

APLICAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE NO ESTUDO DA LIGNINA KRAFT

Palavras-Chave: Lignina, Solubilidade, Fracionamento

Autores/as:

Renan José Scarpinelli [Faculdade de Engenharia Química]

Profa. Dra. Patricia Fazio Martins Martinez (orientadora) [Faculdade de Engenharia Química]

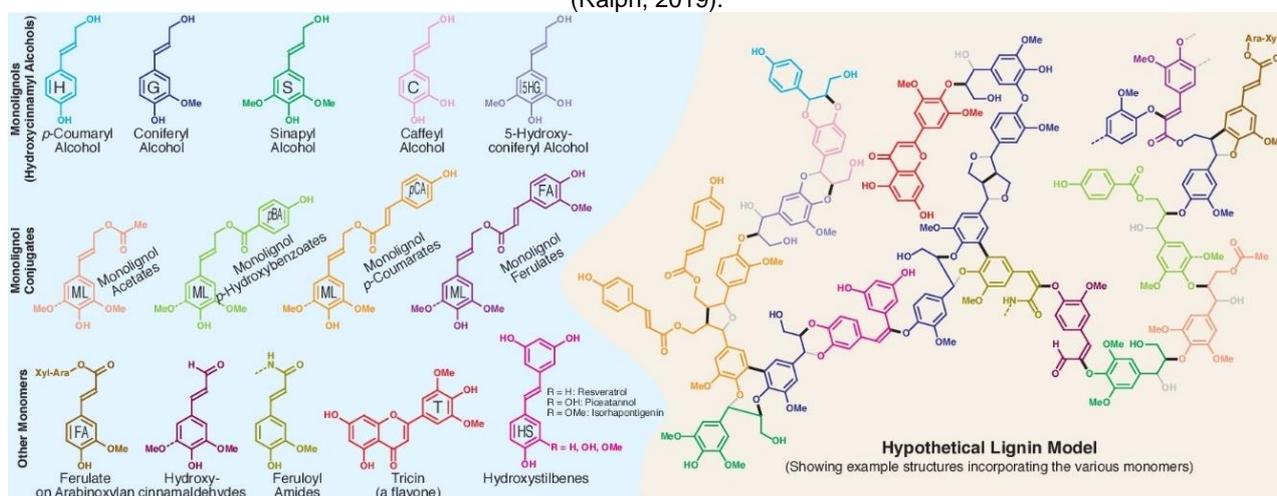
Msc. Felipe Petroff de Oliveira (Coorientador) [Faculdade de Engenharia Química]

INTRODUÇÃO:

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na biosfera, estando atrás apenas da celulose, representando a maior fonte de carbono aromático renovável disponível na natureza. Ela é encontrada na parede celular de plantas vascularizadas, sendo responsável por dar rigidez (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008).

Sua formação é realizada pela polimerização de monolignóis (unidades fenilpropanóides) cuja estrutura depende do tipo de planta. Entre os monolignóis mais frequentemente encontrados na estrutura da lignina destacam-se o álcool coniferílico (G), o álcool sinapílico (S) e o álcool *p*-cumarílico (H). A Figura 1 apresenta a estrutura química dos monolignóis mais abundantes e algumas de suas variações, bem como sua organização no polímero de lignina. Além disso, ressalta-se a ligação β -O-4', a mais presente na lignina nativa, onde o oxigênio ligado ao carbono β de um monolignol se liga ao carbono 4 de outro monolignol, indicado pelo símbolo de apóstrofe (').

Figura 1: Estrutura de monolignóis constituintes da lignina, suas interações e estrutura hipotética para lignina. Fonte: (Ralph, 2019).



