UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO E TAXAS DE OXIDAÇÃO DE LIGNINAS KRAFT E DA BANANICULTURA OXIDADAS E SEU POSSÍVEL USO COMO QUELANTES DE ÍONS DE COBRE

Tárik Chaves Taha

Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

TÁRIK CHAVES TAHA

COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO E TAXAS DE OXIDAÇÃO DE LIGNINAS KRAFT E DA BANANICULTURA OXIDADAS E SEU POSSÍVEL USO COMO QUELANTES DE ÍONS DE COBRE

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro – SP
2022

T128c

Taha, Tárik Chaves
Comparação das energias de ativação e taxas de oxidação de ligninas kraft e da bananicultura oxidadas e seu possível uso como quelantes de íons de cobre. / Tárik Chaves Taha. -- Rio Claro, 2022
71 f. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Adilson Roberto Gonçalves

1. Lignina. 2. Oxidação. 3. Biorrefinaria. 4. Metais. 5. Metais pesados. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

TÁRIK CHAVES TAHA

COMPARAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO E TAXAS DE OXIDAÇÃO DE LIGNINAS KRAFT E DA BANANICULTURA OXIDADAS E SEU POSSÍVEL USO COMO QUELANTES DE ÍONS DE COBRE

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Comissão Examinadora

Adilson Roberto Gonçalves (orientador)

Michel Brienzo

Rosângela Almeida Maia

Rio Claro, 08 de Março de 2022.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família pelo suporte durante todo o período da graduação, pela ajuda nos período de dúvidas e decisões permitindo que pudesse chegar até aqui. Agradeço também a todos os amigos e pessoas que fizeram parte de minha vida durante esse período, com os quais pude aprender muitas coisas e que estarão sempre em minhas memórias.

Agradeço ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves pela orientação durante toda a iniciação científica e também agora durante o trabalho de conclusão de curso. Agradeço também ao IPBEN por toda a infraestrutura que permitiu a realização dos experimentos e desenvolvimento da pesquisa. Agradeço também a UNESP pela possibilidade de realizar um curso superior de qualidade de forma gratuita e que espero poder retribuir dando minha contribuição para tentar tornar o mundo um lugar mais justo.

Agradeço também a FAPESP pelo apoio financeiro desde 2020 por meio do processo nº 2019/26924-0, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

A poluição é um dos mais importantes problemas ambientais a ser superado e pode ser definido como uma alteração dos parâmetros e propriedades naturais do meio ambiente podendo causar prejuízos à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos seus efeitos. Um tipo importante de poluição é o causado pela contaminação por metais pesados. Esses permanecem no ambiente podendo se acumular nos tecidos humanos e de animais podendo causar impactos ambientais, problemas de saúde e mortes. Portanto, se faz necessária uma relação menos deletéria do ponto de vista de esgotamento de recursos naturais e da poluição do meio ambiente, para que sejam garantidas condições ambientais mínimas que permitam a sobrevivência da geração atual e das futuras. Uma das maneiras para atingir esse objetivo é através da agregação de valor a novos produtos sustentáveis e que possam ser usados para remediação ambiental, como a lignina, por meio de modificações químicas como a oxidação. Portanto, foi objetivo do trabalho quantificar e comparar as oxidações entre as ligninas através da absorbância das ligninas kraft, organosolv e de pré-tratamento ácido, utilizando 20 e 40 µL de permanganato de potássio, além de obter e comparar as energias de ativação para os comprimentos de onda de 360 e 400 nm utilizando também as duas concentrações do oxidante. Através dos resultados pode-se concluir que a maior oxidação ocorreu com a lignina organosolv usando 40 µL nos comprimentos de onda de 360 e 400 nm em todas as temperaturas exceto a 70°C tendo a da lignina kraft tendo sido a maior para essa temperatura. Para 520 nm a lignina kraft teve a maior oxidação geral considerando todas as temperaturas. Quanto as energias de ativação a maior foi a da lignina organosolv da folha de banana oxidada com 20 µL de permanganato de potássio em ambos os comprimentos de onda (43.819 J/mol para 360 nm e 20.064 J/mol para 400 nm), e a menor foi a da lignina de pré-tratamento ácido usando 40 µL de oxidante (7.784 J/mol e 3.447 J/mol para 360 e 400 nm respectivamente). No experimento envolvendo as soluções de lignina e lignina com cobre esta última apresentou maior oxidação indicando possível complexação das moléculas do metal na molécula de lignina (pré-tratamento ácido).

Palavras-chave: Lignina; oxidação; biorrefinaria; metais pesados; poluição

ABSTRACT

Pollution is one of the most important environmental problems to be overcome and can be defined as a change in the parameters and natural properties of the environment, which can cause damage to the health, safety or well-being of the population subject to its effects. An important type of pollution is that caused by heavy metal. These remain in the environment and can accumulate in human and animal tissues, causing environmental impacts, health problems and deaths. Therefore, a less harmful relationship is necessary from the point of view of depletion of natural resources and environmental pollution, so that minimum environmental conditions can be guaranteed to allow the survival of the current and future generations. One of the ways to achieve this goal is by adding value to new sustainable products that can be used for environmental remediation, such as lignin, through chemical modifications such as oxidation. Therefore, the objective of this work was to quantify and compare the oxidation of kraft, organosolv and acid pretreatment lignins, using 20 and 40 µL of potassium permanganate, in addition to obtaining and comparing the activation energies for the wavelengths of 360 and 400 nm using also the two concentrations of the oxidant. Through the results it can be concluded that the highest oxidation was that of organosolv lignin using 40 µL at wavelengths of 360 and 400 nm at all temperatures except 70°C, with kraft lignin having been the highest for that temperature. At 520 nm kraft lignin had the highest overall oxidation considering all temperatures. As for the activation energies, the highest was that of the organosolv lignin from the oxidized banana leaf with 20 µL of potassium permanganate at both wavelengths (43,819 J/mol for 360 nm and 20,064 J/mol for 400 nm), and the lower was that of acid pretreatment lignin using 40 µL of oxidant (7,784 J/mol and 3,447 J/mol for 360 and 400 nm respectively). In the experiment involving lignin and lignin solutions with copper, the latter presented higher oxidation, indicating the complexation of the metal molecules to the lignin molecule (acid pretreatment).

Keywords: Lignin; oxidation; biorefinery; heavy metals.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO. 9

2 OBJETIVOS. 11

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12

3.1 Lignina: química e estrutura. 12

3.2 Obtenção da lignina. 13

3.2.1 Processo kraft 14

3.2.2 Processo sulfito 15

3.2.3 Processo tipo Soda 16

3.3 Biorrefinaria e valorização da lignina 16

3.3.1 Oxidação e produtos obtidos 17

4 MATERIAIS E MÉTODOS. 19

4.1 Obtenção da lignina kraft 19

4.1.1 Oxidação da lignina kraft. 19

4.2 Obtenção da lignina de pré tratamento ácido. 21

4.2.1 Oxidação da lignina de pré-tratamento ácido. 22

4.3 Obtenção da lignina organosolv da folha de banana. 23

4.3.1 Oxidação da lignina organosolv da folha de banana. 23

4.4 Experimentos auxiliares. 24

5 RESULTADOS 25

5.1 Lignina kraft 29

5.2 Lignina de pré-tratamento ácido. 45

5.3 Experimentos auxiliares 62

5.4 Lignina organosolv 65

6 DISCUSSÃO 67

7 CONCLUSÃO 68

REFERÊNCIAS 69

INTRODUÇÃO.

A poluição é um dos principais problemas ambientais e pode ser definida como “toda e qualquer alteração das propriedades naturais do meio ambiente que seja prejudicial à saúde, à segurança ou ao bem-estar da população sujeita aos seus efeitos, causada por agente de qualquer espécie” (MANO et al., 2005). Esse problema ambiental tem se intensificado desde a 1ª revolução industrial com o desenvolvimento de máquinas e indústrias e com o crescimento das cidades e da população mundial. Um tipo de poluição importante e que pode causar danos consideráveis é a causada por metais pesados, podendo causar diversos impactos ambientais e na saúde. A exposição a níveis excessivos de cobre por exemplo pode resultar em vários efeitos à saúde, incluindo danos ao fígado e aos rins, anemia, imunotoxicidade, além de maior risco de câncer de pulmão e de estômago (ATSDR, 2004). Além de impactos na saúde da população a alta concentração de cobre pode afetar o crescimento de plantas, fazendo com que apresentem menor crescimento (ANDREAZZA et al., 2013).

Com isso, evidencia-se a necessidade de uma relação sustentável entre a sociedade e o meio ambiente. Essa necessidade se impõe para que seja possível barrar o agravamento das condições ambientais relacionadas a poluição ambiental, assim como efeito estufa e esgotamento de recursos. E essa construção implica mudança que perpassa pela substituição de matérias-primas não renováveis e não sustentáveis por matérias primas renováveis e sustentáveis, sendo necessário um rearranjo das economias dos países. Portanto, se faz necessário o desenvolvimento de sinergias entre diferentes áreas, para que seja possível agregar valor a novos produtos, tornando essa mudança economicamente viável.

Com isso, o conceito de biorrefinaria cresce e se torna importante sendo a chave para o acesso a uma produção integrada de alimentos, rações, produtos químicos, materiais, bens e combustíveis do futuro (National Research Council, 2000). Assim, a lignocelulose como matéria-prima para a biorrefinaria é uma das boas alternativas para a mudança de paradigma quanto a sustentabilidade,

podendo ser comparada a água devido a sua abundância (LEONOWICS et al., 2001), já que além de sua ocorrência como material vegetal da madeira, também está disponível na forma de resíduos agrícolas que não são utilizados. Por sem constituinte dos vegetais, a lignina pode ser isolada de resíduos de processos industriais como do uso do bagaço de cana para produção de álcool, da indústria de papel e celulose e do ramo da fruticultura. A banana, é a fruta mais consumida no Brasil, sendo produzidas de 230mil a 460mil ton/ano. Para cada tonelada de banana colhida aproximadamente 100kg de frutas são descartadas e cerca de 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos são gerados, com destaque para o pseudocaule (FERNANDES et al., 2013). Esses resíduos lignocelulósicos podem ser reaproveitados e através de modificações em sua estrutura, como a oxidação, obter produtos de maior valor agregado que possam ser utilizados para diversas finalidades.

1 OBJETIVOS.

Os objetivos dos experimentos realizados até o momento foram de quantificar e comparar a oxidação de ligninas kraft utilizando 20 e 40 µL de permanganato de potássio nas temperaturas de 25, 50 e 70°C. Foi também objetivo do trabalho calcular a energia de ativação da lignina kraft considerando os dois volumes de oxidante nos comprimentos de onda 360 e 400 nm, não tendo sido calculado para o comprimento de 520 nm por ser uma região mais instável. Também foi objetivo do trabalho verificar o comportamento de uma solução contendo apenas sulfato de cobre II, além de verificar o comportamento do permanganato de potássio, tendo sido realizado um experimento de “branco” (ausência de lignina) na temperatura de 70°C.

Os objetivos para a lignina de pré-tratamento ácido foram os mesmos dos da lignina kraft, tendo sido realizado adicionalmente um experimento para verificar a interação entre as soluções de lignina e lignina com cobre. Foram realizados experimentos utilizando a lignina organosolv da folha de bananeira, porém, optou-se por tabelas como forma de apresentação desses dados para efeito de comparação com as outras ligninas abordadas nesse trabalho. Isso foi feito, devido ao fato de os dados da lignina organosolv terem sido mais instáveis e piores se relacionados aos da lignina kraft e de pré-tratamento ácido e para evitar repetição e grande quantidade de gráficos de absorbância x tempo.

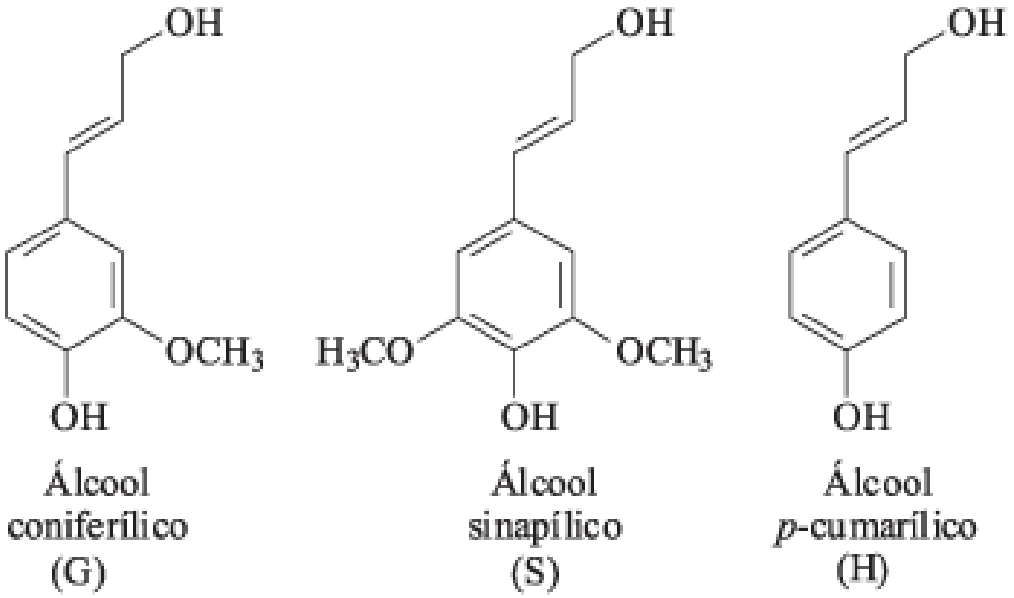
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lignina: química e estrutura.

A lignina, descrita por Payen em 1838, e quimicamente definida por Schulze em 1865, é uma substância hidrofílica presente nas paredes celulares das plantas. É a segunda macromolécula mais abundante da natureza, ficando atrás apenas da celulose, sendo responsável pelo fornecimento de rigidez estrutural e vedação do sistema de condução da água entre raízes e folhas e também proteção contra degradações (BEHLING et al, 2016). Liga quimicamente e fisicamente os outros componentes da matriz das paredes celulares, celulose e hemicelulose (Lewis et al, 1998).

A lignina é uma macromolécula amorfa com estrutura tridimensional, hidrofóbica altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, sendo constituída por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. Tais unidades derivam de 3 álcoois precursores sendo eles: p-cumarílico, coniferílico e sinapílico. (OLIVEIRA, 2015). E é devido a variação dessas moléculas que há diferentes tipos de lignina com diferentes características.

Figura 1 - Álcoois precursores das unidades fenilpropanoides guaiacila (G), siringila(S) e p-hidroxifenila (H).



Fonte: (BARBOSA, Luiz CA et al, 2008)

A lignina se comparada com a hemicelulose, possui resistência à degradação química e biológica devido a complexa estrutura desta biomassa (ZHANG, 2008). Portanto, são necessárias condições experimentais severas para a despolimerização e modificação da estrutura da macromolécula, por isso, têm sido utilizados métodos de separação da lignina da parede celular. Os processos de obtenção da lignina podem ser realizados de diferentes formas como: tratamento térmico, químicos e bioquímicos.

2.2 Obtenção da lignina.

Devido à complexidade da estrutura molecular da lignina faz-se necessário isolá-la, como meio de a manipular mais facilmente e valorizá-la. A lignina se comparada com a hemicelulose, possui resistência à degradação

química e biológica devido a complexa estrutura desta biomassa (ZHANG, 2008). Portanto, são necessárias condições experimentais severas para a despolimerização e modificação da estrutura da macromolécula, consequentemente, têm sido utilizados métodos de separação da lignina da parede celular. Os processos de obtenção da lignina podem ser realizados de diferentes formas como: tratamento térmico, químicos e bioquímicos.

Esses métodos de extração de lignina da parede celular afetam a conformação da estrutura em comparação com a forma nativa. Esforços têm sido feitos para propor metodologias mais simples e ecologicamente corretas e obter lignina com uma estrutura nativa menos alterada.

Os processos podem ser classificados em dois grupos com base na fração lignocelulósica solubilizada. O primeiro grupo envolve métodos onde o teor de carboidratos (celulose e hemicelulose) é removido e solubilizado, e a lignina é um resíduo sólido insolúvel (método Klason, por exemplo). O segundo grupo envolve os métodos em que a lignina é isolada pela solubilização, deixando o teor de carboidratos como um resíduo insolúvel. Os métodos industriais kraft e organosolv pertencem a este grupo (PANDEY, Madhav Prasad; KIM, Chang Soo).

2.2.1 Processo kraft

O processo kraft representa 85% da produção mundial de celulose química, sendo a tecnologia mais utilizada para a deslignificação (OCAMPO, JC Carvajal, 2015). Várias reações ocorrem nas digestões de polpa kraft, destacando dois tipos principais: condensação e degradação (CHAKAR, Fadi et al, 2004). De maneira geral, a função do processo Kraft é dissolver a lignina, molécula que liga as fibras na madeira, com o objetivo de liberar as fibras com o mínimo de degradação dos carboidratos (celulose e hemicelulose). Na etapa de

cozimento, são empregados o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S) como agentes ativos na reação (D'ALMEIDA, 1988). A lignina obtida por esse método é solúvel em soluções alcalinas e solventes orgânicos. Nesse processo ocorre a despolimerização da lignina, e esta pode ser isolada através da acidificação do licor negro e precipitação (SALVE, 2020). O teor de enxofre dessa lignina é baixo ficando entre 1,5 e 3%. A lignina obtida pela polpação Kraft dificilmente é utilizada na produção de químicos ou materiais, sendo destinada para geração de energia nas fábricas de celulose (WANG et al., 2020).

2.2.2 Processo sulfito

O uso desse método diminuiu (representa em torno de 10% do total) após o processo kraft se tornar o principal método de extração da lignina. Neste caso, a lignina isolada contém traços consideráveis de enxofre (na forma alifática), e sua aplicação na indústria alimentícia é praticamente limitada (OCAMPO, JC Carvajal, 2015). Durante o processo, entre 4 e 8% de enxofre é incorporado principalmente nos grupos de sulfonato de lignina (CARVAJAL et al, 2016). Portanto, a lignina obtida a partir desse método tem um peso molecular maior se comparada a lignina do tipo kraft. A lignina resultante deste processo pode ser usada como estabilizador em suspenções coloidais, colas, detergentes, alimentos, dentre outros (ARESKOGH et al. 2010).

2.2.3 Processo tipo Soda

Estima-se que o uso do tipo soda represente 5% do total para a produção de celulose. Usado principalmente em materiais que não são madeiras. A principal diferença, quando comparada ao processo Kraft, é o reagente livre de enxofre utilizado no processo de cozimento do material (GULLISCHEN, 2000), já que é usado apenas o NaOH. As áreas de aplicação da lignina proveniente deste método são, principalmente, resinas de fenol, nutrição de animais e dispersantes. Estas aplicações exigem um alto nível de pureza e compatibilidade, pois qualquer reação tóxica em animais deve ser evitada (BELGACEM e GANDINI, 2008). Conforme Wormeyer et al. (2011), a lignina através do processo soda é adequada para a síntese de polímeros.

2.3 Biorrefinaria e valorização da lignina

O desenvolvimento de tecnologias de produção baseadas em matérias-primas lignocelulósicas levou a uma importante valorização da biomassa como alternativa aos produtos petrolíferos (OLIVEIRA, 2015). As possibilidades de bioeconomia baseadas em produtos bioquímicos e bioenergéticos por meio de sistemas integrados de biorrefinarias a partir dos produtos derivados da lignina se mostra muito promissor. Isso se deve a características como: compatibilidade com uma série de produtos químicos industriais, presença de anéis benzênicos que conferem estabilidade e boas propriedades mecânicas além de outros (OLIVEIRA, 2015).

De acordo com Moncada et. al (2016) a biorrefinaria pode ser definida como uma rede de instalações que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa. Isso viabiliza a possibilidade de obtenção de

diferentes moléculas químicas e energéticas representadas em processos mais eficientes e de menor impacto ambiental. Além disso, há uma diversificada disponibilidade de resíduos lignocelulósicos, o que possibilita o desenvolvimento e implementação de tecnologias de energia renovável.

Portanto, o que se tem buscado é a obtenção de produtos de maior valor agregado através da modificação da estrutura da lignina. O isolamento da lignina se torna difícil e complexo, principalmente, devido as reações de condensação e oxidação que podem ocorrer durante o processo. Todos os métodos de obtenção da lignina levam a algum grau de alteração da estrutura original, que por consequência altera suas propriedades físicas (PASQUINI et al., 2002).

2.3.1 Oxidação e produtos obtidos

A oxidação da lignina como forma de conversão química tem sido amplamente discutida. A oxidação permite a quebra das ligações β-O-4, C-C, anéis aromáticos, entre outros. Os oxidantes de lignina mais usados são oxigênio, peróxido de hidrogênio, nitrobenzeno, óxidos metálicos e metais de transição. A vanilina é um produto obtido por meio da despolimeralização oxidativa de grande importância, sendo usada na indústria alimentícia e farmacêutica (AMARASEKARA et al, 2012).

