



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE PETROFF DE OLIVEIRA

ENRIQUECIMENTO DE GRUPOS CARBOXILA E HIDROXILAS FENÓLICAS EM  
FRAÇÕES DA LIGNINA KRAFT ALCALINA OBTIDAS POR FRACIONAMENTO  
POR SOLVENTES

CAMPINAS  
2020

FELIPE PETROFF DE OLIVEIRA

ENRIQUECIMENTO DE GRUPOS CARBOXILA E HIDROXILAS FENÓLICAS EM  
FRAÇÕES DA LIGNINA KRAFT ALCALINA OBTIDAS POR FRACIONAMENTO  
POR SOLVENTES

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:* Patrícia Fazzio Martins Martinez

*Coorientador:* Vinícius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO FELIPE PETROFF  
DE OLIVEIRA, E ORIENTADO PELA PROF<sup>ª</sup>  
DR<sup>ª</sup> PATRÍCIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

OL4e Oliveira, Felipe Petroff de, 1993-  
Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina Kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes / Felipe Petroff de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Patrícia Fazzio Martins Martinez.  
Coorientador: Vinicius Bohrer Lobosco Gonzaga de Oliveira.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

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

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Enrichment of carboxyl and phenolic hydroxyl groups in fractions of alkaline Kraft lignin obtained by solvent fractionation

**Palavras-chave em inglês:**

Lignin

Solubility

Fractionation

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Patrícia Fazzio Martins Martinez [Orientador]

Karen Marabezi

Laura Plazas Tovar

**Data de defesa:** 28-02-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-0885-0507>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/6132826102798269>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado do aluno Felipe Petroff de Oliveira, e aprovada em 28 de fevereiro de 2020 pela comissão examinadora da defesa constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Patricia Fazzio Martins Martinez - Presidente e Orientadora  
FEQ / UNICAMP

Dra. Karen Marabezi  
CNPEM / LNBio

Dra. Laura Plazas Tovar  
UNIFESP - Campus Diadema

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

## **Agradecimentos**

Agradeço inicialmente à Professora Patrícia Martinez, pela sua orientação, e com quem pude ter diversas conversas produtivas sobre o tema desta dissertação, sempre me desafiando para produzir um trabalho de altíssima qualidade. Agradeço também ao Vinícius Lobosco, pela coorientação, auxílio, direcionamento e compartilhamento de experiências que enriqueceram este trabalho de forma imensurável.

Agradeço aos colegas de laboratório Thalyta, Julcelly, Gabriel, Giselle e Pedro, por em nenhuma ordem particular, por estarem presentes durante o processo deste mestrado, me acompanhando em reuniões, conversas, almoços e cafés que tornaram as manhãs e tardes no laboratório mais acolhedoras. Agradeço principalmente ao William, quem muito me auxiliou em discussões técnicas durante a execução do trabalho e trouxe ótimas referências para expandir ainda mais o horizonte desta pesquisa.

Agradeço aos pesquisadores e laboratoristas do laboratório de Pesquisa e Inovação da Suzano S.A., em Limeira, em especial à Anna, Camila e Bruna por compartilharem informações, experiências, dados e auxiliarem em diversas análises realizadas durante esta pesquisa.

Agradeço à minha família, por me apoiarem e respeitarem meus momentos de ausência.

Agradeço aos meus amigos da graduação, que mesmo estando distante sempre mantiveram contato.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço também ao PROEX pelo custeio parcial concedido, convênio número 0886/2018, e à Suzano pela concessão da bolsa de pesquisa e permissão para utilização de seu espaço de pesquisa.

## Resumo

A lignina é a maior fonte de carbono aromático renovável presente no mundo. Industrialmente, a lignina é um subproduto oriundo do processo Kraft de polpação, sendo uma matéria-prima em potencial para a síntese de resinas e epóxis, utilizada como plastificante de cimento ou como agente antioxidante devido a presença de grande número de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas. Inovações recentes no processo Kraft possibilitaram a obtenção de uma lignina com caráter alcalino, que requer menos etapas de processamento para sua obtenção. Esta lignina alcalina, assim como a ácida, é constituída por uma mistura de macromoléculas complexas de tamanhos variáveis, com heterogeneidade química elevada, o que dificulta a separação de seus constituintes e, conseqüentemente, sua aplicação em funções que requerem alto grau de pureza ou concentração de determinados grupos funcionais. A homogeneização da lignina Kraft alcalina, um material pouco estudado na literatura, pode ser realizada fracionando-a com solventes orgânicos, valendo-se da interação entre estes solventes e frações da lignina. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o fracionamento por solventes da lignina Kraft alcalina, verificando a possibilidade de obter frações enriquecidas em grupos carboxila e hidroxilas fenólicas, e de relacioná-lo com parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados. Para estabelecer uma relação de solubilidade da lignina Kraft alcalina com os solventes orgânicos duas abordagens teóricas foram consideradas: (1) a de Hansen (HSP), que descreve a interação de solventes com a lignina por forças de dispersão ( $\delta_D$ ), dipolo-dipolo ( $\delta_P$ ) e ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ), e baseia-se em um critério de solubilidade binário subjetivo, e (2) a utilização de parâmetros funcionais de solubilidade (FSP), que utilizam o mesmo espaço de Hansen, mas elimina a subjetividade do critério de solubilidade, acrescentando a concentração de soluto na representação gráfica de interação soluto-solvente. Através dos FSP, evidenciou-se que o rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina aumenta com o aumento de  $\delta_P$  e  $\delta_H$  dos solventes. As frações solúveis e insolúveis foram caracterizadas quanto à distribuição de massa molar e polidispersividade, e quanto à concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas. Observou-se uma relação inversamente proporcional entre a concentração de hidroxilas fenólicas das frações solúveis e sua massa molecular, obtendo-se frações com concentrações de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila até duas vezes maior do que apresentadas na lignina bruta em uma única etapa de fracionamento.

## Abstract

Lignin is the largest source of renewable aromatic carbon present in the world. Industrially, lignin is a by-product derived from Kraft pulping and is a potential raw material for the synthesis of resins and epoxies, used as a cement plasticizer or as an antioxidant agent due to the presence of a large number of carboxyl and phenolic hydroxyl groups. Recent innovations in the Kraft process have enabled the obtaining of lignin with alkaline character, which requires fewer processing steps. This alkaline lignin, as well as the acidic, consists of a mixture of complex macromolecules of varying sizes, with high chemical heterogeneity, which hinders the separation of their constituents and, consequently, their application in functions that require a high degree of purity or concentration of certain functional groups. The homogenization of alkaline Kraft lignin, which has few studies in the literature, can be performed by organic solvents fractionation, using the interaction between these solvents and lignin fractions. Thus, the objective of this work was to evaluate the solvent fractionation of alkaline Kraft lignin, verifying the possibility of obtaining fractions enriched in carboxyl and phenolic hydroxyl groups, and of relating it with solubility parameters of the solvents used. To establish a solubility relationship of alkaline Kraft lignin with organic solvents, two theoretical approaches were considered: (1) Hansen's theory (HSP), which describes the interaction of solvents with lignin by dispersion forces ( $\delta_D$ ), dipole-dipole ( $\delta_P$ ) and hydrogen bonds ( $\delta_H$ ), and is based on a criterion of subjective binary solubility, and (2) the use of functional solubility parameters (FSP), which use Hansen's space but eliminates the subjectivity of the solubility criterion, adding the solute concentration in the graphic representation of solute-solvent interaction. Through FSP, it was evidenced that the solubilization yield of alkaline Kraft lignin increases with the increase of  $\delta_P$  and  $\delta_H$  of solvents. Soluble and insoluble fractions were characterized for molar mass distribution and polydispersity, and the concentration of carboxyl and phenolic hydroxyl groups. An inversely proportional relationship was observed between the concentration of phenolic hydroxyls of soluble fractions and their molecular mass, obtaining fractions with concentrations of phenolic hydroxyls and carboxyl groups up to twice as high as those presented in crude lignin in a single fractionation step.

## Lista de Ilustrações

Figura 1 – Usinas de geração de energia elétrica, por estado brasileiro, que utilizam resíduos agrícolas ou agroindustriais como combustível. Adaptado de Aneel (2008). .....	17
Figura 2 – Comparação entre o mercado de petróleo (US\$1,7 trilhões) e de todos os metais brutos (US\$660 milhões) em 2015. Adaptado de Desjardins (2016). .....	25
Figura 3 – Visão global simplificada do processo Kraft. Adaptado de Hamaguchi, Cardoso e Vakkilainen (2012). .....	27
Figura 4 – Exemplos de monolignóis. Adaptado de Lewis (1999). .....	28
Figura 5 – Unidades de fenilpropano. Adaptado de Gellerstedt e Henriksson (2008). .....	29
Figura 6 – Visão global do processo Kraft com etapa adicional de recuperação de lignina (simplificado). Adaptado de Hamaguchi, Cardoso e Vakkilainen (2012) e Oliveira e Franco (2019). .....	31
Figura 7 – Espaço de solubilidade de Hansen. Adaptado de Weng (2016). .....	38
Figura 8 – Projeção da casca convexa tridimensional nos eixos $\delta_D$ e $\delta_P$ . Adaptado de Howell, Roesing e Boucher (2017). .....	40
Figura 9 – Fluxograma para o fracionamento por solventes. ....	48
Figura 10 – Rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos. ....	51
Figura 11 – Casca convexa de interação da lignina Kraft alcalina com solventes orgânicos. O parâmetro de solubilidade funcional (FSP) está contido na casca. ....	54
Figura 12 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 0 %. .....	55
Figura 13 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 1 %. .....	55
Figura 14 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 5 %. .....	56

Figura 15 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 15 %.....	56
Figura 16 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 32 %.....	57
Figura 17 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 50 %.....	57
Figura 18 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes insolúveis em tolueno (azul), hexano (vermelho) e heptano (verde). ....	64
Figura 19 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em metanol.....	64
Figura 20 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em etanol.....	65
Figura 21 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em propanol. ....	65
Figura 22 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em isopropanol.....	66
Figura 23 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em butanol.....	66
Figura 24 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em diclorometano.....	67
Figura 25 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em clorofórmio.....	67
Figura 26 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em acetato de etila. ....	68
Figura 27 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em acetona.....	68
Figura 28 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em tetrahidrofurano. ....	69
Figura 29 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em água. ....	69

Figura 30 – Massa molecular média (Mw) da lignina e o rendimento de sua solubilidade em solventes orgânicos, tanto para as frações solúveis ( $\Delta$ ) quanto insolúveis (o) em comparação com a lignina bruta (- - -).	72
Figura 31 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com a massa molecular ponderal média (Mw) resultante das frações solúvel e insolúvel.	73
Figura 32 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com a massa molecular numérica média (Mn) resultante das frações solúvel e insolúvel.	73
Figura 33 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com o índice de polidispersividade (PDI) resultante das frações solúvel e insolúvel.	74
Figura 34 – Curva de titulação e primeira derivada referente à titulação do ácido p-hidroxibenzóico com HCl 0,1 M. $\Delta V_1$ e $\Delta V_2$ representam a quantidade de HCl, em ml, consumido para protonar as hidroxilas fenólicas e grupos carboxila, respectivamente.	81
Figura 35 – Concentração de grupos carboxila em frações solúveis (vermelho) e insolúveis (azul) obtidas a partir do fracionamento da lignina Kraft alcalina bruta (verde).	84
Figura 36 - Concentração de hidroxilas fenólicas em frações solúveis (vermelho) e insolúveis (azul) obtidas a partir do fracionamento lignina Kraft alcalina bruta (verde).	86
Figura 37 – Relação entre concentração de grupos carboxila em frações da lignina Kraft alcalina e parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.	88
Figura 38 – Relação entre concentração de hidroxilas fenólicas em frações da lignina Kraft alcalina e parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.	88
Figura 39 – Correlação entre solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais das frações solúveis obtidas.	89
Figura 40 – Correlação entre solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais das frações insolúveis obtidas.	89
Figura 41 – Correlação entre a massa molar ponderal média das frações solúveis de lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais.	90

Figura 42 – Correlação entre a massa molar ponderal média das frações insolúveis de lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais.....	91
Figura 43 – Algoritmo para determinação de HSP. Adaptado de Gharagheizi (2007). .....	118

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Participação de diferentes monolignóis em plantas de vários tipos. Adaptado de (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). .....	28
Tabela 2 – Propriedades de solventes. *Água deionizada foi produzida <i>in house</i> com um deionizador Permutation DE1800 equipado com uma coluna de troca iônica modelo CS1800. ....	47
Tabela 3 – Parâmetros de solubilidade e raio de interação ( $R_0$ ) da lignina Kraft alcalina, em função do critério de solubilidade (CS).....	52
Tabela 4 – Parâmetros de solubilidade de Hansen encontrados na literatura para ligninas de fontes diferentes. <sup>1</sup> Valor otimizado pelo autor. <sup>2</sup> Valor obtido por cromatografia gasosa inversa (IGC).....	53
Tabela 5 – Caracterização de massa molecular numérica média (Mn), massa molecular ponderal média (Mw), e índice de polidispersividade (PDI). Setas indicam o aumento (verde) ou diminuição (vermelho) em relação à amostra bruta. ....	70
Tabela 6 – Medição de grupos funcionais (COOH e OH <sub>ph</sub> ) de ácido p-hidroxibenzóico por titulação aquosa e comparação com valores teóricos calculados.....	82
Tabela 7 - Dados de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos .....	107
Tabela 8 - Dados de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos utilizados na Figura 10. ....	108
Tabela 9 - Dados de parâmetros de solubilidade e interação de solventes com a lignina Kraft alcalina em função do critério de solubilidade (CS). ....	109
Tabela 10 - Dados de concentração de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila obtidos por titulação aquosa das frações solúveis e insolúveis obtidas pelo fracionamento da lignina Kraft alcalina. ....	110

## Sumário

Folha de Aprovação .....	4
Agradecimentos .....	5
Resumo .....	6
Abstract .....	7
Lista de Ilustrações .....	8
Lista de Tabelas .....	12
Capítulo 1. Introdução e objetivos .....	15
1.1. Objetivos.....	20
1.2. Organização desta dissertação .....	21
Capítulo 2. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica .....	22
2.1. Uma breve história.....	23
2.2. A lignina e suas estruturas .....	26
2.3. O estado da arte .....	30
2.4. Solubilização e solubilidade.....	36
2.5. Conclusão.....	40
Capítulo 3. Solubilização e parâmetros de solubilidade da lignina Kraft alcalina .	42
3.1. Introdução.....	43
3.2. Materiais e métodos .....	46
3.2.1. Matéria prima .....	46
3.2.2. Solventes .....	46
3.2.3. Solubilização da lignina em solventes orgânicos .....	47
3.2.4. Determinação dos HSP e do espaço de interação .....	49
3.2.5. Validação de algoritmos da literatura.....	50
3.3. Resultados e discussão .....	50
3.3.1. Rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina .....	50
3.3.2. Determinação dos HSP da lignina Kraft alcalina e do espaço de interação .....	51
3.4. Conclusão.....	58
Capítulo 4. Distribuição de massas molares e polidispersividade em frações da lignina Kraft alcalina .....	59
4.1. Introdução.....	60
4.2. Materiais e métodos .....	61
4.2.1. Obtenção das frações de lignina Kraft alcalina .....	61
4.2.2. Determinação da distribuição de massas molares e polidispersividade.....	62
4.3. Resultados e discussão .....	63
4.4. Conclusões .....	74
Capítulo 5. Determinação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas.....	75

5.1. Introdução.....	76
5.2. Materiais e métodos .....	79
5.2.1. Obtenção das frações de lignina Kraft alcalina .....	79
5.2.2. Determinação de COOH e OH <sub>ph</sub> no padrão interno .....	80
5.2.3. Determinação de COOH e OH <sub>ph</sub> em frações de lignina .....	81
5.3. Resultados e discussão .....	82
5.3.1. Determinação de COOH e OH <sub>ph</sub> no padrão interno .....	82
5.3.2. Determinação de COOH e OH <sub>ph</sub> nas frações de lignina .....	83
5.3.3. Correlação entre a concentração de grupos funcionais e HSP .....	87
5.4. Conclusões .....	91
Capítulo 6. Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros .....	92
6.1. Conclusões .....	93
6.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	95
Bibliografia .....	96
Apêndices .....	106
Apêndice A – Dados de Solubilização da lignina Kraft alcalina.....	107
Apêndice B – Dados de parâmetros de solubilidade em função do critério de solubilidade .....	109
Apêndice C – Dados de concentração de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila nas frações solúveis e insolúveis obtidas pelo fracionamento da lignina Kraft alcalina .....	110
Anexos .....	111
Anexo A – Nomeação de Eixos.....	112
Anexo B – Função de Malha .....	114
Anexo C – Reconstrução de Tetraedros .....	115
Anexo D – Função de Minimização.....	116
Anexo E – Código de Gharagheizi .....	117
Anexo F – Algoritmo de Gharagheizi .....	118

# **Capítulo 1. Introdução e objetivos**

O aproveitamento de resíduos agrícolas e agroindustriais para a produção de combustíveis e produtos químicos é um tema que tem ganhado destaque devido ao interesse e necessidade de estabelecer uma bio-economia sustentável. Estes dois tipos de resíduos são potenciais fontes de matérias-primas renováveis, com um relativo baixo custo. A geração destes resíduos ocorre, em diversos casos, em decorrência da produção de alimentos já inseridos na matriz industrial atual, não necessitando de uma maior quantidade de terras. A utilização de resíduos agrícolas e agroindustriais também reduz a quantidade de biomassa que é depositada em aterros ou que é descartada de forma inadequada, que causaria danos ambientais dependendo da natureza deste resíduo (MAYER; HOFFMANN; RUPPENTHAL, 2006). Parte destes resíduos são utilizados em usinas de cogeração (Figura 1), onde ocorre sua queima em caldeiras para a geração de energia elétrica. Esta modalidade ocupa o segundo lugar na oferta de energia elétrica do Brasil, participando de 8,5 % da matriz elétrica e está apenas atrás das usinas hidrelétricas (EPE, 2019).

A queima da cogeração é uma técnica de pirólise, e juntamente com técnicas de combustão direta, fazem parte da gama de processos termoquímicos, comumente utilizados para o aproveitamento direto de diversos resíduos agrícolas e agroindustriais. Sua utilização abrangente é devida à facilidade de serem adaptadas à ampla variedade de tipos de resíduos (BATISTA, 2014). Como o principal objetivo destes processos é a conversão de biomassa em energia elétrica, a composição da biomassa utilizada (celulose, hemiceluloses, lignina, cinzas etc.) é necessária apenas para se avaliar seu potencial energético real (BATISTA, 2014). A maior parte dos resíduos agrícolas e agroindustriais, como o bagaço da cana-de-açúcar e a casca do arroz, são bem aproveitados desta forma, já que apresentam composições variáveis de celulose, hemicelulose e lignina que necessitariam de diversas etapas de beneficiamento para serem separadas. Para resíduos que apresentam uma proporção de um destes três componentes muito maior do que a dos outros existem rotas alternativas para o seu aproveitamento além da conversão em energia, valendo-se da natureza química da classe de moléculas que compõem o resíduo. Este é o caso do licor negro (ou lixívia negra), composto majoritariamente de lignina, com uma parcela de carboidratos e outros componentes (CARDOSO; DE OLIVEIRA; PASSOS, 2009). Esta lignina tem o potencial de ser utilizada em aplicações mais nobres devido a sua composição majoritariamente fenólica e abundância na indústria.



Figura 1 – Usinas de geração de energia elétrica, por estado brasileiro, que utilizam resíduos agrícolas ou agroindustriais como combustível. Adaptado de Aneel (2008).

A lignina é o biopolímero aromático complexo mais abundantes na natureza, estando presente em todas as espécies de traqueófitas e representando, em massa, cerca de um terço de toda a biomassa lignocelulósica disponível no mundo (GELLERSTEDT, 2015; MARTONE et al., 2009). Sua complexidade estrutural está sujeita a diversas variações dependendo da espécie vegetal de origem, variando quanto ao tamanho de cadeia, proporção de unidades fundamentais constituintes

(monolignóis), substituição de grupos funcionais e ligações intramoleculares (LEWIS, 1999; LIN; DENCE, 1992). Sendo assim, a lignina possui uma composição fenólica que tem o potencial de substituir matérias primas de origem fóssil na indústria química. Porém, devido à sua heterogeneidade, a lignina carece de um tratamento prévio que a torne mais uniforme para ser aplicada em processos de transformação.

Industrialmente, a lignina disponível é consequência do processo Kraft empregado na produção de celulose. Para a produção da polpa de celulose, a madeira é submetida a um ambiente altamente alcalino com temperatura e pressão elevadas para que haja a quebra de ligações entre as unidades constituintes fundamentais. Essa quebra de ligação entre as unidades fundamentais degrada a lignina nativa, produzindo fragmentos de lignina de massa molecular média reduzida durante o processo de deslignificação. Esta condição de alcalinidade elevada é crucial para aumentar a solubilidade da lignina em meio aquoso, uma vez que há a deprotonação de grupos ácidos, causando também a mudança de sua conformação estrutural (MYRVOLD, 2008). Dando sequência ao processo Kraft, é necessário remover a lignina do efluente gerado (licor negro) para que este retorne para o início do processo. A recuperação é feita, tradicionalmente, com a adição de  $\text{CO}_2$  e, posteriormente, de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para precipitar a lignina. A lignina torna-se disponível para utilização, sendo o principal destino a queima dentro da própria fábrica para recuperação de energia (CRESTINI et al., 2017; HU; ZHANG; LEE, 2018; OLIVEIRA; FRANCO, 2019). Avanços recentes na recuperação de lignina oriunda do processo Kraft possibilitaram que, além da lignina Kraft tradicionalmente obtida, obtenha-se também a lignina Kraft alcalina, que possui propriedades diferentes da lignina Kraft tradicional. A obtenção de lignina Kraft alcalina (OLIVEIRA; FRANCO, 2019) dispensa a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , substituindo esta etapa por duas etapas de lavagem com soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tornando-a uma opção mais barata para possíveis aplicações industriais. Devido ao custo reduzido de recuperação desta lignina e o baixo número de trabalhos disponíveis na literatura vigente, a lignina Kraft alcalina foi selecionada para o desenvolvimento deste trabalho.

Segundo o relatório mais recente do Instituto Brasileiro de Árvores (IBÁ, 2019), o Brasil é um país mundialmente competitivo no setor de papel e celulose, sendo que, em 2018 alcançou a marca do segundo maior produtor de celulose no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, produzindo 21,1 milhões de toneladas de celulose. Com isso, estima-se que houve no Brasil uma produção de 10,5 milhões de

toneladas de lignina, embasados na proporção entre celulose e lignina em espécies de eucalipto (COLARES et al., 2015; RENCORET; GUTIÉRREZ; RÍO, 2006). A lignina Kraft, então, está amplamente disponível para utilização, mesmo sendo utilizada em parte na queima dentro da própria fábrica para recuperação de energia. Entretanto, mesmo que a queima seja necessária para o balanço energético e econômico de plantas de celulose, a lignina Kraft em sua forma inalterada é um combustível de baixo poder calorífico quando comparado com combustíveis de base fóssil (KUO, 2013), o que torna sua transformação em produtos de maior valor agregado, uma alternativa ambiental e economicamente mais vantajosa do que a queima.

Para contornar o problema da alta heterogeneidade da lignina diversas propostas de fracionamento têm sido feitas, visando a uniformização deste material. Utilizando  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para o abaixamento do pH do licor negro é possível obter ligninas que variam em tamanho de cadeia conforme a faixa de pH que são precipitadas. Técnicas de filtração utilizando membranas também conseguem separar ligninas em faixas de massas molares específicas (0,5, 1, 2, 5 e 10 kDa, por exemplo), contudo o custo elevado de membranas cerâmicas e de manutenção das mesmas pode inviabilizar a utilização de ultra ou nanofiltração em larga escala (AMINZADEH et al., 2018; TOLEDANO et al., 2010; WOERNER; MCCARTHY, 1988). Tanto a utilização destas membranas quanto o fracionamento por pH não conseguem obter uma seletividade quanto aos grupos funcionais presentes na lignina. Uma outra forma de se obter frações mais homogêneas da lignina é com a utilização do fracionamento por solventes. Esta técnica baseia-se no princípio de que, devido a sua heterogeneidade, partes da lignina possuem maior afinidade com um determinado tipo de solventes do que com outros, sendo possível realizar uma separação mais seletiva considerando ambos os aspectos, tanto de grupos funcionais quanto de massa molar (CUI; SUN; ARGYROPOULOS, 2014; DUVAL et al., 2016; YOSHIDA; MÖRCK; KRINGSTAD, 1987). Ademais, é possível ainda que haja a recuperação dos solventes para reutilização no processo, sendo, portanto, uma técnica passível de ser utilizada em escala industrial. Por mais que a separação da lignina seja feita de forma que se obtenham frações com propriedades distintas, ainda não há um racional estabelecido para que esta separação seja feita de forma controlada, em etapas e que tenha por objetivo enriquecer uma certa funcionalidade química.

O presente trabalho então, se vale da ampla disponibilidade da lignina Kraft alcalina e da sua potencialidade para ser utilizada como matéria-prima renovável

sucedânea aos materiais de origem fóssil, como principal motivação para avaliar o aumento da concentração de grupos carboxila e de hidroxilas fenólicas em frações de lignina Kraft alcalina obtidas a partir de um fracionamento com solventes orgânicos, e a capacidade de relacioná-lo com os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

Este trabalho contribui com a comunidade científica apresentando dados de solubilidade de lignina alcalina em quatorze solventes orgânicos comumente utilizados na indústria química. Este trabalho também traz a determinação de parâmetros de solubilidade da lignina alcalina, bem como caracterizações de massa molar e quantificação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas por técnica de titulação potenciométrica da lignina alcalina e das frações solúveis e insolúveis obtidas nos solventes utilizados.

### **1.1. Objetivos**

Considerando a ampla atuação da indústria do papel e celulose no Brasil, ocupando também uma posição de destaque e liderança no mercado internacional, juntamente com o potencial de aplicação de resíduos agroindustriais dentro do contexto de biorrefinarias e a crescente necessidade de substitutos para produtos derivados do petróleo, o principal objetivo deste trabalho é estudar o fracionamento da lignina Kraft alcalina utilizando solventes orgânicos e verificar a possibilidade de relacioná-lo com os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados como uma ferramenta para a obtenção de frações com maiores concentrações de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila que possam ser utilizadas em aplicações industriais.

Para atingir este objetivo o presente trabalho deverá:

- Determinar o rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina em diversos solventes orgânicos;
- Calcular os parâmetros de solubilidade de Hildebrand, Hansen e parâmetros funcionais da lignina Kraft alcalina;
- Caracterizar as frações obtidas quanto à distribuição de massa molar;
- Caracterizar as frações obtidas quanto a presença de grupos funcionais (grupos carboxila e hidroxilas fenólicas);
- Verificar a existência de relações entre a solubilidade, os parâmetros de solubilidade (Hansen e funcionais), a distribuição de massa molar e a concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas.

## 1.2. Organização desta dissertação

Esta dissertação está subdividida em sete capítulos. No Capítulo 1 buscou-se introduzir o contexto de resíduos agroindustriais no Brasil, apresentando o potencial da lignina como um resíduo de grande carga fenólica, e descrever os objetivos deste trabalho e a maneira de serem alcançados. No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, contextualizando a disponibilidade da lignina Kraft alcalina no Brasil, relacionando o tema da solubilidade da lignina e os parâmetros de solubilidade citados na literatura, e finalmente trazendo à tona alguns trabalhos que já acessaram a solubilidade da lignina e algumas de suas aplicações. No Capítulo 3 é descrita a metodologia de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos, e a metodologia utilizada para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand, parâmetros de solubilidade Hansen e parâmetros de solubilidade funcionais, bem como descrita a esfera de interação de Hansen e a casca convexa, descrita por Howell. Os valores da solubilidade da lignina Kraft alcalina foram correlacionados com os parâmetros de solubilidade encontrados. No Capítulo 4, as frações da lignina Kraft alcalina obtidas por meio do fracionamento por solventes tiveram sua distribuição de massas molares determinadas por meio de cromatografia de filtração em gel, o que possibilitou o cálculo da massa molecular ponderal média de cada fração, sendo este valor correlacionado com os parâmetros de solubilidade do solvente utilizado para obter cada fração. No Capítulo 5, as frações da lignina Kraft alcalina obtidas por meio do fracionamento por solventes foram submetidas a um ensaio de titulação potenciométrica aquosa para determinar a concentração de grupos carboxila e de hidroxilas fenólicas. Estes valores, por sua vez, foram correlacionados com a massa molecular ponderal média da fração e com os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados para obter cada fração. O Capítulo 6 traz um compilado de conclusões que foram tiradas dos resultados obtidos neste trabalho. O Capítulo 7, não numerado, apresenta a bibliografia utilizada. Por fim, pode-se encontrar a seção de Anexos, após o texto do trabalho, contendo os códigos utilizados nos cálculos dos parâmetros de solubilidade e espaços de interação.

# **Capítulo 2.**

## **Fundamentação teórica e revisão bibliográfica**

A busca por materiais alternativos que substituam a utilização do petróleo e seus derivados, reduzindo o impacto ambiental que este vem causando motivou o estudo da lignina Kraft alcalina como potencial substituta em determinadas aplicações. Para entender como o petróleo se tornou uma das principais matérias-primas da indústria química, sendo precursor de diversos materiais poliméricos sintéticos, este capítulo elucida brevemente sua história. Também se discorre acerca do papel da indústria de celulose no Brasil, principal fonte de lignina atualmente. São apresentadas, ainda, as propriedades e características da lignina, como sua solubilidade em solventes orgânicos, e literatura vigente que permeia os assuntos de fracionamento de ligninas.

## **2.1. Uma breve história**

Com o rápido crescimento da indústria do petróleo na segunda metade do século XIX e início do século XX, a matriz energética mundial sofreu grandes alterações. Inicialmente, o principal produto de interesse foi o querosene, utilizado em lâmparas domésticas e na iluminação pública, substituindo o óleo extraído do carvão mineral. Neste primeiro momento, outras frações do óleo bruto eram descartadas por não possuírem aplicações e serem vistas como subprodutos. A invenção do automóvel e a descoberta da energia elétrica mudaram novamente este cenário, uma vez que a demanda para iluminação fora reduzida e a necessidade de alimentar o novo meio de transporte crescia rapidamente. Estes fatores levaram a exploração de outras frações do petróleo trazendo consigo a introdução de novos produtos no mercado, como gasolina, diesel, solventes, polímeros, plásticos e resinas. Desta forma, a indústria petroquímica consolidou-se como base de diversas outras indústrias químicas e de materiais, fornecendo matérias-primas em grandes volumes e baixos preços, possibilitando a expansão de diversos setores.

O advento da indústria petroquímica, entretanto, trouxe consigo consequências ambientais previamente desconhecidas. O aumento da queima de combustíveis de origem fóssil e a geração de gases de efeito estufa são causas irrefutáveis para o aumento da temperatura média do planeta. O uso exacerbado de plásticos descartáveis (embalagens, recipientes, utensílios, sacolas, produtos sanitários) polui corpos aquáticos e prejudica o desenvolvimento de espécies que habitam estes ecossistemas. Além disso, possuem um tempo elevado para serem degradados no meio ambiente, o que os torna um problema ambiental complexo. O

petróleo em si também é um potencial causador de impactos ambientais negativos já que vazamentos, explosões e incêndios em plataformas de extração e plantas operacionais possuem consequências catastróficas. Tais problemas ambientais, sejam os causados em decorrência do uso exagerado de produtos derivados do petróleo, do descarte inadequado ou da negligência durante sua obtenção e processamento, bem como a noção generalizada de que o petróleo como fonte fóssil possui uma disponibilidade limitada, fazem com que se reavalie o atual papel da indústria petrolífera e petroquímica no cenário mundial.

A substituição de matérias-primas oriundas da indústria petroquímica por outras oriundas de fontes alternativas e renováveis, juntamente com a redução e prevenção de emissões na atmosfera e formação de derivados são princípios de química verde, um conceito de cunho ambientalista que visa diminuir o impacto ambiental da indústria química. Para que este objetivo seja alcançado seria necessário que a fonte de matéria-prima renovável viesse de um setor industrial com capacidade produtiva comparável à do petróleo. Devido ao tamanho da indústria petrolífera e petroquímica, é pouco provável que apenas um setor industrial consiga substituir os derivados de petróleo completamente, já que o mercado de petróleo movimenta uma quantidade muito grande de capital, sendo, por exemplo, maior do que o mercado de todos os metais brutos juntos (Figura 2). Desta maneira, diversos setores que geram resíduos agroindustriais em grandes quantidades são fortes candidatos para fornecer matéria prima renovável, variando em virtude da natureza de seu resíduo.

Dentro do contexto industrial brasileiro, a indústria de papel e celulose se destaca por ter ampla representatividade mundial, sendo capaz de suprir tanto o mercado interno quanto ter um amplo volume de exportação, principalmente para os mercados asiático e europeu. O surgimento da indústria do papel no Brasil aconteceu no final do século XIX devido à crescente demanda de empresas gráficas, de tipografia e embalagens, sendo sua implementação baseada na substituição de importações. No entanto, até a década de 1950 praticamente toda a celulose era importada devido à falta de tecnologia adequada para processar a matéria prima disponível nacionalmente (folhosas), uma vez que o processo era baseado em espécies de florestas do hemisfério norte (coníferas). Somente com a criação de institutos de pesquisa e tecnologia e de políticas de incentivo industrial e desenvolvimento ao longo das próximas três décadas que foi no começo dos anos 1990, viabilizou-se o projeto

de uma fábrica de celulose de fibra curta de eucalipto com capacidade produtiva de 500 mil toneladas por ano (ALMEIDA, 2013).

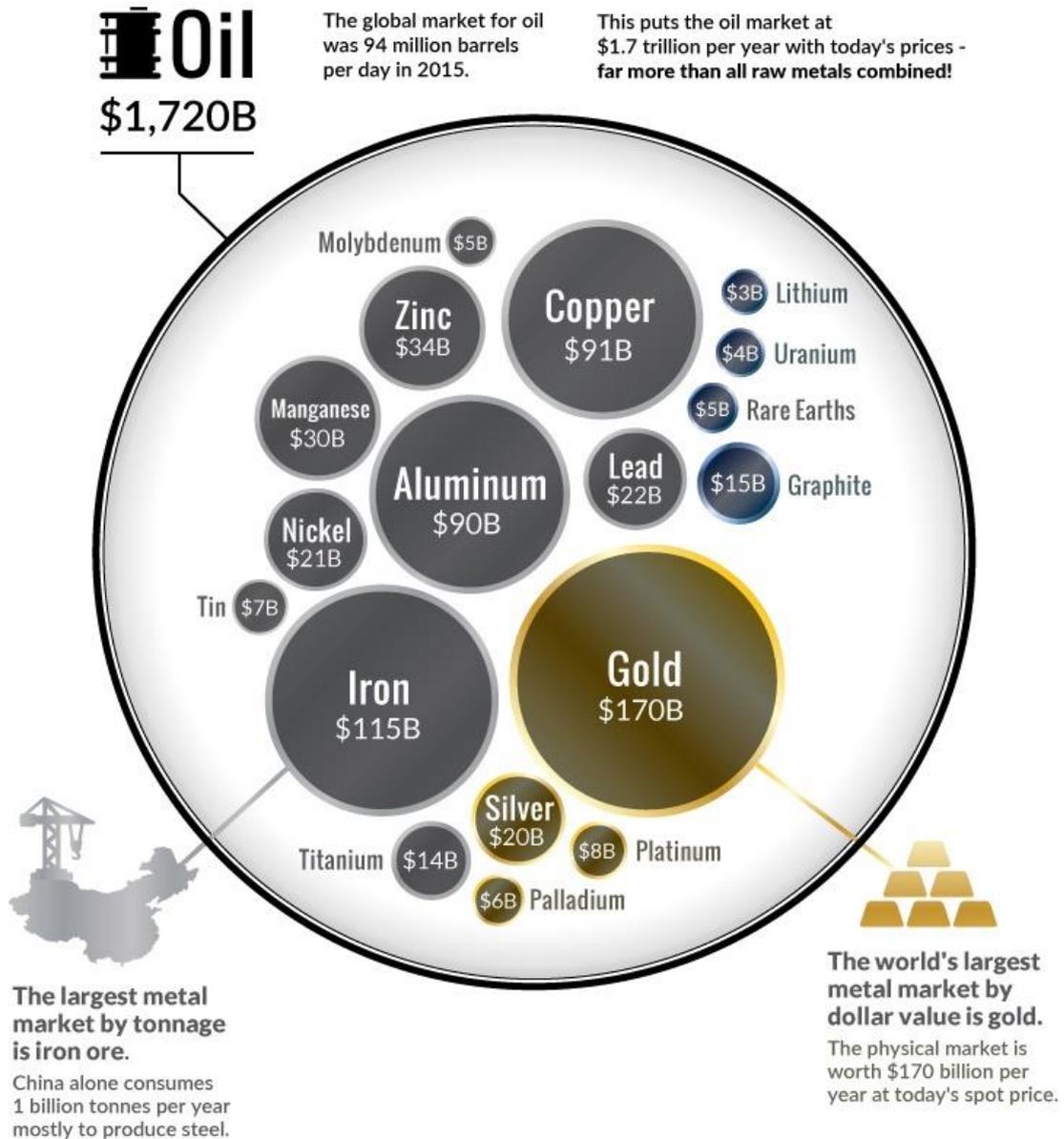


Figura 2 – Comparação entre o mercado de petróleo (US\$1,7 trilhões) e de todos os metais brutos (US\$660 milhões) em 2015. Adaptado de Desjardins (2016).