Outrossim, a maior parte da lignina disponível industrialmente é originada do processo de polpação na indústria de papel e celulose, que possui como principal objetivo remover a lignina da madeira. Entre tais processos a polpação Kraft é predominante, com uma produção de lignina processada de aproximadamente 120 Mt/ano (DUVAL, 2016). Nesse processo, a madeira é submetida a um meio altamente alcalino, em condições de elevadas temperatura e pressão, a fim de romper as ligações β -O-4' presentes na lignina nativa e a solubilizar. Desse modo a lignina é fragmentada e conseqüentemente ocorre a redução da massa molar média durante a deslignificação (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). Sendo assim, a lignina Kraft é um material com alta heterogeneidade em relação aos grupos funcionais e as massas molares, característica que limita sua potencialidade de aplicação. O potencial de aplicação industrial da lignina estende-se na preparação de dispersantes para pigmentos, fibras de carbono, poliuretanos, poliésteres, resinas de fenol-formaldeído e ureia-formaldeído, resinas epóxi e adesivos, por exemplo (GANDINI, 2008). Entretanto, para melhorar a performance da lignina em tais aplicações necessita-se de frações de lignina mais homogêneas com relação aos tipos e quantidades de grupos funcionais, os quais influenciam nas propriedades da lignina e na determinação de uma aplicação mais viável.

A fim de superar o problema da alta heterogeneidade da lignina diferentes abordagens de separação foram propostas na literatura. Entre elas, a filtração por meio de membranas cerâmicas e a precipitação seletiva por abaixamento de pH possibilitam a obtenção de frações de lignina em faixas de massa molecular bem definidas. Contudo estas duas

técnicas não são capazes de obter ligninas com grupos funcionais específicos, uma característica necessária para a utilização em aplicações de alto valor agregado (CUI, 2014). Por fim, outra técnica que vem ganhando espaço na separação de lignina é o fracionamento por solventes, o qual baseia-se na interação de diferentes solventes com determinados grupos funcionais presentes em diferentes moléculas de lignina (DUVAL, 2016).

Tendo o que foi discorrido em vista, esse projeto objetiva aplicar a teoria de parâmetros de solubilidade a fim de contribuir com uma possível rota de fracionamento sequencial desse material. Não somente, o estudo foi realizado observando o efeito de diferentes concentrações de solubilização, mas também um código para cálculo dos parâmetros de solubilidade foi implementado em software livre.

METODOLOGIA:

A solubilidade é uma propriedade físico-química que mede a quantidade de uma substância (soluto) que pode ser dissolvida em outra (solvente). Ela pode ser expressa em unidades de molaridade [mol/L], concentração [g/L], fração molar ou em porcentagem de soluto/solvente. De forma geral, o conceito inicial de solubilidade leva em conta a semelhança que diferentes substâncias possuem entre si, contudo tal conceito é amplo e carece de critérios quantitativos para definir essa similaridade. Dessa forma, a fim de se entender mais acerca da solubilidade, Hildebrand e Scott propuseram uma abordagem termodinâmica, a qual permitiu a definição do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) dado pela raiz quadrada da densidade de energia coesiva de uma substância. Por meio desse parâmetro é possível comparar quantitativamente soluto e solvente, de forma que um par soluto/solvente com valor de δ próximos tendem a ser miscíveis, sendo um parâmetro de grande importância no estudo de solubilidade de não-eletrólitos. Entretanto, apesar da grande relevância do trabalho de Hildebrand e Scott, seu parâmetro apresenta limitações ao idealizar as interações entre substâncias e não prever o uso de misturas de solventes.

A fim de prever a solubilidade de maneira quantitativa mais rigorosa, Hansen propôs em 1967 que a energia total de vaporização de um líquido depende principalmente de três contribuições individuais (HANSEN, 2007), sendo elas as de dispersão, dipolo permanente - dipolo permanente e de ligações de hidrogênio. Sendo assim, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é relacionado com os Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP, do acrônimo em inglês para *Hansen Solubility Parameters*) δ_d , δ_p e δ_h como apresentado pela Equação 1. Tais parâmetros são expressos em unidades de MPa^{1/2}.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

Dessa forma, observou-se que substâncias com HSP similares tendem a ter alta afinidade, de forma que quanto mais próximos forem os parâmetros, maior será a interação intermolecular entre os materiais e a solubilização será favorecida.

