



0113006744

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental



**APLICAÇÃO DAS LIGNINAS DE EUCALIPTO E DO BAGAÇO DE CANA DE
AÇÚCAR EM PROCEDIMENTOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
INGREDIENTES ATIVOS**

Larissa Cristina Silva

Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves (orientador)

Rio Claro (SP)

2020

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

LARISSA CRISTINA SILVA

APLICAÇÃO DAS LIGNINAS DE EUCALIPTO E DO BAGAÇO
DE CANA DE AÇÚCAR EM PROCEDIMENTOS DE
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE INGREDIENTES ATIVOS

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

2020

LARISSA CRISTINA SILVA

APLICAÇÃO DAS LIGNINAS DE EUCALIPTO E DO BAGAÇO
DE CANA DE AÇÚCAR EM PROCEDIMENTOS DE
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE INGREDIENTES ATIVOS

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

Rosangela Almeida Maia



Rio Claro, 09 de outubro de 2020.

Larissa Cristina Silva

Assinatura da aluna

Adilson Roberto Gonçalves

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Acredito que tudo aconteceu na hora certa como deveria ser. Agradeço muito ter conseguido uma vaga no curso Engenharia Ambiental na UNESP de Rio Claro no ano de 2015. Ainda me lembro como se fosse hoje: era 1º de abril, dia da mentira, e a Sessão Técnica de Graduação me ligou para ir fazer a matrícula. Não acreditei. Mas então fui e parecia estar vivendo um sonho. Quando percebi que era verdade, transbordei de alegria.

Agradeço muito as amigas que fiz nesse longo caminho, que olhando agora não parece tão longo assim. Mavi, Lais, Sarah e Carla, vocês são pessoas incríveis! Estiveram ao meu lado sempre, obrigada por cada momento. Maria, Lesca, Giulinha, Sa, Bea e Lost sinto saudades de nossas jantinhas, noites de uno, festas e idas à feira, coisas do cotidiano que não tem preço. Não vejo minha vida sem a amizade de cada uma de vocês! Ocupam um espaço gigante no meu coração.

Agradeço muito ao meu melhor amigo e namorado, Ivan. Que mesmo a distância, esteve presente em cada momento que vivi e trouxe muita alegria e tranquilidade aos meus dias. Obrigada por existir, sei que ao seu lado tudo fica bem.

Agradeço a minha mãe, Judite, que é uma pessoa de muita fé e que transmite sua vibração positiva para mim todos os dias. E ao meu pai, Carlinhos, que me fortalece. Eles sempre comemoraram minhas vitórias como a coisa mais importante da vida deles. Sou eternamente grata por ter vocês como família. Obrigada!!!

Obrigada professores e colegas que fizeram parte da minha formação. Agradeço muito todo o conhecimento adquirido durante o curso e por inspirar o entendimento das perspectivas sociais e do meu papel na sociedade.

Em especial gostaria de agradecer ao meu professor orientador Adilson pelo apoio durante toda a realização do Trabalho de Conclusão de Curso e ao o professor Michel pela disponibilização do laboratório para a realização da pesquisa.

Então obrigada UNESP, por me proporcionar tudo isso!

E obrigada Universo, por tudo ter ocorrido da forma como foi.

RESUMO

Este trabalho visa a partir da aplicação experimental e análises metodológicas estudar a utilização da lignina do bagaço de cana e de eucalipto como matrizes em processos de liberações controladas. Espera-se representar a liberação de agroquímicos utilizando-se o ácido cítrico como ingrediente ativo, devido a indisponibilidade do agrotóxico para aplicação. A metodologia foi baseada em levantamentos bibliográficos iniciais e realizou-se os seguintes processos básicos: fusão da lignina e ácido cítrico para formação do composto, aplicação macromolecular do produto em água destilada, análise da liberação controlada em espectrofotômetro, transformação dos valores de absorvância em dados de concentração e aplicação da Lei de Fick. Em função dos resultados iniciais obtidos, em que se percebeu lignina diluída no processo de liberação, tornou-se necessário a aplicação de alternativas metodológicas. Especificamente realizou-se a utilização do filtro Sep-Pak, com o objetivo de reter a lignina diluída no filtro; experimento de diluição das ligninas nas mesmas condições da liberação controlada, na tentativa de aproximar a quantidade diluída no processo; e a aplicação do sulfato de cobre como indicador da liberação. Mesmo com as alternativas, de maneira geral, não foi possível mensurar a quantidade de ácido cítrico liberada nos procedimentos por conta da interferência da lignina. Ainda assim, foi verificado que a concentração das soluções do líquido de liberação aumentou em função do tempo, o que representa que a liberação aconteceu apesar da imprecisão dos valores obtidos.

Palavras-chave: Ligninas. Eucalipto. Cana de açúcar. Liberação controlada. Agroquímicos.

ABSTRACT

This work aims from the experimental application and methodological analyzes to study the use of lignin from sugarcane bagasse and eucalyptus as matrices in controlled release processes. It is expected to represent the release of agrochemicals using citric acid as an active ingredient, due to the unavailability of the pesticide for application. The methodology was based on initial bibliographic surveys and the following basic processes were performed: fusion of lignin and citric acid to form the compound, macromolecular application of the product in distilled water, analysis of controlled release in a spectrophotometer, transformation of absorbance values into data concentration and application of Fick's Law. Due to the initial results obtained, in which diluted lignin was perceived in the release process, it became necessary to apply methodological alternatives. Specifically, the Sep-Pak filter was used, in order to retain the diluted lignin in the filter; experiment of dilution of lignins in the same conditions as the controlled release, in an attempt to approximate the amount diluted in the process; and the application of copper sulfate as an indicator of release. Even with the alternatives, in general, it was not possible to measure the amount of citric acid released in the procedures due to lignin interference. Even so, it was verified that the concentration of the solutions of the release liquid increased as a function of time, which represents that the release happened despite the imprecision of the values obtained.

Keywords: Lignins. Eucalyptus. Sugar cane. Controlled release. Agrochemicals.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3. OBJETIVOS.....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1 Materiais.....	12
4.2 Métodos.....	13
4.2.1 Procedimentos básicos.....	13
4.2.2 Teste inicial da metodologia de liberação do ácido cítrico utilizando lignina ...	16
4.2.3 Explicação das alternativas metodológicas.....	17
4.2.4 Aplicação das alternativas metodológicas.....	18
4.2.4.1 Utilização do filtro Sep-Pak.....	18
4.2.4.2 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina	20
4.2.4.3 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica do indicador sulfato de cobre.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
5.1 Resultados.....	32
5.1.1 Teste inicial da metodologia de liberação do ácido cítrico utilizando lignina ...	32
5.1.2 Aplicação das alternativas metodológicas.....	33
5.1.2.1 Utilização do filtro Sep-Pak.....	33
5.1.2.2 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina	34
5.1.2.3 Utilização do indicador sulfato de cobre no processo de liberação controlada	59
5.2 Discussão dos Resultados.....	74
5.2.1 Teste inicial da metodologia de liberação controlada.....	75
5.2.2 Utilização do filtro Sep-Pak.....	76
5.2.3 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina	76
5.2.4 Utilização do sulfato de cobre como indicador da liberação controlada.....	80
6. CONCLUSÃO.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, uma das maiores potências agrícolas mundiais, movimenta cerca de US\$ 10 bilhões por ano no mercado de agrotóxicos, o que representa 20% do comércio global. A utilização desses químicos em larga escala ocorre devido a fatores como o aumento da produção agrícola nos últimos 15 anos, clima tropical que não conta com o período de inverno rigoroso para interromper a proliferação das pragas e economia voltada para o cultivo de extensas monoculturas, o que altera o equilíbrio do ecossistema e intensifica o surgimento de pragas e doenças (Revista Fapesp, 2018).

O tipo de impacto no meio ambiente e sua magnitude são determinados de acordo com alguns fatores como as propriedades do agroquímico e as características do local em que for utilizado, dessa forma, geram-se dados da persistência, degradação, mobilidade e bioacumulação dos produtos (GUIMARÃES, 1987).

Além disso, a técnica de aplicação do produto influencia diretamente o comportamento deste sobre o meio que atua. A aplicação convencional por pulverização gera um excesso na utilização do agrotóxico tendo em vista que ocorre maior perda de produto para o ambiente. Esses fatores agravam problemas de poluição ambiental, que ocorre principalmente através do escoamento superficial e infiltração do reagente químico, contaminando os solos, rios, lagos, nascentes e lençóis freáticos (LIMA, 2008 e ABRASCO, 2015).

Os compartimentos ambientais contaminados por agroquímicos desencadeiam em vários problemas de saúde pública, como exemplo os níveis de agrotóxicos presentes na água utilizada para consumo e nos alimentos. A maioria dos municípios não realiza as análises laboratoriais, e quando essa prática ocorre, os dados são dificilmente divulgados aos consumidores. Além disso, apesar de a legislação brasileira prever essa medição, ambientalistas criticam a permissividade quanto ao limite máximo de resíduos (LMR) de agrotóxicos em alimentos e na água potável (FAPESP, 2018). Para o caso dos alimentos, esse limite chega a ser 400 vezes superior ao da União Europeia, e para a água, 5 mil vezes (BOMBARDI, 2017).

Outro problema é a intoxicação após a exposição a defensivos agrícolas. Eventos de Alta Exposição na Agricultura (EAEA) corroboram ao desenvolvimento de doenças graves, como câncer, distúrbios hormonais e malformações gestacionais (Revista Fapesp, 2018). E o contato a longo prazo com determinadas substâncias causa alterações na capacidade psíquica ou mental do trabalhador (KEIM; ALAVANJA, 2001).

Segundo o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos 2018, elaborado pelo Ministério da Saúde, no Brasil, 84,2 mil pessoas sofreram

intoxicação após exposição a defensivos agrícolas entre 2007 e 2015, uma média de 25 por dia. E de acordo com especialistas da Organização das Nações Unidas (ONU), morrem cerca de 200 mil pessoas por ano no mundo vítimas de envenenamento agudo por pesticidas, principalmente os trabalhadores rurais e os moradores de campo. E cerca de 90% dessa estatística ocorrem em países em desenvolvimento, onde a regulamentação de saúde, segurança e educação são frágeis (ONU, 2017).

No Brasil, a exposição ocorre principalmente devido ao uso inadequado ou não utilização dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI) por grande parte dos trabalhadores. Porém, essa realidade é consequência de problemas sociais intrínsecos, como a falta de informação e questões culturais e econômicas. De acordo com estudo realizado por Lima (2008) há uma relação direta entre a vulnerabilidade à exposição de agroquímicos com fatores como a baixa escolaridade dos empregados, precariedade de recursos e excesso de carga de trabalho.

Diante do exposto, este trabalho visa corroborar a partir de aplicação experimental e análises metodológicas as pesquisas voltadas à proposição de uma solução viável a problemas de aplicação de agrotóxicos e contaminação utilizando matrizes poliméricas para a liberação controlada de agroquímicos a partir da lignina do bagaço de cana e de eucalipto. A lignina, de maneira geral se mostra como uma preferência interessante, pois é um biopolímero natural, biocompatível e biodegradável (CHOWDHURY, 2014).

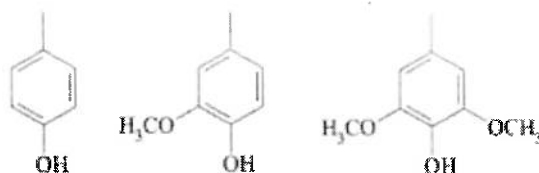
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A lignina trata-se de um dos principais componentes das plantas, que contribui para a resistência mecânica dos vegetais e proteção ao ataque de fungos e insetos (BRIENZO, 2010). Além disso, promove a impermeabilização das células condutoras de água, nutrientes e metabólicos (SANTUCCI, 2018).

As ligninas possuem estruturas poliméricas amorfas tridimensionais em rede (3D) com alto grau de estabilidade química (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011). A estrutura é majoritariamente apolar, constituída por anéis aromáticos, composta de unidades de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 1) (MILEO, 2015).

Figura 1: Formadores da estrutura molecular da lignina

(a) hidroxifelina; (b) guaiacila; (c) siringila



Fonte: Adaptado de Saliba et al., 2001.

Os principais grupos funcionais presentes na lignina são hidroxila, metoxila, carbonila e carboxila. A presença de número de grupos funcionais e suas quantidades relativas dependem da origem e do processo de extração empregados (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011).

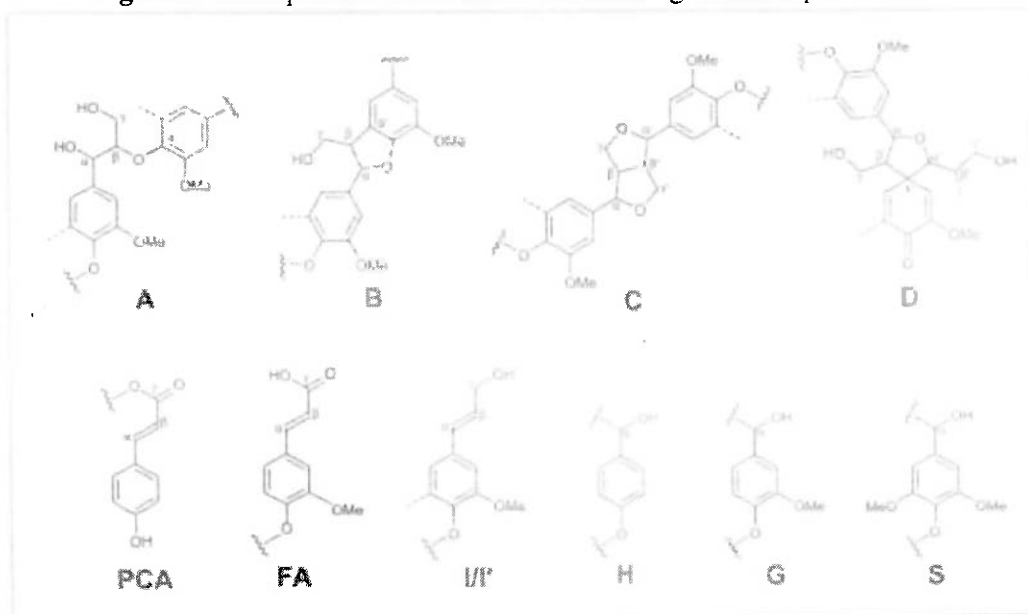
Grande quantidade de lignina é incinerada para produzir vapor e energia e apenas uma parte muito pequena é utilizada no rendimento de produtos com alto valor agregado (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011).

Como exemplo, a incineração ocorre com a lignina obtida do cultivo de eucalipto e cana de açúcar, já que representa o resíduo do processo no que se diz à aplicação industrial e interesse econômico, e este trabalho visa o seu aproveitamento.

No Brasil, a produção de eucalipto constitui-se a principal fonte de celulose, que corresponde a 66,5% do total de florestas plantadas no país, sendo que 70% dessas áreas são destinadas à produção de papel e celulose (CARDOSO et al., 2011). E para o caso da cana de açúcar, o país representa o maior produtor mundial, contando com usinas de processamento para produção de açúcar ou etanol (INVESTSP, 2020).

Quimicamente, o bagaço de cana apresenta um conteúdo de 46,2% de celulose, 27,8% de hemicelulose, 21,1% de lignina e 1% de cinzas (SANTOS et al., 2009). A Figura 2 apresenta as principais estruturas identificadas nas ligninas do capim elefante, gramínea pertencente à Família Poaceae, na qual a cana de açúcar também está inserida (SANTUCCI, 2018).

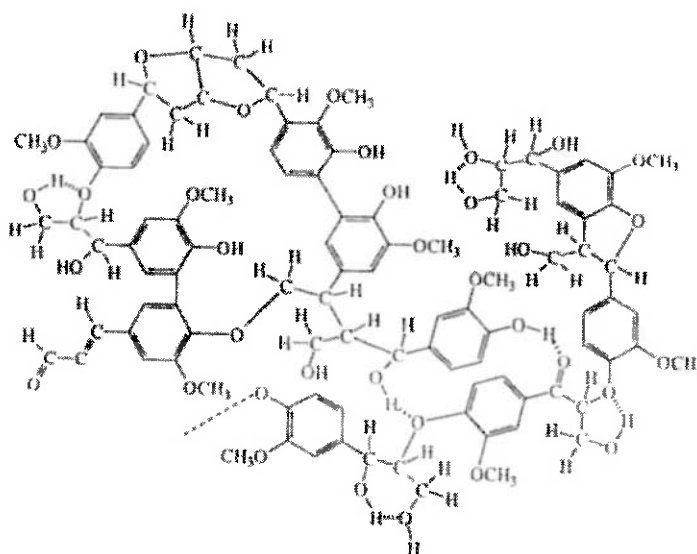
Figura 2: Principais estruturas identificadas na lignina do capim elefante



Fonte: Adaptado de Del Río, et al., 2012.

A espécie de eucalipto *Eucalyptus globulus* tem sido encarada como uma oportunidade no setor de celulose no Brasil, já que apresenta uma quantidade menor de lignina na madeira ao comparada com as demais espécies de eucalipto (CARDOSO et al., 2011). De acordo com Assis et al. (1996), a *Eucalyptus globulus* apresenta um teor de lignina em torno de 22% e aproveitamento em celulose de aproximadamente 53%. A Figura 3 abaixo apresenta o modelo proposto para lignina presente em madeira.

Figura 3: Modelo proposto paraa lignina em madeira



Fonte: SOUZA, 2006.

A aplicação da lignina na liberação controlada de herbicidas e fertilizantes conta com alguns principais fenômenos envolvidos no processo, como modelos matemáticos para descrever o transporte do agroquímico através da matriz, do solo e da degradação por processos biológicos (PEREIRA, et al, 2003). Um dos exemplos, que também será utilizado na metodologia deste projeto, é o modelo matemático baseado na segunda Lei de Fick para difusão (Equação 1), segundo Schwartz et al. (1968).

$$Q = \sqrt{\frac{D\epsilon}{\tau(2A - \epsilon C_s)C_s t}} \quad (1)$$

Sendo:

Q = Quantidade de ingrediente ativo liberado por unidade de área da formulação exposta ao solvente;

D = coeficiente de difusão do solvente;

ϵ = porosidade da matriz;

τ = qualidade da matriz;

C_s = solubilidade do solvente;

t = tempo.

De acordo com a aplicação realizada na pesquisa “Controlled Release of 2,4-D from Granule Matrix Formulations Based on Six Lignins” de André Ferraz et al (1997), a equação apresentada acima foi reduzida (Equação 2).

$$Q' = K \sqrt{t} \quad (2)$$

Sendo:

Q' = porcentagem da quantidade liberada (100 QS/m);

m = massa presente na formulação;

S = área de superfície do grânulo;

t = tempo de liberação (dias)

K = taxa constante $100[D\epsilon/(\tau(2A - \epsilon C_s)C_s)]^{1/2}/S/m$

Ainda de acordo com a pesquisa realizada Ferraz et al. (1997), a aplicação da Equação 2, que será utilizada neste trabalho, se deu da seguinte maneira: Calculou-se a porcentagem da

quantidade liberada de ingrediente ativo de acordo com os dados obtidos durante o processo e gerou-se um gráfico em função da raiz quadrada do tempo. Dessa forma, verificou-se o valor de K e analisou-se os dados finais da liberação das substâncias utilizadas.

Esta pesquisa utilizará o espectrofotômetro para quantificar as substâncias obtidas após o processo de liberação controlada através das medidas de absorbância, que sofrem variação de acordo com a natureza do solvente, pH da solução, temperatura, concentração de eletrólito e presença de substâncias interferentes. Esses valores são relacionados com a concentração das substâncias através das curvas de calibração, que pode ser externa, com superposição de matriz, adição de padrão ou padronização interna (UFRJ, 2020).

Nesse trabalho será utilizado o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como ingrediente ativo na liberação controlada, que é um ácido orgânico tricarboxílico bastante comum presente na maioria das frutas. Possui aparência sólida e branca e apresenta ponto de fusão em $153^\circ C$ e ebulição/decomposição a $170^\circ C$. (Aditivos Ingredientes, 2020). A substância irá representar a liberação controlada de agroquímicos, que são formulações orgânicas sintéticas que apresentam princípios ativos em sua composição (BRAIBANTE, 2012).

Em uma das metodologias aplicadas nessa pesquisa, será usado o filtro Sep-Pak, e em outra, o sulfato de cobre ($CuSO_4$) como indicador da liberação controlada. O primeiro é utilizado para absorver principalmente compostos fenólicos e outros aromáticos (OLIVEIRA, 2015). O segundo é um sal inorgânico, de coloração azul com ponto de fusão a $110^\circ C$ (CETESB, 2020).

3. OBJETIVOS

Avaliação das metodologias aplicadas para utilização das ligninas do bagaço de cana de açúcar e de eucalipto como matrizes na liberação controlada do ingrediente ativo ácido cítrico. Os resultados obtidos serão analisados considerando uma comparação geral entre as ligninas utilizadas e os fatores que interferem na aplicação dos procedimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Produtos químicos:

- Ácido Cítrico ($C_6H_8O_7$);
- Sulfato de Cobre ($CuSO_4$)

- Lignina do bagaço de cana;
- Lignina de eucalipto;
- Água destilada (H₂O);
- Óleo vegetal.

Materiais de laboratórios:

- Pipeta volumétrica;
- Béquer;
- Seringa;
- Estufa a 105°C;
- Mufa;
- Balança;
- Recipientes de vidro e plástico;
- Filtro Sep-Pak;
- Espectroscopia de Infravermelhos;
- Cápsula de Aço;
- Banho de óleo a 180°C.

Materiais de proteção:

- Óculos;
- Avental;
- Luvas térmicas.

4.2 Métodos

A liberação controlada consiste em conhecer a quantidade de ingrediente ativo que foi liberado em função do tempo. Nesse caso, a matriz é formada pela lignina e o ingrediente ativo utilizado foi o ácido cítrico. E então, realizaram-se testes para determinação e adequação da metodologia de acordo com os resultados iniciais obtidos.

4.2.1 Procedimentos básicos

O desenvolvimento consiste em 5 procedimentos básicos: fusão da lignina e ácido cítrico para formação do composto; aplicação macromolecular do produto em água destilada;

análise liberação controlada em espectrofotômetro; transformação dos valores de absorbância em dados de concentração e aplicação da Lei de Fick.

Além dos processos elencados acima, é necessário também realizar a diluição do ácido cítrico para determinação de dados utilizados como parâmetros de análise.

