000
Total		4186678	57695	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,987	14,987	57444	85
Top	17,014	17,014	2239	57695
End	19,925	19,925	21	309

Area : 4186678
 Area% : 100,0000

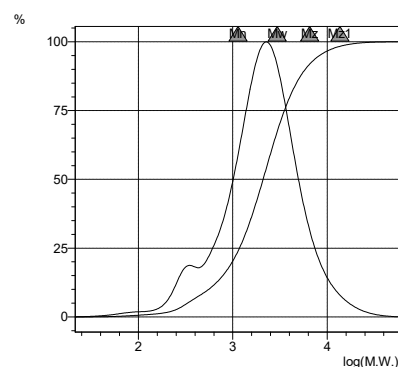
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1137
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2957
Z Average Molecular Weight(Mz)	6515
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13646
Mw/Mn	2,60168
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,20301

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	1137
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2957
Z Average Molecular Weight(Mz)	6515
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	13646
Mw/Mn	2,60168
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,20301



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AE_Vinicius.lcd

Figura G.32 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em acetato de etila

16/10/2019 11:10:08 1 / 1

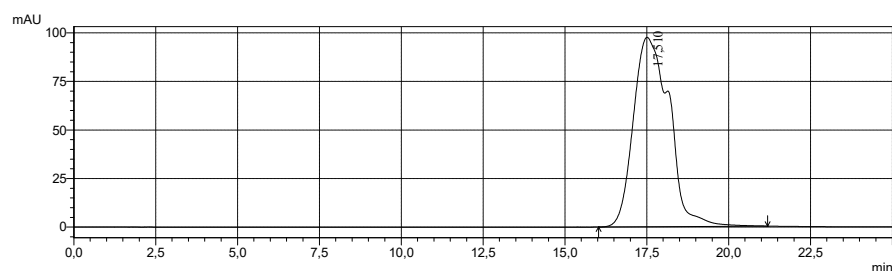


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AF_Vinicius
 Sample ID : AF_Vinicius
 Posição do Vail : 43
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AF_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 22:36:45
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:16



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,510	7479140	97557	100,000	100,000
Total		7479140	97557	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	16,032	16,032	10776	17
Top	17,510	17,510	1012	97557
End	21,195	21,195	3	506

Area : 7479140
 Area% : 100,0000

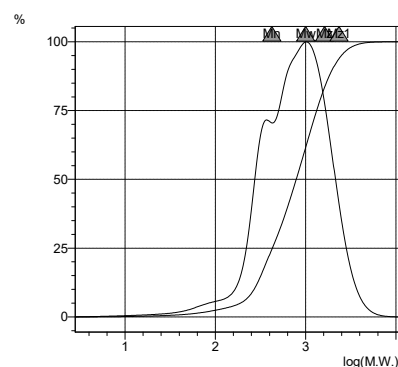
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	421
Weight Average Molecular Weight(Mw)	999
Z Average Molecular Weight(Mz)	1617
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2339
Mw/Mn	2,37111
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,61905

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	421
Weight Average Molecular Weight(Mw)	999
Z Average Molecular Weight(Mz)	1617
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2339
Mw/Mn	2,37111
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,61905



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AF_Vinicius.lcd

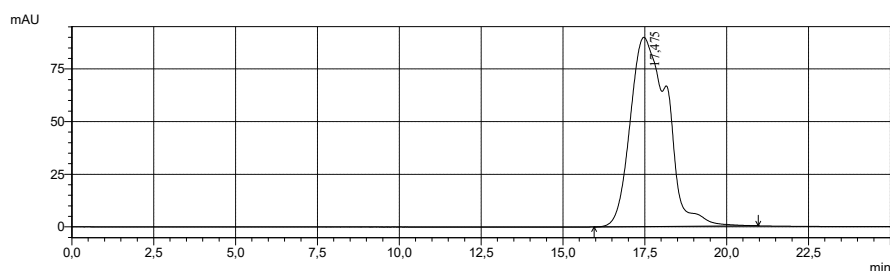
Figura G.33 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 9 em isopropanol