Os parâmetros de solubilidade de Hansen podem ser representados num espaço cartesiano tridimensional em que um solvente é caracterizado pelo ponto de coordenadas iguais seus HSP's, enquanto a solubilidade de um soluto é representada por uma esfera de raio R_0 cujo centro é dado pelos HSP's do soluto e que seu volume deve conter interiormente todos os solventes e excluir todos os não-solventes. A este conjunto chama-se Espaço de Hansen, uma região esférica de interação entre solventes e soluto. Uma representação do Espaço de Hansen pode ser observada na Figura 2. Dessa forma, a interação específica entre um soluto e um solvente é refletida por dois parâmetros: a distância entre os HSP's (R_a) e a diferença de energia relativa entre as espécies analisadas (RED) (WENG, 2016). Esses parâmetros são descritos nas Equações 2 e 3, respectivamente, em que os parâmetros $\delta_{d,s}$, $\delta_{p,s}$ e $\delta_{h,s}$ referem-se ao solvente, enquanto os demais, ao soluto.

Assim, para um dado par solvente/soluto, um $RED < 1$ sugere alta interação intermolecular, enquanto um $RED > 1$ propõe baixa afinidade entre os compostos. Além disso, o uso da esfera de solubilidade apresenta benefícios como formulação simples, fácil representação e grande quantidade de dados disponíveis na literatura.

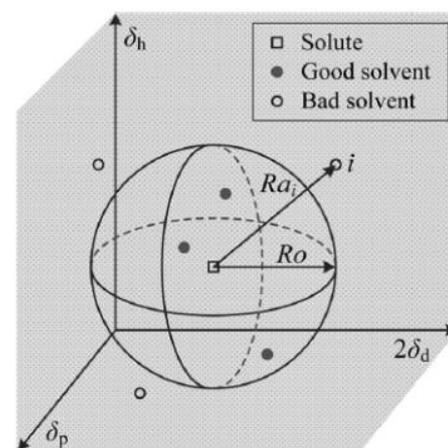


Figura 2: Representação do Espaço de Hansen. Fonte: (WENG, 2016).

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d,s} - \delta_d)^2 + (\delta_{p,s} - \delta_p)^2 + (\delta_{h,s} - \delta_h)^2} \quad (2)$$

$$RED = R_a/R_0 \quad (3)$$

Entretanto, apesar das características mencionadas, existem algumas questões inerentes relacionadas a teoria dos HSP's e a esfera de solubilidade. Entre elas destaca-se a possibilidade de inconsistência entre os dados experimentais e os teóricos que ocorre quando o posicionamento da esfera não reflete os dados reais de solubilidade, de forma a excluir solventes ou abranger não solventes. Além disso, a abordagem proposta por Hansen assume isotropia, ou seja, as forças intermoleculares de dispersão, dipolo permanente - dipolo permanente e ligações de hidrogênio possuem igual influência no comportamento da solubilidade. Todavia, existe a possibilidade de dois compostos com mesmo valor de R_a apresentem comportamentos diferentes relativo à solubilidade, sendo um solvente e um não solvente. Por fim, é fisicamente impossível que os parâmetros δ_d , δ_p e δ_h sejam negativos, contudo, é comum a previsão de HSP's menores do que R_o para a teoria de Hansen, acarretando que uma região da Esfera de Solubilidade esteja fora da possibilidade física (HOWELL, 2017).