Por possuir estrutura e propriedades químicas particulares, uma grande variedade de produtos químicos a granel e finos, particularmente compostos aromáticos como a vanilina, podem ser potencialmente obtidos a partir da lignina (ZAKZESKI et al., 2010), podendo obter dela produtos de maior valor agregado como: emulsificantes, quelantes, resinas fenólicas e outros (OLIVEIRA, 2015). Além dos exemplos anteriores a divanilina, que é obtida a partir da vanilina foi empregada como extensor de cadeia para sintetizar poliuretanos e foi capaz de polimerizar eletroquimicamente para polivanilina considerada um polímero renovável funcionalizado (AMARASEKARA et al, 2012).

Publicações recentes também têm mostrado que além de polímeros a base de lignina como explicado anteriormente, a lignina têm sido usada para tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Um exemplo disso é o estudo de Wan Xue et al (2019). A lignina utilizada no estudo citado anteriormente foi obtida da palha de trigo e passou por um pré-tratamento que envolveu ácido fosfórico concentrado e H_2O_2.

Nesse estudo a água oxigenada (H_2O_2) foi utilizada simultaneamente para separar a hemicelulose e lignina da celulose, assim como um oxidante da lignina, contribuindo com a inserção de grupos hidroxila e carbonila através da quebra de ligações β-O-4 e quebras de anéis benzênicos. O resultado obtido com o pré-tratamento de H_2O_2 foi uma lignina com capacidades adsorventes em relação ao Pb^{2+} significativamente maiores se comparada a lignina que não recebeu o tratamento com H_2O_2.

3 MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 Obtenção da lignina kraft

A lignina kraft foi obtida diretamente da empresa Suzano em Limeira-SP, pelo processo Lignoboost.

3.1.1 Oxidação da lignina kraft.

Primeiramente foi elaborada uma solução mãe de lignina. Essa foi composta por 0,7 mg de lignina kraft sólida (pesada em balança analítica), 50 µL de NaOH para aumentar a diluição da lignina em água e após isso foi completada com água destilada em balão volumétrico de 5 mL. As oxidações dos diferentes tipos de ligninas foram realizadas através da utilização do permanganato de potássio. Nos primeiros experimentos foram utilizados 20 µL de permanganato de potássio para oxidação da solução de lignina. Para obtenção dos dados de oxidação, 200 µL da solução mãe de lignina foram adicionados a 20 µL do oxidante e 5 mL de água.

Inicialmente as soluções foram aquecidas a 25°C em banho-maria e a medição da ocorrência de oxidação realizada em cubetas de vidro inseridas no espectrofotômetro por meio da absorbância. Foram realizadas cinco medições após o aquecimento durante 15 min das soluções finais, totalizando 75 min de aquecimento. Todas as medidas foram feitas em triplicata e em todas as ocasiões partindo do menor para o maior comprimento de onda (360 – 520 nm). O mesmo procedimento descrito nos parágrafos anteriores foi realizado para as

temperaturas de 50 e 70°C utilizando também a mesma solução mãe para confecção da solução final e medição das oxidações. Em seguida foram realizados os mesmos experimentos, porém utilizando 40 µL de permanganato de potássio para confecção da solução final de lignina e a solução mãe usada foi a mesma. No caso da lignina kraft oxidada com 40 µL de permanganato na temperatura de 70°C não foi possível realizar a medição devido o valor ter ficado fora do intervalo de medição por ter sido muito alto. Isso ocorreu com as três soluções (triplicata), devido a isso, os gráficos referentes a esse caso possuem um ponto a menos para o comprimento de onda de 360 nm.

A partir da organização dos dados foram elaborados gráficos tendo o ln da absorbância no eixo y e o tempo no eixo x. Isso foi feito separando os comprimentos de onda, de modo que cada solução continha 3 curvas, 1 para cada comprimento de onda, totalizando 9 curvas (triplicata), cada uma com sua equação da forma $y = ax + b$ e seu coeficiente de correlação R^2. Posteriormente, os coeficientes angulares (“a” que multiplica o “x”, que aqui será tratado como “k”) dos comprimentos de onda de 360 e 400 nm foram organizados de acordo com crescimento da temperatura (25°C – 70°C). Assim foram obtidos os dados organizados nas seguintes colunas: k, ln (k) e 1/RT, sendo R a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} k^{-1}) e T a temperatura em Kelvin. Isso foi feito para serem calculadas as energias de ativação para os diferentes tipos de lignina utilizando 20 e 40 µL. A partir disso, foram construídos 2 novos gráficos relacionando ln (k) (eixo y) e 1/RT (eixo x) gerando uma nova equação e R^2, sendo o coeficiente angular dessa nova equação a energia de ativação. Esta não foi calculada para o comprimento de onda de 520 nm devido a maior instabilidade.

3.2 Obtenção da lignina de pré tratamento ácido.

A lignina utilizada para o presente trabalho foi obtida do modo descrito a seguir de acordo com MAIA (2020). 1 grama de folha de bananeira seca foi adicionado em um reator de aço inoxidável com solução 10 mL de solução H_2SO_4 1%. O reator foi levado ao banho a óleo a 180 °C por 10 min. Após o resfriamento do reator, o líquido foi filtrado em papel filtro poroso (seco a 105°C), sendo realizado a lavagem do filtro até a solução completar 50 mL. A fração sólida foi seca em estufa a 60 °C por 16 h.

Após a secagem da fração sólida, foi realizado a hidrólise alcalina. A biomassa seca foi adicionada juntamente com uma solução de hidróxido de sódio (5 M), em uma razão sólido-líquido de (1:20 mL, m/v), em um reator de aço inoxidável, levado ao banho a óleo a 120°C por 30 min. Após o resfriamento do reator, a mistura foi filtrada em papel filtro poroso, sendo realizado a lavagem até a solução (licor negro) completar 100 mL. A fração sólida foi seca em estufa a 60 °C por 16 h. Da fração líquida, foram utilizados 50 mL para a precipitação da lignina com ácido sulfúrico 92%.

Foi adicionado aos licores ácido sulfúrico 96,5% até atingir pH aproximadamente igual a 2. Esperou-se aproximadamente 24 h para a precipitação da lignina. Em seguida, a solução foi lavada (300 mL - 500 mL) com água acidificada pH 2, e novamente esperou-se a precipitação da lignina, sendo removido o líquido supernatante, com cuidado para não dissolver a lignina precitada. A operação de lavagem foi realizada aproximadamente em três dias, até que o líquido da solução estar aproximadamente límpido. Após a separação da lignina precipitada do supernatante, a lignina foi seca a 60ºC em estufa de circulação de ar.

3.2.1 Oxidação da lignina de pré-tratamento ácido.

Toda a metodologia descrita anteriormente foi utilizada para a realização dos experimentos utilizando a lignina de pré-tratamento ácido (PT – ácido) da folha de bananeira, porém com alguma diferenças. No caso da lignina da folha de bananeira foi utilizada 1 mg de lignina e a quantidade de NaOH (1M) utilizada foi 250 µL maior, ou seja foram adicionados 5x mais a quantidade de 50 µL. Isso foi feito devido a lignina não ter solubilizado com o volume de 50 µL apenas. E mesmo após o volume adicional de NaOH, a lignina apresentou baixa diluição. A preparação dessa diluição foi feita no dia 18/11/21 e optou-se por guardá-la enquanto eram decididos os próximos passos da pesquisa e outras atividades eram feitas. No dia 9 de janeiro, ao olhar novamente a solução que havia ficado em um armário protegido da luz do sol, notou-se que essa havia solubilizado. Em seguida foram realizados os experimentos utilizando a solução em questão.

Para a lignina da folha de banana, além da verificação da oxidação de uma maneira geral, foi realizado experimento para comparar a absorbância entre as soluções de liginina e lignina com cobre. A partir disso foram produzidas duas soluções, uma contendo apenas lignina e outra contendo lignina e cobre. A solução era de cobre II e foi confeccionada a partir de 100 mg de $CuSO_4$ que foram adicionados em balão volumétrico de 25 mL e este foi completado com água destilada.

A solução de lignina foi composta por 100 µL da solução mãe (mesma que foi confeccionada para a realização dos outros experimentos), 20 µL de permanganato de potássio e 5 mL de água destilada. A solução contendo cobre foi composta por 100 µL da solução mãe, 100 µL da solução de cobre, 20 µL de permanganato de potássio e 4,9 mL de água destilada (utilizados 4,9 mL para que ambas as soluções tivessem mesmo volume final se comparada com a solução só com lignina). Em seguida as duas soluções foram deixadas continuamente durante 30 minutos na temperatura ambiente (20° C) e posteriormente foi feita a medida das absorbâncias nos comprimentos de onda

de 360, 400, 520, 550, 600 e 700 nm (esse experimento não foi realizado em triplicata).

3.3 Obtenção da lignina organosolv da folha de banana.

Para a extração organosolv, foram pesados 5 ± 0,005 g de amostra seca, e preparado uma solução de 50 mL de etanol 50% com NaOH 5,5% (m/m g de amostra). Em um reator de aço inoxidável foram adicionados a amostra juntamente com a solução preparada, levado ao banho a óleo a 145 °C por 45 min. Após o resfriamento do reator, a mistura foi filtrada com papel filtro poroso, sendo lavado o papel filtro com água destilada até completar 100 mL. A fração sólida foi seca em estufa a 60 °C por 16 h. Da fração líquida 50 mL foram separados para precipitação da lignina, da mesma maneira descrita, MAIA (2020).

3.3.1 Oxidação da lignina organosolv da folha de banana.

Também foram realizados experimentos utilizando a lignina organosolv da folha de banana. Foi preparada uma solução mãe que era composta de 3 mg de lignina, 50 µL NaOH (1M) que foi completada com H_2O em balão de 5 mL. Toda a metodologia experimental foi seguida como descrito anteriormente para os outros tipos de lignina. Um aspecto a ser notado é que para os casos da lignina organosolv aquecidas a 70°C utilizando 20 e 40 µL, os experimentos foram realizados utilizando uma alíquota. Para isso, foi utilizada a mesma solução mãe dos experimentos para confecção da solução final.

A mudança se deu no fato de que para obtenção dos dados de oxidação, uma alíquota de 100 µL foi adicionada em balão volumétrico de 5 mL, que foi completado com água destilada. E foi utilizando essa nova solução que os valores de oxidação foram obtidos. Após as medições, essa nova solução era descartada, sendo obtida sempre uma nova solução para cada medição, a partir de uma nova alíquota. Os experimentos utilizando a metodologia da alíquota apresentaram certa instabilidade nas medições, devido provavelmente, a alta diluição existente nessas soluções.

3.4 Experimentos auxiliares.

Em seguida, foi realizado um experimento para verificar o comportamento do permanganato de potássio. Para isso, foi elaborada uma solução mãe igual à dos experimentos anteriores, porém, com ausência de lignina. A solução foi aquecida na temperatura de 70°C e a partir disso, foram realizadas as leituras das medidas de oxidação e os gráficos foram confeccionados, assim como nos outros experimentos. Posteriormente, foram realizados experimentos para verificar a oxidação do sulfato de cobre 2.

Para isso, 100 mg de sulfato de cobre foram inseridos em balão volumétrico de 25 mL e este completado com água destilada. O balão volumétrico foi agitado manualmente até todo o sulfato de cobre se dissolver para realização dos experimentos. Após isso, foram realizadas as medidas das absorbâncias na temperatura nos comprimentos de onda de 360, 400, e do 520 ao 700 nm, variando de 10 em 10. A partir disso, foi confeccionado um gráfico para análise da oxidação. A solução contendo cobre não foi aquecida, não foi calculada nenhuma energia de ativação e as medidas não foram realizadas em triplicata.

4 RESULTADOS

As figuras 2 - 61 apresentam os resultados obtidos pelas medidas de ln (absorbância) nos 3 comprimentos de onda estudados em diferentes tempos e concentrações conforme a legenda e título, incluindo a linearização dessas medidas. A escala logarítmica foi adotada prevendo-se o ajuste a um modelo de reação de pseudo-primeira ordem, que levam aos cálculos de energia de ativação, também incluídos nesses gráficos. Não foi encontrada outra forma menos repetitiva de apresentar os resultados sem perder a abrangência dos experimentos realizados.

As tabelas 1 – 3 foram confeccionadas agrupando os dados de absorbância média das soluções dos diferentes tipos de ligninas e concentrações com a temperatura. Isso foi feito para facilitar a comparação entre as absorbâncias e as energias de ativação.

Tabela 1 - Comparação entre as absorbâncias médias das soluções (1), (2) e (3) a 25°C

Tempo ->	15 min	30 min	45 min	60 min	75min	Energia de ativação
Lignina kraft 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,63362	-0,562	-0,52312	-0,481806	-0,44161	22833 J/mol
400	-1,4397	-1,342	-1,28254	-1,214023	-1,1457	16254 J/mol
520	-0,72223	-0,715	-0,7305	-0,755732	-0,73954	Não foi realizado
Lignina kraft 40 µL						
WL(nm)	**ln(A)**					
360	-0,23826	-0,153	-0,11392	-0,097245	-0,06507	29777 J/mol
400	-1,26822	-1,163	-1,08372	-1,042232	-0,98439	18307 J/mol
520	-0,00568	0,0169	0,029882	0,047202	0,041142	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,93395	-0,864	-0,79999	-0,761426	-0,71267	43819 J/mol
400	-1,91732	-1,792	-1,70375	-1,617806	-1,55906	20064 J/mol
520	-0,76859	-0,761	-0,76185	-0,754314	-0,76357	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 40 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,16448	-0,077	-0,0087	0,054172	0,098034	11438 J/mol
400	-1,05651	-0,91	-0,81343	-0,731888	-0,63614	3266 J/mol
520	-0,1385	-0,151	-0,13277	-0,142332	-0,1362	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 20 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-1,08965	-1	-0,93479	-0,873072	-0,81645	14918J/mol
400	-1,97328	-1,788	-1,69282	-1,60611	-1,51868	12628J/mol
520	-0,95798	-0,945	-0,93225	-0,921303	-0,90717	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 40 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,55455	-0,468	-0,373	-0,310155	-0,27488	7784 J/mol
400	-1,51868	-1,355	-1,22872	-1,115758	-1,05268	3447 J/mol
520	-0,25532	-0,248	-0,23151	-0,236989	-0,23277	Não foi realizado

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Comparação entre as absorbâncias médias das soluções (1), (2) e (3) a 50°C

Tempo ->	15 min	30 min	45 min	60 min	75min	Energia de ativação
Lignina kraft 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,3002	-0,186	-0,08628	0,012258	0,100147	22833 J/mol
400	-0,95278	-0,816	-0,68717	-0,576253	-0,47054	16254 J/mol
520	-0,72912	-0,72	-0,69515	-0,693147	-0,65971	Não foi realizado
Lignina kraft 40 µL						
WL(nm)	**ln(A)**					
360	-0,12783	-3E-04	0,090145	0,176751	0,252314	29777 J/mol
400	-1,04223	-0,867	-0,74444	-0,647537	-0,55629	18307 J/mol
520	-0,00602	0,0328	0,061095	0,088011	0,099544	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,42976	-0,276	-0,17793	-0,08956	0,001	43819 J/mol
400	-1,02909	-0,846	-0,73258	-0,619897	-0,52481	20064 J/mol
520	-0,85019	-0,856	-0,85645	-0,853316	-0,8463	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 40 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,15626	0,0136	0,146982	0,264669	0,394741	11438 J/mol
400	-0,97286	-0,743	-0,58161	-0,440057	-0,31471	3266 J/mol
520	-0,17793	-0,156	-0,12594	-0,122921	-0,10093	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 20 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,84708	-0,659	-0,55107	-0,446287	-0,35715	14918J/mol
400	-1,60114	-1,327	-1,16049	-1,023505	-0,91379	12628J/mol
520	-0,9014	-0,875	-0,86117	-0,851752	-0,8225	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 40 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,43489	-0,318	-0,2459	-0,181522	-0,12481	7784 J/mol
400	-1,28977	-1,119	-1,00877	-0,924659	-0,85881	3447 J/mol
520	-0,2657	-0,242	-0,24335	-0,228156	-0,21733	Não foi realizado

Fonte: Elaborado pelo autor

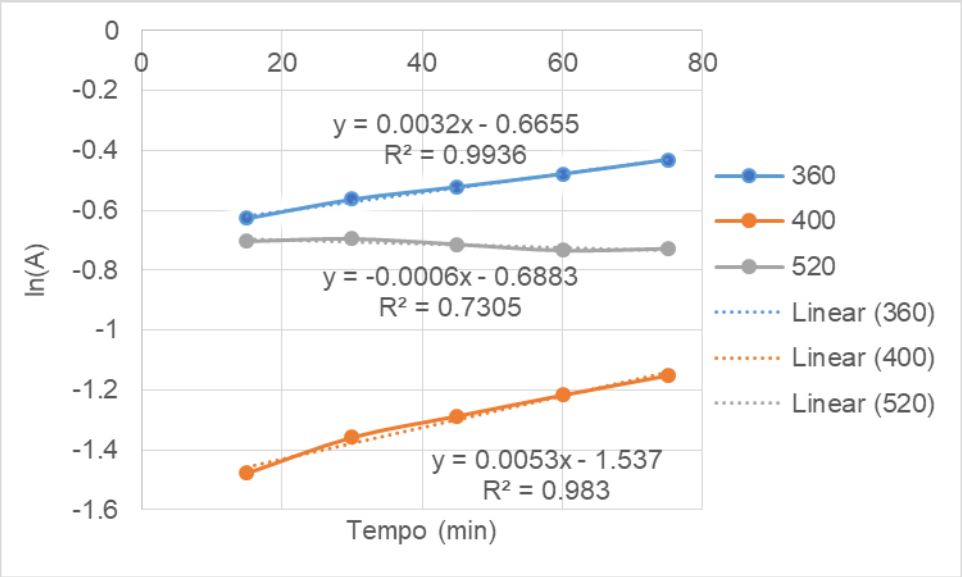
Tabela 3 - Comparação entre as absorbâncias médias das soluções (1), (2) e (3) a 70°C

Tempo ->	15 min	30 min	45 min	60 min	75min	Energia de ativação
Lignina kraft 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,34814	-0,159	-0,03666	0,111243	0,290179	22833 J/mol
400	-1,04697	-0,819	-0,66618	-0,508606	-0,34108	16254 J/mol
520	-0,71437	-0,694	-0,64341	-0,569161	-0,48858	Não foi realizado
Lignina kraft 40 µL						
WL(nm)	**ln(A)**					
360	-0,02293	0,1756	0,35977	0,567206		29777 J/mol
400	-0,90634	-0,677	-0,48939	-0,326192	-0,17953	18307 J/mol
520	0,0405	0,1163	0,21242	-0,023951	0,355574	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 20 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-4,42285	-3,73	-3,41125	-3,391247	-3,32321	43819 J/mol
400	-4,74827	-3,999	-3,86323	-3,662562	-3,61333	20064 J/mol
520	-5,92693	-6,06	∄ (ln de 0)	∄ (ln de 0)	∄ (ln de 0)	Não foi realizado
Lignina Organosolv da folha de banana 40 µL						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-3,30589	-3,17	-2,99573	-2,918771	-2,85308	11438 J/mol
400	-3,98102	-3,847	-3,7297	-3,649659	-3,49551	3266 J/mol
520	-4,05512	-4,075	-4,13517	-4,074542	-4,05512	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 20 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,69248	-0,516	-0,39601	-0,31243	-0,23109	14918J/mol
400	-1,28735	-1,047	-0,89976	-0,789658	-0,67596	12628J/mol
520	-1,00149	-1,004	-0,99786	-0,990655	-0,99155	Não foi realizado
Lignina Pré Tratamento ácido 40 µL.						
WL (nm)	**ln(A)**					
360	-0,25532	-0,102	0,014889	0,11005	0,199124	7784 J/mol
400	-0,98797	-0,784	-0,62238	-0,502527	-0,40247	3447 J/mol
520	-0,29616	-0,292	-0,27663	-0,267879	-0,25146	Não foi realizado

Fonte: Elaborado pelo autor

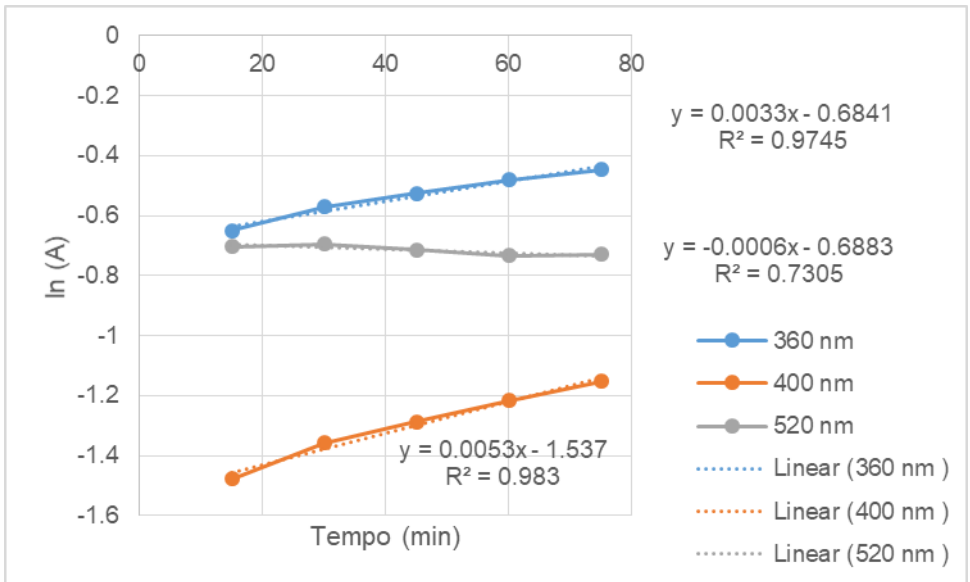
4.1 Lignina kraft

Figura 2 – Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 25°C utilizando 20 µL de oxidante