16/10/2019 11:10:21 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AG_Vinicius
 Sample ID : AG_Vinicius
 Posição do Vial : 44
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AG_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 23:02:18
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:17

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17.475	7132211	89916	100,000	100,000
Total		7132211	89916	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,957	15,957	12145	-70
Top	17,475	17,475	1069	89916
End	20,971	20,971	4	522

Area : 7132211
 Area% : 100,0000

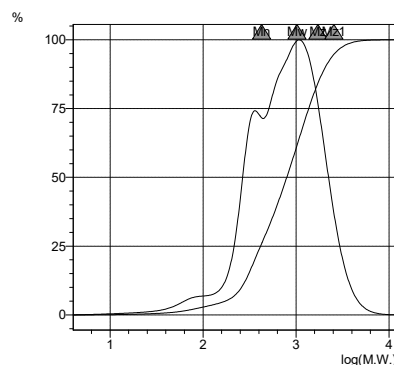
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	427
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1025
Z Average Molecular Weight(Mz)	1717
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2554
Mw/Mn	2,40321
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,67459

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	427
Weight Average Molecular Weight(Mw)	1025
Z Average Molecular Weight(Mz)	1717
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	2554
Mw/Mn	2,40321
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	1,67459



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AG_Vinicius.lcd

Figura G.34 – Cromatograma e curva de calibração da fração solúvel da lignina pH 8 em isopropanol

16/10/2019 11:10:33 1 / 1

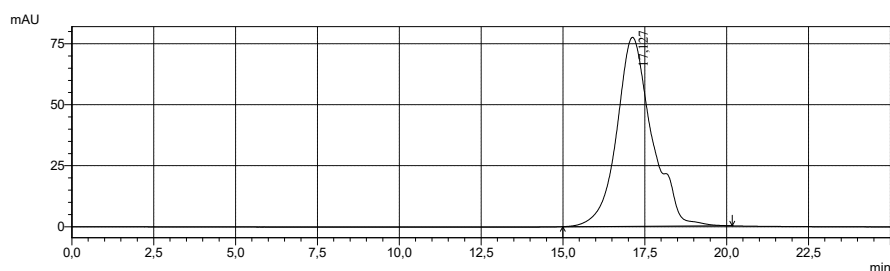


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AH_Vinicius
 Sample ID : AH_Vinicius
 Posição do Vail : 45
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AH_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 23:27:51
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:18



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,127	5834890	77521	100,000	100,000
Total		5834890	77521	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,997	14,997	56472	-12
Top	17,127	17,127	1868	77521
End	20,171	20,171	14	372

Area : 5834890
 Area% : 100,0000

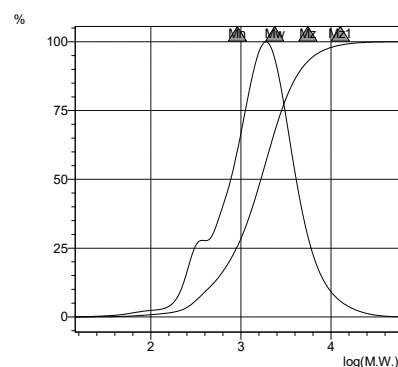
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	913
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2362
Z Average Molecular Weight(Mz)	5509
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12680
Mw/Mn	2,58677
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,33216

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	913
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2362
Z Average Molecular Weight(Mz)	5509
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12680
Mw/Mn	2,58677
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,33216



