
CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

JÚLIA SILVA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DE COBRE II POR
LIGNINA E PSEUDOCAULE DE BANANEIRA
MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE
PRATA**



Rio Claro - SP
2023

JÚLIA SILVA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DE COBRE II POR LIGNINA E
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Biociências – Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, para obtenção do grau de Bacharela e
Licenciada em Ciências Biológicas.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Coorientadora: Rosangela Almeida Maia

Rio Claro - SP
2023

S729a Souza, Júlia Silva de
Avaliação de adsorção de cobre II por lignina e pseudocaule de bananeira modificados com nanopartículas de prata / Júlia Silva de Souza. -- Rio Claro, 2023
41 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro

Orientador: Adilson Roberto Gonçalves
Coorientadora: Rosângela Almeida Maia

1. Engenharia química. 2. Reaproveitamento (Tecnologia química). 3. Lignina. 4. Metais Absorção e adsorção. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

JÚLIA SILVA DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DE COBRE II POR LIGNINA E
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADOS COM
NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Biociências – Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, para obtenção do grau de Bacharela e
Licenciada em Ciências Biológicas.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves (orientador)

Rosângela Almeida Maia (coorientadora)

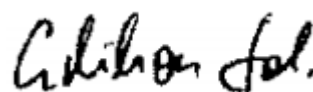
Prof. Dr. Michel Brienzo

Prof. Dr. Jonas Contiero

Aprovado em: 09 de novembro de 2023



Assinatura da discente



Assinatura do orientador



Assinatura da coorientadora

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu gostaria de agradecer à minha família, minha mãe Maria da Conceição, meu pai Alexandre e meu irmão Fábio por tornarem esse sonho possível ao me oferecerem todo o apoio necessário durante esses anos. Sem a confiança e o amor de vocês, eu não chegaria até aqui.

Também agradeço aos amigos que encontrei ao longo do caminho: Murdoc, Picolé, Folgado e Pira, o apoio, o carinho e a amizade de vocês tornaram a caminhada mais leve e a vida mais bonita. Sou muito feliz por ter conhecido vocês durante a graduação.

Aos meus colegas da finada República Suricatos de Plutão, Gustavo A. Rigatto, Catarina Cibim e Talita Santos El Hindi, um agradecimento especial por embarcarem na ideia de criar uma república que se tornou meu primeiro lar em Rio Claro. Foi incrível dividir tantos momentos com vocês.

À Andressa Ferreira Abreu, que compartilhou comigo a difícil jornada de desenvolvimento de um trabalho de conclusão de curso. Amiga, conseguimos!

Ao Prof. Dr. Michel Brienzo pelo uso do laboratório onde a pesquisa foi desenvolvida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos grupos de extensão SeBio — comissão organizadora de 2021 e 2022 — e A.A.A Ayrton Senna da Silva — gestão 2022 e 2023 — por proporcionarem experiências incríveis que possibilitaram meu crescimento pessoal e profissional. Nosso companheirismo e dedicação resultaram em projetos maravilhosos que transformaram minha trajetória e expandiram minha vivência universitária para além das disciplinas do curso. Participar desses grupos durante e após a pandemia ajudou muito na manutenção da minha saúde mental, sendo fundamental para que eu completasse a graduação. Muito obrigada aos envolvidos!

Também sou grata ao projeto Residência Pedagógica Núcleo Ciências Biológicas Rio Claro, que consolidou minha paixão pela licenciatura, abrindo meus olhos e meu coração para essa área da Biologia a cada aula observada e regência realizada.

Ao curso de Ciências Biológicas da UNESP de Rio Claro e à todos os colegas discentes que tive a alegria de conhecer, agradeço de coração. Em uma das minhas primeiras aulas do curso, lembro-me de ouvir da professora que a Biologia é mais que um curso, é um estilo de vida, e hoje eu entendo completamente a afirmação. A Biologia de Rio Claro é envolta de um carinho e cuidado que acolhe a todos os estudantes e transforma nossa relação com o mundo. Obrigada CAB, AAABio, Interbio, Afterbio, PETBio, Biologus, pelo amor, pelo coletivo, pela luta, pela união, pela brisa roubada, pelo sentimento de pertencer, por tudo! Até logo!

Por fim, agradeço enormemente ao Instituto de Biociências e à UNESP Rio Claro pela oportunidade de cursar uma graduação de altíssima qualidade e transformar minha realidade, assim como a da minha família, não apenas através de conhecimentos acadêmicos e teóricos, mas também de vivências e relações interpessoais! Viva à universidade pública, gratuita e de qualidade!

RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores agrícolas mundiais e, por consequência, um grande produtor de resíduos agroindustriais. Dentre as culturas agrícolas de destaque no país, a bananicultura gera uma significativa quantidade de resíduos devido ao ciclo vegetativo e estrutura da bananeira. Assim, faz-se necessário o aproveitamento destes, sendo uma das alternativas para a valorização dos resíduos agrícolas, a obtenção de compostos adsorventes a partir do material lignocelulósico. Deste modo, o presente trabalho teve como objetivo a caracterização do pseudocaule e da lignina do pseudocaule, e a modificação de ambos com nanopartículas de prata (AgNPs) para a avaliação de suas capacidades adsorventes na remoção do metal pesado Cobre II (Cu^{2+}). Para a caracterização química, os grupos funcionais do pseudocaule e da lignina foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), os extrativos e as cinzas foram determinados através de gravimetria, os carboidratos estruturais, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), e a lignina foi determinada por Espectrofotometria UV-Visível e gravimetria. Os estudos de sorção foram realizados com o pseudocaule e sua lignina, assim como ambos os biossorventes modificados com AgNPs, em diferentes tempos de contato para avaliar a cinética de adsorção de Cu^{2+} através da espectrofotometria UV-Visível. A caracterização química revelou um baixo teor de lignina no material quando comparado com a madeira, embora seu estudo se faça interessante devido ao baixo custo do resíduo e à sua valorização em alternativa ao descarte. Os estudos de sorção para o pseudocaule e seu nanocomposto revelaram a eficácia dos materiais para quelação: com 1 kg dos adsorventes, é possível remover 108 g e 99 g de Cu^{2+} , respectivamente. Os estudos de sorção para a lignina e seu nanocomposto também revelaram capacidade quelante dos materiais, embora não tenha sido possível quantificar o teor de remoção. A modificação dos biossorventes resultou em propriedades levemente diferentes pois os mesmos apresentaram maior capacidade adsorviva e maior tempo necessário para atingir a adsorção máxima. Assim, o estudo concluiu que tanto o pseudocaule de bananeira quanto a lignina extraída do mesmo são biossorventes promissores na remediação de íons cobre em meio aquoso.

Palavras-chave: pseudocaule de bananeira; lignina; adsorventes; nanopartículas de prata.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest global producers and exports of agricultural products, consequently, generating a significant amount of agro-industrial waste. Among the prominent agricultural crops, the banana crop produces a substantial amount of waste due to the vegetative cycle and structure of the banana plant. Therefore, it is necessary to harness these residues, and one alternative to valorize the agricultural waste is obtaining adsorbent compounds from lignocellulosic material. This study aimed the characterization of banana pseudostem and its lignin, and the modification of both with silver nanoparticles (AgNPs) to evaluate their adsorption capacities for the removal of Copper II (Cu^{2+}). For chemical characterization, the functional groups of the pseudostem and lignin were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), extractives and ashes were determined through gravimetry, structural carbohydrates by high-performance liquid chromatography (HPLC), and lignin by UV-visible spectroscopy and gravimetry. Sorption studies were conducted with the pseudostem and its lignin, as well as both biosorbents modified with AgNPs, at different contact times to assess the adsorption kinetics of Cu^{2+} by UV-visible spectroscopy. Chemical characterization showed a low lignin content compared to wood, however, its extraction is interesting due to the low cost of the residue and its valorization as an alternative to disposal. Sorption studies for the pseudostem and its nanocomposite revealed the effectiveness of the materials for chelation: with 1 kg of the adsorbents, it is possible to remove 108 g and 99 g of Cu^{2+} , respectively. Sorption studies for lignin and its nanocomposite also showed chelating capacity, although the removal content could not be quantified in this study. Modification of the biosorbents resulted in slightly different properties, as they exhibited higher adsorptive capacity and a longer time required to reach maximum adsorption. Thus, the study concluded that both banana pseudostem and pseudostem lignin are promising biosorbents for remediating copper ions in aqueous media.