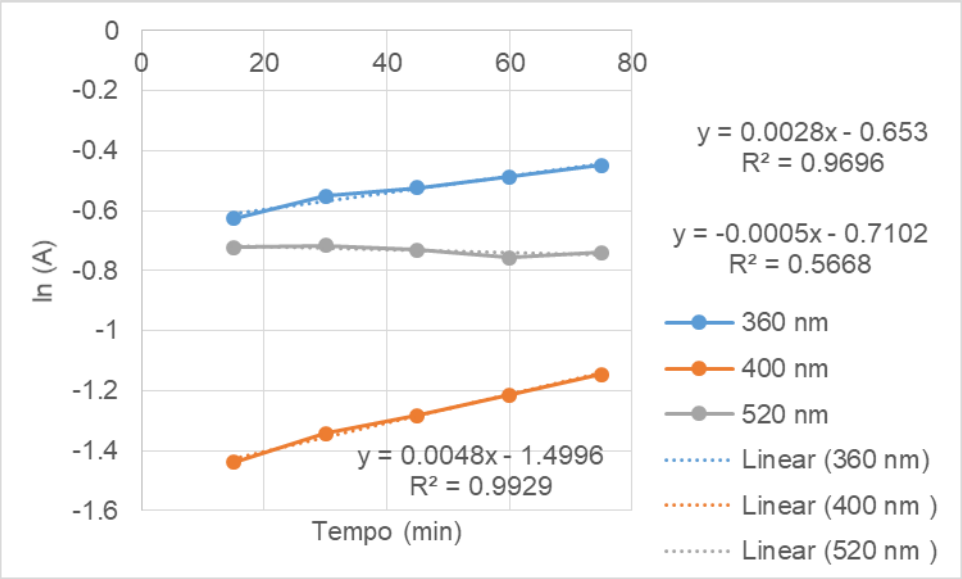
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 25°C utilizando 20 µL de oxidante



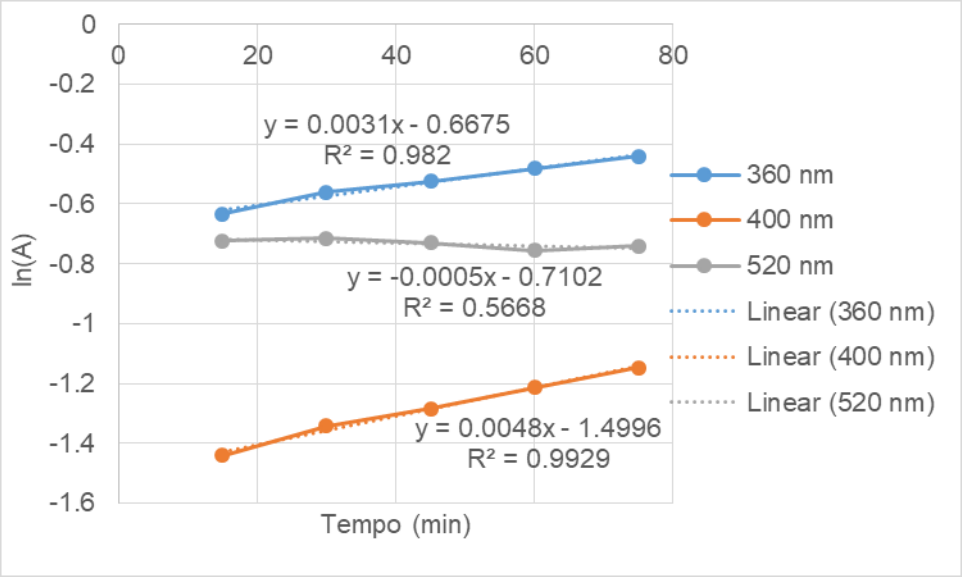
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina kraft a 25°C utilizando 20 µL de oxidante



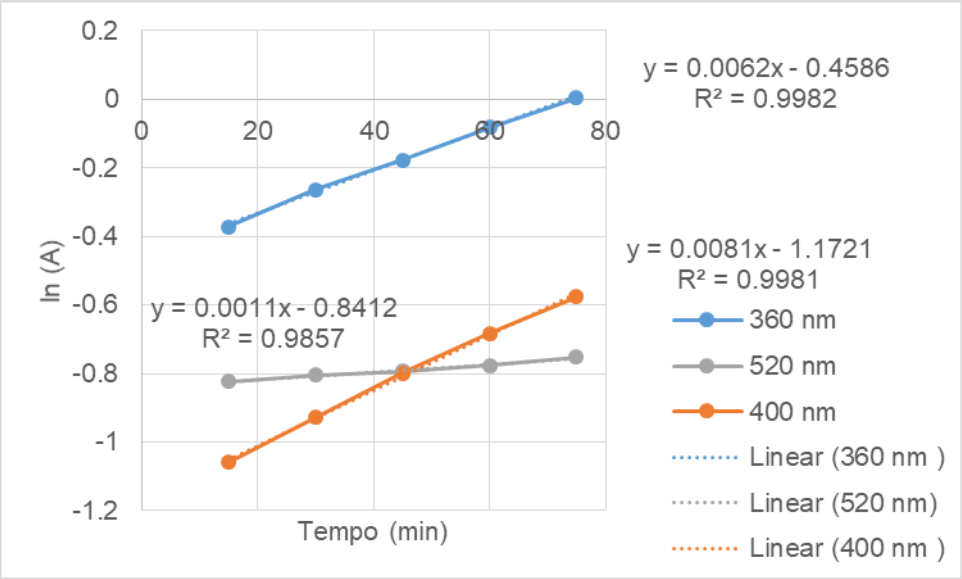
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 25°C utilizando 20 µL de oxidante



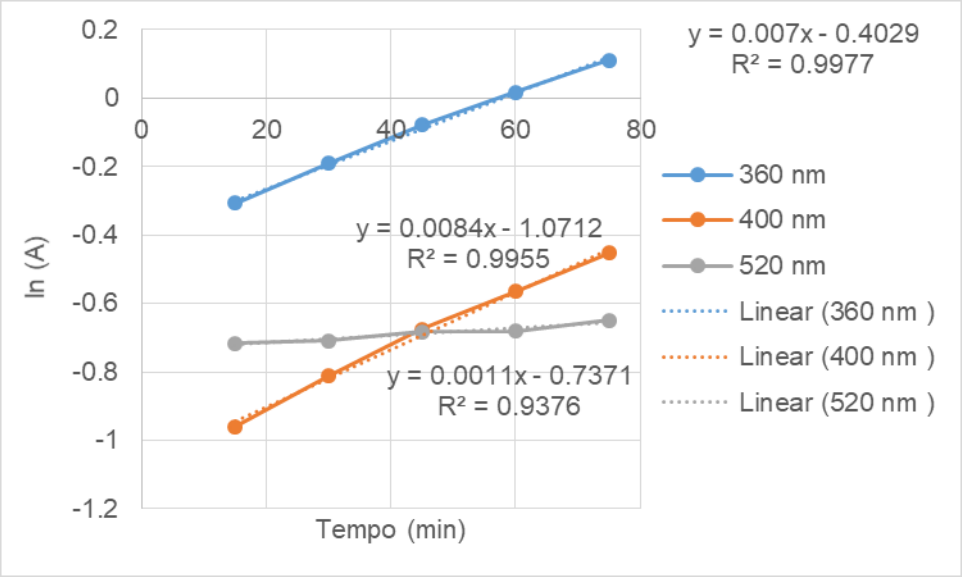
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 50°C utilizando 20 µL de oxidante



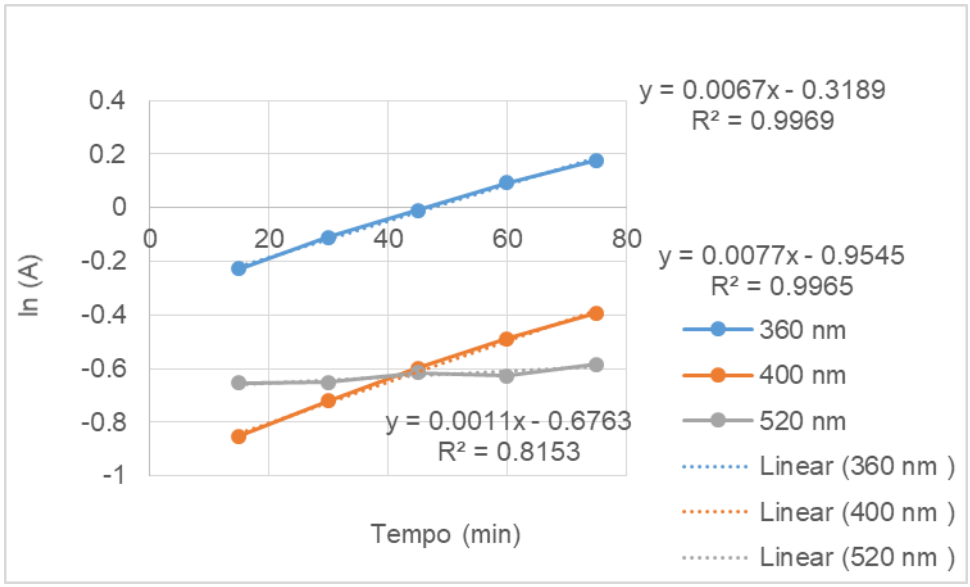
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 7 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 50°C utilizando 20 µL de oxidante



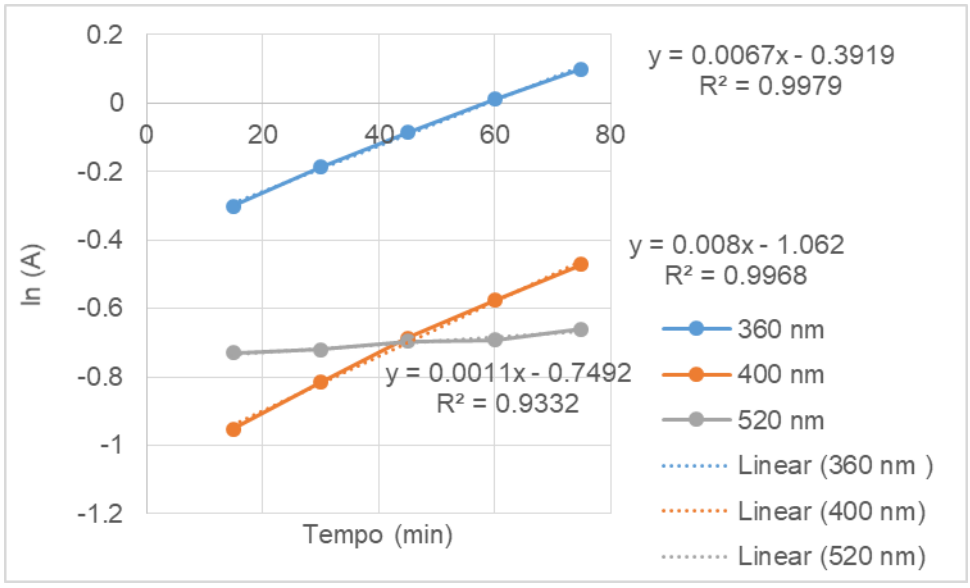
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 - Gráfico da Absorbância da solução (3) de lignina kraft a 50°C utilizando 20 µL de oxidante



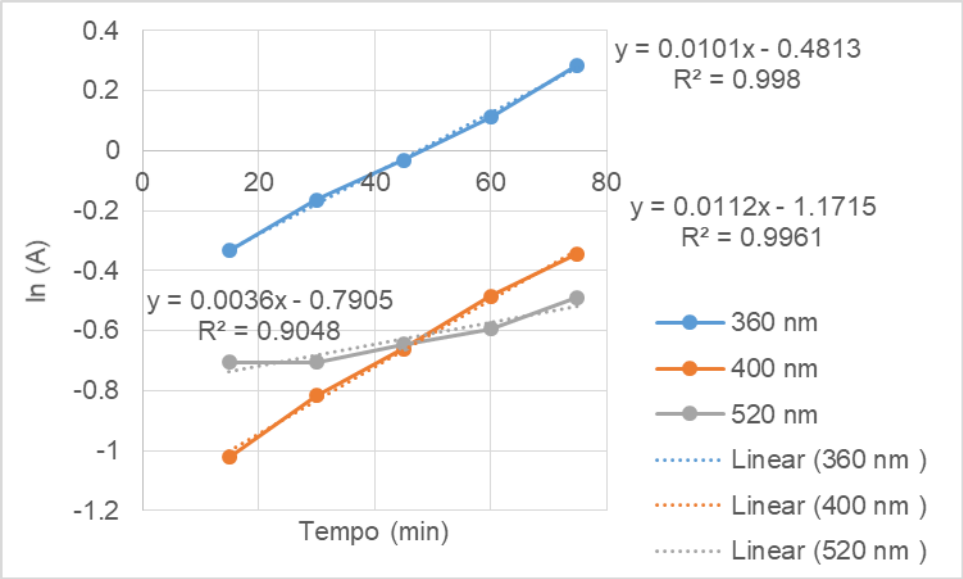
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 50°C utilizando 20 µL de oxidante



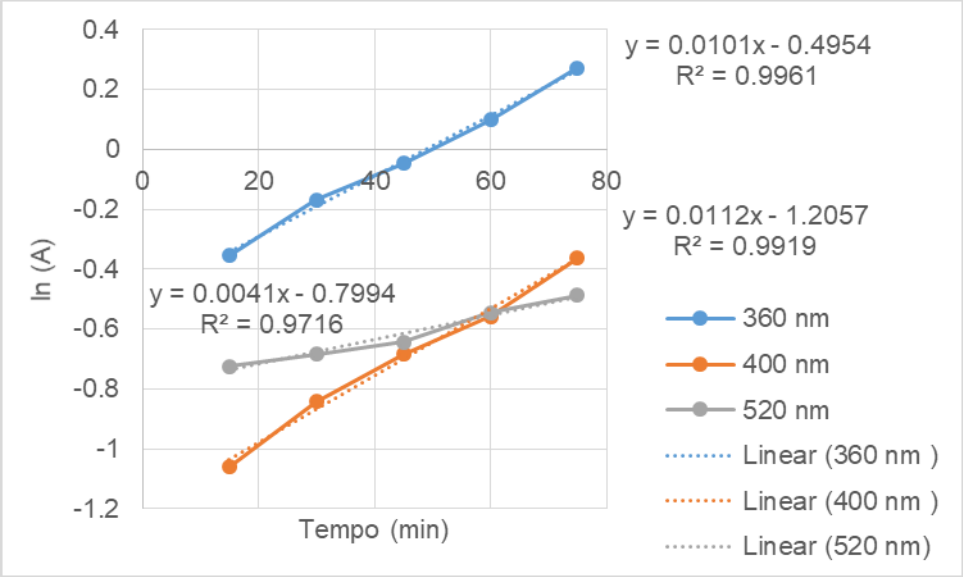
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 70°C utilizando 20 µL de oxidante



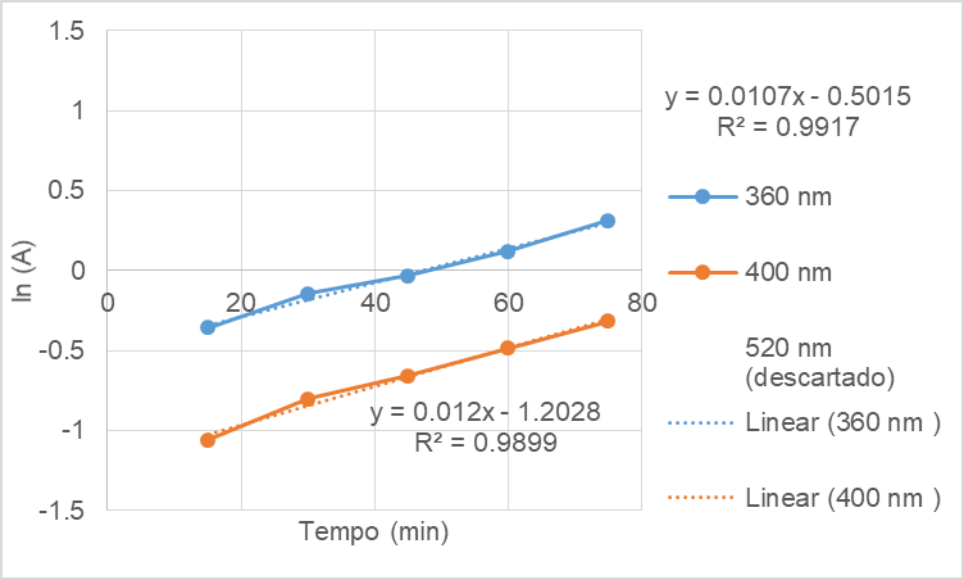
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 70°C utilizando 20 µL de oxidante



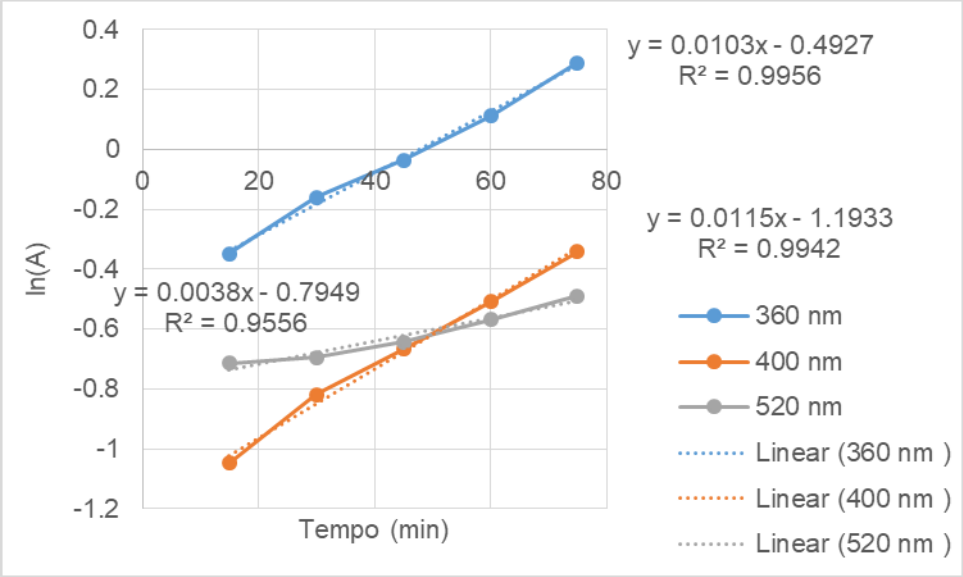
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina kraft a 70°C utilizando 20 µL de oxidante



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 70°C utilizando 20 µL de oxidante

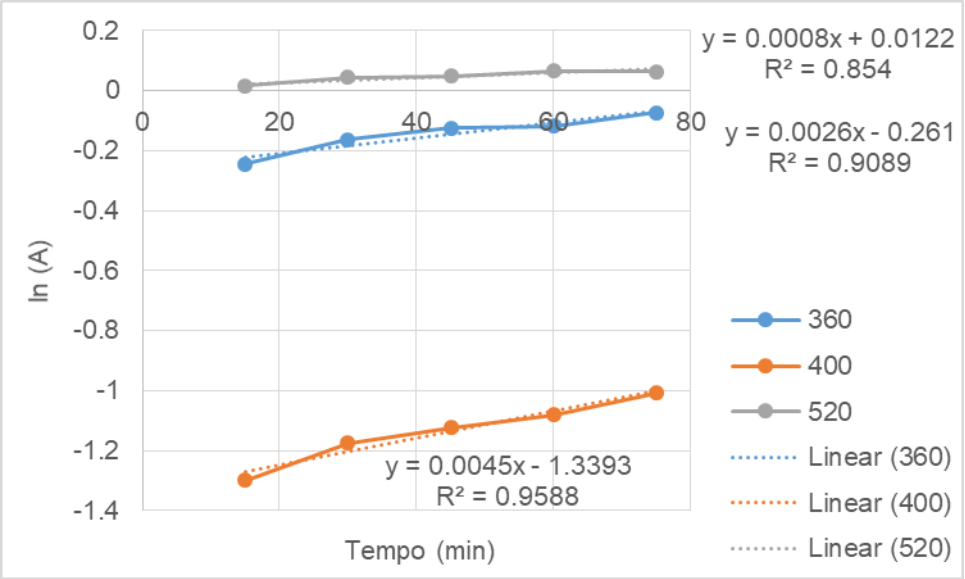


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os experimentos realizados, espera-se de maneira geral que as absorbâncias sejam maiores no comprimento de 360 nm e que cresçam conforme aumenta a temperatura e o tempo de reação. Espera-se também, que o coeficiente de correlação (R^2) seja próximo de 1 para o comprimento de onda citado anteriormente. Isso é esperado devido ao fato de a lignina ter maior afinidade com o comprimento de onda de 360 nm. Já o permanganato possui maior afinidade com o comprimento de onda 520 nm.