Segue abaixo a explicação de cada etapa:

I. Diluição do ácido cítrico

Considerando que o ácido cítrico é liberado ao final do processo e que a sua quantidade é medida através de dados de absorbância obtidas por espectrofotometria, tornou-se necessário transformar esses valores em concentração.

Para isso, realizaram-se diluições de ácido cítrico que foram analisadas no espectrofotômetro em diferentes comprimentos de onda. Dessa forma, foi possível elaborar um gráfico de concentração versus absorbância e encontrar a proporcionalidade entre as grandezas de acordo com a curva de calibração. Além disso, determinaram-se os comprimentos de onda mais adequados para a realização análise, verificado aqueles em que os gráficos apresentarem maior linearidade.

A partir da ferramenta “linha de tendência” do Excel, encontrou-se a equação do gráfico que relaciona absorbância e concentração do ácido cítrico.

II. Liberação controlada

a. Fusão da lignina e ácido cítrico

Devido à indisponibilidade de um agrotóxico em sua formulação pura para a realização do experimento, utilizou-se, então, o ácido cítrico, substância mais facilmente encontrada para simular a liberação controlada do ingrediente ativo.

De maneira geral, o ácido cítrico adere-se à estrutura da lignina através da fusão das substâncias a uma temperatura de 180°C em cápsula de ácido e banho de óleo (Figura 4). O tempo de aquecimento foi determinado de maneira visual até sua coloração se tornar mais escura, o que representa uma modificação estrutural da substância. Nesse momento acrescentou-se o ácido cítrico para aderir à matriz da lignina através de mistura constante até se tornar um composto de característica homogênea e “emborrachada”.

Após esse processo, o composto foi esfriado em temperatura ambiente por aproximadamente 15 minutos, o que o torna sólido e vitrificado. Então, foi quebrado em pequenos grânulos com o auxílio de uma espátula e uma amostra foi reservada em recipiente de vidro fechado e devidamente identificado.

Figura 4: Cápsula de aço e aparelho para realização do banho de óleo a 180°C.



Fonte: Elaborada pela autora (2020)

b. Aplicação macromolecular do produto (lignina e ácido cítrico) em água destilada

Esta etapa da pesquisa é direcionada à avaliação da metodologia conjuntamente as propriedades das substâncias visando à aplicação macromolecular do produto gerado como matriz para a formulação de liberação controlada do ingrediente ativo.

A técnica utilizada foi a de liberação estática, que se baseia em colocar uma quantidade específica do composto em um recipiente de vidro fechado com volume conhecido de água destilada para medir através de espectrofotometria a liberação do ingrediente ativo durante um determinado tempo.

As soluções ficaram em repouso durante um tempo conhecido e parte do ingrediente ativo foi liberado. E então, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, retirou-se uma amostra do líquido, que é reservado para posterior análise, e acrescentou-se a mesma quantidade de água destilada inicial no composto para dar continuidade à liberação. O procedimento foi realizado sucessivamente.

c. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro

O líquido obtido de cada liberação foi analisado em espectrofotômetro, determinando assim, as medidas de sua absorbância, ou seja, dados quantitativos de luz UV absorvida pela solução.

Para utilização do aparelho foi necessário calibrá-lo, ou seja, apresentar uma solução como ponto zero. E no caso, a substância utilizada foi a água destilada e dessa forma, determinou-se as absorvâncias em comprimentos de onda que variaram de 220 a 800 das amostragens de liberação.

A análise ideal seria através da cromatografia líquida (mais específico, eficiente e preciso), porém, devido à indisponibilidade do equipamento no laboratório, utilizou-se o espectrofotômetro (rápido, não específico, precisão menor).

d. Transformação dos valores de absorvância em dados de concentração

Considerando que os valores de absorvância (A) obtidos do processo em determinado comprimento de onda (nm) são referentes à quantidade de ácido cítrico liberado, foi necessário transformar os dados em medidas de concentração a partir da equação encontrada na etapa de diluição do ácido cítrico, explicada no item 4.2.1, tópico I, determinando assim a quantidade liberada ao longo do tempo.

e. Aplicação da Lei de Fick

Como explicado no item de Revisão Bibliográfica, foi aplicada a seguinte equação como modelo matemático da liberação controlada:

$$Q' = K \sqrt{t}$$

Sendo:

Q = valor percentual liberado durante o processo;

K = taxa constante para o processo de liberação controlada;

t = tempo

Considerando que é conhecida a massa (gramas) de ácido cítrico utilizada para a formação e aplicação do composto, a concentração dessa substância e o volume da solução na liberação controlada, foi possível determinar o valor percentual liberado durante o processo (Q), utilizando a comparação de massas (aplicada e liberada).

Sendo também conhecido o tempo de liberação (horas), aplica-se a fórmula apresentada acima, e encontra-se o valor da taxa constante para o processo de liberação (K) e dessa forma compara-se os valores de K para cada uma das ligninas.

4.2.2 Teste inicial da metodologia de liberação do ácido cítrico utilizando lignina

Inicialmente optou-se por testar as etapas de fusão da lignina e ácido cítrico e liberação controlada para verificar se a metodologia seria eficiente.

Para isso, fundiu-se a lignina de eucalipto e ácido cítrico nas proporções de 1g de lignina para 0,4g de ácido cítrico, de acordo com a descrição abaixo:

Composto: 1,0329g de lignina e 0,4401g de ácido cítrico.

Liberação: 0,10159g do composto em 30mL de água destilada.

O composto foi colocado para liberação dia 18/02 (segunda-feira) às 10h. A primeira amostragem de liberação foi retirada dia 19/02 (terça-feira) às 10h e a segunda dia 20/02 (quarta-feira) às 17h. E as absorbâncias das amostras foram medidas nos comprimentos de onda 220, 230, 240, 700 e 800.

4.2.3 Explicação das alternativas metodológicas

De acordo com a análise apresentada no item 5.1.1, foi possível notar visualmente que parte da lignina foi diluída na solução durante o processo de liberação controlada do ácido cítrico, o que não era esperado.

Diante disto, tornou-se necessário a aplicação de outras técnicas para análise dos resultados, já que necessitaria de nova perspectiva para avaliar os dados a serem obtidos nessa etapa. E então, alternativas metodológicas foram planejadas para a resolução do problema, conforme abaixo:

I. Utilização do filtro Sep-Pak

A primeira alternativa foi a da utilização do filtro Sep-Pak, que de acordo com o apresentado na Revisão Bibliográfica desse trabalho, reteria a lignina da solução e transpassaria a água destilada e o ácido cítrico. O processo consiste em filtrar o líquido obtido da liberação controlada para que após a sua utilização, obtenha como produto somente a solução de ácido cítrico.

Para garantir a segurança do processo, foi necessário verificar a interferência do filtro em diluições de ácido cítrico, que teoricamente deveria manter constantes os valores de absorbância antes e após a filtração.

II. Diluição da lignina para analisar os dados de liberação controlada do ácido cítrico

A metodologia consiste em simular a quantidade de lignina diluída em função do tempo durante o processo de liberação controlada do ácido cítrico. Para isso, utilizou-se as mesmas condições da liberação, que são o aquecimento da lignina a 180°C em banho de óleo e diluição estática em 30mL de água destilada em recipiente de vidro fechado; amostragem do líquido após um período (horas) conhecido e análise em espectrofotômetro; e adição de 30mL de água ao composto para dar continuidade ao processo.

Dessa forma, elaborou-se um gráfico (absorbância x tempo) da diluição estática da lignina e subtraiu-se dos valores encontrados na liberação controlada em determinado comprimento de onda (nm), com o objetivo de obter somente em dados referentes à liberação do ácido cítrico.

III. Utilização do indicador sulfato de cobre no processo de liberação controlada

O processo se assemelha ao da liberação controlada utilizando somente o ácido cítrico, porém, nesse, libera-se também o sulfato de cobre, utilizado como indicador. Isso porque apresenta coloração azul e é facilmente identificado no espectrofotômetro em valores distintos de absorbância em relação ao ácido cítrico e lignina. Além disso, como o ácido cítrico é uma substância orgânica e o sulfato de cobre, inorgânico, não era esperado uma interação entre as substâncias.

Nesse caso, na etapa de fusão das substâncias, colocou-se em banho de óleo a 180°C inicialmente a lignina até ocorrer mudança em sua coloração e estrutura, e em seguida acrescentou-se o ácido cítrico e o sulfato de cobre já misturados.

Para a análise dos resultados após a aplicação da metodologia, foi necessário realizar diluições de sulfato de cobre para verificar os comprimentos de ondas que identificam a substância e a mistura com o ácido cítrico para encontrar a proporcionalidade entre os valores de absorbância e concentração através da curva de calibração do gráfico.

4.2.4 Aplicação das alternativas metodológicas

As alternativas metodológicas de liberação controlada foram aplicadas tanto utilizando a lignina de eucalipto quanto com a do bagaço de cana para comparar a eficiência a partir de substâncias com propriedades diferentes.

4.2.4.1 Utilização do filtro Sep-Pak

Anteriormente à aplicação desse método nas amostras de liberação controlada, realizou-se um teste com diluições de ácido cítrico para comparar os dados de absorbância obtidos antes e após a filtração. Como explicado no item 4.2.3, tópico I, esperava-se que o filtro não interferisse nos valores de concentração do ácido cítrico, dessa forma, não ocasionaria alterações nas medidas de absorbância.

Para a realização do experimento, obtiveram-se 5 diluições conforme constam na Tabela 1.

Tabela 1: Diluições de ácido cítrico para utilização no filtro Sep-Pak

Amostra	Concentração (g/L)
1	0,04
2	0,12
3	0,2
4	0,28
5	0,4

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

As amostras foram analisadas no espectrofotômetro, obtendo-se os valores de absorvâncias nos comprimentos de onda 220 nm, 230 nm e 240 nm, que foram comparados com as medidas após a filtração.

Para garantir a credibilidade dos resultados, adotaram-se alguns procedimentos:

- A cada utilização do filtro, realizou-se a sua limpeza, transpassando a água destilada 6 vezes no fluxo contrário, e sua hidratação, passando a água mais 3 vezes no sentido de filtração;
- Verificou-se a absorvância da água após a hidratação do filtro para identificar possíveis impurezas; e
- As primeiras gotas do ácido cítrico após a filtração foram descartadas.

A Figura 5 a seguir apresenta o filtro Sep-Pak e a seringa utilizada para realizar a filtração das diluições de ácido cítrico, a limpeza e hidratação do filtro. Nota-se que para sua utilização, a seringa foi higienizada com água destilada.

Figura 5: Seringa e filtro Sep-Pak

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

4.2.4.2 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina

Como explicado no item 4.2.3, para a análise da aplicação da metodologia de liberação controlada do ácido cítrico foi necessário realizar novos procedimentos. Portanto, organizou-se o método da seguinte maneira:

- I. Diluição do ácido cítrico:
 - a. Determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise;
 - b. Elaboração do gráfico que relaciona os dados de absorbância e concentração.
- II. Diluição das ligninas de eucalipto e do bagaço de cana;
- III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina:
 - a. Fusão da lignina e ácido cítrico para a formação do composto;
 - b. Aplicação macromolecular do produto em água destilada;
 - c. Aproximação dos valores de absorbância da diluição estática da lignina no tempo correspondente da liberação controlada;
 - d. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro;
 - e. Transformação dos dados de absorbância para valores de concentração;
 - f. Aplicação da Lei de Fick.

Realizou-se a aplicação da metodologia conforme abaixo:

I. Diluição do ácido cítrico

a. Determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise

O experimento de diluição do ácido cítrico foi realizado a partir de uma solução padrão de concentração em torno de 2 g/L diluída 8 vezes. O processo foi realizado em triplicata, originando assim 24 soluções com concentrações distintas conforme demonstração abaixo:

1ª Reprodução:

Preparou-se uma solução padrão com 0,0521 g de ácido cítrico em 25 mL de água destilada, ou seja, com concentração de 2,084 g/L, que sofreu 8 diluições, conforme Tabela 2:

Tabela 2: Diluições de ácido cítrico – 1ª reprodução

Amostra	Concentração (g/L)
1A	0,04168
2A	0,12504
3A	0,2084
4A	0,29176
5A	0,4168
6A	0,8336
7A	1,1389
8A	1,6672

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

2ª Reprodução:

Preparou-se uma solução padrão com 0,0511 g de ácido cítrico em 25 mL de água destilada, ou seja, com concentração de 2 g/L, que sofreu 8 diluições, conforme Tabela 3:

Tabela 3: Diluições de ácido cítrico – 2ª reprodução

Amostra	Concentração (g/L)
1B	0,04088
2B	0,12264
3B	0,2044
4B	0,28616
5B	0,4088
6B	0,8176
7B	1,2264
8B	1,6352

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

3ª Reprodução:

Preparou-se uma solução padrão com 0,0536 g de ácido cítrico em 25 mL de água destilada, ou seja, com concentração de 2,144 g/L, que sofreu 8 diluições, conforme Tabela 4:

Tabela 4: Diluições de ácido cítrico – 3ª reprodução

Amostra	Concentração (g/L)
1C	0,04288
2C	0,12864
3C	0,2144
4C	0,30016
5C	0,4288
6C	0,8576
7C	1,2864
8C	1,7152

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Para cada triplicata foram analisados dados de absorvância versus concentração nos comprimentos de onda 220 nm, 230 nm, 250 nm e 280 nm.

b. Elaboração do gráfico que relaciona os dados de absorvância e concentração

Para elaboração do gráfico, foram considerados os dados obtidos nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm de todas as amostras de diluição do ácido cítrico para identificar a linearidade e equação que relacionam os valores de absorvância e concentração, conforme análise realizada no item 5.1.2.2, tópico I.

II. Diluição das ligninas de eucalipto e do bagaço de cana

Considerando que a proporção utilizada para a formação do composto (Lignina+ $C_6H_8O_7$) será de 1g de lignina para 0,4g de ácido cítrico, a quantidade de lignina na diluição foi calculada da seguinte maneira:

$$1\text{g (Lignina)} + 0,4\text{g (Ácido Cítrico)} = 1,4\text{g (Composto)}$$

$$1,4\text{g} - 100\%$$

$$1\text{g} - x$$

$$x = 71\%$$

Ou seja, para cada 0,1g de composto a quantidade de lignina é de 0,071g em 30mL de água destilada, mesma quantidade utilizada na liberação controlada.

Formaram-se, então, duas amostras para cada tipo de lignina, de acordo com as massas apresentadas a seguir:

Lignina de eucalipto:

- Amostra 1: 0,0701g de lignina;
- Amostra 2: 0,0709g de lignina.

Lignina do bagaço de cana:

- Amostra 1: 0,0693g de lignina;
- Amostra 2: 0,0695g de lignina.

Todas as amostras foram aquecidas a 180°C em banho de óleo e colocadas para diluição estática em 30 mL de água destilada no dia 24/06/2019 às 19h30. O líquido de cada amostra foi retirado para análise nos dias e horários descritos na Tabela 5. Nota-se que simultaneamente acrescentou-se 30mL de água destilada na substância em diluição para dar continuidade ao processo.

Tabela 5: Diluição estática da lignina

Amostragem	Dia	Horário	Tempo de Diluição (h)
1 ^a	25/06	19h30	24h
2 ^a	26/06	19h30	48h
3 ^a	06/09	10h	1766,5h

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, que serão os utilizados para a determinação dos resultados.

A partir dos dados obtidos do processo, construiu-se, para cada amostra, um gráfico da diluição da lignina em função do tempo e criou-se uma equação para relacionar as variáveis. A equação foi elaborada a partir da função “linha de tendência” do Excel e foi refinada por tentativa e erro para aquela que chegava mais próximo aos valores conhecidos.

III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina

a. Fusão da lignina e ácido cítrico

O experimento foi realizado em duplicata para cada uma das ligninas.

A Tabela 6 se refere às massas para a formação do composto utilizando a lignina de eucalipto e a Tabela 7 utilizando a lignina do bagaço de cana.

Tabela 6: Massas utilizadas para a fusão da lignina de eucalipto e ácido cítrico

Compostos	Lignina de eucalipto (g)	Ácido Cítrico (g)
1	1,0131	0,4438
2	1,0359	0,4140

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 7: Massas utilizadas para fusão da Lignina do bagaço de cana e ácido cítrico

Compostos	Lignina do bagaço de cana (g)	Ácido Cítrico (g)
1	1,0265	0,4065
2	1,0250	0,4052

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Todas as amostras foram reservadas em recipientes de vidro para posteriormente serem submetidas ao teste de liberação controlada.

b. Aplicação macromolecular do produto

Cada composto deu origem a um experimento de liberação controlada.

As Tabelas 8 e 9 apresentam as proporções utilizadas no processo de liberação controlada dos compostos formados a partir da fusão do ácido cítrico com a lignina de eucalipto e com a do bagaço de cana, respectivamente.

Tabela 8: Proporção utilizada na liberação controlada dos compostos obtidos da fusão da lignina de eucalipto e ácido cítrico

Liberação	Aplicação do composto (Lig. de eucalipto e $C_6H_8O_7$)	Água destilada
1	0,1092g do composto 1	30 mL
2	0,1114g do composto 2	30 mL

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

A liberação referente à Tabela 8 foi iniciada dia 26/03 às 10h.

Tabela 9: Proporção utilizada na liberação controlada dos compostos obtidos da fusão da lignina do bagaço de cana e ácido cítrico

Liberação	Aplicação do composto (Lignina bagaço e $C_6H_8O_7$)	Água destilada
1	0,1076g do composto 1	30 mL
2	0,1077g do composto 2	30 mL

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

A liberação referente à Tabela 9 foi iniciada dia 24/06 às 19h30.

As Tabelas 10 e 11 a seguir apresentam o tempo de liberação dos compostos para a realização das amostragens, ou seja, retirada do líquido da liberação controlada para posterior análise. Nota-se que simultaneamente acrescentou-se 30mL de água destilada no composto que está submetido à liberação para dar continuidade ao processo.

Tabela 10: Tempo de liberação controlada do ácido cítrico nos compostos constituídos por lignina de eucalipto

Amostragem	Dia	Horário	Tempo de Liberação (h)
1 ^a	27/03	10h	24h
2 ^a	28/03	13h	51h
3 ^a	02/04	17h	175h

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 11: Tempo de liberação controlada do ácido cítrico dos compostos constituídos por lignina de bagaço de cana

Amostragem	Dia	Horário	Tempo de Liberação (h)
1 ^a	25/06	19h30	24h
2 ^a	26/06	19h30	48h
3 ^a	01/07	18h	166h30

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

c. Aproximação dos valores de absorbância da diluição estática da lignina no tempo correspondente da liberação controlada

O tempo de liberação em cada amostragem foi utilizado como parâmetro para encontrar o equivalente de lignina diluída no processo de liberação controlada.

Para isso, foram aplicadas as equações específicas obtidas no item 5.1.2.2, tópico II para a lignina de eucalipto e do bagaço de cana, que relacionam os valores de absorbância acumulada e tempo de diluição (horas) para os comprimentos de onda 220 nm e 230 nm.

Nota-se que para se obter apenas um valor em cada comprimento de onda (nm), realizou-se a média aritmética dos valores encontrados em cada lignina.

d. Análise da absorbância em espectrofotômetro

Todas as amostras da liberação controlada foram analisadas em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm.

Nota-se que para o caso da liberação do composto formado pela lignina do bagaço de cana foi necessário diluir a solução para obter os dados da 1^a amostragem, pois os valores ultrapassaram o máximo medido pelo equipamento. Para isso, 0,1 mL da amostra foram diluídas em 3,9 mL de água destilada. E posteriormente os valores foram transformados.

Nesta análise, subtraiu-se os valores de absorbância obtidos no processo pela diluição estática da lignina para gerar dados somente referentes à liberação do ácido cítrico para cada composto.

Portanto, aplicou-se a seguinte equação nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm:
Liberação controlada acumulada (A) – Média da diluição acumulada da Lignina (A) = Liberação do ácido cítrico no processo (A)

e. Transformação dos dados de absorvância para valores de concentração

Os dados de absorvância acumulada obtidos na etapa anterior já excluindo a quantidade de lignina foram transformados em valores de concentração a partir da equação linear verificada no item 5.1.2.2, tópico I b, com relação à calibração dos valores de diluições de ácido cítrico.

f. Aplicação da Lei de Fick

Para a aplicação da equação apresentada no item 4.2.1, tópico IIe, foi necessário inicialmente calcular quantidade de ácido cítrico presente na aplicação de cada um dos compostos, para depois comparar com a quantidade liberada.

E então, obteve-se as seguintes quantidades (massa) aplicadas na liberação controlada de cada composto:

Compostos que utilizaram a lignina de eucalipto como matriz polimétrica na liberação:

- Composto 1: 0,033g de $C_6H_8O_7$;
- Composto 2: 0,032g de $C_6H_8O_7$.

Compostos que utilizaram a lignina do bagaço de cana como matriz polimétrica:

- Composto 1: 0,03g de $C_6H_8O_7$;
- Composto 2: 0,03g de $C_6H_8O_7$.

A massa liberada de ácido cítrico, foi verificada a partir da utilização dos dados de concentração (g/L) e volume, que serão todos conhecidos ao final do processo.

4.2.4.3 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica do indicador sulfato de cobre

No processo de liberação controlada utilizando o ácido cítrico e sulfato de cobre, o método foi organizado da seguinte maneira:

- I. Diluição do sulfato de cobre para determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise;
- II. Diluição da mistura de ácido cítrico e sulfato de cobre para relacionar os dados de absorvância e concentração;
- III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina:
 - a. Fusão da lignina, ácido cítrico e sulfato de cobre;

- b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada;
- c. Análise da absorvância em espectrofotômetro;
- d. Transformação dos dados de absorvância para valores de concentração;
- e. Aplicação da Lei de Fick.

Realizou-se a aplicação da metodologia conforme abaixo:

I. Diluição do Sulfato de Cobre para determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise

Para a realização da diluição do sulfato de cobre, colocou-se a substância na estufa a 105°C por 2 horas e posteriormente no dessecador por mais 30 minutos, pois a substância é naturalmente úmida e era necessário deixá-la na forma mais pura possível.

Preparou-se uma solução padrão com 0,0508 g de sulfato de cobre em 25 mL de água destilada, ou seja, com concentração de 2,032 g/L, que sofreu 8 diluições, conforme Tabela 12:

Tabela 12: Diluições de sulfato de cobre

Diluições	Concentração (g/L)
1	0,04064
2	0,12192
3	0,2032
4	0,28448
5	0,4064
6	0,8128
7	1,2192
8	1,6256

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Nessa etapa, as diluições foram analisadas para verificar em quais comprimentos de onda o sulfato de cobre é identificado.