Atualmente, o Brasil está inserido de forma significativa no cenário mundial de papel e celulose, uma vez que em 2018 o país ocupava a oitava e segunda posições no ranking de produção destas indústrias, respectivamente. O constante crescimento da produção destas matérias-primas, sobretudo da celulose, apesar da recessão econômica dos anos anteriores, se dá não só pelo abastecimento do mercado nacional, mas também pelo grande volume de exportações, sendo a Europa e China os principais destinos. O volume de produção reportado para 2018 foi de 21,1

milhões de toneladas de celulose e 10,4 milhões de toneladas de papel. Ainda mais, o segmento de árvores plantadas, que leva em consideração os mercados de pisos e painéis de madeira, papel, celulose, madeira serrada e carvão vegetal teve uma participação de 6,9 % no PIB industrial (IBÁ, 2019).

## **2.2. A lignina e suas estruturas**

Atualmente, o principal produto obtido da madeira é a celulose, utilizada na fabricação de papel. Para a obtenção de celulose, o processamento da madeira envolve diversas etapas, maquinário e produtos químicos considerando desde a extração, descascamento, corte e polpação. Dentre os processos de polpação, destacam-se o Kraft, Sulfito e Soda, sendo o processo Kraft o mais utilizado mundialmente (80% de polpa produzida). Este utiliza pressões (8-9 kgf/cm<sup>2</sup>) e temperaturas elevadas (165-175°C) e adição de agentes alcalinos (NaOH, Na<sub>2</sub>S) para a dissolução de lignina e hemicelulose e separação das fibras. Uma representação simplificada do processo Kraft é apresentada na Figura 3. A deslignificação é crucial para a obtenção de uma polpa de boa qualidade, e conseqüentemente um papel, com características industriais aceitáveis (resistência, cor, tensão de ruptura). Dessa forma, a lignina, que pode compor entre 12 e 39% de biomassas lignocelulósicas, torna-se um subproduto amplamente disponível. Porém, por mais que haja grande interesse industrial na utilização da lignina, os processos químicos de valoração propostos ainda não atingiram viabilidade econômica, além de existirem alternativas fósseis de qualidade superior ou com custo reduzido (PATT et al., 2000). Há, entretanto, possibilidade para sua utilização, visto que esta é uma vasta fonte fenólica renovável (STRASSBERGER; TANASE; ROTHENBERG, 2014).

Devido aos grandes volumes de produção de polpa de celulose, a geração de lignina como resíduo é eminente, tendo-se esta matéria-prima amplamente disponível. A lignina Kraft residual é normalmente utilizada como combustível em caldeiras na própria fábrica de celulose, uma vez que a rentabilidade de toda a planta dependa de sua queima como forma de geração de energia e recuperação do licor negro. Mesmo com a queima do licor, ainda há lignina em excesso disponível para aplicações mais nobres, contudo as aplicações deste material são impedidas de se desenvolverem rapidamente por conta da heterogeneidade química que a lignina apresenta, carecendo então de um tratamento prévio que viabilize a sua utilização.

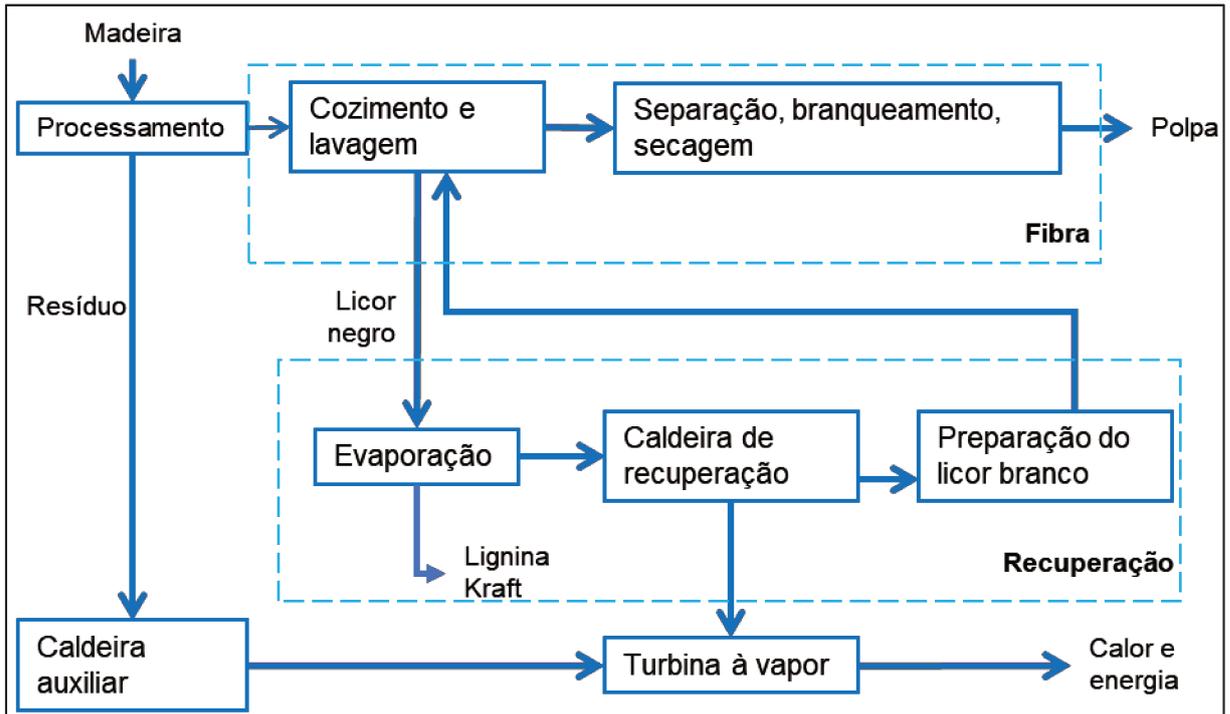


Figura 3 – Visão global simplificada do processo Kraft. Adaptado de Hamaguchi, Cardoso e Vakkilainen (2012).

A lignina nativa é um biopolímero amplamente encontrado na natureza, sendo a maior fonte de carbono aromático do mundo (LANCEFIELD et al., 2018), com uma geração mundial anual estimada entre 5 e  $36 \cdot 10^8$  toneladas (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). A lignina Kraft, por sua vez, é uma mistura de macromoléculas de lignina nativa degradadas e com massa molar média reduzida. Durante as últimas décadas, a lignina vem despertando o interesse da comunidade científica pelo seu potencial de aplicação. Entretanto, devido a sua complexidade, não uniformidade, dificuldade de ser isolada sem que ocorram modificações estruturais, a lignina apresenta grandes desafios para ser devidamente utilizada de maneira eficiente e economicamente viável (DIMMEL, 2013).

A lignina é constituída, principalmente, por três unidades fundamentais, os alcoóis coniferílico (unidade G), *p*-cumarílico (unidade H) e sinapílico (unidade S), podendo ser composta por outros monolignóis de ocorrência natural, porém de menor abundância. O sistema de numeração das estruturas químicas destes monolignóis (Figura 4) indica onde o anel fenólico principal é substituído. A posição 1 do anel sempre está substituída com uma cadeia com três carbonos, contendo uma ligação dupla entre o carbono  $\alpha$  e o carbono  $\beta$ , e terminando com um grupo álcool. Em variações destes monolignóis pode haver uma função carboxila, dando origem à

monolignóis ácidos. A posição 4 (*para*) do anel fenólico é substituída por uma hidroxila, que pode ser facilmente desprotonada para que haja a combinação entre monolignóis, formando as ligações  $\beta$ -O-4', as mais comuns em ligninas nativas de madeiras folhosas. As posições 2 e 6 (*orto*) do anel fenólico nunca estão substituídas. As posições 3 e 5 (*meta*) podem ou não estar substituídas por metoxilas, o que influencia na proporção de oxigênio da lignina e nomeia as unidades fundamentais: a unidade H não possui metoxilas, a unidade G possui uma metoxila substituída, e a unidade S possui ambas metoxilas substituídas.

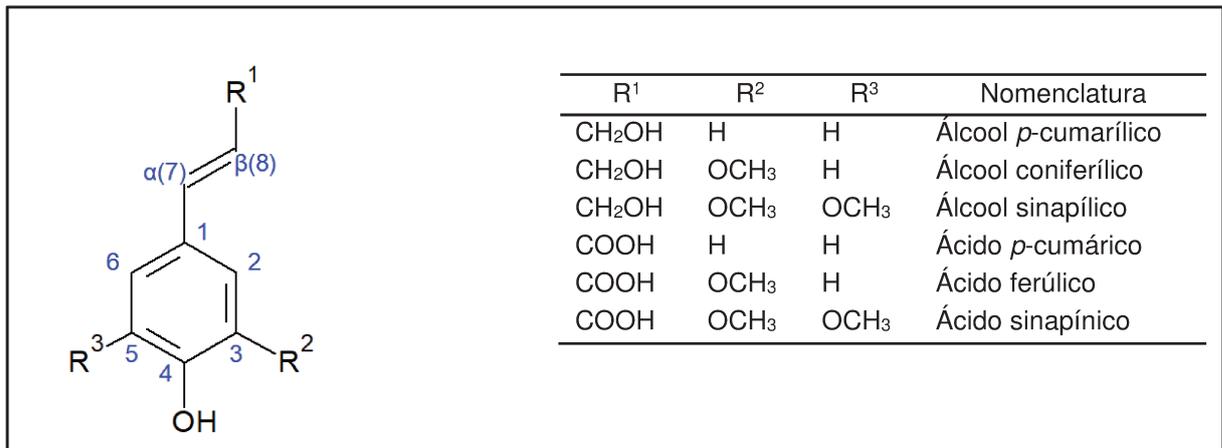


Figura 4 – Exemplos de monolignóis. Adaptado de Lewis (1999).

As unidades G, H e S contribuem diferentemente na composição da lignina dependendo do tipo de planta, conforme apresentado na Tabela 1. Conhecendo a composição da lignina e a proporção entre estes monolignóis constituintes é possível direcionar sua utilização para aplicações que se beneficiam de certas combinações. A razão S/G, por exemplo, é um parâmetro importante que pode ser utilizado quando se determina um tipo de aplicação, como a produção de vanilina, que requer uma proporção elevada de unidades G, logo, uma baixa razão S/G (FACHE; BOUTEVIN; CAILLOL, 2016).

Tabela 1 – Participação de diferentes monolignóis em plantas de vários tipos. Adaptado de (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

Tipo de planta	Álcool cumarílico	Álcool coniferílico	Álcool sinapílico
	%		
Coníferas	<5	>95	0
Folhosas	0-8	25-50	45-75
Gramíneas	5-35	35-80	20-55

Os monolignóis não constituem uma estrutura de polimerização combinatória na lignina nativa, como sugerem alguns estudos (LEWIS, 1999), mas sim como unidades de fenilpropano, ou fenilpropanoides (Figura 5). Isto significa que as estruturas dos monolignóis tendem a formar tipos específicos de ligações entre si. A abundância destas ligações também varia conforme o tipo de planta da qual a lignina é oriunda. Desta forma, não é possível afirmar que a lignina é um polímero, pois não há uma repetição regular de unidades constituintes como é o caso da celulose.

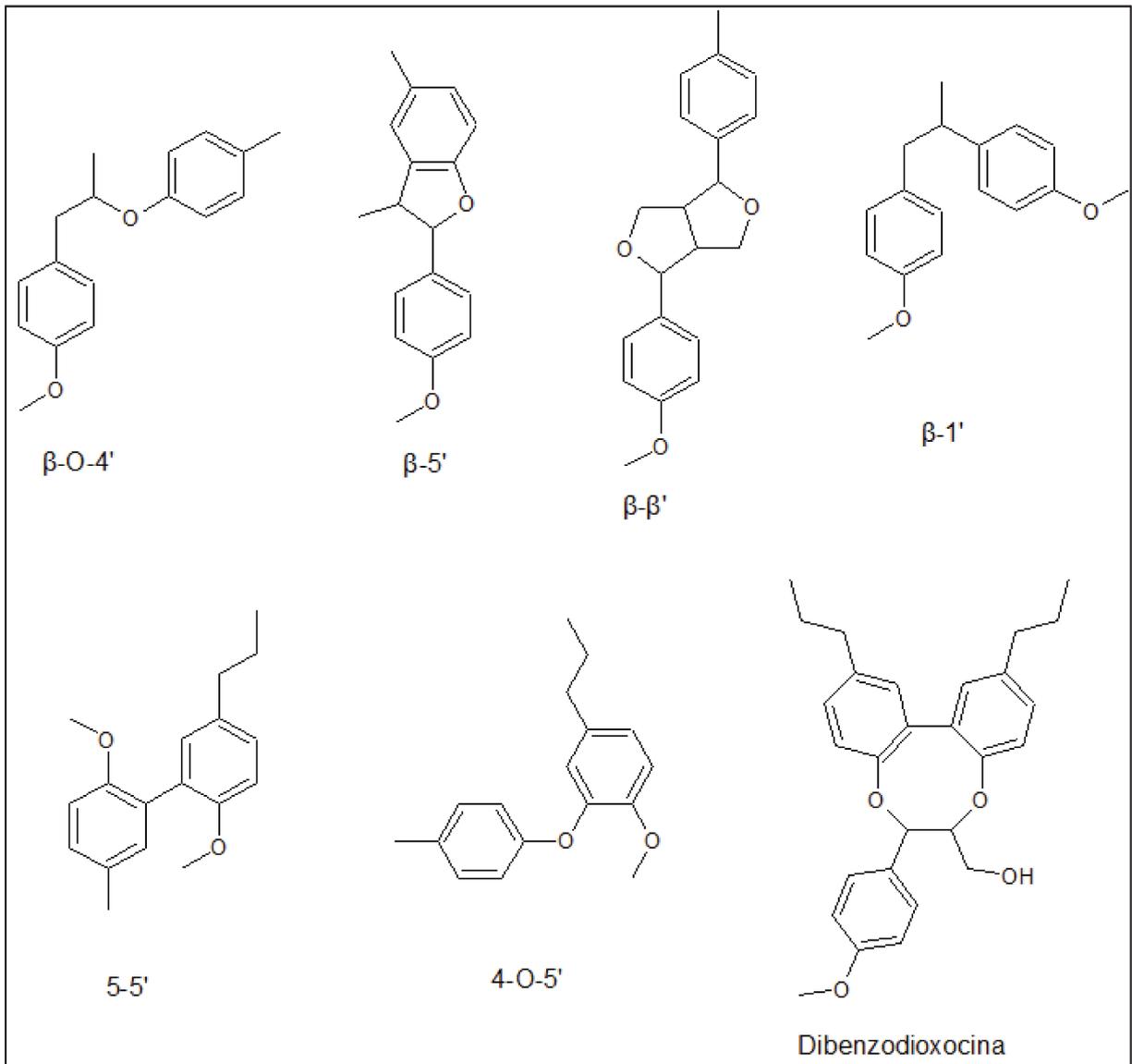


Figura 5 – Unidades de fenilpropano. Adaptado de Gellerstedt e Henriksson (2008).

A lignina nativa possui diversos grupos funcionais em sua estrutura. Dentre estes grupos estão hidroxilas alifáticas ( $\text{OH}_{\text{al}}$ ), hidroxilas fenólicas ( $\text{OH}_{\text{ph}}$ ), carbonilas (CO), carboxilas (COOH) e metoxilas ( $\text{OCH}_3$ ) (HUANG; FU; GAN, 2019). Estes grupos

estão presentes em quantidades diferentes em ligninas de origens distintas uma vez que sua concentração possui influência nas propriedades necessárias para o desenvolvimento das plantas (KATAHIRA; ELDER; BECKHAM, 2018). Estes grupos funcionais ainda possuem características desejáveis para serem utilizados em aplicações industriais.

As possíveis aplicações industriais da lignina (BEISL; FRIEDL; MILTNER, 2017; CARLOS DE HARO et al., 2019; GRAICHEN et al., 2017; KHAN; LEE; KIM, 2019; KUMAR et al., 2020; LI et al., 2018; STRASSBERGER; TANASE; ROTHENBERG, 2014) necessitam de quantidades específicas de determinados grupos funcionais para que os processos sejam bem sucedidos em termos de conversão e econômicos. Seja na quantidade de grupos carboxila, desejados como precursores na formação de certas resinas epóxi ou poliésteres, ou de hidroxilas para a transformação em resinas fenólicas, por exemplo. Estas transformações requerem pesquisas aprofundadas, avanços científicos e tecnológicos para serem mais bem compreendidas e que seus processos sejam otimizados. Com isso, é fundamental conhecer o atual estado da arte que as possíveis aplicações de lignina se encontram, bem como a maneira que é feita a sua extração. A seção seguinte traz alguns destes avanços.

### **2.3. O estado da arte**

A lignina pode ser recuperada por meio de processos industriais, como o LignoBoost (TOMANI, 2010) e o LignoForce (KOUISNI et al., 2016). Ambos os processos acidificam o licor negro com  $\text{CO}_2$  e, posteriormente, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para precipitar a lignina, entretanto não são capazes de obter frações de lignina com características variadas para aplicações específicas. Um avanço recente na tecnologia de recuperação de lignina enquanto sequência do processo Kraft é apresentado no pedido de patente publicado por Oliveira e Franco (2019). Nesta patente, além dos métodos conhecidos de recuperação de lignina, é adicionada uma etapa de ajuste de temperatura e lavagem por troca iônica após a acidificação com  $\text{CO}_2$  (Figura 6). Isso permite que a lignina alcalina, desprotonada, seja obtida com altos rendimentos (>90 %) e baixo teor de cinzas (<1,5 %). A obtenção desta lignina alcalina abre um novo leque de possíveis aplicações, e, com isso, há a necessidade de estudar o seu comportamento frente à solubilidade em solventes orgânicos.

Além de avanços em recuperação de lignina da corrente de licor negro, é necessário destinar esta lignina para aplicações nobres. Os trabalhos a seguir trazem aplicações potenciais e avanços científicos consideráveis para a utilização deste material.

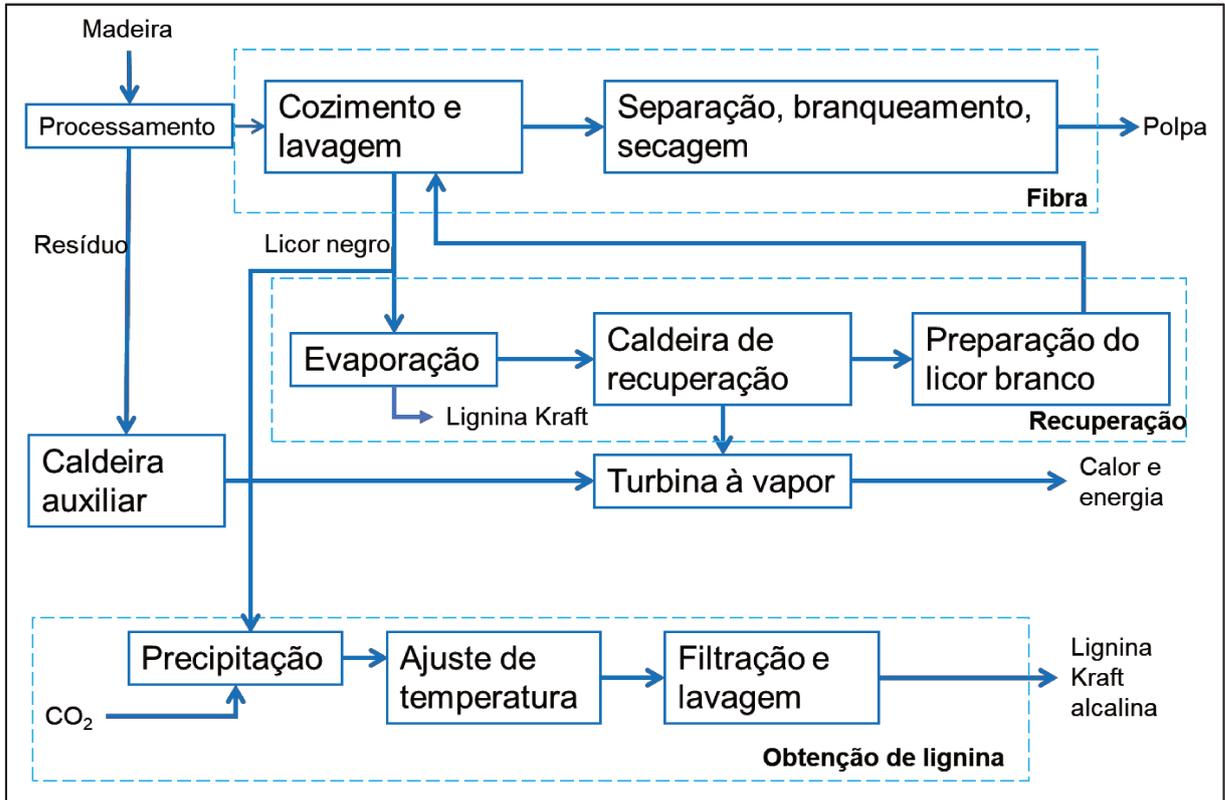


Figura 6 – Visão global do processo Kraft com etapa adicional de recuperação de lignina (simplificado). Adaptado de Hamaguchi, Cardoso e Vakkilainen (2012) e Oliveira e Franco (2019).

Ponomarenko et al. (2014) estudaram o fracionamento da lignina Kraft oriunda de coníferas e folhosas com ênfase em suas propriedades antioxidantes. Diclorometano, propanol e metanol foram utilizados nesta ordem para o fracionamento sequencial devido ao aumento gradativo da capacidade de realizar ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ). Obtiveram-se quatro frações em ambos os casos: as frações solúveis nos solventes e uma fração final que não foi solubilizada. Estas frações atingiram menor polidispersividade (2,1 – 5,1) que a lignina original (11,4 – 13,5) e demonstraram uma correlação de aumento da massa molar com o aumento de  $\delta_H$ . Ambas as frações insolúveis obtiveram uma massa molar média maior que a de sua fonte original. Quanto à atividade antioxidante todas as frações de lignina se mostraram equivalentes ou melhores que o antioxidante comercial Trolox no teste com o radical livre  $ABTS^+$ . Entretanto, no teste com o radical  $DPPH^{\cdot}$ , o resultado foi

significativamente menor que o obtido com Trolox. Ainda assim, a lignina se mostrou capaz de atuar na remoção destes radicais, logo, o fracionamento por solventes traz uma melhora significativa da atividade antioxidante.

Duval et al. (2016) estudaram o fracionamento sequencial da lignina Kraft industrial enfatizando a escolha adequada de solventes para tal. Optou-se por solventes menos nocivos ao meio ambiente e também com caráter industrial relevante. Acetato de etila, etanol, metanol e acetona foram então utilizados para o fracionamento sequencial, nesta ordem, de forma que o potencial de dissolução do solvente está em ordem crescente. Com isso, foi possível obter frações de lignina menos dispersas (de 6,44 para 1,72) e prever o rendimento por meio de um cálculo simples. Ademais, foram também calculados os HSP para a lignina e o raio de interação. Os autores concluem que a utilização dos HSP não descrevem rigorosamente a solubilidade parcial de lignina em solventes orgânicos, porém são úteis ao descrever solubilidade total.

Passoni et al. (2016) realizaram o fracionamento de uma lignina Kraft industrial de madeiras coníferas, utilizando solventes orgânicos selecionados com respeito à sua natureza, polaridade e habilidade de formar ligações de hidrogênio com a lignina. O intuito desta escolha de solventes foi a obtenção de frações de lignina com propriedades específicas e facilmente previsíveis. Foram utilizados quatro solventes: dimetil sulfóxido, tetrahydrofurano, metanol e 2-butanona em um extrator do tipo Soxhlet. Dimetil sulfóxido possibilitou a completa dissolução da lignina enquanto os demais solventes obtiveram rendimentos menores. Foi encontrado que as concentrações relativas de hidroxilas e carbonilas das frações solúveis em cada um dos solventes estavam diretamente relacionadas com a contribuição do parâmetro de solubilidade relacionado com as ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ) do solvente utilizado.

Jääskeläinen et al. (2017) estudaram o fracionamento de lignina Kraft com solventes orgânicos e precipitação em fase aquosa com o foco em obter frações purificadas e homogêneas. Os solventes utilizados foram acetona, etanol e propilenoglicol metil éter por terem importância industrial considerável e causarem menos impacto ao meio ambiente. Os resultados obtidos demonstram a diminuição de polidispersividade (de 1,98 para valores entre 1,36 e 1,44) das amostras de lignina em todas as frações obtidas para os três solventes. As frações obtidas com adição gradativa de água demonstraram que a massa molar, de forma geral, tende a diminuir. Foi possível observar ainda o aumento da quantidade de grupos carboxila e hidroxilas

fenólicas livres em frações altamente solúveis e com baixa massa molar. Foi possível observar, então, que o fracionamento por solventes possui uma seletividade em relação à grupos funcionais. Com isso, cada fração pode ser destinada para aplicações específicas, como os autores sugerem, dependendo da massa molar e quantidade de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas livres.

Wang et al. (2018) utilizaram cosolventes no fracionamento de ligninas técnicas de folhosas, lignina CELF (fracionamento lignocelulósico aprimorado com cosolvente, do acrônimo em inglês *cosolvent enhanced lignin fractionation*), e coníferas, Kraft disponível comercialmente, com a intenção de obter “frações de lignina livre de carboidratos e com características físico-químicas bem definidas”. Utilizou-se metanol como cosolvente substituto à água por ter um ponto de ebulição mais baixo e ainda ter capacidade suficiente de formar ligações de hidrogênio. Hexano foi utilizado como antissolvente para que ocorresse a precipitação seletiva de lignina. Observou-se que os sistemas de cosolventes puderam ser escolhidos de maneira apropriada utilizando os HSP da lignina e dos solventes dentro do raio de interação da esfera de interação. A utilização de hexano mostrou-se eficaz, uma vez que sua adição muda a proporção do raio de interação da lignina com o solvente, precipitando parcialmente a lignina. Essa precipitação seletiva mostrou uma correlação entre o volume de hexano adicionado e a massa molar e a massa molar média ponderada, afirmando o fracionamento por meio desta técnica. Análises de grupos funcionais nas frações mostraram que há diferença na quantidade de hidroxilas alifáticas e fenólicas entre as duas matérias primas, sendo que na lignina Kraft predominam hidroxilas fenólicas e na lignina CELF predominam hidroxilas alifáticas. Complexos de carboidratos puderam ser removidos de forma eficiente com a redução de polaridade do sistema.

Domínguez-Roblez et al. (2018) fracionaram ligninas comerciais obtidas pelos processos Kraft, Soda e Organosolv utilizando uma solução aquosa de acetona em diferentes concentrações. Além dos resultados de fracionamento, observou-se que há uma maior concentração de grupos carboxila em frações de menor massa molar para as três ligninas estudadas. Essa relação ainda apresenta um comportamento linear decrescente conforme ocorre o aumento da massa molar de uma mesma lignina.

Além de processos de obtenção industrial de lignina e de seu fracionamento, também é necessário dar atenção à utilização desta lignina e de suas

frações. Os trabalhos descritos a seguir elucidam algumas das inúmeras aplicações possíveis da lignina.

Em seu estudo de 1989, Cheradame et al. verificaram a produção de poliuretano a partir de lignina Kraft oriunda de *Pinus maritima*. O estudo mostrou que as hidroxilas alifáticas presentes na lignina podem reagir com isocianatos, em determinadas condições, para a formação de poliuretanos. Considerando as propriedades mecânicas do material obtido, como módulo de Young, força de rompimento e temperatura de transição vítrea, notou-se que a adição de quantidades representativas de lignina não teve efeito adverso e mostrou-se factível para aplicações industriais, mesmo que o estudo se limita por não ter realizado o fracionamento prévio.

Watkins et al. (2015) conduziram um estudo para a extração de lignina de diferentes fontes (palha de trigo, palha de pinheiro, alfafa, quenafe, e fibra de linho) como potencial substituto de precursores fenólicos, utilizando a extração por solventes. Os resultados obtidos apontam que há uma diferença da quantidade de lignina presente em cada biomassa estudada, variando de 14,9 até 34,0 %, sendo que essa diferente natureza também resulta em diferentes propriedades (entalpia, temperatura de degradação térmica, resíduo não volátil) da lignina obtida.

Fache, Boutevin e Caillol (2016) avaliaram a possível utilização de lignina Kraft para a produção de vanilina, um dos poucos compostos fenólicos produzidos industrialmente a partir da biomassa. A lignina utilizada atualmente em processos industriais de produção de vanilina é oriunda do processo a sulfito, mesmo representando menos de 10% de toda a lignina extraída em processos de polpação. Isso ocorre por ser baseado em um processo antigo e desatualizado, tendo apenas uma empresa norueguesa que ainda siga este processo, e que representa cerca de 15 % de toda vanilina disponível no mercado. Entretanto, devido a recentes publicações considerando a despolimerização da lignina de outras fontes (organosolv, processos enzimáticos, lignina de madeira moída) estima-se que a lignina Kraft também seja adequada para a despolimerização em condições alcalinas e oxidativas para a produção de vanilina. Ainda, destacam-se limitações da produção de vanilina, como processos iniciais de purificação de lignina despolimerizada devido à alta carga de solventes utilizada, tal qual a tendência da vanilina a ser produzida a partir de lignina rica em unidades G, enfatizando a necessidade de estudos acerca do fracionamento e caracterização prévios a etapa de conversão.

O trabalho de Li et al. (2017) aponta usos de lignina Kraft alcalina na confecção de fibras de carbono. Ao submeter lignina a um tratamento enzimático para fracioná-la e modificá-la estruturalmente, as fibras de carbono produzidas a partir desta possuem propriedades mecânicas similares às das fibras produzidas a partir de poliacrilonitrila. Concluiu-se que, o processo de fracionamento proporcionou uma faixa mais uniforme e de maior massa molar de lignina insolúvel, com a presença de mais ligações  $\beta$ -O-4', sendo um melhor precursor para a formação de fibras de carbono. O trabalho ressalta a importância do fracionamento e caracterização em aplicações que demandam maior uniformidade da matéria prima.

A lignina é parte de todas as plantas vasculares e suas fontes podem estar além do eucalipto. Em um contexto brasileiro, o trabalho de Moreira et al. (2018) exalta a produção nacional de cana de açúcar (cerca de 40% da produção mundial), e a indústria sucroalcooleira como sendo uma fonte de biomassa lignocelulósica devido a quantidade de rejeitos (bagaço) que são, em grande parte, queimados para a produção de energia. O estudo de Moreira et al. (2018), então, visou à produção de carboximetil-lignina a partir do bagaço da cana de açúcar como aditivo retardante de cimento. A extração feita utilizando soda/antraquinona resultou em um rendimento de 90% (de 11,9% em massa presentes no bagaço), e a carboximetil-lignina reduziu o tempo de espessamento do cimento analisado, comprovando sua função retardante, de forma que houve uma relação proporcional entre tempo de endurecimento e concentração de carboximetil-lignina na mistura.

Os trabalhos citados nesta seção pontuam principalmente o fracionamento e a conversão de lignina em produtos químicos e materiais de alto desempenho, ressaltando que a concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas na lignina é de suma importância para esta utilização. Em um contraponto com a utilização de frações de lignina para a obtenção de produtos químicos há a possibilidade de se utilizar a lignina como fonte de combustível. Com isso, no trabalho de Strassberger, Tanase e Rothenberg (2014), os autores comparam combustíveis fósseis, normalmente hidrocarbonetos alifáticos, com biomassas, que em geral apresentam uma elevada funcionalização química e alto teor de oxigênio. Estas biomassas possuem a vantagem de estarem disponíveis mundialmente e serem renováveis dentro de uma escala temporal humana. Ainda mais, 93% de todo petróleo e gás são convertidos em energia e combustíveis já que atualmente os preços são baixos (com exceção do transporte) e a disponibilidade é plena. Isso faz com que a lignina não

possa competir diretamente com estes combustíveis fósseis para ser convertida e utilizada como combustível, uma vez que a quantidade de petróleo utilizado com este propósito já é muito grande. Isso não significa, porém, que combustíveis não possam ser produzidos a partir de lignina e biomassas lignocelulósicas, um tópico que vem sendo abordado na literatura (CAO et al., 2018) e demonstrando resultados promissores.

Logo, se faz necessário desenvolver tecnologia para converter a lignina em produtos de alto valor agregado. Tendo em vista a disponibilidade da lignina dentro do contexto de biomassas, uma das maneiras de aumentar a utilização da lignina em aplicações industriais de alto valor agregado é utilizar frações desta lignina, que contenham uma maior quantidade de grupos funcionais de interesse. Para isso, deve-se realizar um fracionamento dessa matéria prima, obtendo frações com características especialmente designadas para estas aplicações. Para entender como este fracionamento ocorre é necessário entender, primeiro, como a lignina é solubilizada em solventes orgânicos, podendo assim entender como obter frações que contenham uma maior quantidade de um determinado grupo funcional. A seção seguinte apresenta descrições teóricas de solubilidade, trazendo abordagens quantitativas em sua determinação.

#### **2.4. Solubilização e solubilidade**

O trabalho de Hildebrand e Scott (1964) é de grande importância para o estudo de solubilidade de não-eletrólitos. O conceito inicial de solubilidade considera que substâncias são solubilizadas em outras às quais são mais parecidas consigo (da máxima, em inglês, *like dissolves like*), contudo, este conceito é amplo de forma a deixar em aberto critérios para esta similaridade. Para analisar a solubilidade de uma substância de forma quantitativa ao invés de qualitativa, Hildebrand e Scott propuseram uma abordagem termodinâmica. Esta abordagem levou ao desenvolvimento de um parâmetro de solubilidade total que pode ser utilizado para comparar quantitativamente solvente e soluto. O cálculo desse parâmetro total de solubilidade ( $\delta_{Hild}$ ), descrito pela Eq. 1 leva em conta a energia de vaporização ( $\Delta H_v$ ) do solvente puro à pressão nula, subtraindo o produto entre a constante universal dos gases (R) e a temperatura (T), além do volume molar ( $V_m$ ) do solvente (WANG et al., 2018).

$$\delta_{\text{Hild}} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} = \sqrt{\frac{E}{V_m}} \quad \text{Eq. 1}$$

O parâmetro de solubilidade total possui ampla aplicação industrial, principalmente no ramo de tintas e revestimentos, auxiliando na escolha de solventes. Líquidos com parâmetros similares são miscíveis entre si e polímeros dissolvem em solventes com estas características. Apesar do pioneirismo do trabalho de Hildebrand e Scott (1964) quanto à definição de parâmetros de solubilidade quantitativos, o trabalho mostrou-se incompleto ao idealizar a interação entre substâncias e não prever a utilização de misturas de solventes. Com isso, desde a primeira publicação em 1967, os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP, do acrônimo em inglês *Hansen Solubility Parameters*) propõem uma maneira de prever a solubilidade quantitativamente mais rigorosamente, em especial para polímeros. É observado que materiais com HSP similares tendem a ter alta afinidade, sendo que quanto mais similares forem os parâmetros, maior será a interação intermolecular, favorecendo a solubilização. O postulado supõe que a energia total de vaporização de um líquido pode ser dividida em diversas partes individuais, surgindo, principalmente, de forças de dispersão ( $\delta_D$ ), forças de dipolo permanente-dipolo permanente ( $\delta_P$ ) e ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ), em unidades de  $\text{MPa}^{1/2}$ . A Eq. 2 mostra como os HSP's se relacionam com o parâmetro total.

$$\delta_{\text{Hild}}^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Eq. 2}$$

Além disso, estes parâmetros podem ser representados em um espaço cartesiano (Figura 7), chamado de Espaço de Hansen, como forma de pontos e um polímero pode ser representado por uma esfera, onde o centro da esfera é correspondente aos HSP's do polímero e o raio desta esfera é referente à interação que o polímero pode ter com solventes ali contidos (HANSEN, 2013).

O trabalho de Hansen possui aplicações principalmente nas indústrias de tintas e vernizes e de blendas poliméricas, onde a dissolução de componentes e polímeros em solventes é crucial para o processo. Entretanto, este trabalho não está livre de limitações. A representação gráfica dos parâmetros de solubilidade de Hansen não informa quanto de um soluto será solubilizado em determinado solvente, ou seja, não fornece valores de solubilidade em  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ademais, para a aplicação da teoria de Hansen a metodologia requer que seja estabelecido um critério de solubilidade, a partir do qual os solventes serão classificados como “bom” ou “ruim”. O

estabelecimento deste critério é subjetivo, e está fortemente ligado a aplicação desejada. O resultado desta subjetividade é variação dos HSP do soluto em função do critério de solubilidade. Também é comum encontrar na literatura partes da esfera de interação de Hansen representadas com valores negativos, o que é fisicamente inconsistente uma vez que as forças coesivas só podem assumir valores positivos (BATISTA; GUIRARDELLO; KRÄHENBÜHL, 2015; VEBBER; PRANKE; PEREIRA, 2014). O espaço de Hansen também assume um comportamento isotrópico, isto é, uniforme em todas as direções, dentro da esfera de interação, onde a interação entre solvente e soluto é governada pelas forças de dispersão, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio de forma idêntica. Entretanto, este comportamento tem sido refutado em diversos estudos (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017a; HOWELL; BOUCHER, 2016; HOWELL; STEPHENS; BOUCHER, 2015; JOHNSON; GORDON; BOUCHER, 2015). Com isso, outras propostas de representação da solubilidade de não-eletrólitos surgiram para complementar e expandir a teoria de Hansen.