Keywords: banana pseudostem; lignin; adsorbents; silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da parede celular vegetal lignocelulósica.....	17
Figura 2 – Ligação β -1,4 glicosídica entre duas moléculas de glicose.....	18
Figura 3 – Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas.....	18
Figura 4 – Estrutura típica da hemicelulose mostrando as diferentes ligações.....	19
Figura 5 – Monômeros precursores da lignina (a) álcool <i>p</i> -coumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico.....	20
Figura 6 – Espectro FTIR de pseudocaule <i>in natura</i> e pseudocaule+AgNPs.....	33
Figura 7 – Quantidade de cobre adsorvido por pseudocaule <i>in natura</i> e pseudocaule+AgNPs no equilíbrio (q_e) em função do tempo de contato.....	34
Figura 8 – Concentração de cobre em solução aquosa após adsorção por lignina de pseudocaule e lignina de pseudocaule+AgNPs em função do tempo de contato...	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização química de pseudocaule de bananeira.....	21
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo Geral.....	14
2.2	Objetivos Específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Biomassa de resíduos e a bananicultura.....	15
3.2	Composição da biomassa vegetal.....	16
3.3	Material lignocelulósico.....	17
3.3.1	<i>Celulose.....</i>	<i>17</i>
3.3.2	<i>Hemicelulose.....</i>	<i>18</i>
3.3.3	<i>Lignina.....</i>	<i>19</i>
3.4	Pré-tratamentos de biomassa.....	20
3.5	Lignina e adsorção.....	21
3.6	Síntese e propriedades de Nanopartículas de Prata.....	22
4	METODOLOGIA.....	25
4.1	Preparação do pseudocaule e obtenção da lignina.....	25
4.2	Caracterização química do pseudocaule.....	25
4.2.1	<i>Determinação dos extrativos na biomassa.....</i>	<i>25</i>
4.2.2	<i>Determinação das cinzas na biomassa.....</i>	<i>27</i>
4.2.3	<i>Determinação de lignina e carboidratos estruturais na biomassa.....</i>	<i>27</i>
4.2.3.1	<u>Análise da lignina.....</u>	<u>28</u>
4.2.3.2	<u>Análise dos carboidratos estruturais.....</u>	<u>29</u>
4.2.4	<i>Espectroscopia de infravermelho.....</i>	<i>29</i>
4.3	Modificação dos sorventes com nanopartículas de prata.....	29
4.4	Estudo de adsorção.....	30
5	RESULTADOS.....	32
5.1	Caracterização química do pseudocaule de bananeira.....	32
5.2	Estudo cinético de adsorção.....	34
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

O Brasil, um país continental e tropical, recebe uma alta radiação solar anual, favorecendo a produção agrícola nacional e tornando o país um dos maiores produtores e exportadores agrícolas mundiais (MAPA, 2006). Juntamente com o alto volume de produção agrícola, é gerada uma grande quantidade de resíduos provenientes dessa atividade. O Ministério do Meio Ambiente (MMA) estima que, em 2015, foram geradas 775 milhões de toneladas de resíduos agrossilvopastoris, dos quais aproximadamente 82% são provenientes da agricultura e da agroindústria. Ainda de acordo com o MMA, o Plano Nacional de Resíduos Sólidos prevê o aumento da recuperação de resíduos para 50% em 20 anos, assim, nota-se a necessidade da valorização de resíduos agrícolas (MMA, 2022).

Nesse sentido, a biomassa advinda dos resíduos agrícolas apresenta uma alta variedade de aplicações, possibilitando a geração de diversos produtos de valor agregado, como substrato para produção, cimento a base de fibras orgânicas e químicos adsorventes, além de apresentar um importante potencial energético na produção de biogás e biocombustível (GOUVEIA et al., 2015). Dentre a diversa gama de produção agrícola do país, é possível destacar a bananicultura.

Mundialmente, a bananicultura tem apresentado uma média de crescimento anual de 3,2% entre 2000, quando a produção era de aproximadamente 67 milhões de toneladas, e 2017, quando alcançou a marca de 114 milhões de toneladas do alimento. Dentre os maiores produtores globais de banana, o Brasil ocupa uma posição de destaque, com uma produção anual de aproximadamente 7 milhões de toneladas (FAO, 2023; IBGE, 2021). Apesar do alto volume de produção, o país não se destaca como um exportador do produto. Menos de 2% da cultura é destinada à exportação (EMBRAPA, 2012) e a maior demanda da bananicultura no Brasil é proveniente do consumo doméstico (FAO, 2023).

Essa grande produção de bananas para comercialização é responsável por uma alta geração de resíduos agrícolas. De acordo com Fernandes et al. (2011), para cada tonelada produzida do fruto, outras 4 toneladas de resíduos são geradas, sendo que desse total, 3 toneladas constituem resíduos de pseudocaule. Portanto, visando as metas de recuperação de resíduos do Plano Nacional de Resíduos Sólidos e uma agricultura sustentável, faz-se necessário o aproveitamento dos resíduos de biomassa gerados pela bananicultura.

Uma das alternativas para a valorização dos resíduos agrícolas é a obtenção de material lignocelulósico a partir da biomassa. Esse material provém de uma fonte de baixo custo, alta disponibilidade e com pouco impacto ambiental e pode ser utilizado no desenvolvimento de produtos com maior valor agregado (GOUVEIA et al., 2015). O material lignocelulósico é uma estrutura cristalina vegetal proveniente da parede celular e composto principalmente dos biopolímeros celulose, hemicelulose e lignina, cujas quantidades na parede celular variam de acordo com a espécie vegetal, a estrutura morfológica em questão, a idade, o estágio vegetativo, o clima, e o solo. Os biopolímeros advindos do material lignocelulósico podem ser utilizados para a geração de combustíveis, alimentos, insumos químicos, enzimas e diversos outros bens de consumo (RODRIGUES et al., 2016).

Dentre as diversas aplicações desses biopolímeros, destaca-se o emprego da lignina como material adsorvente, devido a complexidade de sua estrutura molecular, a qual possui sítios reativos ao longo da cadeia com alta afinidade por íons metálicos (OLIVEIRA et al., 2017; QUINTANA et al., 2008). Materiais adsorventes representam um dos métodos mais úteis para remoção de metais pesados em efluentes oriundos da atividade industrial, um problema ambiental que tem se tornado uma grande preocupação global em decorrência da toxicidade aguda, acumulação a longo prazo e persistência dos metais tóxicos em ambientes aquáticos, que causam risco à saúde humana e à biodiversidade. Dessa maneira, se torna crucial que os efluentes industriais sejam monitorados e tratados para a remoção desses poluentes antes de sua liberação no ambiente. No entanto, os recursos necessários para a implementação de técnicas efetivas de remoção de metais pesados são limitados, se fazendo necessária a busca por fontes alternativas de recursos, assim como métodos para descontaminação de resíduos industriais (GUEVARA-BERNAL et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2017; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2005). Nesse contexto, adsorventes provenientes de biopolímeros representam uma alternativa aos métodos adsorptivos tradicionais químicos e biológicos, como o carvão ativado comercial, por apresentarem baixo custo, alta disponibilidade de matéria e melhor desempenho (QUINTANA et al., 2008; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2005).

Assim, o presente trabalho tem como finalidade a preparação e caracterização química do pseudocaule de bananeira, bem como sua modificação e

a modificação de sua lignina extraída com nanopartículas de prata (AgNPs) para avaliação na remoção do metal pesado Cobre II.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização do pseudocaule de bananeira e de sua lignina, bem como a modificação de ambos os materiais com nanopartículas de prata (AgNPs) para a remoção do metal pesado Cobre II, avaliada através de estudos de cinética com diferentes tempos de contato.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho compreendem:

- a) Caracterização química do pseudocaule de bananeira através da determinação gravimétrica de cinzas e extrativos, da determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) dos açúcares estruturais e da determinação por Espectrofotometria UV-visível e gravimetria da lignina;
- b) Caracterização dos grupos funcionais do pseudocaule de bananeira e da lignina do pseudocaule por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- c) Modificação do pseudocaule e da lignina extraída de pseudocaule com a impregnação de nanopartículas de prata (AgNPs);
- d) Estudo cinético com diferentes tempos de contato para avaliação da capacidade de adsorção de Cu^{2+} pelos materiais modificados e não modificados através de Espectrofotometria UV-visível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa de resíduos e a bananicultura

A biomassa proveniente de matéria orgânica vegetal é a fonte de energia renovável mais abundante do mundo, sendo classificada em seis categorias: madeira de lei, madeira de conífera, resíduos celulósicos, biomassas herbáceas, resíduos sólidos municipais e resíduos de colheitas. Seu principal constituinte é o material lignocelulósico, que apresenta diversas aplicações como matéria-prima nas indústrias de alimentos e combustíveis, papel e celulose, insumos químicos, enzimas, alcalóides e na produção de bens de consumo diversos. Dentre as fontes de material lignocelulósico, a biomassa proveniente de resíduos agrícolas destaca-se devido à alta disponibilidade e baixo custo, uma vez que estima-se que sejam geradas cerca de 40 milhões de toneladas de resíduos agrícolas não comestíveis por ano, provenientes do cultivo de commodities – caules, palhas e bagaço – e da exploração madeireira, que são destinadas ao descarte (OLIVEIRA et al., 2017; GOUVEIA et al., 2015; SANDERSON, 2011).

Dentre as culturas que geram grande quantidade de biomassa de resíduos, o cultivo de banana, ou bananicultura, destaca-se em decorrência da estrutura e ciclo vegetativo da bananeira. A bananeira é um vegetal composto por raiz, rizoma (caule subterrâneo), pseudocaule aéreo, folhas, flores, frutos e sementes. A partir do pseudocaule, formado por bainhas foliares sobrepostas, surgem os cachos de banana. Após a colheita dos frutos, o pseudocaule e os demais componentes da bananeira permanecem no bananal para entrar em senescência e morrer, encerrando o ciclo vegetativo e gerando biomassa residual. Comumente, essas estruturas são removidas para que nasçam novos rebentos a partir do rizoma e são descartadas para decomposição no local de plantação (SOFFNER, 2001). Assim, os resíduos da bananicultura representam uma grande fonte de material lignocelulósico, e o estudo de seus componentes e suas possíveis aplicações torna-se interessante no desenvolvimento de produtos sustentáveis a partir da valorização de resíduos.

