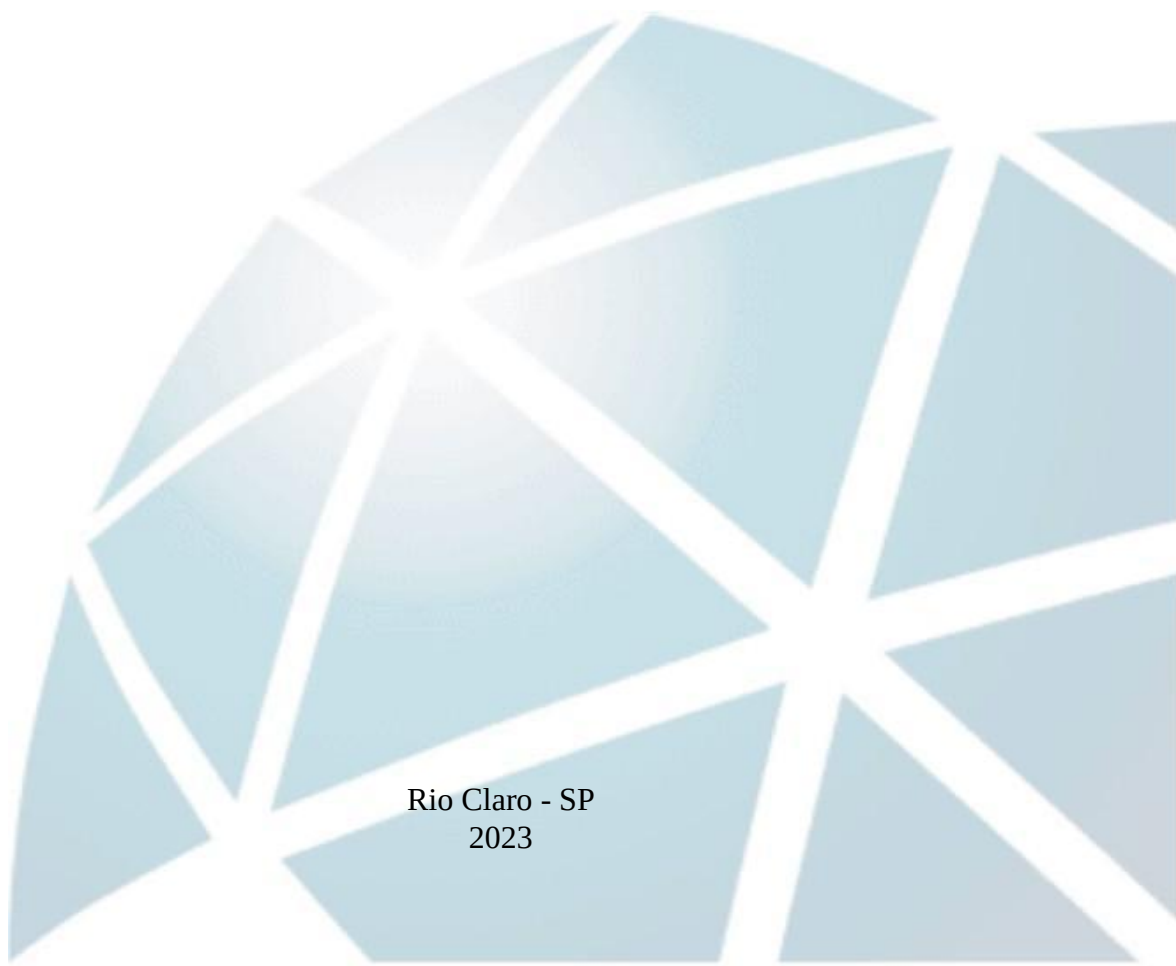

CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

ANDRESSA FERREIRA ABREU

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE(II)
POR LIGNINAS: UMA COMPARAÇÃO ENTRE A
LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA E
A LIGNINA KRAFT**



Rio Claro - SP
2023

ANDRESSA FERREIRA ABREU

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE(II) POR LIGNINAS:
UMA COMPARAÇÃO ENTRE A LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA
BANANEIRA E A LIGNINA KRAFT**

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 em Ciências Biológicas.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Co-orientadora: Rosangela Almeida Maia

Rio Claro - SP

2023

A162a	Abreu, Andressa Ferreira Avaliação da remoção de íons cobre(II) por ligninas: uma comparação entre a lignina do pseudocaule da bananeira e a lignina kraft / Andressa Ferreira Abreu. -- Rio Claro, 2023 46 f. : il., tabs., fotos Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro Orientador: Adilson Roberto Gonçalves Coorientadora: Rosangela Almeida Maia 1. Lignina. 2. Processo soda. 3. Processo kraft. 4. Adsorvente. 5. Íons cobre(II). 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.

ANDRESSA FERREIRA ABREU

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÍONS COBRE(II) POR LIGNINAS:
UMA COMPARAÇÃO ENTRE A LIGNINA DO PSEUDOCAULE DA
BANANEIRA E A LIGNINA KRAFT**

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 em Ciências Biológicas.

BANCA EXAMINADORA:

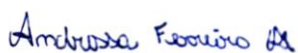
Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Dra. Rosangela Almeida Maia

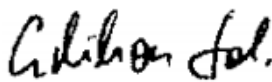
Prof. Dr. Michel Brienzo

Dr. Rogério Martins Vieira

Aprovado em: 08 de Novembro de 2023



Assinatura da discente



Assinatura do Orientador



Assinatura da Coorientadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me sustentado e me dado sabedoria ao longo dessa jornada.

Aos meus pais, minha irmã, minha sobrinha e meus padrinhos, por todo amor, ensinamentos, incentivos e principalmente pelos esforços que proporcionaram a minha formação profissional.

Ao meu orientador Adilson Roberto Gonçalves e a minha coorientadora Rosangela Almeida Maia, por todo auxílio, incentivo, orientação para realização deste trabalho e principalmente por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal. Agradeço também a Júlia pela colaboração e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e as companheiras da Rep da Vinci, por toda amizade, carinho, cuidado e momentos compartilhados.

Em especial, gostaria de agradecer às minhas amigas Beatriz, Bianca, Daniela, Giovanna, Halima, Isabella e Leticia, pelas risadas, aprendizados, memórias criadas e por todos os anos de parceria. Obrigada por fazerem parte da minha vida!

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes da natureza, sendo uma macromolécula aromática altamente ramificada, formada a partir de unidades fenilpropanóides. Dentre as diversas aplicações deste biopolímero, destaca-se o uso da lignina como material adsorvente para a remoção de metais pesados, em razão da sua composição de sítios ácidos, conferido pelo grupo carboxílico e fenólico, que apresentam alta afinidade por íons metálicos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a lignina soda do pseudocaule da bananeira (extraída do pseudocaule sem pré-tratamento e com pré-tratamento ácido) em comparação com a lignina kraft, como biossorvente de íons de cobre (Cu^{2+}). Foi realizada a caracterização química do pseudocaule da bananeira para determinação do teor de extrativos, cinzas, lignina e açúcares, apresentando um teor de 14,5 % para extrativos, 14,2 % de cinzas, 17,7 % de hemicelulose, 21,5 % de lignina e 44,4% de celulose. As ligninas soda e kraft foram caracterizadas por técnicas de espectroscopia UV-Vis e de Infravermelho (FTIR). A interação entre a lignina e cobre foi determinada por UV-Vis e analisada pelos valores da absorvidade específica (inclinação da reta), representada pela equação de Beer-Lambert ($A=\epsilon.c.b$). Os resultados obtidos permitiram a identificação dos componentes químicos presentes no pseudocaule, a análise estruturais entre as três ligninas, e suas possíveis influências na absorção de metal.

Palavras-chave: Lignina; soda; kraft; adsorvente; íons cobre(II).

ABSTRACT

Lignin is one of the most abundant biopolymers in nature, being a highly branched aromatic macromolecule, formed from phenylpropanoid units. Among the various applications of this biopolymer, the use of lignin as an adsorbent material for the removal of heavy metals stands out, due to its composition of acidic sites, conferred by the carboxylic and phenolic groups, which have a high affinity for metal ions. This work aimed to evaluate soda lignin from banana pseudostem (extracted from the pseudostem without pre-treatment and with acid pre-treatment) in comparison with kraft lignin, as a biosorbent for copper ions (Cu^{2+}). Chemical characterization of the banana pseudostem was carried out to determine the content of extractives, ash, lignin and sugars, presenting a content of 14.5% for extractives, 14.2% for ash, 17.7% for hemicellulose, 21.5% % lignin and 44.4% cellulose. Soda and kraft lignins were characterized by UV-Vis and Infrared (FTIR) spectroscopy techniques. The interaction between lignin and copper was determined by UV-Vis and analyzed by specific absorptivity values (slope of the straight line), represented by the Beer-Lambert equation ($A=\epsilon.c.b$). The results obtained allowed the identification of the chemical components present in the pseudostem, the structural analysis between the three lignins, and their possible influences on metal absorption.

Key-words: Lignin; soda; kraft; adsorbent; copper (II) ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da composição do material lignocelulósico	12
Figura 2: Representação da molécula de celulose	13
Figura 3: Representação da molécula de hemicelulose	14
Figura 4: Estrutura dos álcoois precursores das unidades fenilpropanóides	15
Figura 5: Representação esquemática da lignina de madeira macia	16
Figura 6: Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento	18
Figura 7: Processo de extração no Soxhlet	23
Figura 8: Soluções de Sulfato de Cobre (Cu ²⁺)	26
Figura 9: Soluções de lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento e lignina kraft respectivamente	27
Figura 10: Preparo das soluções de interação lignina-Cu(II)	28
Figura 11: Medida de pH das soluções de lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento ácido	28
Figura 12: Espectro Uv-vis.	30
Figura 13: Espectro de Infravermelho (FTIR).	31
Figura 14: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 2 g/L.	33
Figura 15: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 4 g/L.	33
Figura 16: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 6 g/L.	34
Figura 17: Varredura das concentrações de Cobre (Cu ²⁺).	34
Figura 18: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 2 g/L.	35
Figura 19: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 4 g/L.	36
Figura 20: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 6 g/L.	36
Figura 21: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 2 g/L.	37
Figura 22: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 4 g/L.	37
Figura 23: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 6 g/L.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Seleção de métodos de pré-tratamento químico comumente utilizados	15
Tabela 2: Composição química do pseudocaule da bananeira	25

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivo Específicos	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Materiais lignocelulósicos	12
3.1.1 Celulose	13
3.1.2 Hemicelulose	13
3.1.3 Lignina	14
3.1.3.1 Isolamento da lignina	16
3.1.3.2 Pré-tratamento	17
3.1.3.3 Processo kraft	19
3.1.3.4 Processo soda	20
3.2 Metais pesados	20
3.3 Adsorção	21
3.4 Lignina como adsorvente	22
4 METODOLOGIA	23
4.1 Determinação dos extrativos na biomassa	23
4.2 Determinação das cinzas na biomassa	24
4.3 Caracterização Química	24
4.3.1 Teor de lignina nas amostras	24
4.3.2 Determinação dos açúcares	25
4.4 Espectroscopia de Infravermelho	25
4.5 Espectroscopia Uv-visível	25
4.6 Preparo da Solução de Cu ⁺²	26
4.7 Preparo da Solução de lignina	26
4.8 Teste de interação lignina-Cu(II)	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 Determinação dos componentes químicos do pseudocaule da bananeira	29
5.2 Caracterização das ligninas	30
5.3 Interação lignina-Cu (II)	32
5.4 Análise do pH da solução	38
6. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A ação antrópica é uma das principais fontes na geração de resíduos poluentes para o meio ambiente. Dentre esses poluentes, temos os metais pesados, frutos do processo do setor agrícola e industrial, os quais são responsáveis pela modificação e contaminação dos solos, água e plantas (ARAÚJO e FILHO, 2010). Esses poluentes podem causar danos consideráveis, como a bioacumulação na fauna e flora aquática, o qual desencadeia um desequilíbrio nos ecossistemas. Assim como, intoxicações ao longo da cadeia alimentar, poluição ambiental e danos à saúde pública (PEREIRA e EBECKEN, 2009).