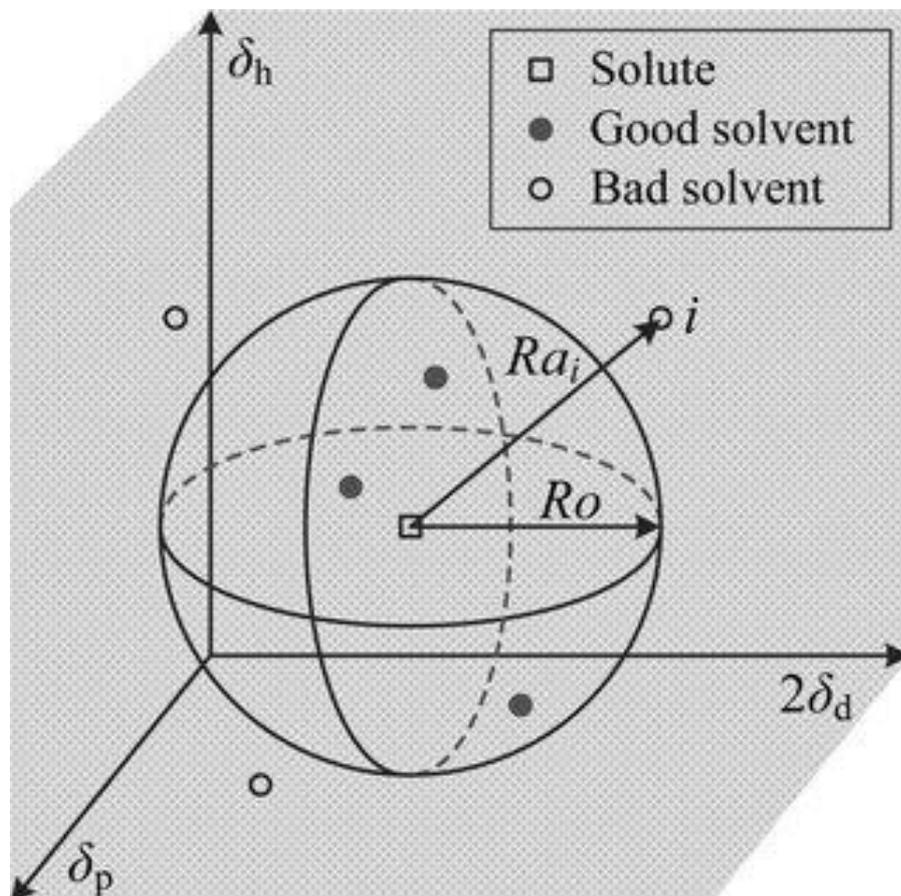


Figura 7 – Espaço de solubilidade de Hansen. Adaptado de Weng (2016).

Um destes trabalhos é trazido por Howell, Roesing e Boucher (2017). Neste trabalho, os autores assumem que a solubilidade de um soluto se comporta como uma função contínua  $f$  em todos os pontos em que é fisicamente possível dessa solubilidade existir, isto é, em um espaço  $\Omega$  contido por pontos definidos pelos solventes cujas coordenadas espaciais em um espaço  $\delta_D\delta_P\delta_H$  são definidas pelos parâmetros de solubilidade de Hansen do próprio solvente. Esta abordagem, chamada de funcional, dá origem a um conjunto de parâmetros  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$  chamados de parâmetros funcionais de solubilidade (FSP, do acrônimo em inglês *Funcional Solubility Parameters*). Os FSP do soluto estão contidos em uma figura geométrica tridimensional convexa chamada de casca convexa (traduzida do termo em inglês *convex hull*). Esta casca é descrita pelos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes, representados em coordenadas espaciais dentro do Espaço de Hansen, e o gradiente de concentração do soluto, expresso em unidades de massa de soluto por volume de solvente, tais como  $g \cdot l^{-1}$ . Uma representação desta figura pode ser vista na Figura 8. Esta ferramenta ajuda a representar a solubilidade de um determinado composto em função dos parâmetros de solubilidade de solventes de forma visual e dinâmica. Ainda mais, a representação está contida apenas em um espaço estudado experimentalmente, sem extrapolações para espaços distantes dos solventes estudados, o que é frequente em esferas de interação de Hansen.

Os FSP's podem ser expressos como um conjunto de três coordenadas  $(\overline{\delta_D}, \overline{\delta_P}, \overline{\delta_H})$ , obtidos pela Eq. 3, onde  $\Omega$  é o espaço ocupado pela casca,  $V$  é o volume de  $\Omega$  e  $f$  é a função de solubilidade (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017b).

$$\overline{\delta_i} = \frac{1}{V} \iiint_{\Omega} \delta_i f d\Omega, \quad i=D, P, H \quad \text{Eq. 3}$$

Dado que, em uma mistura de moléculas de tamanho de cadeia elevado, existe uma distribuição de moléculas com uma variação de massas molares, é possível realizar um estreitamento desta distribuição utilizando um fracionamento sequencial. Devido a essa distribuição, a solubilidade da mistura não é uniforme já que cadeias maiores possuem solubilidades diferentes de cadeias mais curtas. A escolha de solventes deve ser feita tendo em vista a afinidade que estes terão com cada faixa de distribuição de massas molares. No contexto da lignina, trabalhos anteriores (DUVAL et al., 2016; PARK et al., 2018) sugerem que seja feito o fracionamento utilizando, inicialmente, solventes que tenham menor rendimento na solubilização da lignina bruta. Esta ideia parte do entendimento que ao utilizar

solventes que não tenham um rendimento elevado apenas frações menores e mais uniformes serão solubilizadas. Sendo assim, a parte insolúvel pode passar por uma nova etapa de solubilização com um solvente que tem rendimento maior na solubilização total. O fracionamento pode ocorrer em diversas etapas, desde que sejam escolhidos solventes com rendimento sucessivamente maior. Como uma parcela do total de lignina é removida na primeira etapa, esta solubilização ocorrerá apenas para outra parcela pequena.

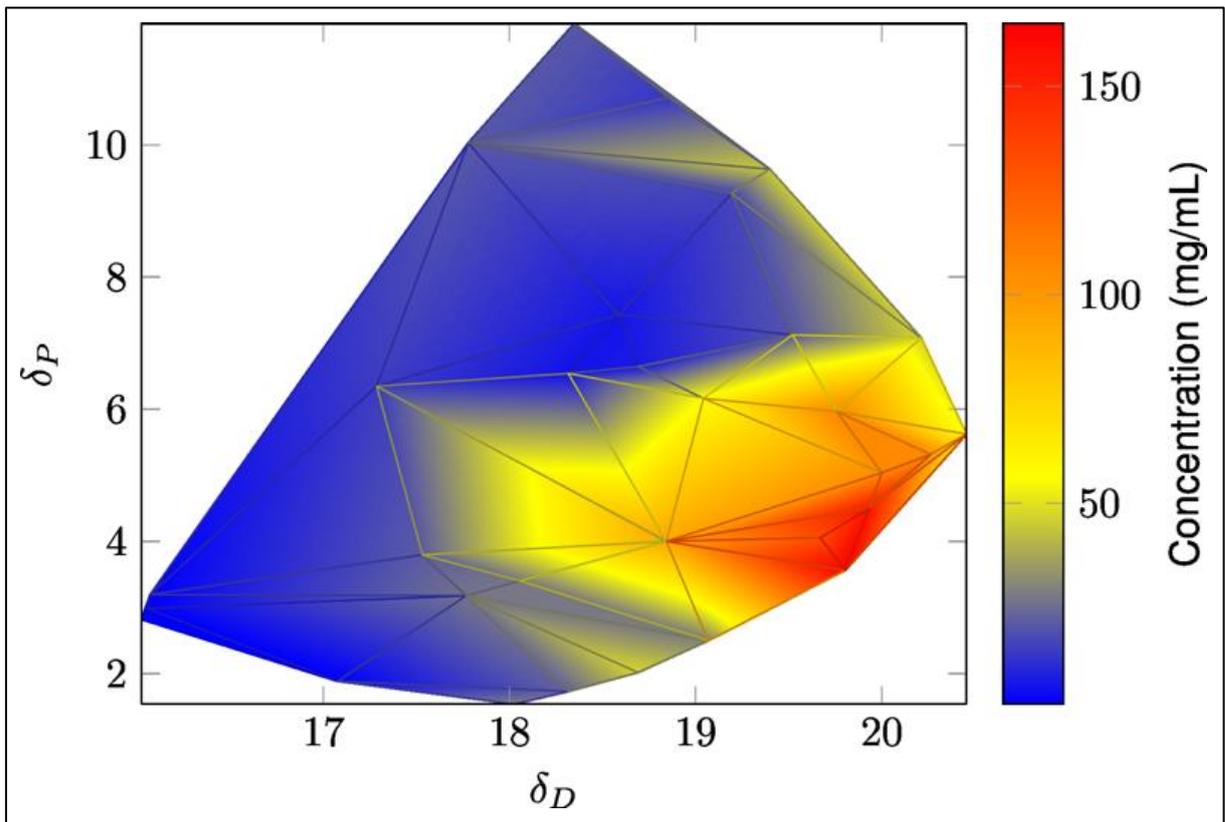


Figura 8 – Projeção da casca convexa tridimensional nos eixos  $\delta_D$  e  $\delta_P$ . Adaptado de Howell, Roesing e Boucher (2017).

## 2.5. Conclusão

Os estudos que contemplam a valorização da lignina como uma fonte renovável de compostos fenólicos trazem à tona o potencial desta macromolécula amplamente disponível na natureza e como resíduo agroindustrial. Como a lignina é uma mistura de diversas estruturas que diferem de acordo com a origem da planta e processo de tratamento que foram submetidas, é necessário que estudos para cada tipo de lignina sejam conduzidos de forma a caracterizar adequadamente este produto e poder destinar-lhe para uma aplicação apropriada. A lignina Kraft alcalina de

eucalipto é uma candidata a ser utilizada em aplicações mais nobres por estar amplamente disponível industrialmente uma vez que a produção de celulose, mesmo em escala nacional, ultrapassa a casa dos milhões de toneladas por ano. Além disso, esta lignina alcalina é menos custosa do que a lignina Kraft mais conhecida por passar por menor número de processos de lavagem e recuperação. Para que a lignina possa ser devidamente direcionada para aplicações mais nobres é necessário que haja uma separação de suas macromoléculas constituintes em forma de um fracionamento para que sejam obtidas frações mais homogêneas e com características bem definidas, como distribuição molar e concentração de grupos funcionais. O fracionamento por solventes tem o potencial de extrair partes da lignina que possuem estas características de forma controlada e seletiva, servindo como uma ferramenta para a obtenção de ligninas mais homogêneas.

**Capítulo 3. Solubilização  
e parâmetros de  
solubilidade da lignina  
Kraft alcalina**

A solubilidade da lignina em solventes orgânicos varia em função da sua estrutura ser altamente diversificada devido a sua origem e aos processos pela qual foi submetida. Desta forma, o objetivo deste capítulo foi entender como o rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina varia em função dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes. Entender a solubilidade da lignina em solventes orgânicos é fundamental para traçar uma metodologia de fracionamento sucessivo. Neste capítulo, também se avaliou como o critério de solubilidade influencia a determinação do HSP da lignina Kraft alcalina, e, pela primeira vez na literatura, a teoria de Howell, Roesing e Boucher (2017a) foi utilizada para representar a solubilidade da lignina Kraft alcalina.

### **3.1. Introdução**

A lignina é um material altamente heterogêneo, seja considerando sua distribuição molar, as diversas estruturas que a compõem (S, G, H e derivados) e suas proporções ou a presença de grupos funcionais distintos (CHUNG; WASHBURN, 2015; DOMÍNGUEZ-ROBLES et al., 2018; LI et al., 2018). O processo de polpação contribui ainda mais para a diversificação da estrutura da lignina já que sua principal função é a quebra de ligações  $\beta$ -O-4 para que a lignina seja separada da polpa de celulose (FROASS; RAGAUSKAS; JIANG, 1998; GELLERSTEDT; LINDFORS, 1984). Essa diversificação da estrutura da lignina confere-a uma vasta gama de propriedades de interesse para a indústria.

A lignina está associada à propriedades antioxidantes (PONOMARENKO et al., 2014; VIRMOND et al., 2013; WERTZ et al., 2017), plastificantes (KALLIOLA et al., 2015), reativas (DUVAL; LAWOKO, 2014; PODSCHUN; SAAKE; LEHNEN, 2015), bloqueadoras de radiação ultravioleta e biocidas (BEISL; FRIEDL; MILTNER, 2017), além de ser utilizada como combustível em plantas de celulose por ser um resíduo amplamente disponível e possibilitar a recuperação parcial de energia (HAN et al., 2014; INWOOD; PAKZAD; FATEHI, 2018). Essas propriedades, entretanto, estão dispersas na ampla mistura que é a lignina (BAUMBERGER et al., 2007).

Para que estas propriedades possam estar acessíveis para aplicações industriais é necessário que elas sejam potencializadas, isto é, que determinadas frações da lignina, que possuem características físico-químicas desejáveis para certas aplicações, sejam isoladas. Esta separação, ou fracionamento, tem então o intuito de obter frações com características bem definidas da lignina quanto a distribuição de

massa molar e quanto a concentração de determinados grupos funcionais, principalmente hidroxilas fenólicas e grupos carboxila.

O fracionamento da lignina pode ocorrer de diversas formas. Em um contexto industrial da produção de celulose, a lignina é removida do licor negro devido ao borbulhamento de CO<sub>2</sub>, o que reduz o pH e precipita as frações mais pesadas de lignina (OLIVEIRA; FRANCO, 2019). Este fracionamento é pouco seletivo e tem o propósito principal de recuperar a lignina dissolvida no licor negro. Para uma separação com maior controle do tamanho da cadeia molecular técnicas de ultrafiltração são empregadas (COSTA; PINTO; RODRIGUES, 2018; TOLEDANO et al., 2010). Estas técnicas utilizam membranas especialmente desenvolvidas, geralmente de materiais cerâmicos, que conseguem reter moléculas com massas molares bem definidas (1, 5, 10, 15 e 50 kDa por exemplo). A ultrafiltração é particularmente utilizada para separar ligninas com massas molares baixas (<1 kDa) e que geralmente ficam suspensas mesmo com a redução do pH (JÖNSSON; NORDIN; WALLBERG, 2008). As frações obtidas utilizando técnicas de ultrafiltração possuem grande variação de sua massa molecular decorrente das membranas utilizadas, porém a composição se mantém inalterada (TOLEDANO et al., 2010).

Uma alternativa para fracionar a lignina e obter-se frações com características definidas é utilizar o fracionamento por solventes. Essa técnica utiliza solventes orgânicos (e mais recentemente, líquidos iônicos e *deep eutectic solvents*) para suspender a lignina e extrair frações com propriedades bem definidas. Isso acontece pois apenas parte da lignina é solubilizada pelos solventes durante a extração devido à sua grande heterogeneidade. Um grande número de estudos está presente na literatura sobre o fracionamento da lignina utilizando solventes (AJAO et al., 2019; DUVAL et al., 2016; LAUBERTS et al., 2017; MENG et al., 2019; PASSONI et al., 2016; TAGAMI et al., 2019; TALEBI AMIRI et al., 2019). Grande parte destes trabalhos considera seus estudos com base na lignina Kraft proveniente de madeiras coníferas (*softwoods*), mais utilizadas no hemisfério norte para obtenção da celulose. Ainda mais, estudos com a lignina Kraft alcalina de madeiras folhosas (*hardwoods*), são ainda mais escassos, o que permite a abertura de um grande campo de estudos com a realização deste trabalho.

Ferramentas para auxiliar na escolha de solventes que possuem uma melhor interação com a lignina estão disponíveis na literatura. Dentre estas destaca-se o trabalho de Hansen (2013), originalmente publicado no final da década de 1960

e dá continuidade no trabalho de Hildebrand e Scott (1964), o qual abriu caminhos para novas maneiras de prever solubilidade de polímeros (sintéticos e naturais) em solventes orgânicos. Hansen estabelece que três parâmetros principais, os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP, do acrônimo em inglês *Hansen Solubility Parameter*), são responsáveis pela interação intermolecular que rege a solubilidade. São estes o parâmetro de forças de dispersão ( $\delta_D$ ), o parâmetro de interação dipolo-dipolo ( $\delta_P$ ) e o parâmetro de ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ). A similaridade destes parâmetros entre um soluto (não eletrolítico) e um solvente determina se ocorrerá a dissolução. Estes três parâmetros de solubilidade podem ser interpretados como coordenadas de um sistema cartesiano no qual cada solvente possui um único conjunto de parâmetros referentes à sua solubilidade. No caso de solutos, o conjunto de parâmetros de solubilidade é acrescido de um raio de interação,  $R_0$ , que determina a extensão da interação do soluto com solventes adjacentes. O espaço descrito pelo conjunto de parâmetros de solubilidade e do raio de interação é conhecido como a esfera de interação de Hansen, na qual qualquer solvente que tenha as coordenadas de seus HSP's dentro da esfera é dito um bom solvente para este soluto e qualquer solvente com HSP's externos à esfera é um solvente ruim.

A teoria de Hansen, entretanto possui certas limitações quanto à determinação quantitativa da solubilidade. Por exemplo, não há uma clara distinção entre um solvente “bom” e outro “ruim”, uma vez que a esta teoria baseia-se na seleção arbitrária de um critério de solubilidade, e a representação gráfica da esfera de Hansen impossibilita dizer o quanto de um soluto irá se solubilizar em um determinado solvente. Além disso, é comum encontrar esferas de interação na literatura com parte do volume contemplando regiões de  $\delta_i$  negativos, o que é fisicamente inconsistente (BATISTA; GUIRARDELLO; KRÄHENBÜHL, 2015; LEVIN; REDELIUS, 2008; VEBBER; PRANKE; PEREIRA, 2014). Essas limitações abriram oportunidade para que outras abordagens surgissem, e dentre elas está o trabalho de Howell, Roesing e Boucher (2017), que busca restringir o espaço de Hansen à uma forma geométrica convexa, denominada casca. Esta casca existe no mesmo espaço que a esfera de interação de Hansen e se utiliza das mesmas coordenadas dos solventes descrita por Hansen. Esta representação é construída formando-se tetraedros com vértices localizados nas coordenadas de Hansen dos solventes utilizados, unidos utilizando uma triangulação de Delaunay. Este método possui a vantagem de incorporar a concentração do soluto em um solvente na representação

gráfica, criando uma figura com um gradiente de concentração dependente das coordenadas dos solventes utilizados.

Para esta seção do trabalho buscou-se fracionar a lignina Kraft alcalina com uma seleção de treze solventes com ampla utilização industrial. O rendimento de solubilização foi medido e as frações resultantes foram armazenadas e caracterizadas, como mostram os capítulos subsequentes. Recursos computacionais foram então utilizados para calcular os parâmetros de solubilidade da lignina e representá-los de forma adequada.

### **3.2. Materiais e métodos**

A seção de metodologia está dividida em duas subseções: a primeira trata dos ensaios conduzidos em laboratório para determinar o rendimento de solubilidade da lignina nos solventes orgânicos selecionados. A seção subsequente descreve a metodologia de cálculo e os programas computacionais utilizados para o cálculo dos parâmetros de solubilidade e a determinação dos espaços de interação.

#### **3.2.1. Matéria prima**

A lignina Kraft alcalina utilizada neste trabalho foi fornecida pela Suzano Papel e Celulose, empresa que apoia este projeto. A lignina alcalina é proveniente da recuperação do licor negro. CO<sub>2</sub> é injetado no licor para redução de pH, o que causa a precipitação de lignina. O licor então é filtrado e a lignina fica retida na torta. Após um processo de lavagem a lignina é seca e moída. A lignina utilizada nesta etapa do trabalho deu origem às frações analisadas ao decorrer deste manuscrito, sendo então todas as frações baseadas no mesmo lote.

#### **3.2.2. Solventes**

Os solventes utilizados e algumas de suas propriedades físico-químicas estão listados na Tabela 2. Foram escolhidos solventes comumente utilizados na solubilização da lignina, como reportado na literatura (DUVAL et al., 2016; JÄÄSKELÄINEN et al., 2017; KLETT, 2017; LI; MCDONALD, 2014; MENG et al., 2019; SADEGHIFAR et al., 2017; WANG et al., 2018; YOSHIDA; MÖRCK; KRINGSTAD, 1987), que possuem ampla aplicação industrial e que foram previamente testados em trabalhos realizados no laboratório.

Tabela 2 – Propriedades de solventes. \*Água deionizada foi produzida *in house* com um deionizador Permutation DE1800 equipado com uma coluna de troca iônica modelo CS1800.

<b>Solvente</b>	<b>Identificação</b>	<b>Fabricante</b>	<b><math>\delta_D</math></b>	<b><math>\delta_P</math></b>	<b><math>\delta_H</math></b>
Diclorometano	DCM	Synth	18,2	6,3	6,1
Metanol	MeOH	Anidrol	15,1	12,3	22,3
Etanol	EtOH	Êxodo Científica	15,8	8,8	19,4
N-propanol	PrOH	Synth	16,0	6,8	17,4
Isopropanol	iso-PrOH	Synth	15,8	6,1	16,4
N-butanol	BuOH	Synth	16	5,7	15,8
Hexano	C <sub>6</sub>	Dinâmica	14,9	0	0
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	Synth	17,8	3,1	5,7
Tolueno	Tol	Synth	18,0	1,4	2,0
Heptano	C <sub>7</sub>	Carlo Erba	15,3	0	0
Acetona	AcO	Anidrol	15,5	10,4	7,0
Acetato de etila	AcEt	Dinâmica	15,8	5,3	7,2
Tetrahidrofurano	THF	Sigma-Aldrich	16,8	5,7	8,0
Água*	H <sub>2</sub> O	-	15,5	16,0	42,3

### 3.2.3. Solubilização da lignina em solventes orgânicos

A solubilização da lignina ocorreu como ilustra a Figura 9, seguindo uma metodologia adaptada de Duval et al. (2016). Para garantir quantidade suficiente de amostra em ambas as frações (solúvel e insolúvel) para que todas as análises propostas pudessem ser realizadas, optou-se por aumentar a quantidade de lignina utilizada de 2 para 5 g mantendo a proporção de 100 g de lignina por litro de solvente utilizado. O tempo de agitação foi fixado em 2 h pois não houve variação da solubilidade após este tempo. Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, aproximadamente 26 °C.

Uma alíquota de 5 g de lignina seca foi adicionada a um frasco de Erlenmeyer seguida por 50 ml de solvente. Uma barra magnética foi introduzida no frasco antes deste ser fechado com uma folha de alumínio para diminuir os efeitos de evaporação dos solventes. O frasco contendo a amostra foi colocado em um agitador magnético funcionando em 30 % de sua capacidade máxima por 2 h. Após a agitação, a mistura foi filtrada em um funil de Büchner acoplado a um frasco Kitasato utilizando papel de filtro quantitativo (Unifil, C42 Faixa Azul, 1 – 2  $\mu$ m) previamente ambientado com o solvente utilizado no ensaio. O precipitado retido no filtro foi seco em estufa a

105 °C até a completa evaporação do solvente. A solução de lignina foi colocada em um evaporador rotativo para a recuperação do solvente utilizado. A temperatura e pressão do evaporador rotativo foram ajustadas para cada solvente utilizando curvas de ponto de bolha obtidas em simulação utilizando o software Aspen Plus versão 10. Após a maior parte do solvente ter sido recuperado, deixado o suficiente para remover a lignina do balão, o restante da solução foi transferido para uma placa de Petri e seca em estufa a 105 °C até total evaporação do solvente. As amostras foram removidas da estufa, armazenadas em um dessecador sob vácuo, pesadas e transferidas para recipientes próprios para seu armazenamento onde foram guardadas para as análises subsequentes. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e os rendimentos de solubilização calculados pela Eq. 4.

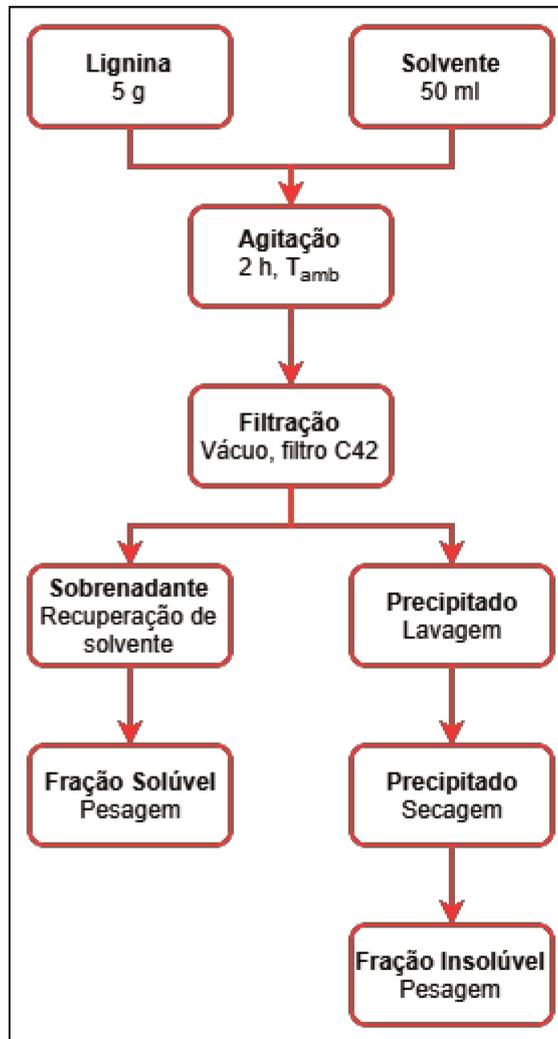


Figura 9 – Fluxograma para o fracionamento por solventes.

$$R = \left( \frac{m_s}{m_i} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. 4}$$

Onde R é o rendimento de solubilização,  $m_s$  é a massa da lignina solubilizada, em gramas, e  $m_i$  é a massa inicial da lignina bruta, em gramas.

### 3.2.4. Determinação dos HSP e do espaço de interação

Os cálculos para determinar o HSP da lignina e a esfera de interação de Hansen foram feitos em ambiente MATLAB utilizando como base o código escrito por Gharagheizi (2007), incluindo alterações sugeridas por Novo (2012) e implementando partes do código desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos de Separação. Estas alterações foram feitas com o intuito de otimizar o tempo gasto realizando cálculos de forma que o código possa simular diversas condições em um único passe.

A primeira grande alteração foi incluir a função do algoritmo decidir quais solventes foram capazes de solubilizar a lignina de forma satisfatória baseado em um ou mais critérios de solubilidade (CS) definido pelo usuário. Neste mesmo código foi implementada a função da triangulação de Delaunay para incorporar a casca descrita por Howell, Roesing e Boucher (2017). O código escrito por Howell gera uma malha tridimensional composta por tetraedros que possui as coordenadas dos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes como vértices e cujo centro de massa, também, dá origem aos FSP da lignina.

Para o cálculo de HSP da lignina foram selecionados os critérios de solubilidade de 0, 1, 5, 15, 32 e 50 %, ou seja, o solvente que proporcionar uma solubilização igual ou maior que a do critério de solubilidade é considerado um bom solvente para a lignina e os solventes que não atingirem este critério são considerados ruins. Estes critérios foram selecionados com o intuito de proporcionar diversos cenários para a interpretação da definição de “um bom solvente”. Com isso, almejou-se contemplar: (1) todos os solventes (CS = 0 %); (2) todos os solventes que visivelmente foram capazes de solubilizar alguma parte da lignina (CS = 1 %); (3 – 5) todos os solventes que dissolveram a lignina em incrementos graduais (CS = 5, 15 e 32 %); (6) nenhum solvente (CS = 50 %). Nenhum critério maior do que 50 % foi escolhido pois como não houve solubilização acima deste valor os HSP calculados seriam os mesmos.

É importante ressaltar que os dados de solubilidade da água utilizada como solvente foram deixados de fora de todos os cálculos subsequentes que envolvem determinação de HSP. Esta recomendação é dada pelo próprio Hansen (2013), visto que o comportamento aparentemente imprevisível da água, enquanto solvente, muitas vezes levou-a a ser um ponto fora da curva nas correlações de HSP.

### **3.2.5. Validação de algoritmos da literatura**

Todos os códigos utilizados neste trabalho foram validados com os dados apresentados pelos artigos de onde os códigos foram obtidos (GHARAGHEIZI, 2007; HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017a; NOVO, 2012). Todos os códigos estão listados na seção de Anexos, ao final deste trabalho.

## **3.3. Resultados e discussão**

A seção de resultados e discussão está subdividida para contemplar os resultados obtidos pela solubilização da lignina Kraft alcalina nos solventes utilizados e, posteriormente, o cálculo dos HSP e FSP.

### **3.3.1. Rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina**

O método de solubilização da lignina em solventes orgânicos mostrou-se adequado. Todos os solventes foram saturados com a lignina Kraft alcalina na proporção de  $100 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  estudada, fazendo com que a concentração máxima de lignina dissolvida fosse alcançada. Após a filtração, as soluções obtidas utilizando hexano, heptano e tolueno apresentaram um aspecto límpido, indicando que a lignina Kraft alcalina é praticamente insolúvel nestes solventes. As soluções obtidas com os demais solventes apresentaram um aspecto licoroso, com uma variação da opacidade devido à quantidade de lignina dissolvida. As soluções com propanol e isopropanol apresentaram um leve tom avermelhado, possivelmente decorrente da presença de quinonas (BARSBERG; ELDER; FELBY, 2003), porém esta afirmação carece de análises (espectroscopia UV-Vis) para ser confirmada. O rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina em diversos solventes é apresentado na Figura 10.

A lignina Kraft alcalina possui uma baixa solubilidade nos solventes orgânicos utilizados neste estudo. Todos os desvios das duplicatas ficaram abaixo de 2 % exceto pelo ensaio com tetrahidrofurano (2,84 %), demonstrando que a metodologia de solubilização utilizada é confiável. Estes resultados são menores do que os encontrados na literatura (DUVAL et al., 2016; NOVO; CURVELO, 2019; PASSONI et al., 2016; TAGAMI et al., 2019), porém a origem e as condições das

ligninas estudadas nestes trabalhos são diferentes da utilizada nesta dissertação, sendo que a principal diferença é que estas ligninas não são alcalinas. Com relação aos solventes alcoólicos (metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol), constatou-se que quanto maior o tamanho da cadeia alifática, menor o rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina.

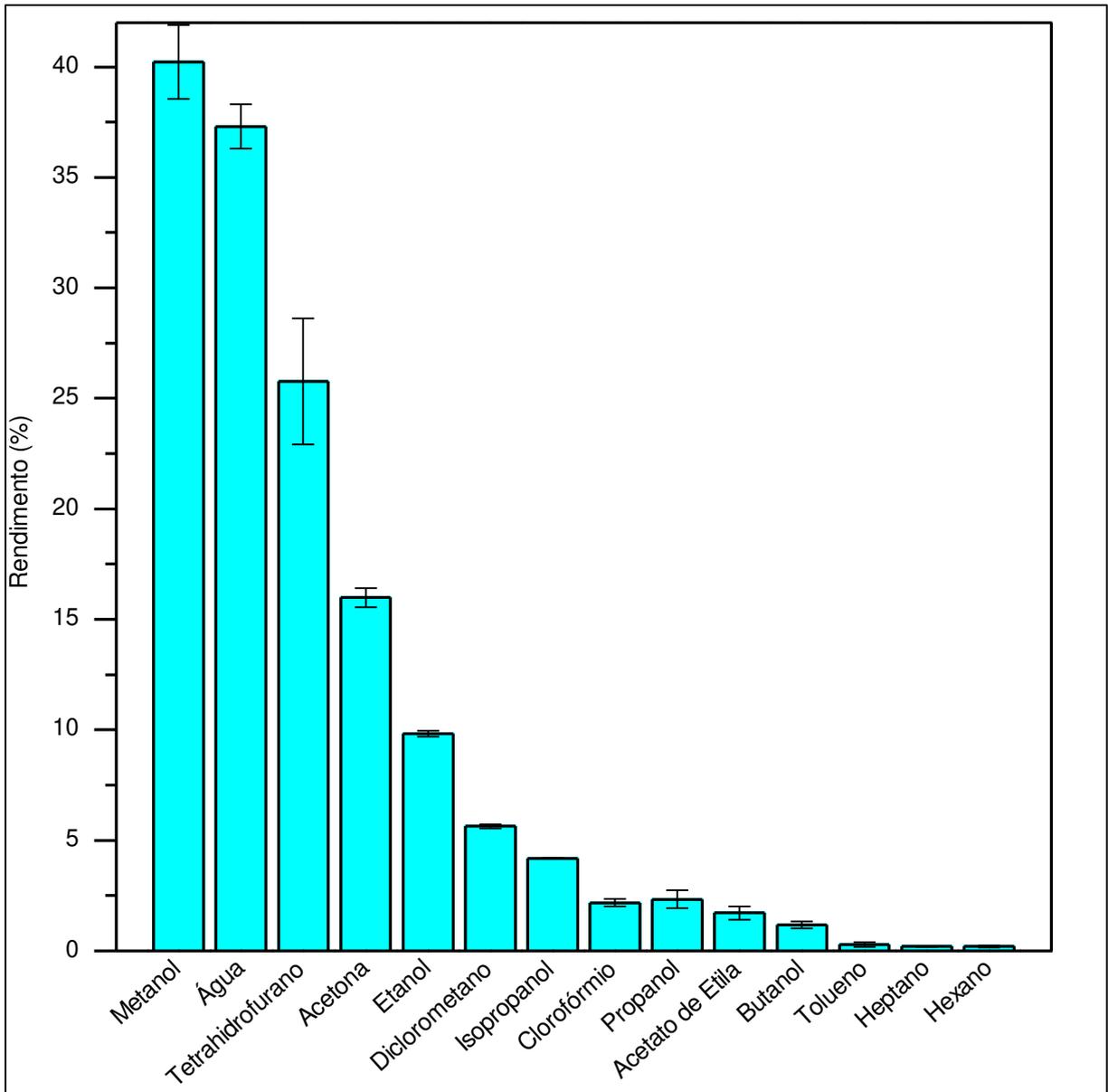


Figura 10 – Rendimento de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos.

### 3.3.2. Determinação dos HSP da lignina Kraft alcalina e do espaço de interação

Nesta seção avaliou-se como a variação do critério de solubilidade altera os parâmetros de Hansen da lignina Kraft alcalina, o raio de interação e o volume da esfera de interação. A utilização de um único código em MATLAB, utilizado para obter

estes valores, consumiu uma quantidade de tempo demasiado grande. Em implementações futuras a utilização de códigos menores e com tarefas únicas é recomendado. A Tabela 3 sumariza os valores obtidos.

Tabela 3 – Parâmetros de solubilidade e raio de interação ( $R_0$ ) da lignina Kraft alcalina, em função do critério de solubilidade (CS).

CS (%)	$\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_{Hild}$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$R_0$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$V_{esf}$ (10 <sup>3</sup> ·MPa <sup>3/2</sup> )
0	16,231	5,531	9,792	19,746	19,746	32,25
1	16,570	5,651	13,709	22,236	12,102	7,43
5	10,898	99,710	-8,869	100,695	96,260	3736,16
15	14,816	19,654	9,698	26,454	14,661	13,20
32	16,965	2,867	35,815	39,733	16,930	20,32
50	22,122	6,044	10,325	25,150	7,125	1,51

Os valores de  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ ,  $R_0$  e  $V_{esf}$  obtidos possuem ampla variação com a mudança do critério de solubilidade, porém não há um padrão aparente entre eles. O volume da esfera de interação  $V_{esf}$  foi calculado com base no raio de interação,  $R_0$ , com o propósito de demonstrar a variação no espaço que a teoria de Hansen (2013) diz ser própria para a solubilização da lignina. Isto é, como a determinação subjetiva de um critério de solubilidade, que julga um solvente como bom ou ruim, pode alterar o tamanho do espaço que prevê a interação da lignina com solventes orgânicos. Entretanto, uma variação tão grande do espaço designado não deveria ocorrer ao mudar apenas o critério que se define um bom solvente. Esta variação chega a considerar um espaço cerca de 500 vezes maior comparando os casos que englobam solventes com o menor raio (CS = 1 %) e maior raio (CS = 5 %). Ademais, grande parte das esferas está em regiões de  $\delta_i$  negativos, o que é fisicamente impossível mas ocorre com frequência em estudos que utilizam esta metodologia (HOWELL, ROESING e BOUCHER, 2017). Por este trabalho estar utilizado lignina Kraft alcalina, nenhum dos conjuntos de HSP calculados aqui se aproximou dos valores reportados por Hansen (2013) ou Novo e Curvelo (2019), que trabalharam com ligninas ácidas de fontes diversas (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros de solubilidade de Hansen encontrados na literatura para ligninas de fontes diferentes. <sup>1</sup>Valor otimizado pelo autor. <sup>2</sup>Valor obtido por cromatografia gasosa inversa (IGC).

<b>Origem da lignina</b>	<b><math>\delta_D</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\delta_P</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\delta_H</math> (MPa<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>R_0</math></b>	<b>Fonte</b>
Lignina de madeira moída (MWL)	21,9	14,1	16,9	13,7	(HANSEN; BJÖRKMAN, 1998)
Bagaço de cana <sup>1</sup>	21,42	8,57	21,80	13,56	(NOVO; CURVELO, 2019)
Kraft ácida <sup>2</sup>	16,31	18,48	7,30	-	(VOELKEL et al., 2017)

A casca que utiliza o FSP da lignina foi calculada utilizando o código escrito por Howell, Roesing e Boucher (2017), e é ilustrada pela Figura 11. O gradiente de concentração apresentado na figura mostra uma tendência crescente da concentração da lignina com relação ao aumento dos parâmetros  $\delta_P$  e  $\delta_H$  principalmente. O valor calculado para  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  e  $\delta_H$  dos FSP da lignina Kraft alcalina utilizada neste estudo foram 15,9736, 7,6930 e 11,1858, respectivamente, aproximando-se dos resultados de HSP calculados utilizando CS = 1 %. Entretanto, o volume da casca convexa de interação gerada é de 162,068 MPa<sup>3/2</sup>, o que está três ordens de grandeza mais restrito do que o da menor esfera de interação de Hansen calculada utilizando o código de Gharagheizi (2007). A comparação do volume da casca com o volume das esferas de Hansen é apresentada da Figura 12 até a Figura 17. É importante notar que a casca de interação é a mesma em todas as comparações, isto é, ela ocupa o mesmo volume e está na mesma posição do espaço de Hansen para todas as figuras.

