



Estudo das tendências das propriedades de ligninas fracionadas por solventes a partir de um levantamento bibliográfico

Palavras-chaves: [lignina], [fracionamento por solventes], [tendências das propriedades]

Autora: Darah Soares Dias

Orientadora: Profa. Dra. Patricia Fazzio Martins Martinez

Co-orientador: Msc. Felipe Petroff de Oliveira

Instituição: Laboratório de Processos de Separação, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

1 Introdução

As matérias-primas fósseis, como gás natural e petróleo, são utilizadas como importantes fontes de energia e de produtos químicos requisitados pela sociedade moderna. A principal característica desses recursos é o fato de não serem renováveis. (SILVA, 2017) Seu uso desenfreado leva ao seu gradual e inevitável esgotamento e ao aumento de seus valores, além do acúmulo de gás carbônico na atmosfera e consequente contribuição para o efeito estufa. (MARABEZI, 2015; SILVA, 2017) Nesse cenário, a busca por alternativas nos recursos renováveis, como a biomassa, vem ganhando destaque. Além de renovável, a biomassa contribui para redução do efeito estufa e pode ser obtida a partir de resíduos da agricultura ou da indústria. Com isso, sua utilização possibilita o destino mais correto para esses resíduos, reduzindo o impacto ambiental e sendo também benéfico financeiramente para seus geradores. (SILVA, 2017)

Um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica (representando 20-30%) é a lignina (da palavra do latim *lignum*, que significa madeira), que, na sua forma nativa, é também o segundo biopolímero mais abundante na Terra, sendo a celulose o primeiro. (ARAÚJO et al., 2020; BENAR et al., 1996; DUVAL et al., 2016) A lignina técnica, como é chamado o coproduto industrial da produção de papel e celulose, tem uma produção mundial anual de 50 milhões de toneladas, sendo 90% advinda dos processos Kraft e sulfito, com altos teores de impurezas; nesse sentido, o processo *organosolv* gera uma lignina mais pura a partir utilização de solventes considerados verdes. (NOGUEIRA et al., 2019; RODRIGUES, 2018) Ainda, aproximadamente 98% desse coproduto industrial, é queimado para geração de energia, visto que esta é uma parte importante para manter o balanço econômico em plantas de polpação. (ARAÚJO et al., 2020; JIANG et al., 2019) Mesmo

assim, a indústria ainda gera excedentes de lignina e busca por alternativas para agregar valor a ela.

São diversas as possibilidades de aplicações da lignina, o que decorre de suas características vantajosas, tais como: sua composição majoritariamente fenólica, sua alta estabilidade *in natura*, sua resistência à tensão mecânica, físico-química, química e bioquímica, sua susceptibilidade à biodegradação, sua alta abundância na indústria, como mencionado, entre outras. (BENAR et al., 1996; OLIVEIRA et al., 2020) Com isso, essa mistura de macromoléculas é estudada para sua possível aplicação na produção de produtos como materiais poliméricos, adesivos, dispersantes, emulsificantes, correagentes em resinas fenólicas, fibras de carbono, espumas poliuretanas e blendas poliméricas, condicionadores de solos, cosméticos e produtos farmacêuticos por suas propriedades antitumorais, antivirais, antidiabéticas, antioxidantes e como agente de proteção solar. Apesar do potencial, poucos desses produtos derivados da lignina já são comercializados, motivando as pesquisas nessa área. (MARABEZI, 2015; PONNUCHAMY et al., 2021; SILVA, 2017)

A constituição química da lignina é complexa e depende do vegetal do qual foi extraída e do método utilizado para seu processamento, pois os diferentes agentes químicos utilizados podem introduzir diferentes grupos funcionais à cadeia polimérica. (BENAR et al., 1996; LI et al., 2012) Ela varia quanto ao tamanho da cadeia, proporção de unidades fundamentais constituintes (G, S e H), substituição de grupos funcionais e ligações intramoleculares. (OLIVEIRA et al., 2020)