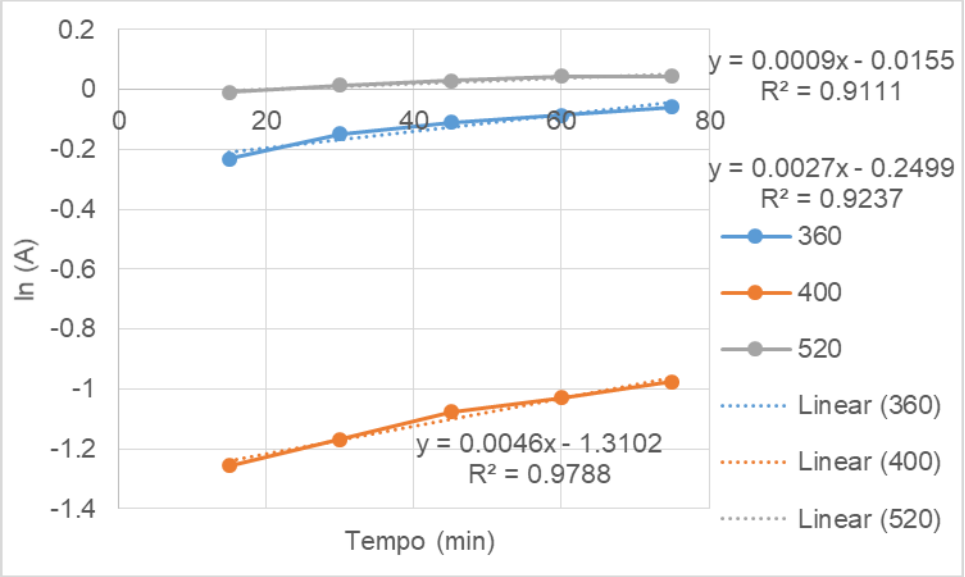
No caso da lignina kraft com a utilização de 20 µL de permanganato e aquecimento a 25 °C os resultados convergiram para o que era esperado (gráficos 2 - 5). O coeficiente de correlação foi próximo de 1 e a absorbância foi a maior se comparada com os outros comprimentos de onda. A absorbância desta foi menor analisando a absorbância média das soluções em relação a da lignina kraft na mesma temperatura, porém, usando 40 µL de oxidante (tabela 1). O mesmo ocorreu para as temperatura de 50 e 70°C comparando a lignina kraft utilizando 20 µL e 40 µL (tabelas 2 e 3).

Figura 14 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 25°C utilizando 40 µL de permanganato



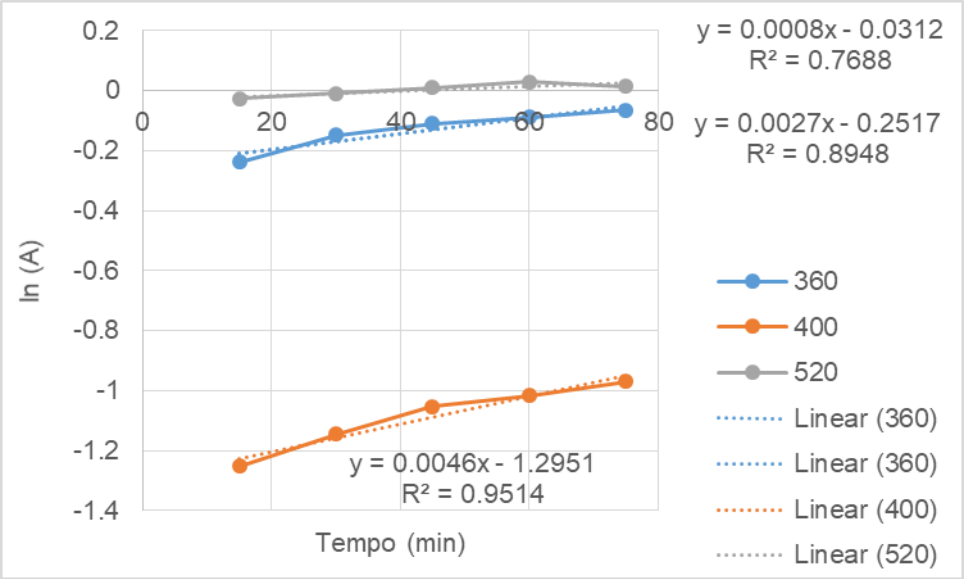
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 25°C utilizando 40 µL de permanganato



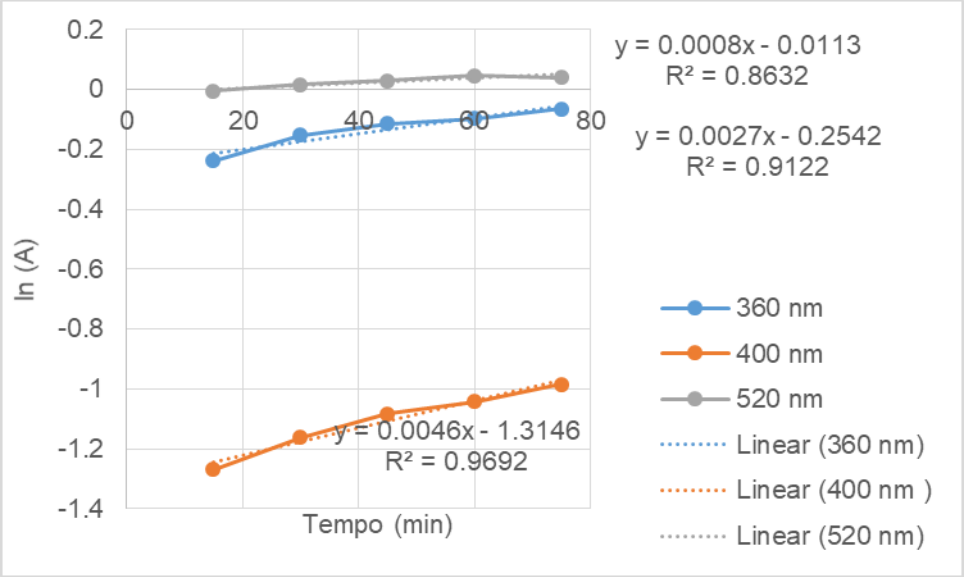
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina kraft a 25°C utilizando 40 µL de permanganato



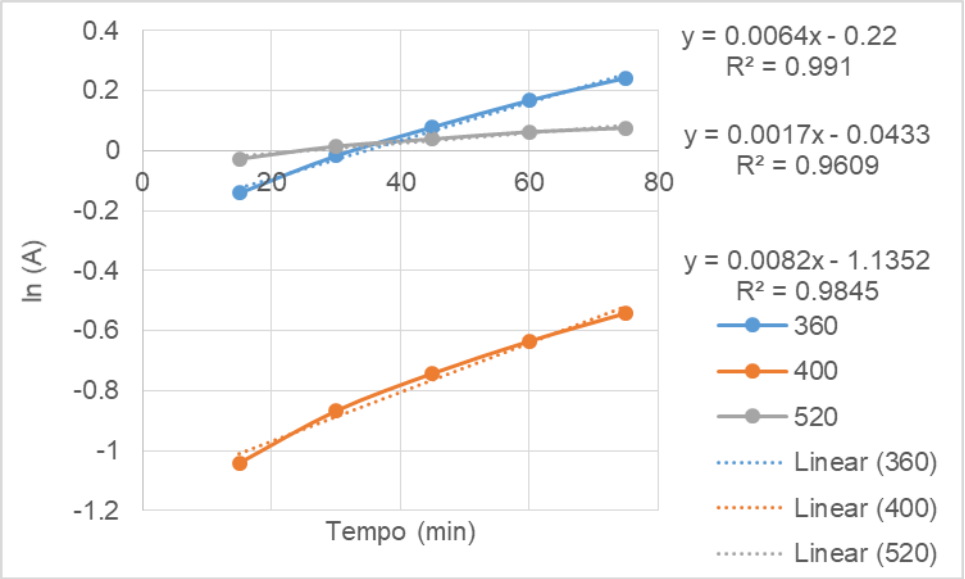
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Gráfico da absorbância médias das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 25°C utilizando 40 µL de permanganato



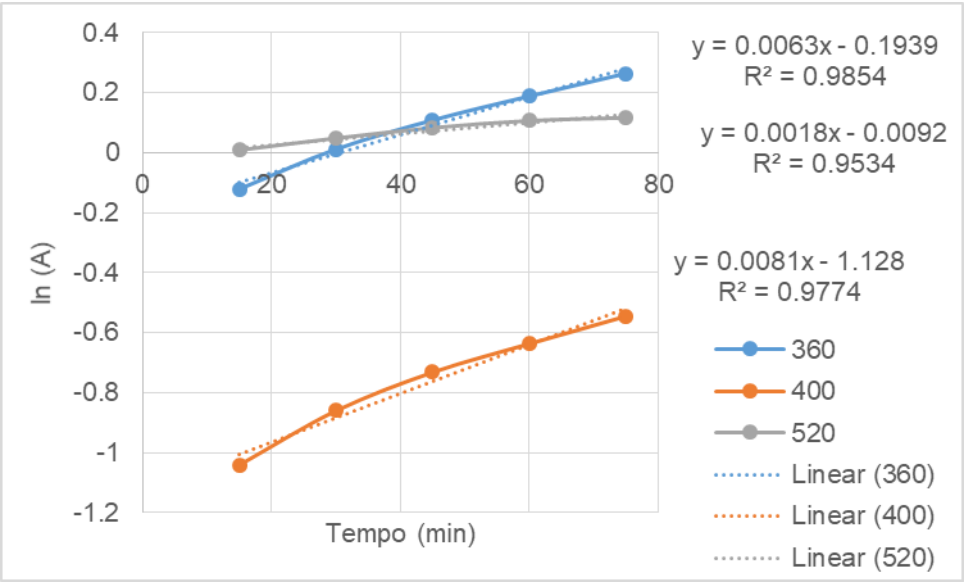
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 50°C utilizando 40 µL de permanganato



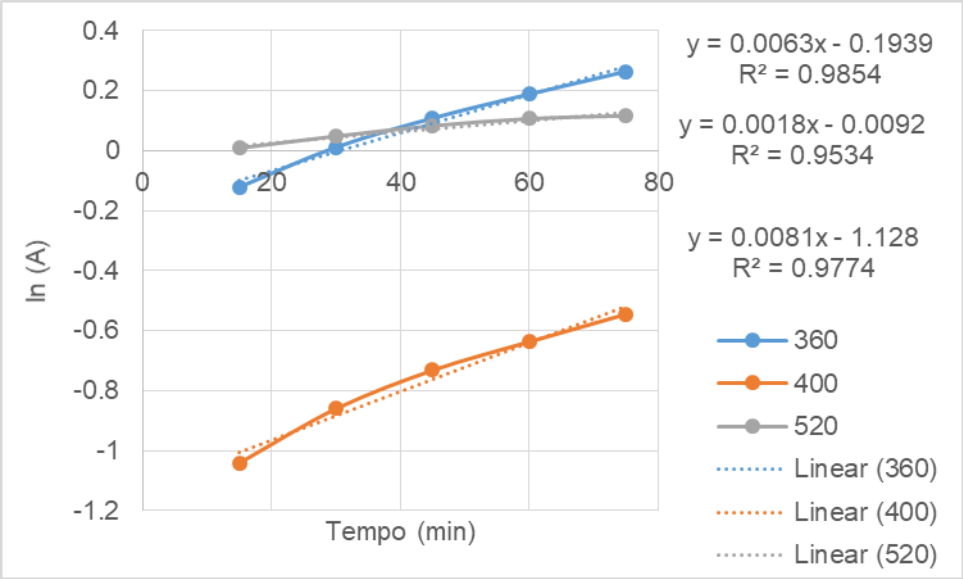
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 50°C utilizando 40 µL de permanganato



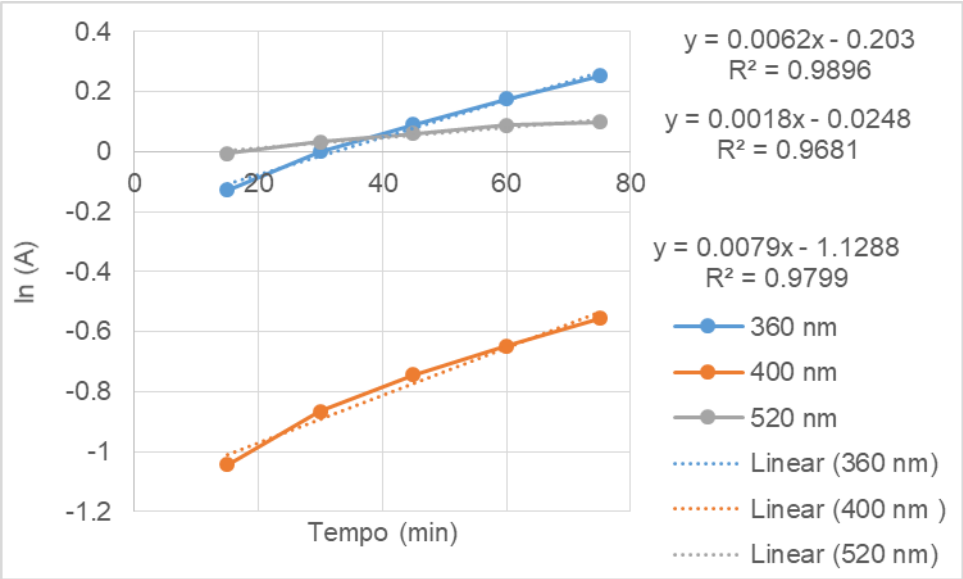
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina kraft a 50°C utilizando 40 µL de permanganato



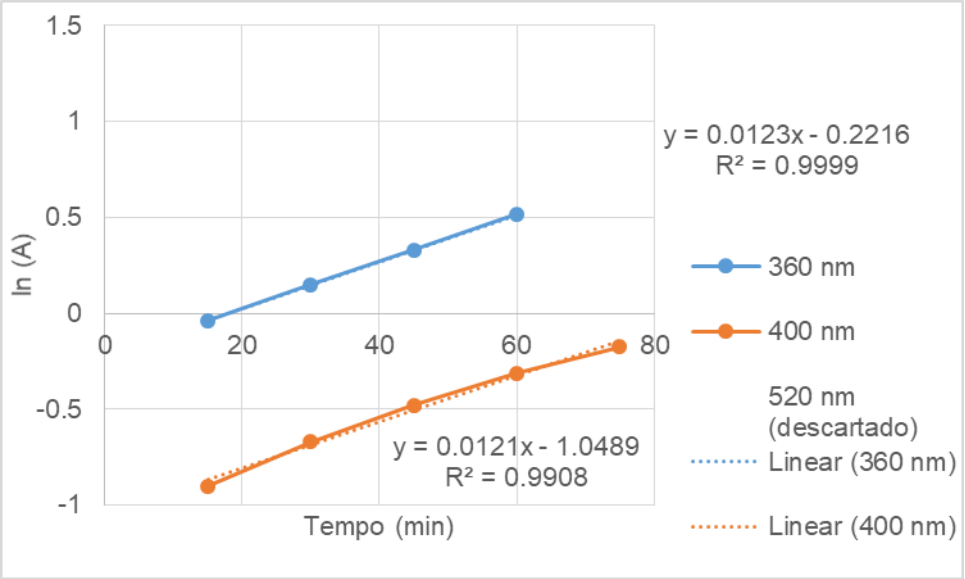
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 50°C utilizando 40 µL de permanganato



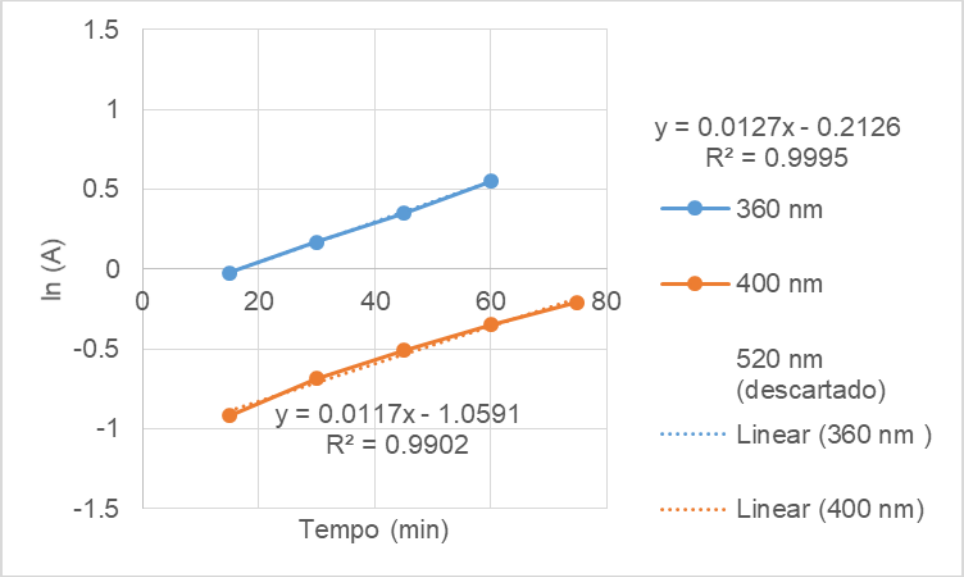
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina kraft a 70°C utilizando 40 µL de permanganato



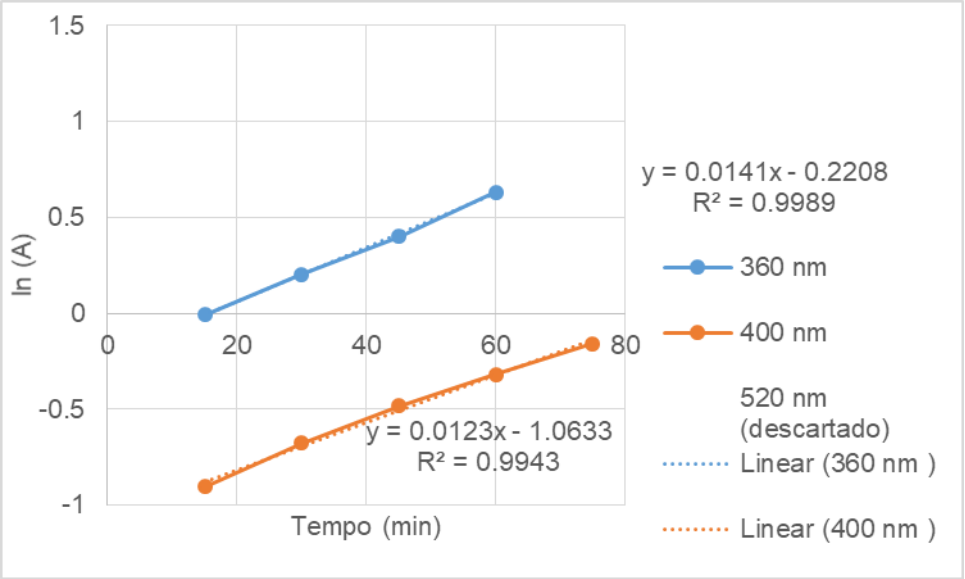
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina kraft a 70°C utilizando 40 µL de permanganato



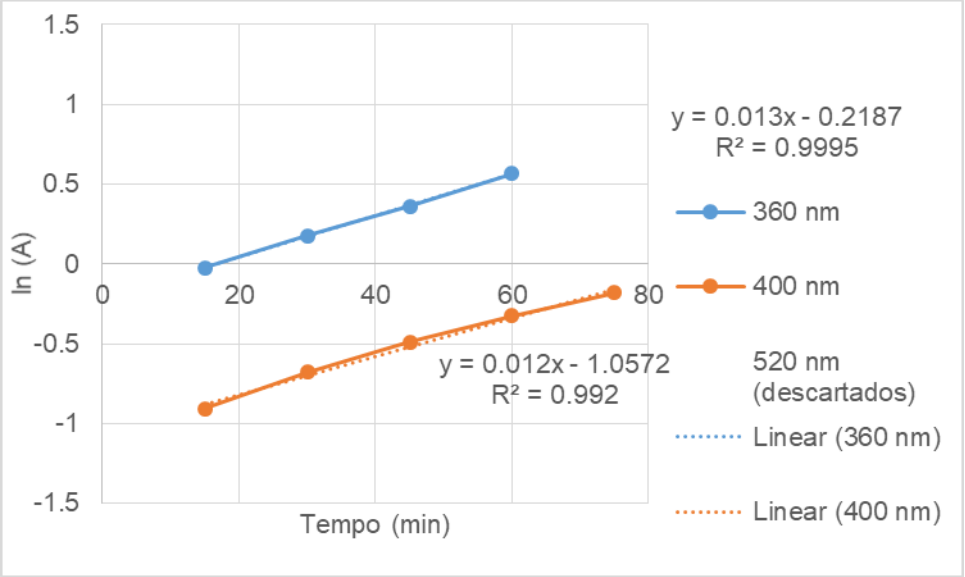
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina kraft a 70°C utilizando 40 µL de permanganato



Fonte: Elaborado pelo autor.