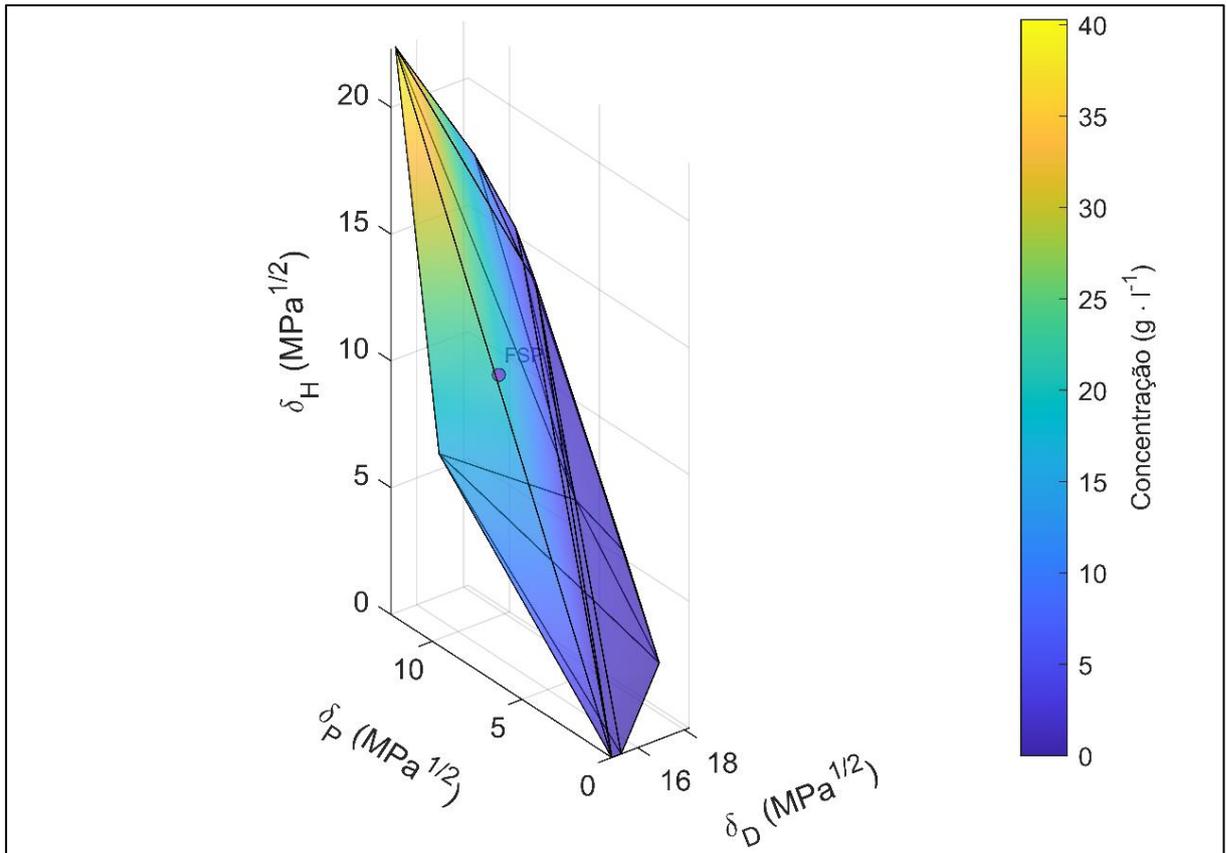


Figura 11 – Casca convexa de interação da lignina Kraft alcalina com solventes orgânicos. O parâmetro de solubilidade funcional (FSP) está contido na casca.

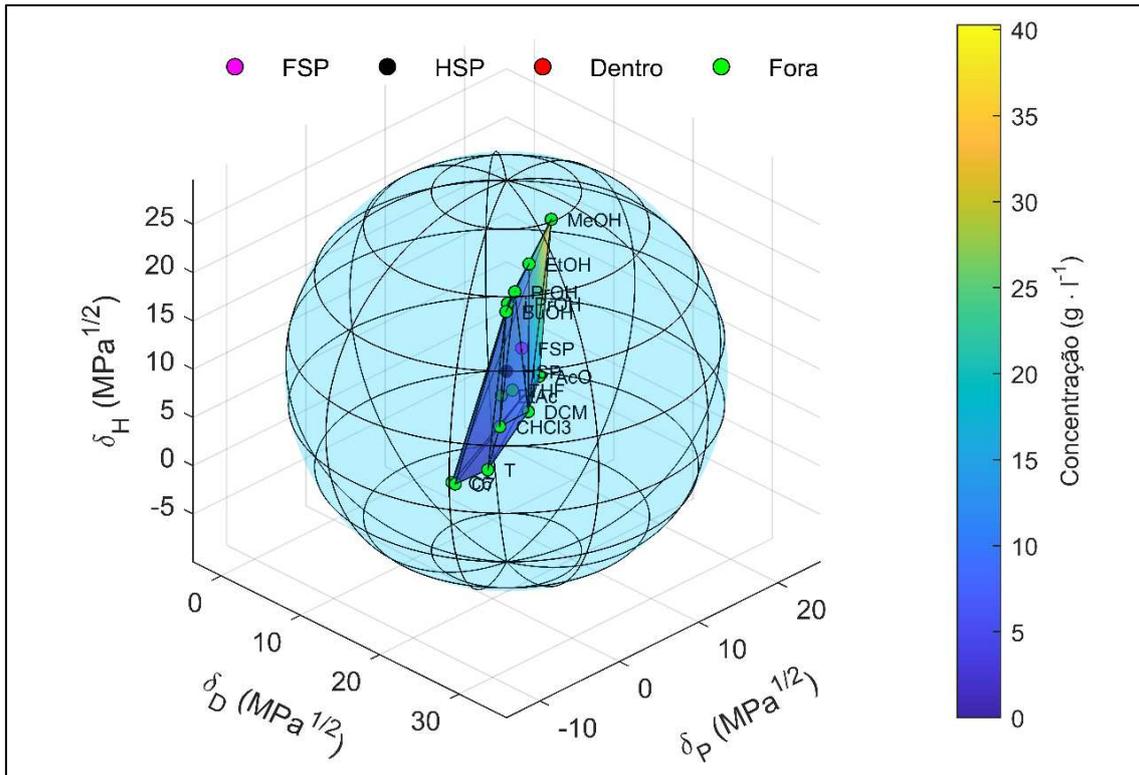


Figura 12 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 0 %.

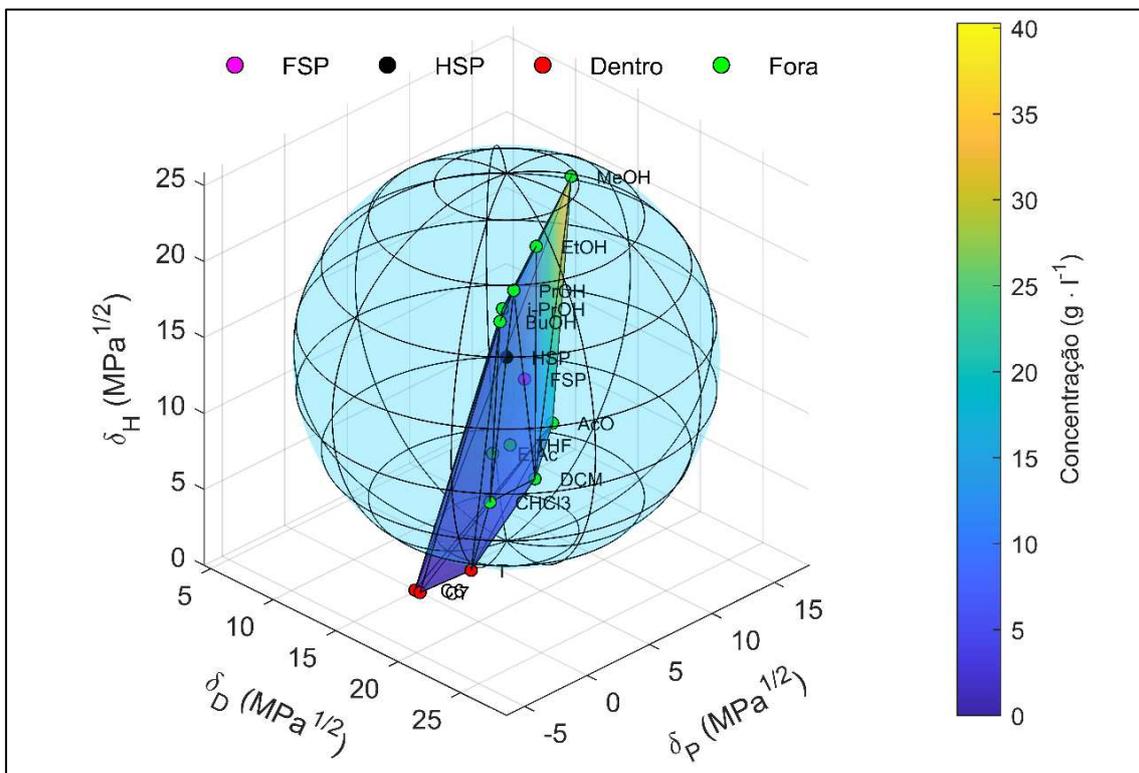


Figura 13 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 1 %.

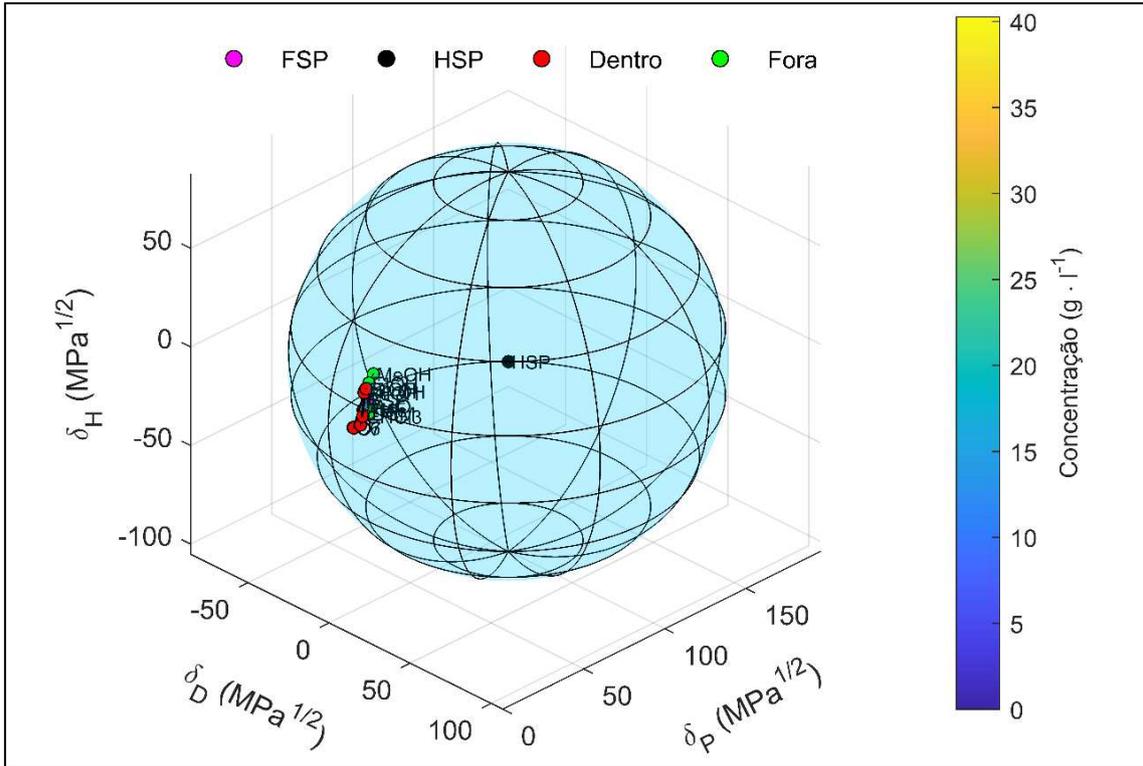


Figura 14 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 5 %.

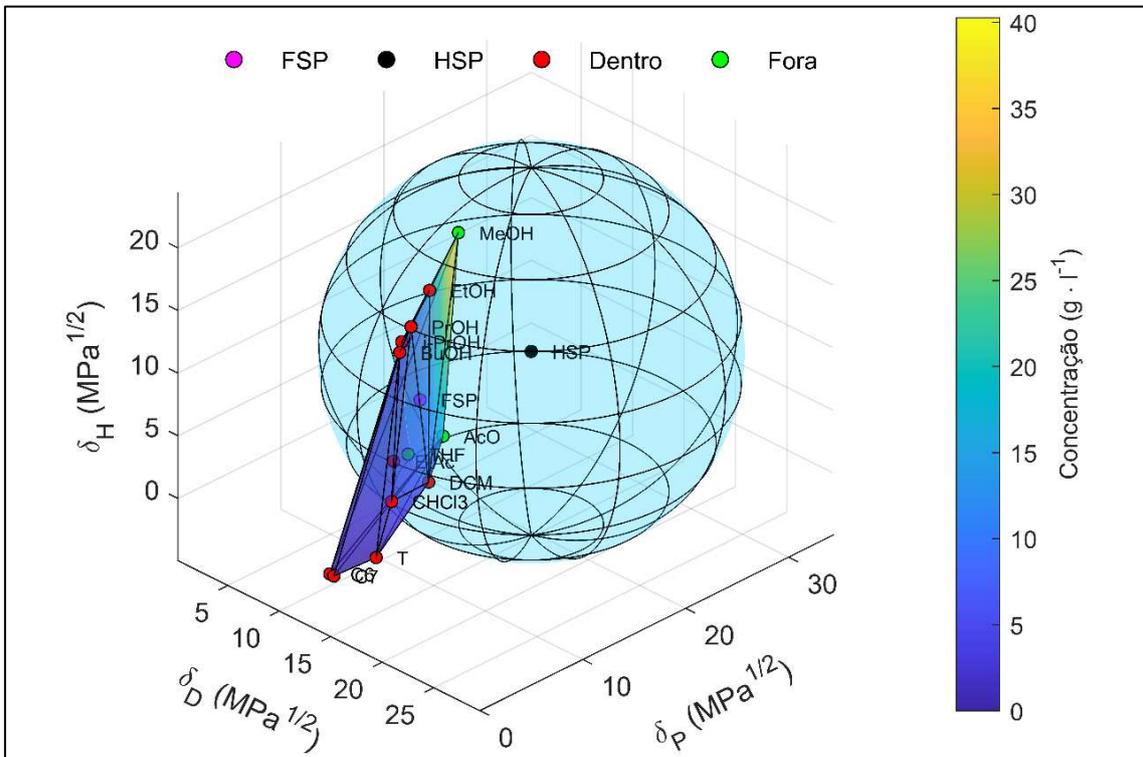


Figura 15 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 15 %.

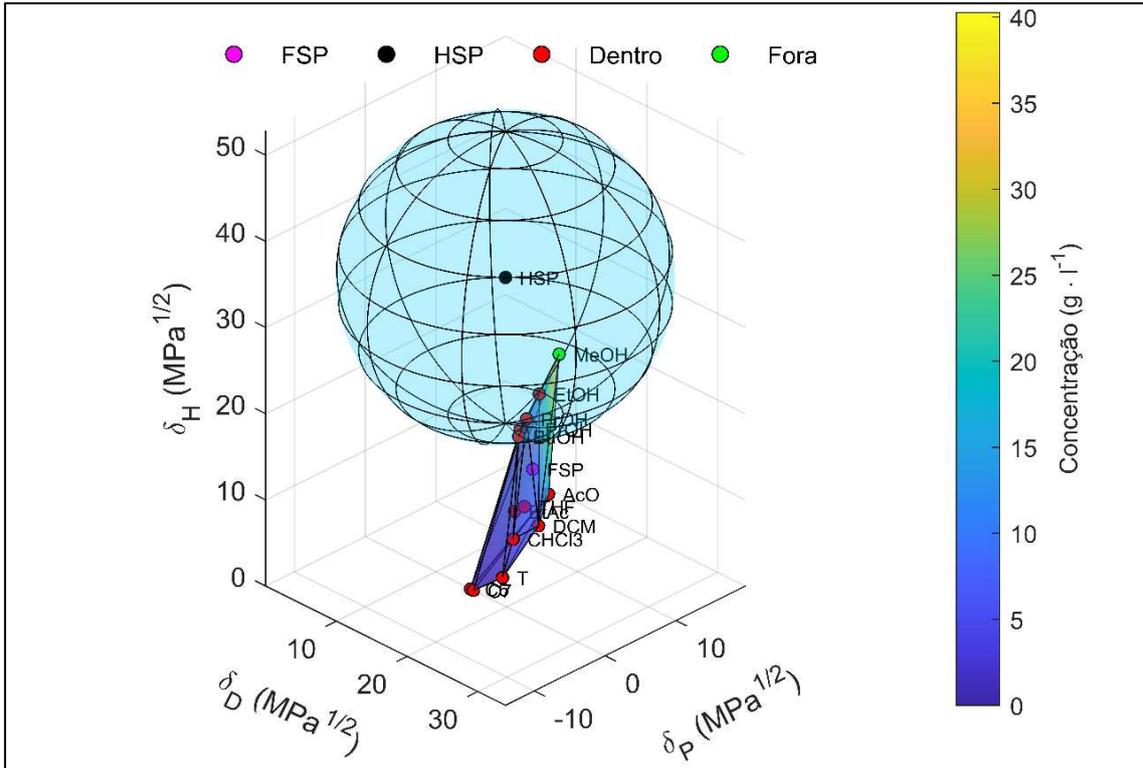


Figura 16 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 32 %.

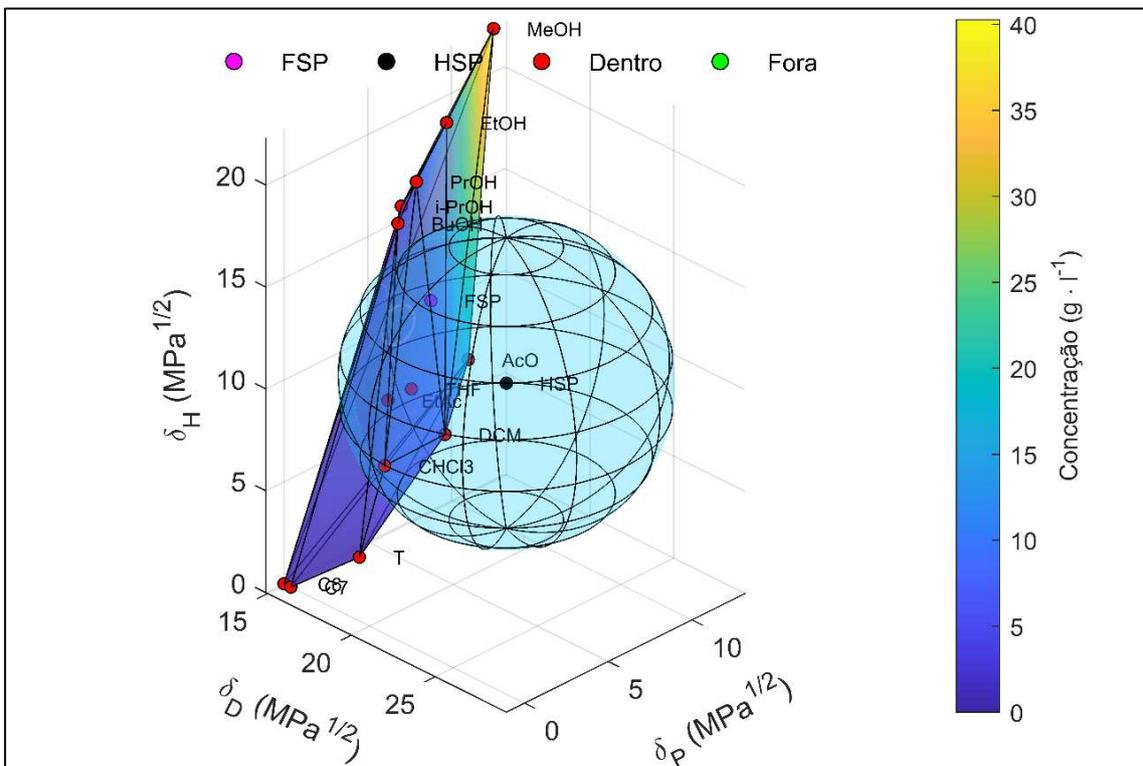


Figura 17 – Comparação entre a casca gerada pelos parâmetros de solubilidade funcionais (FSP) da lignina Kraft alcalina e a esfera de interação de Hansen construída utilizando CS = 50 %.

A restrição do espaço contemplado pelos parâmetros de solubilidade confere ao método dos parâmetros funcionais uma menor capacidade de extrapolação para espaços que não foram estudados, isto é, partes do espaço de Hansen fora da malha pela ausência de solventes utilizados. Entretanto, essa restrição também dá à casca a vantagem de, possivelmente, predizer a solubilidade da lignina Kraft alcalina dentro da região contemplada. Esta capacidade pode ser utilizada para propor solventes alternativos ou misturas de solventes para a solubilização da lignina Kraft alcalina.

### **3.4. Conclusão**

A solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes variou conforme a natureza do solvente, ocupando uma larga faixa de valores ( $0,2$  a  $40,21 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Esta variação em solubilidade pode ser útil para um fracionamento sucessivo uma vez que ambas as partes solúvel e insolúvel são de potencial interesse para futuras aplicações. Os HSP's calculados sofreram grande variação dependendo do critério de solubilidade utilizado, evidenciando a fragilidade da aplicação da teoria de Hansen e dificultando a verificação da existência de correlações. Este comportamento foi contornado pela utilização dos FSP e da representação da solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos pela casca convexa. O FSP da lignina Kraft alcalina foi de  $15,9736$  ( $\delta_D$ ),  $7,6930$  ( $\delta_P$ ) e  $11,1858$  ( $\delta_H$ ). A observação da casca de interação evidenciou que o rendimento de solubilização de lignina Kraft alcalina aumenta com o aumento dos parâmetros  $\delta_P$  e  $\delta_H$  dos solventes analisados, porém este aumento não é linear. Compreender a solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos é fundamental para uma tomada de decisão em um processo de fracionamento sucessivo com o intuito de enriquecer frações obtidas em determinados grupos funcionais ou atingir uma determinada distribuição de massas molares.

**Capítulo 4. Distribuição  
de massas molares e  
polidispersividade em  
frações da lignina Kraft  
alcalina**

No presente capítulo é discutida a distribuição de massas molares da lignina Kraft alcalina e de suas frações obtidas pela solubilização em solventes orgânicos. A comparação entre as frações solúvel e insolúvel obtidas em uma mesma etapa de separação é fundamental para apontar uma possível seletividade do solvente quanto à uma designada faixa de massas molares ou funcionalidade química. Desta forma, o objetivo deste capítulo foi caracterizar as frações de lignina Kraft alcalina em função da distribuição de massas molares e polidispersividade, e verificar a existência de correlação destas propriedades com os parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes através da construção da casca de interação.

#### 4.1. Introdução

A designação de lignina não é exclusiva para uma única molécula ou estrutura, mas sim para um grande conjunto de macromoléculas constituídas de unidades fundamentais similares (monolignóis; unidades G, S e H) que desempenham a mesma função biológica em plantas (DAVIN; LEWIS, 2005; GARGULAK; LEBO; MCNALLY, 2015; LEWIS, 1999). Como as macromoléculas deste conjunto estão sujeitas a variações de composição química (grupos funcionais, tipos de ligação), rota biológica que levaram a sua formação e tamanhos diferentes de cadeia, suas propriedades finais são também distintas. Frações mais leves tendem a ser mais solúveis em solventes orgânicos enquanto frações mais pesadas permanecem precipitadas (DUVAL et al., 2016; LAUBERTS et al., 2017). As ligações  $\beta$ -O-4', predominantemente encontradas em ligninas nativas, são menos frequentes em ligninas Kraft e tendem a estar presentes em frações de lignina Kraft de menores massas moleculares. Geralmente, as ligações C-C são encontradas com maior frequência neste tipo de lignina (WANG et al., 2018). A quebra de ligações  $\beta$ -O-4' contribui para o aumento da concentração de hidroxilas fenólicas nas frações mais leves da lignina. Assim, a separação da lignina quanto a sua massa molecular torna-se importante para que possamos direcioná-las para uma aplicação adequada.

Tradicionalmente o método mais utilizado para se determinar a distribuição de massa molecular da lignina é a cromatografia de permeação em gel (GPC, do acrônimo em inglês *gel permeation chromatography*), um tipo de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC, do acrônimo em inglês *size exclusion chromatography*) que utiliza uma fase móvel orgânica, como por exemplo dimetilformamida, tetrahidrofurano (o mais comum) ou dimetilsulfóxido (BAUMBERGER et al., 2007;

ULIYANCHENKO; VAN DER WAL; SCHOENMAKERS, 2012). Estes solventes podem ainda ser misturados com água e/ou sais de lítio em baixas concentrações para auxiliar na diluição das amostras de lignina. Entretanto, o método que utiliza tetrahidrofurano não pode ser utilizado para a lignina Kraft alcalina estudada neste trabalho, pois foi constatado que a solubilização não ocorre por completo neste solvente. As quantidades de dimetilformamida e dimetilsulfóxido necessárias, determinadas experimentalmente, para realizar a medição de todas as amostras também inviabilizaram a escolha destes solventes.

Outro método de medição de distribuição de massas molares é a cromatografia por filtração em gel (GFC, do acrônimo em inglês *gel filtration chromatography*), uma técnica fundamentalmente idêntica ao GPC que por sua vez utiliza uma fase móvel aquosa ao invés de orgânica. A fase móvel utilizada é geralmente de natureza alcalina, geralmente hidróxido de sódio, em baixas concentrações e utilizando padrões de sódio poliestireno sulfonado (PSSNa) (ANDRIANOVA et al., 2018; CONSTANT et al., 2016). A utilização de GFC com fase aquosa alcalina é preferida quando a amostra de lignina não pode ser solubilizada completamente em tetrahidrofurano já que nestas condições a lignina é completamente solúvel.

Para que a caracterização da lignina Kraft alcalina e das frações obtidas pelo fracionamento por solventes seja feita de forma adequada a determinação da distribuição de massas molares é fundamental. Foi escolhida a técnica de GFC por garantir que as amostras de lignina estarão completamente solubilizadas durante a análise. Os resultados obtidos foram correlacionados com os dados de solubilidade obtidos e com os parâmetros de solubilidade de Hansen.

Desta forma este capítulo buscou elucidar a variação da distribuição de massa molar nas frações da lignina Kraft alcalina obtidas através do fracionamento por solventes orgânicos.

## **4.2. Materiais e métodos**

A seguir apresenta-se como foi obtida a matéria prima utilizada nos ensaios de GFC, seguida explicação do método de determinação de massas molares.

### **4.2.1. Obtenção das frações de lignina Kraft alcalina**

Amostras de lignina Kraft alcalina foram fracionadas utilizando os solventes diclorometano, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, hexano,

clorofórmio, tolueno, heptano, acetona, acetato de etila, tetrahidrofurano e água deionizada. Foram utilizados 5 g de amostra de lignina e 50 ml de cada solvente em seus respectivos ensaios. As soluções foram agitadas em um frasco de Erlenmeyer tampado com papel alumínio por 2 h com um agitador magnético em temperatura ambiente, aproximadamente 26 °C. Após a agitação as soluções foram filtradas utilizando um funil de Büchner e papel filtro qualitativo faixa azul. A fração insolúvel foi seca em estufa a 105 °C até completa evaporação do solvente e armazenada em recipiente apropriado. A fração insolúvel foi colocada em um evaporador rotativo para a recuperação do solvente e posteriormente seca a 105 °C em estufa até completa evaporação do solvente remanescente antes de ser armazenada em recipiente apropriado. Devido à insolubilidade da lignina em hexano, heptano e tolueno apenas as frações insolúveis resultantes do fracionamento com estes solventes foram utilizadas nas análises. As amostras selecionadas para a análise subsequente foram a lignina bruta, as frações insolúveis e solúveis em diclorometano, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, clorofórmio, acetona, acetato de etila, tetrahidrofurano e água, e as frações insolúveis em hexano, tolueno e heptano.

#### **4.2.2. Determinação da distribuição de massas molares e polidispersividade**

As análises de GFC foram realizadas na Central Analítica do departamento de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Suzano, em Limeira, SP. Foi utilizado um aparelho de HPLC Shimadzu, modelo LC-20A Prominence, uma coluna cromatográfica para fase aquosa Knauer, PSS 211-0002 e um detector Arranjo de Diodos (DAD).

O sistema foi purgado com a fase móvel preparada com água ultrapura, pH 12,0 ajustado com NaOH P.A., filtrado à vácuo com membrana de acetato 47 mm, 0,22 µm, e degaseificada em ultrassom. Para a calibração da curva padrão foram utilizados padrões PSSNa com Mn entre 891 e 10000 Da, com o intuito de se trabalhar na região linear da curva de calibração. Em cada ponto de calibração foram utilizados 5 mg de padrão diluídos em 1,5 ml da solução utilizada para a fase móvel. Esta solução foi agitada em vortex e filtrada em filtro de seringa de 0,22 µm para um vial antes de ser injetada no equipamento.

Para as amostras de lignina bruta e suas frações, foram utilizados aproximadamente 5 mg de amostra diluídos em 1,5 ml da solução da fase móvel, agitados em vortex e filtrados em filtro de seringa de 22 µm em um vial antes da

injeção no equipamento. Todas as amostras tiveram um volume injetado de 20  $\mu\text{l}$ , com vazão de 1 ml/min e temperatura de 27 °C. Foi utilizado o software LabSolutions LC (Shimadzu) para obter curvas de calibração referentes a cada padrão, correlacionar com os dados obtidos das amostras de lignina injetadas e obter a massa molar numérica média ( $\overline{Mn}$ ) (Eq. 5), massa molar ponderada média ( $\overline{Mw}$ ) (Eq. 6) e polidispersividade (PDI) (Eq. 7).

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\overline{Mw} = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\text{PDI} = \overline{Mw} / \overline{Mn} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde  $M_i$  é a massa molar da cadeia  $i$ ;  $n_i$  é o número de moléculas com massa  $M_i$ ;  $w_i$  é a fração em massa do total de moléculas que possuem massa  $M_i$  (massa molar da cadeia  $i$ ).

### 4.3. Resultados e discussão

As amostras de lignina Kraft alcalina fracionada foram analisadas por meio de GFC. A escolha por utilizar um meio aquoso alcalino garantiu que ocorresse a solubilização completa das amostras, podendo assim serem analisadas em sua totalidade. Isso não seria possível em técnicas tradicionais que utilizam tetrahydrofurano como fase móvel pois a lignina Kraft alcalina utilizada neste estudo não possui boa solubilidade neste solvente (rendimento de 25,77 % em concentração de 100  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), conforme apresentado no capítulo anterior. As alterações da distribuição de massas moleculares podem ser observadas nos cromatogramas obtidos (Figura 18 à Figura 29). Os cromatogramas são apresentados em unidades do logaritmo de base 10 da massa molecular ponderal média ( $\log(\overline{MW})$ ) *versus* a intensidade da medição em unidades de absorbância (AU). É importante notar que devido à concentração das amostras de lignina injetadas no cromatógrafo não terem a mesma concentração a comparação entre a altura dos cromatogramas não foi feita.

Com exceção das frações de hexano, heptano e tolueno, é possível observar que há, em geral, um aumento da massa molar nas frações insolúveis e uma diminuição nas frações solúveis. Esta separação indica que a solubilização da lignina em solventes orgânicos não é uniforme, mas ocorre de forma que apenas a fração com maior afinidade com o solvente será solubilizada.

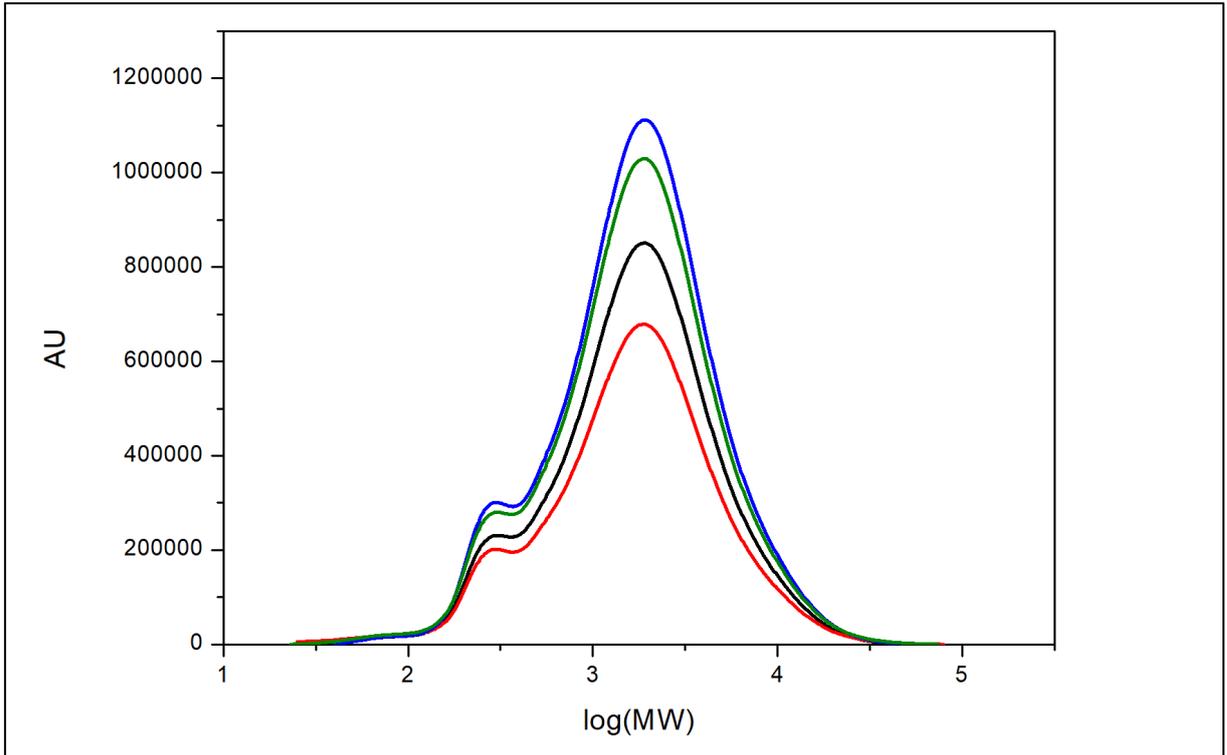


Figura 18 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes insolúveis em tolueno (azul), hexano (vermelho) e heptano (verde).

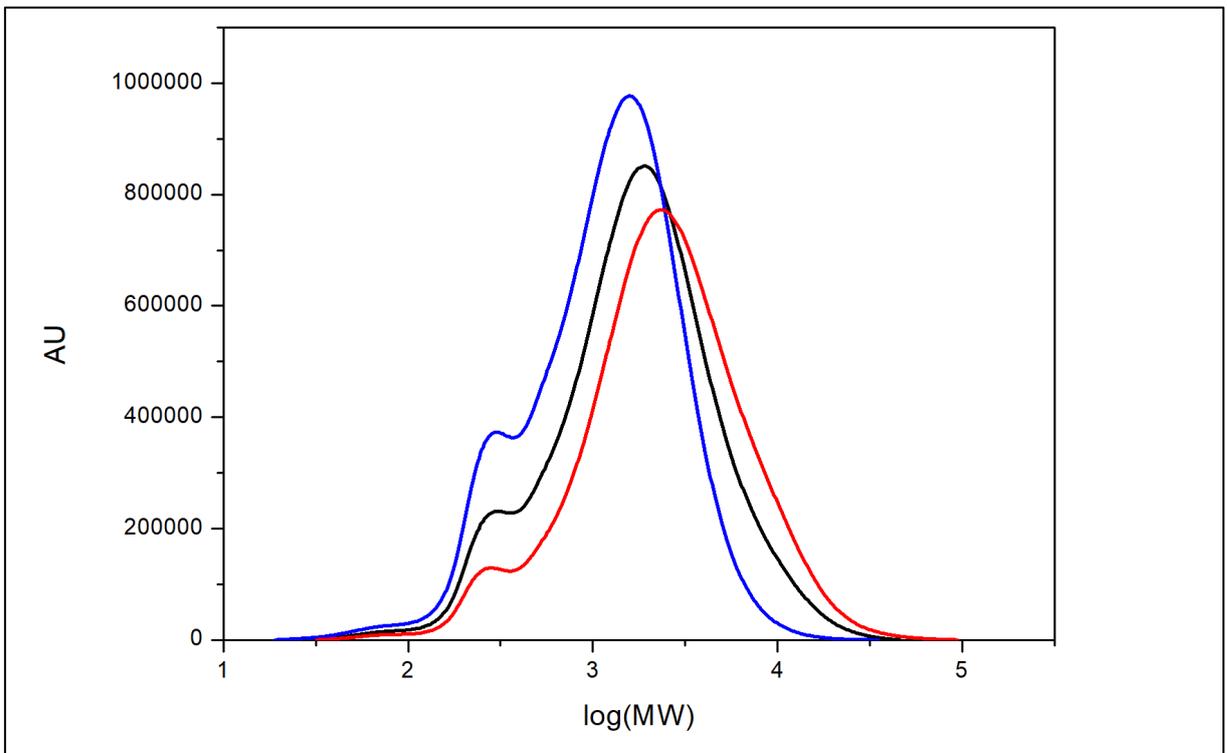


Figura 19 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em metanol.