3.2 Composição da biomassa vegetal

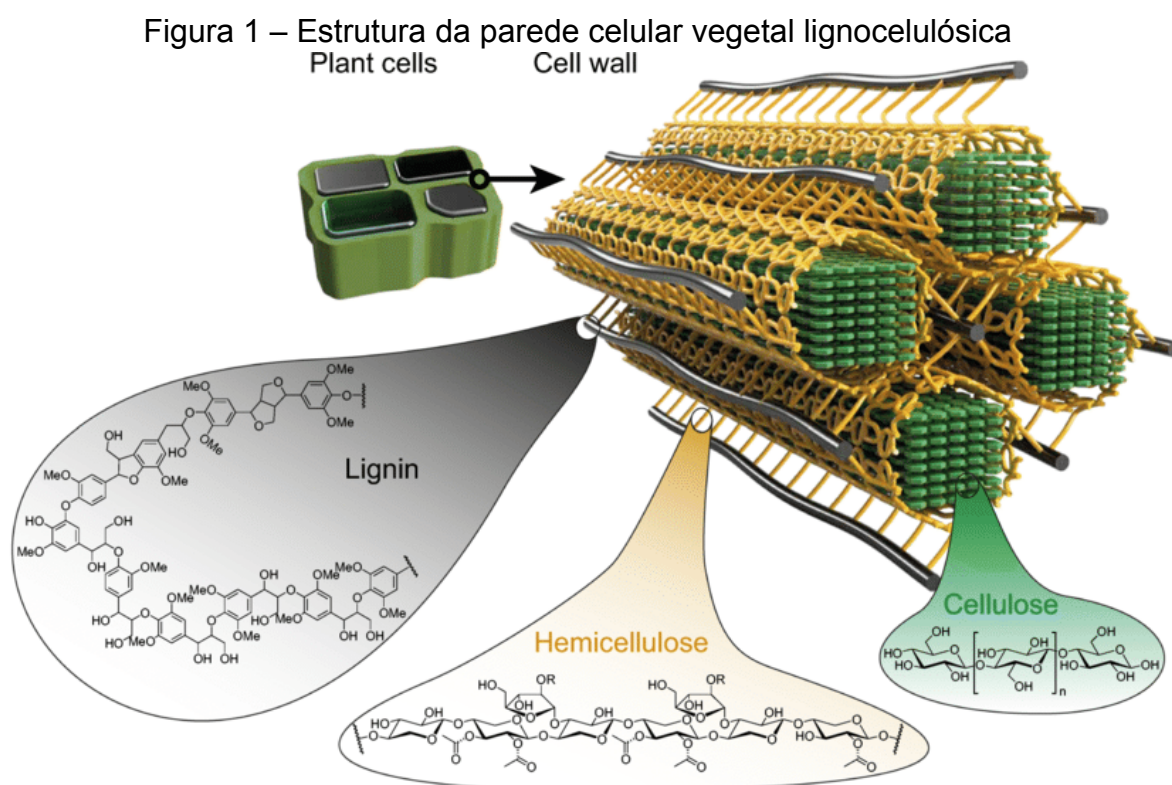
Uma das principais características que distinguem as células vegetais é a presença de uma parede celular que confere resistência aos tecidos. Existem dois tipos de parede celular vegetal: a primária, que é mais flexível para acompanhar o crescimento celular, e a secundária mais resistente que confere estabilidade à planta. Esta última é composta por uma rede interligada de celulose, hemicelulose e lignina, que constituem o polímero tridimensional lignocelulose, o composto mais abundante na biomassa vegetal (FARINAS, 2011; BRETHAUER; SHAHAB; STUDER, 2020). Além do material lignocelulósico, também estão presentes na biomassa vegetal outros compostos orgânicos e inorgânicos provenientes dos próprios tecidos vegetais, como açúcares não estruturais e materiais nitrogenados, ou que se misturaram ao material posteriormente, como resquícios de solo e fertilizantes. Tais compostos são denominados extrativos e cinzas, de acordo com o método empregado na sua extração e quantificação (SLUITER et al., 2005; SLUITER et al., 2008).

Os extrativos são compostos orgânicos ou inorgânicos presentes na biomassa que não fazem parte da parede celular, ou seja, são não-estruturais. Por apresentarem solubilidade em água e etanol, é empregado um método de extração de dois passos com ambos os solventes para sua determinação. Entre os compostos solúveis em água estão materiais inorgânicos, açúcares não-estruturais e materiais nitrogenados e entre os solúveis em etanol estão clorofilas, ceras e outros componentes menores (SLUITER et al., 2005).

Já as cinzas são os compostos inorgânicos presentes na biomassa que podem ser tanto estruturais quanto extraíveis. Seu nome se refere ao método empregado na sua determinação, que consiste na combustão do material vegetal e quantificação dos resíduos. Os compostos inorgânicos estruturais estão intrinsecamente associados à estrutura física da biomassa, enquanto que os extraíveis podem ser removidos por lavagem ou extração. Estes podem originar-se, por exemplo, de resquícios de solo que se misturam ao material durante seu processamento (SLUITER et al., 2008).

3.3 Material lignocelulósico

Constituinte principal da biomassa, a lignocelulose é uma complexa rede interligada dos polissacarídeos celulose e hemicelulose e da macromolécula fenólica lignina (Figura 1), cujas concentrações no material variam entre 40 a 45%, 15 a 25% e 18 a 35%, respectivamente, de acordo com a espécie vegetal (ROWELL et al., 2005).

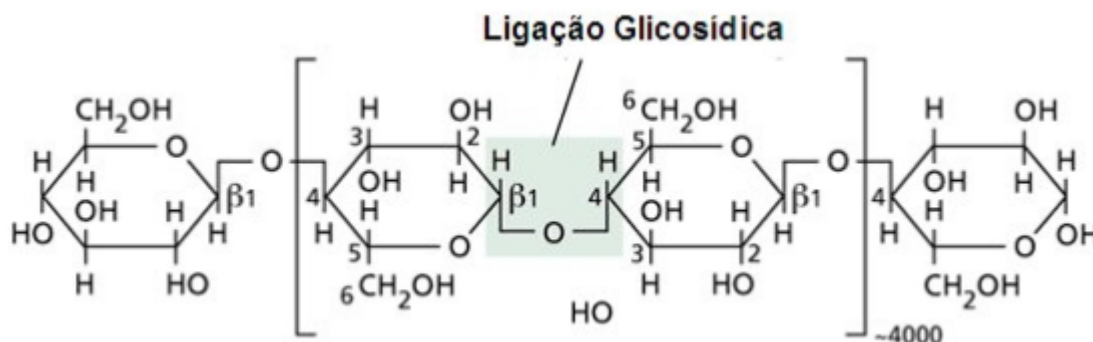


Fonte: BRETHAUER; SHAHAB; STUDER (2020)

3.3.1 Celulose

A celulose, o componente mais abundante no material lignocelulósico, é um homopolissacarídeo não ramificado formado apenas por moléculas do açúcar glicose unidas por ligações β -1,4 glicosídicas (Figura 2) (GOUVEIA et al., 2015; RODRIGUES et al., 2016; FARINAS, 2011).

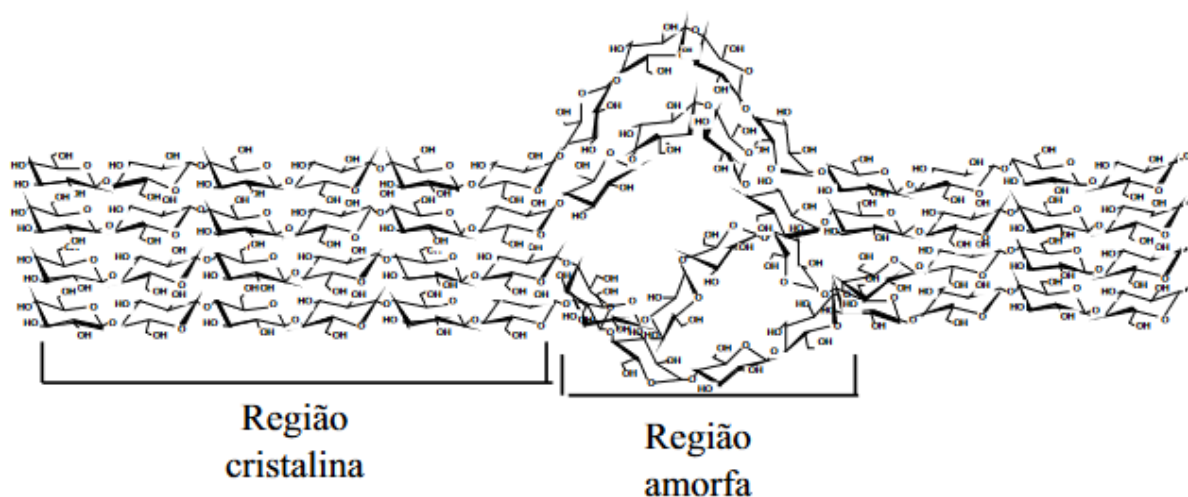
Figura 2 – Ligação β -1,4 glicosídica entre duas moléculas de glicose



Fonte: FARINAS (2011)

Suas longas cadeias de glicose são estabilizadas por pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, formando microfibrilas insolúveis em água. Ao longo da estrutura, as cadeias de açúcares podem assumir uma conformação altamente ordenada, dando origem a regiões cristalinas, ou podem apresentar uma orientação randomizada, gerando regiões amorfas pouco ordenadas, conforme representado na Figura 3. Ambas as regiões podem estar presentes nas microfibrilas de celulose (GOUVEIA et al., 2015; RODRIGUES et al., 2016; FARINAS, 2011).