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AH_Vinicius.lcd

Figura G.35 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em isopropanol

16/10/2019 11:10:46 1 / 1

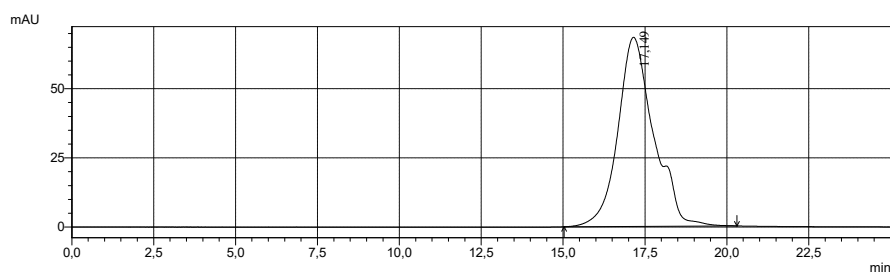


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AJ_Vinicius
 Sample ID : AJ_Vinicius
 Posição do Vail : 46
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AJ_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 03/10/2019 23:53:24
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:20



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,149	5232773	68375	100,000	100,000
Total		5232773	68375	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 15,029	15,029	53652	95
Top 17,149	17,149	1802	68375
End 20,309	20,309	11	415

Area : 5232773
 Area% : 100,0000

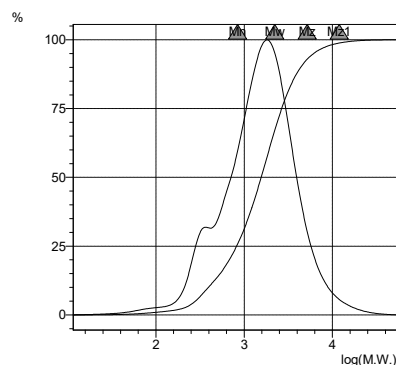
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2217
Z Average Molecular Weight(Mz)	5173
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11966
Mw/Mn	2,62798
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,33357

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	844
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2217
Z Average Molecular Weight(Mz)	5173
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11966
Mw/Mn	2,62798
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,33357



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AJ_Vinicius.lcd

Figura G.36 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em hexano

16/10/2019 11:10:56 1 / 1

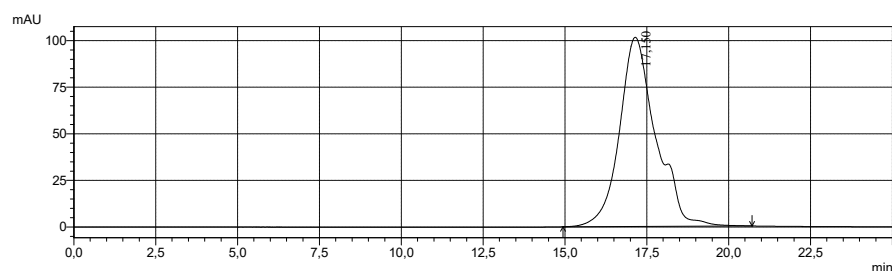


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AK_Vinicius
 Sample ID : AK_Vinicius
 Posição do Vail : 47
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AK_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 00:18:57
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:21



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,150	7881590	101504	100,000	100,000
Total		7881590	101504	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	14,944	14,944	61505	92
Top	17,150	17,150	1800	101504
End	20,715	20,715	6	562

Area : 7881590
 Area% : 100,0000

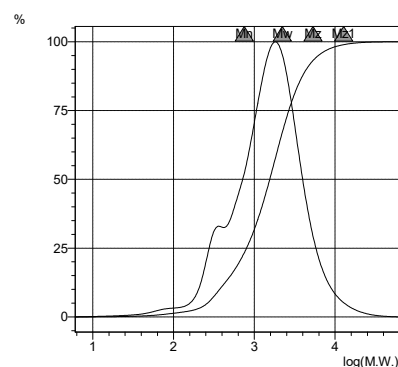
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	751
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2222
Z Average Molecular Weight(Mz)	5337
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12778
Mw/Mn	2,95978
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,40219

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	751
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2222
Z Average Molecular Weight(Mz)	5337
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12778
Mw/Mn	2,95978
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,40219