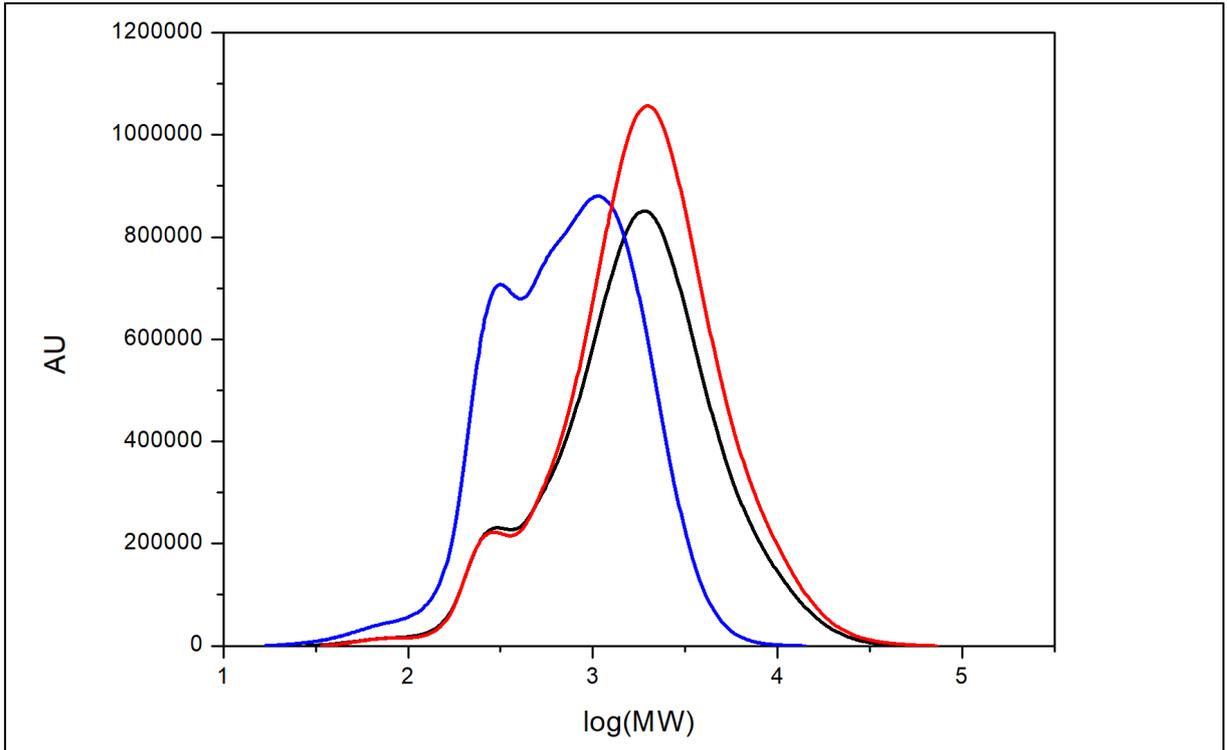


Figura 20 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em etanol.

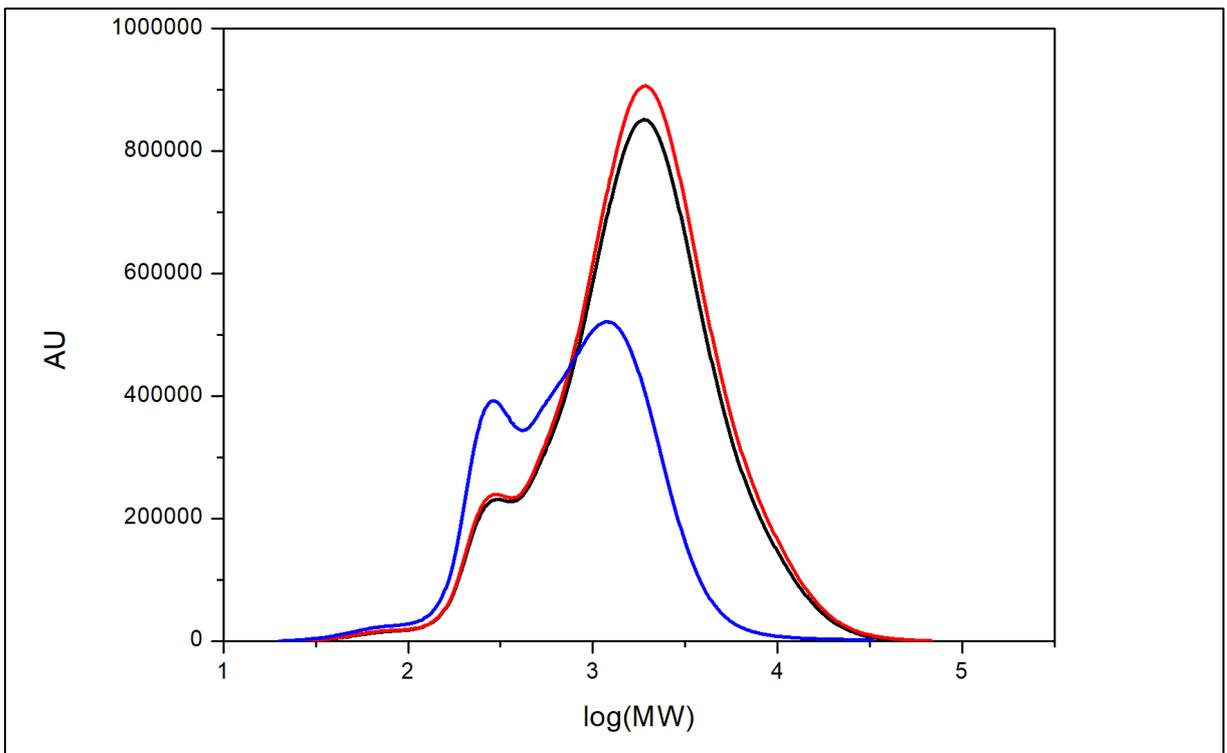


Figura 21 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em propanol.

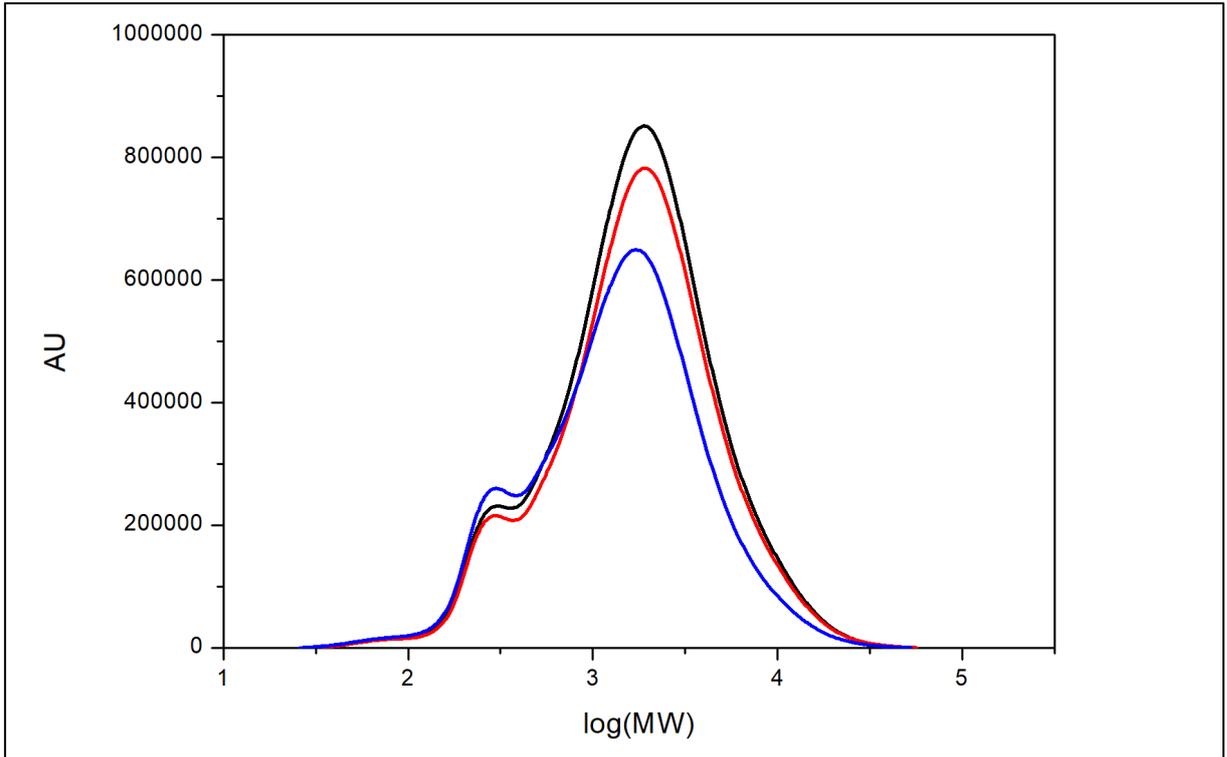


Figura 22 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em isopropanol.

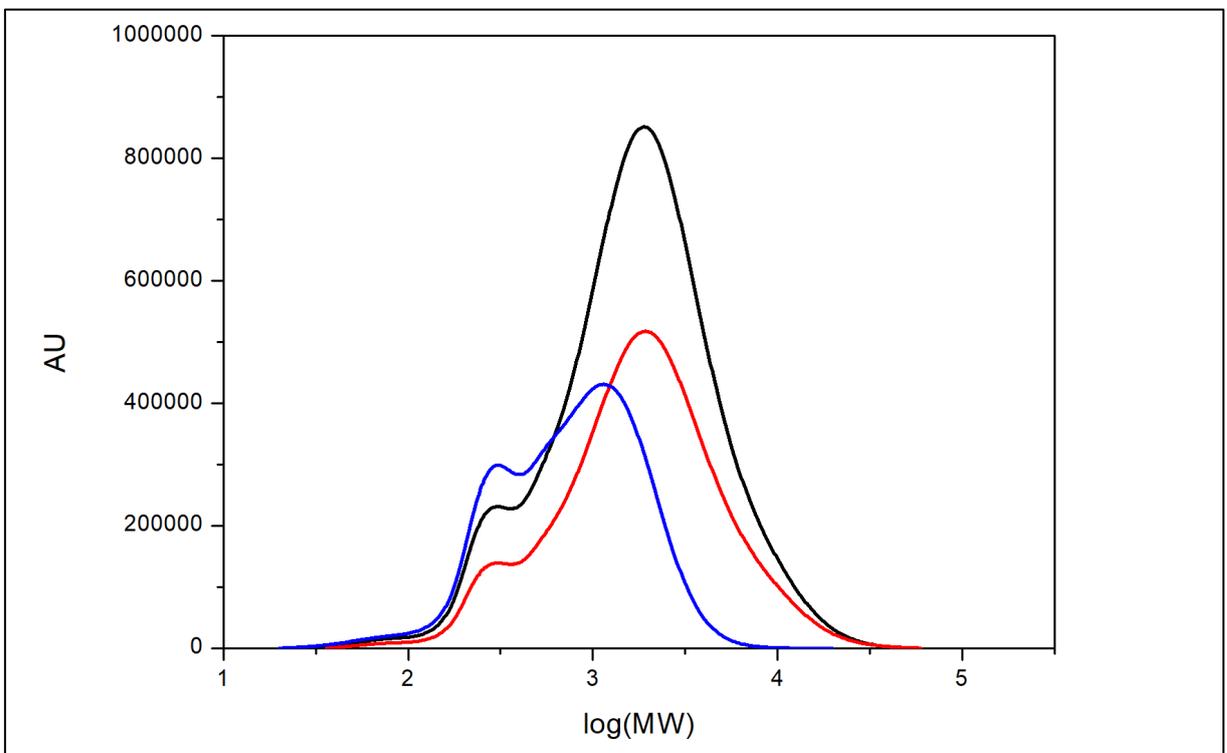


Figura 23 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em butanol.

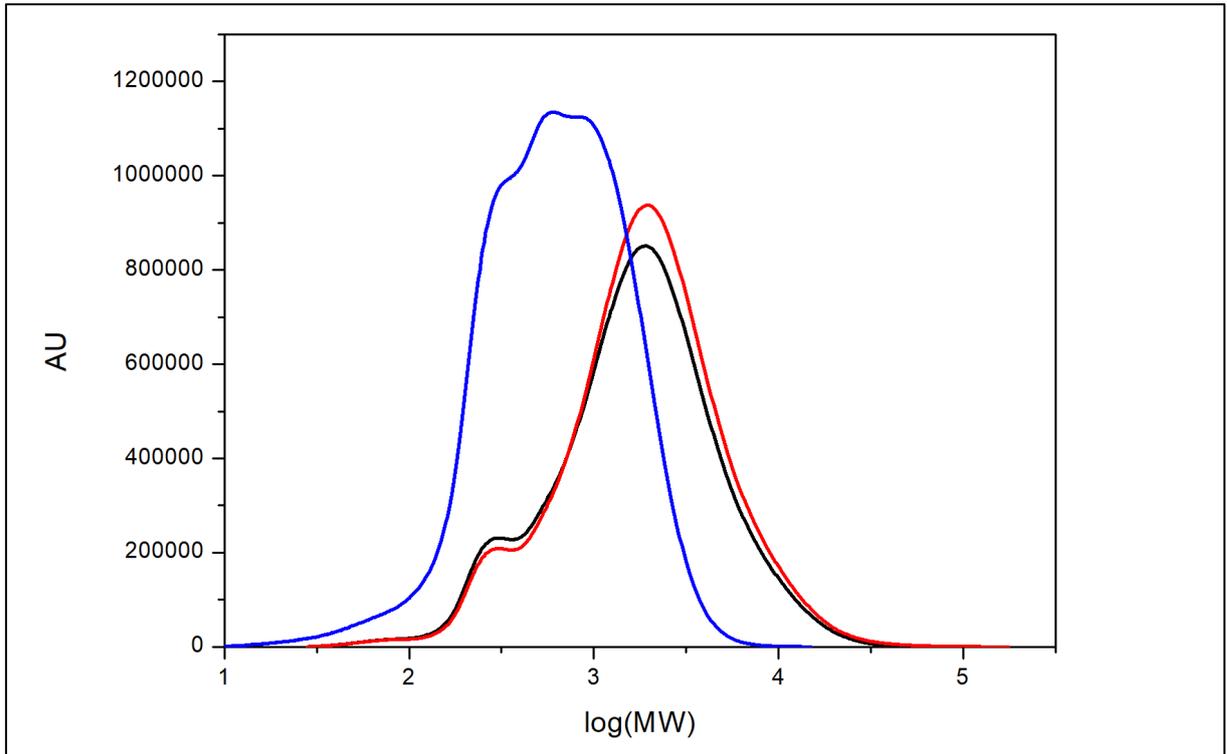


Figura 24 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em diclorometano.

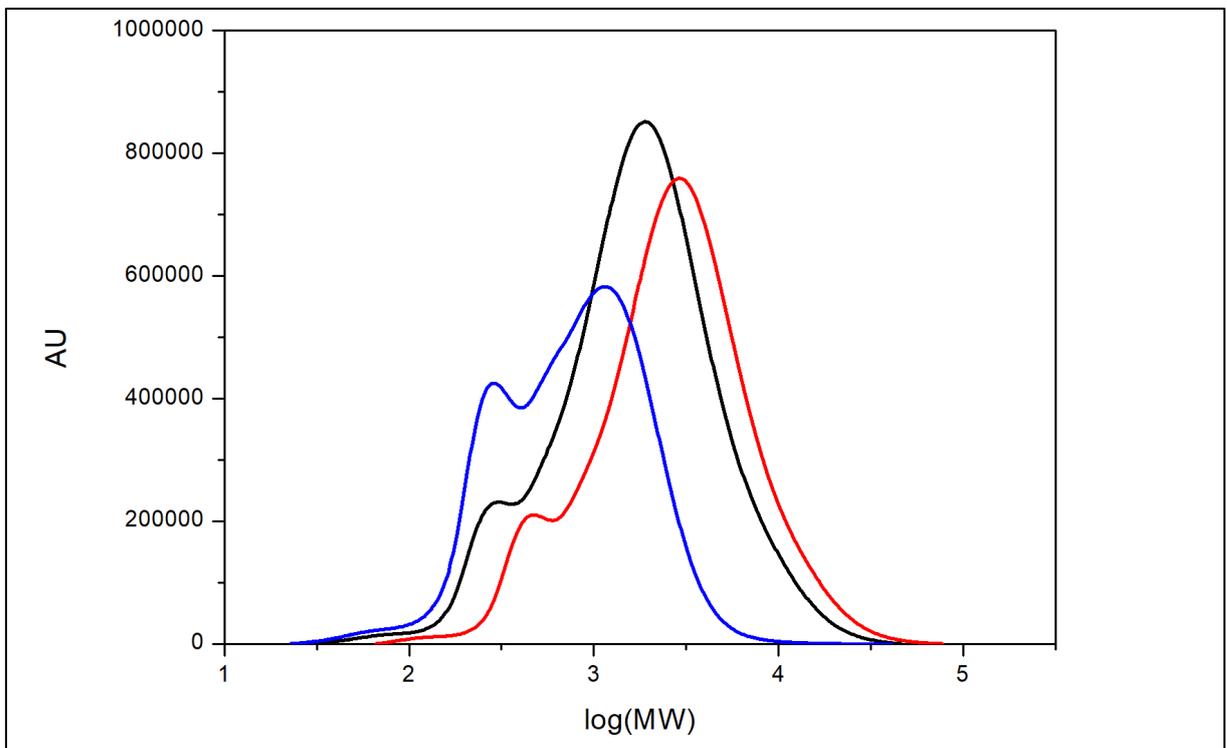


Figura 25 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em clorofórmio.

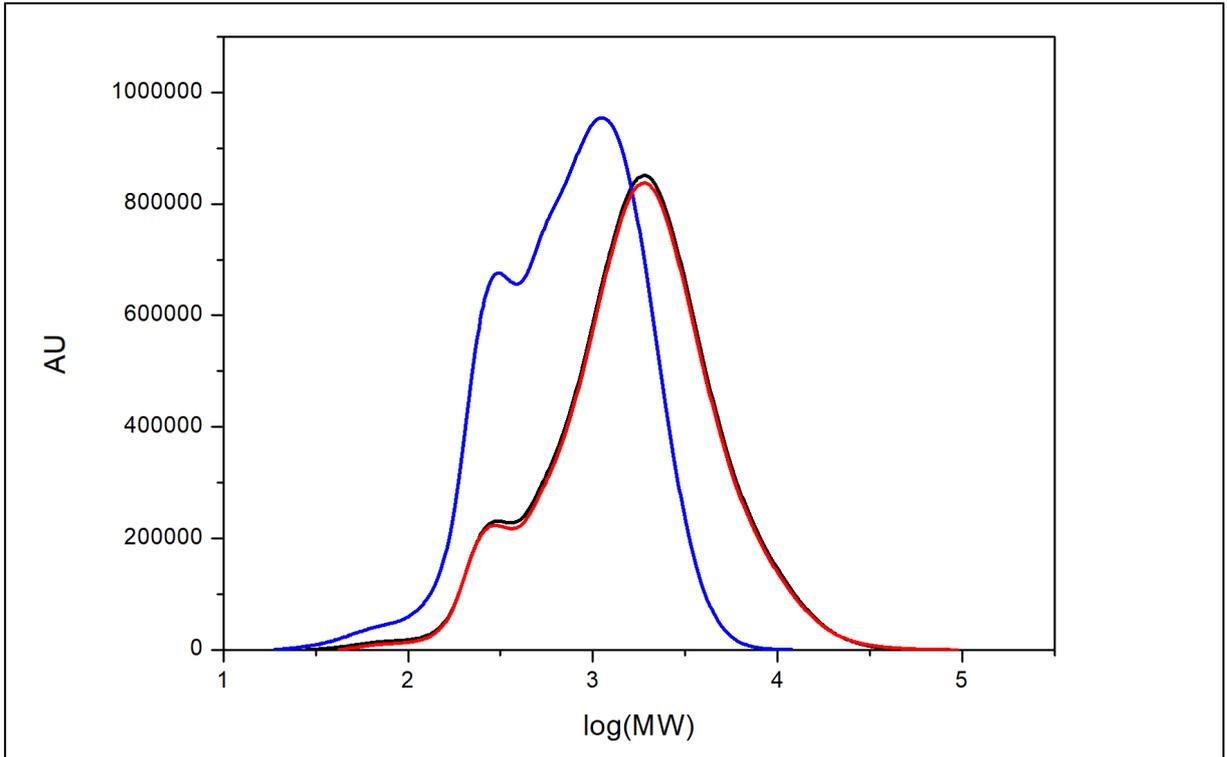


Figura 26 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em acetato de etila.

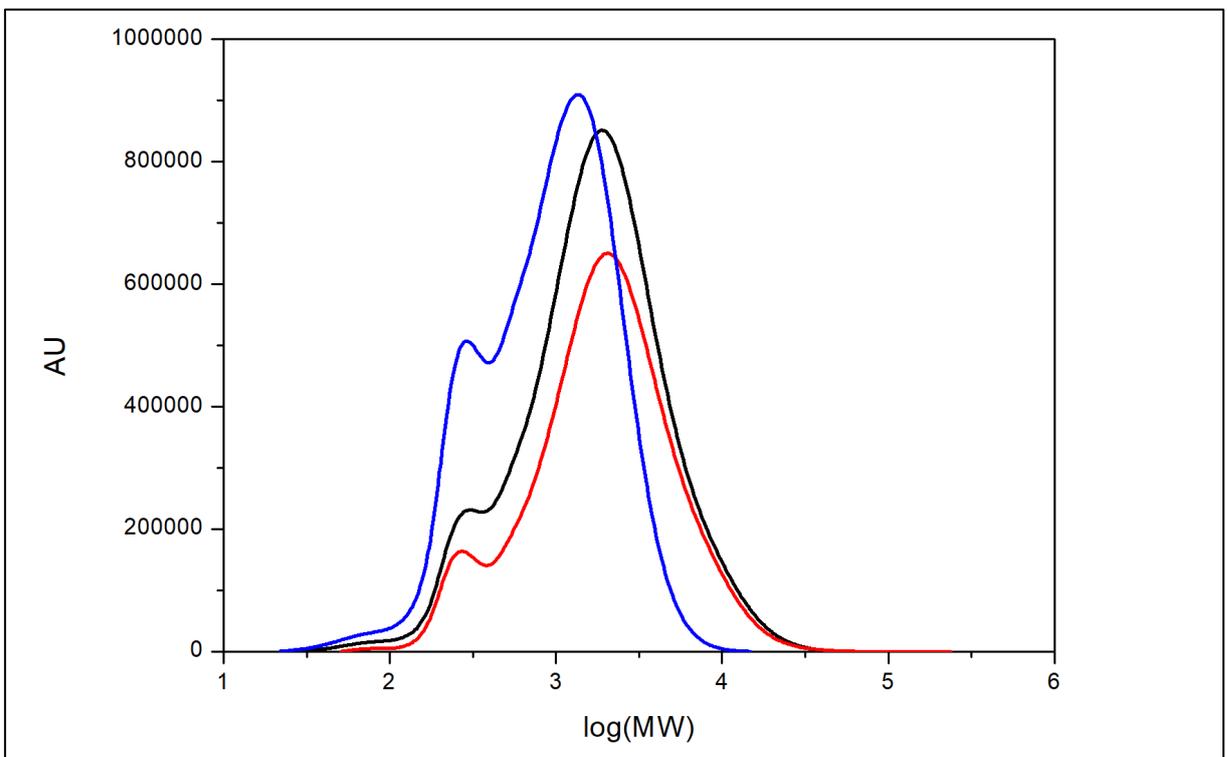


Figura 27 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em acetona.

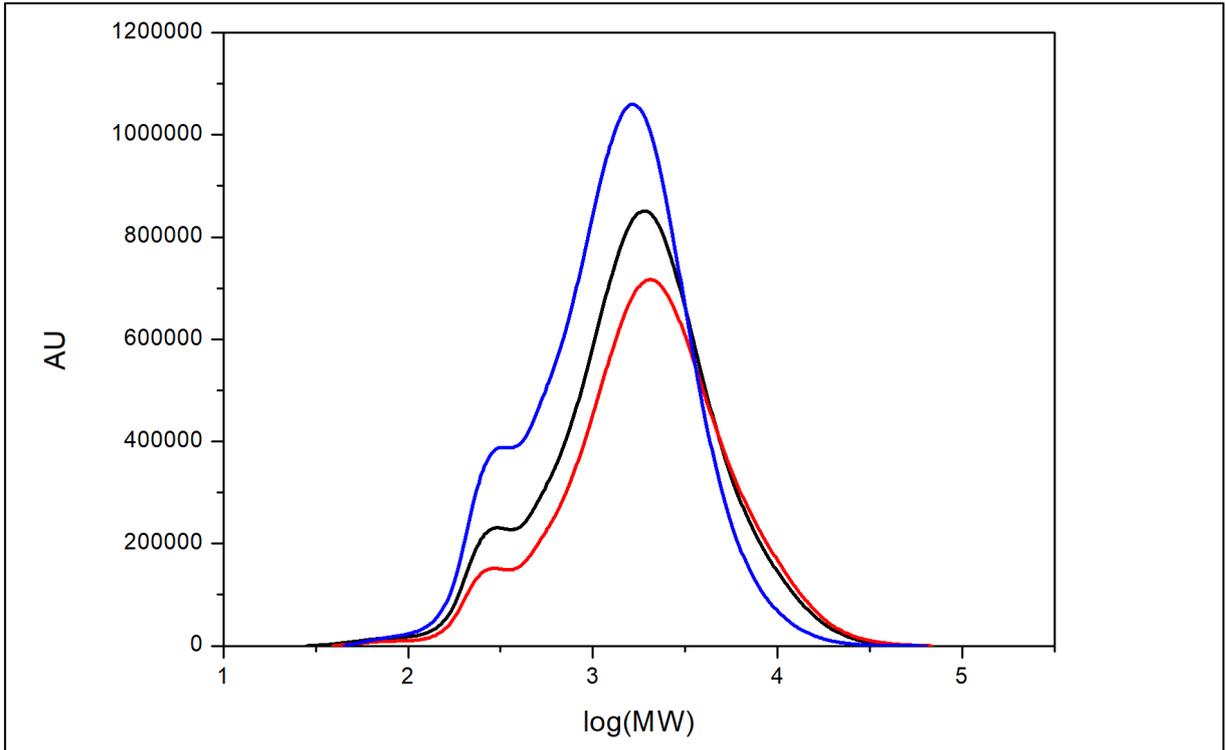


Figura 28 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em tetrahidrofurano.

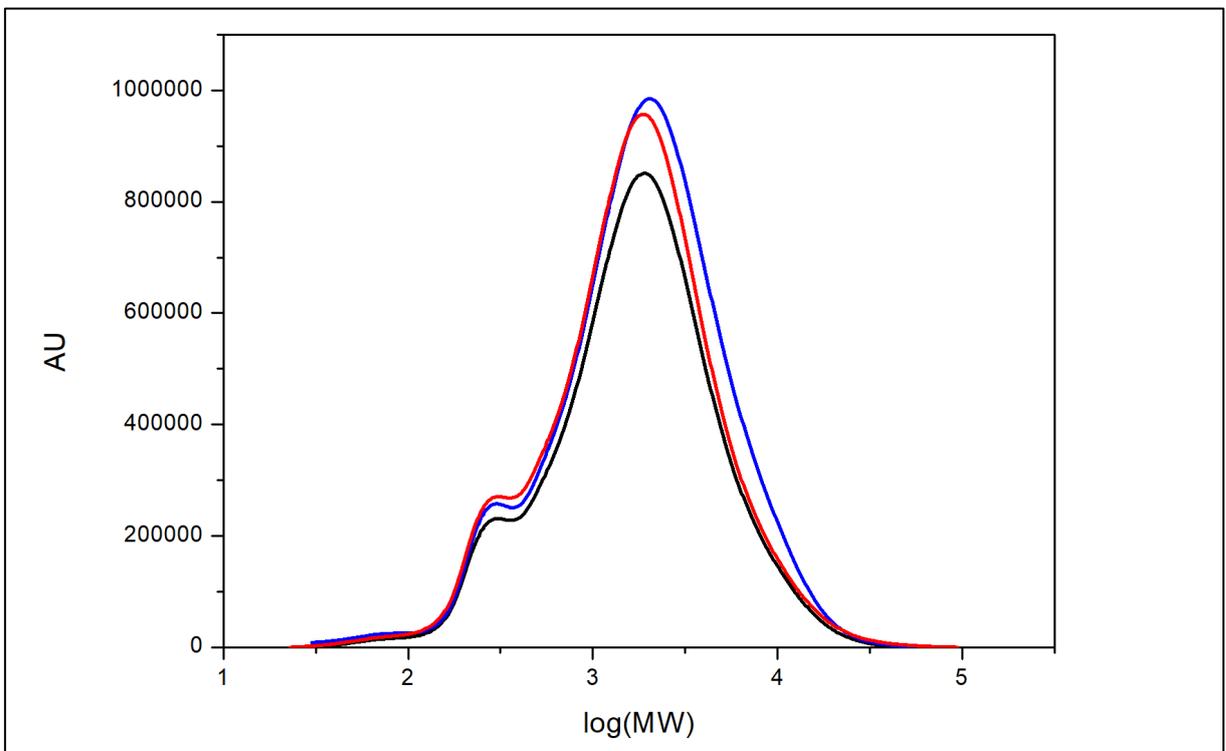


Figura 29 – Distribuição de massas moleculares de amostras de lignina bruta (preto) e partes solúvel (azul) e insolúvel (vermelho) em água.

Na Tabela 5 é possível observar a variação numérica dos valores Mn, Mw e PDI para cada fração de lignina obtida. Analisando os pares de frações (solúvel e insolúvel) de lignina resultantes da solubilização em um mesmo solvente é possível observar, em quase todos os casos estudados, que a fração insolúvel tende a aumentar tanto os valores de Mn quanto Mw, enquanto a fração solúvel possui o comportamento oposto. Este comportamento pode indicar que há uma certa capacidade de fracionamento dos solventes orgânicos utilizados com relação a massa molecular das diferentes macromoléculas que compõe a lignina.

Tabela 5 – Caracterização de massa molecular numérica média (Mn), massa molecular ponderal média (Mw), e índice de polidispersividade (PDI). Setas indicam o aumento (verde) ou diminuição (vermelho) em relação à amostra bruta.

Amostra	Rend. (%)	Fração solúvel			Fração Insolúvel			Perfil cromatográfico
		Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI	
Bruta		932	2664	2,86	-	-	-	
Hexano	0,20	-	-	-	↓817	↑2679	↑3,28	Figura 18
Heptano	0,20	-	-	-	↓916	↑2700	↑2,95	Figura 18
Tolueno	0,29	-	-	-	↑977	↑2687	↓2,75	Figura 18
Metanol	40,21	↓687	↓1667	↓2,43	↑1257	↑3750	↑2,98	Figura 19
Etanol	9,83	↓467	↓1020	↓2,18	↑1056	↑2908	↓2,75	Figura 20
Propanol	2,34	↓496	↓1185	↓2,39	↑944	↑2770	↑2,93	Figura 21
iso-propanol	4,19	↓768	↓2266	↑2,95	↑946	↑2699	↓2,85	Figura 22
Butanol	1,17	↓491	↓1051	↓2,14	↑979	↑2827	↑2,89	Figura 23
Diclorometano	5,64	↓290	↓867	↑2,99	↑1021	↑2911	↓2,85	Figura 24
Clorofórmio	2,18	↓487	↓1081	↓2,22	↑1518	↑3998	↓2,63	Figura 25
Acetato de Etila	1,71	↓475	↓1029	↓2,17	↑977	↑2705	↓2,77	Figura 26
Acetona	15,98	↓562	↓1268	↓2,26	↑1079	↑2888	↓2,68	Figura 27
Tetrahidrofurano	25,77	↓800	↓1926	↓2,41	↑1102	↑3137	↓2,85	Figura 28
Água	37,30	↓927	↑2942	↑3,17	↓891	↑2715	↑3,05	Figura 29

De forma geral, as frações solúveis da lignina obtidas pelo fracionamento com solventes orgânicos obtiveram uma redução de ambos os valores de Mn e Mw enquanto as frações insolúveis causaram um aumento nestes valores. Os valores de PDI não apresentaram uma tendência em seu comportamento em nenhuma das frações. A diminuição dos valores de Mn e Mw nas frações solúveis indica que, de forma geral, moléculas com massas molares menores são mais facilmente

solubilizadas em solventes orgânicos. De forma análoga, as frações mais pesadas não são solubilizadas nos solventes orgânicos utilizados. Este comportamento é recorrente na literatura, independentemente do tipo de solvente utilizado (BOERIU et al., 2014; CUI; SUN; ARGYROPOULOS, 2014; LAUBERTS et al., 2017; PATRÍCIA et al., 2014; SAITO et al., 2014; WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2017). Os valores obtidos também estão em concordância com a literatura (CONSTANT et al., 2016; CUI; SUN; ARGYROPOULOS, 2014; DUVAL; LAWOKO, 2014; PASSONI et al., 2016).

As frações insolúveis em hexano, heptano e tolueno apresentaram uma baixa variação quanto aos valores de  $M_n$  e  $M_w$ , indicando que não houve um fracionamento nestes solventes. Isso é ainda confirmado pela observação dos cromatogramas da Figura 18, que apresentam a mesma distribuição de massas molares.

Com relação a utilização de solventes com função álcool (metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol), não foi verificada relação entre o tamanho de cadeia do solvente com a distribuição de massas molares da lignina resultante em ambos os casos de frações solúveis e insolúveis.

O perfil de distribuição de massas molares das frações obtidas pelo fracionamento em água, por sua vez, não variaram significativamente em relação a lignina bruta. Este comportamento pode indicar que, ao contrário dos outros solventes utilizados a água não possui capacidade de fracionamento quanto à lignina com relação a distribuição de massa molar, e a solubilização total da lignina não foi alcançada em água, provavelmente, devido a saturação da solução.

A variação de PDI não seguiu nenhuma tendência para as frações solúveis ou insolúveis. A maior parte dos valores obtidos foram abaixo do encontrado para a lignina bruta (2,86) porém é uma diferença muito pequena para ser considerada significativa. Então, a redução da polidispersividade da lignina Kraft alcalina com apenas uma etapa de fracionamento é baixa. Com isso carece o estudo de um fracionamento sucessivo já que os solventes utilizados possibilitaram o aumento (ou diminuição) da massa molar ponderal média em uma etapa.

A Figura 30 apresenta a relação entre rendimento de solubilização e  $M_w$  das frações solúveis e insolúveis. Não houve correlação entre a solubilidade da lignina e a massa molecular média,  $M_w$ , nos ensaios realizados para ambas as frações. A

figura ainda mostra a clara variação do valor de Mw para as frações solúveis e insolúveis obtidas pelo fracionamento por solventes.

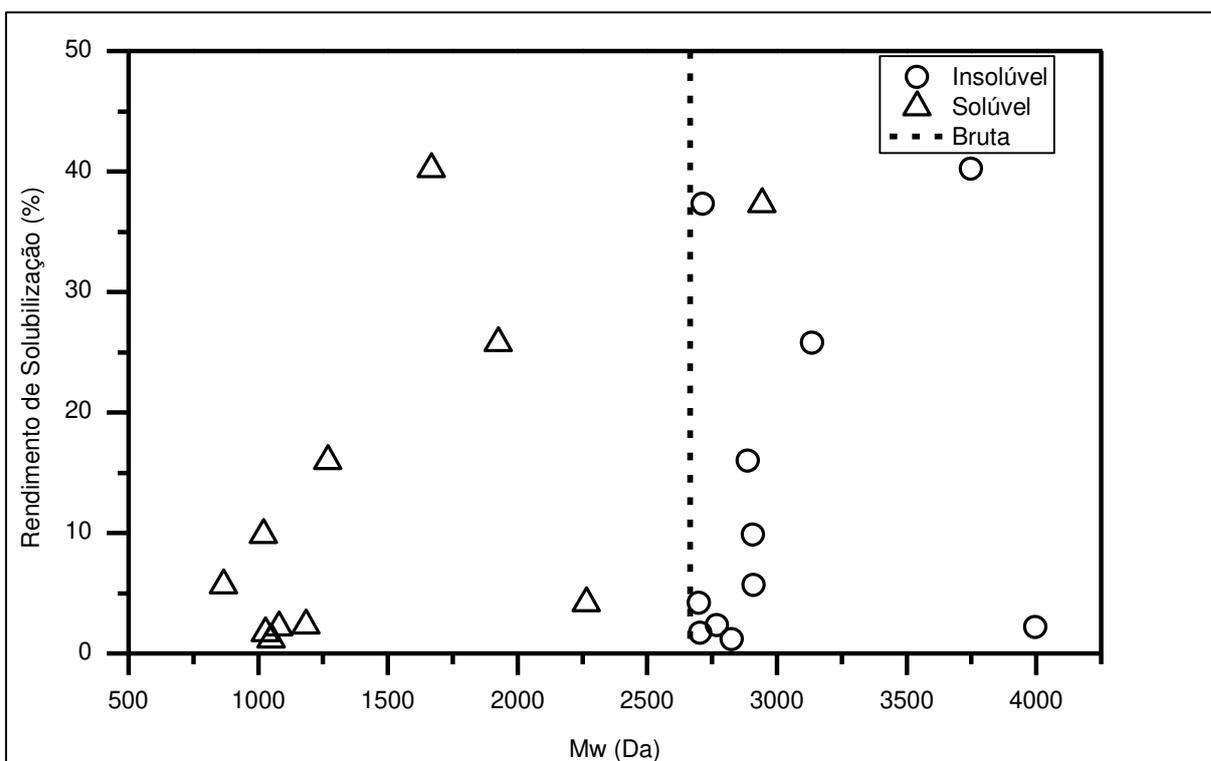


Figura 30 – Massa molecular média (Mw) da lignina e o rendimento de sua solubilidade em solventes orgânicos, tanto para as frações solúveis ( $\Delta$ ) quanto insolúveis (o) em comparação com a lignina bruta (- - -).