Em razão dessa heterogeneidade, além de ter alta polidispersividade, variedade de grupos funcionais, quantidades significativas de impurezas e baixa solubilidade em solventes comuns, a aplicação direta da lignina proveniente de processos industriais é muito restrita. (JIANG et al., 2019; JIANG et al., 2020; MARABEZI, 2015) Sua heterogeneidade faz com que suas propriedades também não sejam padronizadas, incluindo massa molar, estrutura química e propriedades térmicas. (SAITO et al., 2014) Justamente por isso, buscam-se formas de tornar a lignina mais homogênea para que seja possível sua aplicação industrial. Um dos métodos mais estudados e tidos como eficiente é o fracionamento, que pode ser realizado por diferentes abordagens, como precipitação, ultrafiltração e extração sequencial com solventes orgânicos. Neste último caso, a escolha dos solventes é crucial, pois o método baseia-se na solubilidade parcial da mistura das diferentes moléculas de lignina nos solventes selecionados. (JÄÄSKELÄINEN et al., 2017; JIANG et al., 2020)

As frações resultantes desse tipo de processamento são, em geral, caracterizadas por suas massas molares, rendimento de solubilização, temperatura de transição vítrea e estrutura química, principalmente pela quantificação da proporção dos grupos G, S e H e de hidroxilas. A massa molar, característica mais explorada da lignina e suas frações na literatura, tem importante impacto na estrutura e reatividade da amostra, ou seja, de sua performance em geral na aplicação desejada. (WANG; CHEN, 2013)

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é verificar se é possível generalizar o comportamento das massas molares e temperatura de transição vítrea das frações de lignina obtidas por fracionamento com solventes em função do parâmetro polar de solubilidade de Hansen a partir do tratamento de dados da literatura. Determinando-se as tendências das propriedades da lignina quando se utiliza cada técnica de fracionamento por solventes, pode-se facilitar a busca por características específicas das frações que possibilitam sua utilização em cada aplicação. Por exemplo, as frações com maio-

res quantidades de metoxilas e fenóis apresentam maior atividade antioxidante segundo Park et al. (2018).

2 Métodos

2.1 Levantamento bibliográfico

O levantamento bibliográfico de dados obtidos a partir da análise da lignina e suas frações após o fracionamento por solventes foi realizado utilizando-se majoritariamente o Google Scholar, o Science Direct e o ACS Publications, não se restringindo necessariamente a essas bases de artigos. Para a busca por artigos foram utilizados conjuntos de palavras chaves como “lignin solvent fractionation”, “solvent lignin extraction” e “lignin fractions obtained by solvent fractionation”.

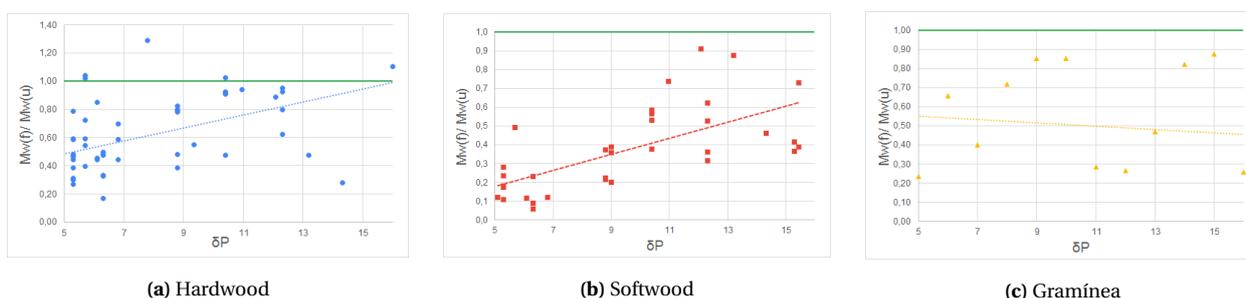
2.2 Análise e tratamento dos dados

A maioria dos experimentos de fracionamento por solventes de amostras de lignina tem como objetivo a análise de determinadas características da lignina para sua aplicação com uma função específica. O objetivo do presente trabalho é analisar a lignina com uma visão mais ampla, verificando a validade da generalização do comportamento de suas propriedades, sendo que focar-se-á na massa molecular média ponderada, no rendimento e na temperatura de transição vítrea. As informações obtidas até o presente momento foram tabeladas numa planilha de Excel, formando um banco de dados que indica também a referência bibliográfica de cada dado, a origem da lignina (*hardwood*, *softwood* ou gramínea) e os processos pelos quais passou (como Kraft, *organosolv* e sulfito). A partir desse banco de dados, foram feitos gráficos no Excel para análise visual das tendências buscadas.