Figura 3 – Estrutura da celulose destacando as regiões cristalinas e amorfas



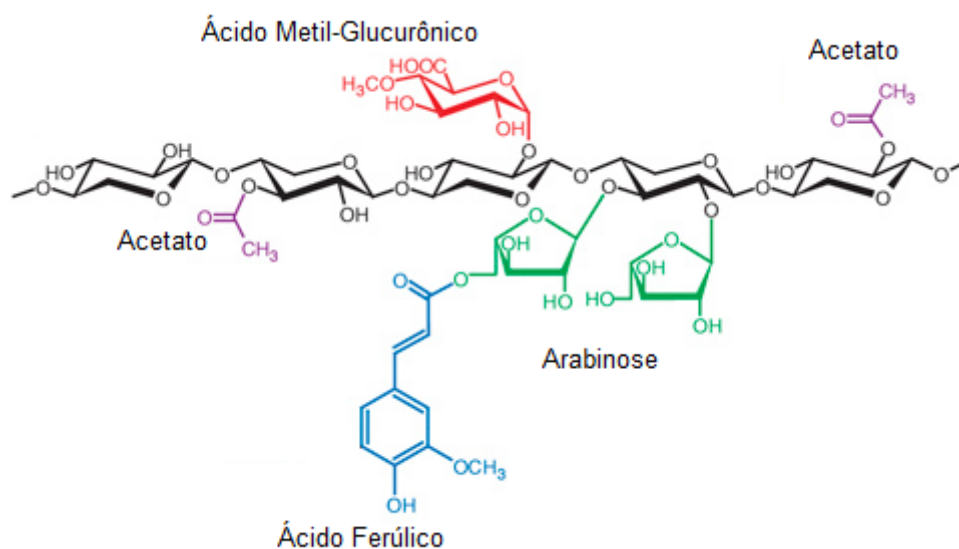
Fonte: FARINAS (2011)

3.3.2 Hemicelulose

Já a hemicelulose é um heteropolissacarídeo composto de açúcares pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glicose, manose e galactose), além de ácidos

urônicos e grupos acetila. Sua estrutura consiste em uma cadeia principal de monossacarídeos unidos principalmente através de ligações β -1,4 glicosídicas, a partir da qual ramificam-se lateralmente cadeias curtas de outros compostos (Figura 4). Em virtude dessa estrutura, a hemicelulose pode ser classificada de acordo com o tipo de açúcar predominante na cadeia principal e dos compostos nas ramificações (GOUVEIA et al., 2015; RODRIGUES et al., 2016; FARINAS, 2011).

Figura 4 – Estrutura típica da hemicelulose mostrando as diferentes ligações

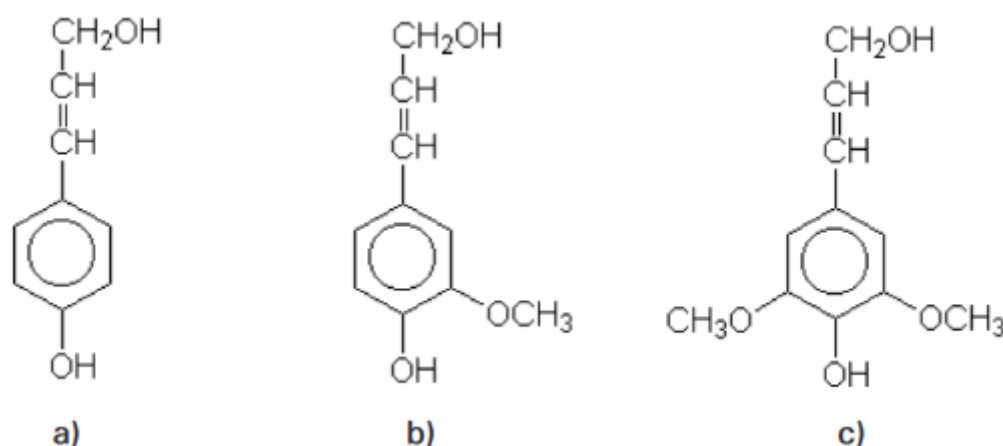


Fonte: FARINAS (2011)

3.3.3 Lignina

O terceiro componente da lignocelulose é um polímero aromático tridimensional amorfo de alto peso molecular – a lignina – cujas unidades monoméricas são hidroxilas fenólicas dos alcoóis p-coumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 5). Sua função nos vegetais é a condução de solutos e suporte mecânico, agindo como um cimento entre os demais compostos da parede celular (ROWELL et al., 2005; AGBOR et al., 2011; FARINAS, 2011).

Figura 5 – Monômeros precursores da lignina (a) álcool *p*-coumarílico, (b) álcool coniferílico e (c) álcool sinapílico



Fonte: FARINAS (2011)

Devido à complexidade da estrutura da lignina e às suas ligações cruzadas fortemente estáveis, a separação da lignocelulose e o isolamento de seus componentes representa um desafio. Para a deslignificação do material, a estrutura da lignina deve ser despolimerizada, causando alterações estruturais durante o processo. Os métodos mais comuns de pré tratamento para isolamento da lignina consistem em aquecimento e tratamentos químicos ácidos e alcalinos, os quais provocam um derretimento da estrutura e uma coalescência após seu resfriamento, alterando as propriedades da lignina conforme o tratamento empregado. Desse modo, a lignina extraída apresenta uma conformação diferente daquela encontrada *in natura* (SANDERSON, 2011; QUINTANA et al., 2008; AGBOR et al., 2011).

3.4 Pré-tratamentos de biomassa

Existem diversos métodos físicos, químicos e biológicos empregados para o pré-tratamento da biomassa, sendo mais comum a combinação entre estes para uma melhor separação dos componentes da biomassa lignocelulósica. A escolha do método a ser empregado varia de acordo com o polímero que deseja-se obter e influencia diretamente na quantidade a ser extraída, bem como na estrutura química do polímero. De maneira geral, a posterior utilização dos compostos define qual o melhor pré-tratamento a ser utilizado. Dentre os parâmetros a serem considerados nessa decisão, incluem-se, entre outros, a taxa de recuperação dos componentes, a

formação de compostos secundários e a qualidade dos polímeros extraídos (GALBE; WALLBERG, 2019).

Os principais pré-tratamentos empregados para a biomassa lignocelulósica, seus princípios ativos e modos de ação estão listados no Quadro 1.

Quadro 1 – Métodos de pré-tratamento para biomassa lignocelulósica comumente utilizados

Método	Princípio ativo	Modo de ação
Pré tratamento ácido	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ e outros ácidos fortes	Hidrólise da hemicelulose
Pré tratamento alcalino	NaOH, óxido de cálcio, Na ₂ CO ₃ e outros compostos alcalinos similares	Extração de lignina
Explosão de vapor	Vapor a altas temperaturas; catalisadores podem ser adicionados	Hidrólise da hemicelulose, separação de fibras
Líquidos iônicos	Cátion orgânico grande e ânion inorgânico pequeno	Fracionamento de polímeros
Solventes eutéticos profundos	Misturas de ácidos e bases de Lewis e Brønsted	Fracionamento de polímeros
Organosolv	Solventes orgânicos; catalisadores podem ser adicionados	Extração de lignina
Moagem/trituração	Redução do tamanho das partículas	Aumento da superfície e acesso aumentado
Tratamento biológico	Degradação do material	Decomposição parda quebra a hemicelulose e celulose; decomposição branca quebra a lignina; e decomposição branda quebra a celulose.

Fonte: Adaptado de GALBE; WALLBERG (2019)

3.5 Lignina e adsorção

Adsorção é um processo físico-químico através do qual componentes de um fluido (líquido ou gasoso) ficam retidos na superfície de um material sólido,

normalmente poroso. O processo se baseia na interação entre o adsorbato e o adsorvente através de forças atrativas descompensadas na superfície porosa deste último, que podem ser forças físicas (fisissorção), ou ligações químicas (quimissorção). A adsorção é normalmente utilizada na purificação de líquidos e também na separação e obtenção de produtos de alto valor agregado. Entre os diversos fatores que influenciam no grau de adsorção de um composto, como temperatura, pH da solução, natureza do solvente e do adsorvente e estrutura do poro, destaca-se a área superficial do adsorvente (CURBELO, 2002). Segundo Guerasimov et al. (1977 apud CURBELO, 2002), quanto mais desenvolvida é a superfície do composto adsorvente, mais adsorvato pode ser extraído. Portanto, análises de metodologias que desenvolvam e aumentem a superfície de um composto poroso podem levar a geração de adsorventes mais poderosos e com maior valor agregado.

De acordo com Souza Junior (2012 apud CASQUEIRA; LIMA, 2016) diversos estudos têm investigado adsorventes alternativos (biossorventes) que derivam de fontes renováveis de matéria prima, com alta disponibilidade e baixo custo de obtenção. Dentre as alternativas de biossorventes, destaca-se a lignina. Segundo Oliveira et al. (2017), diversos estudos demonstraram a viabilidade da utilização da lignina como material adsorvente para diferentes tipos de compostos, como em processos de remoção de corantes, metais pesados, nanopartículas e pesticidas orgânicos, demonstrando a possibilidade do emprego do polímero no tratamento de efluentes contaminados. A capacidade adsorvente que a lignina possui advém da heterogeneidade e complexidade do composto, que possui dois tipos principais de sítios adsorptivos em sua superfície: grupos carboxílicos e grupos fenólicos, ambos com uma alta afinidade para íons metálicos (CASQUEIRA; LIMA, 2016; OLIVEIRA et al., 2017; QUINTANA et al., 2008).

