

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGNINA NA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Palavras-Chave: Lignina, Concentração, Fracionamento

Autores(as):

LUIZA TRENCH DE CAMARGO LUZ , FEQ - UNICAMP

ME. FELIPE PETROFF DE OLIVEIRA, (Co-orientador) FEQ - UNICAMP

ME. JOÃO CLÁUDIO VIEIRA, (Co-orientador), FEQ - UNICAMP

Prof^a. Dr^a. PATRICIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ (Orientadora), FEQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A lignina, em sua forma nativa, é um dos polímeros mais abundantes no planeta, sendo a maior fonte de carbono aromático na Terra. A lignina Kraft é um resíduo do processo Kraft para a obtenção de papel e celulose. O processo Kraft é amplamente empregado no país, visto que atualmente o Brasil é um dos países que lideram a produção e exportação de celulose (FAO, 2021; ANEEL, 2022), porém o destino principal dessa lignina Kraft na indústria é a queima na unidade de processamento para promover integração energética. Considerando o seu baixo poder calorífico (25,1 MJ/kg)(OLIVEIRA,2020) em relação a outros combustíveis, como o diesel (45 MJ/kg) por exemplo, e visando a reutilização de resíduos industriais como alternativa ambiental, a valorização da lignina Kraft como alternativa sustentável para diferentes produtos e materiais tornou-se um tópico de interesse (ADYHAL; JOÃO PAULO, 2015).

No processo Kraft, a lignina nativa é submetida a altas pressões e temperaturas e exposta a um meio altamente alcalino. Dessa forma, as ligações que unem as unidades fundamentais são quebradas, alterando sua estrutura (OLIVEIRA, 2020). Conseqüentemente, para que seja possível a utilização deste material, deve-se estudar formas de contornar a alta heterogeneidade da lignina Kraft. Neste sentido, a técnica de fracionamento de solventes visa, baseando-se no conceito de solubilidade, realizar uma separação da lignina considerando os grupos funcionais e massa molar a partir da afinidade de partes da lignina com o solvente. Tal técnica também permite a recuperação de solventes, sendo viável a aplicação na indústria.

Para ir além do conceito qualitativo de solubilidade “semelhante dissolve semelhante”, utiliza-se uma abordagem mais rigorosa e qualitativa para definir um “bom” e um “mau” solvente: os Parâmetros

de Solubilidade de Hansen (*Hansen Solubility Parameters – HSP*) (HANSEN; BJÖRKMAN, 1998). Tais parâmetros levam em consideração as forças de dispersão (δD), forças de dipolo permanente-dipolo permanente (δP) e ligações de hidrogênio (δH), formando uma esfera de interação. A esfera delimita a região de “bons” e “maus” solventes, dependendo do critério de solubilidade escolhido. E para complementar a análise também são utilizados os Parâmetros Funcionais de Solubilidade (*Functional Solubility Parameters - FSP*), que permitem construir uma casca representando de forma visual e dinâmica com as mesmas coordenadas do espaço de Hansen.

Dessa forma, a fim de viabilizar a valorização deste resíduo, devem ser estudadas rotas de fracionamento, a fim de separar frações com funcionalidades químicas específicas. Os Parâmetros de Solubilidade de Hansen juntamente com os Parâmetros Funcionais de Solubilidade, permitem entender como a variação da concentração de lignina afeta a solubilização da mesma e possivelmente colaborar com rotas de fracionamento.

METODOLOGIA:

1. Ensaios de Solubilização

Inicialmente, foram adicionados 50 mL de solvente a um Erlenmeyer contendo 10 g de lignina Kraft, na concentração de 200 g/L. O sistema foi agitado magneticamente por 2 horas. Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo por um filtro Unifil C42 Faixa Azul, 1 – 2 μm . O precipitado retido no filtro foi seco em estufa, e para evaporar o solvente, foi utilizado o aparelho Clevenger. Logo depois, o solvente residual foi evaporado em estufa a 100°C. Repetiu-se o procedimento com 2,5 g de lignina Kraft (50 g/L) e 5,0 g (100 g/L). Doze solventes foram utilizados neste estudo: acetona, acetato de etila, diclorometano, etanol, hexano, isopropanol, metanol, tetrahidrofurano, metilisobutilcetona, metiletilcetona, n-propanol e butanol.

Foram pesadas tanto as frações solúveis quanto as insolúveis obtidas pela filtração a vácuo. A partir da fração insolúvel, calculou-se o rendimento para cada solvente pela Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_T - m_i}{m_T} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_T é a massa total de lignina utilizada e m_i é a massa da fração insolúvel.