3 Resultados

Para a construção da figura 1, foram calculadas as massas molares relativas entre a fração solúvel [Mw(f)] e a lignina mãe [Mw(u)], o que pode neutralizar eventuais discrepâncias devido a formas de análise do parâmetro ou ainda pela origem da lignina inicial. A linha verde indica o limite para o qual o Mw da fração solúvel é menor que o da lignina mãe, o que ocorreu na grande maioria dos casos, conforme previamente observado por Passoni et al. (2016) e Sameni, Krigstin e Sain (2017).

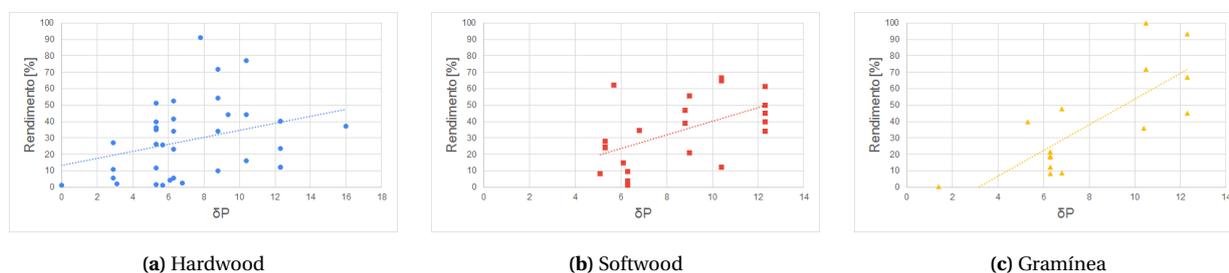
Figura 1 – Massa molar média ponderada relativa das frações solúveis em função do parâmetro de solubilidade polar do solvente



Apesar da grande dispersão dos resultados, nota-se um perfil ascendente da massa molar média ponderada relativa em relação ao parâmetro de solubilidade polar do solvente, portanto para solventes com maior δP , obtêm-se frações de maior massa molecular, o que é mais claro para *softwoods*. Na literatura, há uma divergência quanto a esse comportamento: enquanto Nogueira et al. (2019) observou experimentalmente que solventes de menor polaridade foram capazes de extrair ligninas de maior massa molar; Boeriu et al. (2014) e Ponnuchamy et al. (2021) observaram o oposto, que foi também o comportamento evidenciado na figura 1, que levam em consideração uma gama mais abrangente de dados experimentais.

Os dados acerca do rendimento de solubilização da lignina em função do parâmetro de solubilidade polar dos solventes são apresentados na figura 2.

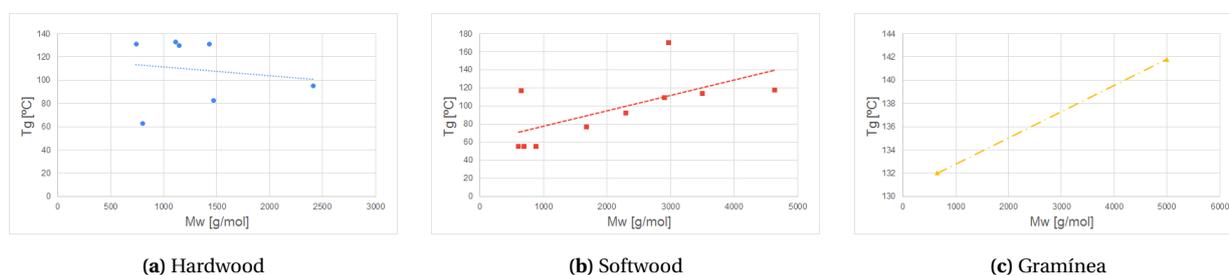
Figura 2 – Rendimento de solubilização da lignina em função do parâmetro de solubilidade polar do solvente



Apesar da alta dispersão dos dados, a linha de tendência confirma que o rendimento deve aumentar conforme aumenta-se a polaridade do solvente utilizado, sendo novamente o oposto do observado por Nogueira et al. (2019).

Os dados de temperatura de transição vítrea da lignina em função da massa molar das frações solúveis são apresentados na figura 3.