Sendo assim, os Parâmetros Convexos de solubilidade (CSP, do acrônimo em inglês para *Convex Solubility Parameters*) foram introduzidos para aprimorar a teoria de Hansen e resolver vários de seus problemas. Essa teoria baseia-se no princípio que uma combinação aditiva de solventes deve resultar também em um solvente, sendo a representação da solubilidade do soluto dada pela casca convexa de todos solventes observados experimentalmente. Tal abordagem não assume isotropia, garantindo que a casca convexa, ou seja, a região de solubilidade, seja única e bem posicionada, sendo inteiramente fisicamente possível. Além disso, os CSP's de um soluto são as coordenadas do centro de massa da casca convexa, considerando-a um sólido de densidade uniforme. Dessa forma, os CSP's, também representados pelos parâmetros δ_d , δ_p e δ_h , sempre serão fisicamente razoáveis e representarão a combinação aditiva de solventes.

Dessa forma, neste trabalho, os cálculos para determinação dos HSP's da lignina e do espaço de Hansen foram realizados em software livre Scilab, utilizando como base o código desenvolvido por (GHARAGHEIZI, 2007). O funcionamento do algoritmo se dá pela inserção de um banco de dados contendo o número de solventes utilizados, os seus respectivos parâmetros de solubilidade e a solubilidade entre soluto/solvente. Tal solubilidade é expressa de forma binária, assumindo valor igual a 1 se o soluto é dissolvido acima de certo critério de solubilidade e valor igual a 0 caso contrário. Observa-se que para solutos muito heterogêneos, como no caso da lignina, a escolha de solubilidade de um par soluto/solvente como boa ou não é feita de forma subjetiva e depende do nível de interação requerido para certo estudo. Ressalta-se, portanto, a ideia de Critério de Solubilidade (CS), um valor escolhido arbitrariamente para definir qual porcentagem de solubilidade serve de base para definir um solvente como bom ou não. O algoritmo utilizado segue apresentado na Figura 3.

Acerca dos CSP's e da Casca Convexa, esses foram determinados utilizando o software livre Octave e tendo como base o código desenvolvido por (HOWELL, 2017). Seu funcionamento se dá inserindo um banco de dados similar aquele utilizado no cálculo dos HSP's. Com os dados dos solventes é possível estimar o centro de massa da casca convexa por meio da média das coordenadas de todos bons solventes, como demonstra a Equação 4, em que n é o número de bons solventes. Tal método não depende de funções complexas para ser empregado e garante que os CSP's estejam no interior da região de solubilidade. Já a Casca Convexa é encontrada a partir da triangulação de Delaunay dos bons solventes, a qual cria uma malha tridimensional entre pontos em um espaço 3D por meio de tetraedros.

$$CSP = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n (\delta_{d,s}(i) + \delta_{p,s} + \delta_{h,s}) \quad (4)$$