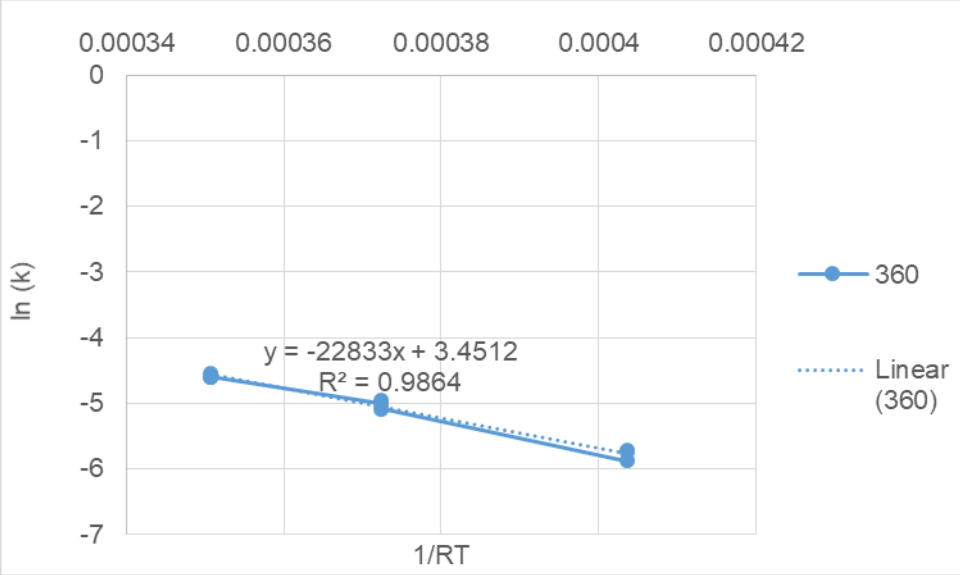
Figura 25 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina kraft a 70°C utilizando 40 µL de permanganato



Fonte: Elaborado pelo autor.

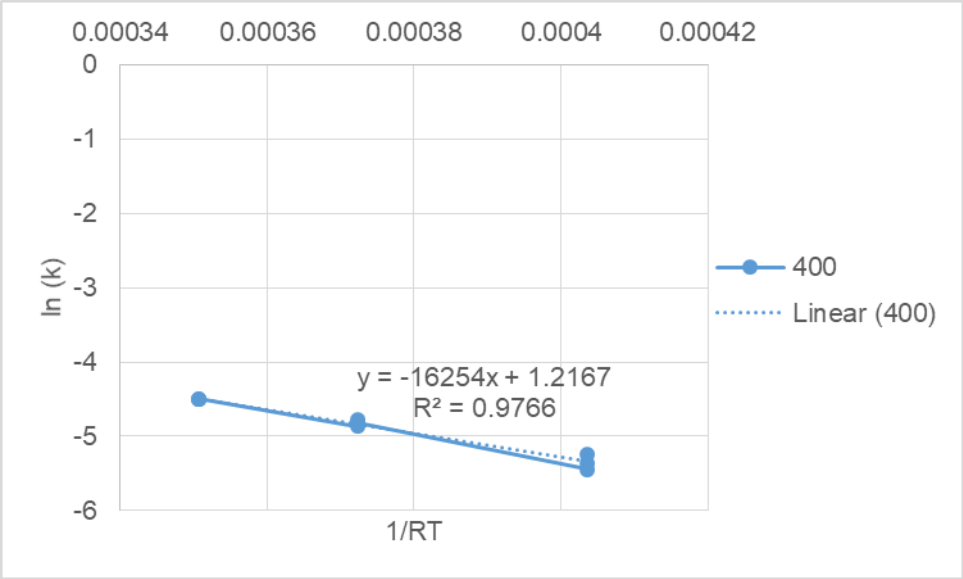
Um aspecto a se notar é que para a temperatura de 70°C utilizando 40 µL de permanganato para o comprimento de onda de 360 nm, os gráficos não possuem o último ponto (gráficos 22 – 25). Isso ocorreu pelo fato de absorbância ter sido tão alta que ficou fora do intervalo de medição do equipamento. Outro aspecto a se notar é que nos gráficos 22 - 25 o comprimento de onda de 520 nm foi descartado devido à instabilidade apresentada nos resultados obtidos e devido a esse não ser o comprimento de onda de maior interesse para o presente trabalho.

Figura 26 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina kraft utilizando 20 µL de oxidante para 360 nm



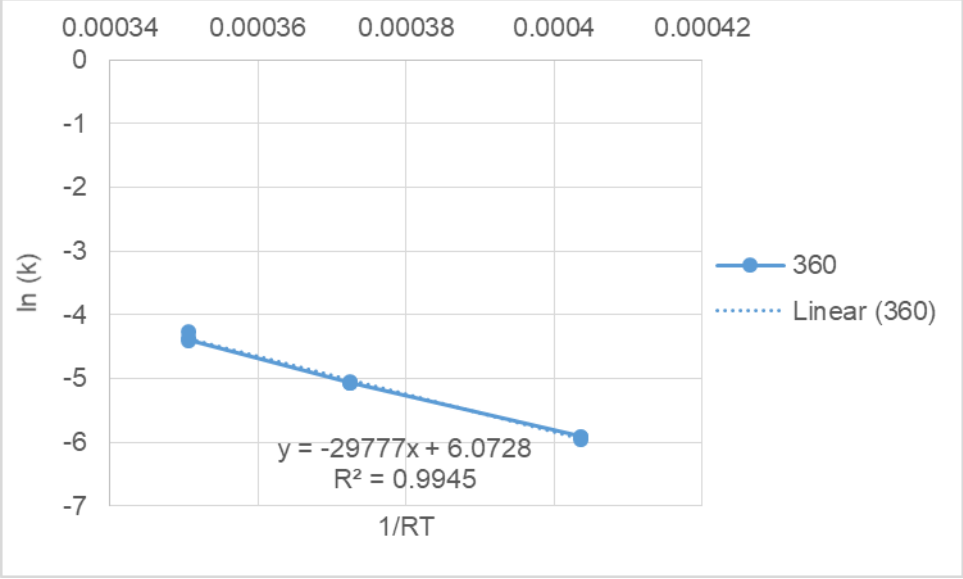
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignin kraft utilizando 20 µL de oxidante para 400 nm



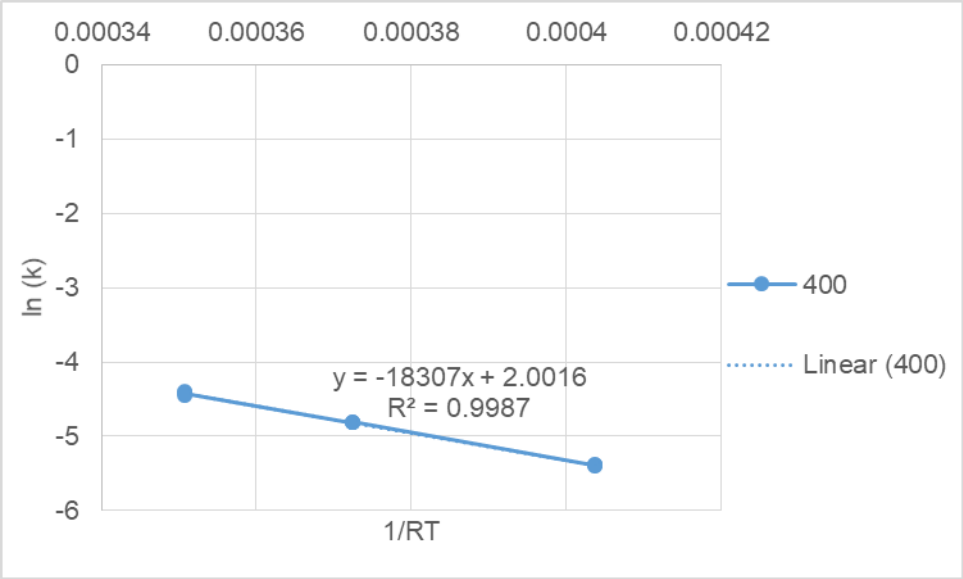
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina kraft utilizando 40 µL de oxidante para 360 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina kraft utilizando 40 µL de oxidante para 400 nm

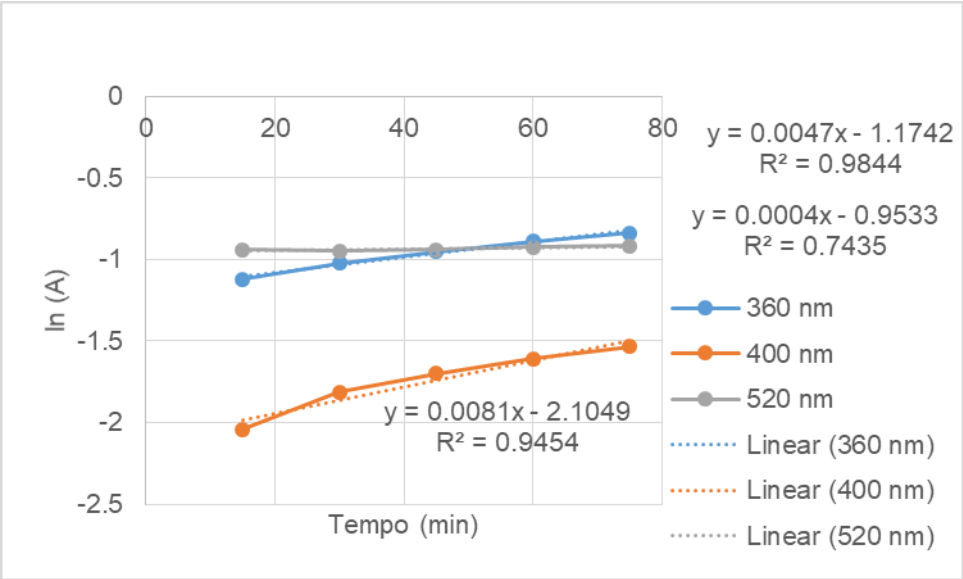


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos valores de absorbância para as temperaturas de 25, 50 e 70°C foram calculados a energia de ativação para o caso das ligninas kraft oxidadas utilizando 20 e 40 µL de permanganato. Foram obtidos os valores de 16.254 J/mol e 22.833 J/mol para os comprimentos de onda de 400 e 360 nm respectivamente (gráficos 26 e 27). Já no caso da lignina kraft oxidada utilizando 40 µL de permanganato, foram obtidos os valores de 18.307 J/mol e 29.777 J/mol para os comprimentos de onda de 400 e 360 nm respectivamente (gráficos 28 e 29). A energia de ativação não foi calculada em nenhum dos casos para o comprimento de onda de 520 nm, devido ser uma região mais instável.

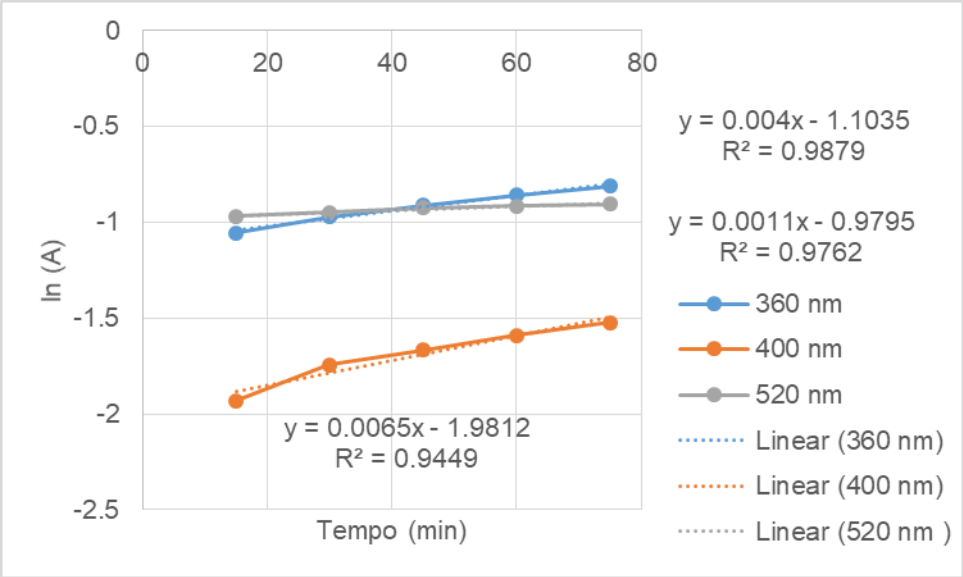
4.2 Lignina de pré-tratamento ácido.

Figura 30 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



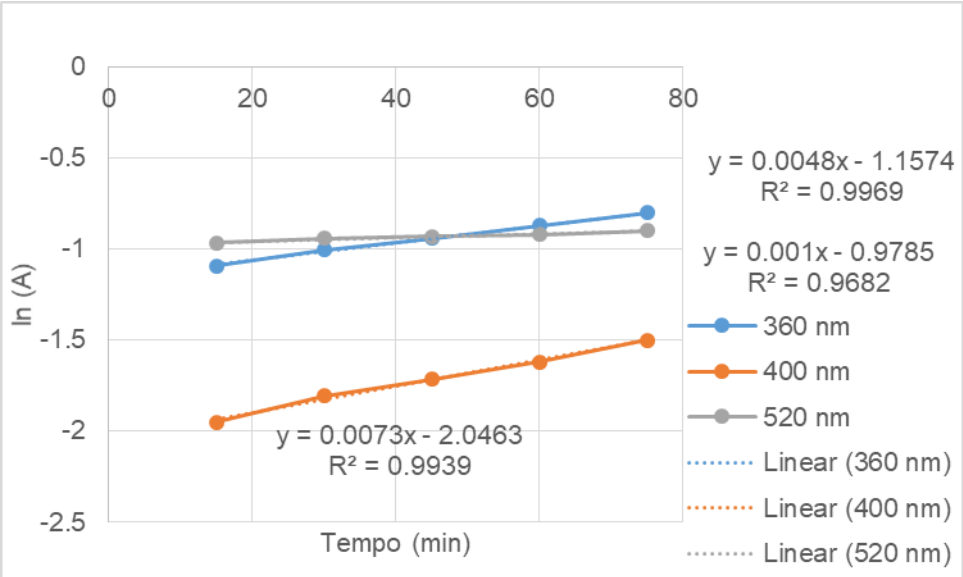
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 31 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



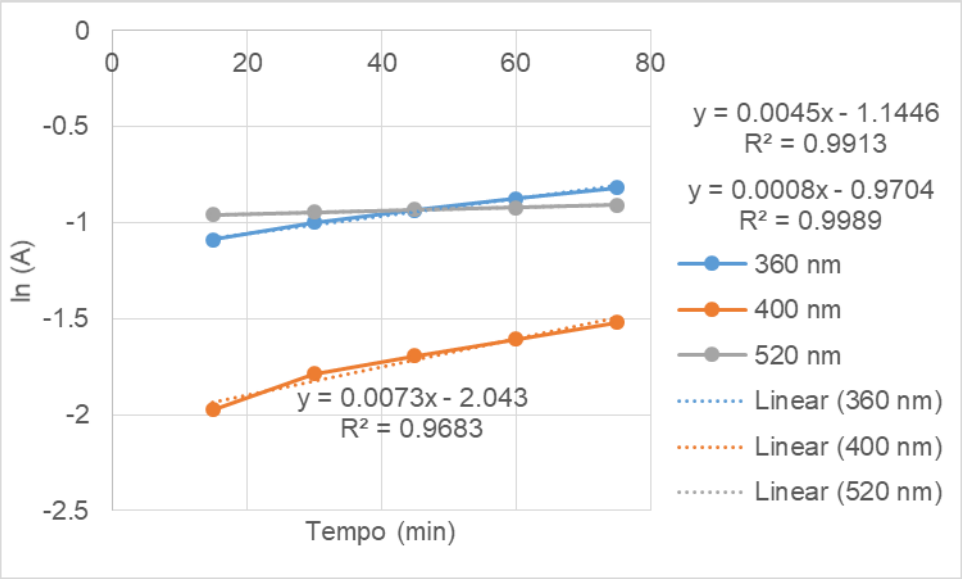
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



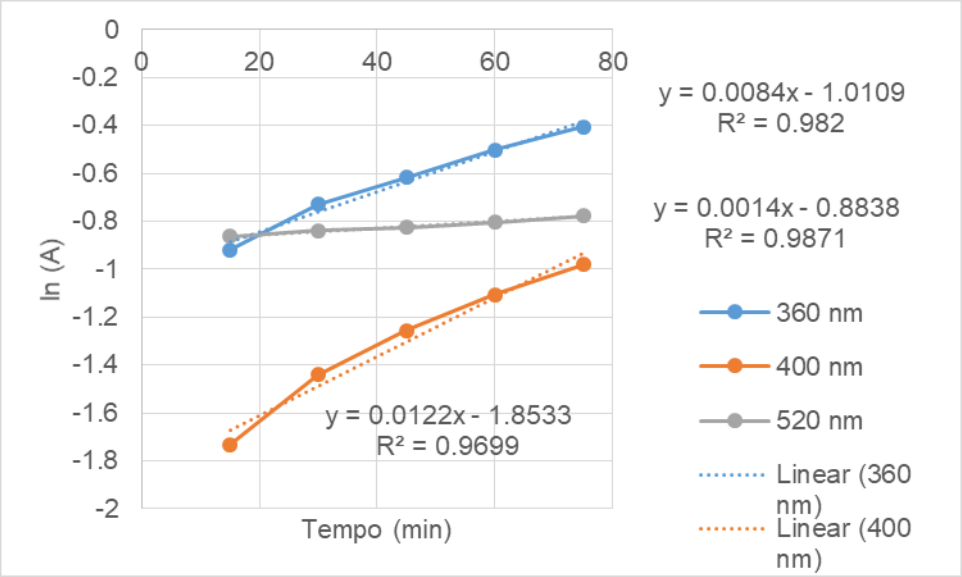
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



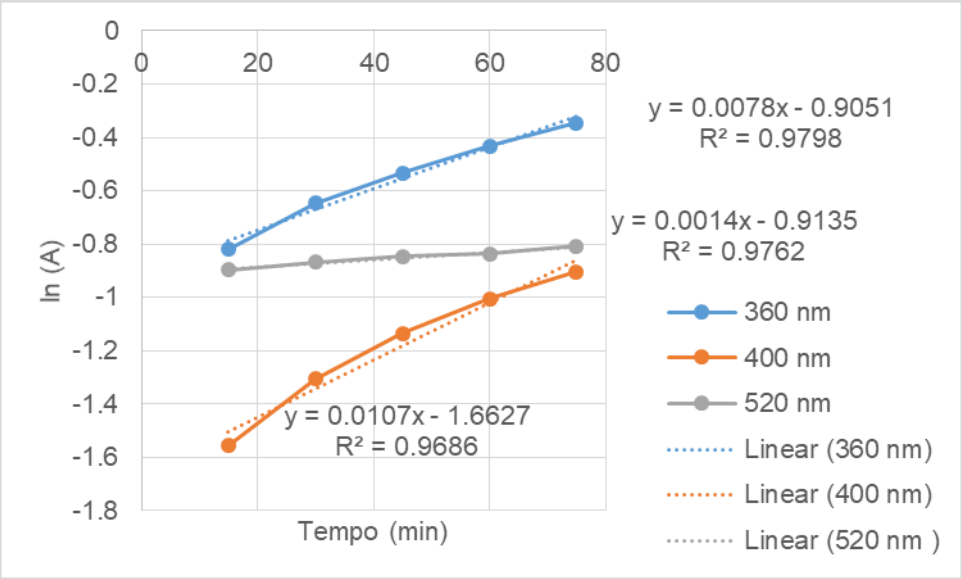
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



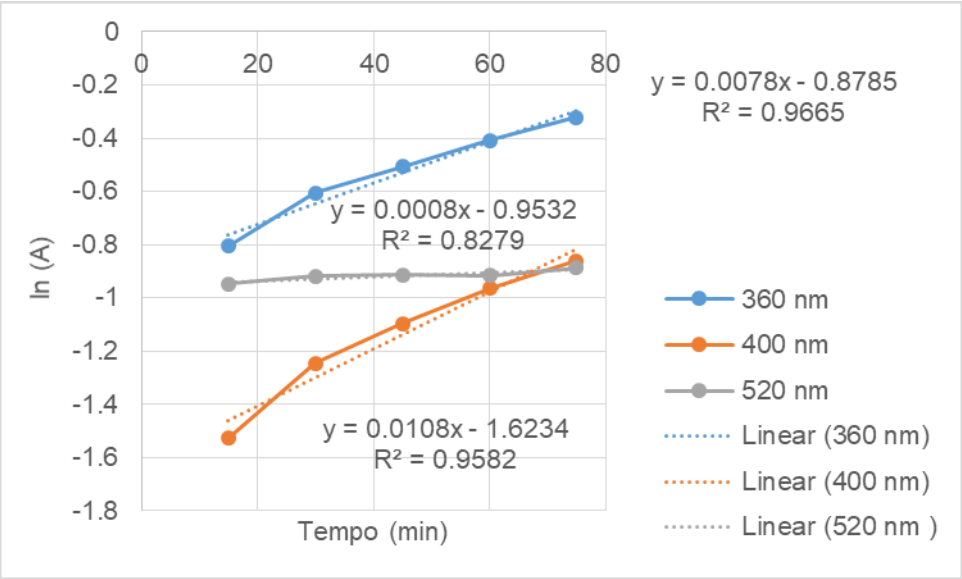
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