Utilizando os HSP's dos solventes e a casca de interação construída a partir da triangulação de Delaunay foi possível representar a relação entre os parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados com Mw (Figura 31), Mn (Figura 32) e PDI (Figura 33). Nota-se que as figuras que representam valores das frações solúveis não possuem dados para hexano, heptano e tolueno, pois não foi possível obter frações solúveis para estes solventes. Foi considerado o mesmo valor de FSP para estes casos.

Ambos os resultados de Mw e Mn para as frações solúveis apontam para um ponto de convergência no sentido do metanol, enquanto as frações insolúveis convergem para o metanol ou clorofórmio. A variação do PDI nas frações solúveis aumenta em direção ao diclorometano, enquanto para as frações insolúveis não há variação.

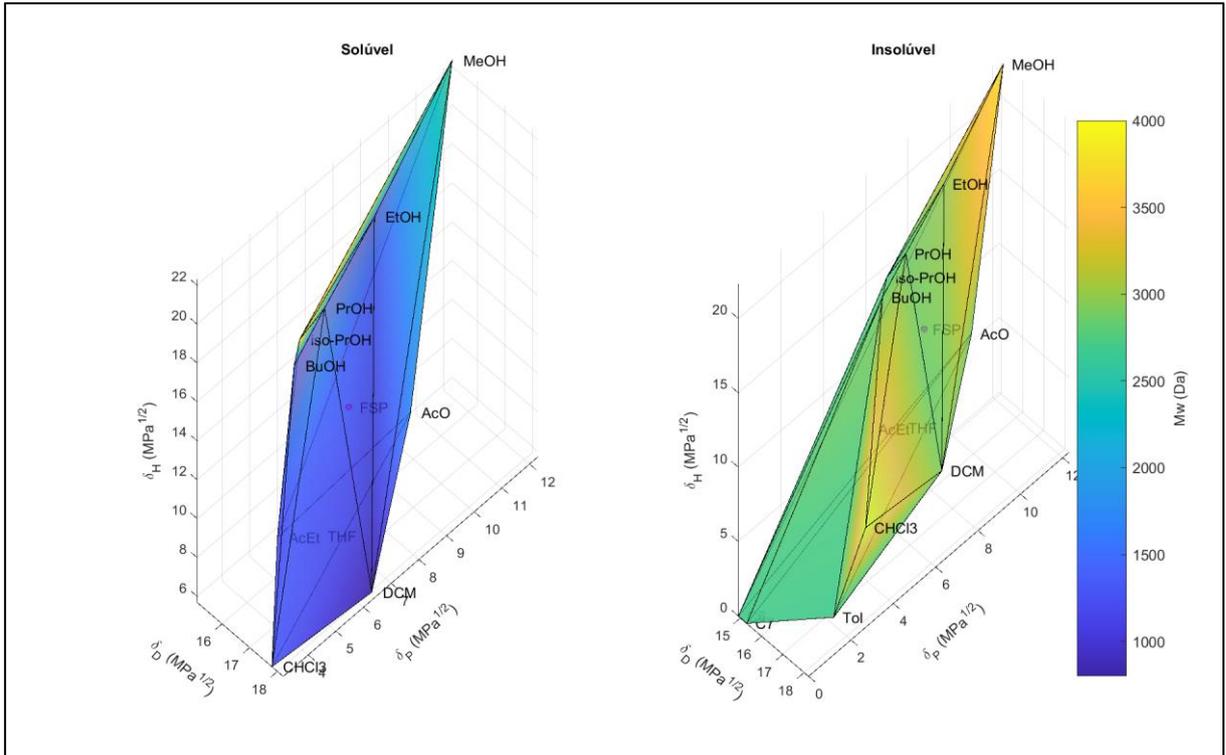


Figura 31 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com a massa molecular ponderal média (Mw) resultante das frações solúvel e insolúvel.

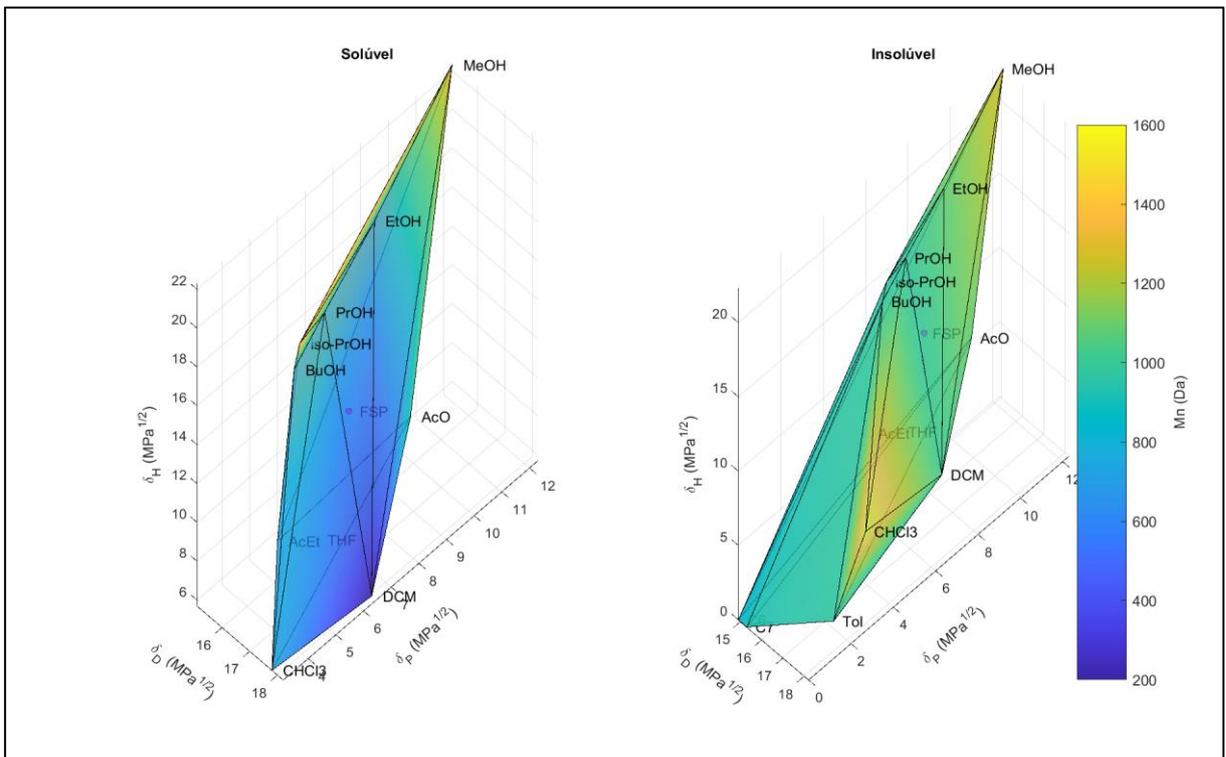


Figura 32 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com a massa molecular numérica média (Mn) resultante das frações solúvel e insolúvel.

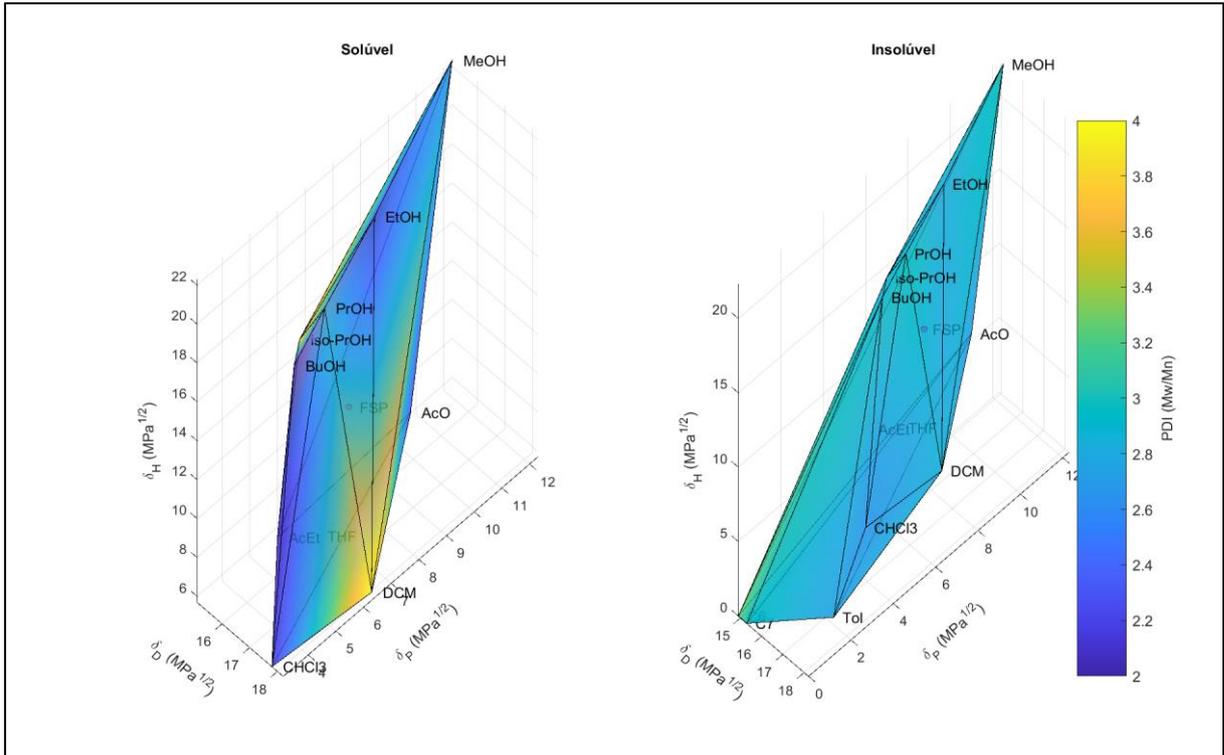


Figura 33 – Correlação entre parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados no fracionamento da lignina com o índice de polidispersividade (PDI) resultante das frações solúvel e insolúvel.

#### 4.4. Conclusões

A cromatografia de filtração em gel utilizando uma fase móvel alcalina mostrou-se uma boa técnica para caracterização da distribuição de massas molares da lignina, pois todas as amostras puderam ser dissolvidas com êxito. Os solventes utilizados puderam separar a lignina em frações com massas molares maiores (insolúveis) e menores (solúveis), porém não foi possível reduzir a polidispersividade para valores inferiores a 2,14, havendo, portanto, a necessidade de um fracionamento sucessivo para que isto ocorra. Não foi encontrada uma correlação entre a solubilidade da lignina Kraft alcalina e a massa molecular ponderal média obtida, tanto para as frações solúveis quanto insolúveis. Foram observadas convergências para os valores de  $M_n$  e  $M_w$  para a posição do HSP do metanol nas frações solúveis da lignina estudada, enquanto o PDI convergiu para a posição do diclorometano. Não houve variação para as frações insolúveis.

# **Capítulo 5. Determinação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas**

Considerando que a lignina Kraft alcalina é um material altamente heterogêneo em termos de distribuição de grupos funcionais e massa molar, e que para permitir a utilização deste material em aplicações mais nobres é necessário obter frações mais homogêneas, o objetivo deste capítulo foi avaliar a possibilidade de aumentar a concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas utilizando o fracionamento por solventes. Um levantamento bibliográfico foi feito sobre técnicas de quantificação destes grupos funcionais na lignina, demonstrando as vantagens e limitações de cada uma delas, com o intuito de auxiliar na escolha de um método adequado para esta quantificação. Para a determinação destas concentrações, que, convencionalmente, são realizados por RMN  $^{31}\text{P}$ , foi utilizado um método alternativo mais barato e que se baseia na titulação aquosa das frações de lignina. Após estas determinações, verificou-se a possibilidade de correlacionar a concentração destes grupos com os parâmetros de Hansen dos solventes e outras propriedades da lignina, como massa molar e solubilidade.

### **5.1. Introdução**

A determinação e quantificação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em lignina pode ser feita de formas diferentes. Comumente é empregada a técnica de RMN  $^{31}\text{P}$ , uma técnica quantitativa desenvolvida no começo da década de 1990 (ARGYROPOULOS, 1994). Nesta técnica, a lignina é dissolvida em uma mistura de piridina e clorofórmio deuterado (1,6:1, v/v) e derivatizada com cloreto de 1,3,2-dioxafosfolano. Nesta reação, ocorre a substituição das hidroxilas fenólicas, alifáticas e grupos carboxila pelo agente fosforilante. A substituição destes grupos por uma molécula contendo um átomo de fósforo possibilita a detecção pelo aparelho de RMN e, posteriormente, a sua quantificação. Devido à diferença entre os deslocamentos químicos do átomo de fósforo nas posições aromática, alifática e próxima a carbonila é possível fazer a distinção e quantificação destas funcionalidades já que não há sobreposição dos picos espectrais (ARGYROPOULOS, 1994). Técnicas de ressonância magnética são, em geral, altamente robustas e reproduzíveis uma vez que são adequadamente validadas (AHMED et al., 2019; AMIRI et al., 2019; FROASS; RAGAUSKAS; JIANG, 1998; RALPH et al., 1999; TIAINEN et al., 1999). Esta técnica tornou-se padrão de determinação de hidroxilas e grupos carboxila, pois pode obter ambos os resultados em uma mesma análise (ARGYROPOULOS, 1994). Entretanto, esta é uma análise de alto custo, pois além do agente fosforilante possuir um custo

elevado também há a necessidade de utilizar solventes deuterados no equipamento de ressonância magnética, o que aumenta o custo da análise ainda mais. Além do custo elevado, a técnica possui outras limitações, como a alta volatilidade do agente fosforilante, o que dificulta o preparo da amostra; a dificuldade de solubilizar a lignina em solventes orgânicos; e a dificuldade de garantir que as reações de derivatização alcançaram 100 % de conversão, possivelmente subestimando a presença destes grupos (ARGYROPOULOS, 1994). Mesmo com estas limitações, a técnica de RMN  $^{31}\text{P}$  consegue estimar hidroxilas e grupos carboxila com boa precisão, porém permanece sendo custosa e laboriosa, havendo então a necessidade de se encontrar técnicas alternativas de detecção mais rápidas e baratas.

É possível também determinar grupos carboxila por métodos de titulação não-aquosa e aquosa. Para a titulação não-aquosa, o método utilizado por Pobiner (1983) propõe um ensaio potenciométrico utilizando lignina dissolvida em dimetilformamida (DMF) e HCl, com um padrão interno de ácido p-hidroxibenzóico e titulada com hidróxido de tetra-n-butilamônio em metanol com a adição de 2-propanol. É utilizado um eletrodo de calomelano com a solução interna substituída por uma solução de cloreto de tetra-n-butilamônio em água (POBINER, 1983). O ensaio potenciométrico é conduzido em um titulador automático, com gama de medida entre 300 e -550 mV, sob fluxo de  $\text{N}_2$  para prevenir a dissolução de dióxido de carbono durante a titulação. Esta técnica pode detectar também a presença de hidroxilas fenólicas, mas não de hidroxilas alifáticas. A curva de titulação potenciométrica apresenta três inflexões distintas que podem ser mais bem observadas quando tomada a primeira derivada desta curva. Em ordem crescente de volume de titulante adicionado são encontrados os pontos de inflexão referentes ao excesso de HCl adicionado e outros ácidos fortes (como sulfônico), aos grupos carboxila e às hidroxilas fenólicas. Para a quantificação destes grupos é calculado o volume gasto entre dois pontos de inflexão, de forma que a diferença entre o segundo e o primeiro ponto é referente a quantidade de grupos carboxila na amostra e a diferença entre o terceiro e o segundo ponto é referente a quantidade de hidroxilas fenólicas na amostra. Estes cálculos também subtraem o valor encontrado referente aos grupos citados encontrados no padrão interno, o qual é utilizado para uma titulação como branco. Esta técnica possui a vantagem de ser menos custosa do que ressonância magnética, porém ainda trabalha com reagentes com custo elevado e que necessitam ser preparados e utilizados imediatamente devido a sua instabilidade. É também

utilizada DMF como solvente o que, novamente, não garante a solubilização completa da lignina. Esta metodologia de titulação não-aquosa para determinação de grupos funcionais da lignina parece apontar na direção de uma técnica com custo reduzido, robusta e eficiente na determinação de grupos carboxila e que, por consequência, também mede hidroxilas fenólicas. É necessário, porém, utilizar um solvente ou ambiente químico que possibilite, impreterivelmente, a dissolução completa da lignina, seja ela de qualquer fonte.

A titulação aquosa, por sua vez, é descrita por Zhou et al. (2012) . Nesta técnica, a lignina é solubilizada em água, adiciona-se uma solução de KOH (pH ~14) para corrigir o pH, garantindo a solubilidade da lignina, e uma quantidade de ácido p-hidroxibenzóico é adicionada como padrão interno. A solução é submetida a ultrassom e titulada com HCl até pH próximo de 2 utilizando um titulador automático. A curva de titulação obtida apresenta um comportamento similar ao do método de titulação não-aquosa, sendo que as três inflexões obtidas são referentes às hidroxilas fenólicas, grupos carboxila e ácidos fortes, respectivamente, ao contrário do que é relatado por Pobiner (1983) quando trata de titulação não-aquosa. O método de cálculo também é similar ao da metodologia anterior em que se desconta o valor referente ao padrão interno da diferença do consumo do volume de titulante entre dois pontos de inflexão. Este método garante a solubilidade de ligninas pois usa um ambiente alcalino, podendo ser utilizado para todo tipo de lignina. Também é um método rápido e de baixo custo, utilizando apenas HCl, KOH (possivelmente podendo ser substituído por NaOH), comumente encontrados em laboratórios analíticos, e ácido p-hidroxibenzóico, utilizado em baixas quantidades por análise (0,050 g).

O ácido p-hidroxibenzóico possui as duas funções químicas de interesse, as hidroxilas fenólicas e os grupos carboxila. Estas funções químicas são facilmente identificadas e quantificadas durante a titulação devido à diferença entre seus  $pK_a$ 's (MIKLAUTZ et al., 2006; POBINER, 1983; SCHRÖDER; BUDĚŠÍNSKÝ; ROITHOVÁ, 2012). Quando este ácido é adicionado à solução com lignina age como um padrão interno, auxiliando na detecção de hidroxilas fenólicas e grupos carboxilas ao intensificar a variação de pH detectada durante a titulação.

Ligninas de fontes diferentes possuem características distintas e sua solubilidade em diversos solventes orgânicos pode variar consideravelmente, o que é, inclusive, apresentado anteriormente neste trabalho. Titulações não-aquosas então não podem garantir a solubilidade total da lignina, necessitando que haja uma nova

seleção de solventes e impossibilitando a comparação de resultados entre diferentes amostras. Por meio da titulação aquosa, como toda lignina é solúvel em meio alcalino, não há a necessidade de se alterar o solvente para diferentes amostras, garantindo assim que todas estarão no mesmo estado de diluição. Com isso, foi escolhida a técnica de titulação aquosa para a determinação de grupos carboxila por apresentar um menor tempo de análise, certa facilidade na operação e boa reprodutibilidade.

Desta forma, neste capítulo, realizou-se a quantificação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações de lignina Kraft alcalina obtidas por fracionamento por solvente, através da titulação aquosa. Essa quantificação foi realizada com o intuito de avaliar se o fracionamento é capaz de enriquecer frações de lignina com respeito a estes grupos funcionais e verificar a existência de correlação entre a concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas com outras propriedades da lignina Kraft alcalina, como massa molecular e solubilidade em solventes orgânicos.

## **5.2. Materiais e métodos**

Esta seção foi subdividida para contemplar os métodos de obtenção das frações de lignina, determinação dos grupos funcionais do padrão interno e determinação dos grupos funcionais das frações da lignina Kraft alcalina.

### **5.2.1. Obtenção das frações de lignina Kraft alcalina**

Amostras de lignina Kraft alcalina foram fracionadas utilizando os solventes diclorometano, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, hexano, clorofórmio, tolueno, heptano, acetona, acetato de etila, tetrahidrofurano e água deionizada. Foram utilizados 5 g de amostra de lignina e 50 ml de cada solvente para cada ensaio. As soluções foram agitadas em um frasco de Erlenmeyer tampado com papel alumínio por 2 h com um agitador magnético em temperatura ambiente, aproximadamente 26 °C. Após a agitação as soluções foram filtradas utilizando um funil de Büchner e papel filtro qualitativo faixa azul. A fração insolúvel foi seca em estufa a 105 °C até completa evaporação do solvente e armazenada em recipiente apropriado. A fração insolúvel foi colocada em um evaporador rotativo para a recuperação do solvente e, posteriormente, seca a 105 °C em estufa até completa evaporação do solvente remanescente, antes de ser armazenada em recipiente apropriado. Devido à insolubilidade da lignina em hexano, heptano e tolueno apenas as frações insolúveis resultantes do fracionamento com estes solventes foram utilizadas nas análises. As amostras selecionadas para a análise subsequente foram

a lignina bruta, as frações insolúveis e solúveis em diclorometano, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, clorofórmio, acetona, acetato de etila, tetrahidrofurano e água, e as frações insolúveis em hexano, tolueno e heptano.

### 5.2.2. Determinação de COOH e OH<sub>ph</sub> no padrão interno

Primeiro foi necessário determinar a concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas do padrão interno para que (1) a metodologia pudesse ser validada e (2) estes valores pudessem ser descontados das medições realizadas com as frações de lignina. Para isso, adotou-se o ácido p-hidroxibenzóico como padrão interno. Pesou-se 0,050 g de ácido p-hidroxibenzóico (Neon, Suzano, Brasil) em um béquer de 50 ml. Adicionou-se 20 ml de água desmineralizada com uma pipeta volumétrica e corrigiu-se o pH até aproximadamente 12 com uma solução de KOH (Neon, Suzano, Brasil) 30 % em massa adicionada com conta-gotas, garantindo a desprotonação de todos os sítios do padrão interno. A solução foi agitada em agitador magnético por 30 minutos, até a total solubilização do padrão interno. A solução então foi titulada com HCl (Neon, Suzano, Brasil) 0,1 M até pH 2 em incrementos de 0,100 ml de titulante por adição. As medidas foram realizadas no equipamento Hannah HI 902, utilizando um sensor de pH Sensoglass SC09. Para o cálculo dos grupos funcionais do padrão interno foram utilizadas as equações Eq. 8 e Eq. 9.

$$\text{OH}_{\text{ph}} = (V_2 - V_1) \cdot \left(\frac{M}{m}\right) = (\Delta V_1) \cdot \left(\frac{M}{m}\right) \quad \text{Eq. 8}$$

$$\text{COOH} = (V_3 - V_2) \cdot \left(\frac{M}{m}\right) = (\Delta V_2) \cdot \left(\frac{M}{m}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

Onde OH<sub>ph</sub> é a quantidade de grupos de hidroxilas fenólicas no padrão interno, em mmol/g, COOH é a quantidade de grupos carboxila no padrão interno, em mmol/g, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> e V<sub>3</sub> são os volumes referentes aos vales da curva da primeira derivada dos dados de pH do padrão interno, em ml, ΔV<sub>1</sub> é a diferença entre V<sub>2</sub> e V<sub>1</sub>, em ml, ΔV<sub>2</sub> é a diferença entre V<sub>3</sub> e V<sub>2</sub>, em ml, M é a molaridade real do titulante (HCl), em mol/l, e m é a massa de padrão interno, em g.

Tomando a primeira derivada da curva de pH versus volume de HCl (Figura 34) é possível observar três vales distintos referentes a faixa de pKa das hidroxilas fenólicas, equivalência do HCl com KOH e a faixa de pKa de grupos carboxila, nesta ordem. Este comportamento pode ser observado tanto na titulação contendo apenas o padrão interno quanto a mistura do padrão interno com a lignina. Estes vales podem então ser utilizados para determinar a quantidade de grupos de interesse uma vez

que, ao sabendo a distância entre os vales, medida em ml de HCl, pode-se calcular a quantidade de HCl consumida para protonar os grupos de hidroxilas e grupos carboxila.

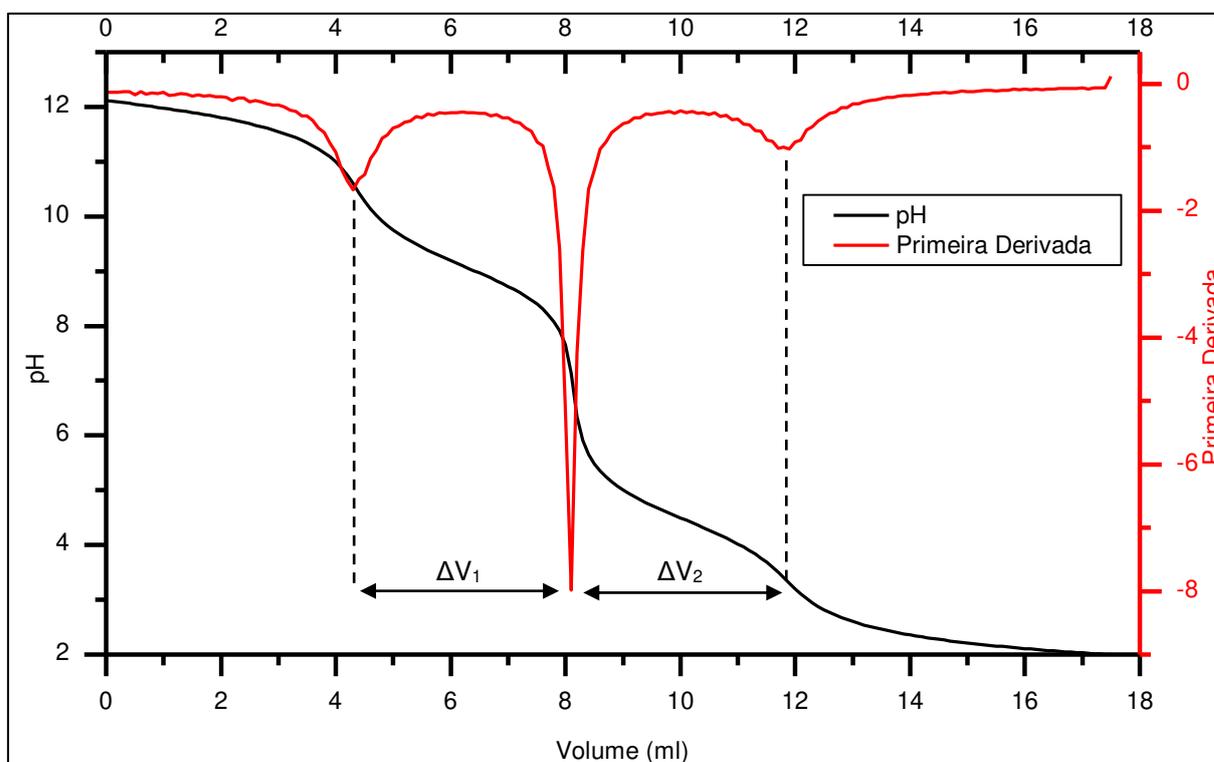


Figura 34 – Curva de titulação e primeira derivada referente à titulação do ácido p-hidroxibenzoico com HCl 0,1 M.  $\Delta V_1$  e  $\Delta V_2$  representam a quantidade de HCl, em ml, consumido para protonar as hidroxilas fenólicas e grupos carboxila, respectivamente.

### 5.2.3. Determinação de COOH e OH<sub>ph</sub> em frações de lignina

Os ensaios de titulação de lignina e suas frações foram realizados em duplicata. Pesou-se 0,050 g de ácido p-hidroxibenzoico em um béquer de 50 ml. Adicionou-se 0,1 g de lignina e 20 ml de água desmineralizada. A solução teve seu pH corrigido para aproximadamente 12 com uma solução de KOH 30 % em massa, garantindo a desprotonação de todos os sítios da lignina. A solução foi agitada em agitador magnético por 30 minutos, até a total solubilização dos componentes. A solução então foi titulada com HCl 0,1 M até pH 2 em incrementos de 0,100 ml de titulante por adição. Utilizou-se um titulador automático Hannah HI 902, utilizando um sensor de pH Sensoglass SC09. Para o cálculo dos grupos funcionais do padrão interno foram utilizadas as equações Eq. 10 e Eq. 11.

$$\text{OH}'_{\text{ph}} = (V'_2 - V'_1 - \Delta V_1) \cdot \left( \frac{M}{m'} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{COOH}' = (V'_3 - V'_2 - \Delta V_2) \cdot \left( \frac{M}{m'} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Onde  $\text{OH}'_{\text{ph}}$  é a quantidade de grupos de hidroxilas fenólicas na lignina, em mmol/g,  $\text{COOH}'$  é a quantidade de grupos carboxila na lignina, em mmol/g,  $V'_1$ ,  $V'_2$  e  $V'_3$  são os volumes referentes aos vales da curva da primeira derivada dos dados de pH da lignina, em ml, e  $m'$  é a massa da lignina, em g. Como a titulação do padrão interno foi realizado em triplicata optou-se por utilizar a média das diferenças entre os volumes referentes aos vales para que fossem inseridos nas equações referentes aos grupos funcionais da lignina. Desta forma os valores de  $\Delta V_1$  e  $\Delta V_2$  nas equações Eq. 10 e Eq. 11 são valores médios. As equações Eq. 10 e Eq. 11 devem descontar a quantidade de grupos de hidroxilas fenólicas e carboxila introduzidos devido ao padrão interno.

### 5.3. Resultados e discussão

Esta seção foi subdividida para contemplar a discussão dos resultados obtidos referentes à determinação dos grupos funcionais do padrão interno, determinação dos grupos funcionais das frações da lignina Kraft alcalina e verificação da existência de correlação da concentração de grupos funcionais com as propriedades das frações obtidas.

#### 5.3.1. Determinação de COOH e $\text{OH}_{\text{ph}}$ no padrão interno

A titulação do ácido p-hidroxibenzóico foi conduzida em triplicata e uma média aritmética dos valores encontrados para a concentração de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila foi obtida. Os valores obtidos foram comparados com valores teóricos calculados, ambos apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Medição de grupos funcionais (COOH e  $\text{OH}_{\text{ph}}$ ) de ácido p-hidroxibenzóico por titulação aquosa e comparação com valores teóricos calculados.

Grupo	Calculado (mmol/g)	Experimental (mmol/g)	Desvio (%)	Erro (%)
$\text{OH}_{\text{ph}}$	7,24	7,69	2,6	+6,17
COOH	7,24	7,69	0,5	+6,17

A determinação de concentração dos grupos funcionais do ácido p-hidroxibenzóico apresentou um erro de +6,17 % tanto para os grupos carboxila quanto para as hidroxilas fenólicas, indicando que o método é consistente com a teoria, sendo também apresentado por Zhou et al. (2012). O desvio baixo entre as medições

também mostra que a variabilidade é baixa, de forma que se pode confiar nos dados obtidos. Uma possível razão para o erro percentual de ambas as medidas em relação ao valor teórico calculado é que devido a titulação ter iniciado em meio alcalino os íons de hidróxido consumiram parte do titulante enquanto ocorria a protonação dos grupos de interesse, de forma a apresentar um valor medido mais alto do que o calculado, resultando em um desvio positivo.

### **5.3.2. Determinação de COOH e OH<sub>ph</sub> nas frações de lignina**

Todas as frações da lignina obtidas por meio do fracionamento por solventes foram submetidas a titulação aquosa para determinação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas. Devido à natureza do método escolhido, ambas as quantificações podem ser realizadas durante a mesma análise. A Figura 35 apresenta a concentração de grupos carboxila encontrados em frações solúveis e insolúveis da lignina quando comparadas com a fração bruta ( $0,92 \pm 0,07$  mmol/g). Nota-se que as frações solúveis de hexano, heptano e tolueno estão ausentes por não ser possível solubilizar a lignina alcalina nestes solventes.

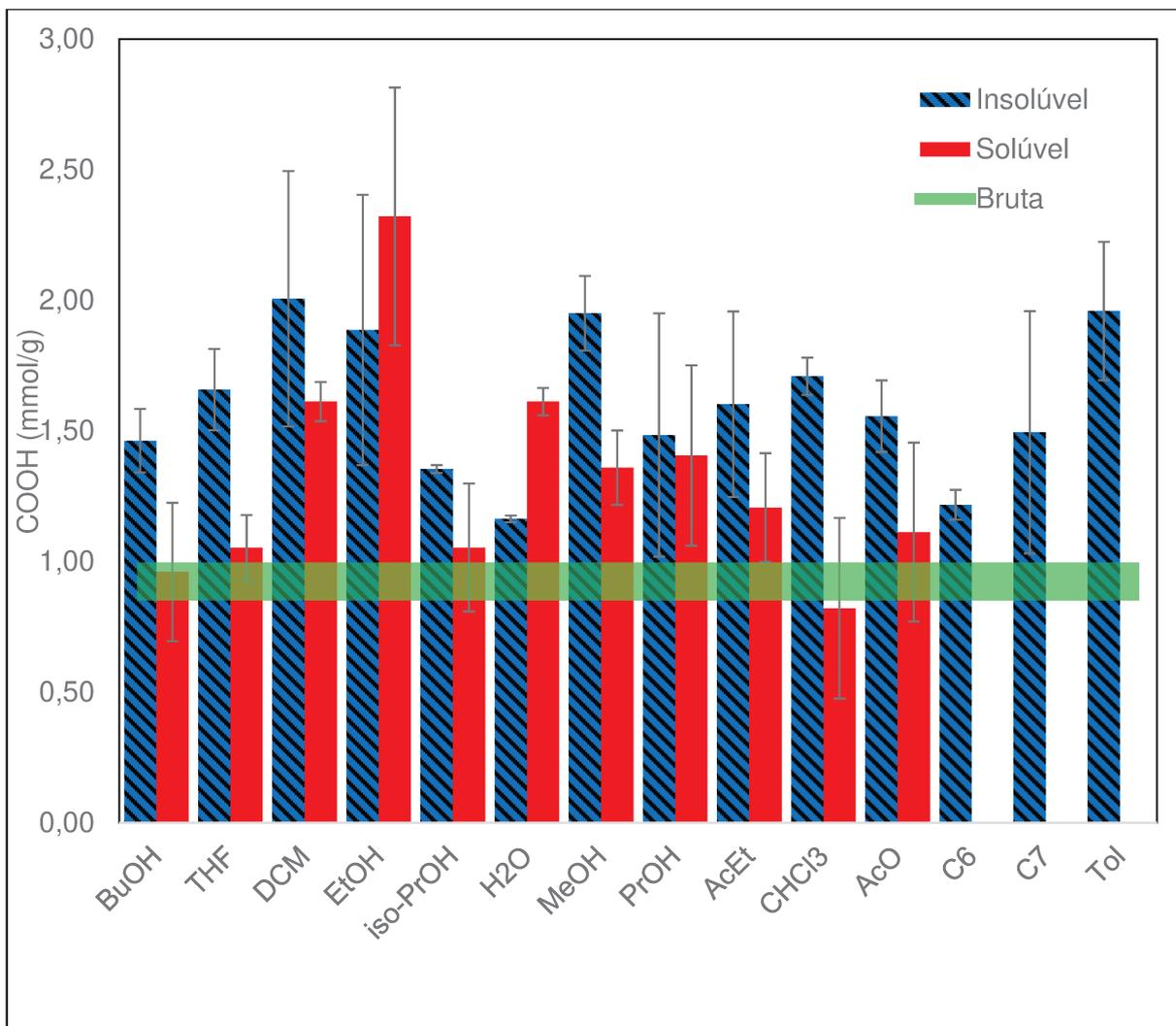


Figura 35 – Concentração de grupos carboxila em frações solúveis (vermelho) e insolúveis (azul) obtidas a partir do fracionamento da lignina Kraft alcalina bruta (verde).

Os resultados apontam que houve uma grande variação da quantidade de grupos carboxila presentes nas diferentes frações de lignina obtidas pelo fracionamento por solventes (0,82 a 2,32 mmol/g). Em todos os casos, houve uma diferença pronunciada entre a fração solúvel e insolúvel de um mesmo solvente, indicando o fracionamento por solventes pode proporcionar uma seletividade quanto a quantidade de grupos carboxila presentes na fração resultante de lignina.

O desvio padrão também apresentou alta variabilidade. Enquanto algumas amostras apresentaram um desvio inferior a 5 % (solúvel em diclorometano; insolúvel em isopropanol; solúvel e insolúvel em água; insolúvel em clorofórmio; insolúvel em hexano) outras obtiveram valores muito elevados, chegando até a 42,1 % (solúvel em clorofórmio). Esta alta variabilidade pode ser apontada por alguns motivos. Inicialmente, a heterogeneidade da lignina é um fator importante neste quesito, uma

vez que dentro de uma mesma amostra podem ocorrer variações suficientemente expressivas para causar alterações em medições analíticas, e apontando a necessidade de se realizar uma boa amostragem. Além disso, a lignina tende a precipitar durante a titulação, o que pode dificultar a medição correta do pH em algumas instâncias, tornando o resultado impreciso. A precipitação da lignina pode levar a grandes desvios e explicar os resultados obtidos na Figura 35, em que as amostras insolúveis em hexano, heptano e tolueno tiveram a concentração de grupos carboxila consideravelmente aumentadas, sem, contudo, a realização de um fracionamento efetivo.