De acordo com os dados obtidos no item 5.1.2.2, tópico I a, os melhores comprimentos de onda para análise do ácido cítrico são 220 nm e 230 nm, e por isso, optou-se por medir a variação do sulfato de cobre em comprimentos de onda diferentes; os analisados foram 350 nm, 600 nm, 700 nm e 800 nm. Nota-se também, que nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm, de acordo com as análises do teste inicial da metodologia de liberação controlada, a lignina e o ácido cítrico são minimamente verificados.

II. Diluição da mistura de ácido cítrico e sulfato de cobre para relacionar os dados de absorvância e concentração

Para a elaboração do gráfico que relaciona os dados de absorvância e concentração do sulfato de cobre com o intuito de utilizá-lo como indicador, realizou-se a diluição da mistura do sulfato de cobre e ácido cítrico. Os dados foram analisados nos comprimentos de onda que melhor identificam o sulfato de cobre, de acordo com os resultados obtidos do item anterior.

Utilizou-se o sulfato de cobre que havia sido colocado na estufa a 105°C por 2 horas e posteriormente no dessecador por mais 30 minutos para tirar toda a sua umidade.

Preparou-se uma solução padrão com 0,0589 g de ácido cítrico e 0,0576 g de sulfato de cobre, resultando em uma massa total de 0,1165 g, que foi diluída em 25 mL de água. Gerando-se assim um composto de concentração de 4,66 g/L que sofreu 8 diluições, conforme Tabela 13:

Tabela 13: Diluições da mistura de sulfato de cobre e ácido cítrico

Diluições	Concentração $\text{CuSO}_4 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (g/L)
1	0,0932
2	0,2796
3	0,466
4	0,6524
5	0,932
6	1,864
7	2,796
8	3,728

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Para transformar os dados da concentração total em dados referentes à concentração do ácido cítrico e do sulfato de cobre separadamente, calculou-se as seguintes relações da solução:

$$\frac{\text{massa de } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}{\text{massa TOTAL}} \text{ e } \frac{\text{massa } \text{CuSO}_4}{\text{massa TOTAL}}$$

E então, foi elaborado o gráfico com os dados de concentração versus absorvância do sulfato de cobre, que será utilizado como indicador, nos comprimentos de onda mais adequados para sua análise, identificando assim a curva de calibração e a equação que relaciona as duas grandezas.

Essa metodologia proporciona a possibilidade de aproximar a medida de absorvância das liberações controladas da concentração do ácido cítrico, utilizando os dados do sulfato de cobre como indicador.

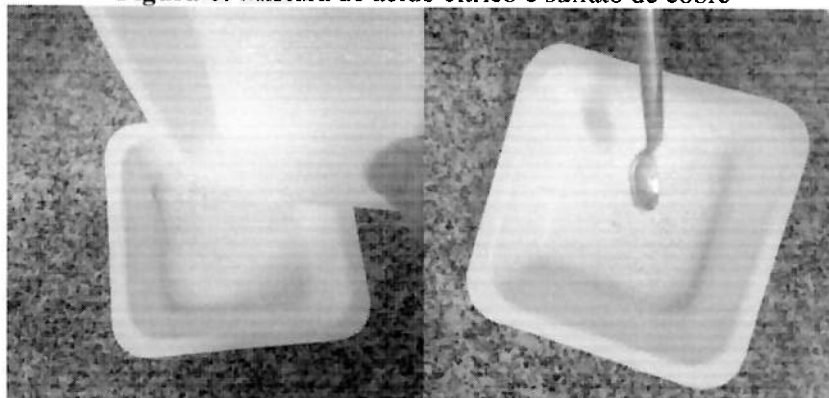
III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina

a. Fusão da lignina, ácido cítrico e sulfato de cobre

O experimento foi realizado em duplicata para cada uma das ligninas.

Nota-se que para a fusão das substâncias, inicialmente a lignina foi aquecida e depois acrescentou-se o ácido cítrico e o sulfato de cobre já misturados anteriormente (Figura 6).

Figura 6: Mistura de ácido cítrico e sulfato de cobre



Fonte: elaborado pela autora (2020)

A Tabela 14 se refere às massas para a formação do composto utilizando a lignina de eucalipto e a Tabela 15 utilizando a lignina do bagaço-de-cana.

Tabela 14: Massas utilizadas para fusão da lignina de eucalipto, ácido cítrico e sulfato de cobre

Composto	Lignina de eucalipto (g)	Ácido Cítrico (g)	Sulfato de Cobre (g)
1	1,0044	0,4196	0,4139
2	1,0044	0,4090	0,4026

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 15: Massas utilizadas para fusão da lignina do bagaço de cana, ácido cítrico e sulfato de cobre

Composto	Lignina do bagaço de cana (g)	Ácido Cítrico (g)	Sulfato de Cobre (g)
1	1,0010	0,4007	0,4008
2	1,0486	0,4053	0,4113

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada

Cada composto deu origem a um experimento de liberação controlada.

As Tabelas 16 e 17 apresentam as proporções utilizadas no processo de liberação controlada dos compostos formados a partir da fusão do ácido cítrico com a lignina de eucalipto e com a do bagaço de cana, respectivamente.

Tabela 16: Proporção utilizada na liberação controlada dos compostos obtidos da fusão da lignina de eucalipto, ácido cítrico e sulfato de cobre

Liberação	Aplicação do composto (lig. de eucalipto, CuSO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Água destilada
1	0,1078g do composto 1	30 mL
2	0,1044g do composto 2	30 mL

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

A liberação referente à Tabela 16 foi iniciada dia 08/04 às 16h30.

Tabela 17: Proporção utilizada na liberação controlada dos compostos obtidos da fusão da lignina do bagaço de cana, ácido cítrico e sulfato de cobre

Liberação	Aplicação do composto (lig. bagaço, CuSO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	Água destilada
1	0,1059g do composto 1	30 mL
2	0,1043g do composto 2	30 mL

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

A liberação referente à Tabela 17 foi iniciada dia 24/06 às 19h30.

As Tabelas 18 e 19 a seguir apresentam o tempo de liberação dos compostos para a realização das amostragens, ou seja, retirada do líquido da liberação controlada para posterior análise. Nota-se que simultaneamente acrescentou-se 30mL de água destilada no composto que está submetido à liberação para dar continuidade ao processo.

Tabela 18: Tempo de liberação controlada dos compostos constituídos por lignina de eucalipto (Lignina eucalipto, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e CuSO_4)

Amostragem	Dia	Horário	Tempo de Liberação (h)
1 ^a	09/04	17h30	25
2 ^a	10/04	17h40	49,17
3 ^a	18/04	13h45	188,08
4 ^a	13/06	18h30	1348,75

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 19: Tempo de liberação controlada dos compostos constituídos por lignina de bagaço de cana (lignina bagaço, CuSO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)

Amostragem	Dia	Horário	Tempo de Liberação (h)
1 ^a	25/06	19h30	24h
2 ^a	26/06	19h30	48h
3 ^a	01/07	18h	190,5h

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

c. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro

As amostras obtidas de cada liberação foram analisadas em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm, que de acordo com o item 5.1.2.3, tópico I, são os que melhor identificam o sulfato de cobre, indicador da quantidade de liberação.

d. Transformação dos dados de absorbância em valores de concentração da liberação de sulfato de cobre, como indicador

Os dados de absorbância acumulada obtidos na etapa anterior foram transformados em valores de concentração do sulfato de cobre a partir da equação linear verificada no item 5.1.2.3, tópico II.

e. Aplicação da Lei de Fick

Inicialmente descobriu-se a relação da massa de sulfato de cobre e massa total utilizada na fusão dos compostos. E esse número foi multiplicado pela quantidade de composto aplicada na liberação controlada, descobrindo-se assim, o valor em gramas do total de sulfato de cobre inserido no processo. Os dados obtidos foram os seguintes:

Compostos que utilizaram a lignina de eucalipto como matriz polimétrica na liberação:

- Composto 1: 0,0313g de CuSO_4 ;
- Composto 2: 0,0297g de CuSO_4 .

Compostos que utilizaram a lignina do bagaço de cana como matriz polimétrica:

- Composto 1: 0,0303g de CuSO_4 ;
- Composto 2: 0,029g de CuSO_4 .

A massa liberada de sulfato de cobre foi verificada a partir da utilização dos dados de concentração (g/L) e volume, que serão todos conhecidos ao final do processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Resultados

5.1.1 Teste inicial da metodologia de liberação do ácido cítrico utilizando lignina

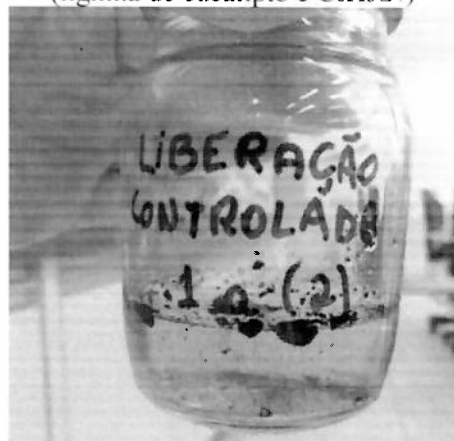
A Figura 7 apresenta o composto formado após a fusão do ácido cítrico e lignina de eucalipto de acordo com as proporções apresentadas no item 4.2.2. E a Figura 8 apresenta a liberação controlada do composto.

Figura 7: Fusão do composto (lignina de eucalipto e $C_6H_8O_7$)



Fonte: Elaborada pela autora (2020)

Figura 8: Liberação controlada do composto (lignina de eucalipto e $C_6H_8O_7$)



Fonte: Elaborada pela autora (2020)

Notou-se de maneira visual, de acordo com a Figura 8, que a lignina dissolveu na água destilada durante o processo de liberação controlada, o que não era esperado. Portanto, os dados obtidos da análise de absorvância não representam somente a liberação do ácido cítrico, mas também da diluição da lignina e por isso foi necessário realizar alternativas metodológicas para tentar resolver o problema encontrado.

A Tabela 20 abaixo apresentam os dados obtidos na análise no espectrofotômetro.

Tabela 20: Dados de absorvância obtidos da liberação teste (lignina de eucalipto e ácido cítrico)

Comprimentos de Onda (nm)	Absorvância identificada
220	2,792
230	2,51
240	1,649
700	0,001
800	0,001

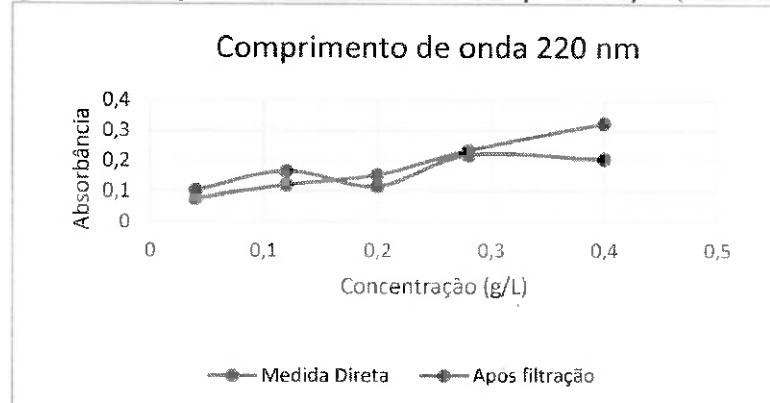
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

5.1.2 Aplicação das alternativas metodológicas

5.1.2.1 Utilização do filtro Sep-Pak

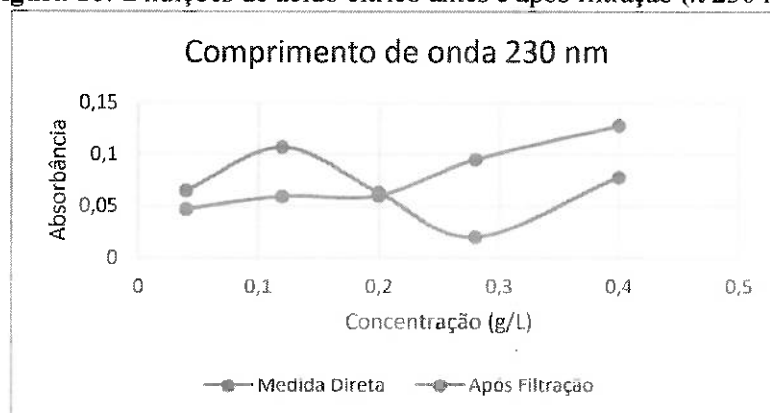
As Figuras 9, 10 e 11 a seguir apresentam os dados obtidos através da medida no espectrofotômetro das diluições de ácido cítrico antes e após passarem pelo filtro Sep-Pak, nos comprimentos de onda 220 nm, 230 nm e 240 nm, gerando valores de absorbância.

Figura 9: Diluições de ácido cítrico antes e após filtração (λ 220 nm)

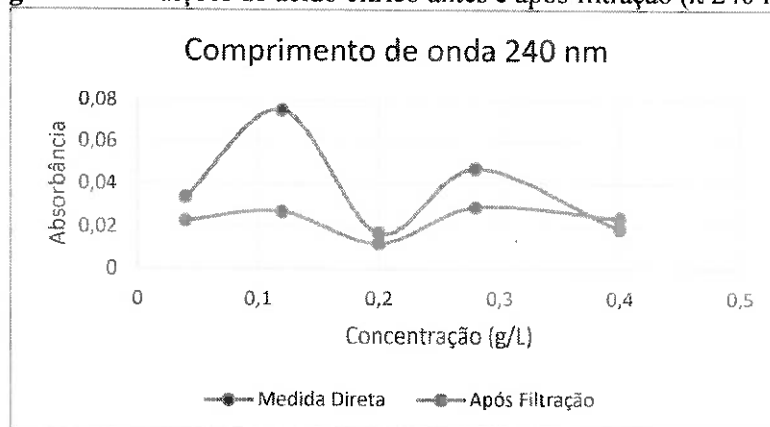


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 10: Diluições de ácido cítrico antes e após filtração (λ 230 nm)



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 11: Diluições de ácido cítrico antes e após filtração (λ 240 nm)

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Para cada comprimento de onda foram realizadas 4 limpezas no filtro Sep-Pak. Após esse processo, transpassou-se a água destilada no filtro e foi medida a sua absorbância (Tabela 22).

Tabela 21: Análise do líquido após a limpeza e hidratação do filtro

Comprimentos de onda (nm)	Limpezas			
	1 (A)	2 (A)	3 (A)	4 (A)
220	0,004	0,013	0,002	0,0015
230	0,003	0,009	0,014	0,01
240	0,002	0,007	0,011	0,007

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Apesar dos dados de absorbância da água mostrar que a limpeza do filtro foi efetiva para nova utilização, a filtração das soluções de ácido cítrico sofreu variação aleatória. Portanto, diante dos resultados obtidos, percebeu-se uma imprecisão na metodologia, que não se mostrou confiável para aplicação no projeto.

5.1.2.2 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina

I. Diluição do ácido cítrico

a. Determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise

O processo foi realizado em triplicata para garantir maior credibilidade aos resultados. Os dados gerados de absorbância (*A*) após análise em espectrofotômetro estão apresentados nas Figuras 12, 13 e 14 a seguir.

Figura 12: Gráfico concentração x absorvância da primeira reprodução de diluições de ácido cítrico

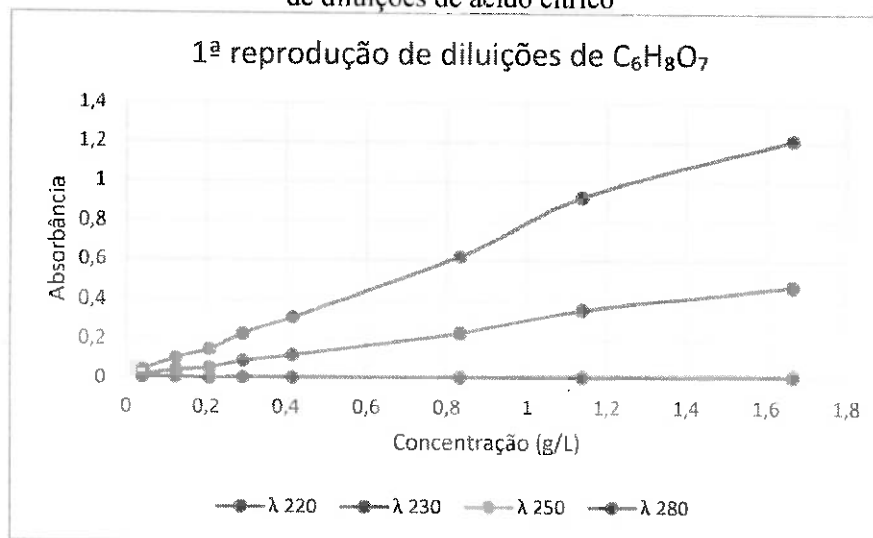


Figura 13: Gráfico concentração x absorvância da segunda reprodução de diluições de ácido cítrico

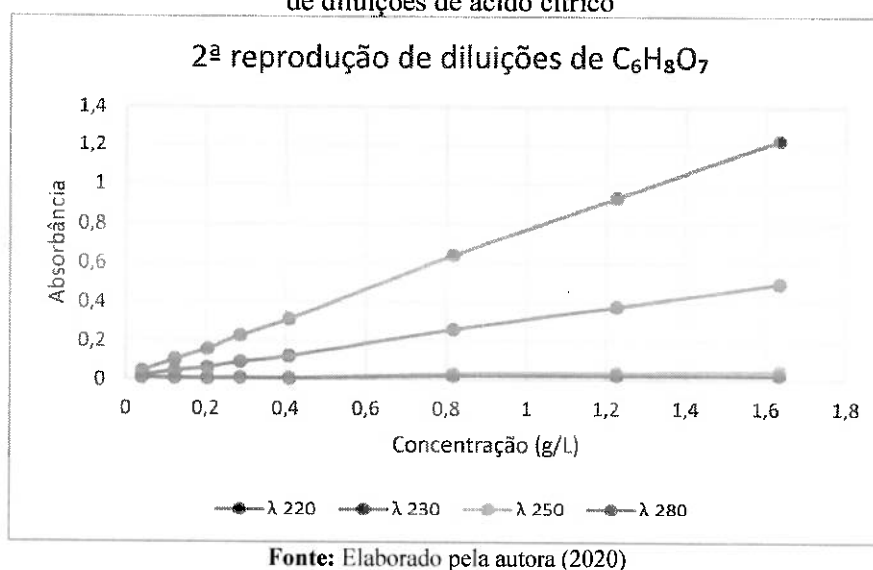
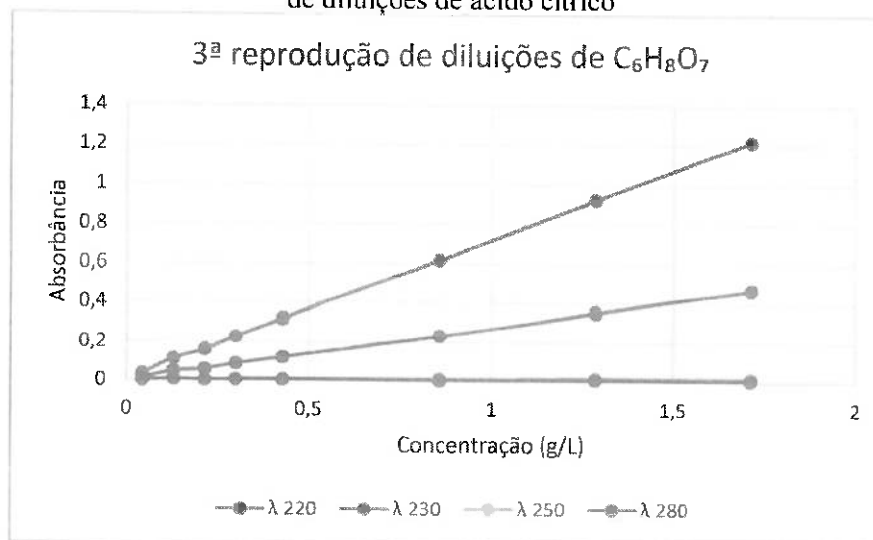


Figura 14: Gráfico concentração x absorvância da terceira reprodução de diluições de ácido cítrico



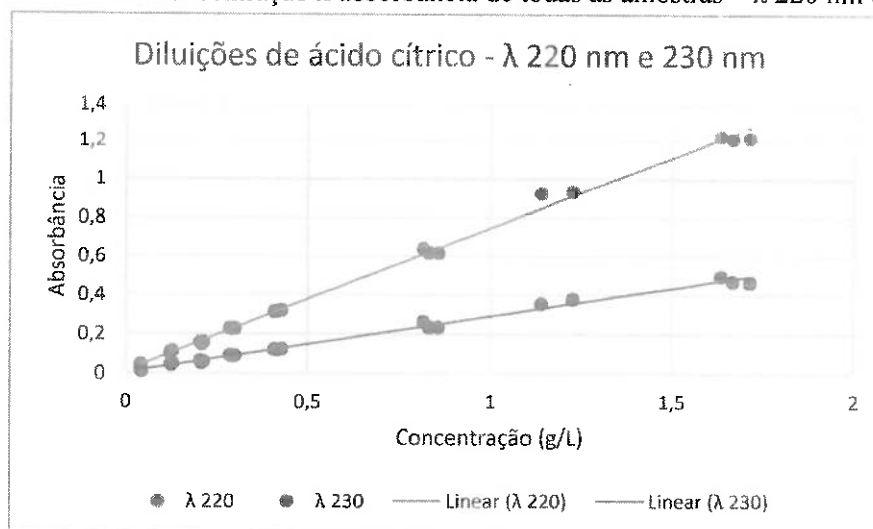
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Observou-se que nos comprimentos de onda 250 nm e 280 nm os dados de absorvâncias ficaram muito próximo ao zero, o que inviabilizou utilizá-los como parâmetros. Escolheu-se, portanto, os comprimentos de onda 220 nm e 230 nm para analisar a presença de ácido cítrico na liberação controlada.

b. Elaboração do gráfico que relaciona os dados de absorvância e concentração.

Utilizando os dados obtidos nas 3 triplicatas realizadas, foi possível encontrar a relação da concentração e absorvância da diluição do ácido cítrico nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, gerando a equação da reta a partir da função “linha de tendência” do Excel (Figura 15).