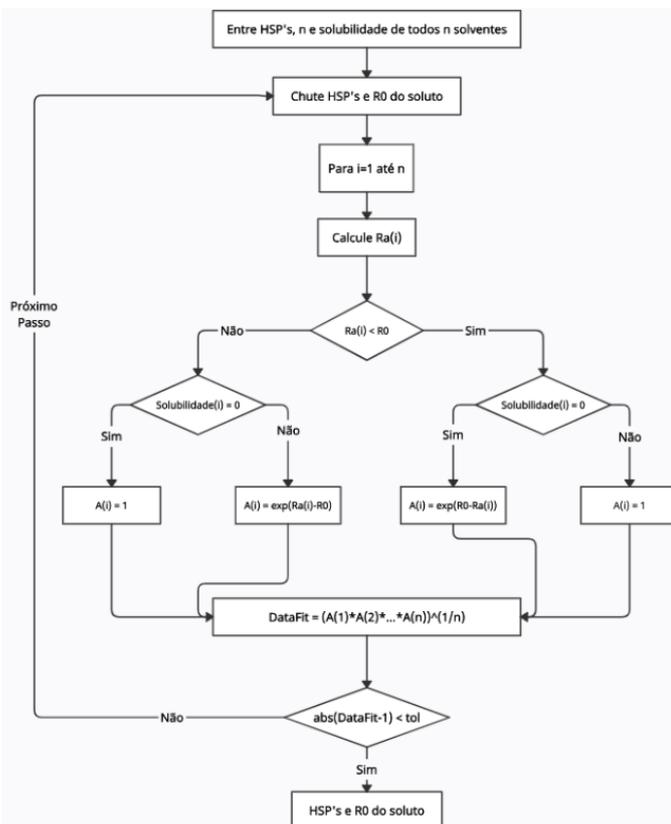


Figura 3: Algoritmo para determinação dos HSP's e da Esfera de Hansen. Fonte: adaptado de (GHARAGHEIZI, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: VALIDAÇÃO DOS PROGRAMAS:

Ambos programas desenvolvidos foram validados comparando-se suas saídas com dados da literatura. Para os HSP's utilizou-se dados de solubilidade da polietersulfona em 41 solventes de (GHARAGHEIZI, 2007) e da lignina Kraft em 13 solventes de (OLIV EIRA, 2020). Já para os CSP's, os dados de solubilidade obtidos por (HOWELL, 2015) para a lignina em 81 solventes, polietersulfona em 41 solventes e betume em 48 solventes foram usados. Os valores de parâmetros em MPa^{1/2} e seus respectivos desvios são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Além disso, também foi aplicado o teste t de Student para averiguar se havia diferença significativa entre os conjuntos numéricos formados pelos parâmetros de solubilidade calculados e os apresentados na literatura, sendo que para uma significância de 5% em todos os casos o teste t garantiu que os conjuntos são estatisticamente iguais. Sendo assim, constata-se que os programas são válidos para cálculo dos HSP's, CSP's e determinação das regiões de solubilidade.

Polietersulfona					Lignina Kraft				
	δ_d	δ_p	δ_h	R_0		δ_d	δ_p	δ_h	R_0
Autor	19,95	10,69	9,45	6,53	Autor	14,73	19,09	9,84	14,21
Gharagheizi	20,09	10,63	9,57	6,72	Oliveira	14,82	19,65	9,70	14,66
Desvios [%]	0,72	0,30	0,61	0,90	Desvios [%]	0,59	3,78	0,99	3,06

Tabela 1: Valores de HSP's e desvios.

	Lignina			Polietersulfona			Betume		
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_d	δ_p	δ_h	δ_d	δ_p	δ_h
Autor	17,4	10,3	14,8	18,4	11,5	7,1	18,1	3,9	3,9
Howell	17,4	10,3	14,8	18,4	11,5	7,1	18,1	3,8	3,9
Desvios [%]	0	0	0	0	0	0	0	2,6	0

Tabela 2: Valores de CSP's e desvios.

PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN DA LIGNINA:

Em virtude da pandemia do COVID-19 os ensaios laboratoriais de solubilidade não puderam ser realizados, entretanto, alternativamente, utilizou-se trabalho da literatura para avaliar o efeito da concentração nos HSP's, apesar do reduzido número de solventes. Desse modo, tendo como base os resultados de solubilidade obtidos por (JIANG, 2020) para a lignina Kraft de pinho nos solventes acetato de etila, acetona, butanona, etanol, isopropanol e metanol em concentrações de 1/5, 1/10, 1/15, 1/20 e 1/25 g/mL, foi realizado o cálculo dos HSP's da lignina considerando como critério de solubilidade $CS > 40\%$ e $CS > 50\%$. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

Utilizando os solventes citados anteriormente, para $CS > 40\%$ não se observa variação nos HSP's para concentrações de 1/5 e 1/10 g/mL, o mesmo ocorre para 1/20 e 1/25 g/mL. Além disso, diluindo mais a lignina ocasiona na solubilização de mais espécies químicas, de forma que para amostras mais concentradas a contribuição polar é mais forte enquanto para amostras mais diluídas as contribuições polar e de dipolo praticamente se igualam. Já para $CS > 50\%$ e concentração maior que 1/10 g/mL os Parâmetros de Solubilidade de Hansen mantiveram-se constantes.