Figura 3 – Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da massa molar ponderada média das frações solúveis



Constatou-se na literatura uma escassez de dados de temperatura de transição vítrea ao se trabalhar com gramíneas. No entanto, no caso das frações solúveis advindas de *softwoods*, o padrão comportamental linear ascendente da temperatura de transição vítrea em relação à massa molar é claro (R^2 de 0,4143, que é relativamente alto). Portanto, confirma-se a conclusão obtida por Yuan et al. (2009), Dodd, Kadla e Straus (2015), Sadeghifar et al. (2017) e Park et al. (2018) de que quanto maior a massa molar da fração, maior sua T_g , ao menos para os experimentos que utilizam madeiras

moles (*softwoods*). Segundo Nogueira et al. (2019), este comportamento pode estar associado ao fato de que cadeias de maiores M_w possuem, provavelmente, mais ramificações, o que exige mais energia para promover a mobilidade das cadeias poliméricas.

4 Conclusão

Em geral, constatou-se o aumento da massa molar média ponderada e do rendimento da solubilização com o aumento da solubilidade polar do solvente e o aumento da temperatura de transição vítrea das frações solúveis advindas de *softwoods* com o aumento de M_w . No entanto, em razão da alta dispersão dos dados, com a continuidade do estudo, pretende-se analisar quais fatores, como diluição da lignina e outras especificidades dos procedimentos adotados, interferem nesses resultados e tendências, buscando-se padrões mais claros.

5 Referências Bibliográficas

- ARAÚJO, L. C. P. et al. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. *Bioresource Technology*, Elsevier, v. 314, p. 123757, 2020.
- BENAR, P. et al. Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana: Isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol. [sn], 1996.
- 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*, Elsevier, v. 62, p. 481–490, 2014.
- DODD, A. P.; KADLA, J. F.; STRAUS, S. K. Characterization of fractions obtained from two industrial softwood kraft lignins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 3, n. 1, p. 103–110, 2015.
- DUVAL, A. et al. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. *Holzforschung*, De Gruyter, v. 70, n. 1, p. 11–20, 2016.
- JÄÄSKELÄINEN, A.-S. et al. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial crops and products*, Elsevier, v. 103, p. 51–58, 2017.
- JIANG, P. et al. Fractionation of alkali lignin by organic solvents for biodegradable microsphere through self-assembly. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 289, p. 121640, 2019.
- 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.
- LI, M.-F. et al. Sequential solvent fractionation of heterogeneous bamboo organosolv lignin for value-added application. *Separation and purification technology*, Elsevier, v. 101, p. 18–25, 2012.
- MARABEZI, K. *Deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar: reações, isolamento e utilização de ligninas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.
- NOGUEIRA, I. de M. et al. Organic solvent fractionation of acetosolv palm oil lignin: The role of its structure on the antioxidant activity. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 122, p. 1163–1172, 2019.
- OLIVEIRA, F. P. d. et al. Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes. [sn], 2020.
- 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*, Elsevier, v. 106, p. 793–802, 2018.
- PASSONI, V. et al. Fractionation of industrial softwood kraft lignin: solvent selection as a tool for tailored material properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 4, n. 4, p. 2232–2242, 2016.
- PONNUCHAMY, V. et al. Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study. *International journal of biological macromolecules*, Elsevier, v. 168, p. 792–805, 2021.
- RODRIGUES, L. S. Avaliação do fracionamento por solventes na obtenção de ligninas com diferentes propriedades es-truturais. 2018.
- SADEGHIFAR, H. et al. Fractionation of organosolv lignin using acetone: water and properties of the obtained fractions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 580–587, 2017.
- SAITO, T. et al. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties. *ChemSusChem*, Wiley Online Library, v. 7, n. 1, p. 221–228, 2014.
- SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Solubility of lignin and acetylated lignin in organic solvents. *BioResources*, v. 12, n. 1, p. 1548–1565, 2017.
- SILVA, P. H. F. Fracionamento da biomassa lignocelulósica pelo processo organosolv. 2017.
- WANG, G.; CHEN, H. Fractionation and characterization of lignin from steam-exploded corn stalk by sequential dissolution in ethanol–water solvent. *Separation and purification technology*, Elsevier, v. 120, p. 402–409, 2013.
- YUAN, T.-Q. et al. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of eucalyptus pellita kp-aq pulping. *Polymer degradation and stability*, Elsevier, v. 94, n. 7, p. 1142–1150, 2009.