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AK_Vinicius.lcd

Figura G.37 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em hexano

16/10/2019 11:11:11 1 / 1

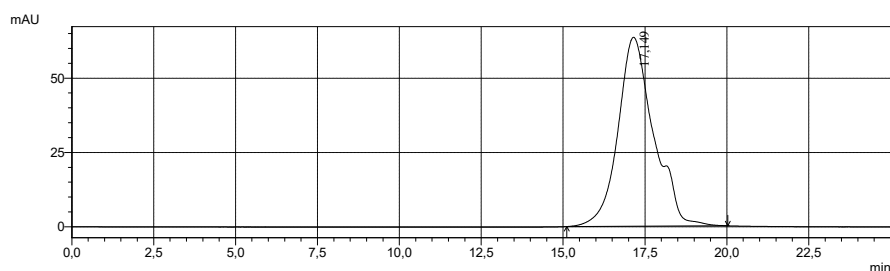


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AL_Vinicius
 Sample ID : AL_Vinicius
 Posição do Vail : 48
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AL_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 00:44:30
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:22



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,149	4845515	63541	100,000	100,000
Total		4845515	63541	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,115	15,115	46801	86
Top	17,149	17,149	1802	63541
End	20,032	20,032	18	351

Area : 4845515
 Area% : 100,0000

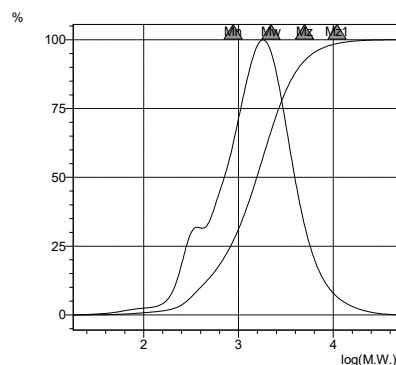
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	878
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2202
Z Average Molecular Weight(Mz)	4981
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10949
Mw/Mn	2,50808
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26176

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	878
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2202
Z Average Molecular Weight(Mz)	4981
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10949
Mw/Mn	2,50808
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,26176



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AL_Vinicius.lcd

Figura G.38 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em heptano

16/10/2019 11:11:54 1 / 1

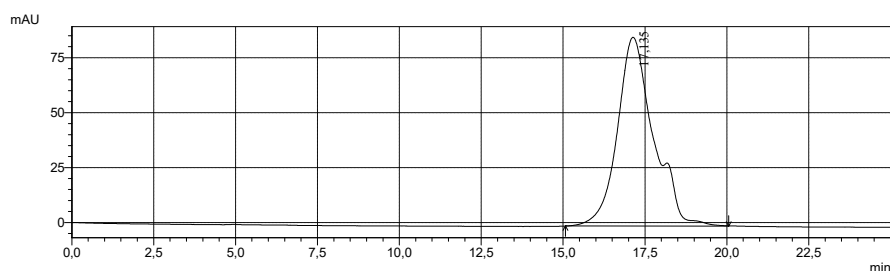


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AM_Vinicius
 Sample ID : AM_Vinicius
 Posição do Vail : 49
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AM_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 08:02:39
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:24



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,135	6635748	85923	100,000	100,000
Total		6635748	85923	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,072	15,072	50109	-1599
Top	17,135	17,135	1843	85923
End	20,053	20,053	17	-1664

Area : 6635748
 Area% : 100,0000

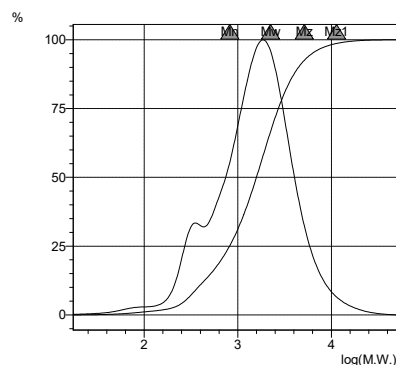
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	823
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2239
Z Average Molecular Weight(Mz)	5132
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11343
Mw/Mn	2,72086
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,29167

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	823
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2239
Z Average Molecular Weight(Mz)	5132
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11343
Mw/Mn	2,72086
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,29167