Figura 15: Gráfico concentração x absorvância de todas as amostras – λ 220 nm e 230 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Portanto, obtiveram-se duas equações para a diluição do ácido cítrico, que será aplicada adiante para medir a concentração dessa substância na liberação controlada.

Equações encontradas:

- Comprimento de onda 220 nm: $y = 0,7327x + 0,0143$
- Comprimento de onda 230 nm: $y = 0,2876x + 0,0064$

Sendo: x = concentração (g/L) e y = absorvância

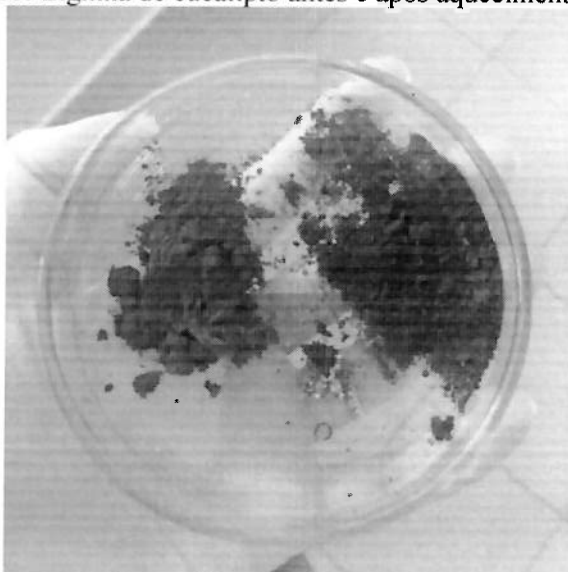
II. Diluição das ligninas de eucalipto e do bagaço de cana

Para a apresentação dos resultados, dividiu-se esse item em análises dos compostos formados pela lignina de eucalipto e do bagaço de cana.

1. Diluição da lignina de eucalipto

As Figuras 16 e 17 a seguir apresentam a lignina de eucalipto após aquecimento a 180°C em banho de óleo e o processo de diluição, consecutivamente.

Figura 16: Lignina de eucalipto antes e após aquecimento a 180°C



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 17: Diluição das amostras de lignina de eucalipto após aquecimento a 180°C



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

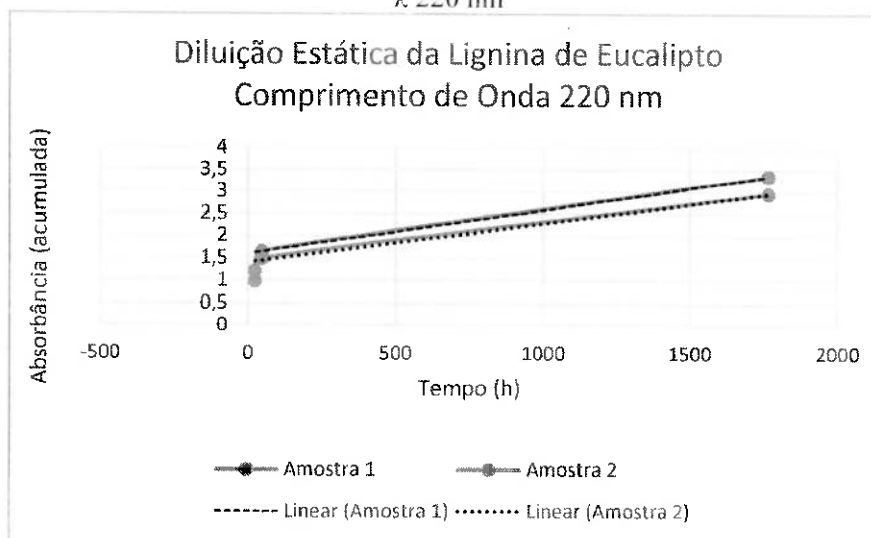
Os dados de absorvância encontrados após análise em espectrofotômetro no processo de diluição e os valores acumulados analisados nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm estão nas Tabelas 22 e 23 a seguir, consecutivamente. Para elaboração dos gráficos de diluição da lignina versus tempo (Figuras 18 e 19), utilizou-se dados de absorvância acumulada a fim verificar o total diluído.

Tabela 22: Análise dos valores de absorvância da diluição da lignina de eucalipto no comprimento de onda 220 nm

Amostragem	Valor de cada amostragem (<i>A</i>)		Valor acumulado (<i>A</i>)		Tempo (<i>h</i>)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1 ^a	1,209	0,979	1,209	0,979	24
2 ^a	0,44	0,504	1,649	1,483	48
3 ^a	1,703	1,48	3,352	2,963	1766,5

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 18: Gráfico tempo x absorvância acumulada da diluição da lignina de eucalipto – λ 220 nm



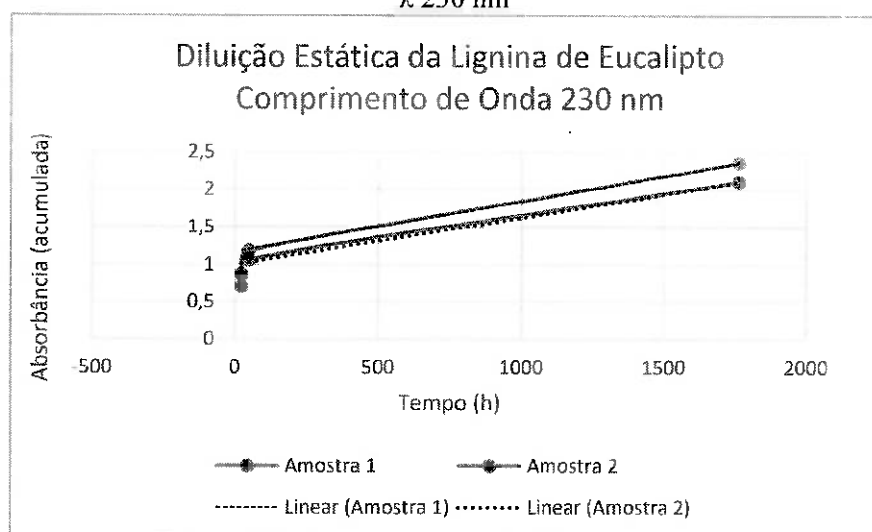
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 23: Análise dos valores de absorvância da diluição da lignina de eucalipto no comprimento de onda 230 nm

Amostragem	Valor de cada amostragem (<i>A</i>)		Valor acumulado (<i>A</i>)		Tempo (<i>h</i>)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1 ^a	0,874	0,709	0,874	0,709	24
2 ^a	0,308	0,353	1,182	1,062	48
3 ^a	1,179	1,047	2,361	2,109	1766,5

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 19: Gráfico tempo x absorvância acumulada da diluição da lignina de eucalipto – λ 230 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Portanto, obtiveram-se uma equação da diluição da lignina de eucalipto para cada composto, que será aplicada adiante para medir a concentração dessa substância na liberação controlada.

Equações encontradas:

- Comprimento de onda 220 nm:

Amostra 1: $y_1 = 0,001x + 1,6$

Amostra 2: $y_2 = 0,0009x + 1,4$

- Comprimento de onda 230 nm:

Amostra 1: $y_1 = 0,0007x + 1,17$

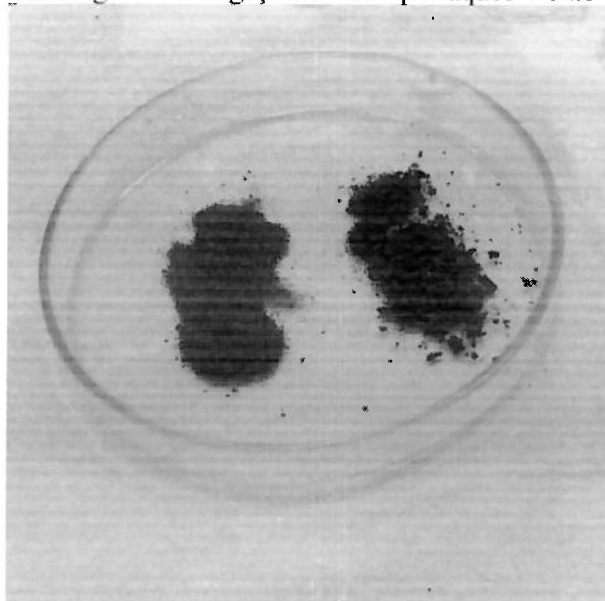
Amostra 2: $y_2 = 0,00063x + 1$

Sendo: x = tempo (h) e y = absorvância acumulada da lignina de eucalipto.

2. Diluição da lignina do bagaço de cana

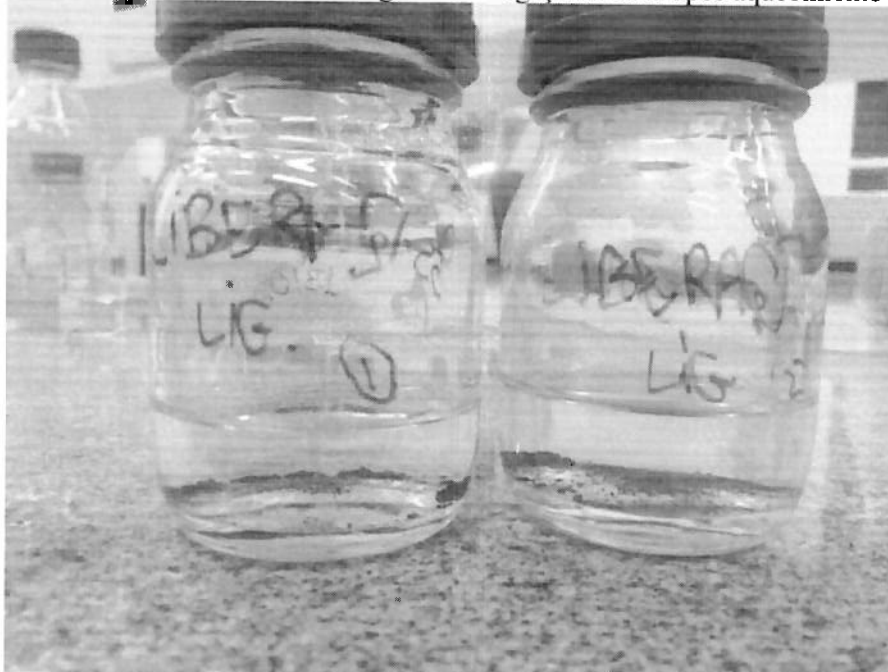
As Figuras 20 e 21 a seguir apresentam a lignina do bagaço-de-cana após aquecimento a 180°C em banho de óleo e o processo de diluição, consecutivamente.

Figura 20: Lignina do bagaço de cana após aquecimento a 180°C



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 21: Diluição das amostras de lignina do bagaço de cana após aquecimento a 180°C



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Os dados de absorvância encontrados após análise em espectrofotômetro no processo de diluição e os valores acumulados analisados nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm estão nas Tabelas 24 e 25 a seguir, consecutivamente. Para elaboração dos gráficos de diluição da lignina versus tempo (Figuras 22 e 23), utilizou-se dados de absorvância acumulada a fim verificar o total diluído.

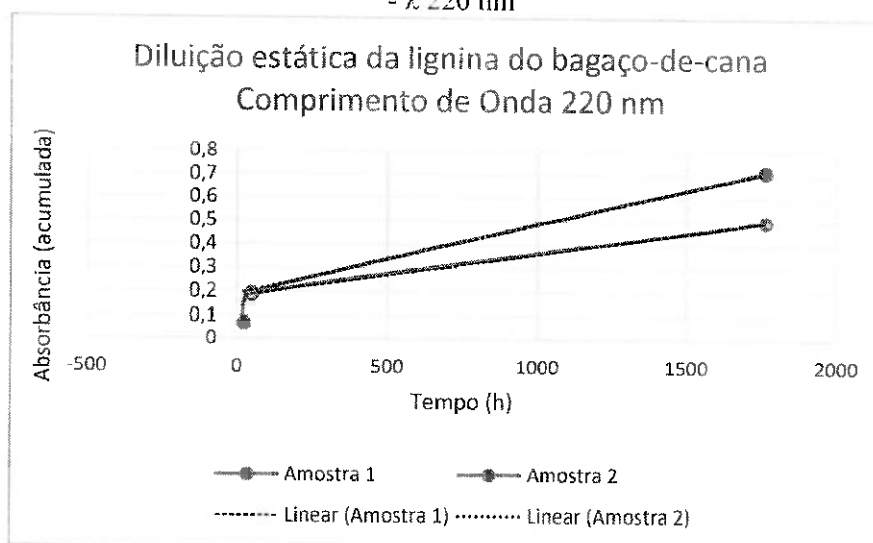
Destaca-se que na amostra 1 colocou-se 0,0693g de lignina do bagaço-de-cana e na amostra 2 utilizou-se 0,0695g.

Tabela 24: Análise dos valores de absorvância da diluição da lignina do bagaço de cana no comprimento de onda 220 nm

Amostragem	Valor de cada amostragem (A)		Valor acumulado (A)		Tempo (h)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1 ^a	0,068	0,071	0,068	0,071	24
2 ^a	0,119	0,123	0,187	0,194	48
3 ^a	0,312	0,522	0,499	0,716	1766,5

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 22: Gráfico tempo x absorvância acumulada da diluição da lignina do bagaço de cana - λ 220 nm



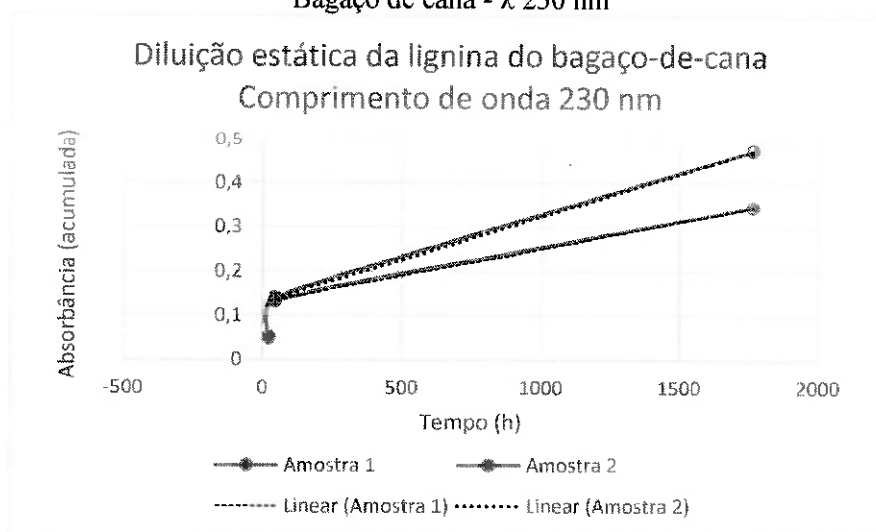
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 25: Análise dos valores de absorvância da diluição da lignina do bagaço de cana no comprimento de onda 230 nm

Amostragem	Absorvância da amostragem		Absorvância acumulada		Tempo (h)
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 1	Amostra 2	
1 ^a	0,05	0,053	0,05	0,053	24
2 ^a	0,084	0,088	0,134	0,141	48
3 ^a	0,212	0,333	0,342	0,474	1766,5

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 23: Gráfico tempo x absorvância acumulada da diluição da lignina do Bagaço de cana - λ 230 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Portanto, obtiveram-se uma equação da diluição da lignina do bagaço de cana para cada composto, que será aplicada adiante para medir a concentração dessa substância na liberação controlada.

Equações encontradas:

- Comprimento de onda 220 nm:
Amostra 1: $y_1 = 0,00018x + 0,18$
Amostra 2: $y_2 = 0,0003x + 0,185$
- Comprimento de onda 230 nm:
Amostra 1: $y_1 = 0,000122x + 0,13$
Amostra 2: $y_2 = 0,00019x + 0,14$

Sendo: x = tempo (h) e y = absorvância acumulada da lignina do bagaço de cana.

III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina

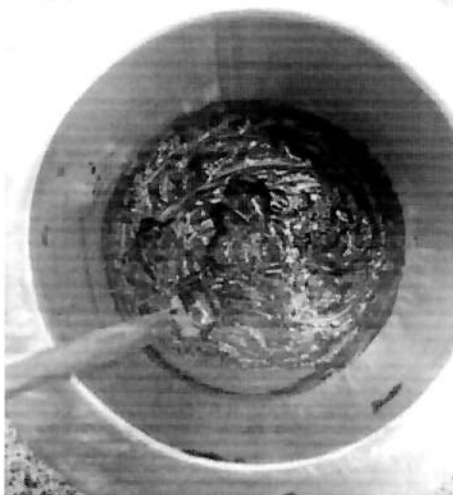
Para a apresentação dos resultados, dividiu-se esse item em análises da fusão do ácido cítrico com a lignina de eucalipto e com a do bagaço de cana, respectivamente.

1. Aplicação da metodologia utilizando como matriz a lignina de eucalipto

a. Fusão da lignina e ácido cítrico para a formação do composto

As Figuras 24 e 25 a seguir apresentam os dois compostos de lignina de eucalipto e ácido cítrico após fusão em banho de óleo a temperatura de 180°C, conforme explicado no item 4.2.4.2, tópico III a.

Figura 24: Fusão do composto 1 (lignina de eucalipto e $C_6H_8O_7$)



Fonte: elaborada pela autora (2020)

Figura 25: Fusão do composto 2 (lignina de eucalipto e $C_6H_8O_7$)



Fonte: elaborada pela autora (2020)

b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada

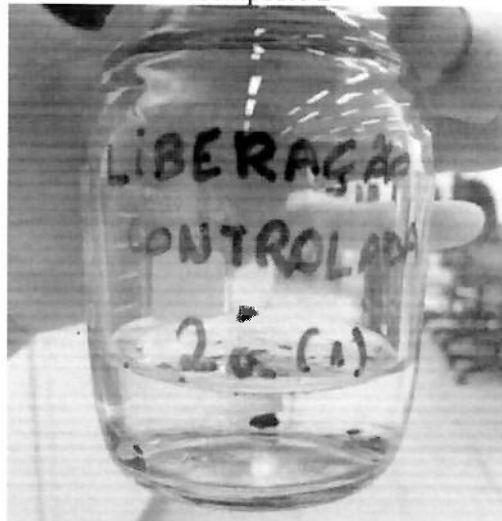
As Figuras 26 e 27 a seguir apresentam o processo de liberação controlada de ambas as amostras.

Figura 26: Liberação controlada do composto 1



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 27: Liberação controlada do composto 2



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

c. Aproximação dos valores de absorbância da diluição estática da lignina no tempo correspondente da liberação controlada

Os quadros 1 e 2 a seguir apresentam a aplicação das equações obtidas no item 5.1.2.2, tópico II, referente à diluição estática da lignina de eucalipto nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, consecutivamente. Nota-se que para o tempo de 24h, utilizou-se o valor da diluição da lignina encontrado no item diretamente, sem a aplicação da fórmula, já que neste determinado tempo, o valor da absorbância é conhecido.

Quadro 1: Aplicação das equações de diluição estática da lignina de eucalipto – λ 220 nm

Tempo (h)	Fórmulas utilizadas	Diluição acumulada da lignina de eucalipto (A)	Média da diluição acumulada da lignina de eucalipto (A)
24	Dado original	1,209	1,094
	Dado original	0,979	
51	$y1 = 0,001x + 1,6$	1,651	1,54845
	$y2 = 0,0009x + 1,4$	1,4459	
175	$y1 = 0,001x + 1,6$	1,775	1,66625
	$y2 = 0,0009x + 1,4$	1,5575	

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Quadro 2: Aplicação das equações de diluição estática da lignina de eucalipto – λ 230 nm

Tempo (h)	Fórmulas utilizadas	Diluição acumulada da lignina de eucalipto (A)	Média da diluição acumulada da lignina de eucalipto (A)
24	Dado original	0,874	0,7915
	Dado original	0,709	
51	$y1 = 0,0007x + 1,17$	1,2057	1,11895
	$y2 = 0,00063x + 1$	1,03213	
175	$y1 = 0,0007x + 1,17$	1,2925	1,201375
	$y2 = 0,00063x + 1$	1,11025	

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Destaca-se que x = tempo (h) e y = absorvância acumulada da lignina de eucalipto.

Os valores das médias de diluições irão ser subtraídos da liberação controlada no tempo correspondente, conforme explicação do próximo item.

d. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro

As tabelas a seguir apresentam os dados utilizados para determinar a absorvância final, ou seja, valores referentes apenas à liberação do ácido cítrico em cada composto nos comprimentos de onda 220 nm (Tabelas 26 e 27) e 230 nm (Tabelas 28 e 29).

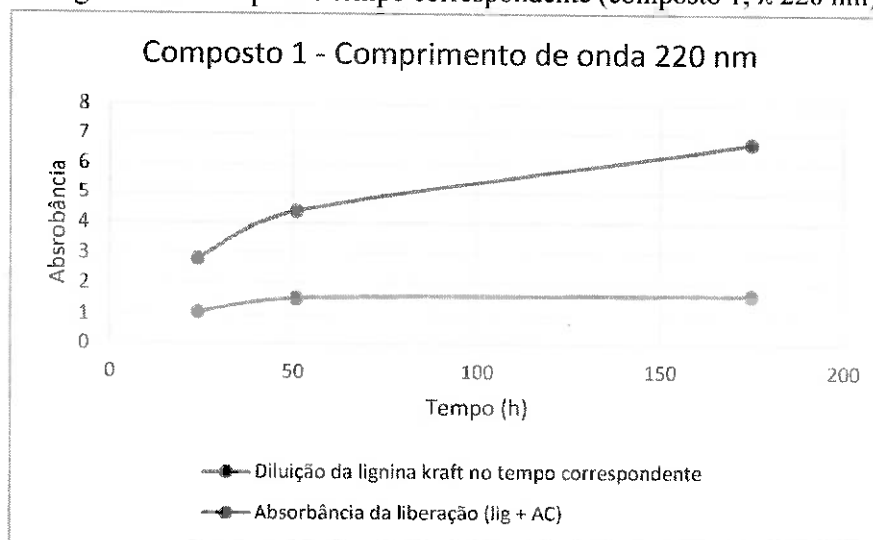
As Figuras 28, 29, 30 e 31 apresentam os dados de absorvância da lignina no tempo correspondente da liberação e da absorvância total medida no espectrofotômetro para cada composto nos diferentes comprimentos de onda.