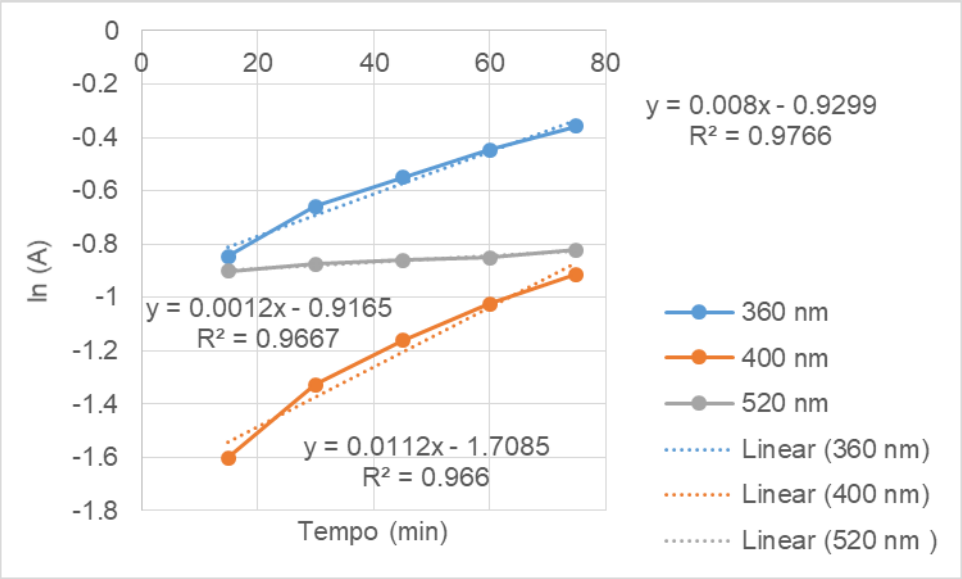
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



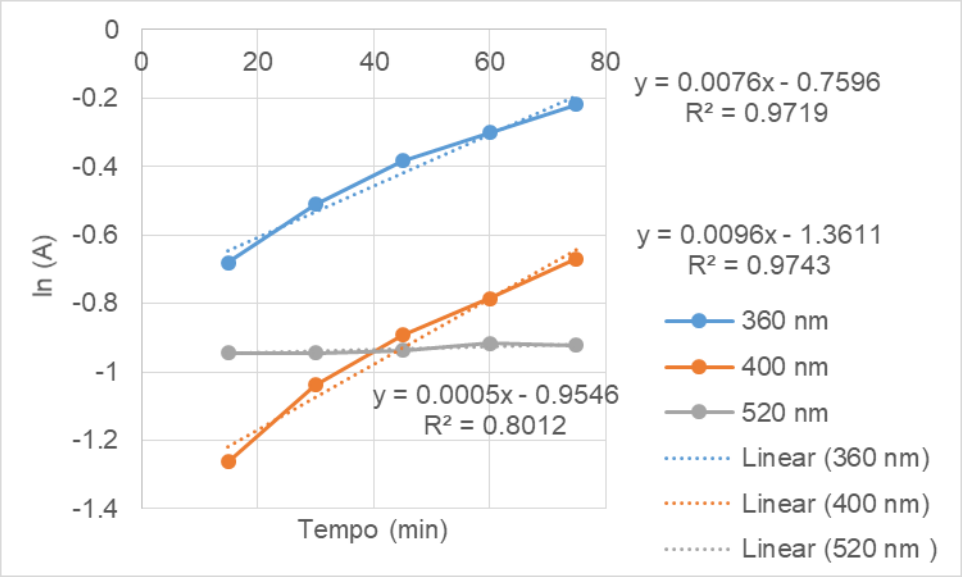
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



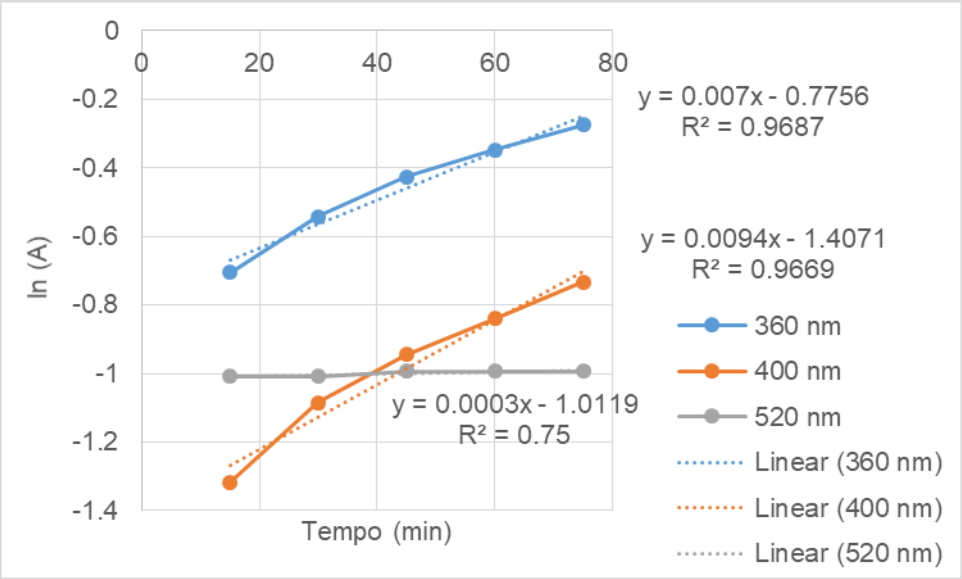
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



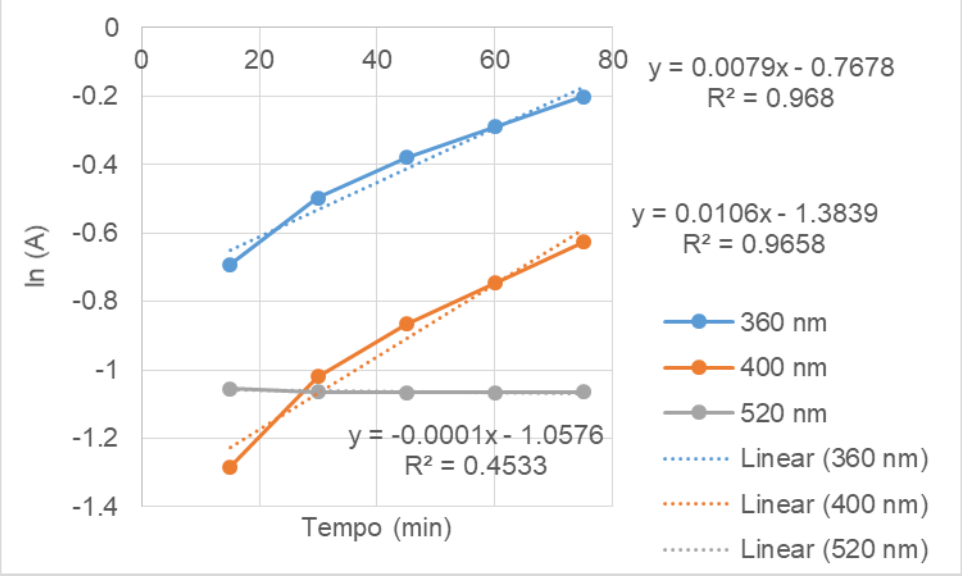
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



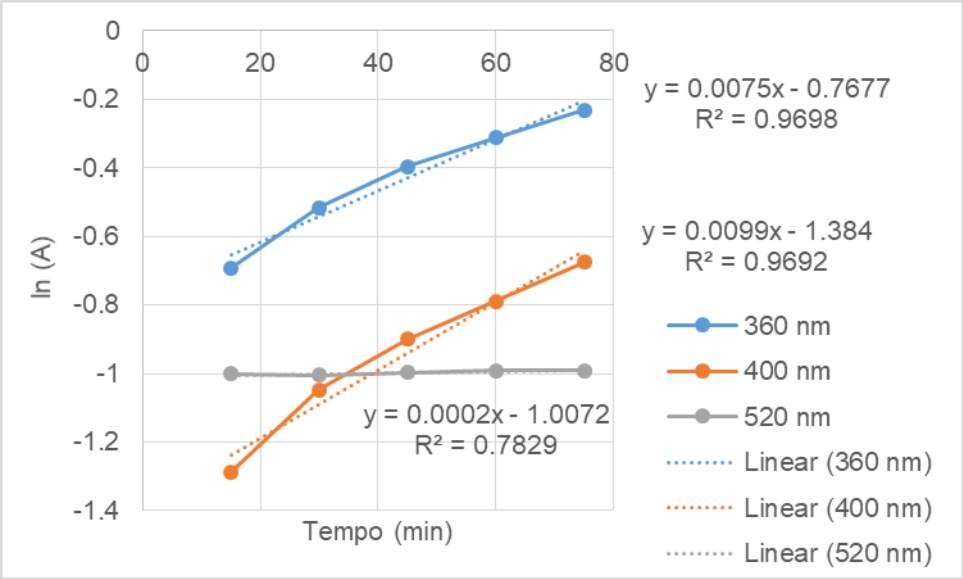
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120 ºC.



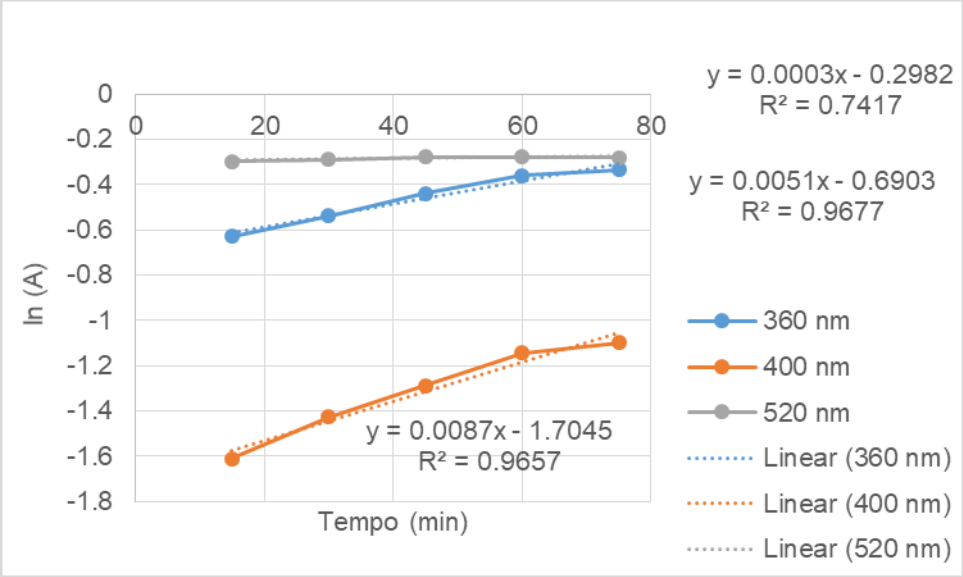
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 - Gráfico da absorbância das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 20 µL de oxidante obtida a 120°C



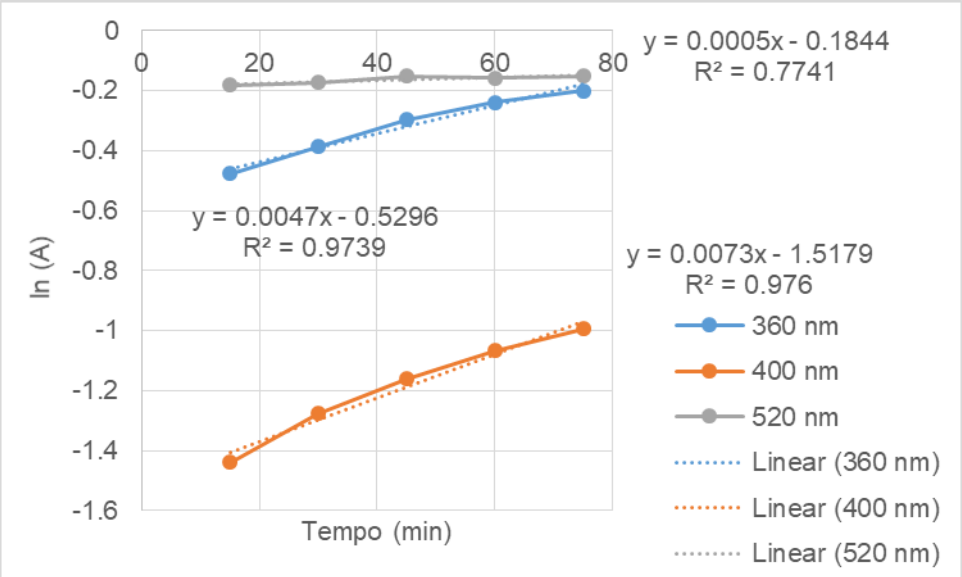
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



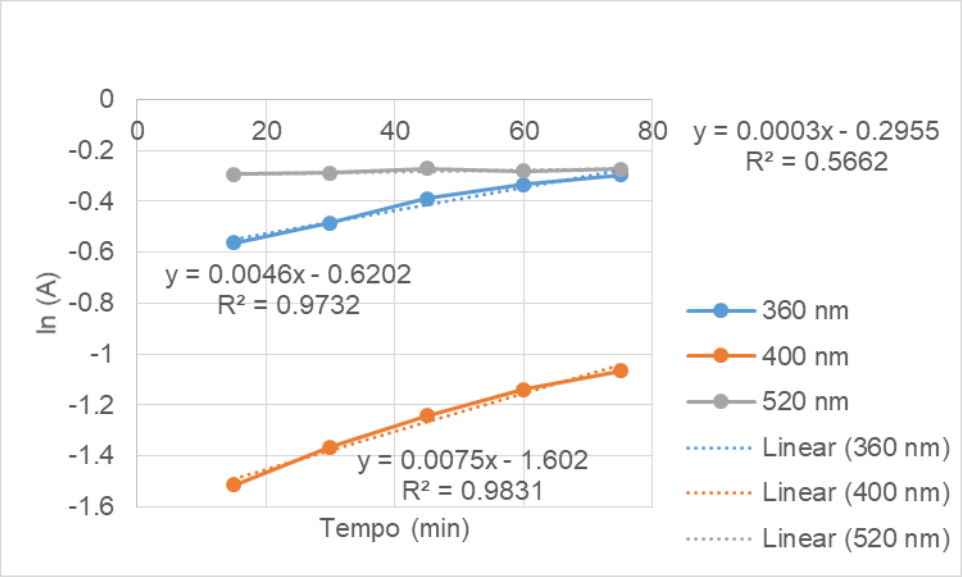
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



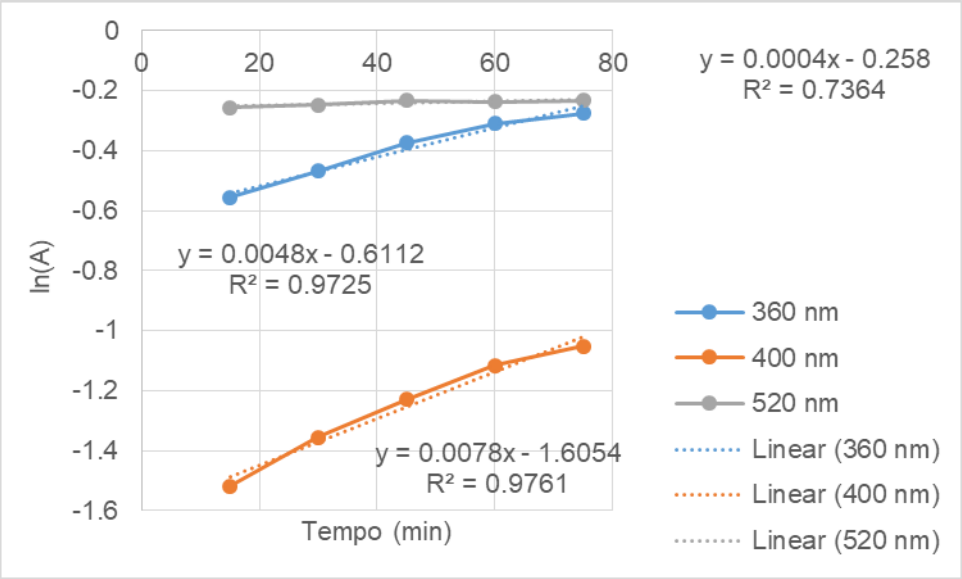
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



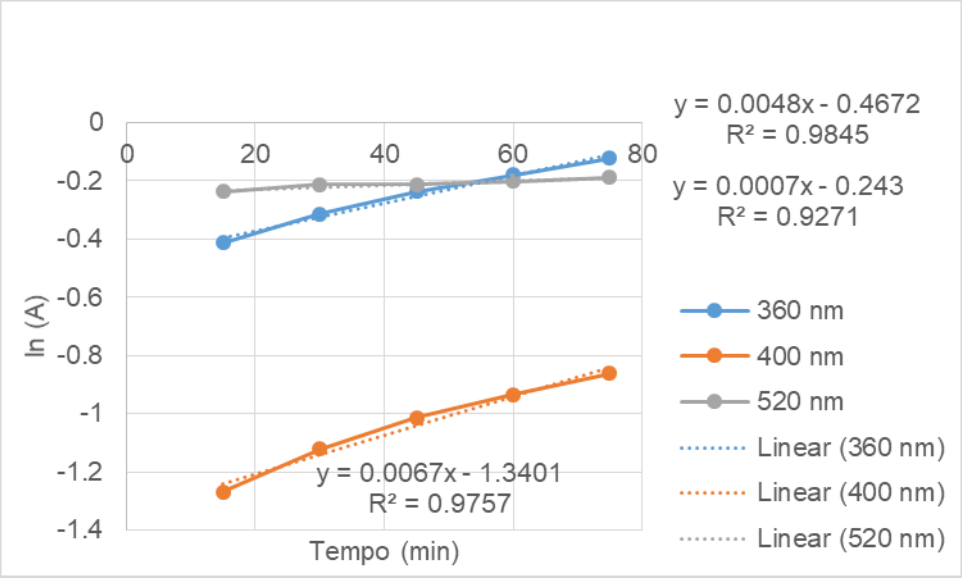
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 25°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



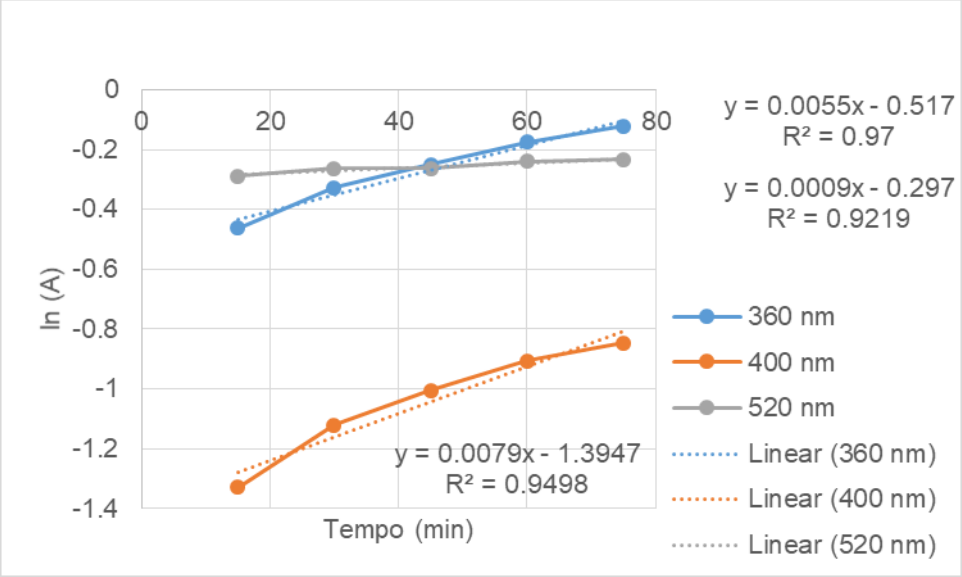
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



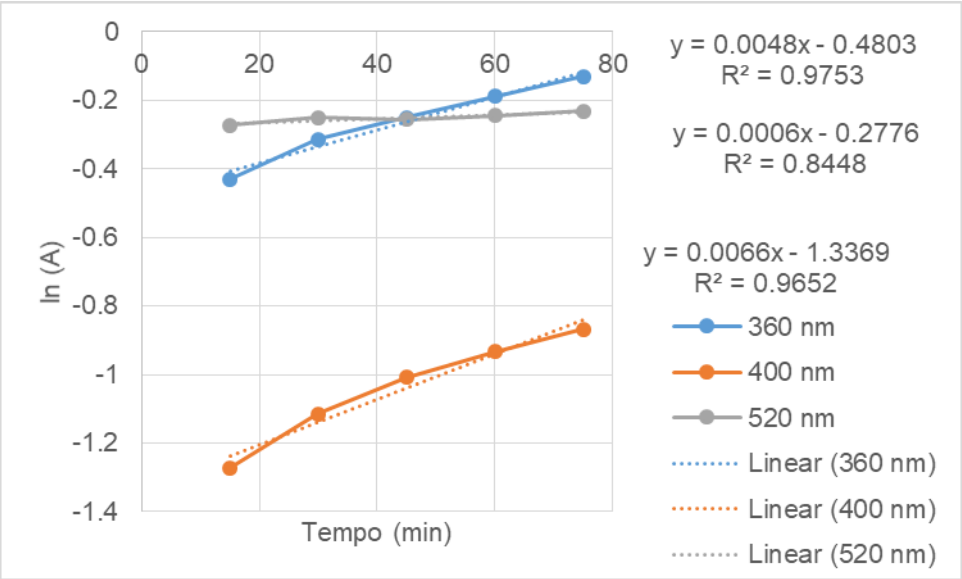
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