Na tentativa de solucionar este problema, novas tecnologias de tratamentos ambientais vêm ganhando destaque mundial, sendo uma delas conhecida como a Química Verde. A Química Verde tem como objetivo, a síntese de produtos químicos que não apresentem perigo à saúde humana e ao meio ambiente. Assim, incentivando uma produção mais limpa, minimizando o uso de produtos químicos que possam gerar resíduos indesejados (FERREIRA et al., 2013).

Dentre os principais tratamentos para remoção de metais pesados, temos a precipitação química, flotação de íons, coagulação, floculação e filtração. Entretanto, a maioria destes processos possuem baixa eficiência de remoção, quando levado em consideração seu alto custo (SILVA, 2014). Deste modo, um recurso promissor e economicamente viável é a técnica de adsorção química.

O método adsorativo é responsável pela remoção de íons metálicos de soluções aquosas, a significância deste método em relação aos demais, está na recuperação dos metais adsorvidos ao fim do processo e na mínima produção de resíduos, além da alternativa de reúso do adsorvente (SPINELLI et al., 2005; ALVES, 2007). A maioria dos adsorventes empregues na remoção de íons metálicos provocam impactos ao meio ambiente e possuem um alto valor agregado. Sendo assim, a procura por materiais renováveis, com alta eficácia, baixo custo e com mínimo impacto ambiental, são de suma importância (CRUZ, 2009).

Os biossorventes são materiais em extrema abundância na natureza, extraídos de biomassa residual, apresentam em sua composição uma grande diversidade de grupos orgânicos como, fenóis e ácidos carboxílicos, capazes de reter os adsorbatos (VAGHETTI, 2009). Sua vantagem em comparação com adsorventes sintéticos está na sua obtenção, por serem extraídos de resíduos agrícolas que não possuem valor agregado, e na sua capacidade de adsorção, apresentando a mesma eficiência dos adsorventes sintéticos (VAGHETTI, 2009). Soma-se a

isso, um estudo realizado por (CHANDRA et al., 2003) que ressaltou materiais como capacidade bioSORVENTE. Dentre eles, temos tecidos vegetais como, cascas, bagaços e sementes, microorganismos, como determinados fungos filamentosos e bactérias e por fim, também temos algas, plantas aquáticas e gramíneas.

Nesse contexto, destaca-se os resíduos gerados pela bananicultura. O Brasil é o quarto maior produtor mundial de banana, com uma produção anual de 7 milhões de toneladas. Sendo que a cultura gera uma vasta quantidade de resíduos lignocelulósicos, dentre os quais, 75% são de pseudocaule (SOUZA et al., 2014). Pois, aproveitam-se os frutos, enquanto as demais partes são descartadas.

De acordo com Pereira:

O pseudocaule e as folhas da bananeira são compostos majoritariamente por água ($\approx 80\%$). Em massa seca, são formados por celulose ($\approx 35\%$ em massa), hemicelulose ($\approx 20\%$ em massa), lignina ($\approx 18\%$ em massa), extrativos ($\approx 12\%$ em massa), proteínas ($\approx 5\%$ em massa), amido ($\approx 2\%$ em massa), outros ($\approx 8\%$ em massa), variando por espécie da planta. (PEREIRA, 2019, p.1167).

A lignina presente no pseudocaule é um polímero natural abundante, de baixo custo presente em diversos resíduos lignocelulósicos. Está vem ganhando destaque como agente quelante de metais em meios aquosos devido sua composição química de sítios ácidos, conferido pelo grupo carboxílico e fenólico, que apresentam alta afinidade por íons metálicos (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014). Além disso, a lignina apresenta algumas vantagens no uso como adsorvente, devido a abundância do material, ausência de toxicidade e a sustentabilidade, no qual temos o aproveitamento do resíduo, resultando na redução do impacto ambiental de seu descarte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi analisar o potencial da lignina soda do pseudocaule, extraída com e sem pré-tratamento ácido, como agente quelante para remoção de íons cobre (II) em comparação com a lignina kraft de madeira de eucalipto.

2.2 Objetivo Específicos

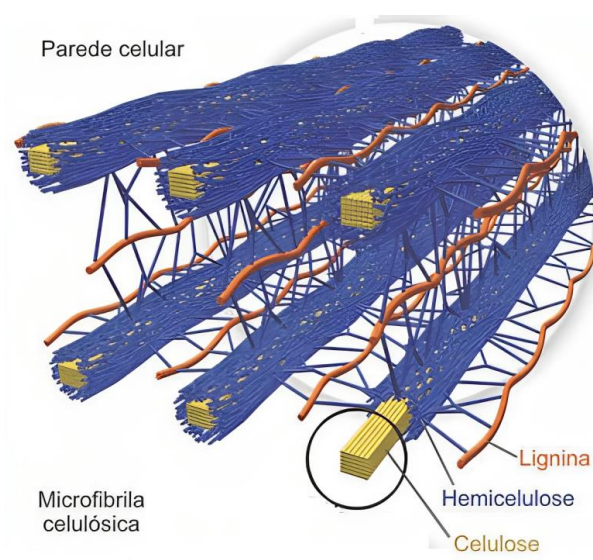
- a) Caracterizar a biomassa do pseudocaule da bananeira;
- b) Avaliar a composição química e estrutural da lignina kraft e lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento ácido por meio das análises espectroscópicas UV-visível e FTIR (infravermelho por transformada de Fourier);
- c) Analisar a adsorção entre as diferentes ligninas e o cobre (Cu^{2+}) por meio da espectroscopia UV-visível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais lignocelulósicos

A biomassa lignocelulósica constitui a maior fonte de compostos orgânicos da biosfera, sendo considerada um fator de avanço da tecnologia verde (ASGHER et al., 2013). O material lignocelulósico é composto principalmente por: celulose (40-50%), hemicelulose (20-30%), e (10-25%) lignina, que juntos, totalizam mais de 90% da massa total seca (KUMAR et al., 2009) ilustrado pela Figura 1. Esses polímeros encontram-se estreitamente ligados na parede celular e sua estrutura tridimensional se dá pela conexão entre a lignina e a hemicelulose (SALVE, 2020).

Figura 1: Representação da composição do material lignocelulósico



Fonte: Adaptado de SANTOS et al. (2012).

Ademais, outros constituintes estão presentes em menor proporção, como o amido, proteínas, extrativos e ácidos graxos (OLIVEIRA, 2006), sendo que a composição e química do material lignocelulósico apresenta alterações de acordo com as espécies vegetais (MAHMOUDI, BAEYENS e SEVILLE, 2010). As variações químicas e estruturais dos materiais lignocelulósicos determinam a finalidade do recurso para a produção de químicos e outros produtos de valor agregado (SANTOS et al., 2012).

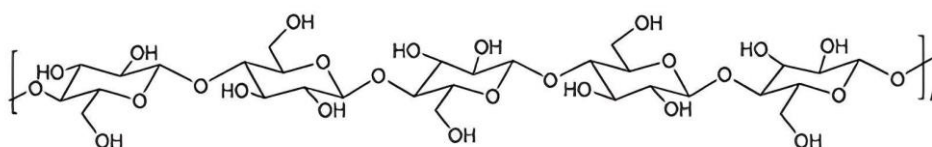
Desse modo, a composição da biomassa é responsável por definir a facilidade de conversão do material em produtos relevantes, sem afetar sua funcionalidade (KOMURA, 2015).

3.1.1 Celulose

A celulose é o polímero linear de maior abundância terrestre, caracterizada como um polissacarídeo macromolecular, constituída de monômeros de β -D-glicose associados por ligações β -1,4-glicosídicas, como mostra a Figura 2. Os grupos hidroxila (OH) presente em sua estrutura proporcionam a ocorrência de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, favorecendo o desenvolvimento de uma estrutura altamente cristalina com alto grau de rigidez e sendo impenetrável a água e consequentemente insolúvel (SINGH et al., 2014).

Além disso, a celulose é o principal componente na estrutura das paredes celulares de plantas, e algumas bactérias, fornecendo sustentação ao material vegetal e resistência a ataques enzimáticos (TAIZ e ZEIGER, 2009).

Figura 2: Representação da molécula de celulose



Fonte: SANTOS et al. (2012).

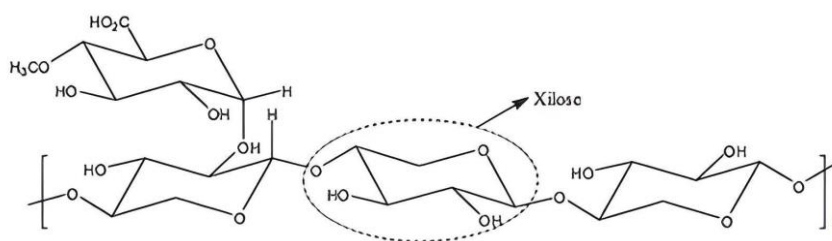
3.1.2 Hemicelulose

A Hemicelulose é um grupo de polissacarídeo polimerizados, composta de pentoses e hexoses complexos como a β -D-glucose, α -D-galactose, β -D-manose, β -D-xilose, L-arabinose, e ainda alguns ácidos hexurônicos como β -D-glucurônico, α -D-4-O-metilglucurônico e α -D-galacturônico, sendo a xilana o polissacarídeo mais frequente encontrado na estrutura das hemiceluloses, conforme a ilustração abaixo, Figura 3. Estes conferem caráter não covalente às fibras celulósicas, apresentando uma estrutura ramificada de matriz amorfa que mantém as fibras rígidas de hemicelulose no lugar, promovendo estabilidade à biomassa lignocelulósica (SANTOS et al., 2012).

A diferença entre a hemicelulose e celulose está principalmente na sua formação distinta de unidades de açúcares, que formam cadeias ramificadas, apresentando menor grau de polimerização e estrutura totalmente amorfa, sendo mais resistente a ataques químicos (CHEN, 2014).

Além disso, a composição química da hemicelulose apresenta modificações em relação ao tipo de tecido vegetal e à espécie pertencente. Nas madeiras estas representam de 20 a 30% da composição total, enquanto nas gramíneas, essa porcentagens podem chegar a 50% (EBRINGEROVÁ et al, 2015; FASANELLA, 2008).

Figura 3: Representação da molécula de hemicelulose

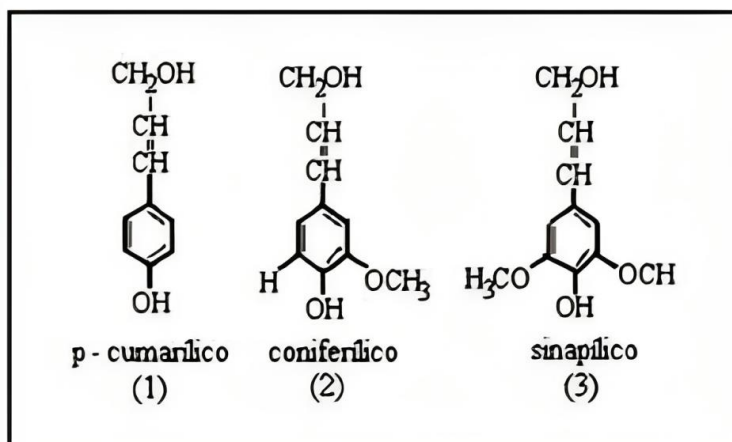


Fonte: SANTOS et al. (2012).