Tomando os valores obtidos por este método, as frações que obtiveram maiores valores de grupos carboxila, tornando-se suscetíveis para serem utilizadas em um fracionamento sequencial são: insolúvel em diclorometano (2,01 mmol/g), solúvel em etanol (2,32 mmol/g) e insolúvel em metanol (1,95 mmol/g). Como diclorometano, etanol e metanol são solventes de ampla utilização industrial, altamente voláteis e de baixo custo sua utilização para o fracionamento da lignina alcalina com o intuito de obter frações mais ricas em grupos carboxila possui um grande potencial.

Como a titulação aquosa possui a vantagem de também medir hidroxilas fenólicas durante o mesmo ensaio, a Figura 36 apresenta estes resultados.

Os resultados apresentam ampla variação, mostrando que certos solventes podem ser mais eficientes na concentração de hidroxilas fenólicas. Principalmente, as frações solúveis em diclorometano, etanol, acetato de etila e acetona apresentaram um grande aumento na concentração de hidroxilas fenólicas. Isso torna estas frações fortes candidatas para um fracionamento sucessivo que almeja aumentar a concentração de hidroxilas fenólicas, visto que devido ao baixo rendimento de solubilização com estes solventes a proporção da fração insolúvel é alta.

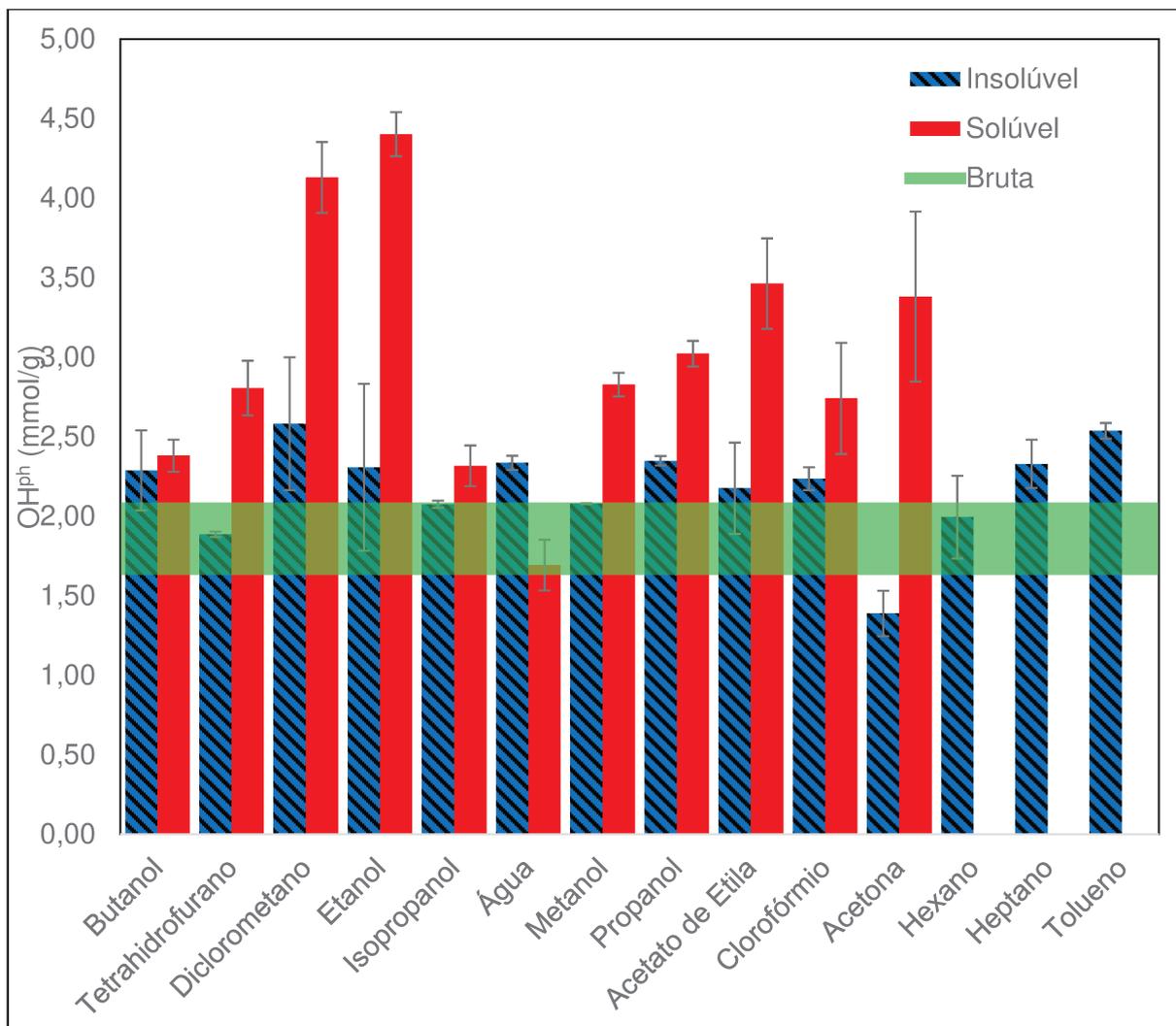


Figura 36 - Concentração de hidroxilas fenólicas em frações solúveis (vermelho) e insolúveis (azul) obtidas a partir do fracionamento lignina Kraft alcalina bruta (verde).

Os desvios padrão das medições de hidroxilas são consideravelmente menores do que os apresentados para grupos carboxila, mesmo com estes resultados sendo obtidos no mesmo ensaio. Essa discrepância é provavelmente explicada pelo fato de que as hidroxilas fenólicas são identificadas em valores de pH mais altos, em torno de 10, onde a maior parte da lignina ainda está solúvel. Quando a lignina está precipitada, em pH próximo de 4,5 onde ocorre a detecção de grupos carboxila, esta pode causar interferência na medição ao se depositar no eletrodo utilizado para o ensaio, justificando assim, os maiores desvios encontrados para determinação da concentração de grupos carboxila.

A literatura mostra resultados na mesma ordem de grandeza que os encontrados (BUTLER; CZEPIEL, 1956; EL MANSOURI; SALVADÓ, 2007; JÄÄSKELÄINEN et al., 2017; MANSSON, 1983; PARK et al., 2018; ZHOU et al.,

2012), porém não é possível fazer comparações extensas devido à diferença da natureza das ligninas utilizadas nestes estudos e/ou que as frações resultantes dos fracionamentos por solvente nestes estudos não tiveram a concentração de hidroxilas fenólicas medida. Os resultados obtidos seguem a mesma tendência que os obtidos por ultrafiltração (SEVASTYANOVA et al., 2014) onde as frações solúveis, de menor massa molecular, apresentaram uma maior concentração de hidroxilas fenólicas.

### 5.3.3. Correlação entre a concentração de grupos funcionais e HSP

As concentrações de grupos carboxila e de hidroxilas fenólicas medidas nas frações da lignina foram correlacionadas com os parâmetros de solubilidade dos solventes. A Figura 37 e Figura 38 mostram, respectivamente, a relação da concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas frente aos parâmetros de solubilidade de Hansen dos solventes, representados pela casca de interação de Howell (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017a).

A concentração de grupos carboxila nas frações solúveis tende a aumentar com o aumento de  $\delta_D$  (parâmetro de dispersão) e  $\delta_H$  (parâmetro de ligações de hidrogênio). Este mesmo comportamento está presente na correlação dos parâmetros de solubilidade com a concentração de hidroxilas fenólicas, onde o aumento da concentração de hidroxilas fenólicas parece estar associado ao aumento de  $\delta_D$  e  $\delta_H$  nas frações solúveis. Para as frações insolúveis, não há uma correlação aparente.

Além de tentar estabelecer uma correlação entre a concentração de grupos funcionais presentes nas frações da lignina obtidas pelo fracionamento com os parâmetros de solubilidade dos solventes, também procurou-se relacionar a concentração destes grupos com a solubilidade da lignina nos solventes utilizados. A Figura 39 e a Figura 40 apresentam esta correlação. Note que em ambas as figuras as ordenadas apresentam a concentração de lignina solúvel no solvente testado pois a intenção da comparação é demonstrar como a solubilidade da lignina em um determinado solvente pode ser relacionada com a concentração de grupos funcionais, mesmo que seja analisada a fração insolúvel.

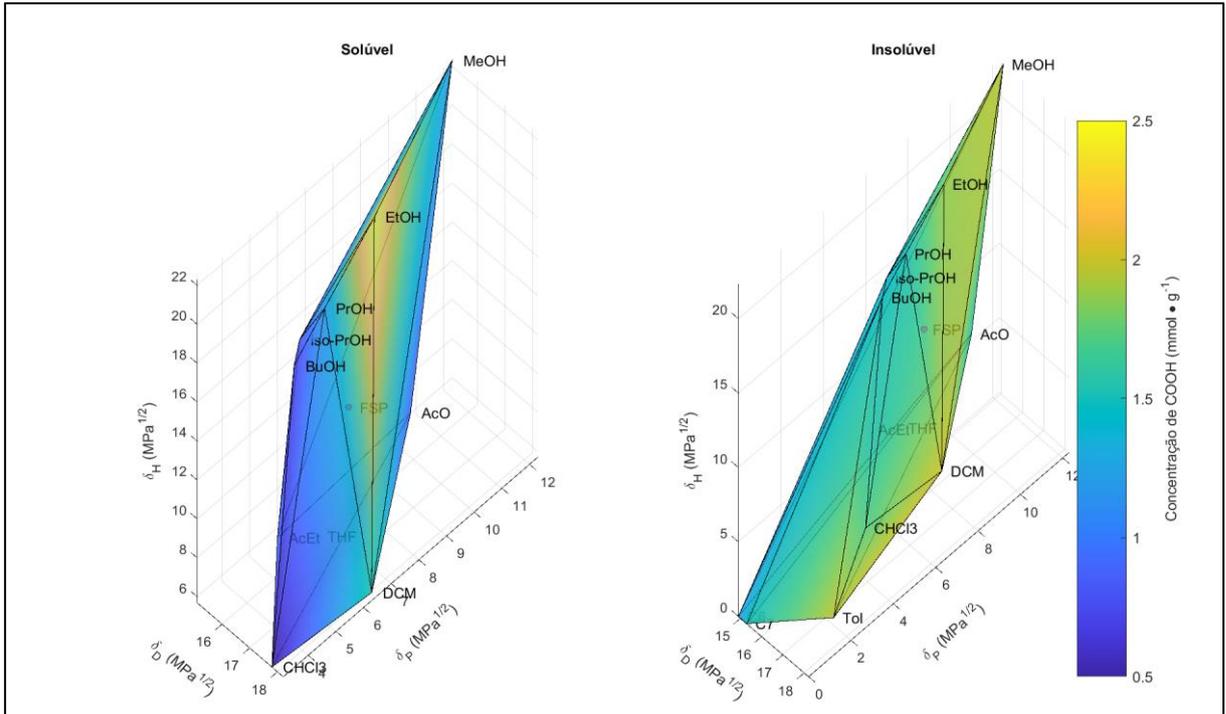


Figura 37 – Relação entre concentração de grupos carboxila em frações da lignina Kraft alcalina e parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

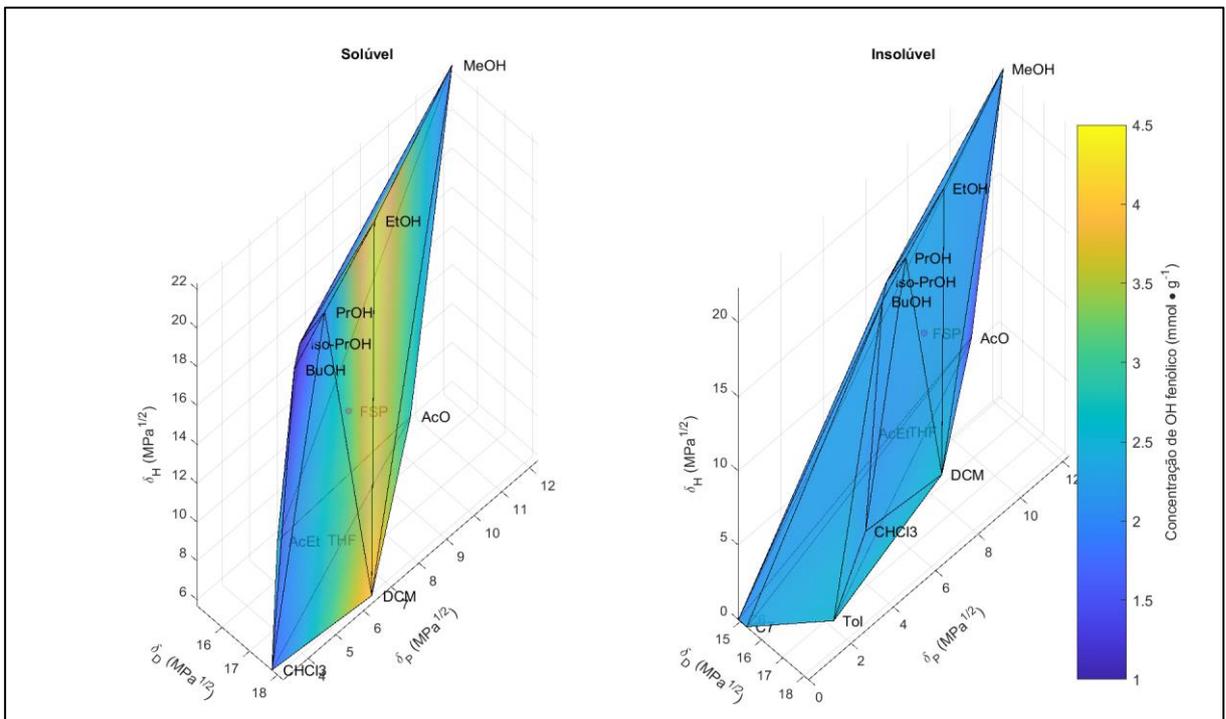


Figura 38 – Relação entre concentração de hidroxilas fenólicas em frações da lignina Kraft alcalina e parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

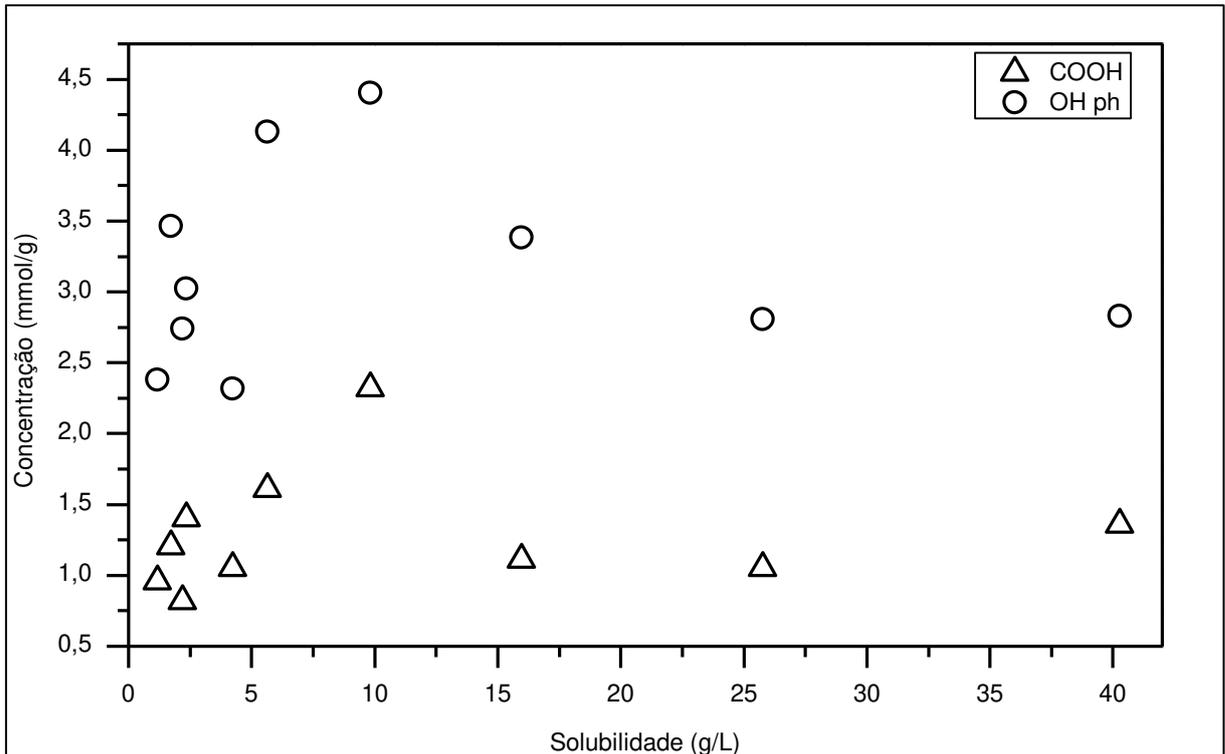


Figura 39 – Correlação entre solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais das frações solúveis obtidas.

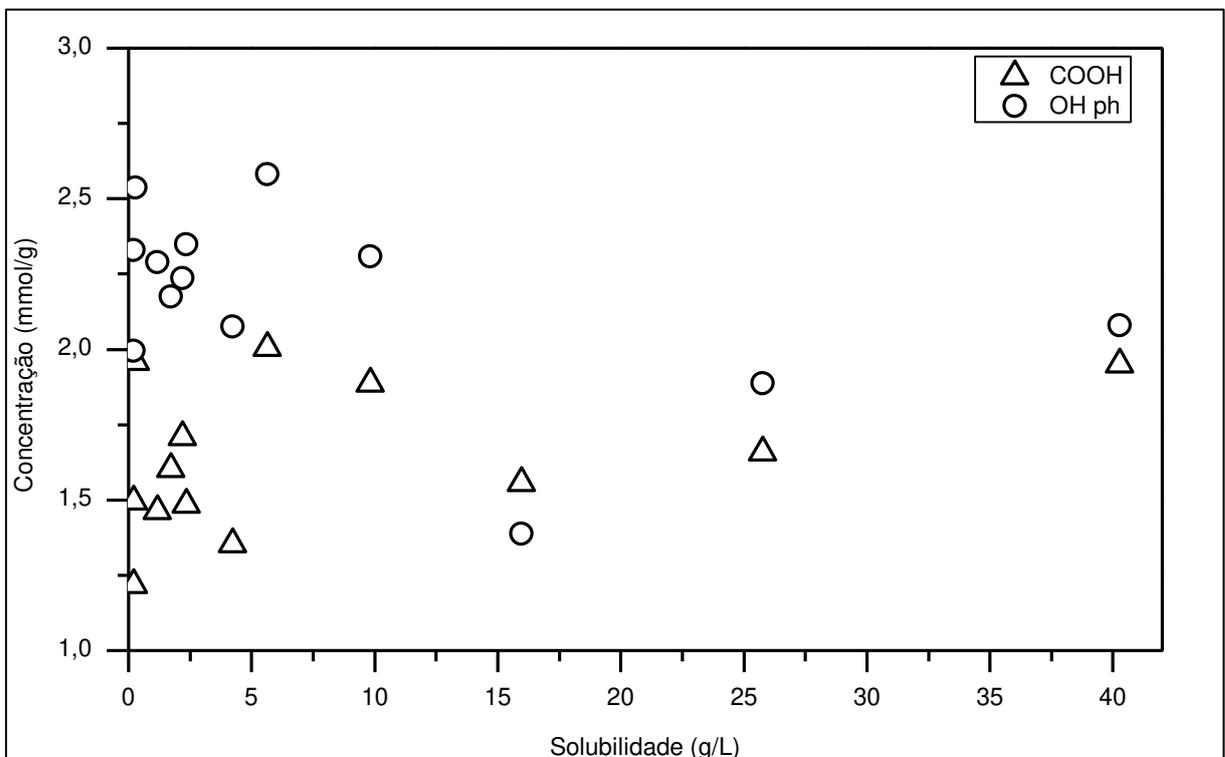


Figura 40 – Correlação entre solubilidade da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais das frações insolúveis obtidas.

Finalmente, foi proposto correlacionar a concentração de grupos funcionais presentes nas frações de lignina obtidas a partir do fracionamento por solventes com a massa molecular ponderal média destas frações. Essas correlações são ilustradas pela Figura 41 e Figura 42.

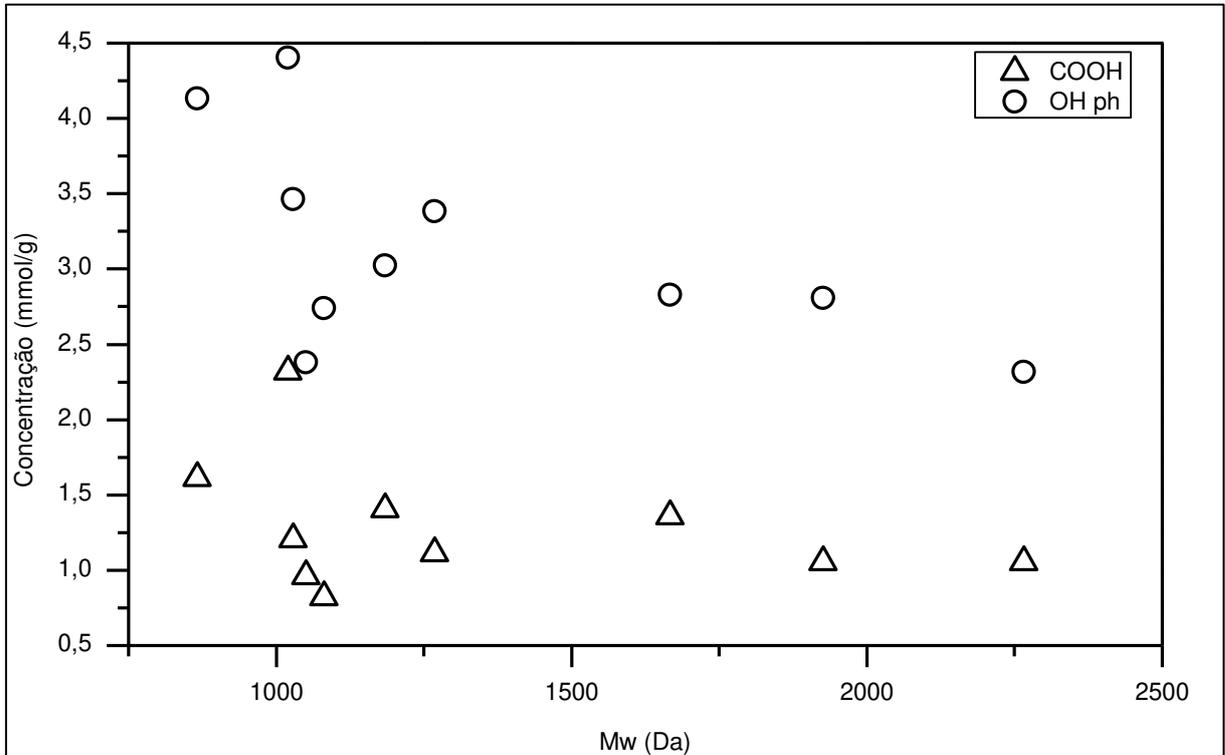


Figura 41 – Correlação entre a massa molar ponderal média das frações solúveis de lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais.

Para as frações solúveis de lignina nos solventes testados há uma tendência decrescente da concentração de hidroxilas fenólicas com o aumento de Mw. Essa tendência é vista de forma geral na literatura. Para a concentração de grupos carboxila, o aumento da massa molar não interfere na concentração, o que é incoerente com o reportado na literatura (JÄÄSKELÄINEN et al., 2017). As frações insolúveis por sua vez não apresentam nenhuma correlação entre a concentração de grupos funcionais e Mw.

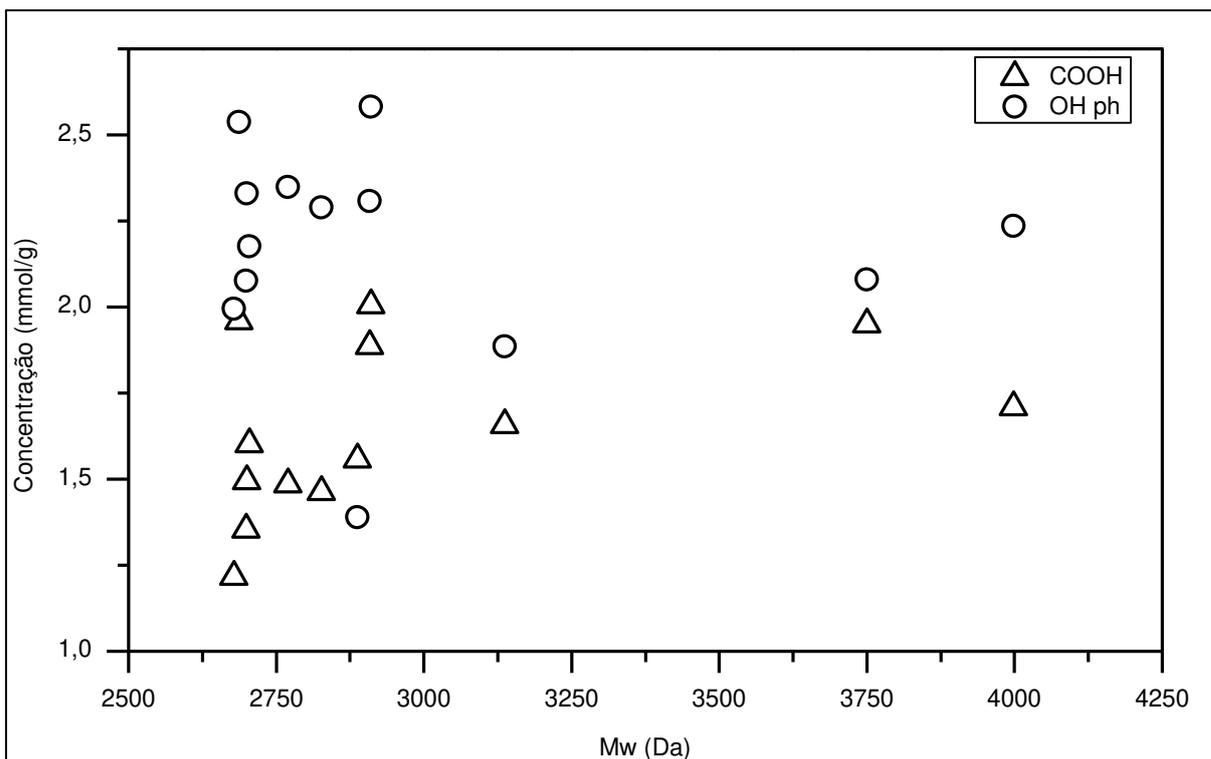


Figura 42 – Correlação entre a massa molar ponderal média das frações insolúveis de lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos com a concentração de grupos funcionais.

#### 5.4. Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo demonstraram que o fracionamento por solventes pode enriquecer as frações de lignina em grupos carboxila em até 2,5 vezes o teor presente na lignina bruta em 2,4 vezes o teor de hidroxilas fenólicas. A técnica alternativa de titulação aquosa para determinação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas, mostrou-se promissora para determinação de hidroxilas fenólicas já que sua determinação ocorre em uma faixa de pH em que a lignina está solúvel. No caso dos grupos carboxila, outros aperfeiçoamentos precisam ser estudados para diminuir os desvios padrões obtidos decorrentes da precipitação da lignina. A concentração de grupos carboxila e de hidroxilas fenólicas aparenta aumentar em frações solúveis com o aumento de  $\delta_D$  e  $\delta_H$ , e não demonstrou uma correlação para as frações insolúveis. O aumento da concentração de hidroxilas fenólicas está associado com a obtenção de frações de menor massa molar, porém a concentração de grupos carboxila não demonstrou alteração com a variação de massa molar.

# **Capítulo 6. Conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros**

Esta última seção apresenta uma coletânea de ilustrações e simplificações sobre o que foi apresentado e discutido nos capítulos anteriores. As afirmações aqui apresentadas são baseadas em observações e conclusões feitas ao longo do texto.

### **6.1. Conclusões**

A lignina não é um material simples de se trabalhar. Sua ampla diversificação em termos de Mw e PDI por conta da origem e processos de tratamento fazem com que ela imponha desafios não triviais. Ainda assim sua natureza fenólica, diversificação de grupos funcionais e abundância material fazem com que seu estudo seja de grande interesse, uma vez que suas potenciais aplicações são de grande valor científico e industrial.

Foi possível obter concentrações de lignina Kraft alcalina de  $1,17 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (em butanol) até  $40,21 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  (em metanol). A comparação da solubilidade de lignina com o que é reportado na literatura é inadequada quando o intuito é de se encontrar um valor médio ou “correto”. Isso se deve ao fato de que ligninas de fontes diferentes (coníferas, folhosas, gramíneas) e/ou provenientes de processos de extração diferentes (Kraft, sulfito etc.) possuem solubilidades distintas em um mesmo solvente. Esta comparação deve ser feita com o intuito de enaltecer as diferenças entre as ligninas, trazendo à tona suas características e potenciais aplicações.

A frações da lignina Kraft alcalina obtidas a partir do fracionamento utilizando solventes orgânicos apresentam características distintas, como variação da distribuição de massa molecular ponderal média e concentração de grupos funcionais, que tem o potencial de serem aproveitadas em aplicações distintas, como na síntese de resinas, aplicação em dispersantes de cimento ou como agente antioxidante. A variação da distribuição molecular das frações da lignina provenientes do fracionamento por solventes orgânicos mostra que esta técnica possibilita a obtenção de frações com propriedades diferentes. O valor de Mw da lignina Kraft alcalina não fracionada, 2664 Da, pode ser reduzido em determinadas frações, como na fração solúvel em diclorometano, que obteve a menor massa molar ponderal média medida, 867 Da, e a fração insolúvel em clorofórmio, que obteve a maior 3998 Da. O valor inicial da dispersividade da lignina Kraft alcalina estudada neste trabalho é baixa (2,86) quando comparada com a lignina nativa. Esta polidispersividade foi reduzida para 2,14 na fração solúvel de butanol, porém esta redução está abaixo do esperado.

A determinação de grupos funcionais utilizando a metodologia de titulação aquosa auxiliada por um indicador interno se mostrou pouco laboriosa, de baixo custo e rápida execução. Esta técnica também apresenta a vantagem de determinar ambos os grupos carboxila e as hidroxilas fenólicas da lignina. Também é necessário contornar o alto desvio observado as medições. Assim, segundo os resultados obtidos, as frações que obtiveram a maior concentração de grupos carboxila foram: fração solúvel em etanol, insolúvel em metanol e insolúvel em diclorometano. A utilização destes solventes em um fracionamento sucessivo tem o potencial de gerar uma fração de lignina Kraft alcalina mais rica em grupos carboxila.

Além do aumento em grupos carboxila a concentração de hidroxilas fenólicas também sofreu variação em decorrência do fracionamento por solventes. Em geral, as frações da lignina Kraft alcalina, obtidas a partir do fracionamento com solventes orgânicos, que possuem massa molecular ponderal média mais baixa tiveram a maior concentração de hidroxilas fenólicas medidas. A fração solúvel em etanol também apresentou a maior concentração de hidroxilas fenólicas, reforçando a importância da utilização deste solvente em um fracionamento sequencial.

Dessa forma, para que seja possível atingir uma maior concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas, propõem-se um fracionamento sequencial da lignina Kraft alcalina iniciando-se com uma lavagem com hexano para remover impurezas e não solubilizar a lignina. A etapa seguinte utiliza diclorometano, cuja fração insolúvel é submetida a uma etapa com metanol. Em sequência a fração insolúvel obtida é novamente fracionada utilizando etanol como solvente. Desta forma a última fração solúvel deverá conter a menor quantidade de impurezas na lignina e a maior concentração de grupos carboxila.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen calculados para a lignina Kraft alcalina diferem de outras ligninas reportadas na literatura devido inicialmente à sua natureza, mas principalmente ao modo que foi selecionado o critério de solubilidade para determinar quais solventes utilizados no fracionamento eram considerados bons ou ruins. A fragilidade desta metodologia está na determinação do critério de solubilidade para o cálculo dos parâmetros de solubilidade de Hansen, o que é crucial para que haja consistência nos resultados apresentados. Os HSP's calculados sofreram uma alta variação (de 2,67 até 99,71 para  $\delta_P$ ) e atingiram valores negativos em certas instâncias (-8,87 para  $\delta_H$ ). Em contraste, a casca convexa e os parâmetros funcionais de solubilidade trazem uma maneira de se representar e prever a

solubilidade da lignina em solventes orgânicos mais adequada e que não depende de extrapolações. Os FSP calculados foram de 15,9736 ( $\delta_D$ ), 7,6930 ( $\delta_P$ ) e 11,1858 ( $\delta_H$ ), sendo estes os primeiros reportados na literatura para a lignina Kraft alcalina, juntamente com a casca convexa que apresenta um gradiente de solubilidade em função dos parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados.

Não foi possível estabelecer uma relação definitiva entre os parâmetros de solubilidade da lignina e as características das frações estudadas. Há indícios de que concentração de grupos carboxila e de hidroxilas fenólicas aumenta em frações solúveis obtidas com solventes com maiores  $\delta_D$  e  $\delta_H$ . Entretanto, o mais provável é que a solubilidade da lignina em solventes orgânicos não seja um bom indicativo para as propriedades conferidas às frações resultantes de um fracionamento.

## 6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho científico abordou apenas uma pequena parcela dos estudos a serem realizados com a lignina, sua caracterização, propriedades, possibilidade de aplicações e muitos mais. Dessa forma abrem-se portas para novos estudos, complementares ou de novas vertentes, serem realizados. Para tal destacam-se:

- Realizar ensaios de solubilidade de lignina Kraft alcalina em uma gama maior de solventes, cobrindo um maior volume do espaço de Hansen;
- Determinar o teor de lignina (Klason) na amostra de lignina alcalina e suas frações;
- Utilizar outras técnicas de análise (RMN, UV, etc.) para determinar a estrutura das frações de lignina e presença de grupos funcionais não detectados (metoxilas, carbonilas, etc.) e ligações entre monolignóis (resinol,  $\beta$ -O-4, etc.);
- Medir o potencial antioxidante das frações obtidas, correlacionando com a concentração de hidroxilas fenólicas presentes e comparando-as com opções comerciais disponíveis;
- Realizar a titulação potenciométrica para determinação de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas sob atmosfera inerte, reduzindo assim a dissolução de dióxido de carbono, uma possível fonte de erro;
- Estudar o fracionamento sucessivo conforme sugerido neste trabalho;
- Reescrever os códigos de MATLAB para uma linguagem aberta (*open source*), difundindo o algoritmo já utilizado.

# Bibliografia

AHMED, R. et al.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC NMR experiments as a structural and analytical tool for the characterization of elusive trans/cis hydroperoxide isomers from oxidized unsaturated fatty acids in solution. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 57, n. 4, p. S69–S74, abr. 2019.

AJAO, O. et al. Green solvents-based fractionation process for kraft lignin with controlled dispersity and molecular weight. **Bioresource Technology**, v. 291, n. May, p. 121799, 2019.

ALMEIDA, V. B. DE. **CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE E PERSPECTIVAS DA MATRIZ ENERGÉTICA DO SETOR DE PAPEL E CELULOSE**. [s.l.] Fundação Getúlio Vargas, 2013.

AMINZADEH, S. et al. Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidant activity of the low-molecular-weight fraction. **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. November 2017, p. 200–209, 2018.

AMIRI, M. T. et al. Establishing lignin structure-upgradeability relationships using quantitative  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  heteronuclear single quantum coherence nuclear magnetic resonance (HSQC-NMR) spectroscopy. **Chemical Science**, v. 10, n. 35, p. 8135–8142, 2019.

ANDRIANOVA, A. A. et al. Size exclusion chromatography of lignin: The mechanistic aspects and elimination of undesired secondary interactions. **Journal of Chromatography A**, v. 1534, p. 101–110, 2018.

ANEEL. **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: [s.n.].

ARGYROPOULOS, D. S. Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Lignins, a New Tool for the Lignin Chemist. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 14, n. 1, p. 45–63, 1994.

ARTHINGTON, M. **Align axes labels in 3D plot** MATLAB Central File Exchange, , 2012. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/27450-align-axes-labels-in-3d-plot>>

BARSBERG, S.; ELDER, T.; FELBY, C. Lignin–Quinone Interactions: Implications for Optical Properties of Lignin. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 3, p.

649–655, fev. 2003.

BATISTA, M. M.; GUIRARDELLO, R.; KRÄHENBÜHL, M. A. Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 92, n. 1, p. 95–109, 4 jan. 2015.

BATISTA, R. R. **Rotas De Aproveitamento Tecnológico De Resíduo Orgânico Agrícola : Casca De Coco , Casca De Cacau E Casca De Café.** [s.l.] Universidade Federal do Espírito Santo, 2014.

BAUMBERGER, S. et al. Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: Towards standardisation of the method. **Holzforschung**, v. 61, n. 4, p. 459–468, 2007.

BEISL, S.; FRIEDL, A.; MILTNER, A. Lignin from Micro- to Nanosize: Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 11, p. 2367, 8 nov. 2017.

BOERIU, C. G. et al. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterisation of isolated fractions. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 481–490, dez. 2014.

BUTLER, J. P.; CZEPIEL, T. P. Determination of Phenolic Groups in Lignin Preparations Titration with Potassium Methoxide Using Dimethylformamide as a Solvent. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1468–1472, set. 1956.