2. Construção dos gráficos de HSP e FSP

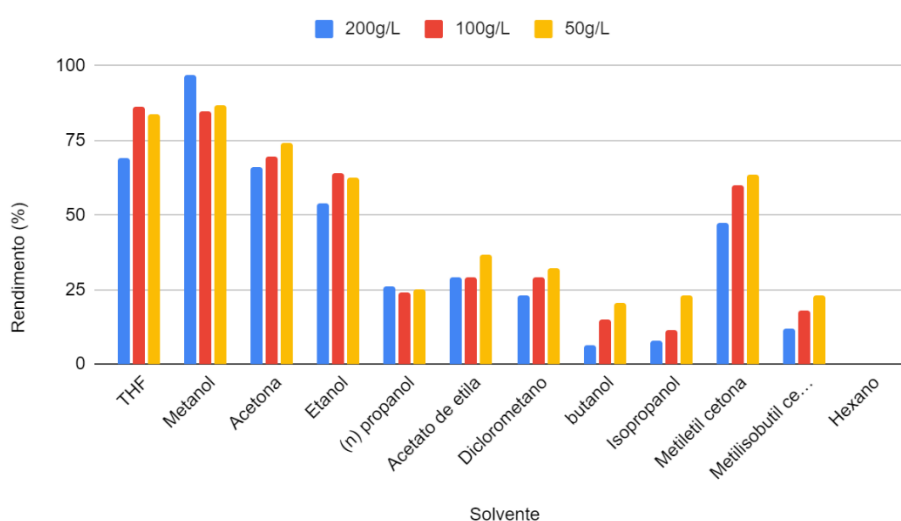
Com os valores de rendimento e dos parâmetros de Hansen de cada solvente, foram construídos os gráficos com a esfera e casca no espaço de Hansen, utilizando o código de Gharagheizi (2007) na linguagem Matlab.

RESULTADOS:

1. Valores de Rendimento

A partir dos valores de rendimentos calculados, construiu-se o gráfico representado na Figura 1, contemplando as concentrações estudadas. Observa-se que o metanol e o THF apresentaram os maiores rendimentos em todas as concentrações, seguidos da acetona e etanol. Os solventes com maior rendimento são solventes polares, enquanto os de menor rendimento são em sua maioria solventes apolares, não apresentando uma boa afinidade com a lignina, que tem muitos grupos polares. Colocando em ordem crescente de rendimento dos solventes, tiveram sequências muito parecidas para as três concentrações.

Figura 1 – Rendimentos observados entre diferentes concentrações e solventes.