3.1.3 Lignina

A lignina (do latim lignum – madeira), é a segunda macromolécula mais abundante da terra, correspondendo a cerca de 30% de todo carbono orgânico não fóssil, perdendo apenas para celulose (SANTOS et al., 2012). Sua origem é decorrente de unidades fenilpropanóides (álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-coumarílico), que formam-se a partir da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (SALIBA et al., 2001). A ligação entre esses monômeros ocorre de maneira randômica, originando lignina na sua forma tridimensional, com subunidades identificadas pela estrutura do anel aromático, que incluem: *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (FENGEL e WEGENER, 1984; LEITE, 2016), representadas na Figura 4. Esta macromolécula polifenólica, também apresenta estrutura amorfa, hidrofóbica e altamente ramificada.

Figura 4: Estrutura dos álcoois precursores das unidades fenilpropanóides



Fonte: SALIBA et al., (2001).

Nas plantas, a lignina é um composto fundamental da parede celular, sendo responsável pela sustentação dos vegetais, absorção e transporte de água e nutrientes. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares (TAIZ e ZEIGER, 2009).

De acordo com Lapierre (1993 apud Saliba 2001) a lignina foi categorizada de duas formas, denominadas de: *core* e *não core*, baseando-se na sua susceptibilidade relativa à hidrólise.

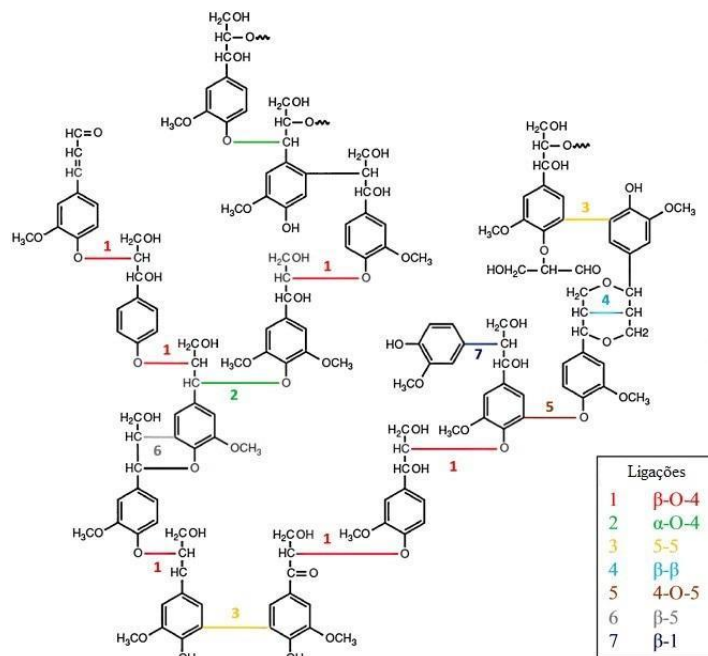
Lignina não core: consiste de compostos fenólicos de baixo peso molecular, liberados da parede celular por hidrólise, que é representada por ácidos p-hidroxicinâmico éster-ligados. - Lignina core: consiste de polímeros fenilpropanóides da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), em proporções diferentes, de acordo com sua origem (SALIBA, 2001, p.918).

Para a utilização da lignina, é necessário sua separação dos demais componentes lignocelulósicos (celulose e hemicelulose), esse processo, porém apresenta algumas complexidades por conta das reações de condensação e oxidação presentes no material. Por outro lado, qualquer método de extração de lignina provoca uma alteração estrutural na macromolécula que, conseqüentemente, modifica suas propriedades físicas e químicas (PASQUINI et al., 2002).

Além disso, a lignina apresenta variações estruturais, conforme o exposto na Figura 5, em relação a espécie vegetal pertencente, visto que ligninas presentes na madeira tem na sua composição principalmente unidades G e S com pequenas quantidades de unidades do tipo H,

enquanto as ligninas de gramíneas apresentam unidades G e S em quantidades similares a H (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

Figura 5: Representação esquemática da lignina de madeira macia



Fonte: LAURICHESSE e AVÉROUS, (2014).

3.1.3.1 Isolamento da lignina

O isolamento da lignina dos demais materiais lignocelulósicos (celulose e hemicelulose) ocorre por diferentes métodos. Esses têm como objetivo a remoção dos extrativos, despolimerização e deslignificação, os quais modificam a estrutura da lignina. (WANG et al., 2020). De acordo com o Saliba et al, (2001), o processo de isolamento da lignina divide-se em três métodos: derivado, resíduos e extração.

O primeiro método, ocorre por meio de determinados reagentes, formando-se a lignina alcoólica solúvel. Este engloba os processos organossolve (reação com um álcool e ácido acético), industrial (lignina com subproduto) e ácido tioglicólico (SALIBA et al, 2001). A lignina com resíduo é obtida através do método Klason, o qual ocorre pela hidrólise ácida resultando na remoção dos polissacarídeos. O isolamento da lignina por extrativos é realizado por solventes orgânicos a partir do vegetal moído, ao fim do processo é obtida a lignina nativa ou Brauns (PILÓ-VELOSO, NASCIMENTO e MORAIS, 1993).

Por outro lado, os processos denominados de industriais de extração da lignina podem ser classificados em dois grupos, com base na presença/ausência de enxofre no seu produto

final. Os processos kraft e sulfito resultam na lignina com presença de enxofre, enquanto as ligninas livres de enxofre podem ser classificadas em ligninas de polpação com solvente (lignina organosolv) e de polpação alcalina (lignina soda) (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

3.1.3.2 Pré-tratamento

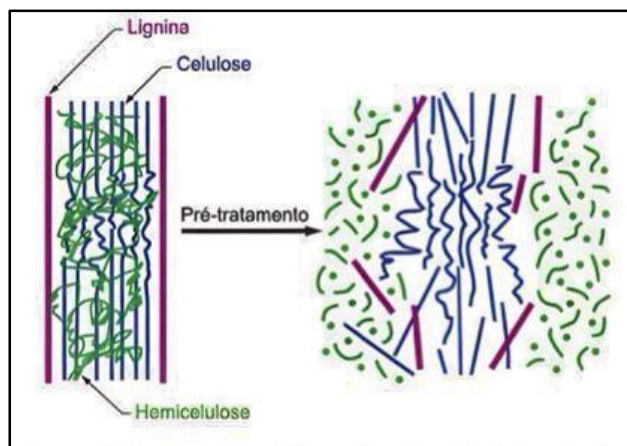
O pré-tratamento é utilizado como uma das primeiras etapas antes do processo de conversão da biomassa, facilitando o fracionamento de seus componentes (celulose, hemicelulose e lignina) (Figura 6), acelerando o processo de hidrólise e potencializando o rendimento do produto obtido (SUN e CHENG, 2002). Esta é uma fase importante, pois o sucesso das etapas posteriores depende do resultado do pré-tratamento.

Esta etapa é aplicada para remoção da lignina e hemicelulose, aumentando a porosidade e a cristalinidade do material. Neste processo, ocorre a degradação das ligações éteres da lignina e cadeias glicosídicas, o que ocasiona em uma desorganização estrutural da biomassa celulósica, devido a remoção do grupo acetil e os diversos ácidos urônicos presentes na hemicelulose. Este processo, contribui para atividade das enzimas e ácidos que agem na conversão de carboidratos em açúcares. Consequentemente, ao final do processo de pré-tratamento a configuração estrutural da lignina é afetada em comparação a sua forma nativa (BRODEUR et al., 2011).

O processo de pré-tratamento pode ser realizado por meio de tratamentos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. No físico ocorre a diminuição do tamanho das partículas da biomassa, por meio da energia mecânica em processos como moagem e irradiação, estes resultam no aumento da área superficial específica promovendo a quebra de ligações de longas cadeias moleculares modificando o grau de polimerização (SOUSA et al, 2009). Já o processo químico envolve o uso de produtos químicos, como ácidos e bases como catalisadores durante o procedimento (Tabela 1), com a finalidade de remoção do componente de interesse (KUMAR et al., 2009). Os biológicos fazem uso de microrganismos, como fungos e bactérias, com o objetivo de dissolver e remover a lignina da biomassa através da secreção de enzimas. Sendo o mais eficaz, e correto ecologicamente (KUMARI e SINGH, 2018). Por fim, os métodos combinados como físico e químico utilizam-se de métodos de pré-tratamento simultâneos, por exemplo, agentes químicos com métodos térmicos. Alguns exemplos são, explosão a vapor,

explosão da fibra com amônia (AFEX – “Ammonia fiber explosion”), cavitação hidrodinâmica e a cavitação ultrassônica.

Figura 6: Alterações estruturais do complexo celulose-hemicelulose-lignina determinadas pelo pré-tratamento



Fonte: SANTOS et al, (2012).

Além disso, dependendo das condições (tempo, temperatura, concentração) os processos utilizados durante o pré-tratamento podem resultar em uma maior degradação dos açúcares hemicelulósicos, provocando a formação de compostos tóxicos. Sendo assim, é crucial que a formação de compostos tóxicos ou inibitórios seja mínima para conter os impactos negativos nas etapas posteriores do processo (GALBE e WALLBERG, 2019).

Tabela 1: Seleção de métodos de pré-tratamento químico comumente utilizados

Pré-tratamento	Agentes	Modo de ação	Desvantagens
Alcalino	NaOH e alcalinos semelhantes	Remoção eficiente da lignina e solubilização da hemicelulose	Alteração da estrutura da lignina
Ácido	H ₂ SO ₄ e demais ácidos fortes	Solubiliza hemicelulose	Formação de inibidores; corrosividade
Vapor	Vapor de alta temperatura	Hidrólise de hemicelulose	Degradação parcial da hemicelulose
Organosolv	Solventes orgânicos e um catalisador pode ser incorporado	Solubiliza lignina e hemicelulose	Geração de inibidores de microrganismo de fermentação
Líquidos iônicos	Grande cátion orgânico e um pequeno ânion inorgânico	Fracionamento de polímeros	Toxicidade; corrosividade

Fonte: Elaborada pela autora, adaptado de Galbe e Wallberg (2019).

3.1.3.3 Processo kraft

A polpação kraft (AZADI et al., 2013) tem como objetivo a dissolução da lignina e a separação das fibras celulósicas com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose) (CHAKAR et al., 2004). No cozimento é empregado hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), junção denominada de licor branco como agentes ativos na reação (AZADI et al., 2013).

A lignina kraft é um subproduto obtido no método químico de polpação kraft. Neste processo ocorre a geração do licor negro, constituído de lignina, substâncias orgânicas, componentes inorgânicos, reagentes não convertidos no processo kraft e água (FORTUNATTO, 2014). Esta diferencia-se da lignina natural, pois no método de extração kraft as estruturas e composição da lignina são comprometidas nos processos de degradação e condensação. Segundo Foelkel (1977), a composição da lignina kraft apresenta maior número de grupos carboxílicos que a lignina nativa e um alto teor de grupos fenólicos livres devido à hidrólise das ligações éter da lignina da madeira, sendo solúvel em solução básica e solventes orgânicos polares.