CAO, Z. et al. A Convergent Approach for a Deep Converting Lignin-First Biorefinery Rendering High-Energy-Density Drop-in Fuels. **Joule**, v. 2, n. 6, p. 1118–1133, jun. 2018.

CARDOSO, M.; DE OLIVEIRA, É. D.; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 756–763, abr. 2009.

CARLOS DE HARO, J. et al. Lignin-Based Anticorrosion Coatings for the Protection of Aluminum Surfaces. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 6, p. 6213–6222, 18 mar. 2019.

CHERADAME, H. et al. Polyurethane from kraft lignin. **British Polymer Journal**, v. 21, n. 3, p. 269–275, 1989.

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. **Extraction and Types of Lignin.** [s.l.] Elsevier Inc., 2015.

COLARES, C. J. G. et al. Exploratory analysis of the distribution of lignin

and cellulose in woods by Raman imaging and chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1297–1305, 2015.

CONSTANT, S. et al. New insights into the structure and composition of technical lignins: A comparative characterisation study. **Green Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 2651–2665, 2016.

COSTA, C. A. E.; PINTO, P. C. R.; RODRIGUES, A. E. Lignin fractionation from E. Globulus kraft liquor by ultrafiltration in a three stage membrane sequence. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. June 2017, p. 140–151, 2018.

CRESTINI, C. et al. On the structure of softwood kraft lignin. **Green Chemistry**, v. 19, n. 17, p. 4104–4121, 2017.

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**, v. 2, n. 4, p. 959–968, 7 abr. 2014.

DAVIN, L. B.; LEWIS, N. G. Lignin primary structures and dirigent sites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 16, n. 4, p. 407–415, 2005.

DESJARDINS, J. **The Oil Market is Bigger Than All Metal Markets Combined**. Disponível em: <[www.visualcapitalist.com/size-oil-market/](http://www.visualcapitalist.com/size-oil-market/)>.

DIMMEL, D. Overview. In: HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. (Eds.). **Lignin and Lignans: Advances in Chemistry**. Boca Raton: CRC Press, 2013. p. 1–10.

DOMÍNGUEZ-ROBLES, J. et al. Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 979–987, jan. 2018.

DUVAL, A. et al. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. **Holzforschung**, v. 70, n. 1, p. 11–20, 12 jan. 2016.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, n. September, p. 78–96, 2014.

EL MANSOURI, N. E.; SALVADÓ, J. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 26, n. 2, p. 116–124, 2007.

EPE. **Balanco Energético Nacional 2019**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN>> 2019

Completo WEB.pdf>.

FACHE, M.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 1, p. 35–46, 4 jan. 2016.

FROASS, P. M.; RAGAUSKAS, A. J.; JIANG, J. E. NMR Studies Part 3: Analysis of Lignins from Modern Kraft Pulping Technologies. **Holzforschung**, v. 52, n. 4, p. 385–390, 1998.

GARGULAK, J. D.; LEBO, S. E.; MCNALLY, T. J. Lignin. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. p. 1–26.

GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 845–854, 2015.

GELLERSTEDT, G. L. F.; HENRIKSSON, E. G. Lignins: Major sources, structure and properties. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. [s.l.: s.n.]. p. 201–224.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E. L. Structural changes in lignin during kraft pulping. **Holzforschung**, v. 38, n. 3, p. 151–158, 1984.

GHARAGHEIZI, F. New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 31–36, 5 jan. 2007.

GRAICHEN, F. H. M. et al. Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 74–85, 2017.

HAMAGUCHI, M.; CARDOSO, M.; VAKKILAINEN, E. Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills-potential and prospects. **Energies**, v. 5, n. 7, p. 2288–2309, 6 jul. 2012.

HAN, J. et al. Process systems engineering studies for the synthesis of catalytic biomass-to-fuels strategies. **Computers and Chemical Engineering**, v. 81, p. 57–69, 2014.

HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters A User's Handbook**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

HANSEN, C. M.; BJÖRKMAN, A. The Ultrastructure of Wood from a Solubility Parameter Point of View. **Holzforschung**, v. 52, n. 4, p. 335–344, jan. 1998.

HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L. **The Solubility of Nonelectrolytes**. 3. ed. New York: Dover Publications, 1964.

HOWELL, J.; ROESING, M.; BOUCHER, D. A Functional Approach to Solubility Parameter Computations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 16, p. 4191–4201, 2017a.

HOWELL, J.; ROESING, M.; BOUCHER, D. Supporting information for: A Functional Approach to Solubility Parameter Computations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 121, n. 16, p. 4191–4201, 2017b.

HOWELL, J. S.; BOUCHER, D. S. Temperature dependence of the convex solubility parameters of organic semiconductors. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 54, n. 1, p. 81–88, 1 jan. 2016.

HOWELL, J. S.; STEPHENS, B. O.; BOUCHER, D. S. Convex solubility parameters for polymers. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 16, p. 1089–1097, 2015.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 1181–1183, 2018.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. (EDS.). Structure and Characteristics of Lignin. In: **Lignin Chemistry and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 25–50.

IBÁ. **Relatório 2019**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>.

INWOOD, J. P. W.; PAKZAD, L.; FATEHI, P. Production of sulfur containing kraft lignin products. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 53–70, 2018.

JÄÄSKELÄINEN, A. S. et al. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 51–58, 2017.

JOHNSON, C. E.; GORDON, M. P.; BOUCHER, D. S. Rationalizing the self-assembly of poly-(3-hexylthiophene) using solubility and solvatochromic parameters. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 53, n. 12, p. 841–850, 15 jun. 2015.

JÖNSSON, A. S.; NORDIN, A. K.; WALLBERG, O. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, n. 11, p. 1271–1280, 2008.

KALLIOLA, A. et al. Alkali-O<sub>2</sub> oxidized lignin – A bio-based concrete plasticizer. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 150–157, nov. 2015.

KATAHIRA, R.; ELDER, T. J.; BECKHAM, G. T. Chapter 1. A Brief Introduction to Lignin Structure. In: BECKHAM, G. T. (Ed.). **Lignin Valorization:**

**Emerging Approaches.** [s.l: s.n.]. v. 2018-Januap. 1–20.

KHAN, T. A.; LEE, J.-H.; KIM, H.-J. **Lignin-Based Adhesives and Coatings.** [s.l: s.n.].

KLETT, A. S. **Purification , Fractionation , and Characterization of Lignin from Kraft Black Liquor for Use as a Renewable Biomaterial.** [s.l.] Clemson University, 2017.

KOUISNI, L. et al. LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5152–5159, 3 out. 2016.

KUMAR, A. et al. Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 235–271, fev. 2020.

KUO, M. **Energy from Biomasses** Iowa State University, , 2013. Disponível em: <[https://www.nrem.iastate.edu/class/assets/for202/Energy from Biomass.doc](https://www.nrem.iastate.edu/class/assets/for202/Energy%20from%20Biomass.doc)>

LANCEFIELD, C. S. et al. Identification of a diagnostic structural motif reveals a new reaction intermediate and condensation pathway in kraft lignin formation. **Chemical Science**, v. 9, n. 30, p. 6348–6360, 2018.

LAUBERTS, M. et al. Fractionation of technical lignin with ionic liquids as a method for improving purity and antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 512–520, 2017.

LEVIN, M.; REDELIUS, P. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters and Solubility Spheres for Naphthenic Mineral Oils. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p. 3395–3401, 17 set. 2008.

LEWIS, N. G. A 20th century roller coaster ride: a short account of lignification. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 2, n. 2, p. 153–162, 1999.

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

LI, Q. et al. Quality carbon fibers from fractionated lignin. **Green Chemistry**, v. 19, n. 7, p. 1628–1634, 2017.

LI, Y. et al. An “ideal lignin” facilitates full biomass utilization. **Science Advances**, v. 4, n. 9, p. eaau2968, 28 set. 2018.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (EDS.). **Methods in Lignin Chemistry.** Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992.

MANSSON, P. Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins. **Holzforschung**, v. 37, n. 3, p. 143–146, 1983.

MARTONE, P. T. et al. Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell-Wall Architecture. **Current Biology**, v. 19, n. 2, p. 169–175, 2009.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **Xiii Simpep**, p. 1–11, 2006.

MENG, X. et al. Characterization of fractional cuts of co-solvent enhanced lignocellulosic fractionation lignin isolated by sequential precipitation. **Bioresource Technology**, v. 272, n. September 2018, p. 202–208, 2019.

MIKLAUTZ, H. et al. Automated determination of the pK<sub>a</sub> values of 4-hydroxybenzoic acid in cosolvent-water mixtures and related solvent effects using a modified HPLC system. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 5, p. 1191–1195, 2006.

MOREIRA, P. H. S. S. et al. Production of carboxymethyl lignin from sugar cane bagasse: A cement retarder additive for oilwell application. **Industrial Crops and Products**, v. 116, n. February, p. 144–149, 2018.

MYRVOLD, B. O. A new model for the structure of lignosulphonates. Part 1. Behaviour in dilute solutions. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 214–219, 2008.

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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

NOVO, L. P.; CURVELO, A. A. S. Hansen Solubility Parameters: A Tool for Solvent Selection for Organosolv Delignification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 31, p. 14520–14527, 2019.

OLIVEIRA, V. B. L. G. DE; FRANCO, L. P. B. **PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA DO LICOR NEGRO**, 2019.

PARK, S. Y. et al. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793–802, jan. 2018.

PASSONI, V. et al. Fractionation of Industrial Softwood Kraft Lignin: Solvent Selection as a Tool for Tailored Material Properties. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 2232–2242, 4 abr. 2016.

PATRÍCIA, S. B. et al. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149–154, 2014.

PATT, R. et al. Paper and Pulp. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. p. '.

POBINER, H. Improved inflection points in the non-aqueous potentiometric titration of acid functionalities in lignin chemicals by using internal standardization and ion exchange. **Analytica Chimica Acta**, v. 155, n. C, p. 57–65, 1983.

PODSCHUN, J.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 1–11, jun. 2015.

PONOMARENKO, J. et al. Characterization of Softwood and Hardwood LignoBoost Kraft Lignins with Emphasis on their Antioxidant Activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2051–2068, 20 fev. 2014.

RALPH, J. et al. Solution-State NMR of Lignins. In: ARGYROPOULOS, D. S. (Ed.). . **ADVANCES IN LIGNOCELLULOSIC CHARACTERIZATION**. [s.l.: s.n.].

RENCORET, J.; GUTIÉRREZ, A.; RÍO, J. C. DEL. **CHEMICAL COMPOSITION OF DIFFERENT EUCALYPTUS WOOD SPECIES USED FOR PAPER PULP MANUFACTURING**. Proceedings of the 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. **Anais...Vienna: 2006**Disponível em: <<https://digital.csic.es/handle/10261/86415>>

SADEGHIFAR, H. et al. Fractionation of Organosolv Lignin Using Acetone:Water and Properties of the Obtained Fractions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 1, p. 580–587, 3 jan. 2017.

SAITO, T. et al. Methanol fractionation of softwood Kraft lignin: Impact on the lignin properties. **ChemSusChem**, v. 7, n. 1, p. 221–228, 2014.

SCHRÖDER, D.; BUDĚŠÍNSKÝ, M.; ROITHOVÁ, J. Deprotonation of p-hydroxybenzoic acid: Does electrospray ionization sample solution or gas-phase structures? **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 38, p. 15897–15905, 2012.

SEVASTYANOVA, O. et al. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. n/a-n/a, 15 set. 2014.

STRASSBERGER, Z.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery. **RSC Advances**, v. 4, n. 48, p. 25310–25318, 2014.

TAGAMI, A. et al. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft

lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. **Industrial Crops and Products**, v. 129, n. November 2018, p. 123–134, mar. 2019.

TALEBI AMIRI, M. et al. Fractionation of lignocellulosic biomass to produce uncondensed aldehyde-stabilized lignin. **Nature Protocols**, v. 14, n. 3, p. 921–954, 18 mar. 2019.

TIAINEN, E. et al. Determination of phenolic hydroxyl groups in lignin by combined use of  $^1\text{H}$  NMR and UV spectroscopy. **Holzforschung**, v. 53, n. 5, p. 529–533, 1999.

TOLEDANO, A. et al. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 38–43, 2010.

TOMANI, P. The lignoboost process. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 1, p. 53–58, 2010.

ULIYANCHENKO, E.; VAN DER WAL, S.; SCHOENMAKERS, P. J. Challenges in polymer analysis by liquid chromatography. **Polymer Chemistry**, v. 3, n. 9, p. 2313–2335, 2012.

VEBBER, G. C.; PRANKE, P.; PEREIRA, C. N. Calculating hansen solubility parameters of polymers with genetic algorithms. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p. n/a-n/a, 5 jan. 2014.

VIRMOND, E. et al. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing brazil as a case study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 197–229, 2013.

VOELKEL, A. et al. **SURFACE CHARACTERIZATION OF LIGNIN MATERIALS BY MEANS OF INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY**. WIT Transactions on Engineering Sciences. **Anais...**21 jun. 2017Disponível em: <<http://library.witpress.com/viewpaper.asp?pcode=MC17-020-1>>

WANG, Y.-Y. et al. Fast Fractionation of Technical Lignins by Organic Cosolvents. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6064–6072, 7 maio 2018.

WATKINS, D. et al. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26–32, 2015.

WENG, M. Determination of the Hansen solubility parameters with a novel

optimization method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 16, p. n/a-n/a, 20 abr. 2016.

WERTZ, J.-L. et al. **Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2017.

WOERNER, D. L.; MCCARTHY, J. L. Lignin. 24. Ultrafiltration and light-scattering evidence for association of kraft lignins in aqueous solutions. **Macromolecules**, v. 21, n. 7, p. 2160–2166, jul. 1988.

YOSHIDA, H.; MÖRCK, R.; KRINGSTAD, K. P. Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic Solvents. **Holzforschung**, v. 41, n. 3, p. 51–60, 1987.

ZHANG, H. et al. A practicable process for lignin color reduction: Fractionation of lignin using methanol/water as a solvent. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5152–5162, 2017.

ZHOU, M. et al. Content determination of phenolic hydroxyl and carboxyl in lignin by aqueous phase potentiometric titration. **Huagong Xuebao/CIESC Journal**, v. 63, n. 1, p. 258–265, 2012.

# Apêndices

## Apêndice A – Dados de Solubilização da lignina Kraft alcalina

Tabela 7 - Dados de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos

Solvente	Ensaio 1									
	Lignina (g)	Papel filtro (g)	Placa de Petri (g)	Papel + placa + insolúvel (g)	Insolúvel (g)	Recipiente (g)	Recipiente + solúvel (g)	Solúvel (g)	Insolúvel (%)	Solúvel (%)
Diclorometano	5,0005	1,0840	39,7465	45,1574	4,3269	30,2296	30,5159	0,2863	86,53	5,73
Metanol	5,0048	0,5359	35,2048	38,5339	2,7932	40,4849	42,5812	2,0963	55,81	41,89
Etanol	4,9947	0,5828	0,0000	4,9058	4,3230	45,8081	46,3055	0,4974	86,55	9,96
Propanol	5,0308	0,5304	33,1461	38,4861	4,8096	39,4667	39,5641	0,0974	95,60	1,94
Isopropanol	5,0054	0,5675	31,9296	36,9509	4,4538	34,2988	34,5094	0,2106	88,98	4,21
Butanol	5,0022	0,5662	39,9751	45,3358	4,7945	29,4732	29,5395	0,0663	95,85	1,33
Hexano	5,0009	1,0617	38,9126	44,6793	4,7050	28,6951	28,7033	0,0082	94,08	0,16
Tolueno	5,0029	1,0878	39,0581	44,9538	4,8079	31,9292	31,9380	0,0088	96,10	0,18
Heptano	4,9948	1,0850	39,7959	45,5499	4,6690	39,7472	39,7567	0,0095	93,48	0,19
Acetona	5,0005	1,0889	37,2214	42,1936	3,8833	45,8069	46,6280	0,8211	77,66	16,42
Acetato de etila	5,0171	1,0943	39,5702	45,4315	4,7670	40,4862	40,5866	0,1004	95,02	2,00
Tetrahidrofurano	4,9951	1,0676	44,0694	48,8025	3,6655	40,4872	41,6325	1,1453	73,38	22,93
Água	4,9969	1,0615	39,4671	43,2501	2,7215	42,4112	44,2247	1,8135	54,46	36,29
Clorofórmio	5,0274	0,5594	34,5288	39,7476	4,6594	29,4748	29,5931	0,1183	92,68	2,35
Solvente	Ensaio 2									
	Lignina (g)	Papel filtro (g)	Placa de Petri (g)	Papel + placa + insolúvel (g)	Insolúvel (g)	Recipiente (S) (g)	Recipiente + solúvel (g)	Solúvel (g)	Insolúvel (%)	Solúvel (%)
Diclorometano	5,0270	1,0746	39,7950	45,2193	4,3497	33,7536	34,0326	0,2790	86,53	5,55
Metanol	5,0096	0,5398	33,1457	36,5321	2,8466	39,0589	40,9898	1,9309	56,82	38,54
Etanol	5,0018	0,5889	35,3366	40,2378	4,3123	27,6465	28,1319	0,4854	86,21	9,70
Propanol	5,0230	0,5567	26,6531	31,8526	4,6428	31,9297	32,0672	0,1375	92,43	2,74
Isopropanol	5,0880	0,5315	31,9300	36,8592	4,3977	34,2991	34,5114	0,2123	86,43	4,17
Butanol	4,9912	0,5629	26,3913	31,8119	4,8577	27,6005	27,6513	0,0508	97,33	1,02
Hexano	5,0035	1,0942	35,9737	41,8203	4,7524	40,4401	40,4517	0,0116	94,98	0,23
Tolueno	4,9977	1,0870	29,4688	35,2893	4,7335	28,3351	28,3550	0,0199	94,71	0,40
Heptano	5,0026	1,0756	37,2191	42,9727	4,6780	45,8061	45,8169	0,0108	93,51	0,22
Acetona	4,9976	1,0694	39,5690	44,6110	3,9726	31,9271	32,7041	0,7770	79,49	15,55
Acetato de etila	4,9996	1,0888	44,0694	49,9429	4,7847	37,7255	37,7967	0,0712	95,70	1,42
Tetrahidrofurano	5,0021	1,0897	36,7385	41,0406	3,2124	29,4727	30,9038	1,4311	64,22	28,61
Água	4,9985	1,0718	39,5699	43,3198	2,6781	37,7256	39,6406	1,9150	53,58	38,31
Clorofórmio	5,0002	0,5405	39,5661	44,8959	4,7893	27,8844	27,9846	0,1002	95,78	2,00

Tabela 8 - Dados de solubilização da lignina Kraft alcalina em solventes orgânicos utilizados na Figura 10.

Solvente	Solúvel		Insolúvel		Concentração (g·l <sup>-1</sup> )	
	Média (%)	Desvio (%)	Média (%)	Desvio (%)	Média (%)	Desvio (%)
Metanol	40,21	1,67	56,32	0,72	40,27	1,654
Água	37,30	1,01	54,02	0,63	37,29	1,015
Tetrahidrofurano	25,77	2,84	68,80	6,48	25,76	2,858
Acetona	15,98	0,44	78,57	1,30	15,98	0,441
Etanol	9,83	0,13	86,38	0,24	9,83	0,12
Diclorometano	5,64	0,09	86,53	0,00	5,65	0,073
Isopropanol	4,19	0,02	87,71	1,80	4,23	0,017
Clorofórmio	2,18	0,17	94,23	2,19	2,19	0,181
Propanol	2,34	0,40	94,02	2,24	2,35	0,401
Acetato de etila	1,71	0,29	95,36	0,49	1,72	0,292
Butanol	1,17	0,15	96,59	1,04	1,17	0,155
Tolueno	0,29	0,11	95,41	0,98	0,29	0,111
Heptano	0,20	0,01	93,49	0,02	0,20	0,013
Hexano	0,20	0,03	94,53	0,64	0,20	0,034

## Apêndice B – Dados de parâmetros de solubilidade em função do critério de solubilidade

Tabela 9 - Dados de parâmetros de solubilidade e interação de solventes com a lignina Kraft alcalina em função do critério de solubilidade (CS).

CS = 0 %							CS = 1 %						
Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED	Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	IN	0,73	Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	IN	0,93
THF	16,8	5,7	8	19,46	IN	0,11	THF	16,8	5,7	8	19,46	IN	0,47
Acetona	15,5	10,4	7	19,94	IN	0,29	Acetona	15,5	10,4	7	19,94	IN	0,70
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	IN	0,52	Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	IN	0,55
DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	IN	0,28	DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	IN	0,69
isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	IN	0,34	isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	IN	0,26
Propanol	16	6,8	17,4	24,60	IN	0,39	Propanol	16	6,8	17,4	24,60	IN	0,33
Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	IN	0,29	Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	IN	0,72
Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	IN	0,14	Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	IN	0,55
Butanol	16	5,7	15,8	23,20	IN	0,31	Butanol	16	5,7	15,8	23,20	IN	0,20
Tolueno	18	1,4	2	18,16	IN	0,48	Tolueno	18	1,4	2	18,16	OUT	1,06
Heptano	15,3	0	0	15,30	IN	0,58	Heptano	15,3	0	0	15,30	OUT	1,24
Hexano	14,9	0	0	14,90	IN	0,59	Hexano	14,9	0	0	14,90	OUT	1,26
CS = 5 %							CS = 15 %						
Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED	Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	IN	0,97	Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	IN	1,00
THF	16,8	5,7	8	19,46	IN	1,00	THF	16,8	5,7	8	19,46	IN	1,00
Acetona	15,5	10,4	7	19,94	IN	0,95	Acetona	15,5	10,4	7	19,94	IN	0,66
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	IN	0,99	Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	OUT	1,00
DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	IN	0,99	DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	OUT	1,05
isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	OUT	1,01	isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	OUT	1,04
Propanol	16	6,8	17,4	24,60	OUT	1,01	Propanol	16	6,8	17,4	24,60	OUT	1,03
Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	OUT	1,03	Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	OUT	1,23
Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	OUT	1,00	Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	OUT	1,00
Butanol	16	5,7	15,8	23,20	OUT	1,02	Butanol	16	5,7	15,8	23,20	OUT	1,05
Tolueno	18	1,4	2	18,16	OUT	1,04	Tolueno	18	1,4	2	18,16	OUT	1,42
Heptano	15,3	0	0	15,30	OUT	1,04	Heptano	15,3	0	0	15,30	OUT	1,50
Hexano	14,9	0	0	14,90	OUT	1,04	Hexano	14,9	0	0	14,90	OUT	1,49
CS = 32 %							CS = 50 %						
Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED	Solv	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_{Hild}$	IN/OUT	RED
Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	IN	1,00	Metanol	15,1	12,3	22,3	29,61	OUT	2,74
THF	16,8	5,7	8	19,46	OUT	1,65	THF	16,8	5,7	8	19,46	OUT	1,53
Acetona	15,5	10,4	7	19,94	OUT	1,77	Acetona	15,5	10,4	7	19,94	OUT	2,01
Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	OUT	1,04	Etanol	15,8	8,8	19,4	26,52	OUT	2,22
DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	OUT	1,77	DCM	18,2	6,3	6,1	20,20	OUT	1,25
isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	OUT	1,17	isopropanol	15,8	6,1	16,4	23,58	OUT	1,97
Propanol	16	6,8	17,4	24,60	OUT	1,12	Propanol	16	6,8	17,4	24,60	OUT	1,99
Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	OUT	1,78	Clorofórmio	17,8	3,1	5,7	18,95	OUT	1,44
Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	OUT	1,70	Ac. de Etila	15,8	5,3	7,2	18,15	OUT	1,83
Butanol	16	5,7	15,8	23,20	OUT	1,20	Butanol	16	5,7	15,8	23,20	OUT	1,88
Tolueno	18	1,4	2	18,16	OUT	2,00	Tolueno	18	1,4	2	18,16	OUT	1,77
Heptano	15,3	0	0	15,30	OUT	2,13	Heptano	15,3	0	0	15,30	OUT	2,55
Hexano	14,9	0	0	14,90	OUT	2,14	Hexano	14,9	0	0	14,90	OUT	2,63

### Apêndice C – Dados de concentração de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila nas frações solúveis e insolúveis obtidas pelo fracionamento da lignina Kraft alcalina

Tabela 10 - Dados de concentração de hidroxilas fenólicas e grupos carboxila obtidos por titulação aquosa das frações solúveis e insolúveis obtidas pelo fracionamento da lignina Kraft alcalina.

Amostra	Fração	COOH (mmol/g)	Desvio	Desvio (%)	OH ph (mmol/g)	Desvio	Desvio (%)
Bruta	-	0,92	0,07	7,3	1,86	0,22	11,8
Butanol	insolúvel	1,46	0,12	8,3	2,29	0,25	11,0
Butanol	solúvel	0,96	0,26	27,6	2,38	0,10	4,2
THF	insolúvel	1,66	0,16	9,4	1,89	0,02	0,9
THF	solúvel	1,05	0,13	11,9	2,81	0,17	6,1
DCM	insolúvel	2,01	0,49	24,4	2,58	0,42	16,2
DCM	solúvel	1,61	0,07	4,6	4,13	0,22	5,4
Etanol	insolúvel	1,89	0,52	27,4	2,31	0,52	22,7
Etanol	solúvel	2,32	0,49	21,3	4,40	0,14	3,1
iso-propanol	insolúvel	1,35	0,01	1,1	2,08	0,02	1,1
iso-propanol	solúvel	1,05	0,24	23,2	2,32	0,13	5,5
H <sub>2</sub> O	insolúvel	1,16	0,01	1,1	2,34	0,04	1,9
H <sub>2</sub> O	solúvel	1,61	0,05	3,3	1,69	0,16	9,4
Metanol	insolúvel	1,95	0,14	7,3	2,08	0,00	0,1
Metanol	solúvel	1,36	0,14	10,5	2,83	0,07	2,6
Propanol	insolúvel	1,48	0,47	31,4	2,35	0,03	1,2
Propanol	solúvel	1,41	0,35	24,6	3,02	0,08	2,7
Ac. de Etila	insolúvel	1,60	0,36	22,2	2,18	0,29	13,2
Ac. de Etila	solúvel	1,21	0,21	17,2	3,46	0,28	8,2
Clorofórmio	insolúvel	1,71	0,07	4,2	2,24	0,07	3,2
Clorofórmio	solúvel	0,82	0,35	42,1	2,74	0,35	12,8
Acetona	insolúvel	1,56	0,14	8,8	1,39	0,14	10,3
Acetona	solúvel	1,11	0,34	30,8	3,38	0,53	15,8
Hexano	insolúvel	1,22	0,06	4,7	1,99	0,26	13,0
Heptano	insolúvel	1,49	0,46	31,0	2,33	0,15	6,5
Tolueno	insolúvel	1,96	0,26	13,5	2,54	0,05	1,9

# Anexos

## Anexo A – Nomeação de Eixos

axesLabelsAlign3D.m (ARTHINGTON, 2012). Linguagem MATLAB.

```
function axesLabelsAlign3D(~,~)
%function axesLabelsAlign3D
%Set the x and y axis labels of the current axes to be aligned to
%the orientation of the axes.
%Author: M Arthington
%Date: 02/05/2010
%
%Example 1, apply to current axes:
%axesLabelsAlign3D
%
%Example 2, execute in current axes after each rotation:
%h=rotate3d;
%set(h, 'ActionPostCallback', @axesLabelsAlign3D);
%
%Updated 14 June 2011:
%The axes must be of equal size in order for this function to work
correctly.
%i.e. run: axis equal, before running this function
%The position of the labels may not be where one would expect, but they
should be rotationally
%correct. The labels can be translated graphically to fix positioning
issues.
%Matlab decides where the position of the labels should be.
%The function has also been updated to allow camera roll too. This means
that the z
%axis label will also be rotated.
%Updated 30 January 2012:
%Updated help with examples. Fixed typos in help and warning message,
%functionally unchanged.

if ~all(get(gca, 'DataAspectRatio') == 1)
    warning('Axes must be set equal size for axesLabelsAlign3D to work
correctly (use: axis equal). Not aligning axes');
else
    [az,el] = view;

    Raz = [cosd(az) sind(az) 0;...
           -sind(az) cosd(az) 0;...
           0 0 1];

    Rel = [1 0 0;...
           0 cosd(el) -sind(el);
           0 sind(el) cosd(el)];

    u=get(gca, 'CameraUpVector');

    if ~(u(1)==0 && u(2)==0 && u(3)==1)
        p=get(gca, 'CameraPosition');
        t=get(gca, 'CameraTarget');
        v=(p-t);
        v=v/norm(v); %View vector from camera to target
        u = u/norm(u); %Camera up vector
        q = cross(v,u);
        q=q/norm(q);
```

```

    %Get the x axis's projection into the view plane and then find its
angle wrt the up vector
    xH = cross([1;0;0],v);
    xH = xH/norm(xH);
    xH = cross(xH,v);
    thetax = -acosd(dot(xH,u))+90;

    %Check which way the label needs to be rotated
    if dot(q,xH)>0
        thetax = -thetax;
    end
%Get the y axis's projection into the view plane and then find its angle
wrt the up vector
    yH = cross([0;1;0],v);
    yH = yH/norm(yH);
    yH = cross(yH,v);
    thetay = -acosd(dot(yH,u))+90;
    if dot(q,yH)>0
        thetay = -thetay;
    end
%Get the z axis's projection into the view plane and then find its angle
wrt the up vector
    zH = cross([0;0;1],v);
    zH = zH/norm(zH);
    zH = cross(zH,v);
    thetaz = -acosd(dot(zH,u))+90;
    if dot(q,zH)>0
        thetaz = -thetaz;
    end
    else %When rotate3d has been used, the up vector isn't set by matlab
correctly
    %Calculate current orientation of x and y axes in view coordinates
    xax = Rel*Raz*[1;0;0];
    yax = Rel*Raz*[0;1;0];

    %Project x and y into current viewing plane
    n1=cross(xax,[0;1;0]);
    x = cross([0;1;0],n1);

    n1=cross(yax,[0;1;0]);
    y = cross([0;1;0],n1);

    thetax = atand(x(3)/x(1));
    thetay = atand(y(3)/y(1));
    if ~any(x)
        thetax = 0;
    end
    if ~any(y)
        thetay = 0;
    end
    thetaz = 90;
end
    %Orientate these labels to be aligned with the
%axis directions.
    set(get(gca,'xlabel'),'rotation',thetax);
    set(get(gca,'ylabel'),'rotation',thetay);
    set(get(gca,'zlabel'),'rotation',thetaz);
end
end

```

## Anexo B – Função de Malha

makemesh.m (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017a). Linguagem MATLAB.

```
%specify input and output files
infile = 'pcbmdata.txt';
outfile1 = 'pcbm.mesh';
outfile2 = 'pcbm.out';
%number of solvents/vertices
D=load(infile);
ns = size(D,1); %number of solvents
X=D(1:ns,:);
%form the Delaunay triangulation
DT = DelaunayTri(X(:,1),X(:,2),X(:,3));
nt = size(DT,1);%number of tetrahedra
verts=[X(:,1),X(:,2),X(:,3), zeros(size(X(:,1)))];
tets=[DT(:,1:4) [0:1:nt-1]'];
tri=[freeBoundary(DT) zeros(size(freeBoundary(DT),1),1)];
%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);
```

## Anexo C – Reconstrução de Tetraedros

ffpcbm.edp (HOWELL; ROESING; BOUCHER, 2017a). Linguagem FreeFEM++.

```

mesh3 Th("pcbm.mesh"); //load the mesh file
fespace Vh(Th,P13d); //declare the finite element space
Vh f; //the solubility function
ifstream fin("pcbm.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;
}

```

## Anexo D – Função de Minimização

QF.m (GHARAGHEIZI, 2007). Linguagem MATLAB.

```
function y=QF(x,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n)
dd=x(1);
dp=x(2);
dh=x(3);
R_o=x(4);
R_a=sqrt(4*(dd-delta_d).^2 + (dp-delta_p).^2 + (dh-delta_h).^2);
for i=1:n
    if R_a(i)>R_o
        if solubility(i)==0
            A(i)=1;
        else
            A(i)=exp(R_o-R_a(i));
        end
    else
        R_a(i)<R_o;
        if solubility(i)==0
            A(i)=exp(R_a(i)-R_o);
        else
            A(i)=1;
        end
    end
end
y=abs(((prod(A))^(1/n))-1);
```

## Anexo E – Código de Gharagheizi

HSP.m (GHARAGHEIZI, 2007). Linguagem MATLAB.

```
% A Simple Program To Calculate Hansen Solubility Parameters % Farhad
Gharagheizi & Mahmood Torabi Angaji, % Department of Chemical Engineering,
% Faculty of Engineering, University of Tehran. % 30 September, 2005. %----
----- clc

clear all
Solvents_Database;
n=41;
delta_d = (data(:,1))';
delta_p = (data(:,2))';
delta_h = (data(:,3))';
solubility = (data(:,4))';

a(1) = mean(delta_d);
a(2) = mean(delta_p);
a(3) = mean(delta_h);
a(4) = sqrt(a(1)^2+a(2)^2+a(3)^2);

guess=a;

options = optimset('Display','off');

res = 1;

while res>1e-4
[delta,res] =
fminsearch(@QF,guess,options,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n);
guess = delta;
end

d_d=delta(1);
d_p=delta(2);
d_h=delta(3);
R_o=delta(4);

R_a=sqrt(4*(d_d-delta_d).^2 + (d_p-delta_p).^2 + (d_h-delta_h).^2);
RED=(R_a/R_o);

clc

disp('*****')
disp('Delta_d      Delta_p      Delta_h      Solub      RED')
disp('*****')
disp(['delta_d' delta_p' delta_h' solubility' RED'])
disp('Data Fit ==')

Data_Fit=1+QF(delta,delta_d,delta_p,delta_h,solubility,n);

disp(Data_Fit)

disp('Delta_d      Delta_p      Delta_h      R_o');

disp([d_d d_p d_h R_o])
```

## Anexo F – Algoritmo de Gharagheizi

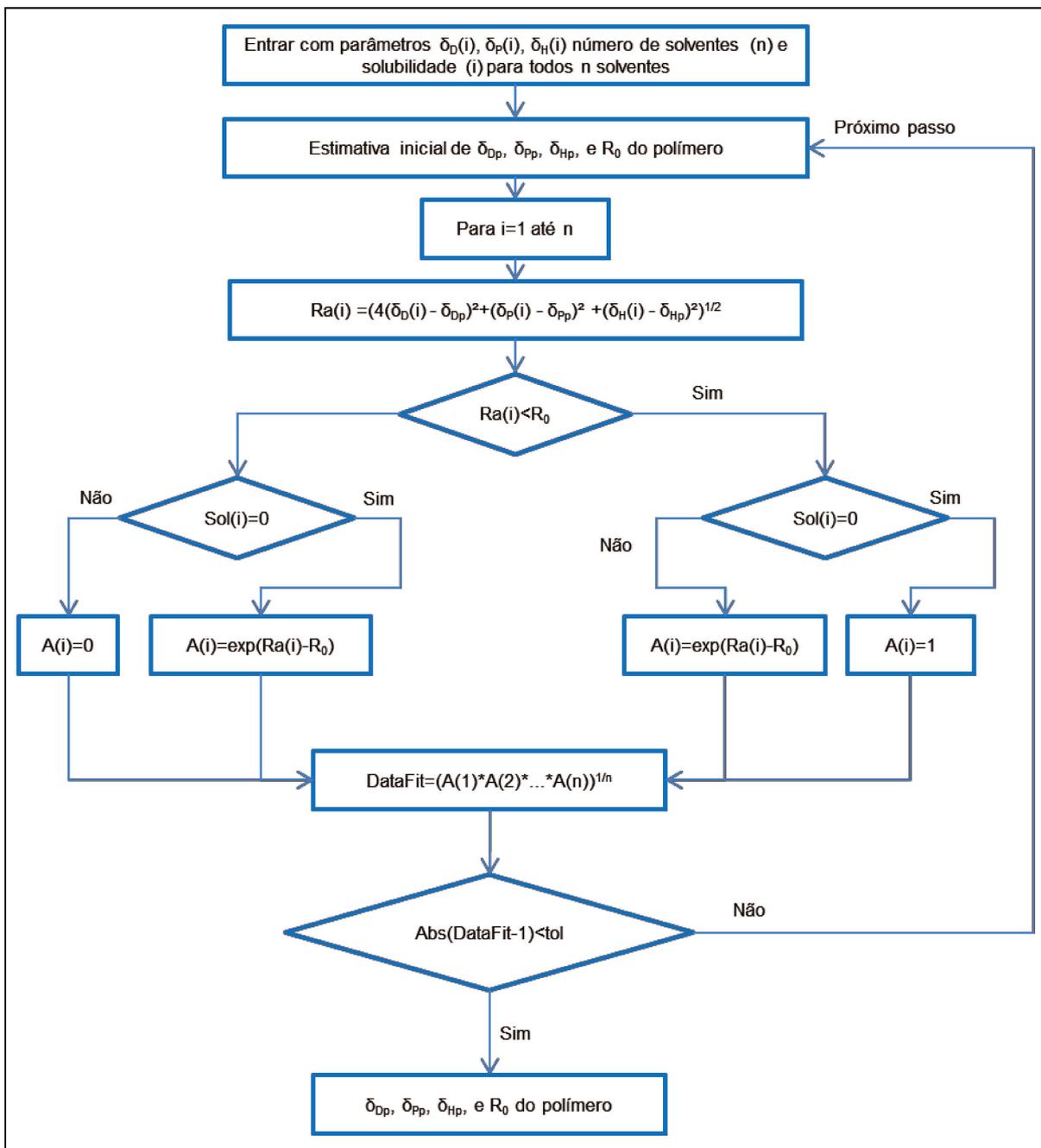


Figura 43 – Algoritmo para determinação de HSP. Adaptado de Gharagheizi (2007).