3.6 Síntese e propriedades de Nanopartículas de Prata

Nanopartículas são agregados de átomos com tamanho entre 1 e 100 nanômetros que apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas únicas distintas em comparação com partículas mais volumosas devido a sua alta razão superfície/volume. As propriedades de interesse apresentadas por nanopartículas de natureza metálica variam de acordo com o formato, tamanho, estrutura, condições

físico-químicas do meio e distribuição de tamanho de partículas, características que podem ser alcançadas e controladas através dos métodos de síntese, agentes redutores e estabilizadores empregados no processo. Portanto, a escolha da metodologia de síntese de NPs metálicas é de grande importância para sua aplicação, uma vez que define as propriedades do material ao influenciar no tamanho e distribuição de tamanho das partículas (ABOU EL-NOUR et al., 2010).

Nanopartículas de prata (AgNPs) podem ser produzidas através de evaporação/condensação – com o uso de fornalhas tubulares ou aquecedores de cerâmica – ou através de ablação de metais em solução por laser – capaz de produzir colóides metálicos puros por não necessitar de reagentes químicos e de modificar o tamanho e formato das NPs através de interação adicional com a luz. Esses dois métodos citados compõem a abordagem física de produção de AgNPs (ABOU EL-NOUR et al., 2010).

Além dessa abordagem, existe também a via química para síntese de nanopartículas de prata, método mais frequentemente utilizado, o qual consiste no emprego de um agente redutor para a preparação de colóides de AgNPs em água ou solventes orgânicos. Nessa via, vários complexos de íons Ag^+ são reduzidos a átomos de prata (Ag^0), que se aglomeram em oligômeros, levando à formação de partículas de prata. Entre os principais agentes redutores aplicados atualmente na síntese de AgNPs estão borohidreto, citrato, ascorbato e hidrogênio elemental. Ademais, para evitar a aglomeração exagerada de partículas durante a síntese pela via química, é importante o emprego de um agente estabilizador que seja absorvido ou se ligue na superfície das nanopartículas. Os mais comumente utilizados são os polímeros polivinilpirrolidona (PVP), polietilenoglicol (PEG) e polimetilmetacrilato (PMAA) (ABOU EL-NOUR et al., 2010).

Diversas aplicações de AgNPs na indústria vêm sendo pesquisadas. Segundo Abou El-Nour et al. (2010), as NPs de prata são amplamente utilizadas como agentes antimicrobianos na área alimentícia, têxtil e da saúde, como desinfetantes de equipamentos médicos, e em tratamentos de água. Também podem ser incorporadas em sensores devido às suas propriedades eletroquímicas, capazes de produzir uma rápida resposta e alcançar menores níveis de detecção de estímulo. Ademais, AgNPs conseguem melhorar consideravelmente a capacidade catalítica de

soluções. Por fim, as nanopartículas de prata vêm sendo empregadas na síntese de nanocompostos com capacidade adsorvente, uma vez que podem aumentar a área de superfície de um material (GUEVARA-BERNAL et al., 2022).

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação do pseudocaule e obtenção da lignina

A coleta do pseudocaule utilizado nos experimentos foi realizada no câmpus da UNESP de Rio Claro, Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN). Após a coleta, o material foi seco a 60°C até peso constante, moído em moinho de facas e peneirado menor que 20 mesh. Já a lignina extraída do pseudocaule da bananeira foi disponibilizada pela doutoranda Rosangela Almeida Maia.

4.2 Caracterização química do pseudocaule

A caracterização química do pseudocaule de bananeira foi realizada de acordo com os procedimentos laboratoriais analíticos (LAP) de determinação dos extrativos na biomassa (SLUITER et al., 2005), determinação de cinzas na biomassa (SLUITER et al., 2005) e determinação de carboidratos estruturais e lignina presentes na biomassa (SLUITER et al., 2008).

4.2.1 Determinação dos extrativos na biomassa

Os extrativos presentes na biomassa devem ser removidos para que a quantificação dos carboidratos e lignina seja realizada sem interferências. Para isso, aproximadamente 3 g de pseudocaule *in natura* moído e peneirado menor que 20 mesh, foi posicionado em um aparelho Soxhlet (LUCA-201/6E) dentro de uma embalagem de papel filtro de celulose previamente pesada, utilizando como solventes água ultrapura e álcool etílico. O tempo de refluxo foi fixado em 8 horas para ambos os solventes. Ao término do processo, as amostras dentro das embalagens foram novamente secas e pesadas para a realização do cálculo de porcentagem de extrativos, conforme a Equação 1.

Equação 1 – Porcentagem de extrativos na biomassa

$$\% \text{ extrativos} = \frac{M_a - (M_{fa} - M_f)}{M_a} \times 100$$

Fonte: Adaptado de SLUITER et al (2005)

Onde: M_{fa} é a massa do papel filtro de celulose com a amostra de biomassa após o refluxo; M_f indica a massa da embalagem de papel filtro de celulose; e M_a representa a massa inicial da amostra de biomassa.

O experimento foi realizado em triplicata e todos os resultados foram expressos em relação à base seca a 105°C da amostra.

4.2.2 Determinação das cinzas na biomassa

Como parte da caracterização química, é necessário medir a quantidade de material inorgânico presente na biomassa. A determinação desse material é expressa na porcentagem de resíduos resultantes da oxidação seca a $575 \pm 25^\circ\text{C}$. Para isso, os cadinhos de porcelana foram secos a peso constante em mufla a $575 \pm 25^\circ\text{C}$ por 4 horas e pesados em uma balança analítica após 1 hora de resfriamento. Em seguida, aproximadamente 1 g de pseudocaule foram adicionados aos cadinhos e levados de volta à mufla por 24 horas a $575 \pm 25^\circ\text{C}$. As cinzas resultantes do processo foram pesadas após resfriamento para cálculo do material inorgânico presente na amostra, de acordo com a Equação 2.

Equação 2 – Porcentagem de cinzas na biomassa

$$\% \text{ cinzas} = \frac{M_{ca} - M_c}{M_a} \times 100$$

Fonte: Adaptado de SLUITER et al (2005)

Onde: M_{ca} é a massa do cadinho com a amostra de biomassa (cinzas); M_c indica a massa do cadinho; e M_a representa a massa inicial da amostra de biomassa.

O experimento foi realizado em triplicata e todos os resultados foram expressos em relação à base seca a 105°C da amostra.

4.2.3 Determinação de lignina e carboidratos estruturais na biomassa

Para determinar a quantidade de açúcares estruturais e lignina presentes no pseudocaule, deve ser realizada uma hidrólise ácida em duas etapas com a finalidade de fracionar a biomassa em unidades menores quantificáveis. Assim, aproximadamente 0,3 g de pseudocaule sem extrativos foram adicionados a um

frasco schott juntamente com 3 mL de ácido sulfúrico 72% (m/m) e levados ao banho maria a 30°C por 1 hora. Após esse tempo, a solução foi diluída a uma concentração de 4% (v/v) através da adição de 84 mL de água ultrapura ao frasco schott. Na segunda etapa da hidrólise ácida, os frascos foram levados à autoclave por 1 hora a 121°C. A solução resultante foi filtrada a vácuo com um cadinho poroso para separação das fases líquida – contendo lignina solúvel e açúcares – e sólida – contendo lignina insolúvel e materiais inorgânicos.

4.2.3.1 Análise da lignina

Após a hidrólise, a lignina insolúvel em ácido retida no cadinho poroso foi seca em estufa a 105°C para determinação gravimétrica. Os demais resíduos insolúveis em ácido (compostos inorgânicos) presentes na amostra foram quantificados por oxidação seca a 575±25°C e descontados da massa final da lignina insolúvel para não haver interferências. O cálculo da porcentagem de lignina insolúvel em ácido presente na biomassa é obtida segundo a Equação 3.

Equação 3 – Porcentagem de lignina insolúvel em ácido (LIA)

$$\% LIA = \frac{(M_{cr} - M_c) - (M_{cc} - M_c)}{M_a} \times 100$$

Fonte: Adaptado de SLUITER et al (2008)

Onde: M_{cr} representa a massa do cadinho com os resíduos insolúveis – contendo lignina e resíduos inorgânicos; M_c indica a massa do cadinho; M_{cc} representa a massa do cadinho com as cinzas e M_a é a massa inicial da amostra de biomassa.

Já para a determinação da lignina solúvel, o líquido filtrado resultante da hidrólise ácida foi analisado em um espectrofotômetro UV-visível mono-feixe modelo UV-M51, no comprimento de onda de 205 nm. A quantidade de lignina solúvel presente na amostra foi calculada através da Equação 4.

Equação 4 – Porcentagem de lignina solúvel em ácido (LSA)

$$\% LSA = \frac{UVabs \times V \times D}{\epsilon \times M_a \times Pathlength} \times 100$$

Fonte: Adaptado de SLUITER et al (2008)

Onde: UVabs é a absorbância média da amostra; V representa o volume do filtrado; D indica o fator de diluição da amostra, ϵ representa a absorvidade da amostra em um apropriado comprimento de onda, Pathlength indica o comprimento do caminho e M_a é a massa inicial da amostra de biomassa.

O experimento foi realizado em triplicata e todos os cálculos foram realizados em relação à base seca a 105°C e sem extrativos da amostra.

4.2.3.2 Análise dos carboidratos estruturais

A quantidade de açúcares estruturais – glicose, xilose e arabinose – presentes na biomassa foi determinada analisando a solução filtrada resultante da hidrólise ácida – que contém os açúcares solubilizados – através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), no equipamento WATERS utilizando a coluna de troca iônica Aminex HPX-87H BIO-RAD (300 x 7,8 mm) na temperatura de 50°C com ácido sulfúrico 0,005 mol/L com vazão 0,6 mL min⁻¹ como eluente; 20 µL de volume de amostra; e detector de índice de refração (Waters 2414).