3.1.3.4 Processo soda

Este método é principalmente utilizado para biomassas que diferem da madeira, como por exemplo, resíduos agrícolas e cana-de-açúcar. No cozimento do material é adicionado uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), responsável pela deslignificação (AZADI et al., 2013). A lignina soda é livre de enxofre, por conta disso sua estrutura química possui mais semelhanças com a lignina natural se comparada com a lignina kraft (WORTMEYER et al., 2011).

3.2 Metais pesados

O termo “metais pesados” refere-se ao grupo heterogêneo de elementos químicos metálicos que abrange metais, semimetais (metalóides) e não metais, cuja massa específica é igual ou superior a $5,0 \text{ g/cm}^3$ (KOONER et al., 2014). Ainda que quimicamente prefira-se não mais classificar tais elementos dessa forma, o termo ainda é usado em pesquisa na área ambiental devido às propriedades específicas (massa, densidade absoluta, número atômico) estarem associadas à contaminação e ao potencial de toxicidade ou ecotoxicidade. Os elementos mais regulares presentes nessa classificação são, o cádmio, cromo, cobre, o chumbo, o níquel e o zinco. (BARRERA et al., 2006).

Os metais pesados são encontrados no meio ambiente de diferentes modos, sendo eles, as formações geológicas da Terra, proveniente de atividade indústrias, atividades agrícolas, farmacêuticas e por meio da atmosfera (HE, YANG e STOFFELLA, 2005). Estes metais estão presentes em processos, metalúrgicos, siderúrgicos e de extração mineral. De acordo com os trabalhos realizados por Hermanson (1991) e Bhattacharya et al. (2015), a atividade antropogênica é uma das principais razões para o aumento das concentrações de metais pesados nos ecossistemas.

A absorção de metais pesados pelo organismo pode ocorrer através da água contaminada, alimentos, pelo ar e até mesmo pela absorção da pele. A gravidade da toxicidade varia de acordo com o metal em questão e com relação a alguns fatores como, o tempo de exposição química e a característica dela, sendo esta, aguda (período de contato é inferior a 24h) ou crônica (exposição se repete a um longo período de), assim como pela idade do indivíduo (SHARMA et al., 2014).

A intoxicação por metais pesados leva ao desequilíbrio interno do organismo, o qual inativa e altera os sistemas enzimáticos, provocando desequilíbrios antioxidantes (JAISHANKAR et al., 2014). Este desequilíbrio leva a um estresse oxidativo e a subsequente apoptose. Além disso, o estresse oxidativo (acúmulo de radicais livres), pode provocar o desenvolvimento tumoral no processo de carcinogênese (MARTINEZ-ZAMUDIO, 2011; CASERTA et al., 2013; LEITE et al., 2015).

A configuração físico-química e acumulação que estes elementos podem apresentar no meio ambiente varia, dependendo diretamente da interação que desenvolvem com as demais espécies do meio (MANAHAN, 1997). Porém, vale ressaltar que, metais pesados dissolvidos em solução na forma de íons livres, são absorvidos com maior facilidade, quando comparados com a forma de complexos, pois a facilidade de precipitação deste torna a adsorção menos efetiva (BORBA, 2006).

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa, no qual componentes de um fluido (adsorvato) são transferidos seletivamente para a superfície de um sólido, denominado adsorvente (SCHIMMEL, 2008). Sendo, a forma de interação de átomos e moléculas com a superfície. Ademais, a absorção é vista como um processo físico-químico e biológico, sendo utilizado para a purificação de águas e efluentes.

O processo de adsorção é classificado de duas formas, sendo elas, a adsorção química (quimissorção) e a física (fisissorção). A quimissorção envolve as reações químicas e a transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, isto resulta na mudança das características da estrutura devido às ligações covalentes. Estas são muito fortes e específicas, tornando o processo irreversível (ALVES, 2007). Já na fisissorção, temos a retenção de moléculas na superfície de um sólido adsorvente, devido a interações fracas do tipo Van der Waals, sem transferência de carga ou reações químicas (SILVA, 2010).

A eficiência de adsorção de um material é definida pelas propriedades do adsorvente, sendo elas o teor de cinzas, distribuição granulométrica, grupos funcionais, porosidade e área superficial específica. Este último possui principal destaque, pois influencia na proporção e número de moléculas aumentando a capacidade de adsorção (SCHIMMEL, 2008; NIEDERSBERG, 2012; MARCO, 2015). Entretanto, este processo também sofre algumas

interferências internas e externas. Sendo estas, o pH, temperatura, velocidade de agitação e características físico-químicas do adsorvente e adsorvato (RUTHVEN, 1984).

3.4 Lignina como adsorvente

O uso de materiais de baixo custo vem ganhando destaque, como os resíduos agroindustriais e materiais naturais, que possuem alto potencial para a retenção de metais pesados (YASEMIN e ZEKI, 2007).

Segundo Ofomaja e Ho (2007):

Determinados resíduos agrícolas podem possuir o potencial como adsorventes de baixo custo, dada a sua abundância, reduzido valor comercial e considerado o fator de criarem problema de deposição. Os grupos funcionais normalmente associados aos resíduos agrícolas incluem álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e outros. Estes grupos apresentam a capacidade de sequestrar/acumular metais pesados por substituições de íons de hidrogênio por íons metálicos em solução ou por doação de um par de elétrons de maneira a formar complexos com os íons metálicos presentes em solução (OFAMAJA E HO, 2007).

Dentre os diferentes tipos de materiais que possuem atuação como material adsorvente, temos a lignina, que é empregue na adsorção de íons de metais pesados, devido suas reações de quelação e trocas iônicas, que ocorrem devido sua sua composição estrutural de grupos carbonila, hidroxila álcool e metoxila (WANG et al., 2022). Além disso, a lignina também apresenta alta porosidade física, sendo capaz de remover poluentes da água por adsorção física (WANG et al., 2022).

Por outro lado, o trabalho de Wang et al, (2022), evidência que a lignina sozinha apresenta uma baixa eficiência na remoção de poluentes em meio aquoso, e que materiais modificados à base de lignina estão sendo desenvolvidos como um elemento promissor na substituição dos materiais convencionais industriais, para melhorar a capacidade de remoção. Isto é possível, devido a ligação eficaz entre os sítios ativos na estrutura da lignina e óxidos inorgânicos.

4 METODOLOGIA

Os experimentos apresentados neste capítulo foram realizados no Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN), UNESP- Rio Claro/SP.

As ligninas do pseudocaule da bananeira foram obtidas de trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo de pesquisa. A lignina kraft empregada no estudo foi obtida da madeira de eucalipto pelo método Lignoboost, fornecida pela empresa Suzano de Limeira-SP.

4.1 Determinação dos extrativos na biomassa

A determinação do teor de extrativos foi realizada de acordo com Sluiter et al. (2005). Aproximadamente 3 g de pseudocaule in natura foram moídos e peneirados menor que 20 mesh. Logo após, o material foi embalado em um papel filtro de celulose (previamente pesado), e inserido no extrator Soxhlet (Figura 7), primeiramente com água ultrapura, e em seguida com álcool etílico, sendo cada um com 250 ml. O tempo de refluxo do material foi de 8h para ambos os solventes. Após o fim do processo, as amostras foram secas em estufa a 105°C, e pesadas para determinação da porcentagem dos extrativos conforme a Equação 1.

$$\% \text{ Extrativos} = \frac{P_{fa} - P_f}{P_a} \times 100$$

Onde: P_{fa} = corresponde à massa do papel filtro de celulose com amostra, enquanto P_f = é a massa da embalagem de papel filtro e P_a = é o valor da amostra.

Figura 7: Processo de extração no Soxhlet



Fonte: Autora.

4.2 Determinação das cinzas na biomassa

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com Sluiter et al. (2005). Brevemente os cadinhos de porcelanas foram previamente secos em forno mufla a 575 ± 25 °C por 4h, e após 1h de resfriamento no dessecador, foram pesados para determinar o peso constante. Em seguida, foram adicionados aproximadamente 2 g de pseudocaule, e levados novamente ao forno mufla a 575 ± 25 °C por 24h. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador, pesados, e a massa de cinzas determinada de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Cinzas} = \left(\frac{P_{cc} - P_c}{P_a} \right) \times 100$$

Onde: P_{cc} = representa a massa do cadinho com as cinzas, P_c = corresponde à massa do cadinho e P_a = é refere-se ao valor da amostra.

4.3 Caracterização Química

4.3.1 Teor de lignina nas amostras

A caracterização química da biomassa e da lignina foi realizada de acordo com Sluiter et al. (2008). Resumidamente, 0,3 g de material (base seca) foi adicionado juntamente com 3 ml de ácido sulfúrico 72% (m/m) em um frasco schott e levado a banho maria a $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, por 1h, sob agitação a cada 10 min. Após o banho maria, foi adicionado ao frasco schott 84 ml de água destilada e levado à autoclave a $121^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, por 1h. Após o resfriamento, foi realizada a filtração, em cadinho poroso (previamente seco e pesado). O cadinho poroso foi levado à estufa a 105°C até a massa constante, para determinação da lignina de Klason. Da fração líquida, foi retirada uma alíquota para determinação da lignina solúvel e açúcares por HPLC. A porcentagem da lignina insolúvel foi calculada de acordo com a Equação 3.

$$\% \text{ Lignina insolúvel} = \left(\frac{M - M_c}{M_a} \right) \times 100$$

Em que, M = representa a massa inicial do cadinho - massa final do cadinho com a amostra, sendo que M_c = indica a massa das cinzas (massa final cadinho com as cinzas - massa inicial do cadinho) e M_a = corresponde a massa da amostra.

A determinação da lignina solúvel ocorreu pela diluição de 1 ml da fração líquida e 9 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 4%), e foi determinada em espectrofotômetro UV-visível no

comprimento de onda 205 nm. A porcentagem da lignina insolúvel foi expressa de acordo com a Equação 4.

$$\% \text{ lignina solúvel em ácido} = \left(\frac{A_{205} * V_{filtrado} * D}{\epsilon * M_a * \ddot{y}} \right)$$

Onde: A_{205} = corresponde ao valor da absorbância no comprimento de onda de 205 nm, $V_{filtrado}$ = representa o volume do filtrado, determinado pela norma 86,73 mL, D = refere-se a diluição da amostra, M_a = massa da amostra, ϵ = retrata a constante de absorvidade da amostra em determinado comprimento de onda e $\ddot{y}$ = indica o comprimento do caminho da célula UV-Vis em cm.

4.3.2 Determinação dos açúcares

A determinação dos açúcares (glicose, xilose e arabinose) foi realizada por 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).

4.4 Espectroscopia de Infravermelho

Para a determinação dos grupos funcionais da lignina soda do pseudocaule e lignina kraft, foi realizado análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento Shimadzu IRAffinity. Os espectros foram obtidos utilizando 200 mg de brometo de potássio (KBr) e 2 mg de lignina em forma de pastilha obtida em prensa manual. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com 42 varreduras.