Conc. [g/mL]	$CS > 40\%$				$CS > 50\%$				
	δ_d	δ_p	δ_h	R_0	Conc. [g/mL]	δ_d	δ_p	δ_h	R_0
1/5 e 1/10	15,02	17,051	13,57	9,95	>1/10	15,02	17,051	13,57	9,95
1/15	17,26	15,09	14,44	9,59					
1/20 e 1/25	16,55	16,50	12,51	11,09					

Tabela 3: Valores de HSP's para a lignina Kraft

PARÂMETROS CONVEXOS DE SOLUBILIDADE DA LIGNINA:

Similarmente ao realizado para os HSP's, partindo-se dos dados de solubilidade de (JIANG, 2020) para a lignina Kraft de pinho e adotando $CS > 5\%$ e $CS > 10\%$, a fim de garantir a existência de 4 bons solventes não coplanares para que seja possível construir a casca convexa formada por tetraedros, obteve-se os Parâmetros Convexos de Solubilidade dispostos na Tabela 4.

Sendo assim, para os solventes utilizados observa-se que a contribuição de dispersão é maior que as demais, mantendo-se praticamente constante para ambos critérios de solubilidade escolhidos e para as concentrações estudadas. Além disso, para soluções mais diluídas, considerando $CS > 10\%$, a contribuição de ligações de hidrogênio possui maior expressividade, sendo próximas das contribuições de dispersão, enquanto que para soluções concentradas seu valor diminui. Já o comportamento da contribuição de ligações de hidrogênio ocorre inversamente para $CS > 5\%$.

Conc. [g/mL]	$CS > 5\%$			$CS > 10\%$			
	δ_d	δ_p	δ_h	Conc. [g/mL]	δ_d	δ_p	δ_h
1/5	15,60	10,13	13,45	<1/15	15,64	9,16	12,20
>1/10	15,64	9,16	12,20	>1/20	15,67	8,65	12,90

Tabela 4: Valores de CSP's para a lignina Kraft

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS:

A fim de avaliar a similaridade entre as abordagens apresentadas para determinação dos parâmetros de solubilidade, utilizou-se os dados previamente mencionados de (JIANG, 2020) obtendo-se a Figura 4 que compara os HSP's e CSP's da lignina em quatro diferentes condições. Além disso, a Figura 5 exemplifica as diferentes regiões de solubilidade para cada uma das teorias. Desse modo, a partir dos dados expostos observa-se, de forma geral, a divergência do parâmetro de maior influência para a solubilidade, sendo δ_p entre os HSP's e δ_d entre os CSP's. Não só, a maior diferença entre os métodos é evidenciada para soluções diluídas para $CS > 10\%$ e para soluções concentradas para $CS > 5\%$, cujos desvios relativos dos HSP's em relação aos CSP's entre os parâmetros δ_d , δ_p e δ_h são, respectivamente, 13,8%, 54,1% e 63,1%. Acerca das regiões de solubilidade, constata-se que a Esfera de Hansen possui um volume muito maior que a Casca Convexa e a contém em seu interior, além de abranger valores negativos de parâmetros de solubilidade, o que é fisicamente impossível. Tal característica não ocorre para a casca convexa.

CONCLUSÕES:

Os parâmetros de solubilidade são uma forma de predição acerca da solubilidade de compostos. Seu saber apresenta grande relevância no estudo da lignina Kraft, visto a elevada heterogeneidade e alto potencial de aplicação que esse composto possui. Sendo assim, o uso desses parâmetros e o conhecimento de sua variação frente diferentes concentrações podem contribuir para uma possível rota de fracionamento desse material. Posto isto, os códigos desenvolvidos para determinação dos Parâmetros de Solubilidade de Hansen e dos Parâmetros Convexos de Solubilidade foram validados com diferentes métodos estatísticos, tornando possível a análise do efeito da concentração lignina/solvente nesses parâmetros. Ressalta-se, entretanto, que tal análise foi feita com dados reduzidos de solventes disponibilizados na literatura. Destarte, sua complementação pode ocorrer com a obtenção de dados laboratoriais de solubilidade para distintos solventes e concentrações.