4.2.4 Espectroscopia de infravermelho

Para a determinação dos grupos funcionais do pseudocaule e lignina do pseudocaule, foi realizada uma análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu IRAffinity. Os espectros foram obtidos utilizando 250 mg de brometo de potássio (KBr) e 2 mg de biomassa e lignina em forma de pastilha obtida em prensa manual. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com 42 varreduras.

4.3 Modificação dos sorventes com nanopartículas de prata

A modificação dos sorventes – pseudocaule e lignina – foram adaptados de Guevara-Bernal et al. (2022). Assim, a síntese das nanopartículas de prata (AgNPs) foi realizada a partir de nitrato de prata (AgNO₃) como precursor e borohidreto de sódio (NaBH₄) como redutor. Para a modificação por impregnação do pseudocaule e da lignina, 3 g dos sorventes foram depositados em um béquer juntamente com uma solução AgNO₃ 0,1 M e mantidos sob agitação por 45 minutos. Então, foram transferidos para tubos Falcon e levados à centrífuga por 10 minutos a 5000 rpm, para separação da solução restante de nitrato de prata e o sorvente sólido. Após a

impregnação com nitrato de prata, os sorventes foram novamente depositados em um béquer e gotejados com uma solução NaBH_4 0,3 M, sob agitação por 45 min. O volume utilizado para a impregnação com o precursor e com o agente redutor foi o dobro do volume de biomassa utilizada. Ao final, as fases líquida e sólida foram separadas por centrifugação e filtração e o sólido restante foi lavado até próximo ao pH neutro e seco em estufa a 60°C , completando o processo de modificação por impregnação de AgNPs.

4.4 Estudo de adsorção

Para os estudos adsorptivos, uma solução de cobre foi preparada na concentração de 4 g/L e pH 4~5 a partir de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_{4.5}\text{H}_2\text{O}$). Então, 150 mg de cada sorvente foram adicionados em tubos Falcon juntamente com 15 mL da solução aquosa de cobre. Os tubos foram levados a agitação de 60 rpm e posteriormente filtrados através de filtros de seringa com membrana em PVDF 0,45 μm após 10 minutos de decantação. O sobrenadante coletado após filtração foi avaliado por um espectrofotômetro UV-visível mono-feixe modelo UV-M51, no comprimento de onda de 800 nm.

Os estudos foram realizados para todos os sorventes – pseudocaule e lignina, assim como suas versões modificadas com AgNPs, e em diferentes tempos de contato – 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 120 minutos, a fim de determinar o tempo necessário para a saturação dos bio-sorventes e o tempo de equilíbrio adsorptivo.

A determinação da quantidade de cobre adsorvido pelos bio-sorventes no estado de equilíbrio (q_e) foi realizada por meio da Equação 5.

Equação 5 – Equação de balanço de massa

$$qe = \frac{(C_i - C_e)V}{M_a}$$

Fonte: Adaptado de LEANDRO-SILVA et al. (2020)

Onde: C_i e C_e indicam a concentração inicial da solução de cobre e a concentração no estado de equilíbrio da fase líquida (g/L), respectivamente; V (L) representa o volume da solução e M_a (g) é a massa inicial da amostra.

Já o percentual de remoção do cobre da solução foi calculado de acordo com a Equação 6.

Equação 6 – Percentual de remoção do cobre

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i - C_e)100}{C_i}$$

Fonte: LEANDRO-SILVA et al. (2020)

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização química do pseudocaule de bananeira

A composição química do pseudocaule de bananeira está apresentada na Tabela 1. O teor de cinzas (14,9%) presente no pseudocaule de bananeira também foi encontrado por Pereira et al. (2010) e Cordeiro et al. (2004), e destaca-se como um valor elevado incomum para outras plantas anuais. Esse teor de cinzas pode estar relacionado a resíduos de solo provenientes da colheita e pode ser reduzido por meio da lavagem prévia da biomassa (CORDEIRO et al., 2004). Em referência aos extrativos, o teor obtido neste estudo foi de 18,4%, o qual apresenta-se relativamente alto em comparação com as plantas lenhosas, como destacado por Cordeiro et al. (2004) e dentro da faixa esperada para a biomassa, uma vez que os autores encontraram o valor de 14,1% para pseudocaule de *Musa acuminata* Colla, enquanto Pereira et al. (2010) obtiveram 23,1% de extrativos em *Musa* sp.

Em relação ao teor de açúcares da biomassa, assim como em Cordeiro et al. (2004), a a glicose demonstrou-se o monômero em maior quantidade – 44,4%, seguida da xilose e arabinose, com 11,8% e 5,9%, respectivamente.

Por fim, a concentração de lignina presente na biomassa foi de 19,4% de lignina Klason e 2,7% de lignina solúvel, totalizando 22,1%, valor relativamente elevado para a biomassa, que geralmente apresenta teor próximo a 12% (CORDEIRO et al., 2004; PEREIRA et al., 2010). Devido a essa quantidade incomum de lignina obtida, o experimento foi repetido para confirmação e resultou novamente nos mesmos valores. O elevado teor encontrado pode ser decorrente da formação de compostos secundários durante a degradação dos carboidratos na hidrólise, como furfural e aldeídos, que absorvem luz no mesmo comprimento de onda da lignina e podem causar interferência em sua quantificação (MOREIRA-VILAR, 2014). Tais compostos não foram quantificados nesta pesquisa. Comumente, o teor de lignina em pseudocaule se apresenta baixo em comparação com outras plantas anuais como *Hibiscus cannabinun*, *Alfa tenassissima* e *Cyanara cardunculus* L., e com plantas lenhosas (CORDEIRO et al., 2004); contudo, a quantidade de resíduos gerados pela bananicultura e seu baixo custo ainda

incentivam a valorização do pseudocaule e seus componentes, ainda que se apresentem em concentrações relativamente baixas.

Mesmo com a confirmação dos resultados através da repetição de algumas fases da caracterização, o teor percentual total apresenta-se acima do esperado, o que pode estar relacionado à presença residual de umidade que não foi completamente eliminada durante as análises.

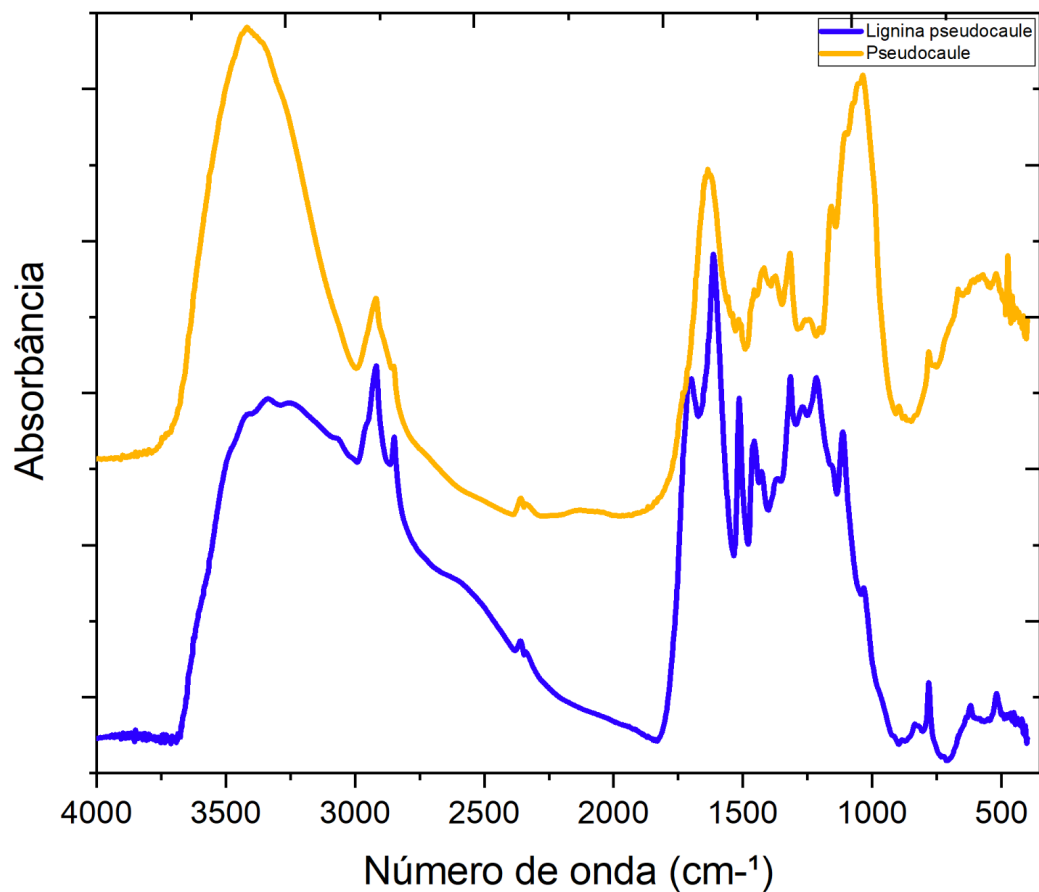
Tabela 1 – Caracterização química de pseudocaule de bananeira

Componente	Teor percentual % (média ± desvio padrão)
Extrativos	18,4 ± 1,1
Cinzas	14,9 ± 0,5
Glicose	44,4 ± 1,3
Xilose	11,8 ± 0,8
Arabinose	5,9 ± 1,0
Lignina solúvel	2,7 ± 0,1
Lignina insolúvel	19,4 ± 0,4

Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A análise FTIR é utilizada para identificar os grupos funcionais presentes na biomassa e na lignina. O espectro de FTIR do pseudocaule e da lignina do pseudocaule está apresentado na Figura 6. Com relação aos espectros, o pico em torno de 3200 a 3400 cm^{-1} indica a presença dos grupos funcionais carboxila e hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina, capazes de reagir com íons metálicos em meio aquoso. Os espectros também apresentam absorção em torno de 2900 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C-H; e em torno de 1635 e 1600 cm^{-1} , do estiramento C=O dos grupos cetona e aldeído. Os picos por volta de 1520 e 1461 cm^{-1} são típicos das vibrações do anel aromático (C=C) do esqueleto do fenilpropano, que indicam a presença da lignina. A deformação em 1377 cm^{-1} é referente ao estiramento aromático C-H e grupos carboxila-carbonato. As vibrações em 1033 e 1150 cm^{-1} são referentes ao estiramento CO; em 1250 cm^{-1} , dos grupos CH-OH; em 1157 cm^{-1} , do estiramento COC e por fim, um pico em 1035 cm^{-1} , referente ao grupo Si-O-Si (GUEVARA-BERNAL et al., 2022; THIRUMAVALAVAN; LAI; LEE, 2011;).