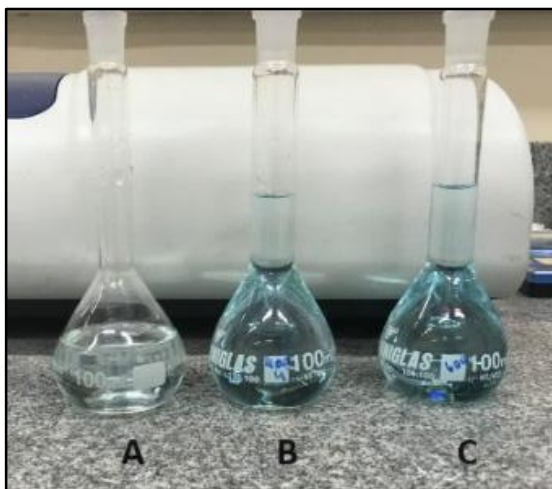
4.5 Espectroscopia Uv-visível

Para análise da lignina soda do pseudocaule e lignina kraft foi realizada a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, no equipamento BEL Engineering UV-M51, no comprimento de onda 200 a 800 nm. Para a leitura, uma solução mãe foi preparada com aproximadamente 5 mg de lignina e 10 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L. Desta solução foi retirado 100 µl, diluído em 10 ml de água deionizada. A partir desta solução foi realizada a leitura. O procedimento descrito acima foi realizado para ambas ligninas. O resultado obtido foi utilizado para plotar o gráfico da curva absorbância versus comprimento de onda (nm).

4.6 Preparo da Solução de Cu^{+2}

A solução aquosa contendo íons Cu^{+2} foi obtida pela dissolução do sulfato de cobre(II) pentahidratado em água deionizada. Foram preparadas três soluções (a, b e c) com variação de concentração de 2, 4 e 6 g/L, conforme a Figura 8. Para a preparação das soluções, 200 (a), 400 (b) e 600 (c) mg do sal foram colocados em balão volumétrico de 100 mL e completados com água deionizada.

Figura 8: Soluções de Sulfato de Cobre (Cu^{+2})



Fonte: Autora.

4.7 Preparo da Solução de lignina

A solução de lignina (adsorvente) utilizada foi obtida mediante a dissolução de 48 mg do material em 1 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L com a adição de mais 400 μL de NaOH 1 mol/L em balão volumétrico de 10 mL, completado com água deionizada, representado pela Figura 9. Este processo foi realizado para três ligninas: kraft, e lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento ácido.

Figura 9: Soluções de lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento e lignina kraft respectivamente



Fonte: Autora.

4.8 Teste de interação lignina-Cu(II)

Para avaliar o potencial de adsorção das ligninas foram feitas leituras na região do UV-visível de soluções originais e das resultantes da mistura das soluções alcalinas de lignina com as de íons Cu^{+2} de diferentes concentrações. As leituras foram feitas em espectrofotômetro UV-Vis, nos comprimentos de onda de 250, 280, 300 e 800 nm, referentes a absorções típicas de moléculas orgânicas (250-300 nm), da lignina (280 nm) e de íons Cu^{+2} (800 nm).

Para a construção da equação de calibração, uma alíquota entre 20 e 100 μL da solução de lignina foi transferida para um balão volumétrico de 5 mL e completado com a solução de Cu^{+2} , como representado na Figura 10. Este procedimento foi repetido para as três soluções de Cu^{+2} . Como referência foi usada água deionizada para todas as leituras. Após as leituras foi medido o pH das soluções, conforme o exposto pela Figura 11. A plotagem dos gráficos foi realizada pelas diferentes concentrações finais das soluções de lignina (Equação 5) e os valores de absorbância dos respectivos comprimentos de onda.

Equação 5.

$$V * \left(\frac{M_a}{10} \right) \div 5$$

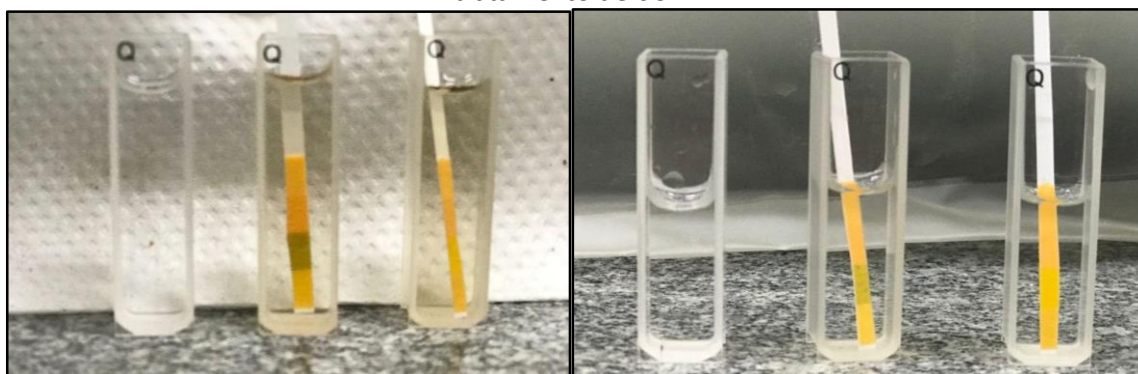
Onde: V = corresponde às variações de microlitros (20, 50, 70 e 100) já convertidos em mL, M_a = refere-se a massa da amostra, 10 = representa o volume do balão volumétrico utilizado e 5 = indica o volume do balão volumétrico final utilizado.

Figura 10: Preparo das soluções de interação lignina-Cu(II)



Fonte: Autora.

Figura 11: Medida de pH das soluções de lignina soda do pseudocaule com e sem pré-tratamento ácido



Fonte: Autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação dos componentes químicos do pseudocaule da bananeira

Os resultados do teor dos componentes do pseudocaule (Tabela 2), apresentaram valores distintos em relação às literaturas encontradas por Cordeiro et al, (2004) e Rosa et al, (2021). O teor de extrativos foi de 5,2 % por Cordeiro e 24,6% para Rosa. Em relação ao teor de lignina, foi de 8,4% e 12% pelos mesmos autores. O teor de celulose foi de 22,9% e 11,3% para a hemicelulose (ROSA et al., 2021).

O teor de cinzas apresentou semelhança com os valores obtidos por Cordeiro (2004), Diaz (2021) e Rosa (2021), com resultados que oscilam entre 12,5 a 19%, em contrapartida o teor de extrativos foi menor do que o relatado por Diaz et al. (2021) com 21%. A lignina encontrada no pseudocaule expressou valores elevados incomuns para biomassa, conforme Cordeiro (2004), Diaz (2021) e Rosa (2021), o que pode ter relação com a possível formação de formaldeído devido a degradação dos açúcares, que pode interferir na quantificação da lignina. Além disso, essas variações nos resultados podem estar relacionados com resíduos presentes na biomassa durante a colheita. Ademais, a composição química da biomassa da bananeira pode distinguir-se dependendo da espécie, localização geográfica, condições climáticas e nutrientes do solo (PRATIKHYA et al. 2023).

Tabela 2: Composição química do pseudocaule da bananeira

Componentes	Teor percentual (%) (Média $\pm$ Desvio padrão)
Extrativos	14,5 $\pm$ 1,9
Cinzas	14,2 $\pm$ 0,4
Lignina insolúvel	19,3 $\pm$ 0,6
Lignina solúvel	2,2 $\pm$ 0,6
Celulose	44,4 $\pm$ 1,3
Hemicelulose	17,7 $\pm$ 1,9

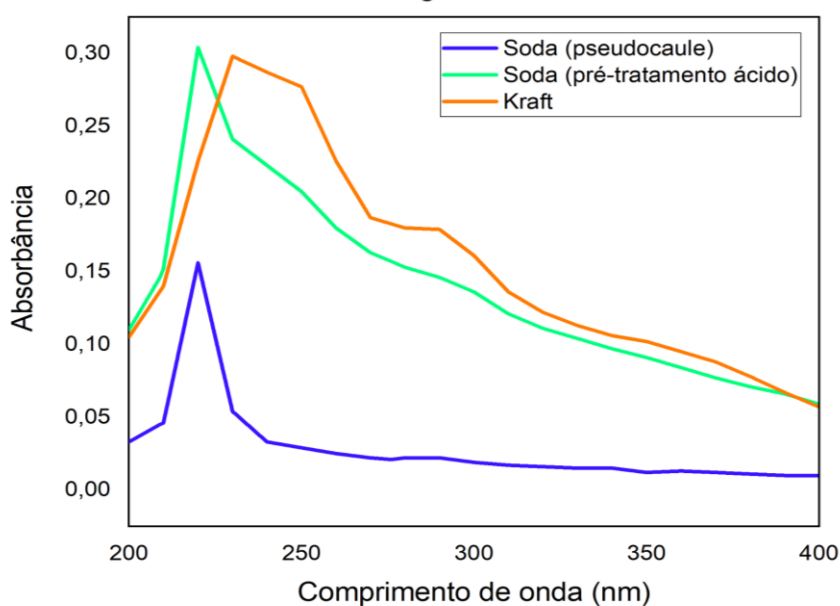
Fonte: Autora.

5.2 Caracterização das ligninas

De acordo com UV-Vis (Figura 12), ambas as ligninas apresentaram o pico de absorção máxima próximo a 220 nm, devido ao efeito hipsocrômico da solução, indicando a presença de grupos aromáticos e fenólicos presentes nas estruturas da lignina (FENGEL e WEGENER, 1984). Um espectro típico de lignina apresenta picos de absorção em torno de 280 nm, em razão dos grupos fenólicos conjugados e não conjugados presentes na estrutura da molécula (FENGEL e WEGENER, 1984). Observa-se no espectro de UV-Vis, maior intensidade de absorção para lignina kraft, e pequenas diferenças estruturais da lignina do pseudocaule e da lignina kraft. Tais diferenças são explicadas devido à natureza das ligninas (gramíneas x madeira) que se diversificam nas proporções entre G/S/C e o método de obtenção (kraft e soda), como observado nos espectros de infravermelho.

Figura 12: Espectro Uv-vis.

UV-Vis: Lignina Soda x Kraft

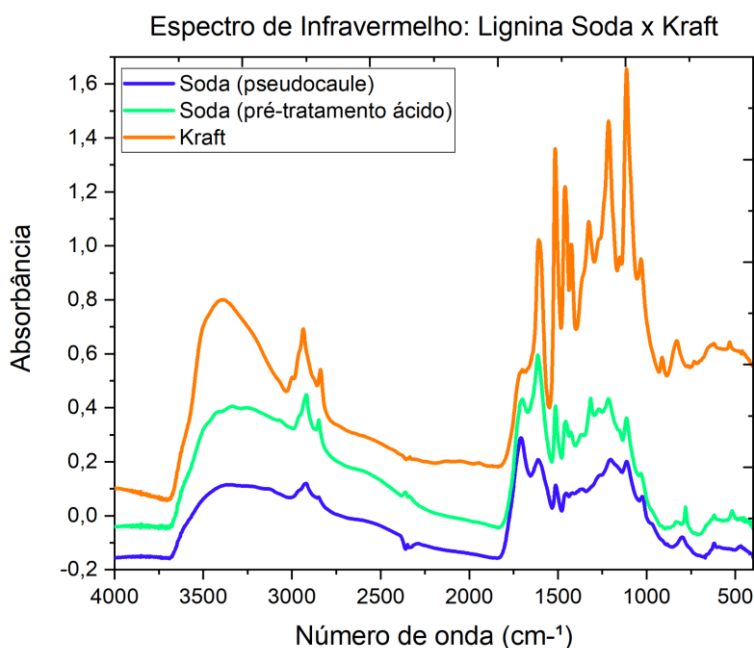


Fonte: Autora.