Tabela 26: Absorvância da liberação do ácido cítrico do composto 1 – λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância			
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina de eucalipto (acumulada)	FINAL
1 ^a	24	2,818	2,818	1,094	1,724
2 ^a	51	1,582	4,4	1,54845	2,85155
3 ^a	175	2,291	6,691	1,66625	5,02475

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 28: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina de eucalipto no tempo correspondente (composto 1, λ 220 nm)



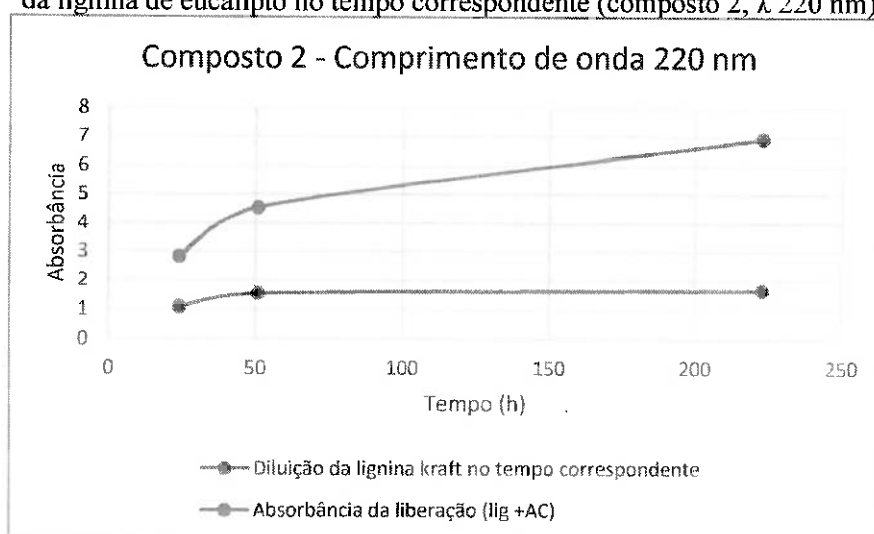
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 27: Absorvância da liberação do ácido cítrico do composto 2 – λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância			FINAL
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina de eucalipto	
1 ^a	24	2,831	2,831	1,094	1,737
2 ^a	51	1,72	4,551	1,54845	3,00255
3 ^a	175	2,373	6,924	1,66625	5,25775

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 29: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina de eucalipto no tempo correspondente (composto 2, λ 220 nm)

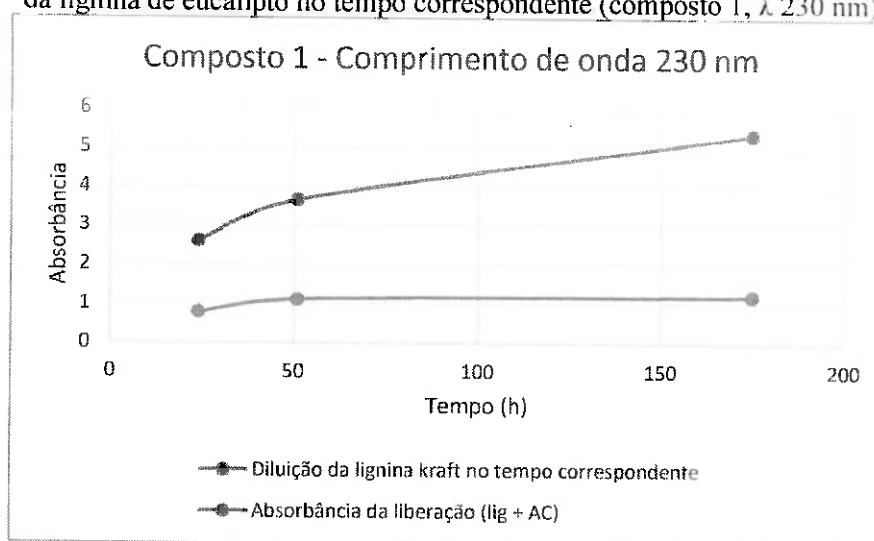


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 28: Absorbância da liberação do ácido cítrico do composto 1 – λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância			
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina de eucalipto	FINAL
1 ^a	24	2,598	2,598	0,7915	1,8065
2 ^a	51	1,072	3,67	1,118915	2,551085
3 ^a	175	1,666	5,336	1,201375	4,134625

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 30: Comparação dos dados de absorbância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina de eucalipto no tempo correspondente (composto 1, λ 230 nm)

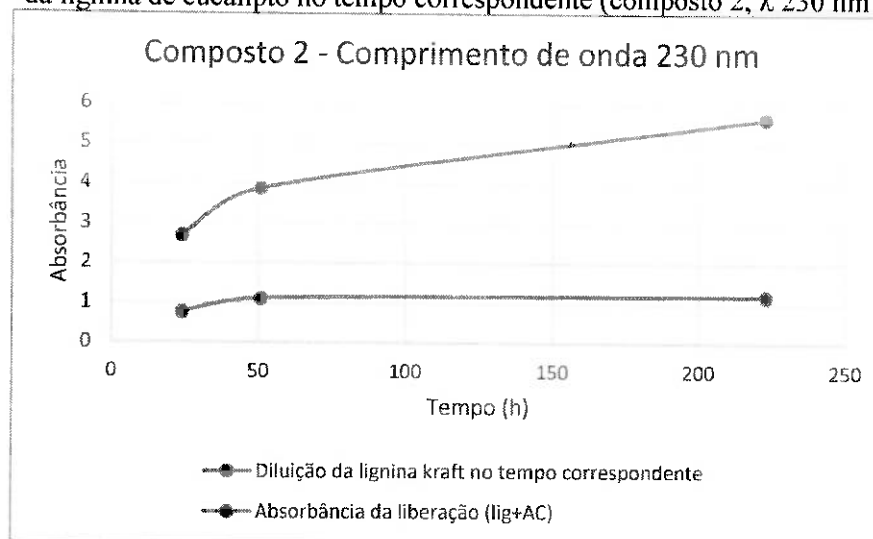
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 29: Absorbância da liberação do ácido cítrico do composto 2 – λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância			
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina de eucalipto (acumulada)	FINAL
1 ^a	24	2,701	2,701	0,7915	1,9095
2 ^a	51	1,18	3,881	1,118915	2,762085
3 ^a	175	1,749	5,63	1,201375	4,428625

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 31: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina de eucalipto no tempo correspondente (composto 2, λ 230 nm)



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

e. Transformação dos valores de absorvância em concentração da liberação de ácido cítrico

De acordo com o item 5.1.2.2, tópico I, as fórmulas que relacionam medidas de absorvância e concentração do ácido cítrico são as seguintes:

- Comprimento de onda 220 nm: $y = 0,7327x + 0,0143$
- Comprimento de onda 230 nm: $y = 0,2876x + 0,0064$

Foram a partir dessas equações que se obtiveram os dados de concentração do ácido cítrico apresentados nas Tabelas 30, 31, 32 e 33 a seguir.

Tabela 30: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 1 em λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	1,724	2,3342421
2 ^a	51	2,85155	3,87232155
3 ^a	175	5,02475	6,838337655

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 31: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 2, λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	1,737	2,351166917
2 ^a	51	3,00255	4,078408626
3 ^a	175	5,25775	7,156339566

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 32: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 1, λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	1,8065	6,259040334
2 ^a	51	2,551085	8,848000695
3 ^a	175	4,134625	14,35405076

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 33: concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 2, λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	1,9095	6,617176634
2 ^a	51	2,762085	9,581658554
3 ^a	175	4,428625	15,37630389

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

f. Aplicação da Lei de Fick

As tabelas abaixo apresentam os valores encontrados a partir da aplicação da Lei de Fick para os compostos nos λ 220 nm (Tabelas 34 e 35) e λ 230 nm (Tabelas 36 e 37) que utilizaram como matriz a lignina de eucalipto, na metodologia de diluição da lignina, conforme procedimentos apresentados acima.

As Figuras 32 e 33 apresentam o gráfico que relaciona a porcentagem de composto liberado (ácido cítrico) versus a raiz quadrada do tempo (dias).

Tabela 34: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 220 nm

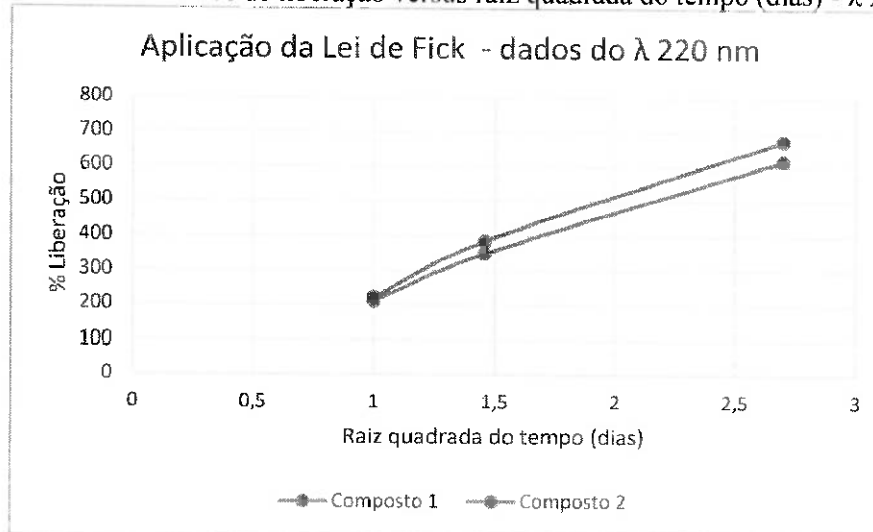
Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	2,3342421	0,070	210,5168967	1
2 ^a	3,87232155	0,11617	349,2307486	1,46
3 ^a	6,838337655	0,20515	616,7250698	2,70

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 35: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 220 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	2,351166917	0,070	221,7467354	1
2 ^a	4,078408626	0,12235	384,6489128	1,46
3 ^a	7,156339566	0,21469	674,9392928	2,70

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 32: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 220 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 36: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 - λ 230 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1ª	1,8065	0,054	162,92	1
2ª	2,551085	0,0763	230,07	1,46
3ª	4,134625	0,124	372,88	2,70

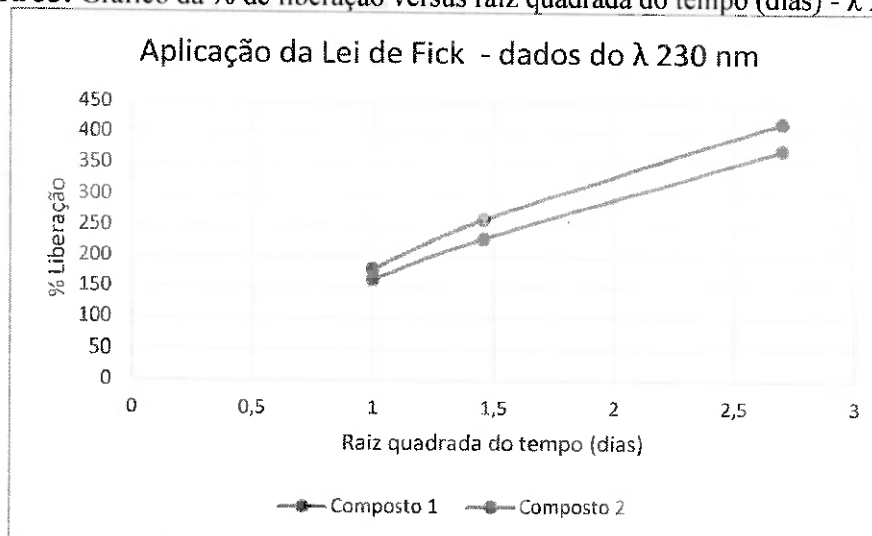
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 37: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 - λ 230 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1ª	1,9095	0,057	180,0915912	1
2ª	2,762085	0,0828	260,5018501	1,46
3ª	4,428625	0,1328	417,679038	2,70

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 33: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 230 nm



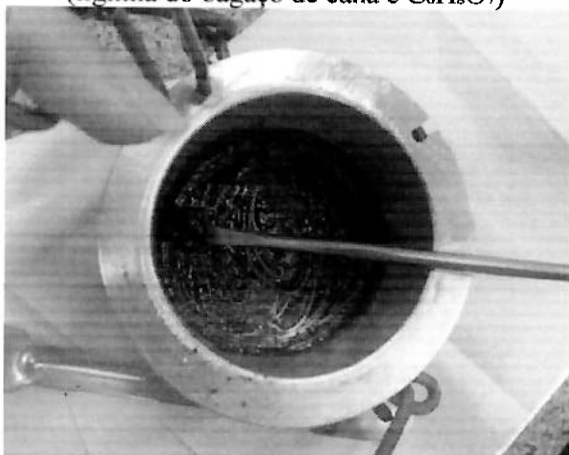
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

2. Aplicação da metodologia utilizando como matriz a lignina do bagaço de cana

a. Fusão da lignina e ácido cítrico

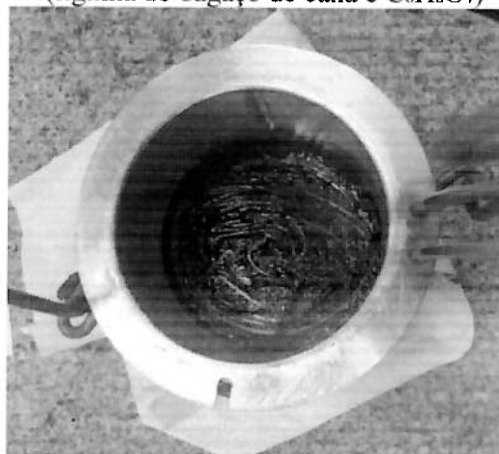
As Figuras 34 e 35 a seguir apresentam os dois compostos obtidos da fusão da lignina do bagaço de cana e ácido cítrico realizada em banho de óleo a temperatura de 180°C, conforme explicado no item 4.2.4.2, tópico III a.

Figura 34: Fusão do composto 1 (lignina do bagaço de cana e $C_6H_8O_7$)



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 35: Fusão do composto 2 (lignina do bagaço de cana e $C_6H_8O_7$)

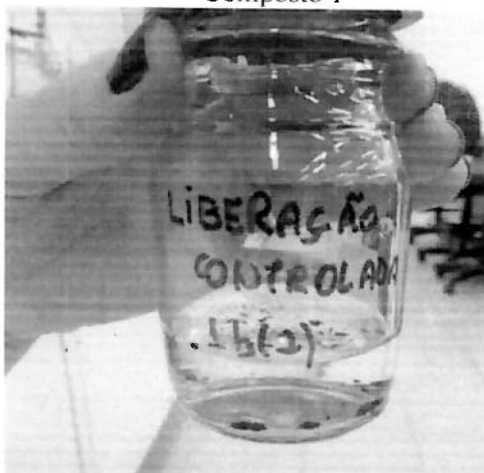


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada (lignina do bagaço de cana e ácido cítrico) na liberação controlada

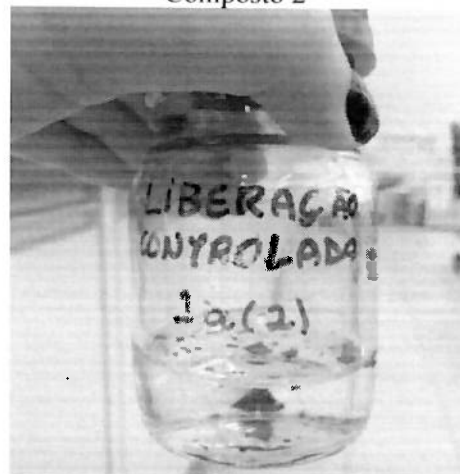
As Figuras 36 e 37 a seguir apresentam o processo de liberação controlada de ambas as amostras.

Figura 36: Liberação controlada do Composto 1



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 37: Liberação controlada do Composto 2



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

c. Aproximação dos valores de absorbância da diluição estática da lignina no tempo correspondente da liberação controlada

Os quadros 3 e 4 a seguir apresentam a aplicação das equações obtidas no 5.2.2, tópico II, referente à diluição estática da lignina do bagaço de cana nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, consecutivamente. Nota-se que para o tempo de 24h, utilizou-se o valor da diluição da lignina encontrado no item diretamente, sem a aplicação da fórmula, já que neste determinado tempo, o valor da absorbância é conhecido.

Quadro 3: Aplicação das equações de diluição estática da lignina do bagaço de cana – λ 220 nm

Tempo (h)	Fórmulas utilizadas	Diluição acumulada da lignina do bagaço de cana (A)	Média da diluição acumulada da lignina do bagaço de cana (A)
24	Dado original	0,18432	0,18826
	Dado original	0,1922	
48	$y1 = 0,00018x + 0,18$	0,18864	0,19402
	$y2 = 0,0003x + 0,185$	0,1994	
166,5	$y1 = 0,00018x + 0,18$	0,20997	0,22246
	$y2 = 0,0003x + 0,185$	0,23495	

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Quadro 4: Aplicação das equações de diluição estática da lignina do bagaço de cana – λ 230 nm

Tempo (h)	Fórmulas utilizadas	Diluição acumulada da lignina do bagaço de cana (A)	Média da diluição acumulada da lignina do bagaço-de-cana (A)
24	Dado original	0,132928	0,138744
	Dado original	0,14456	
48	$y1=0,000122x+0,13$	0,135856	0,142488
	$y2 =0,00019x+0,14$	0,14912	
166,5	$y1=0,000122x+0,13$	0,150313	0,160974
	$y2 =0,00019x+0,14$	0,171635	

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Destaca-se que x é o tempo de diluição e y a absorbância (acumulada) da lignina do bagaço de cana.

d. Análise da absorbância em espectrofotômetro

As tabelas a seguir apresentam os dados utilizados para determinar a absorbância final, ou seja, valores referentes apenas à liberação do ácido cítrico em cada composto nos comprimentos de onda 220 nm (Tabelas 38 e 39) e 230 nm (Tabelas 40 e 41).

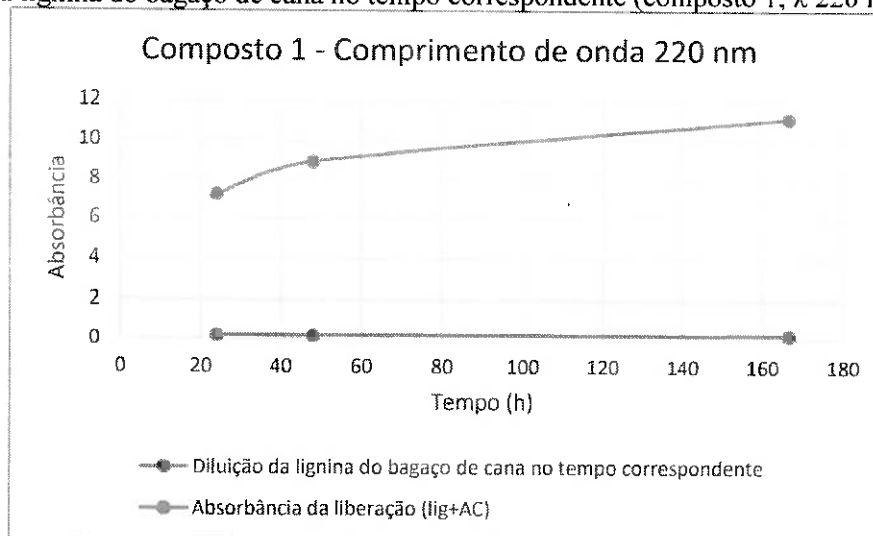
As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam os dados de absorbância da lignina no tempo correspondente da liberação e da absorbância total medida no espectrofotômetro para cada composto nos diferentes comprimentos de onda.