Figura 6 – Espectro FTIR de pseudocaule e de lignina do pseudocaule

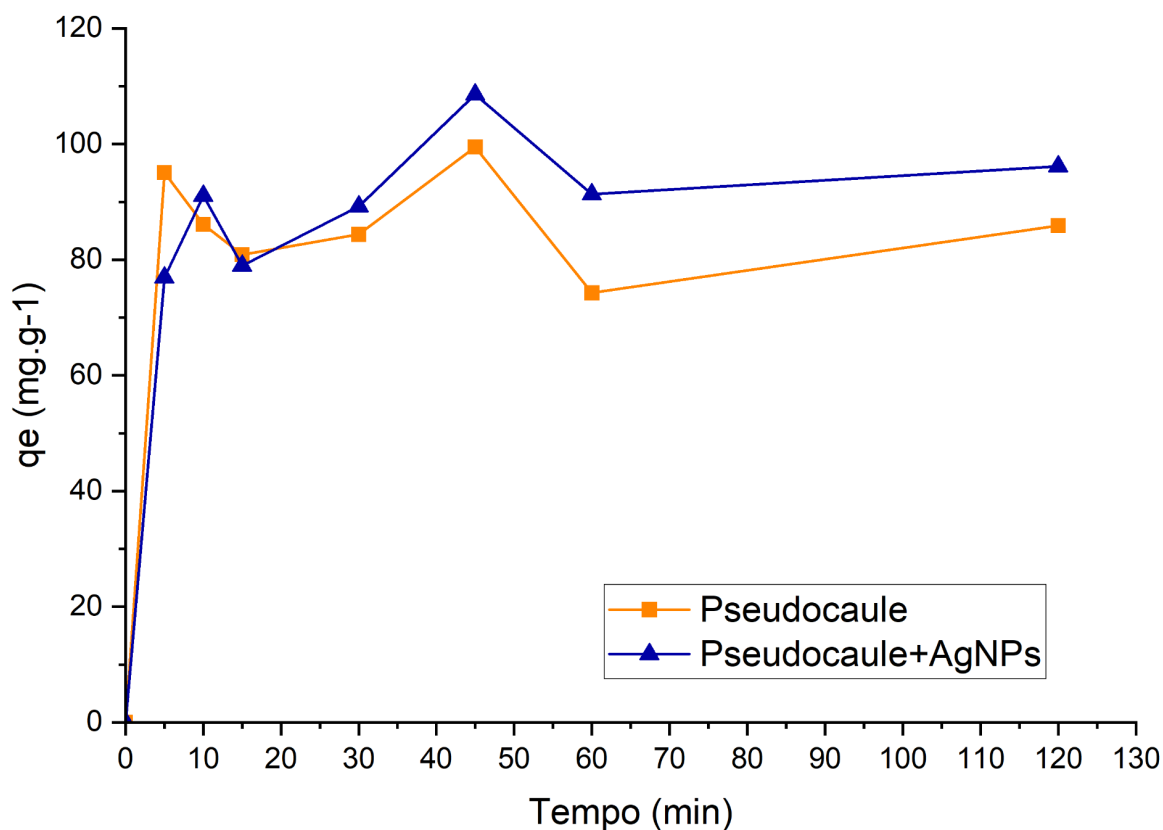


Fonte: Elaborado pela autora (2023)

5.2 Estudo cinético de adsorção

Os dados do estudo cinético de adsorção para a solução aquosa de íons Cu^{2+} , utilizando o pseudocaule *in natura* e modificado com nanopartículas, em função do tempo de contato estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Quantidade de cobre adsorvido por pseudocaule *in natura* e pseudocaule+AgNPs no equilíbrio (q_e) em função do tempo de contato



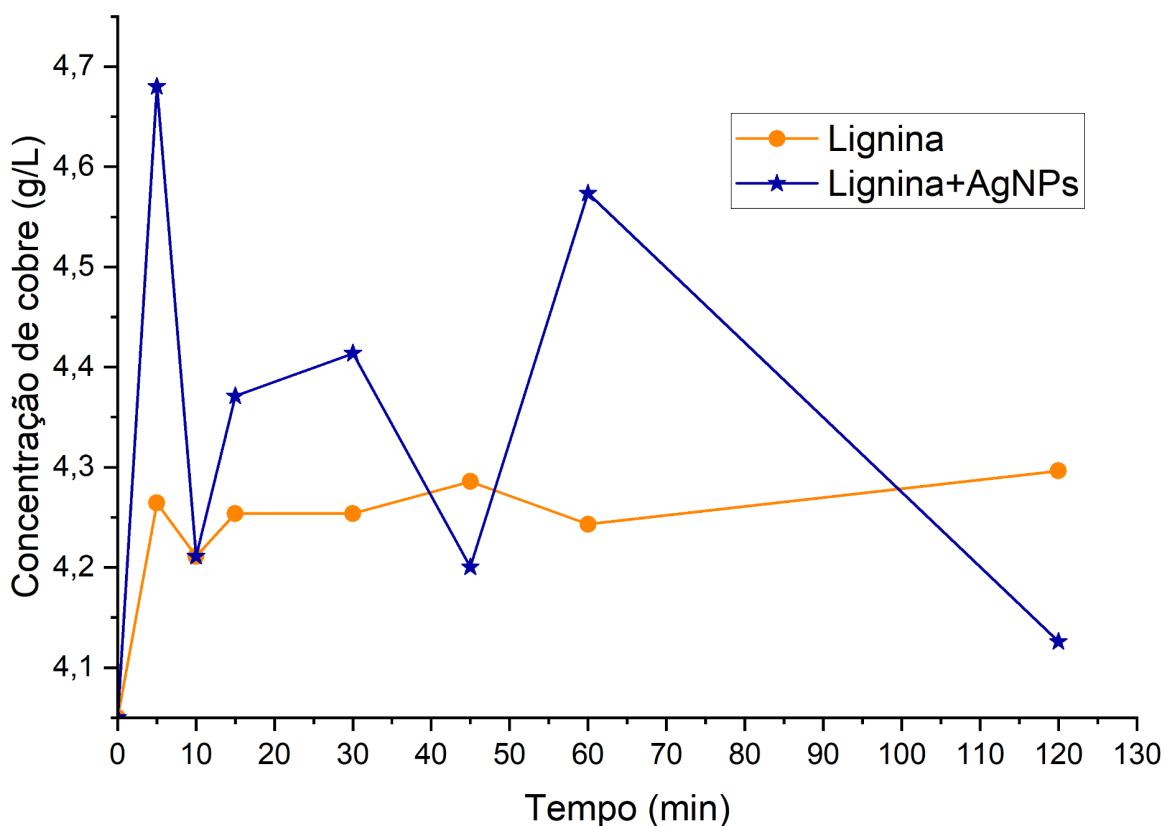
Fonte: Elaborado pela autora (2023)

É possível observar que ambos os sorventes apresentaram uma rápida adsorção do cobre, pois após 5 minutos para pseudocaule e 10 minutos para o nanocomposto, uma quantidade significativa do metal foi adsorvida. A adsorção máxima para os compostos foi obtida com 45 minutos de contato, atingindo o percentual de remoção de 24% (99 mg.g^{-1}) e 27% (108 mg.g^{-1}), para pseudocaule e para o nanocomposto respectivamente. Entre 1 e 2 horas de contato, o sistema começa a entrar em equilíbrio, quando possivelmente todos os sítios ativos dos materiais bioadsorventes foram preenchidos. Essa rápida adsorção também foi observada por Leandro-Silva et al. (2020), que relataram significativa adsorção de cobre em 5 minutos, com adsorção máxima em 10 minutos de contato e equilíbrio do sistema após 20 minutos para farinha de casca de banana. No que concerne ao efeito da modificação do material, as nanopartículas de prata foram capazes de aumentar a capacidade adsortiva do material. Guevara-Bernal et al. (2022) também encontraram esse efeito potencializador de adsorção para materiais modificados

com AgNPs, embora tenha encontrado uma diferença mais expressiva na adsorção por casca de café modificada.

A Figura 8 apresenta os resultados do estudo cinético de adsorção de cobre utilizando a lignina de pseudocaule e sua versão modificada com nanopartículas de prata, em função do tempo de contato. É importante ressaltar que, diferentemente do conjunto de dados anterior, os resultados estão expressos em concentração de cobre na solução aquosa (g/L), uma vez que não foi possível calcular a adsorção no equilíbrio (q_e) por conta de interferências na leitura UV-Vis, possivelmente decorrentes da absorbância da lignina, que resultaram em concentrações de cobre mais altas do que as iniciais. Assim, a análise dos resultados se dará a partir do comportamento da curva e não dos valores específicos de adsorção do cobre e percentual de remoção.