Os espectros de infravermelho são utilizados para identificação da composição da matéria em relação aos seus grupos funcionais, e a Figura 13 apresenta os espectros das ligninas pseudocaule e da lignina kraft. As bandas de 1200 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , correspondem à ligação C-O dos anéis guaiacólicos (MONTEIRO, 2009). A região de 1600 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} , e 1461 cm^{-1} , correspondem às vibrações do anel aromático do esqueleto do fenilpropano, que indicam a presença de lignina (H:G:S) na fibra natural (DERKACHEVA e SUKHOV, 2008). As vibrações presentes em $1700\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$, são característicos dos ácidos carboxílicos (C=O) e compostos alifáticos, além dos ácidos graxos. As regiões de 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são característicos dos grupos alifáticos (C-H), devido ao estiramento C-H no grupos metoxil aromáticos (OMAR e CHRISTIAN, 2017). Além disso é possível observar absorções entre as bandas de 3300 a 3400 cm^{-1} , devido a presença do grupo hidroxila (O-H).

Por fim, o espectro exibe maiores intensidades de absorção relativas para a lignina kraft, e pequenas diferenças estruturais entre ambas ligninas. Essas diferenças influenciam na decisão de aplicação de lignina, bem como nos resultados de adsorção.

Figura 13: Espectro de Infravermelho (FTIR).



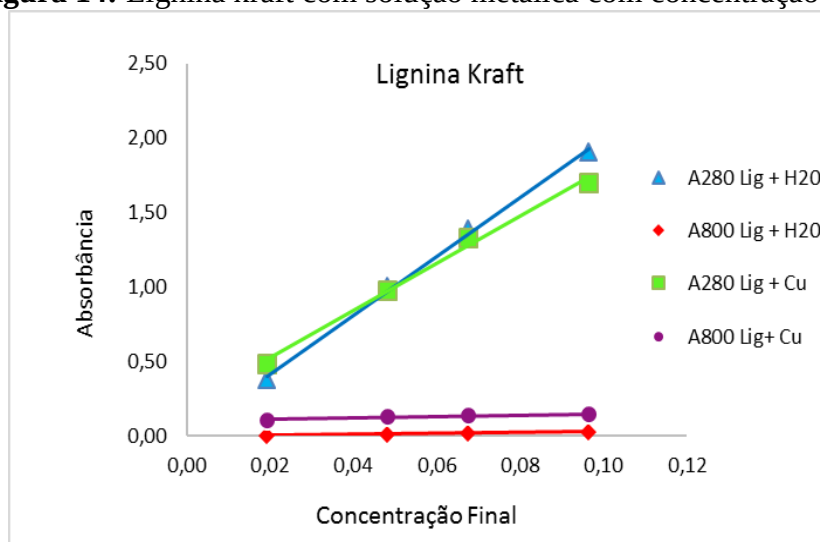
Fonte: Autora.

5.3 Interação lignina-Cu (II)

A interação entre as soluções foram medidas e observadas pelos valores da absorvidade específica (inclinação da reta), representada pelo épsilon (ϵ) em L/g/cm na equação de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot c \cdot b$), em que c é a concentração e b é o caminho ótico (constante em 1 cm), mas aqui referida apenas como absorvidade pela ausência da massa molar da lignina para se expressar o valor adequadamente em L/mol/cm. Os valores de absorvidade representam, assim, o comportamento das soluções e suas respectivas interações. Na legenda dos gráficos abaixo, A280 corresponde às soluções de lignina pura no respectivo comprimento de onda (nm), o mesmo ocorre para A800. Já a identificação A280 + Cu, representa a combinação das soluções de lignina e cobre (Cu^{2+}) nos comprimentos de onda de 280 nm e 800 nm. As leituras de absorvância de 250 nm não estão presentes no gráfico, pois não são seletivas para lignina, sendo utilizada apenas para exibir que tanto a lignina quanto o cobre (Cu^{2+}) absorvem este comprimento de onda. O valor da absorvância a 300 nm é uma medida mais específica de uma lignina oxidada e como durante o trabalho não foi possível realizar a oxidação da lignina, o mesmo serve apenas como um parâmetro de absorção.

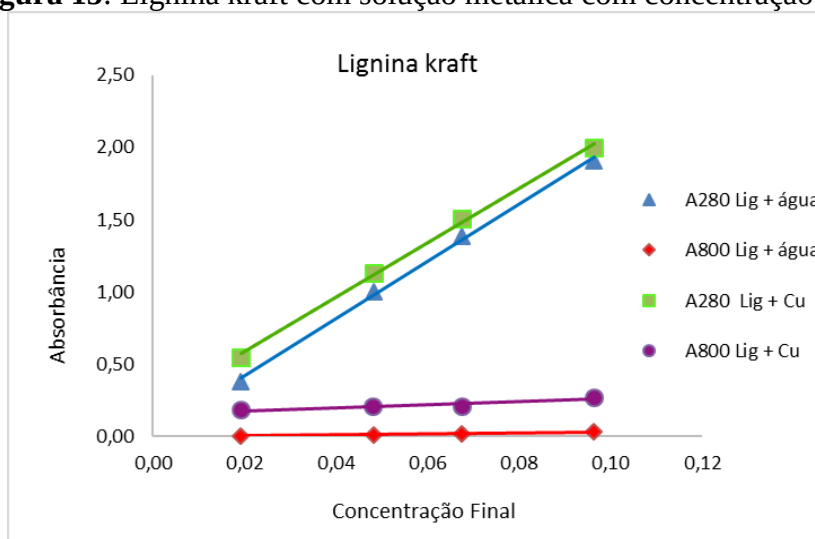
Os gráficos representados nas Figuras 14, 15 e 16, correspondem a interação da lignina kraft com o cobre (Cu^{2+}). A inclinação da reta (épsilon) a 280 nm foi 19,8 L/g/cm, com fator de correlação (R^2) de 0,99 para solução de lignina pura, sendo este resultado satisfatório para a lignina e semelhante aos valores reportados na literatura, normalmente entre 20 e 22 L/g/cm (FENGEL E WEGENER, 1984). Após a junção com a solução de cobre (Cu^{2+}) os valores de épsilon exibiram uma diminuição para 15,9 L/g/cm e $R^2 = 0,99$ para a concentração de 2 g/L e uma variação entre 17 a 18 L/g/cm para as demais concentrações de Cu^{2+} no comprimento de onda de 280 nm, o que pode evidenciar a interação química entre lignina e os íons Cu^{2+} . Ademais, a curva apresenta uma boa precisão e linearidade e de acordo com lei de Beer-Lambert, a curva de absorvância versus concentração deve ser linear, o que é observado nas figuras 14, 15 e 16.

Figura 14: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 2 g/L.

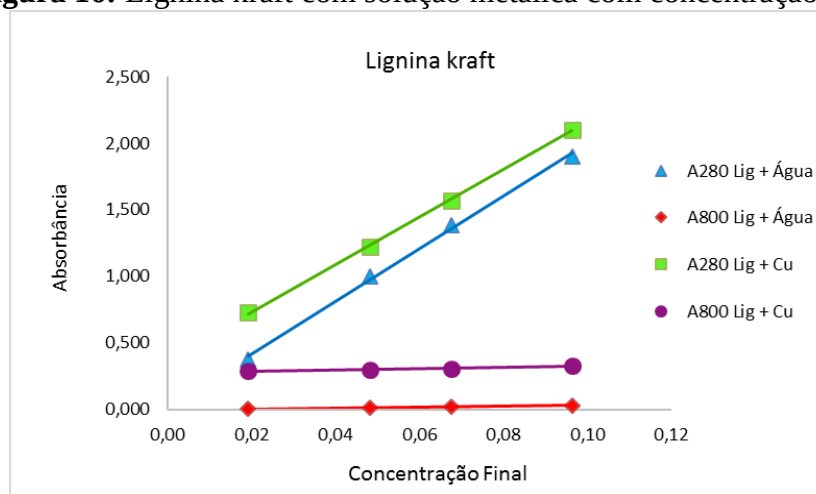


Fonte: Autora.

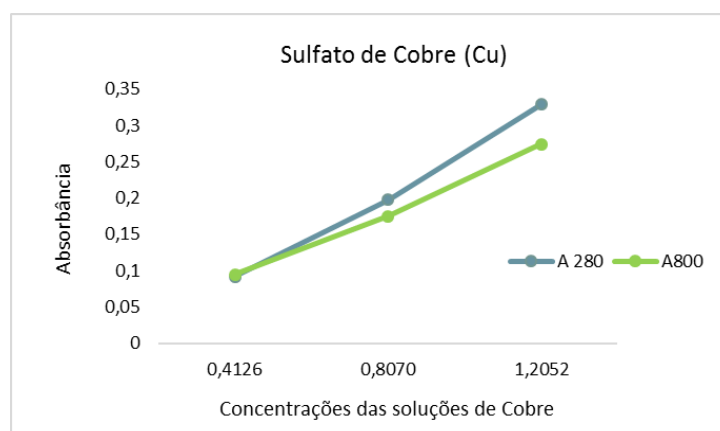
Figura 15: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 4 g/L.



Fonte: Autora.

Figura 16: Lignina kraft com solução metálica com concentração de 6 g/L.**Fonte:** Autora.

O comprimento de onda de 800 nm é específico para os íons Cu^{2+} , sendo que para interpretação dos resultados foi realizada uma varredura das soluções metálicas nas suas diferentes concentrações (Figura 17) em 800 nm, esta apresentou uma inclinação de reta $y = 0,0895x + 0,0023$ e $R^2 = 0,99$. Ou seja, o épson para os íons Cu^{2+} foi 0,0895 L/g/cm. Após a junção das soluções (lignina e cobre) nos mesmo comprimentos de onda, foi evidenciado um comportamento de aumento na absorbância com épson variando para 1,0923 L/g/cm e $R^2 = 0,96$, isto ocorreu para todas concentrações. Este fator pode representar que os íons cobre estão absorvendo mais, devido à maior interação com a lignina, ou seja, a interferência na absorvibilidade é maior no Cu^{2+} do que na lignina, fenômeno explicado com base no aumento da intensidade da absorbância dos íons Cu^{2+} em relação às diferentes concentrações de lignina.

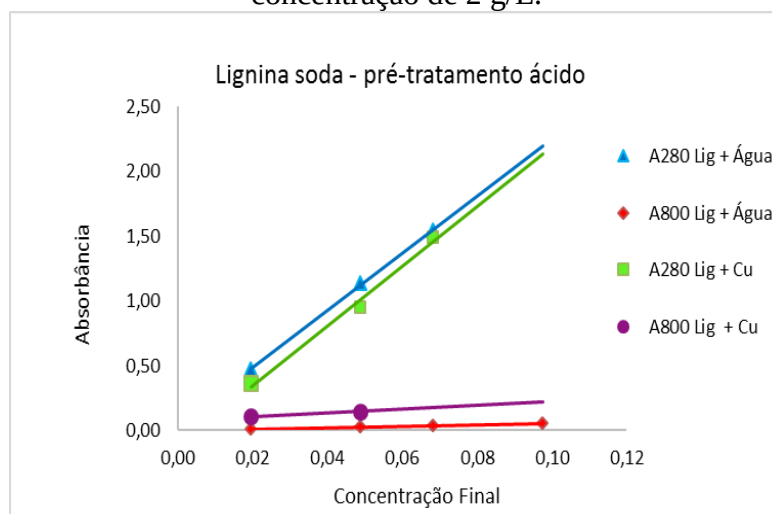
Figura 17: Varredura das concentrações de Cobre (Cu^{2+}).**Fonte:** Autora.