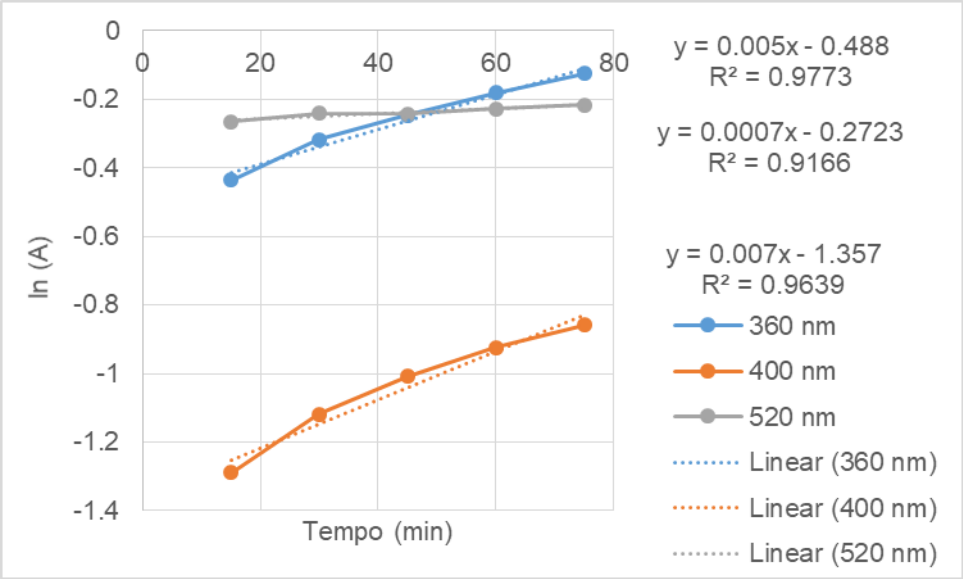
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



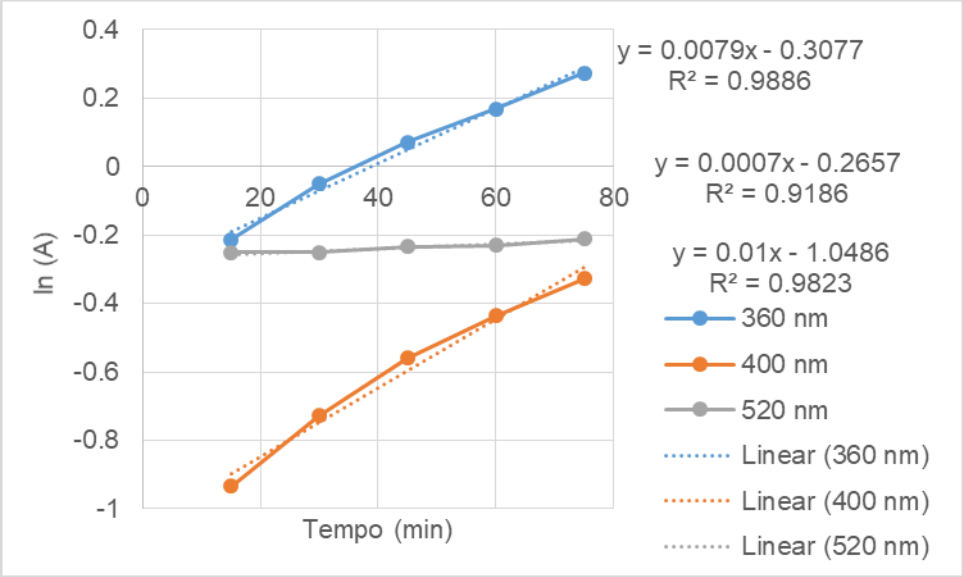
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 50°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



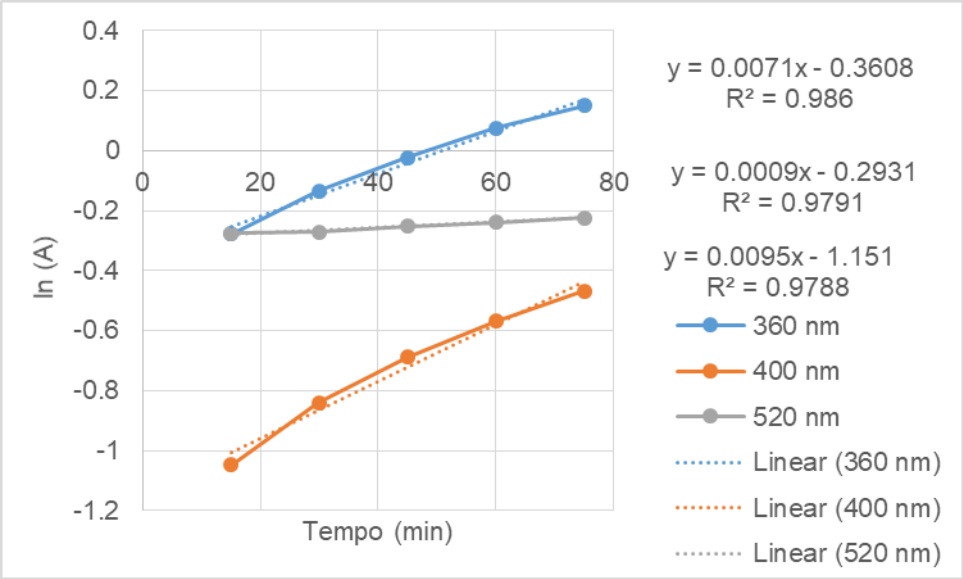
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Gráfico da absorbância da solução (1) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



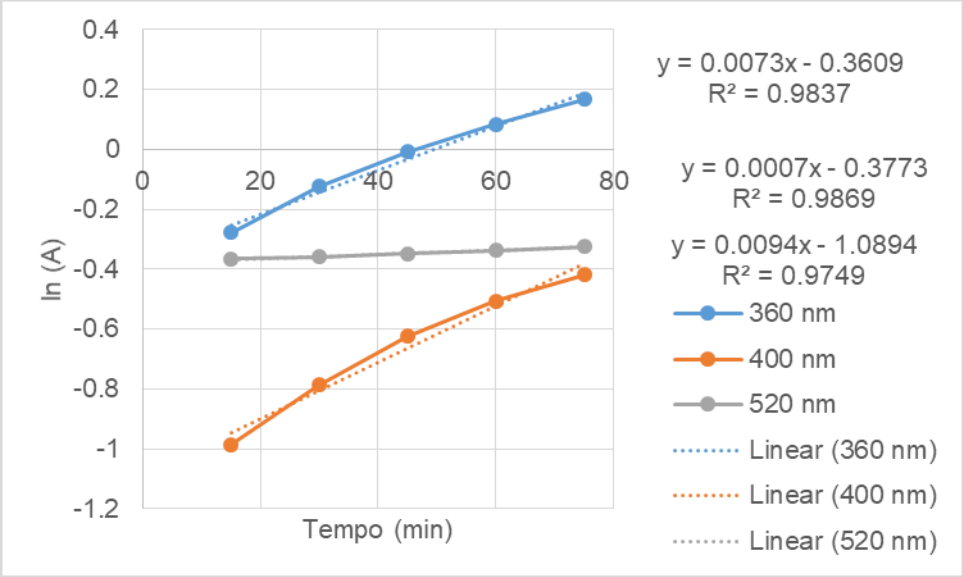
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 - Gráfico da absorbância da solução (2) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



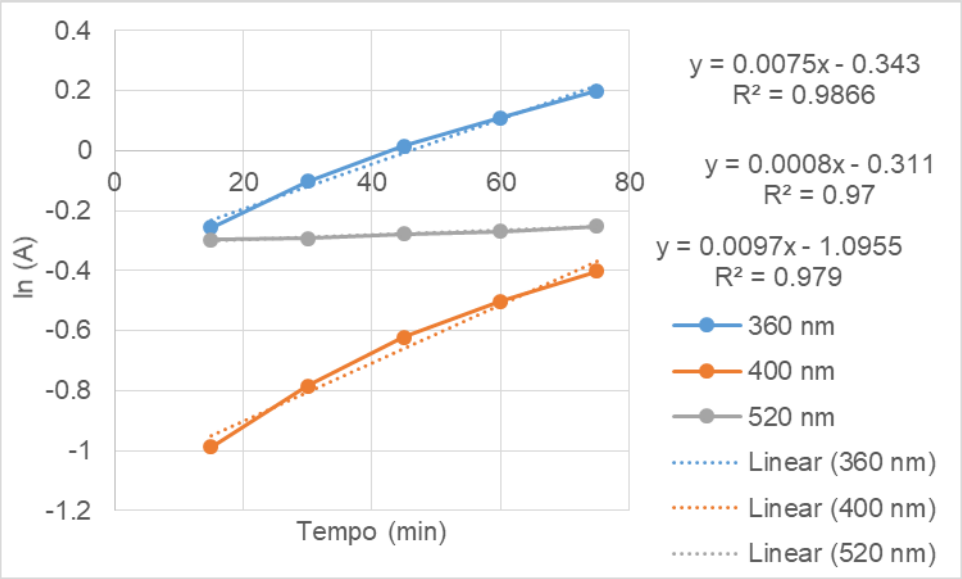
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 52 - Gráfico da absorbância da solução (3) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de lignina PT-ácido a 70°C utilizando 40 µL de oxidante obtida a 120°C



Fonte: Elaborado pelo autor.

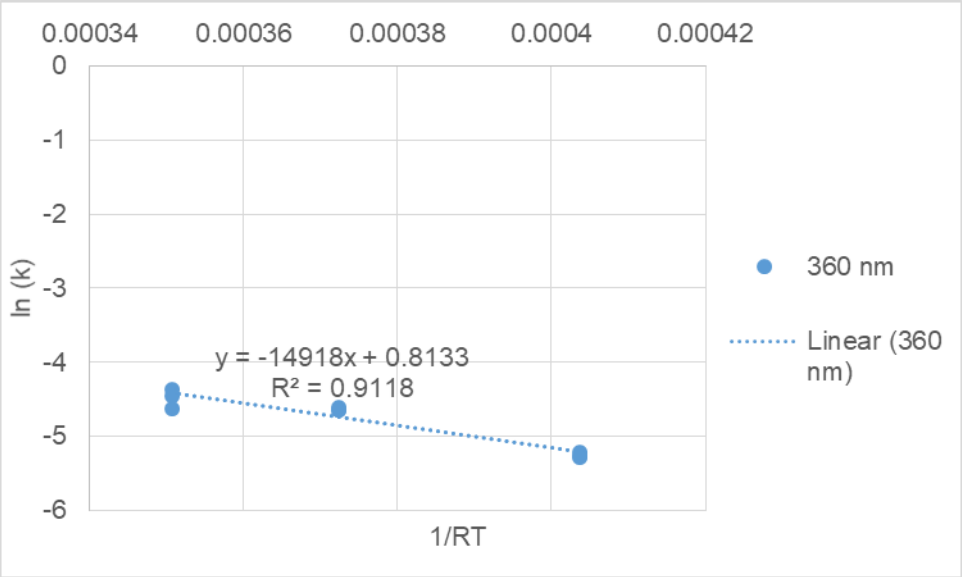
Assim como para as outras ligninas, para esse caso espera-se que as maiores absorbâncias sejam dos comprimentos de onda de 360 e 400 nm e que elas cresçam conforme aumenta a temperatura e o tempo de reação transcorre. De maneira geral os resultados confirmaram aquilo que era esperado, a oxidação cresce com a passagem do tempo e aumento da temperatura em todos os comprimentos de onda e considerando os experimentos realizados utilizando 20 e 40 µL (gráficos 30 – 53).

Para os comprimentos de onda citados anteriormente, o coeficiente de correlação é próximo de 1, já para o 520 nm, os coeficientes de correlação apresentam certa instabilidade e não são tão próximos de 1. Em alguns casos o valor da primeira medição é maior para o comprimento de 520 nm, porém é ultrapassado pelo 360 nm conforme são feitas as outras medições. Isso acontece na temperatura de 25°C (gráficos 30 – 33) utilizando 20 e 40 µL de oxidante

(nesse caso a absorbância a 360 nm iguala a de 520 na última medição, gráfico 44) e a 50°C utilizando 20 µL de oxidante (gráfico 34). Para essa lignina a absorbância do comprimento 400 nm só ultrapassa o 520 nm na temperatura de 70°C utilizando 20 µL de oxidante (gráficos 38 – 41). Portanto, esse valores maiores do comprimento de 520 nm em relação de 400 nm contrariam aquilo que era esperado.

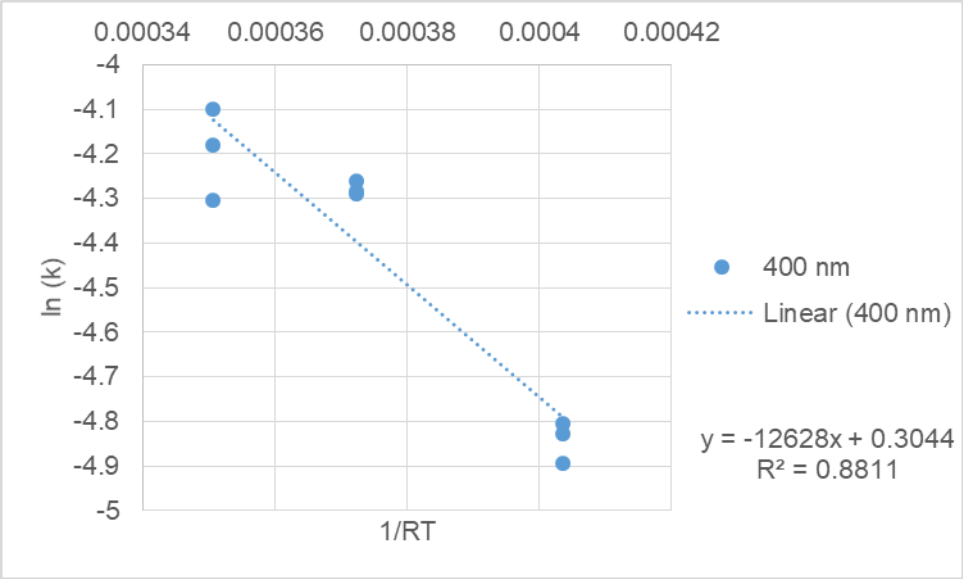
Comparando as oxidações das soluções utilizando 20 e 40 µL (gráficos 30 – 53), os casos com maior quantidade de oxidante apresentaram maiores valores em todas as temperaturas.

Figura 54 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina PT-ácido utilizando 20 µL de oxidante para 360 nm



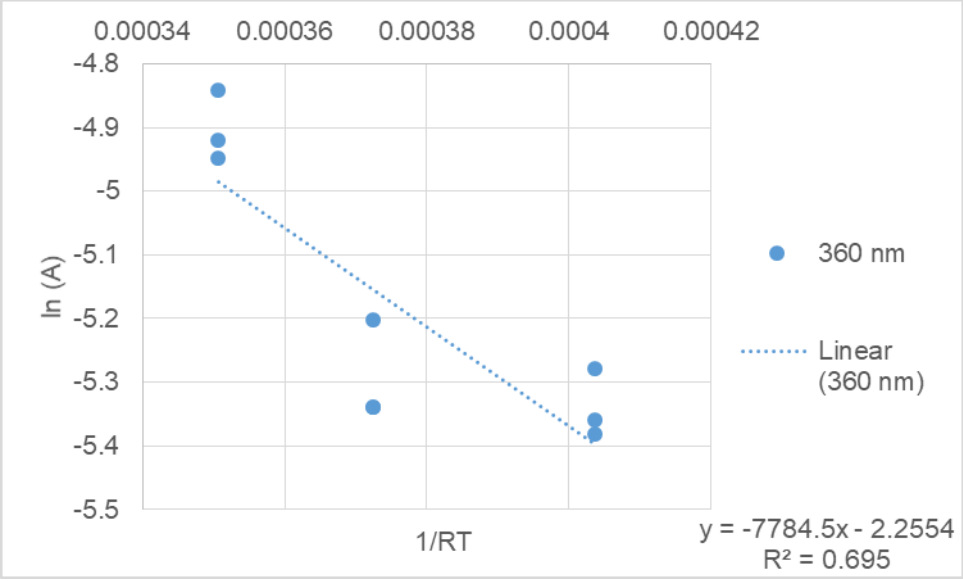
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina PT-ácido utilizando 20 µL de oxidante para 400 nm



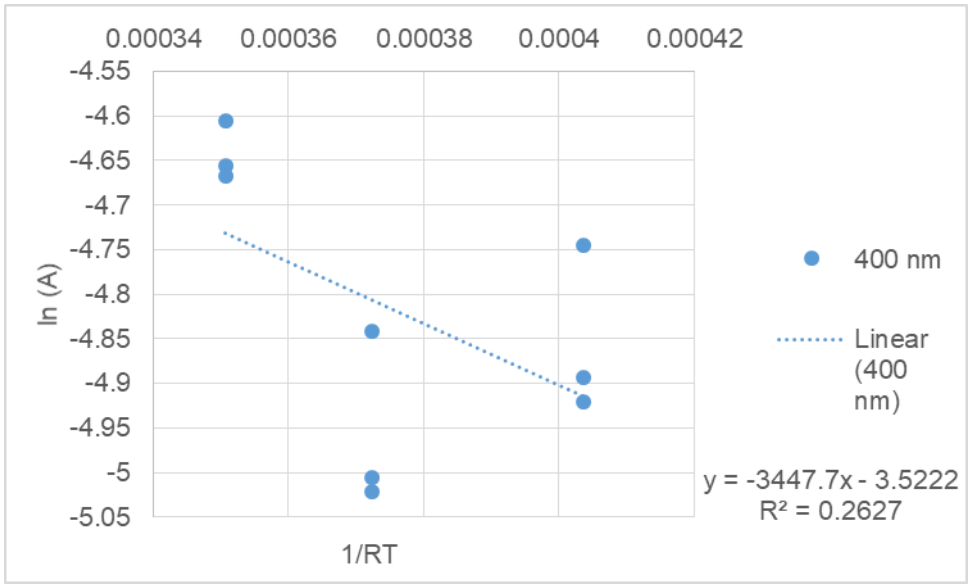
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina PT-ácido utilizando 40 µL de oxidante para 360 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

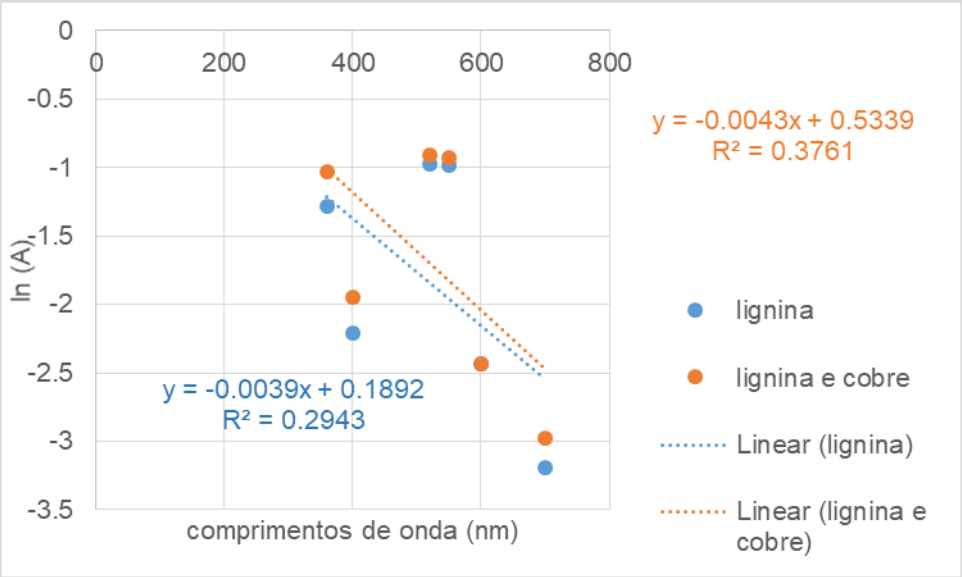
Figura 57 - Gráfico do ln (k) em função de (1/RT) de lignina PT-ácido utilizando 40 µL de oxidante para 400 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram obtidos respectivamente 14918 e 12628 J/mol para os casos em que foram utilizados 20 µL (gráficos 54 e 55) e 7784 e 3447 J/mol para os experimentos realizados utilizando 40 µL (gráficos 56 e 57).