Figura 8 – Concentração de cobre em solução aquosa após adsorção por lignina de pseudocaule e lignina de pseudocaule+AgNPs em função do tempo de contato



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A partir do gráfico, nota-se uma queda na concentração de cobre para ambos os sorventes após 10 minutos de contato, indicando que houve, assim como para os

sorventes anteriores, uma rápida adsorção dos íons metálicos. Para a lignina, a adsorção máxima foi atingida nos primeiros 10 minutos de contato, entrando em equilíbrio após 1 hora. Já para a lignina modificada, houve grande variação nas concentrações, apresentando uma queda expressiva na concentração entre 1 e 2 horas de contato, quando também atinge o valor máximo de adsorção. Por conta disso, fica evidente que o sistema não atingiu o equilíbrio, fazendo-se necessário o estudo com maiores tempos de contato a fim de determinar a adsorção máxima para o biossorvente. Quanto à modificação com as nanopartículas, foi possível observar que houve um aumento no tempo necessário para o nanocomposto de lignina atingir a máxima adsorção de cobre em comparação com o material não modificado. Adicionalmente, a lignina modificada parece ser capaz de aumentar o valor máximo de adsorção, embora não tenha sido identificado neste trabalho a magnitude do aumento pela limitação do tempo de contato.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização química do pseudocaule revelou que a biomassa apresenta um teor relativamente baixo de lignina em comparação com outras espécies vegetais anuais e lenhosas, contudo, sua extração ainda se mostra interessante devido ao baixo custo de obtenção do resíduo e da valorização do resíduo em alternativa ao descarte. O espectro de FTIR apresentou os grupos funcionais dos materiais capazes de reagir com íons metálicos em meio aquoso. Os estudos de sorção para o pseudocaule e seu nanocomposto revelaram a eficácia do material para remoção de cobre em meio aquoso, uma vez que com 1 kg dos adsorventes, é possível remover 99 g e 108 g, respectivamente. Os estudos de sorção para a lignina e seu nanocomposto também revelaram a capacidade do material na remoção de cobre, embora o teor de remoção não tenha sido quantificado neste trabalho. Os materiais modificados com nanopartículas de prata apresentaram propriedades levemente diferentes quando comparados às suas versões sem modificação: o pseudocaule e a lignina de pseudocaule com AgNPs apresentaram maior capacidade adsorptiva, sendo que este último também diferiu no tempo necessário para atingir a adsorção máxima. Estudos posteriores são necessários para caracterizar a formação de nanopartículas na superfície dos biossorventes, observando a modificação dos mesmos, e também para quantificar o teor de remoção de Cu^{2+} pela lignina e seu nanocomposto. Assim, o estudo concluiu que tanto o pseudocaule de bananeira quanto a lignina extraída do mesmo são biossorventes promissores na remediação de íons cobre em meio aquoso, o que contribui para a valorização de resíduos, para a agricultura sustentável e para uma economia circular.

REFERÊNCIAS

- ABOU EL-NOUR, K. M. M. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 135–140, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000377>>. Acesso em: 21 ago. 2023.
- AGBOR, V. B.; et al. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. **Biotechnology Advances**, Amsterdam, v. 29, n. 6, p. 675-685, nov. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975011000607>>. Acesso em: 21 ago. 2023.
- BRETHAUER, S.; SHAHAB, R. L.; STUDER, M. H. Impacts of biofilms on the conversion of cellulose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 104, n. 12, p. 5201-5212, abr. 2020. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/340936827_Impacts_of_biofilms_on_the_conversion_of_cellulose>. Acesso em: 21 ago. 2023.
- CASQUEIRA, R. G.; LIMA, A. C. Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente. **Engevista**, Niterói, v. 18, n. 1, p. 174-188, jul. 2016. Disponível em: <<https://periodicos.uff.br/engevista/issue/view/540>>. Acesso em: 31 mar. 2023.
- CORDEIRO, N. et al. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 19, n. 2, p. 147-154, mar. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669003001055>> Acesso em: 30 ago. 2023.
- CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na Indústria de Petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Orientador: Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira. 2002. 88 f. Dissertação (mestrado) - UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 2002. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/fabiola.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2023.
- EMBRAPA. **Banana: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. 2 ed. Brasília, DF: Embrapa, 2012. 214 p. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/101787/1/500perguntasbanana.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2023.
- FAO, Food and Agriculture Organization of United Nations. **Banana Facts and Figures**. Roma: FAO, 2023. Disponível em:

<<https://www.fao.org/economic/est/est-commodities/oilcrops/bananas/bananafacts/en/>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. **Documentos 54**. 1ª ed. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2011. 16p. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/919344/1/DOC542011.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2023.

FERNANDES, E. R. K. et al. Avaliação do potencial para reaproveitamento de resíduos da bananicultura por pirólise. *In*: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAS, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais [...]** Foz do Iguaçu: SBERA, 2011.

GALBE, M.; WALLBERG, O. Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilisation of lignocellulosic materials. **Biotechnology for Biofuels and Bioproducts**, Londres, v. 12, n. 294, p. 1-26, dez. 2019. Disponível em: <<https://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13068-019-1634-1>>. Acesso em: 25 ago. 2023.

GOUVEIA, L. G. T. et al. Perspectivas e aplicações de resíduos agroindustriais/ agrícolas na obtenção de produtos de maior valor de mercado. *In*: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DE SERGIPE, 7., 2015, São Cristóvão. **Anais eletrônicos [...]** São Cristóvão: SIMPROD, 2015. p. 573-583. Disponível em: <<https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/8068/2/ResiduosAgroindustriaisValorMercado.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

GUEVARA-BERNAL, D. F. et al. Coffee Husk and Lignin Revalorization: Modification with Ag Nanoparticles for Heavy Metals Removal and Antifungal Assays. **Water**, Basel, v. 14, n. 1796, p. 1-17, jun. 2022. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/361026047_Coffee_Husk_and_Lignin_Revalorization_Modification_with_Ag_Nanoparticles_for_Heavy_Metals_Removal_and_Antifungal_Assays>. Acesso em: 01 abr. 2023.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Banana**. Rio de Janeiro: IBGE, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/banana/br>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

LEANDRO-SILVA, E. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, 2020. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rmat/a/MP7WGSHLyddJzGBpTNR77Rp/abstract/?lang=pt>>. Acesso em: 25 set. 2023.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia 2006 – 2011**. 2ª ed. rev. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110p. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos/pna-2ed-portugues.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

MMA, Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF: MMA, 2022. 209 p. Disponível em: <<https://sinir.gov.br/informacoes/plano-nacional-de-residuos-solidos/>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

MOREIRA-VILAR, F. C. et al. The acetyl bromide method is faster, simpler and presents best recovery of lignin in different herbaceous tissues than Klason and thioglycolic acid methods. **PLoS One**, San Francisco, out. 2014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4212577/>>. Acesso em: 25 set. 2023.

OLIVEIRA, C. P. M. et al. Extração da lignina presente no licor negro para adsorção de íons de metais pesados. **Percursos Acadêmicos**, Belo Horizonte, v. 7, n. 14, p. 468-482, jul./dez. 2017. Disponível em: <<http://periodicos.pucminas.br/index.php/percursoacademico/article/view/14579>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

PEREIRA, A. L. S. et al. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. *In*: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010, Maceió. **Anais [...]** Fortaleza: Embrapa, 2010.

QUINTANA, G. et al. Evaluation of heavy metal removal by oxidised lignins in acid media from various sources. **BioResources**, Raleigh, v. 3, n. 4, set. 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/26543490_Evaluation_of_heavy_metal_removal_by_oxidised_lignins_in_acid_media_from_various_sources>. Acesso em: 5 set. 2023.

RODRIGUES, C. et al. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. *In*: RESENDE, R. R. **Biotecnologia Aplicada à Agro&Indústria: fundamentos e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2016. p. 283-314. Disponível em: <<https://openaccess.blucher.com.br/article-list/biotecnologia-aplicada-a-agro-e-industria-326/list#undefined>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

ROWELL, R. M. et al. Cell Wall Chemistry. *In*: _____. (org.). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. 2 ed. Nova York: Editora Taylor & Francis Group, 2005. p. 35-74. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/230771042_Handbook_Of_Wood_Chemistry_And_Wood_Composites>. Acesso em: 31 mar. 2023.

SANDERSON, K. Lignocellulose: A chewy problem. **Nature**, Berlim, v. 474, n. 7352, p. 12-14, jun. 2011.

SLUITER, A. et al. **Laboratory Analytical Procedure (LAP): Determination of Ash in Biomass**. Golden. 2005.

SLUITER, A. et al. **Laboratory Analytical Procedure (LAP): Determination of Extractives in Biomass**. Golden. 2005.

SLUITER et al., 2008. **Laboratory Analytical Procedure (LAP): Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**. Golden. 2008.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção de polpa celulósica a partir de engaço de bananeira**. Orientador: Prof. Dr. Francides Gomes da Silva Júnior. 2001. 56 f. Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2001. Disponível em:

<<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11149/tde-13122001-114259/publico/soffner.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 134, n. 1-3, p. 257-267, jun. 2006. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405007272?ref=cra_js_challenge&fr=RR-1>. Acesso em: 25 set. 2023.

THIRUMAVALAVAN, M.; LAI, Y.-L.; LEE, J. -F. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Fruit Peels before and after the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 56, n. 5, p. 2249–2255, mar. 2011. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jc101262w#>>. Acesso em: 25 set. 2023.