Tabela 38: Absorbância da liberação do ácido cítrico do composto 1 – λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância			
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina do bagaço-de-cana	FINAL
1 ^a	24	7,215	7,215	0,18826	7,02674
2 ^a	48	1,68	8,895	0,19402	8,70098
3 ^a	166,5	2,222	11,117	0,22246	10,89454

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 38: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina do bagaço de cana no tempo correspondente (composto 1, λ 220 nm)



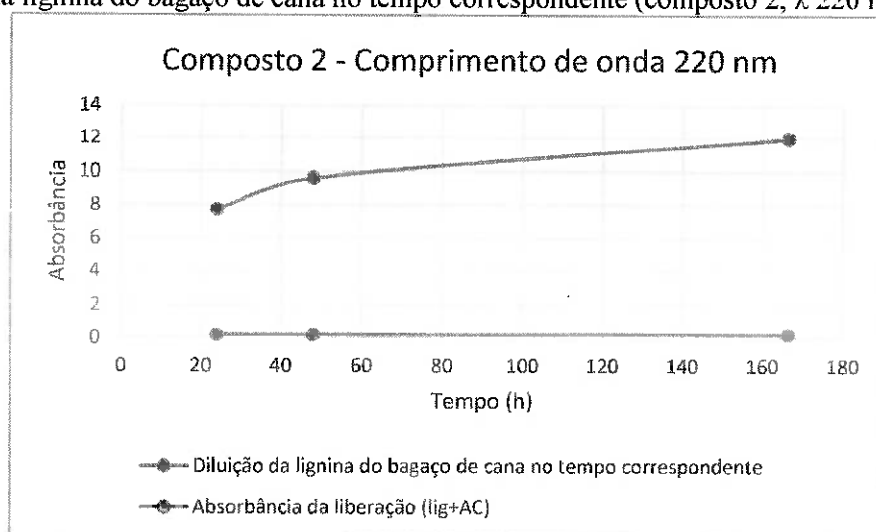
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 39: Absorvância da liberação do ácido cítrico do composto 2 – λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância			FINAL
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina do bagaço de cana	
1 ^a	24	7,722	7,722	0,18826	7,53374
2 ^a	48	1,89	9,612	0,19402	9,41798
3 ^a	166,5	2,368	11,98	0,22246	11,75754

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 39: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina do bagaço de cana no tempo correspondente (composto 2, λ 220 nm)

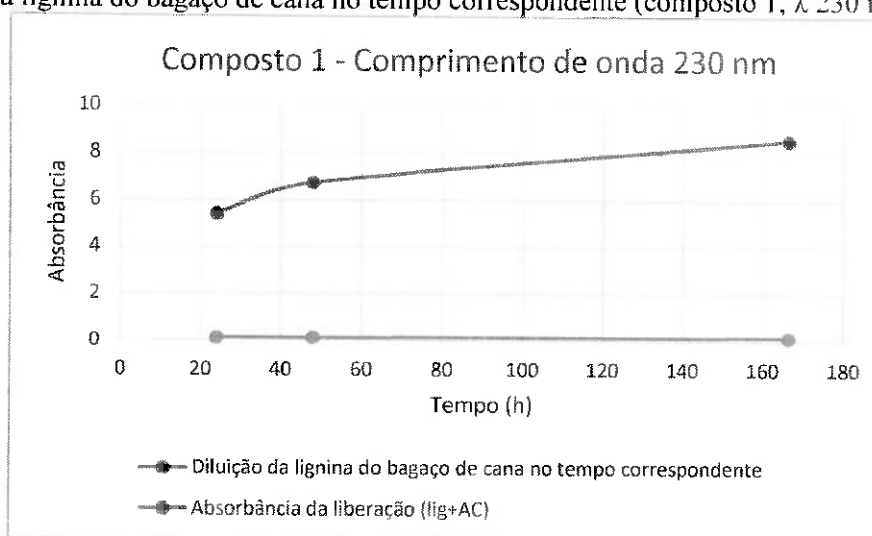


Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 40: Absorbância da liberação do ácido cítrico do composto 1 – λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância			FINAL
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina do bagaço de cana	
1 ^a	24	5,421	5,421	0,138744	5,282256
2 ^a	48	1,329	6,75	0,142488	6,607512
3 ^a	166,5	1,815	8,565	0,160974	8,404026

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 40: Comparação dos dados de absorbância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina do bagaço de cana no tempo correspondente (composto 1, λ 230 nm)

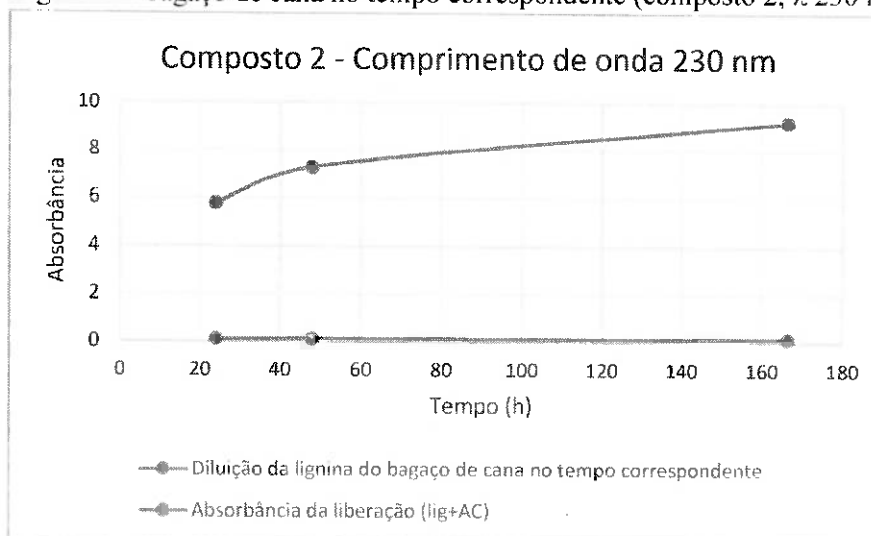
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 41: Absorbância da liberação do ácido cítrico do composto 2 – λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância			FINAL
		Liberação controlada (p/amostragem)	Liberação controlada (acumulada)	Diluição da lignina do bagaço de cana	
1 ^a	24	5,772	5,772	0,138744	5,633256
2 ^a	48	1,507	7,279	0,142488	7,136512
3 ^a	166,5	1,932	9,211	0,160974	9,050026

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 41: Comparação dos dados de absorvância medidos no espectrofotômetro de diluição da lignina do bagaço de cana no tempo correspondente (composto 2, λ 230 nm)



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

e. Transformação dos valores de absorvância em concentração da liberação de ácido cítrico

De acordo com o item 5.1.2.2, tópico I b, as fórmulas que relacionam medidas de absorvância e concentração do ácido cítrico são as seguintes:

- Comprimento de onda 220 nm: $y = 0,7327x + 0,0143$
- Comprimento de onda 230 nm: $y = 0,2876x + 0,0064$

Sendo: x = concentração (g/L) e y = absorvância

Foram a partir dessas que se obtiveram os dados de concentração do ácido cítrico, de acordo com as Tabelas 42, 43, 44 e 45 a seguir.

Tabela 42: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 1, λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	7,02674	9,580245902
2 ^a	48	8,70098	11,8745902
3 ^a	166,5	10,89454	14,86412568

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 43: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 2, λ 220 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	7,53374	10,27286885
2 ^a	48	9,41798	12,84696721
3 ^a	166,5	11,75754	16,04308743

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 44: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 1, λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	5,282256	18,38416725
2 ^a	48	6,607512	23,00178397
3 ^a	166,5	8,404026	29,26141463

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 45: Concentração da liberação do $C_6H_8O_7$ no composto 2, λ 230 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância Final	Concentração (g/L)
1 ^a	24	5,633256	19,60716376
2 ^a	48	7,136512	24,84498955
3 ^a	166,5	9,050026	31,51228571

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

f. Aplicação da Lei de Fick

As tabelas abaixo apresentam os valores encontrados a partir da aplicação da Lei de Fick para os compostos nos λ 220 nm (Tabelas 46 e 47) e λ 230 nm (Tabelas 48 e 49) que utilizaram como matriz a lignina do bagaço de cana na metodologia de diluição da lignina, conforme procedimentos apresentados acima.

As Figuras 42 e 43 apresentam o gráfico que relaciona a porcentagem de composto liberado (ácido cítrico) versus a raiz quadrada do tempo (dias).

Tabela 46: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 220 nm

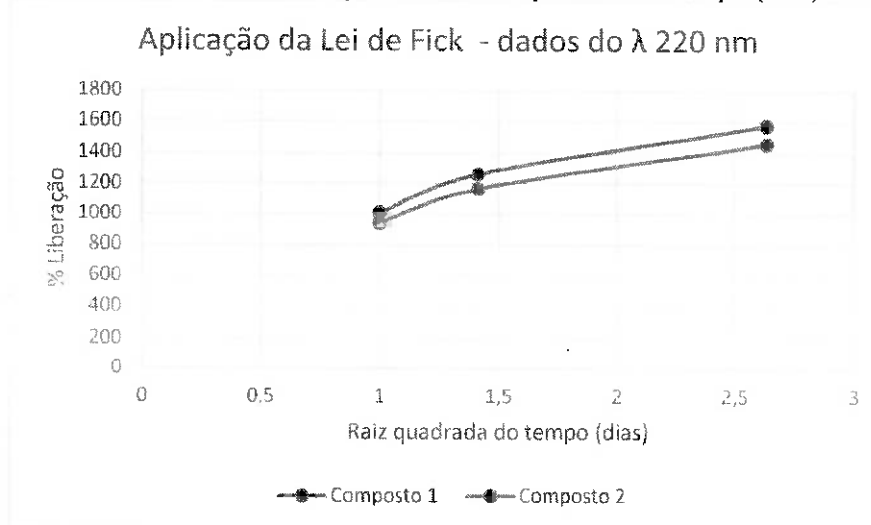
Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	9,580245902	0,2874	941,6104732	1
2 ^a	11,8745902	0,3562	1167,113935	1,41
3 ^a	14,86412568	0,4459	1460,945424	2,63

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 47: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 220 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	10,27286885	0,308186	1010,007578	1
2 ^a	12,84696721	0,385409	1263,087694	1,41
3 ^a	16,04308743	0,481292	1577,323736	2,63

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 42: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 220 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 48: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 230 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	18,38416725	0,55152	1806,918591	1
2 ^a	23,00178397	0,69005	2260,768764	1,41
3 ^a	29,26141463	0,87784	2876,007021	2,63

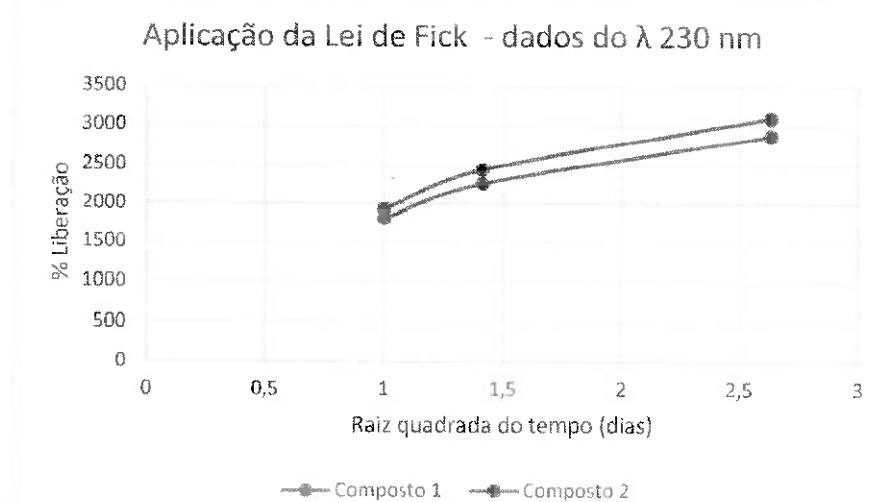
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 49: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 230 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	19,60716376	0,58821	1927,736474	1
2 ^a	24,84498955	0,74534	2442,708856	1,41
3 ^a	31,51228571	0,94536	3098,223857	2,63

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 43: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 230 nm



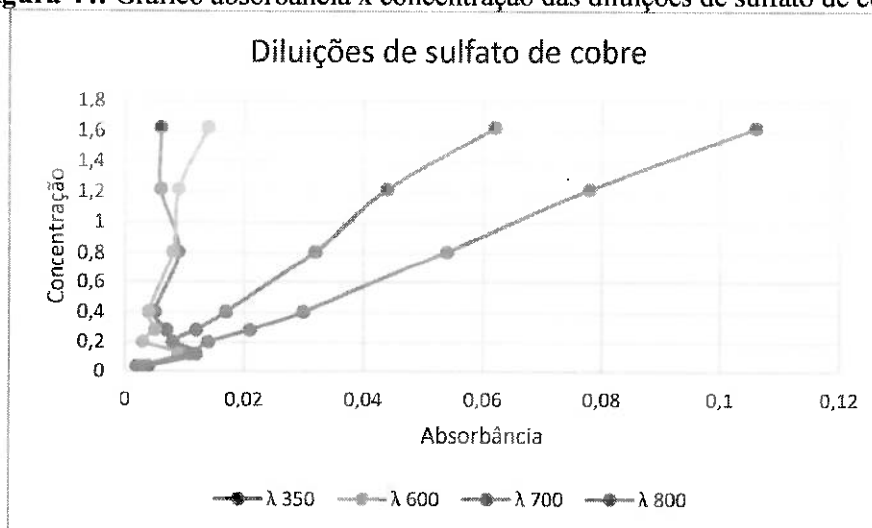
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5.1.2.3 Utilização do indicador sulfato de cobre no processo de liberação controlada

I. Diluição do Sulfato de Cobre para determinação dos comprimentos de onda mais adequados para análise

A Figura 44 a seguir apresenta o gráfico que relaciona os valores de concentração versus absorbância das diluições de sulfato de cobre medidos em espectrofotometria nos comprimentos de onda 350 nm, 600 nm, 700 nm e 800 nm

Figura 44: Gráfico absorbância x concentração das diluições de sulfato de cobre



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Observou-se que nos comprimentos de onda 350 nm e 600 nm os dados de absorbâncias versus concentração sofreram uma variação aleatória, o que inviabilizou utilizá-los como

parâmetros. Escolheu-se, portanto, os comprimentos de onda 700 nm e 800 nm para analisar a absorvância de sulfato de cobre na liberação controlada como indicador.

II. Diluição da mistura de ácido cítrico e sulfato de cobre para relacionar os dados de absorvância e concentração

Inicialmente, realizou-se a relação das massas de sulfato de cobre e ácido cítrico, conforme explicado no item 4.2.4.3, tópico II. A aplicação se deu da seguinte maneira:

$$\frac{\text{massa de SC}}{\text{massa TOTAL}} = \frac{0,0589\text{g}}{0,1165\text{g}} = 0,5056$$

$$\frac{\text{massa de AC}}{\text{massa TOTAL}} = \frac{0,0576\text{g}}{0,1165\text{g}} = 0,4944$$

E então, a partir da relação encontrada, foi calculada a concentração referente apenas referente ao sulfato de cobre e ácido cítrico na solução, conforme apresentado na Tabela 50:

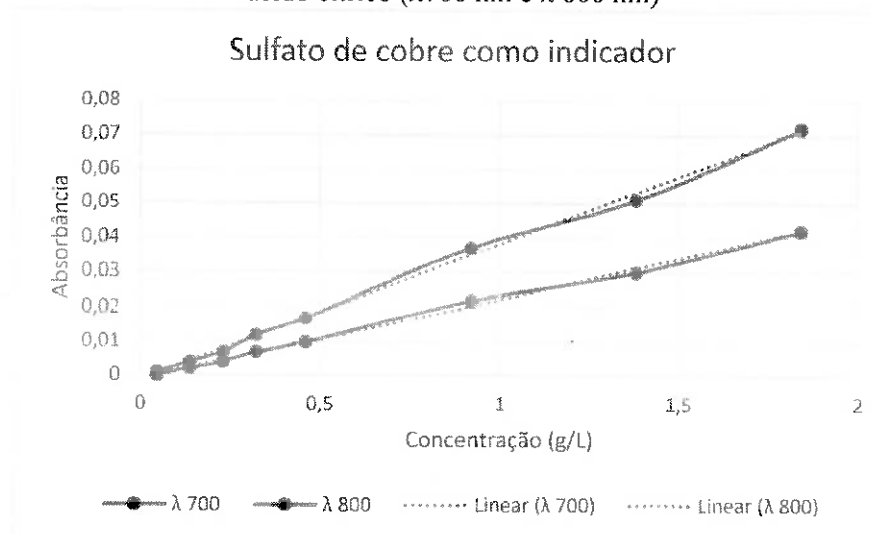
Tabela 50: Concentrações referentes ao ácido cítrico e sulfato de cobre

Diluições	Concentração (g/L)		
	Ácido cítrico e sulfato de cobre	Sulfato de cobre	Ácido cítrico
1	0,0932	0,04712	0,04608
2	0,2796	0,14136	0,13824
3	0,466	0,2356	0,2304
4	0,6524	0,32984	0,32256
5	0,932	0,4712	0,4608
6	1,864	0,9424	0,9216
7	2,796	1,4136	1,3824
8	3,728	1,8848	1,8432

Fonte: Elaborado pela autora.

Como indicador da liberação, utilizou-se os dados da concentração do sulfato de cobre e valores de absorvância identificados em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm (Figura 45), que são os que melhor o identifica.

Figura 45: Gráfico absorvância x concentração das diluições da mistura de sulfato de cobre e ácido cítrico ($\lambda 700$ nm e $\lambda 800$ nm)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

A proporção entre concentração versus absorvância se apresentou de maneira quase linear e encontrou-se a equação da reta através da função “linha de tendência” do Excel. As equações encontradas foram as seguintes:

- Comprimento de onda 700 nm: $y = 0,0227x - 0,0009$
- Comprimento de onda 800 nm: $y = 0,0384x - 0,0011$

Sendo: x concentração de ácido cítrico e y absorvância (g/L).

A partir dessas equações será possível transformar os dados de absorvâncias obtidos da liberação em concentrações de sulfato de cobre, como indicador da liberação o ácido cítrico.

III. Etapas da liberação controlada para cada tipo de lignina

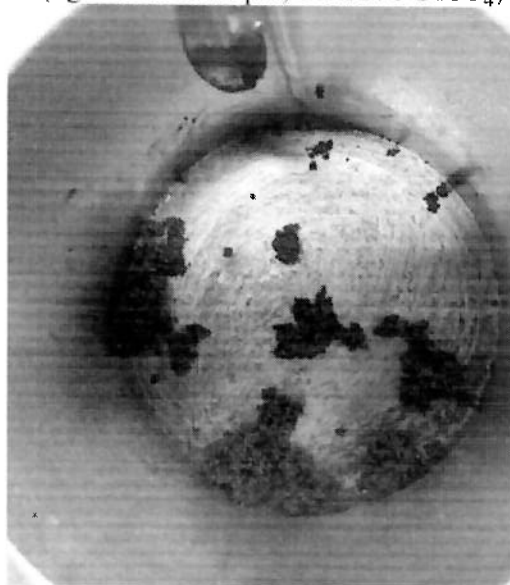
Para a apresentação dos resultados, dividiu-se esse item em análises da fusão do ácido cítrico com a lignina de eucalipto e com a do bagaço de cana, respectivamente.

1. Aplicação da metodologia utilizando como matriz a lignina de eucalipto

a. Fusão da lignina, ácido cítrico e sulfato de cobre

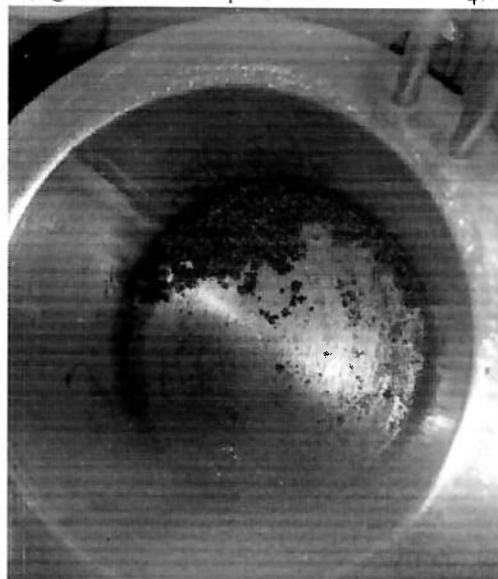
As Figuras 46 e 47 a seguir apresentam os dois compostos obtidos da fusão da lignina de eucalipto, ácido cítrico e sulfato de cobre em banho de óleo a temperatura de 180°C, conforme explicado no item 4.2.4.3, tópico III a.

Figura 46: composto 1
(lignina de eucalipto, $C_6H_8O_7$ e $CuSO_4$)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 47: composto 2
(lignina de eucalipto, $C_6H_8O_7$ e $CuSO_4$)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada

A Figura 48 a seguir apresenta o processo de liberação controlada de ambas as amostras.

Figura 48: Liberação dos compostos 1 e 2



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

c. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro

Neste item, mediu-se a absorvância da liberação controlada dos dois compostos em cada amostragem nos comprimentos de onda 700 nm (Tabelas 51 e 52) e 800 nm (Tabelas 53 e 54) e calculou-se a absorvância acumulada utilizada para elaboração dos gráficos de absorvância versus tempo (Figuras 49 e 50).

Tabela 51: Absorvância da liberação controlada do composto 1, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância (liberação)	Absorvância acumulada
1 ^a	25	0,044	0,044
2 ^a	49,166	0,008	0,052
3 ^a	188,08	0,004	0,056
4 ^a	1348,75	0,002	0,058

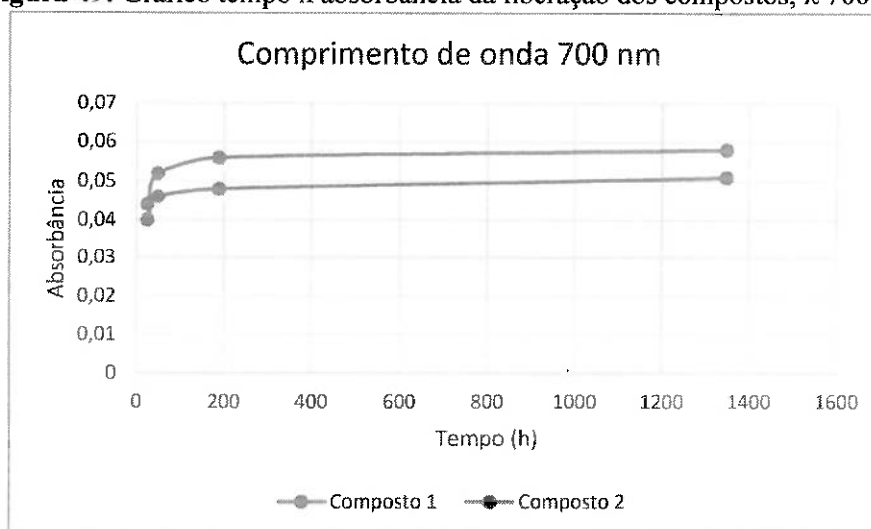
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 52: Absorvância da liberação controlada do composto 2, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância (liberação)	Absorvância Acumulada
1 ^a	25	0,04	0,04
2 ^a	49,166	0,006	0,046
3 ^a	188,08	0,002	0,048
4 ^a	1348,75	0,003	0,051

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 49: Gráfico tempo x absorvância da liberação dos compostos, λ 700 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 53: Absorbância da liberação controlada do composto 1, λ 800 nm

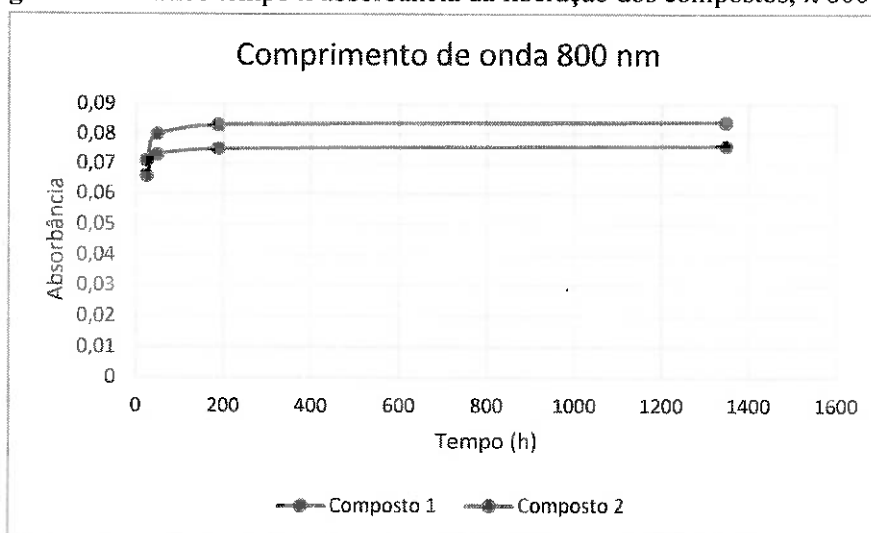
Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1 ^a	25	0,071	0,071
2 ^a	49,166	0,009	0,08
3 ^a	188,08	0,003	0,083
4 ^a	1348,75	0,001	0,084

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 54: Absorbância da liberação controlada do composto 2, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1 ^a	25	0,066	0,066
2 ^a	49,166	0,007	0,073
3 ^a	188,08	0,002	0,075
4 ^a	1348,75	0,001	0,076

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 50: Gráfico tempo x absorbância da liberação dos compostos, λ 800 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

d. Transformação dos dados de absorbância em valores de concentração da liberação de sulfato de cobre

De acordo com o 5.2.3, tópico II, as fórmulas que relacionam medidas de absorbância do e concentração do sulfato de cobre são as seguintes:

- Comprimento de onda 700 nm: $y = 0,0227x - 0,0009$;
- Comprimento de onda 800 nm: $y = 0,0384x - 0,0011$.