Figura 58 - Gráfico da absorbância das soluções de lignina e lignina e cobre

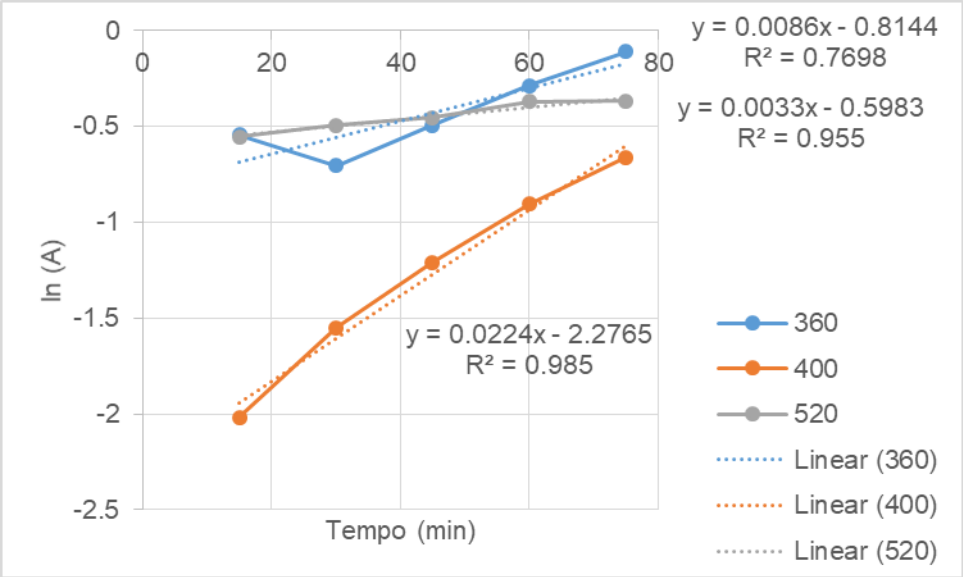


Fonte: Elaborado pelo autor

Para essa lignina foi realizado um experimento adicional para comparar a absorbância de soluções contendo lignina e lignina com cobre (gráfico 58). A oxidação da solução contendo cobre foi maior em todos os casos, exceto no comprimento de onda de 600 nm em que as absorbâncias foram iguais. E a maior diferença entre as oxidações se deu no comprimento de onda de 360 nm. Além disso foi calculada a energia de ativação para os comprimentos de onda de 360 e 400 nm.

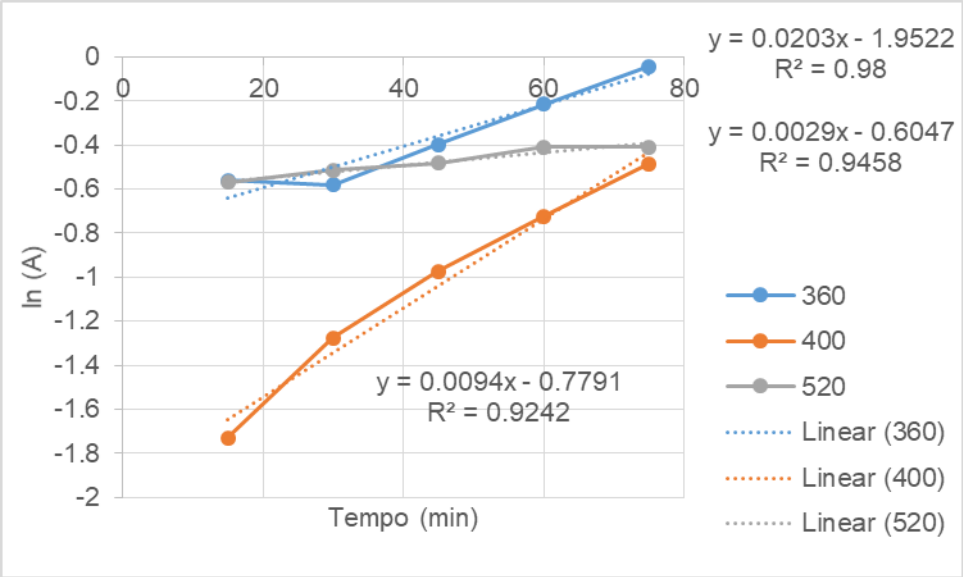
4.3 Experimentos auxiliares

Figura 59 - Gráfico da absorbância da solução (1) de permanganato a 70°C (branco)



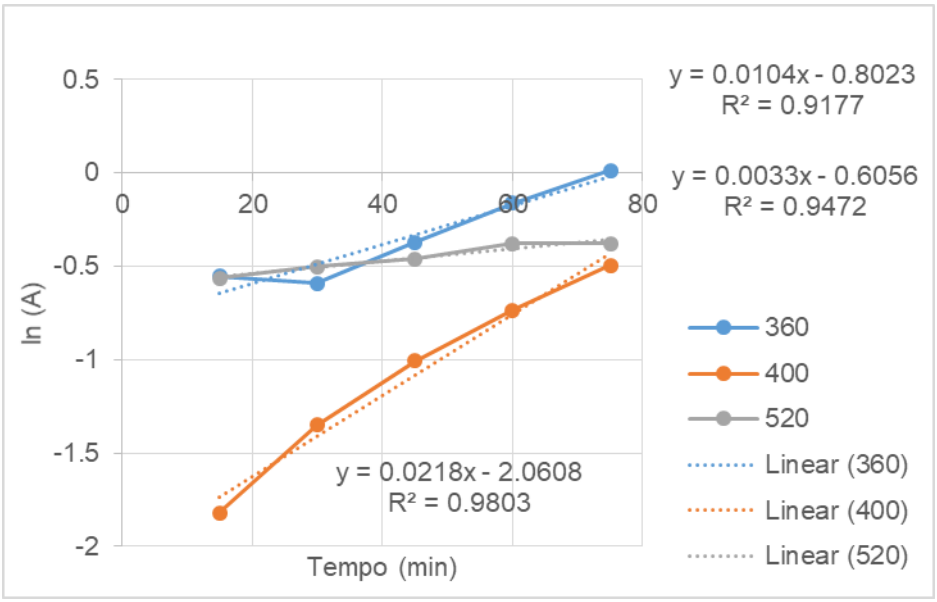
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 60 - Gráfico da absorbância da solução (2) de permanganato a 70°C (branco)



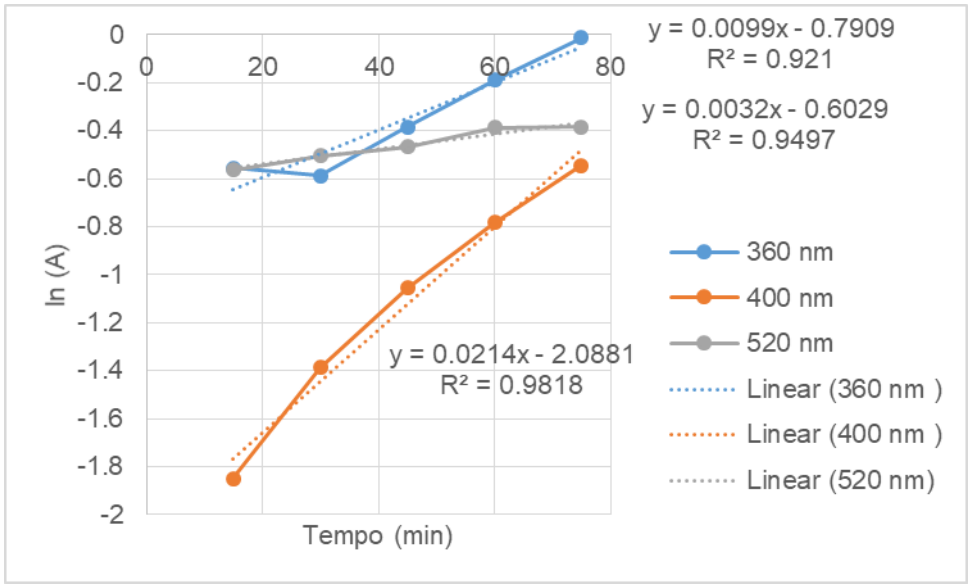
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61 - Gráfico da absorbância da solução (3) de permanganato a 70°C (branco)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 62 - Gráfico da absorbância média das soluções (1), (2) e (3) de permanganato a 70°C (branco)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Além dos valores de absorbância das ligninas e dos valores de energia de ativação, foi realizado experimento para verificar a absorbância do permanganato de potássio (experimento de branco, sem presença de lignina, gráficos 59 - 62). O esperado é que a absorbância seja maior e crescente ao longo do tempo no comprimento de onda de 520 nm, região do espectro visível com maior afinidade ao permanganato de potássio. De acordo com os resultados, a absorbância no comprimento de onda em questão cresce conforme o tempo de reação passa. Porém, isso também ocorreu para os comprimentos de onda de 360 e 400 nanômetros. E no caso do 360 nm a absorbância foi maior que no caso do 520 nm, contrariando aquilo que era esperado.

Tabela 4 - Absorbância da solução de sulfato de cobre II (branco) a 25°C

WL (nm)	Absorbância	WL (nm)	Absorbância
360	0,019	600	0,014
400	0,015	610	0,02
520	0	620	0,026
530	0	630	0,033
540	0	640	0,041
550	0	650	0,051
560	0	660	0,06
570	0	670	0,073
580	0,007	680	0,087
590	0,012	690	0,1
		700	0,115

Fonte: Elaborada pelo autor.

Também foram realizados experimentos para verificar a absorbância de uma solução com sulfato de cobre II em diferentes comprimentos de onda (tabela 4). Isso foi feito, pois posteriormente, a interação entre a lignina e o cobre seria testada. Os comprimentos de onda testados foram o 360, 400 e do 520 ao 700 nm variando-se de 10 em 10. As absorbâncias dos comprimentos de onda de 360 e 400 nm apresentavam valores pequenos. Dos comprimentos de onda 520 ao 570 nm as absorbâncias inicialmente tinham valores bem pequenos e depois iam decrescendo até chegar a 0. Do comprimento de onda 580 nm em diante a absorbância aumentou continuamente até a última medição que foi o comprimento de onda de 700 nm.

4.4 Lignina organosolv

Também verificou-se a oxidação da lignina organosolv da folha de banana, embora os gráficos não tenham sido representados, pois, são de formato muito parecido ao dos outros tipos de lignina e para evitar um grande volume de dados. Algo importante relativo a essa lignina é que alguns experimentos foram feitos realizados utilizando uma alíquota, que como dito anteriormente gera instabilidade nas medições devido à baixa concentração (a 70°C utilizando 20 µL e 40 µL). Para o caso da temperatura a 70°C utilizando 20 µL, a absorbância do comprimento de onda 520 nm inicialmente se mostrava muito baixa, e durante a medição, chegava a 0. Isso não ocorre se compararmos com a mesma temperatura, porém, utilizando 40 µL de permanganato. Possivelmente isso ocorre, devido a menor quantidade do oxidante no primeiro caso e devido ao tipo de experimento utilizando a alíquota, o que contribui ainda mais para que a oxidação seja menor.

De maneira geral, com a utilização de 20 µL de oxidante para as temperaturas de 25°C e 50°C, a absorbância dos comprimentos de onda de 360 e 400 nm cresce conforme o tempo de reação aumenta. Para esses casos, o

coeficiente de correlação é próximo de 1. No caso dos experimentos realizados a 70°C, os resultados obtidos foram mais instáveis visto que a absorbância do comprimento de onda de 520 nm foi desconsiderada nos gráficos por ter ido a 0. E para o caso da solução (1), o coeficiente de correlação ter sido 0,5 aproximadamente, para 360 nm. Isso provavelmente está relacionado com o fato da utilização da alíquota. Já que, essa instabilidade utilizando a alíquota já foi observada em outros experimentos com outros tipos de lignina. Outro fato a se notar é que para a temperatura de 25 °C, a absorbância para o comprimento de 520 nm é maior que a de 400 nm em todos os casos. E para as soluções (2) e (3) é maior até mesmo que a absorbância do comprimento de 360 nm, com esta última igualando a primeira apenas na última medição (último ponto do gráfico). Considerando as outras 2 temperaturas, as absorbâncias para 360 e 400 nm são as duas maiores respectivamente.

De maneira geral, com a utilização de 40 µL de oxidante, a absorbância dos comprimentos de onda de 360 e 400 nm cresce conforme o tempo de reação passa em todas as temperaturas. Para esses casos, o coeficiente de correlação é próximo de 1, já considerando o comprimento de 520 nm, alguns são relativamente bons e outros ruins. Considerando as duas menores temperaturas, as maiores absorbâncias são de 360 e 520 nm respectivamente. A partir de 70°C, a absorbância do comprimento de onda de 400 nm ultrapassa a de 520 nm. Esse valor de absorbância maior para o comprimento de onda de 520 nm, se comparado a 400 nm, possivelmente se deve a maior quantidade de oxidante. Já que o comprimento de onda de maior afinidade com o permanganato de potássio é o de 520 nm.

Comparando os resultados obtidos utilizando 20 µL e 40 µL, de maneira geral as absorbâncias para o segundo caso foram maiores em todos os comprimentos de onda, considerando as 3 temperaturas. Porém, como dito na metodologia, o experimento foi feito utilizando uma alíquota para 70°C utilizando 20 e 40 µL, portanto, as absorbâncias para a referida temperatura foram menores se comparadas com as de 25 e 50°C.

5 DISCUSSÃO

Quanto a energia de ativação as maiores foram para o comprimentos de onda de 360 e 400 nm respectivamente (43.819 J/mol e 20.064 J/mol), para os casos utilizando 20 µL (lignina organosolv da folha de banana). Para os experimentos utilizando 40 µL obteve-se 11.438 e 3.266 J/mol para os comprimentos de onda de 360 e 400 nm respectivamente. Com o intuito de avaliar o que significa tais valores de energia de ativação, comparou-se os resultados obtidos nesse trabalho com os de Labat (2007), apesar de algumas diferenças quanto as condições experimentais.

Em primeiro lugar ao invés de ligninas obtidas da banana os autores utilizaram a lignina da palha e bagaço de cana-de-açúcar e a oxidação foi realizada por meio do ácido acético, enquanto no presente trabalho foi utilizado o permanganato de potássio. Além de tais fatores, no artigo citado os autores testaram o comprimento de onda de 280 nm nas temperaturas de 50, 80 e 115°C. Os valores de energia de ativação encontrados no estudo de Labat (2007) foram de 34.239 J/mol pra lignina de palha de cana e 2.3378 J/mol da lignina de bagaço. As ligninas do estudo citado foram precipitadas dos licores por adição de ácido sulfúrico e gelo até atingir pH 2.

Comparando os resultados obtidos pelos dois estudos pode-se perceber que a energia de ativação da lignina de palha de cana se aproximou do valor de energia de ativação da lignina kraft em 360 nm utilizando 40 µL de oxidante (34.239 J/mol x 29777 J/mol). Em ambos os casos o coeficiente de correlação foi alto (0,9676 x 0,9945 respectivamente). Em relação ao valor de energia de ativação da lignina de palha de cana os valores que mais se aproximaram foi a da lignina de pré-tratamento ácido em 360 nm utilizando 40 µL (2.3378 J/mol x 7784 J/mol). Os coeficientes de correlação obtido por Labat (2007) foi melhor se comparado com o obtido nesse trabalho (0,9721 x 0,695)

6 CONCLUSÃO

Todas as conclusões foram baseadas nas tabelas 1 – 3. Pode-se concluir que a maior energia de ativação foi a da lignina organosolv da folha de banana oxidada com 20 µL de permanganato de potássio em ambos os comprimentos de onda (43.819 J/mol para 360 nm e 20.064 J/mol para 400 nm), e a menor foi a da lignina de pré-tratamento ácido usando 40 µL de oxidante (7.784 J/mol e 3.447 J/mol para 360 e 400 nm respectivamente). Em relação as oxidações utilizando 20 µL para os comprimentos de onda de 360 e 400 e 520 nm a lignina kraft apresentou maior oxidação para todas as temperaturas. Para os casos utilizando 40 µL para os comprimentos de onda de 360 e 400 nm, a maior oxidação foi da lignina organosolv da folha de banana em todas as temperaturas exceto a 70°C, provavelmente só não tendo sido maior também nesta temperatura devido ao experimento da alíquota relatado anteriormente, a segunda maior oxidação foi da lignina kraft. Considerando o comprimento de onda de 520 nm a maior oxidação foi da lignina kraft. Portando, a maior oxidação geral foi a da lignina organosolv usando 40 µL nos comprimentos de onda de 360 e 400 nm em todas as temperaturas exceto a 70°C tendo a lignina kraft tendo sido a maior para essa temperatura. Para 520 nm a lignina kraft oxidada com 40 µL de oxidante teve a maior absorbância geral considerando todas as temperaturas.

No experimento envolvendo as soluções de lignina e lignina com cobre (gráfico 62) esta última apresentou maior oxidação, o que pode indicar a complexação das moléculas do metal na molécula de lignina (pré-tratamento ácido).

REFERÊNCIAS

AMARASEKARA, Ananda S.; WIREDU, Bernard; RAZZAQ, Ashfaqur. Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin. **Green Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2395-2397, 2012.

ANDREAZZA, Robson et al. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de ciências agrárias**, v. 36, n. 2, p. 127-136, 2013.

ARESKOGH, D.; Li, J.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. Investigation of the molecular weight increase of commercial lignosulfonate by laccase catalysis, **Biomacromolecules**, v. 11, n. 4, p.904-910, 2010.

ATSDR (2004) - Toxicological profile for copper. **New York, Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, 314 p

BARBOSA, Luiz CA et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, v. 31, p. 2035-2041, 2008.

BEHLING, Ronan; VALANGE, Sabine; CHATEL, Gregory. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: what results? What limitations? What trends?. **Green chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1839-1854, 2016.

BELGACEM, M. N.; Blayo, A.; Gandini, A. Organoslov lignin as a filler in inks, varnishes, and paints, **Industrial Crops and Products**, v.18, n. 2, p. 145-153, 2003.

CARVAJAL, Juan C.; GÓMEZ, Álvaro; CARDONA, Carlos A. Comparison of lignin extraction processes: economic and environmental assessment. **Bioresource technology**, v. 214, p. 468-476, 2016.

CHAKAR, Fadi S.; RAGAUSKAS, Arthur J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.

D`ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel. In: SENAI; IPT. **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: Escola SENAI Theobaldo de Nigris, 1988. v. 1, cap. 3.

FERNANDES, Eveline Ribas Kasper et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy conversion and management**, v. 75, p. 603-608, 2013.

GULLICHSEN, J.; Fogenholm, C. J. **Chemical pulping**, In: Gullichsen, J., and Paulapuro, H. (eds.), Papermaking Science and Technology, Book 6A. Chemical Pulping, Jyväskylä, Fapet Oy, 2000.

LABAT, Gisele Aparecida Amaral; GONÇALVES, Adilson Roberto. Oxidation in acidic medium of lignins from agricultural residues. In: **Biotechnology for Fuels and Chemicals**. Humana Press, 2007. p. 669-679.

LEONOWICZ, Andrzej et al. Lacase fúngica: propriedades e atividade sobre a lignina. Journal of Basic Microbiology: An International Journal on Bioquímica, Fisiologia, Genética, Morfologia e Ecologia de Microorganismos , v. 41, n. 3-4, pág. 185-227, 2001.

LEWIS, Norman G.; SARKANEN, Simo (Ed.). Lignin and lignan biosynthesis. American Chemical Society, 1998.

MAIA, Rosangela Almeida, "Ligninas de resíduos da banana avaliadas como agente quelante e em formulações de liberação controlada", Projeto de Doutorado, FAPESP (2020/01900-9).

MANO, Eloisa Biasotto; PACHECO, Élen Beatriz Acordi Vasques; BONELLI, Cláudia Maria Chagas. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. Edgard Blücher, 2005.

MONCADA, Jonathan et al. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 122-134, 2016.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL et al. Biobased industrial products: Priorities for research and commercialization, 2000.

OCAMPO, JC Carvajal. Evaluación técnica, económica y ambiental de una biorefinería a partir de materias primas con alto contenido en lignina en el contexto Colombiano. **Universidad Naconal de Colombia sede Manizales**, 2015.

OLIVEIRA, Fernanda de Carvalho. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PANDEY, Madhav Prasad; KIM, Chang Soo. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 1, p. 29-41, 2011.

PASQUINI, Daniel et al. Surface Morphology and Molecular Organization of Lignins in **Langmuir**− Blodgett Films. Langmuir, v. 18, n. 17, p. 6593-6596, 2002.

SALVE, Ana Paula. Métodos de extração e aproveitamento da lignina proveniente de biomassa vegetal. 2020.

WAN, Xue et al. Pretreatment of Wheat Straw with Phosphoric Acid and Hydrogen Peroxide to Simultaneously Facilitate Cellulose Digestibility and Modify Lignin as Adsorbents. **Biomolecules**, v. 9, n. 12, p. 844, 2019.

WANG, Yu-Yan et al. **Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials**. Polymers, p. 2-25, 3 out. 2020. DOI 10.3390/polym12102277

WÖRMEYER, Kai et al. 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.

ZAKZESKI, Joseph et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3552-3599, 2010.

ZHANG, Yi-Heng Percival. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 35, 2008, p. 367-375.