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AM_Vinicius.lcd

Figura G.39 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em heptano

16/10/2019 11:12:05 1 / 1

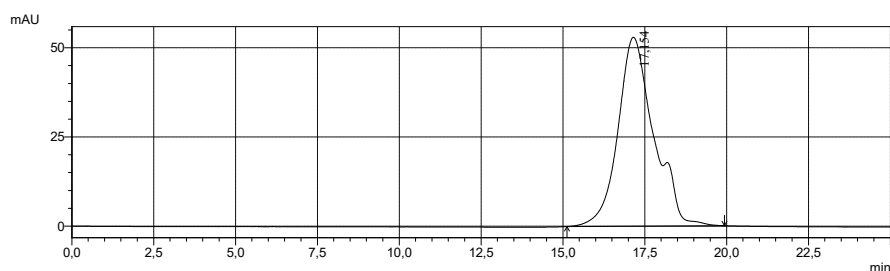


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AN_Vinicius
 Sample ID : AN_Vinicius
 Posição do Vail : 50
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AN_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 08:28:10
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:25



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,154	4052588	52961	100,000	100,000
Total		4052588	52961	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,125	15,125	46008	-116
Top	17,154	17,154	1789	52961
End	19,936	19,936	21	122

Area : 4052588
 Area% : 100,0000

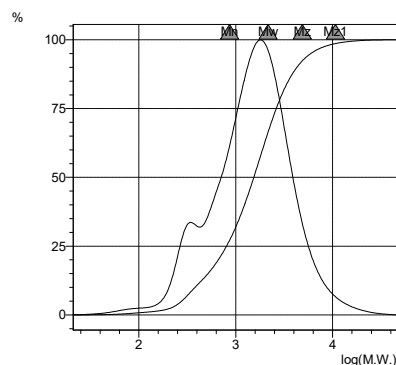
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	864
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2162
Z Average Molecular Weight(Mz)	4877
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10700
Mw/Mn	2,50110
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,25608

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	864
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2162
Z Average Molecular Weight(Mz)	4877
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	10700
Mw/Mn	2,50110
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,25608



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AN_Vinicius.lcd

Figura G.40 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em tolueno

16/10/2019 11:12:16 1 / 1

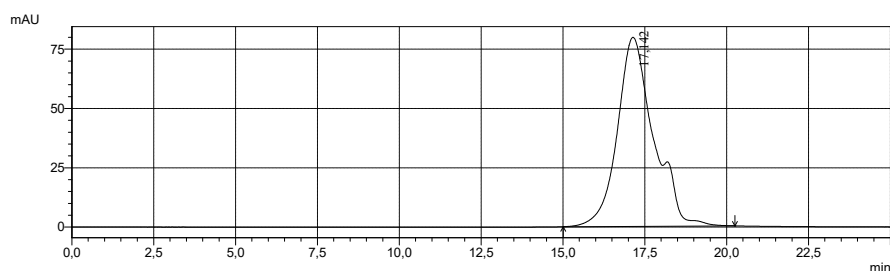


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AO_Vinicius
 Sample ID : AO_Vinicius
 Posição do Vail : 51
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AO_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 08:53:43
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:26



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,142	6165781	79694	100,000	100,000
Total		6165781	79694	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,008	15,008	55515	148
Top	17,142	17,142	1824	79694
End	20,256	20,256	12	532

Area : 6165781
 Area% : 100,0000

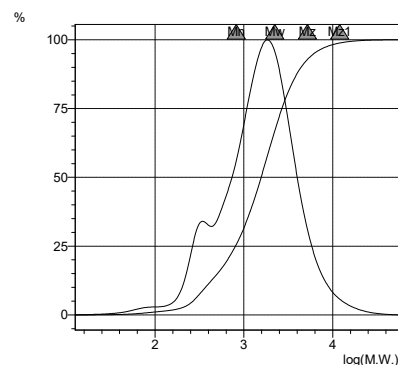
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	819
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2219
Z Average Molecular Weight(Mz)	5199
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11991
Mw/Mn	2,71038
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,34307