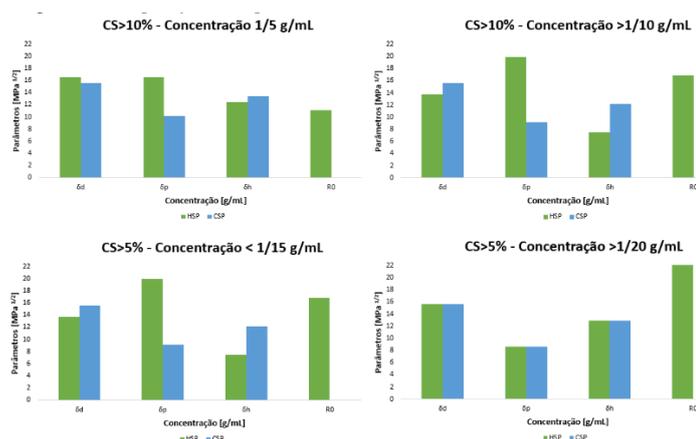


Figura 4: Parâmetros de Solubilidade: Verde - HSP, Azul - CSP. Fonte: Autoria própria

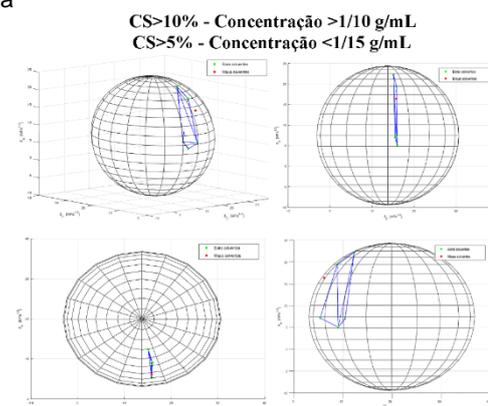


Figura 6: Regiões de solubilidade: Preto - Esfera de Hansen, Azul - Casca Convexa

BIBLIOGRAFIA

- CUI, C.; ARGYROPOULOS, D. S. **Fractional precipitation of softwood kraft lignin: isolation of narrow fractions common to a variety of lignins.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 2, n. 4, p. 959-968, 2014.
- DUVAL, A. et al. **Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin.** *Holzforchung*, De Gruyter, v. 70, n. 1, p. 11-20, 2016.
- GANDINI, A.; BELCAGEM, M. N. **Lignins as components of macromolecular materials.** In: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. [S.l.]: Elsevier, 2008. P. 243-271.
- GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Lignins: major sources, structures and properties.** In: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. [S.l.]: Elsevier, 2008. P. 201-224.
- GHARAGHEIZI, E. **New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers.** *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 103, n. 1, p. 31-36, 2007.
- HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook.** [S.l.]: CRC press, 2007.
- HOWELL, J. et al. **A functional approach to solubility parameter computations.** *The Journal of Physical Chemistry b*, ACS Publications, v. 121, n. 16, p. 4191-4201, 2017.
- HOWELL, J. et al. **Convex solubility parameters for polymers.** *Journal of Polymer Science Part B*, Wiley Online Library, v. 53, n. 16, p. 1089-1097, 2015.
- JIANG, X. et al. **Lignin fractionation from laboratory to commercialization: chemistry scalability and techno-economic analysis.** *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 21, p. 7448-7459, 2020.
- OLIVEIRA, F. P. de. et al. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes.** [sn], 2020.
- WENG, M. **Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method.** *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 133, n. 16, 2016.