Foram a partir dessas equações que se obtiveram os dados de concentração do ácido cítrico, de acordo com as Tabelas 55, 56, 57 e 58 apresentadas abaixo:

Tabela 55: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 1, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	25	0,044	1,978
2 ^a	49,166	0,052	2,330
3 ^a	188,08	0,056	2,507
4 ^a	1348,75	0,058	2,595

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 56: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 2, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	25	0,04	1,802
2 ^a	49,166	0,046	2,066
3 ^a	188,08	0,048	2,154
4 ^a	1348,75	0,051	2,286

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 57: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 1, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	25	0,071	1,878
2 ^a	49,166	0,08	2,112
3 ^a	188,08	0,083	2,190
4 ^a	1348,75	0,084	2,216

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 58: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 2, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	25	0,066	1,747
2 ^a	49,166	0,073	1,930
3 ^a	188,08	0,075	1,982
4 ^a	1348,75	0,076	2,008

Fonte: Elaborado pela autora.

e. Aplicação da Lei de Fick

As tabelas abaixo apresentam os valores encontrados a partir da aplicação da Lei de Fick para os compostos nos λ 700 nm (Tabelas 59 e 60) e λ 800 nm (Tabelas 61 e 62) que utilizaram

como matriz a lignina do bagaço de cana na metodologia de utilização do indicador sulfato de cobre, conforme procedimentos apresentados acima.

As Figuras 51 e 52 apresentam o gráfico que relaciona a porcentagem de composto liberado (ácido cítrico) versus a raiz quadrada do tempo (dias).

Tabela 59: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 700 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,978	0,05934	186,8113638	1,02
2 ^a	2,33	0,0699	220,0558532	1,43
3 ^a	2,507	0,07521	236,7725425	2,799
4 ^a	2,595	0,07785	245,0836648	7,496

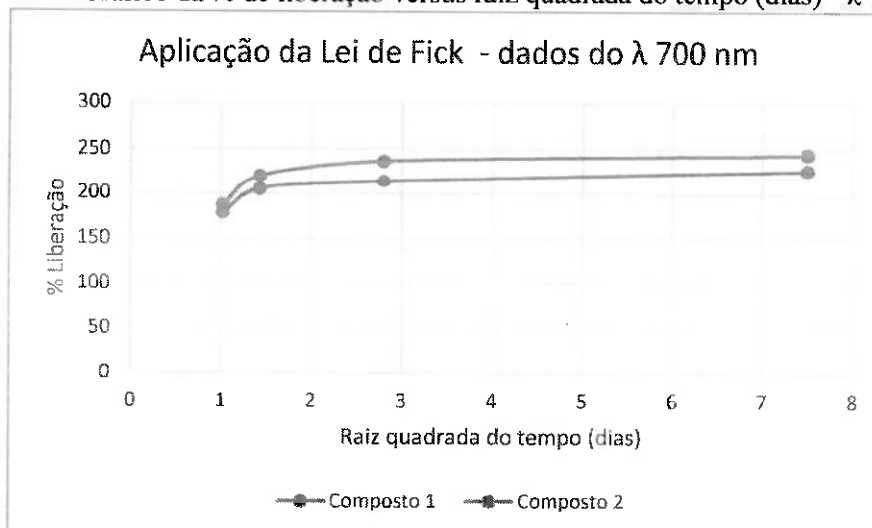
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 60: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 700 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,802	0,05406	178,9440744	1,02
2 ^a	2,066	0,06198	205,1600764	1,43
3 ^a	2,154	0,06462	213,8987438	2,799
4 ^a	2,286	0,06858	227,0067448	7,496

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 51: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 700 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 61: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 800 nm

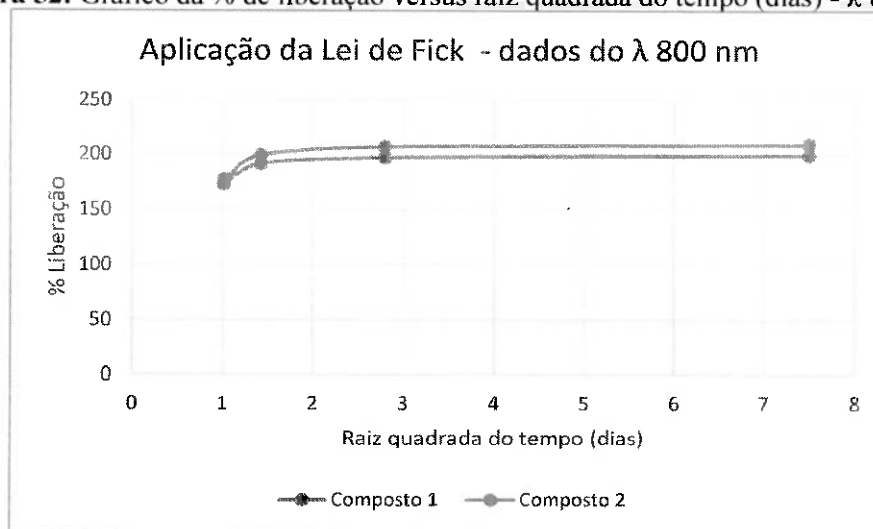
Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,878	0,05634	177,3669066	1,02
2 ^a	2,112	0,06336	199,4669364	1,43
3 ^a	2,19	0,0657	206,8336131	2,799
4 ^a	2,216	0,06648	209,2891719	7,496

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 62: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 800 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,747	0,05241	173,4824073	1,02
2 ^a	1,93	0,0579	191,6548633	1,43
3 ^a	1,982	0,05946	196,8186213	2,799
4 ^a	2,008	0,06024	199,4005002	7,496

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 52: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) - λ 800 nm

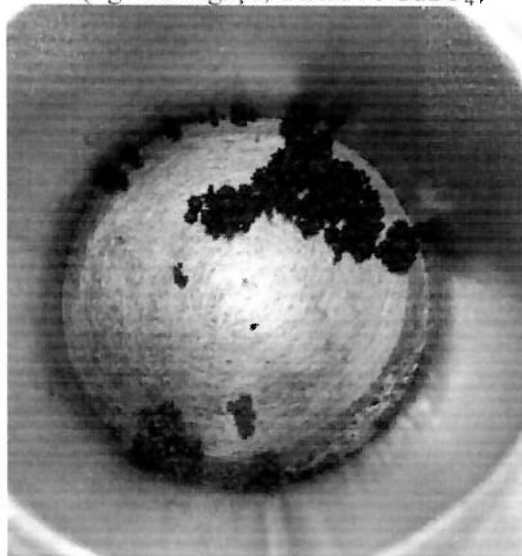
Fonte: Elaborado pela autora (2020).

2. Aplicação da metodologia utilizando como matriz a lignina do bagaço de cana

a. Fusão da lignina e ácido cítrico

As Figuras 53 e 54 a seguir apresentam os dois compostos obtidos da fusão da lignina do bagaço de cana, ácido cítrico e sulfato de cobre em banho de óleo a temperatura de 180°C, conforme explicado no item 4.2.4.3, tópico III a de materiais e métodos.

Figura 53: composto 1
(lignina bagaço, $C_6H_8O_7$ e $CuSO_4$)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 54: composto 2
(lignina bagaço, $C_6H_8O_7$ e $CuSO_4$)



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

b. Aplicação macromolecular do produto na liberação controlada

As Figuras 55 e 56 a seguir apresentam o processo de liberação controlada de ambas as amostras.

Figura 55: Liberação controlada
do composto 1



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 56: Liberação controlada
do composto 2



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

c. Análise da liberação controlada em espectrofotômetro

Neste item, mediu-se a absorbância da liberação controlada dos dois compostos em cada amostragem nos comprimentos de onda 700 nm (Tabelas 63 e 64) e 800 nm (Tabelas 65 e 66) e calculou-se a absorbância acumulada utilizada para elaboração dos gráficos de absorbância versus tempo (Figuras 57 e 58).

Tabela 63: Absorbância da liberação controlada do composto 1, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1ª	24	0,156	0,156
2ª	48	0,004	0,16
3ª	118,5	0,006	0,166

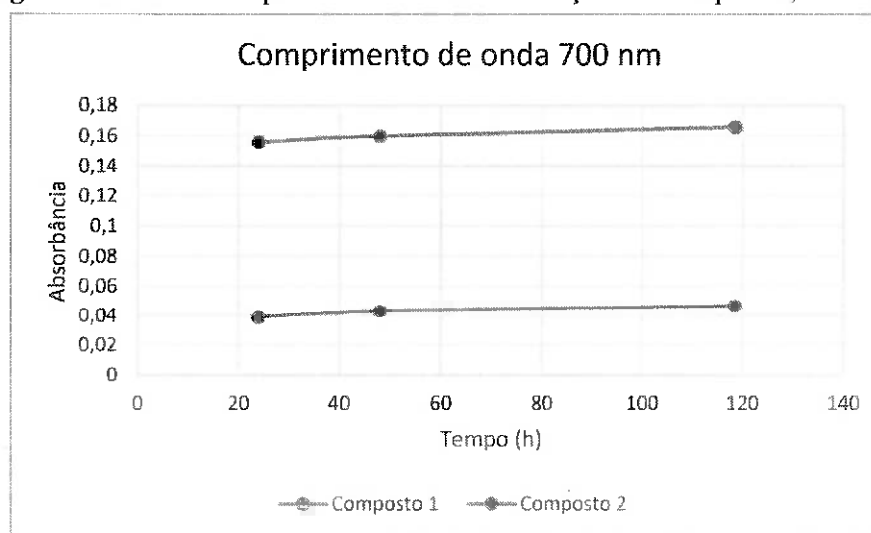
Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 64: Absorbância da liberação controlada do composto 2, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1ª	24	0,039	0,039
2ª	48	0,004	0,043
3ª	118,5	0,004	0,047

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 57: Gráfico tempo x absorbância da liberação dos compostos, λ 700 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 65: Absorbância da liberação controlada do composto 1, λ 800 nm

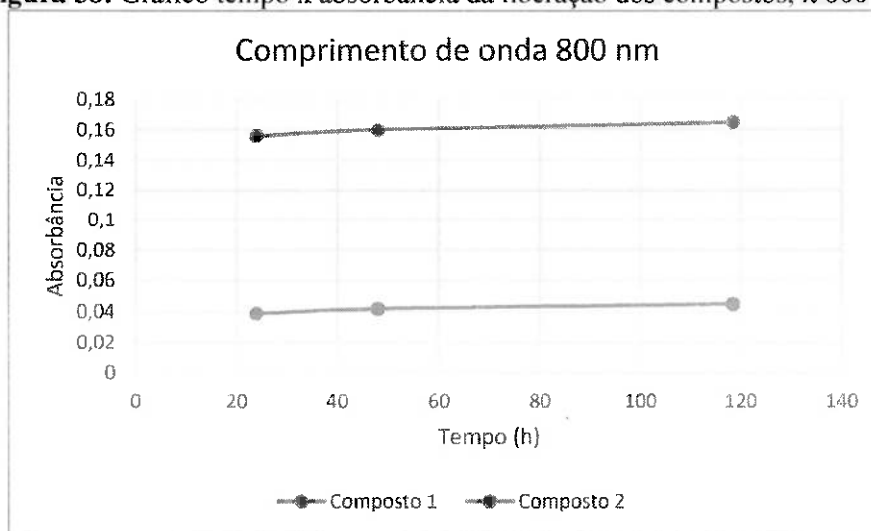
Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1 ^a	24	0,156	0,156
2 ^a	48	0,004	0,16
3 ^a	118,5	0,005	0,165

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 66: Absorbância da liberação controlada do composto 2, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorbância (liberação)	Absorbância acumulada
1 ^a	24	0,039	0,039
2 ^a	48	0,003	0,042
3 ^a	118,5	0,003	0,045

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 58: Gráfico tempo x absorbância da liberação dos compostos, λ 800 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

d. Transformação dos dados de absorbância em valores de concentração da liberação de ácido cítrico

De acordo com o item 5.1.2.3, tópico II, as fórmulas que relacionam medidas de absorbância do sulfato de cobre e concentração do ácido cítrico são as seguintes:

- Comprimento de onda 700 nm: $y = 0,0227x - 0,0009$;
- Comprimento de onda 800 nm: $y = 0,0384x - 0,0011$.

Foram a partir dessas equações que se obtiveram os dados de concentração do ácido cítrico, de acordo com as Tabelas 67, 68, 69 e 70 apresentadas abaixo:

Tabela 67: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 1, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	24	0,156	6,9119
2 ^a	48	0,16	7,0881
3 ^a	118,5	0,166	7,3524

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 68: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 2, λ 700 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	24	0,039	1,7577
2 ^a	48	0,043	1,9339
3 ^a	118,5	0,047	2,1101

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 69: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 1, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	24	0,156	4,0911
2 ^a	48	0,16	4,1953
3 ^a	118,5	0,165	4,3255

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 70: Transformação dos dados de absorvância da liberação controlada em concentração (g/L) do composto 2, λ 800 nm

Amostragem	Tempo (h)	Absorvância acumulada	Concentração (g/L)
1 ^a	24	0,039	1,0443
2 ^a	48	0,042	1,1224
3 ^a	118,5	0,045	1,2005

Fonte: Elaborado pela autora.

e. Aplicação da Lei de Fick

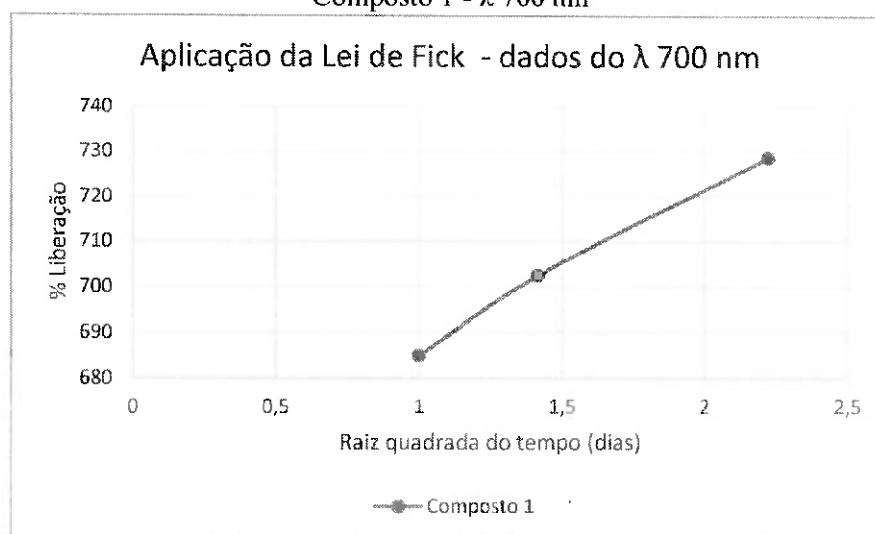
As tabelas abaixo apresentam os valores encontrados a partir da aplicação da Lei de Fick para os compostos nos λ 700 nm (Tabelas 71 e 72) e λ 800 nm (Tabelas 73 e 74) que utilizaram como matriz a lignina do bagaço de cana na metodologia de utilização do indicador sulfato de cobre, conforme procedimentos apresentados acima.

Neste tópico, realizou-se um gráfico da porcentagem de composto liberado (ácido cítrico) versus a raiz quadrada do tempo (dias) para cada composto, tendo em vista a grande diferença de dados entre a liberação dos compostos obtidos (Figuras 59, 60, 61 e 62).

Tabela 71: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 700 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	6,9119	0,207357	684,9493719	1
2 ^a	7,0881	0,212643	702,4102841	1,41
3 ^a	7,3524	0,220572	728,6016525	2,22

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 59: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) Composto 1 - λ 700 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Tabela 72: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 700 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,7577	0,052731	174,1830048	1
2 ^a	1,9339	0,058017	191,6439171	1,41
3 ^a	2,1101	0,06330	209,1048293	2,22

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 60: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias)
Composto 2 - λ 700 nm

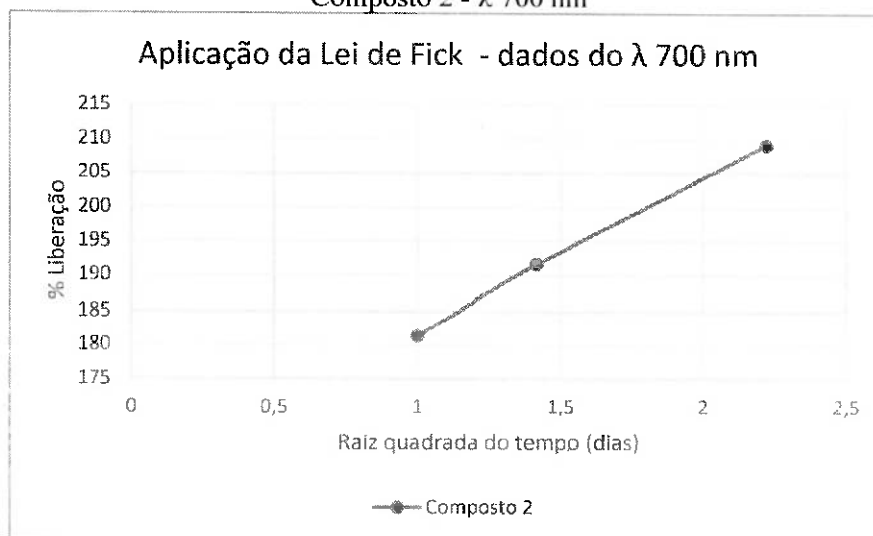


Tabela 73: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 1 – λ 800 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	4,0911	0,122733	422,1190716	1
2 ^a	4,1953	0,125859	432,8704117	1,41
3 ^a	4,3255	0,129765	446,3044277	2,22

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 61: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias)
Composto 1 - λ 800 nm

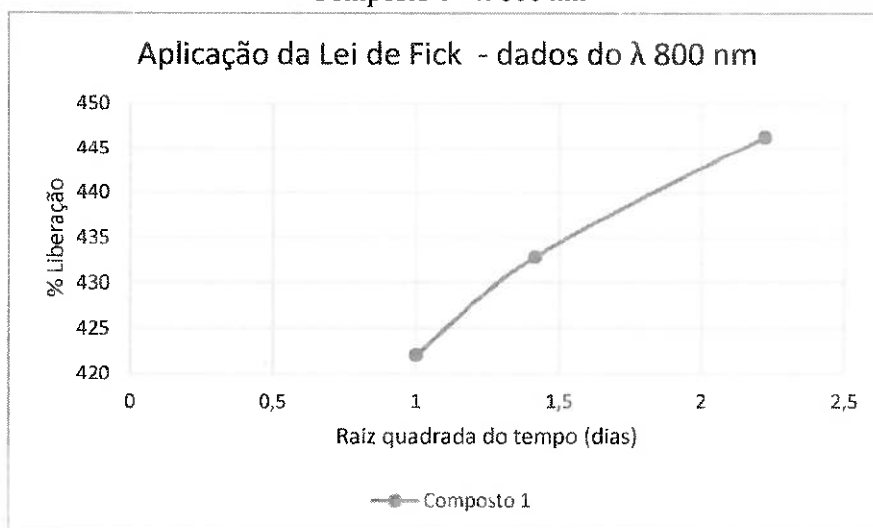
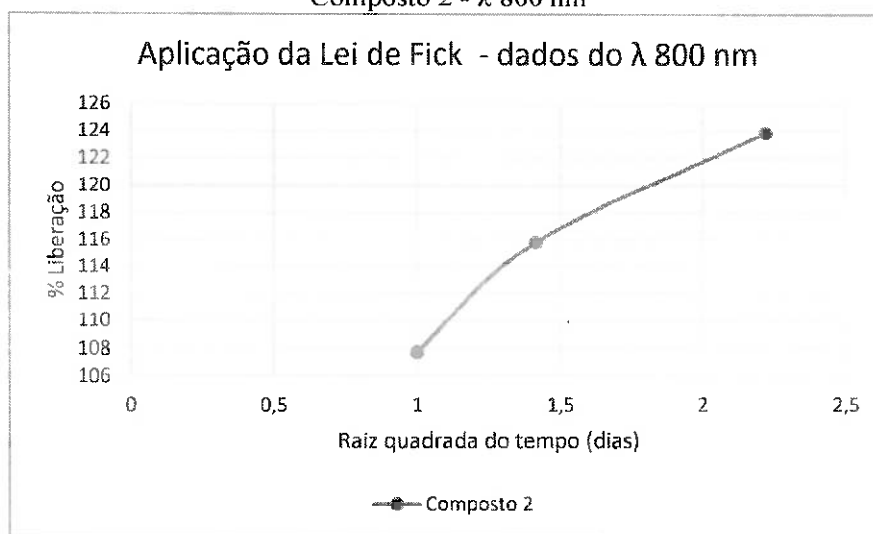


Tabela 74: Valores encontrados na aplicação da Lei de Fick no composto 2 – λ 800 nm

Amostragem	Concentração (g/L)	Massa Liberada (g)	Massa liberada/massa total*100 (%)	$\sqrt{t(dias)}$
1 ^a	1,0443	0,031329	107,7507141	1
2 ^a	1,1224	0,033672	115,8090602	1,41
3 ^a	1,2005	0,036015	123,8674062	2,22

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 62: Gráfico da % de liberação versus raiz quadrada do tempo (dias) Composto 2 - λ 800 nm

Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5.2 Discussão dos Resultados

A discussão dos resultados está estruturada na análise dos seguintes itens:

1. Teste inicial da metodologia de liberação controlada;
2. Utilização do filtro Sep-Pak;
3. Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina;
 - I. Diluição do ácido cítrico;
 - II. Diluições das ligninas de eucalipto e bagaço de cana;
 - III. Liberação controlada utilizando os compostos formados por cada uma das ligninas;
4. Liberação controlada do ácido cítrico utilizando o indicador sulfato de cobre;

Em todos os tópicos, será realizado a explanação dos resultados visando a avaliação da metodologia aplicada, considerando uma comparação geral entre as ligninas utilizadas e os fatores que interferiram na aplicação dos procedimentos.