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	819
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2219
Z Average Molecular Weight(Mz)	5199
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11991
Mw/Mn	2,71038
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,34307



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AO_Vinicius.lcd

Figura G.41 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em tolueno

16/10/2019 10:52:15 1 / 1

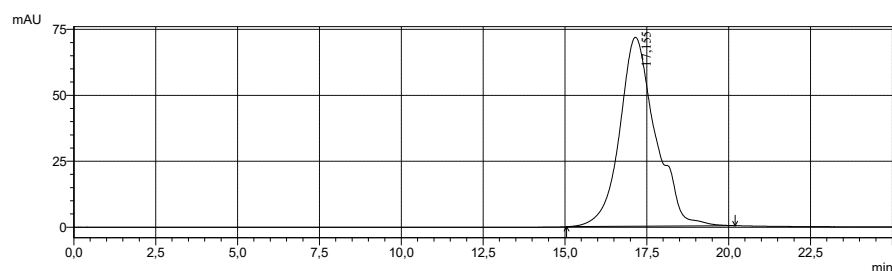


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AP_Vinicius
 Sample ID : AP_Vinicius
 Posição do Vail : 10
 Volume de injeção : 1 uL
 Nome do arquivo : AP_Vinicius.lcd
 Nome do método : Método tampao pH12_27C_1ml_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 02/10/2019 19:07:49
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:30:35



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,155	5485406	71655	100,000	100,000
Total		5485406	71655	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,051	15,051	51850	179
Top	17,155	17,155	1786	71655
End	20,203	20,203	14	574

Area : 5485406
 Area% : 100,0000

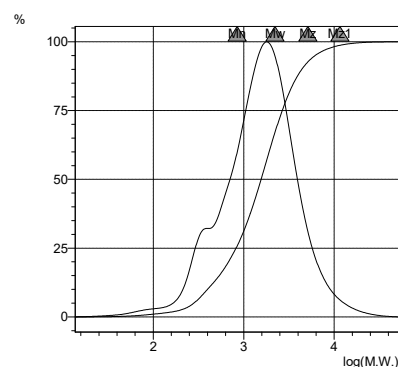
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	845
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2219
Z Average Molecular Weight(Mz)	5130
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11554
Mw/Mn	2,62661
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,31179

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	845
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2219
Z Average Molecular Weight(Mz)	5130
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	11554
Mw/Mn	2,62661
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,31179



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AP_Vinicius.lcd

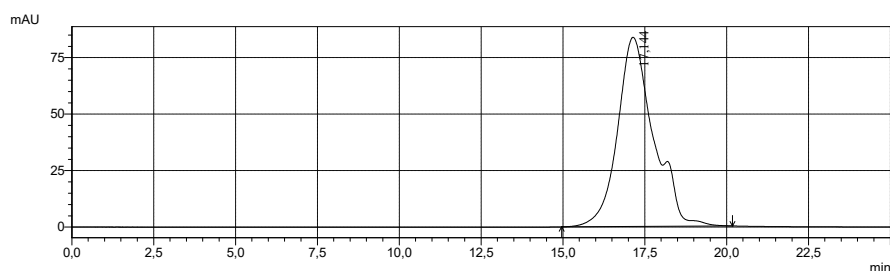
Figura G.42 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em ciclohexano

16/10/2019 11:12:32 1 / 1



Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
 Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.
==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AQ_Vinicius
 Sample ID : AQ_Vinicius
 Posição do Vail : 52
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AQ_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 09:19:15
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:27

**Peak Report**

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,144	6467828	83745	100,000	100,000
Total		6467828	83745	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start 14,965	14,965	59440	82
Top 17,144	17,144	1817	83745
End 20,181	20,181	14	516