As variações de épson registradas pelo UV-Vis são de natureza eletrônica, o que diz a respeito da presença de ligações químicas entre a lignina-cobre. Entretanto, os valores são apenas representativos, uma vez que as medidas realizadas no UV-Vis são mais diretas e não conseguem expressar o cunho da ligação, sendo de natureza forte ou fraca.

Os gráficos abaixo representados pelas Figuras 18, 19 e 20, correspondem a interação da lignina soda do pseudocaule com pré-tratamento ácido com o cobre (Cu^{2+}). A inclinação da reta, corresponde ao épson foi 22,042 L/g/cm apresentando o valor de coeficiente de correlação R^2 de 0,99 para solução de lignina pura, estes resultados são satisfatórios para a lignina. Após a junção com a solução de cobre (Cu^{2+}) os valores de épson exibiram uma diminuição 18,3 L/g/cm e $R^2 = 0,99$ para as concentrações de 4 g/L e 6 g/L da solução de íons Cu^{2+} no comprimento de onda de 280 nm, o que pode evidenciar a interação química entre lignina e Cu^{2+} . Entretanto com a concentração de 2 g/L a inclinação de reta apresentou um aumento para 22,97 L/g/cm e $R^2 = 0,99$; esse fator pode ter relação com a baixa concentração da solução metálica, e uma maior absorção da lignina. Ademais, a lei de Beer-Lambert estabelece que a curva de absorbância versus concentração deve ser linear, o que é apresentado nos gráficos.

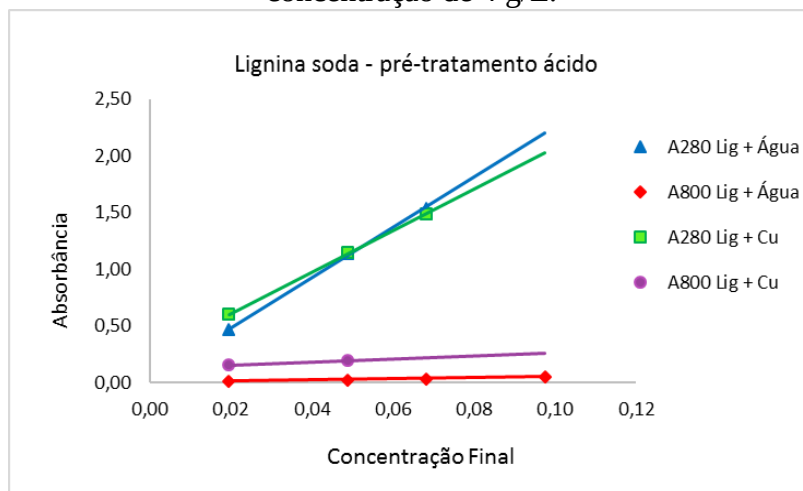
A lignina soda do pseudocaule com pré-tratamento ácido apresentou um comportamento diferente em comparação a kraft com valores de absorvidade maiores, tanto para as soluções pura quanto para as soluções combinadas com cobre (Cu^{2+}), esta diferença pode ter relação com a composição do material e o pré-tratamento aplicado.

Figura 18: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 2 g/L.



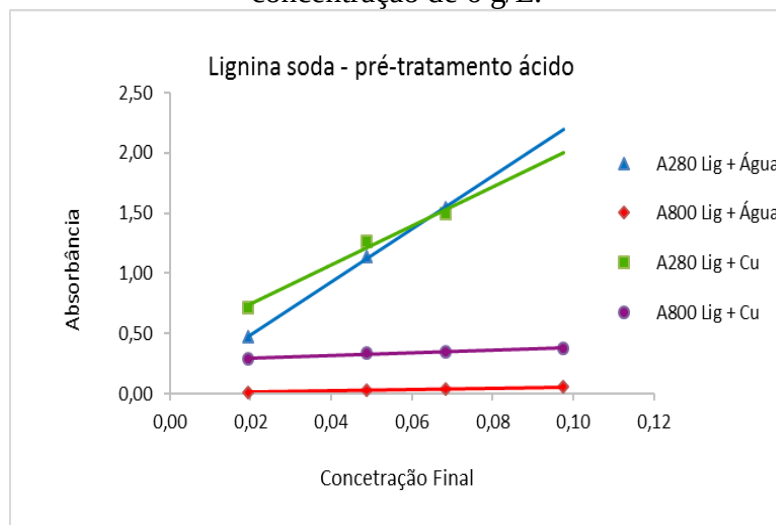
Fonte: Autora.

Figura 19: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 4 g/L.



Fonte: Autora.

Figura 20: Lignina soda com pré-tratamento ácido com solução metálica com concentração de 6 g/L.

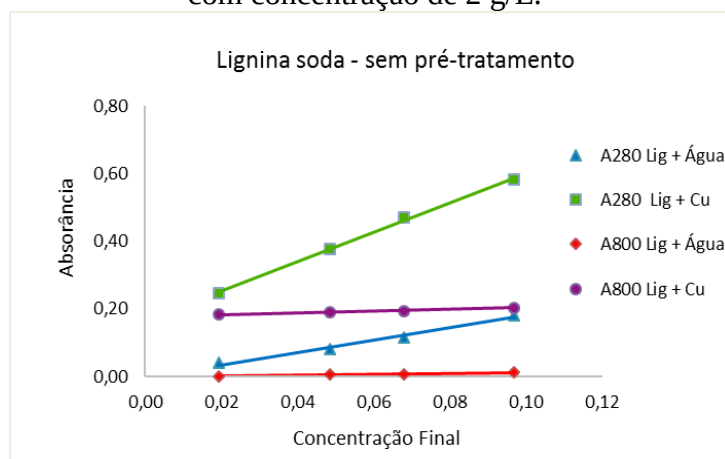


Fonte: Autora.

A absorvidade da lignina soda do pseudocaule sem pré-tratamento, são apresentados nas Figuras 21, 22 e 23. A lignina extraída sem o pré-tratamento da biomassa, exibiu um comportamento de interação diferente das demais soluções de lignina, pois o épsilon da solução pura = 1,83 L/g/cm com $R^2 = 0,9856$ apresentou um aumento em relação às soluções combinada em que o épsilon foi de 5,2 L/g/cm e $R^2 = 0,9882$, isto pode ter relação com o fato da solução de lignina soda sem pré-tratamento não ter solubilizado completamente naquelas concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) exibidas na metodologia, apresentando uma coloração mais clara em relação às demais. Porém, mesmo com um comportamento de

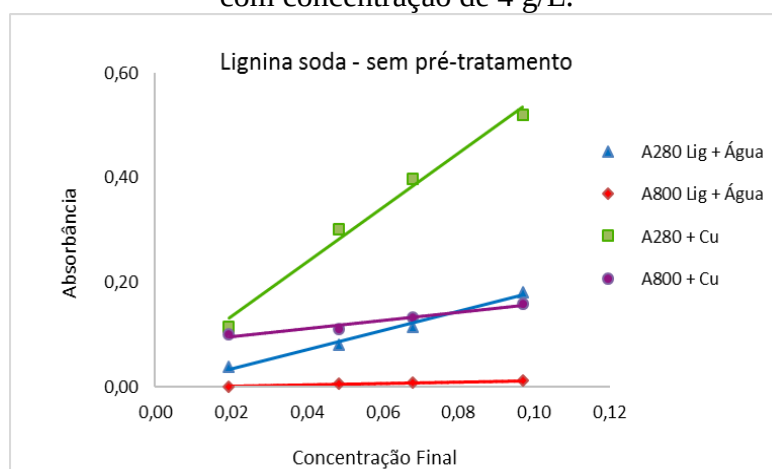
interação diferente, os valores de diminuição e aumento seguiram um padrão com uma variação em torno de 4%.

Figura 21: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 2 g/L.



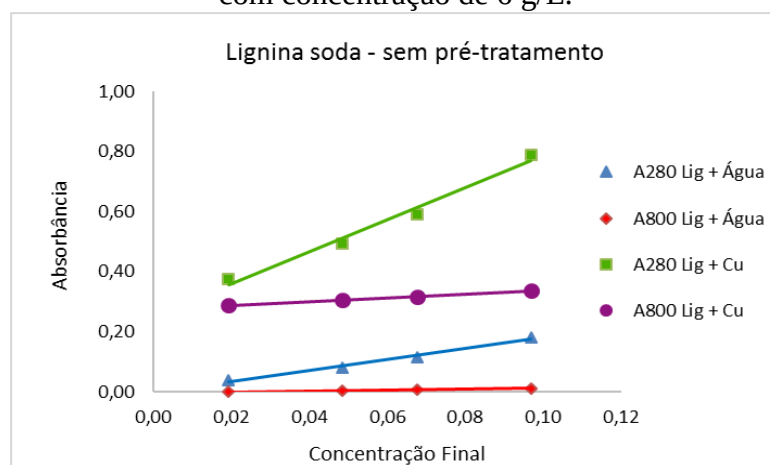
Fonte: Autora.

Figura 22: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 4 g/L.



Fonte: Autora.

Figura 23: Lignina soda do pseudocaule - sem pré-tratamento com solução metálica com concentração de 6 g/L.



Fonte: Autora.

5.4 Análise do pH da solução

As medidas de pH da figura 11, apresentaram valores pH 6 para as soluções de lignina com água e pH 4 para as soluções de lignina com cobre (Cu^{2+}) com e sem pré-tratamento ácido, este são resultados esperados pois, as soluções não apresentavam alta alcalinidade, o que poderia influenciar nos valores e também não se encontravam ácida, o que poderia ter contribuído para precipitação da lignina.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos na caracterização química, observa-se que mesmo com um baixo teor de lignina presente no material, faz se relevante o seu estudo, visando uma aplicação sustentável do resíduo lignocelulósico.

O espectro do UV-vis, confirmou a presença dos grupos aromáticos e fenólicos presentes em estruturas da lignina, corroborando com a literatura encontrada. De acordo com a análise de infravermelho, foi possível analisar as diferenças estruturais entre as duas ligninas, e suas possíveis influências na adsorção de metais.

Os resultados obtidos e as informações levantadas indicam que tanto a lignina kraft quanto a lignina do pseudocaule com e sem pré-tratamento ácido apresentaram resultados satisfatórios para a quelação de cobre (Cu^{2+}), medidos de forma simples por espectroscopia no UV-vis, com potencial para aplicação nessa área. Entretanto, o UV-vis é uma medida mais direta sobre esta interação, não demonstrando por exemplo, qual das suas ligninas é capaz de absorver mais.

Uma sugestão para trabalhos futuros, está na oxidação da lignina que apresenta grupos quinonas como produto da oxidação e estes são capazes de serem avaliados de forma quantitativa. Pois, neste estudo, como não foi realizada a oxidação do material, os valores são apenas representativos.

REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, O.; HULTEBERG, C. **Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation. Waste and Biomass Valorization**. 8. 10.1007/s12649-016-9643-9, 2017.
- AL ARNI, S. **Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. Renewable Energy**, v. 124, p. 197–201, 2018.
- ALVES, A. C. M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2007.
- ARAÚJO, J. B. S.; FILHO, J. L. O. P. **Identificação de Fontes Poluidoras de Metais Pesados nos Solos da Bacia Hidrográfica do Rio Apodi-Mossoró/RN**, na área urbana de Mossoró-RN – Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, Grupo Verde de Agricultura Alternativa (GVAA) v.5, n. 2, abril/jun. de 2010.
- ASGHER, M.; AHMAD, Z.; IQBAL, H. M. **Alkali and enzymatic delignification of sugarcane bagasse to expose cellulose polymers for saccharification and bio-ethanol production**. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 488–495, 2013.
- AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. **Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 506–523, 2013.
- BARRERA, H.; UREÑA- NÚÑEZ, F.; BILYEU B.; BARRERA- DÍAZ C. **Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of Opuntia**. *Journal of Hazardous Materials*, n. B 136. Fev. 2006.
- BHATTACHARYA, B. D.; NAYAK, D. C.; SARKAR, S. K.; BISWAS, S. N.; RAKSHIT, D.; AHMED, M. K. **Distribution of dissolved trace metals in coastal regions of Indian Sundarban mangrove wetland: a multivariate approach**. *J. Clean. Prod.* v. 96, p. 233-243, 2015.
- BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2006.
- BRODEUR, G. YAU, E.; BADAL, K.; COLLIER, J.; RAMACHANDRAN, K.; RAMAKRISHNAN, S.; **Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A Review**. *Enzyme Research*, Tallahassee, p. 1-17, 2011.
- BULUT, Y.; TEZ, Z. **Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption**. *J Environ Sci, China*. v. 19(2): p.160-6, 2007.

CASERTA, D.; GRAZIANO, A.; MONTE, G. L.; BORDI, G.; MOSCARINI, M. **Heavy metals and placental fetal-maternal barrier: a mini-review on the major concerns.** Eur Rev Med Pharmacol Sci, v.17(16), p. 2198-220, 2013.

CHAKAR, F.S.; RAGAUSKAS, A. J. **Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry.** Industrial Crops and Products, v. 20(2), p. 131–141, 2004.

CHANDRA, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. **Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to enviromental control.** International journal of mineral processing, v. 68, p. 37-45, 2003.

CHEN, H. **Chemical composition and structure of natural lignocellulose.** Biotechnology of Lignocellulose, Pequim, p. 25-71, 2014.

CORDEIRO, N.; BELGACEM, M.; TORRES, I.; MOURA, J. C. V. **Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems.** Ind. Crops Prod. v.19, pp.147-154, 2004.

CRUZ, M. A. R. F. **Utilização da casca de banana como biossorvente.** 74f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos naturais) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2009.

DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. **Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy.** Macromolecular. Symposia, v. 265, n. 1, p. 61–68, 2008.

DÍAZ, S.; ORTEGA, Z.; BENÍTEZ, A. N.; COSTA, D.; CARVALHEIRO, F.; FERNANDES, M. C.; DUARTE, L. C. **Assessment of the effect of autohydrolysis treatment in banana's pseudostem pulp.** Waste Management, v. 119, pp. 306-314, 2021.

EBRINGEROVA, A., HROMADKOVA, Z., HEINZE, T. **Hemicellulose.** Adv. Polym. Sci.,v. 186: p. 1–67, 2005.

FASANELLA, C. C. **Ação de enzimas lignocelulolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium sp.* em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente.** Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) - Piracicaba-SP, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 80p, 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** New York: Walter de Gruyter, 1984.

FERREIRA, A. P.; WERMELINGER, E. D. **Concentrações séricas de metais e suas implicações para a saúde pública.** J. Health Sci. Inst, 31(1), 2013.

FIGORESE, C. H. U.; DE FREITAS, R. A.; BELONE, R. P.; AZEVEDO, O. A.; BINDELI, G. M.; FILHO, G. S. **Aferição do pseudoucaule dos resíduos da bananicultura para a produção de biocombustível.** Multidisciplinary Science Journal, v.2, p.2020001, 2020.

FOELKEL, C. **Química dos processos de produção de celulose**. Viçosa, MG: UFV, Apostila do Curso de Mestrado, 1977.

FORTUNATTO, A. C. **Alternativas para o aproveitamento do licor negro da indústria de papel e celulose**. 81 f. Monografia (Conclusão de Especialização em Gestão Ambiental e Negócios no setor Energético). Instituto de Energia e Ambiente. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2014.

GALBE, M.; WALLBERG, O. **Pretreatment for biorefineries: a review of common methods for efficient utilization of lignocellulosic materials**. *Biotechnology for Biofuels*, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-26, dez. 2019.

HE, Z.; YANG, X.; STOFFELLA, P. J. **Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment**. *J Trace Elem Med Biol.*, pp. 125–140, 2005.

HERMANSON, M. H. **Chronology and sources of anthropogenic trace metals in sediments from small, shallow arctic lakes**. *Environ. Sci. Technol.* 25, pp. 2059-2064, 1991.

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B., BEEREGOWDA, K. **Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals**. *Interdisciplinary Toxicology*, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 60-72, 2014.

KOMURA, R. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da Lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. Unesp.br, p. 50 f., 2015.

KOONER, R.; MAHAJAN, B. V. C.; DHILLON, W. S. **Heavy metal contamination in vegetables, fruits, soil and water – A critical review**. *International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology*, [S.L.], v. 7, n. 3, p. 603-614, 2014.

KUMAR, P.; BARRET, D. M.; DELWICHE, M. J.; STROEVE, P. **Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production**. *Ind. Eng. Chem. Res.* p. 48, 2009.

KUMARI, D.; SINGH, R. **Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Agra, v. 90, p. 877-891, 2018.

LAPIERRE, C. **Application of new methods for the investigation of lignin structure**. In: JUNG, H.G., BUXTON, D.R., HATFIELD, R.D., *et al.* *Forage cell wall structure and digestibility*. Madison: American Society for Agronomy, p.133-163, 1993.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers**. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LEITE, A.; SILVA, R.; CUNHA, E. **Occupational disease: Medico legal importante**. A case report. *Arquivos de Medicina*, v. 29(4), p. 93-97, 2015.

LEITE, R. F. **Fracionamento de lignina de bagaço de cana: caracterização e eletrofiação.** Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MAHMOUDI, S.; BAEYENS, J.; SEVILLE, J. P. K. **NO_x formation and selective noncatalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass.** Biomass and Bioenergy, v. 34, n. 9, p. 1393–1409, set. 2010

MANAHAN, **Stanley. E.** Environmental Science and Technology. 2 ed. New York: Editora Lewis, 1997.

MARCO, C. **Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso.** 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

ZAMUDIO, R. M.; Ha, H. C.; **Environmental epigenetics in metal exposure.** Epigenetics. Environmental epigenetics in metal exposure. Epigenetics, 6(7), 820-827, 2011.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo.** 65 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S. **Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal.** J Hazard Mater. 139(2):356-62, 2007.

OLIVEIRA, L. R. M. **Estudo de alternativas viáveis de pré-tratamento e hidrólise do bagaço e palha de cana-de-açúcar para obtenção de etanol a partir de celulose.** Projeto de Doutorado Direto – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena/SP, 2006.

PASQUINI, D.; BALOGH, D. T.; ANTUNES, P.A; CONSTANTINO, C. J. L.; CURVELO, A. A. S., AROCA, R. F.; OLIVEIRA, O. N. **Surface Morphology and Molecular Organization of Lignins in Langmuir–Blodgett Films.** Langmuir. 2002.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. **Knowledge discovering for coastal waters classification.** Expert Systems with Applications. EUA, vol. 36, núm. 4, p. 8604-8609, 2009.

PEREIRA, N; ANJOS, F.; MAGNAGO, R. **Virtual Quim.** Vol 11, No. 4, 1165-1179, Rev. v. 11, n. 4, p. 1165–1179, 2019.

PILÓ-VELOSO, D.; MORAIS, EANEAL. **Isolamento e Análise Estrutural de Ligninas.** Quimica Nova, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.

POTHIRAJ, C., KANMANI, P., BALAJI, P. **Bioconversion of lignocellulose material.** Mycobiology, v. 34, n. 4, pp. 159-165, Dez. 2006.

PRATIKHYA, B.; SEIKO, J.; GAUTSOU, B. **Banana fibra de pseudocaule: Uma crítica análise na fibra extração, caracterização e superfície modificação.** Diário de fibras naturais v. 20(1), 2023.

QUINTANA, G.; GEORGE, R.; GONÇALVES, A. R.; VELÁSQUEZ, J. **Evaluation of heavy metal removal by oxidised lignins in acid media from various sources.** BioResources, 2008.

ROSA, M. F.; PEREIRA, L. S. P.; MORAIS, J. P. S. **Processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do pseudocaule de bananeira.** Embrapa Agroindústria Tropical- Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2021.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. **Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química.** Ciência Rural, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SALVE, A. P. **Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNADES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. **Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol.** Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** 99 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Toledo, 2008.

SHARMA, B.; SINGH, S.; SIDDIQI N. J. **Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems.** Biomed Res Int, 2014.

SHARMA, U.; BRILLOUET, J. M.; SCALBERT, A.; MONTIES, B. **Studies on a brittle stem mutant of rice, *Oryza sativa* L.; characterization of lignin fractions, associated phenolic acids and polysaccharides from rice stem.** Agronomie, 6, 265-271, 1986.

SILVA, J. L. B. C.; PEQUENO; O. T. B. L.; ROCHA, L. K. S.; Eudocia Carla Oliveira de ARAÚJO, E. C. O.; MARCIEL, T. A. R.; BARROS, A. J. M. **Biossorção de metais pesados: uma revisão.** Revista Saúde & Ciência, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente.** 83 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SINGH, R., SHUKLA, A., TIWARI, S., SRIVASTAVA, M. **A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 32. April 2014. Pages 713–728.

SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. **Determination of Extractives in Biomass - Technical Report: NREL/TP-510- 42619**, National Renewable Energy Laboratory, 2005.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP).** [s.l.: s.n.], 2008.

SOUSA, L. C.; CHUNDAWAT, S. P. S.; BALAN, V.; DALE, BE. **‘Cradle-to-grave’ assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies.** Current Opinion in Biotechnology, Trenton, v. 20, n. 3, p. 339-347, jun. 2009.

SOUZA E. L., LIEBL G. F., MARAGONI C., SELLIN, N.; MONTAGNOLI, M. S.; SOUZA, O. **Bioethanol from fresh and dried banana plant pseudostem.** Chemical Engineering Transactions, v. 38, pp. 271-276, 2014.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. **Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal Amônio Quaternário e Quitosana.** Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Paulo, vol. 15, núm. 3, p. 218-223, 2005.

SUHAS; CENOURA P. J. M.; CENOURA, M. M. L. R. **Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review.** Bioresource Technology, pp. 2301–2312, 2006.

SUN, Y.; CHENG, J. **Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.** Bioresource Technology, Raleigh, v. 83, n. 1, p. 1-11, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal.** Editora Armed, 4a edição, 2009.

WANG, T.; MINWEN, J.; Yu, X.; NIU N., CHEN, L. **Application of lignin adsorbent in wastewater Treatment: A review.** Separation and Purification Technology, v.302, 2022.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorvente para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos.** 99f. Tese (Doutorado em Química) -Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2009.

WANG, Y. Y., MENG, X.; PU, Y.; RAGAUŠKAS, A. J. **Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials.** Polymers, v. 12, n. 10, p. 2277, 2020.

WÖRMAYER, K.; INGRAM, T.; SAAKE, B.; BRUNNER, G.; SMIRNOVA, I. **Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin.** Bioresource technology, v. 102, n. 5, p. 4157-4164, 2011.

YASEMIN, B.; ZEKI, T.; **Removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption.** J. Environ. Sci. pp. 160-166. Setem. 2007.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R. **Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review.** Carbohydrate Polymers, v. 59, n. 4, pp. 443–458, 2005.