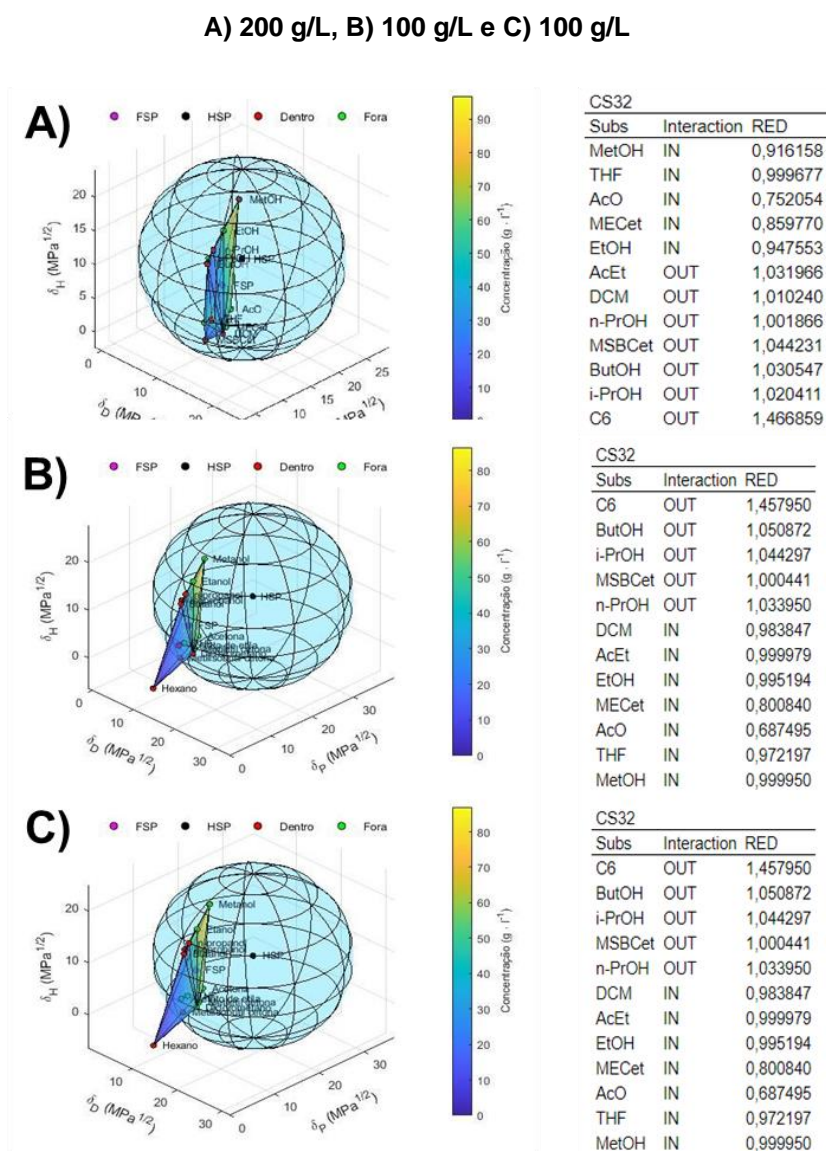
2. Esferas e Cascas no espaço de Hansen

A partir dos valores de rendimento e dos parâmetros de Hansen, foi possível obter os gráficos da esfera de Hansen e dos parâmetros de solubilidade, utilizando os critérios de solubilidade 1%, 5%, 15%, 32%, 50%, 70% e 95%. Dessa forma, um solvente que atinja ou supere o critério de solubilidade é considerado um “bom solvente” para dissolver a lignina, enquanto os solventes que não atendem a esse critério são considerados “maus solventes”, logo, foram criados diversos cenários para categorizar os solventes. Supunha-se que os raios de interação das esferas para $25 \leq CS \leq 75\%$ seriam menores do que em $CS = 1\%$, pois menos solventes seriam considerados bons, resultando em uma esfera de interação menor, no entanto, os raios de interação nesse intervalo de CS foram maiores.

Comparando as esferas de cada concentração notou-se que em todas de critério 1% e 5% todos os solventes, exceto o hexano, estão dentro da esfera. Ao mudar o critério para 15% observa-se que o isopropanol e o metilisobutilcetona são maus solventes para a concentração de 200 g/L, porém são bons para a concentração menor de 50 g/L. O metanol por sua vez é caracterizado como mau solvente para a concentração de 100 g/L.

Utilizando o critério de 32% (Figura 2), destaca-se que apenas na concentração de 200g/L o isopropanol é caracterizado como bom solvente. Pode-se atribuir este comportamento à maior concentração de lignina, fornecendo mais moléculas para interagirem com o solvente. Para o critério de 50%, observa-se que o THF e o metiletilcetona estão fora da esfera para a solução mais concentrada, enquanto nas outras estão dentro. Para o critério de 70% observa-se que o etanol e o metiletilcetona são considerados bons solventes para a solução menos concentrada, diferentemente das outras.

Figura 2 – Critério de solubilidade de 32% para diferentes concentrações:



CONCLUSÕES

Este trabalho explorou a solubilidade da lignina em diferentes solventes, focando na análise das propriedades de solubilidade usando os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP) e os Parâmetros Funcionais de Solubilidade (FSP). Os ensaios de solubilização para diferentes concentrações de lignina permitiram entender as forças intermoleculares que afetam a solubilização e identificar regiões de "bons" e "maus" solventes. Os resultados mostraram que dependendo da

concentração utilizada, os solventes podem ser classificados de forma diferente, contribuindo para o desenvolvimento de técnicas de fracionamento mais eficientes e específicas.

BIBLIOGRAFIA

ADHYAL, S. B.; JOÃO PAULO, R. A. **Avaliação do poder calorífico de combustíveis líquidos**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2015. Disponível em: [Link](#)

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Pulp and paper: cenário global e tendências**. EPE/IEA, 2022. Disponível em: [Link](#)

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**. 2014.

CASTRO, H. F. **Papel e celulose**. 2009. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena - EEL.

FAO - **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Online data FAOSTAT. Disponível em: [Link](#).

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

OLIVEIRA, A. C.; SILVA, R. C. **Qualidade da lignina kraft**. Campinas: Embrapa, 2020. Disponível em: [Link](#)

OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina Kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. 2020. Universidade Estadual de Campinas.

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

RIBEIRO, W. C. **Caracterização de ligninas Kraft de *Eucalyptus urograndis* com relação à estrutura e parâmetros de solubilidade**. 2020. Universidade Estadual de Campinas.