Area : 6467828
 Area% : 100,0000

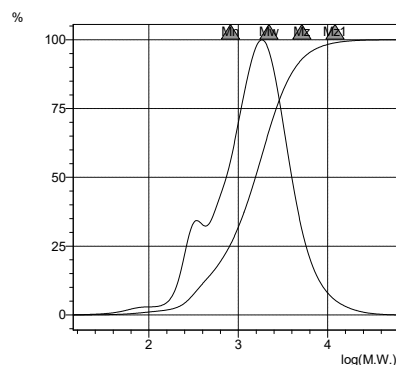
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	819
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2199
Z Average Molecular Weight(Mz)	5146
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12062
Mw/Mn	2,68342
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,34058

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	819
Weight Average Molecular Weight(Mw)	2199
Z Average Molecular Weight(Mz)	5146
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	12062
Mw/Mn	2,68342
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,34058



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AQ_Vinicius.lcd

Figura G.43 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 8 em ciclohexano

16/10/2019 11:12:44 1 / 1

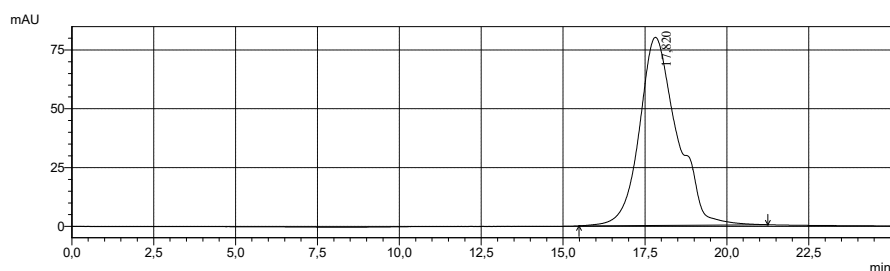


Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Novos negócios e biorrefinaria - Laboratório de Análises Instrumentais - Limeira/SP.

==== Determinação do peso molecular ====

Analista : System Administrator
 Nome da amostra : AR_Vinicius
 Sample ID : AR_Vinicius
 Posição do Vail : 53
 Volume de injeção : 2 uL
 Nome do arquivo : AR_Vinicius.lcd
 Nome do método : Metodo tampao pH12_27C_1mL_CURVA.lcm
 Nome da sequência : GPC curva NaOH pH12_021019_R.lcb
 Data da execução : 04/10/2019 09:44:47
 Emissão do relatório : 08/10/2019 11:31:28



Peak Report

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Area %	Height %
1	17,820	6424827	79911	100,000	100,000
Total		6424827	79911	100,000	100,000

GPC Calculation Results

Peak#: 1 (PDA Multi 1 270nm,4nm)

[Peak Information]

	Time(min)	Volume(mL)	Molecular Weight	Height
Start	15,488	15,488	25745	267
Top	17,820	17,820	616	79911
End	21,248	21,248	3	719

Area : 6424827
 Area% : 100,0000

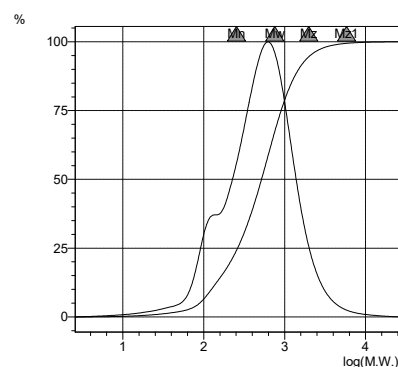
[Average Molecular Weight]

Number Average Molecular Weight(Mn)	254
Weight Average Molecular Weight(Mw)	752
Z Average Molecular Weight(Mz)	1989
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	5813
Mw/Mn	2,96351
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,64517

PDA Multi 1 270nm,4nm

[Average Molecular Weight(Total)]

Number Average Molecular Weight(Mn)	254
Weight Average Molecular Weight(Mw)	752
Z Average Molecular Weight(Mz)	1989
Z+1 Average Molecular Weight(Mz1)	5813
Mw/Mn	2,96351
Mv/Mn	0,00000
Mz/Mw	2,64517



C:\LabSolutions\GPC_QA 2019\GPC_021019_PH12\AR_Vinicius.lcd

Figura G.44 – Cromatograma e curva de calibração da fração insolúvel da lignina pH 9 em limoneno