5.2.1 Teste inicial da metodologia de liberação controlada

Como já apresentado no item 5.1.1, notou-se que parte da lignina diluiu na liberação controlada do ácido cítrico.

Considerando que uma das premissas para a aplicação da metodologia seria a homogeneidade do composto, foi possível notar que durante o procedimento de fusão, parte da lignina ficou retida nos cantos da cápsula de aço, ou seja, o composto ficou heterogêneo para aplicação.

Nesse sentido, é possível considerar que nem toda a lignina inserida funcionou como cápsula para o ingrediente ativo e grande parte dela sofreu processo de diluição quando aplicada em água destilada para a liberação controlada.

O principal fator que acarretou isso é a falta de experiência na realização do procedimento, considerando as dificuldades elencadas abaixo:

- Não é possível visualizar todo o composto quando está sendo formado, tendo em vista o cuidado essencial de se manter atrás do vidro de proteção do aparelho;
- A utilização de luvas térmicas, que também é extremamente necessário já que o recipiente e a espátula ficam muito quentes, dificulta o manuseio e realização ideal do procedimento;
- A cápsula de aço utilizada possui cantos internos que facilitam no adensamento das substâncias nesse local (Figura 63).

Figura 63: Indicação do canto interno da cápsula de aço



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

5.2.2 Utilização do filtro Sep-Pak

Foi possível notar que após a limpeza e hidratação do filtro utilizando água destilada, os valores medidos em espectrofotômetro ficaram muito próximos a zero nos mesmos comprimentos de onda utilizados para análise do processo. Considerando que o aparelho identifica a partir de luz UV dados quantitativos das substâncias na solução (absorbância), descarta-se a possibilidade de impurezas presentes no filtro e de falha na sua utilização.

Notou-se também que os valores de absorbância deram muito baixos nas análises antes e após a utilização do filtro, o que poderia representar um fator na variação aleatória dos resultados.

Porém, percebeu-se que a medida direta (antes da utilização do filtro), nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, gerou uma sequência quase linear ao comparar os dados de absorbância e concentração das amostras, o que era o esperado. O comprimento de onda 240 nm não se mostrou adequado para a análise. E ainda assim, após a utilização do filtro, os dados variaram aleatoriamente.

Nesse sentido, a possibilidade mais aceita é a ocorrência de uma reação química não prevista pela composição do filtro ou que o instrumento tenha ultrapassado a sua vida útil.

5.2.3 Liberação controlada do ácido cítrico utilizando a técnica de diluição da lignina

I. Diluição do ácido cítrico

Considerando a segurança metodológica realizada em triplicata, as diluições de $C_6H_8O_7$ apresentaram resultados satisfatórios, gerando-se dados muito próximos nos três procedimentos.

Tendo em vista também que foram utilizados os valores analisados de todas as diluições nos λ 220 nm e 230 nm e que originaram uma relação linear nas medidas de absorbância e concentração, as equações encontradas se mostraram adequadas para aplicação.

II. Diluições das ligninas de eucalipto e bagaço de cana

Comparando-se os gráficos apresentados referentes às diluições das ligninas e os valores da absorbância identificados (Tabela 75), verificou-se que a lignina de eucalipto diluiu muito mais do que a lignina do bagaço de cana nas soluções.

Tabela 75: Variação e amplitude dos valores de absorvância das diluições de ácido cítrico

λ (nm)	Eucalipto (A)		Bagaço (A)	
	Variação	Amplitude	Variação	Amplitude
220	0,9 a 3,4	2,5	0,09 a 0,71	0,62
230	0,7 a 2,4	1,7	0,05 a 0,49	0,44

Fonte: Elaborado pela autora.

As equações encontradas nessa etapa representam uma aproximação da diluição da lignina, pois somente foram coletadas 3 amostragens da diluição e houve um espaço de tempo muito grande entre a 2ª e 3ª coletas (1.718,5 horas). Dessa forma, não dá para conhecer o comportamento da diluição nesse intervalo e adotou-se que a variação ocorreu de forma linear em função do tempo.

Além disso, é importante destacar que apesar da tentativa de reproduzir as mesmas condições para verificar a quantidade de lignina dissolvida na liberação controlada, as reações químicas e físicas do aquecimento a 180°C das ligninas são diferentes ao comparar com a fusão dos compostos, assim como o próprio procedimento, tendo em vista que cada reprodução de uma metodologia acarreta em resultados diferentes.

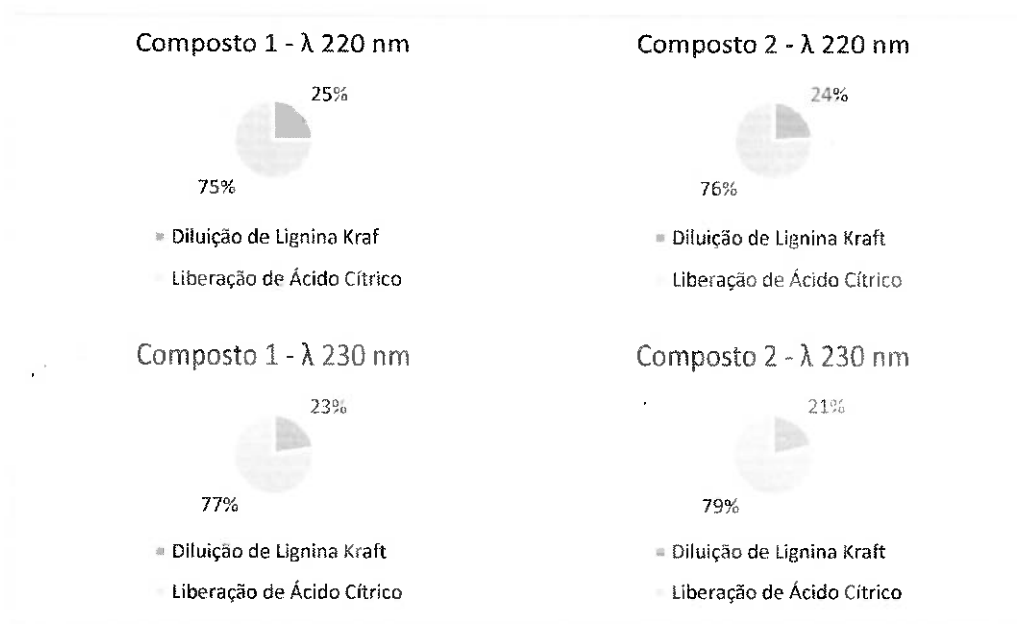
III. Liberação controlada utilizando os compostos formados por cada uma das ligninas

a) Comparação dos dados de absorvância na liberação controlada

Ao comparar os dados de absorvância obtidos nas liberações controladas, foi possível notar que os valores da liberação em que a lignina do bagaço de cana foi utilizada como matriz deram extremamente elevados na primeira amostragem após um mesmo tempo em comparação com os compostos formados pela lignina de eucalipto, tanto é que foi necessário diluir a solução dos compostos para ser possível medir os valores de absorvância.

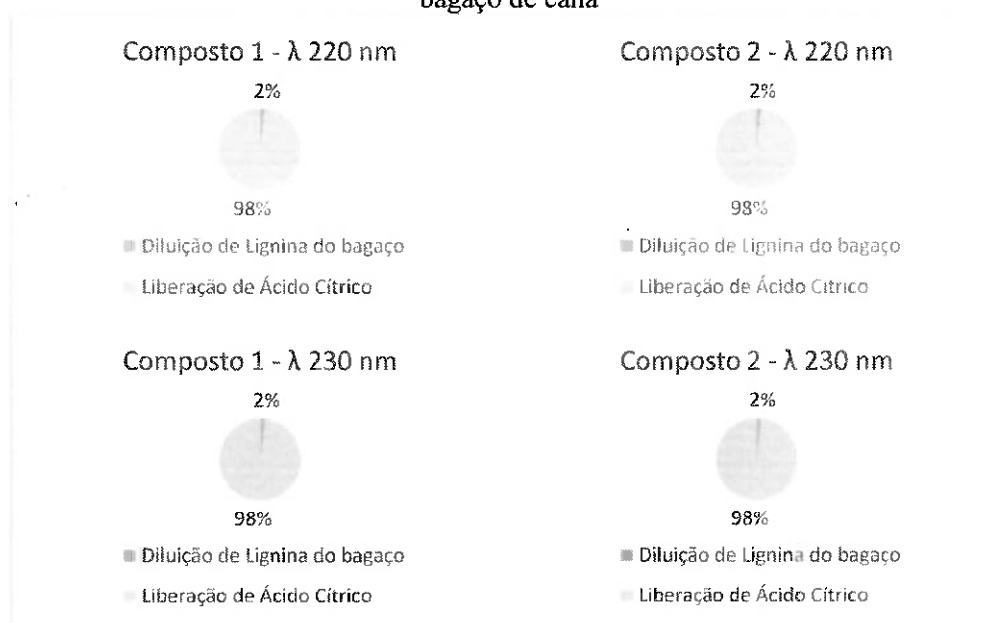
De acordo com a análise realizada para cada uma das ligninas no item 5.1.2.2, tópico III d, as Figuras de 64 e 65 a seguir apresentam a porcentagem referente à quantidade de lignina diluída e de ácido cítrico liberado nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm, considerando os dados de absorvância totais, ou seja, o último dado coletado acumulado que representa todo o processo conforme a metodologia aplicada.

Figura 64: Lignina diluída e ácido cítrico liberado nos compostos obtidos pela lignina de eucalipto.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 65: Lignina diluída e ácido cítrico liberado nos compostos obtidos pela lignina do bagaço de cana



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Notou-se uma variação na porcentagem de liberação do ácido cítrico e de diluição da lignina de eucalipto ao comparar os dados de um mesmo composto nos λ 220 e λ 230. Isso pode ter ocorrido porque os comprimentos de onda distintos identificam características diferentes de uma mesma solução, porém esse fato representa a fragilidade do processo e imprecisão na aplicação das equações de diluição das ligninas.

Já com relação aos compostos que utilizaram a lignina do bagaço de cana, a porcentagem de diluição da lignina e liberação do ácido cítrico foram condizentes para os diferentes comprimentos de onda.

É possível verificar também que os valores de absorvância do composto contendo lignina do bagaço de cana ficaram muito mais elevados em comparação com aqueles formados pela lignina de eucalipto. Isso porque a quantidade de lignina dissolvida no processo foi aproximada de acordo com as equações encontradas no item 5.1.2.2, tópico II, porém não foi possível identificar de fato o quanto de lignina foi dissolvida em cada composto, já que além da característica específica da lignina, outro principal fator que interfere nesse dado é a homogeneidade da amostra, que depende do procedimento de fusão realizado.

b) Comparação dos dados de concentração obtidos

Percebeu-se, de maneira geral, uma diferença das concentrações encontradas de uma mesma solução de liberação ao comparar os compostos nos comprimentos de onda 220 nm e 230 nm.

Além disso, notou-se também que as concentrações referentes à liberação de ácido cítrico ficaram muito mais elevadas no composto em que a matriz é a lignina do bagaço de cana. Isso porque essa lignina diluiu menos do que a de eucalipto no procedimento de diluições das ligninas, e ao subtrair os valores referentes à sua diluição a maior parte dos dados de absorvância foram considerados do ácido cítrico. Ou seja, como já explicado anteriormente, a metodologia considera apenas a característica específica da lignina e não os demais fatores que podem colaborar com o resultado.

c) Aplicação da Lei de Fick

De acordo com os cálculos realizados para a aplicação da Lei de Fick, foi verificado que os dados de concentração final resultaram em valores extremamente altos, extrapolando a quantidade de massa de composto inserida na liberação controlada, o que é impossível (Tabela 76).

Tabela 76: Relação de massa inserida do composto versus massa liberada de acordo com os dados de concentração.

Fusões realizadas	Compostos	Massa de ácido cítrico inserida na liberação (g)	Massa total de ácido cítrico liberada (g)	
			λ 220 nm	λ 230 nm
Lignina kraf e $C_6H_8O_7$	1	0,033	0,2	0,12
	2	0,032	0,2	0,13
Lignina do bagaço de cana e $C_6H_8O_7$	1	0,03	0,44	0,87
	2	0,03	0,48	0,94

Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com o apresentado em Revisão Bibliográfica desse projeto, os valores de absorvância podem sofrer variação de acordo com a natureza do solvente, pH da solução, temperatura, concentração de eletrólito e presença de substâncias interferentes. Portanto, algum desses fatores pode ter interferido no resultado obtido.

Tendo isso em vista, o possível problema foi a ocorrência de substâncias interferentes no processo. No caso, supõe-se uma quantidade maior de lignina diluída, que não foi quantificada pela aplicação das equações (Item 5.1.2.2, tópico II). Por isso é muito importante conhecer exatamente a quantidade de cada substância no processo, porém não foi possível realizar tal precisão.

A relação de absorvância versus concentração é diferente para cada substância contida na solução e supõe-se que se quantidade exata de lignina diluída fosse conhecida, os valores da massa não extrapolariam.

Considerando o erro verificado, a metodologia de diluição da lignina não foi adequada para a quantificação da liberação controlada do ácido cítrico.

5.2.4 Utilização do sulfato de cobre como indicador da liberação controlada

I. Diluição do sulfato de cobre

As diluições de sulfato de cobre se mostraram adequadas para aplicação na metodologia, tendo em vista que nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm, ocorreu uma relação linear entre os dados de concentração versus absorvância.

II. Diluição da mistura de sulfato de cobre e ácido cítrico

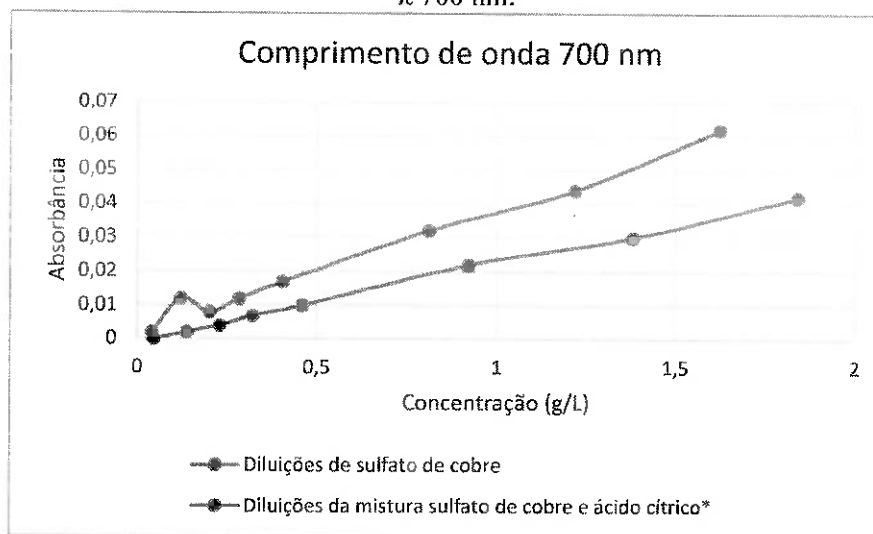
De acordo com a metodologia empregada da diluição da mistura de sulfato de cobre e ácido cítrico, esperava-se que os comprimentos de onda 700 nm e 800 nm apenas verificassem a presença de sulfato de cobre na solução para servir como indicador de liberação controlada.

Nota-se também que para a aplicação da metodologia, considerou-se os dados obtidos no item 5.1.1, onde foi realizado o teste inicial e observado que a lignina e ácido cítrico são minimamente verificados nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm, portanto não se esperava uma interferência no resultado por conta disso.

A fim de analisar a metodologia, foi realizado uma comparação da diluição apenas do sulfato de cobre e da mistura com o ácido cítrico, relacionando valores da concentração de CuSO_4 (Figuras 66 e 67).

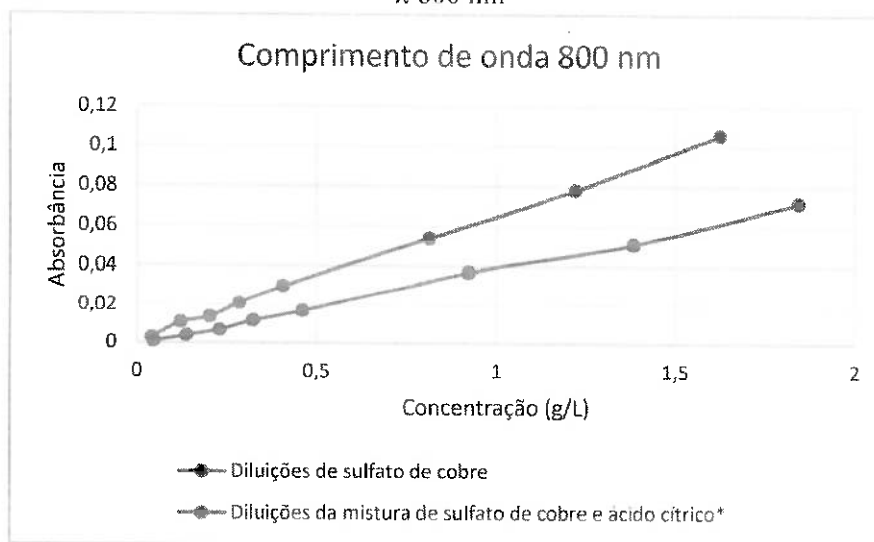
A partir dos gráficos apresentados abaixo, notou-se que houve uma diferença entre as relações de absorvância e concentração e uma tendência à intensificação dessa discriminação com o aumento da concentração de sulfato de cobre (g/L).

Figura 66: Gráfico de comparação dos valores de absorvância obtidos nas diluições de sulfato de cobre e na mistura com o ácido cítrico, considerando apenas as concentrações do CuSO_4 – λ 700 nm.



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Figura 67: Gráfico de comparação dos valores de absorvância obtidos nas diluições de sulfato de cobre e na mistura com o ácido cítrico, considerando apenas as concentrações do CuSO_4 – λ 800 nm



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

Portanto, infere-se que a presença de ácido cítrico na solução interfere na curva de calibração do gráfico. Porém, a teoria está embasada em apenas uma realização do experimento em cada caso e para ter uma segurança maior, seria necessário repetir os procedimentos.

Assim como comentado na metodologia anterior e de acordo com o apresentado em Revisão Bibliográfica desse projeto, outros fatores podem interferir no resultado, como: natureza do solvente, pH da solução, temperatura e concentração de eletrólito.

Apesar disso, como o experimento foi realizado com a mistura de ácido cítrico e sulfato de cobre, se a relação entre concentração e absorvância se manter dessa forma e forem aplicadas nas mesmas condições para liberação controlada, não acarretará falhas ao processo.

Destaca-se sobre a importância da utilização do dessecador e mufa no processo para retirar toda a umidade presente no sulfato de cobre, já que para os experimentos de concentração, se a substância não estiver totalmente seca, pode interferir diretamente nos resultados obtidos.

III. Liberação controlada

a) Comparação dos dados de absorvância na liberação controlada

As variações dos dados de absorvância e amplitudes das amostras de liberação controlada utilizando o sulfato de cobre como indicador constam na Tabela 77.

Tabela 77: Análise geral dos dados de absorvância das liberações controladas utilizando o sulfato de cobre como indicador.

λ (nm)	Compostos obtidos pela lignina de eucalipto (A)		Compostos obtidos pela lignina do bagaço de cana (A)	
	Variação	Amplitude	Variação	Amplitude
700	0,04 – 0,051	0,011	0,039 – 0,166	0,127
800	0,066 – 0,084	0,018	0,045 – 0,165	0,12

Fonte: Elaborado pela autora.

Destaca-se que os valores de absorvância são muito baixos, e que o comprimento de onda 800 nm apresenta dados um pouco maiores, o que é coerente com a relação encontrada na diluição da mistura de sulfato de cobre e ácido cítrico utilizada como parâmetro da liberação.

b) Comparação dos dados de concentrações obtidos

Após a transformação dos dados de absorvância da liberação em valores de concentração (g/L), percebeu-se que para o caso de compostos formados pela lignina de eucalipto não houve uma variação muito grande com relação a um mesmo composto medido através de comprimentos de onda distintos, o que representa uma possível eficiência da metodologia empregada.

Porém, foi claramente verificada uma diferença nos dados de concentração dos compostos formados pela lignina do bagaço de cana. No caso, o composto 2 apresentou valores bem menores em comparação com o composto 1. Isso ocorreu devido à uma falha na aplicação da metodologia, pois parte do composto 2 aderiu-se ao vidro na parte em que não teve contato com a água destilada na liberação (Figura 68). Dessa forma, infere-se que uma quantidade menor do sulfato de cobre e ácido cítrico foram liberados na solução.

Neste sentido, os valores obtidos na liberação controlada do composto 1 são mais confiáveis.

Figura 68: Composto retido no vidro no processo de liberação controlada



Fonte: Elaborado pela autora (2020).

c) Aplicação da Lei de Fick utilizando sulfato de cobre

Percebeu-se também um erro na aplicação da metodologia nesse caso. De acordo com o cálculo realizado, a massa de ácido cítrico liberada, que foi medida com o indicador CuSO_4 , foi maior que a massa inserida para formação do composto, o que é impossível (Tabela 78).

Tabela 78: Relação de massa inserida do composto versus massa liberada de acordo com os dados de concentração.

Fusões realizadas	Compostos	Massa de sulfato de cobre inserida na liberação (g)	Massa total de sulfato de cobre liberada (g)	
			λ 700 nm	λ 800 nm
Lignina kraf, CuSO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1	0,032	0,078	0,066
	2	0,03	0,068	0,06
Lignina do bagaço de cana, CuSO_4 e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	1	0,03	0,22	0,13
	2	0,029	0,063	0,036

Fonte: Elaborado pela autora.

Foram elencadas algumas possibilidades para a ocorrência do erro no processo:

1. O tempo aplicado na utilização do dessecador e mufa para retirar a umidade do sulfato de cobre antes da realização dos procedimentos pode não ter sido o suficiente. E se isso ocorreu, as diluições utilizadas como parâmetro de análise estavam em concentrações menores do que o conhecido. Por outro lado, caso fosse aplicado o sulfato de cobre

úmido para a fusão das substâncias, a água se evaporou e foi utilizada uma quantidade menor do que o medido e pode ter ocorrido uma alteração em sua coloração;

2. O aquecimento do sulfato de cobre pode ter alterado as suas características originais e consequentemente as relações de absorvância e concentração (como exemplo alteração da cor, citada no item 1);
3. Para retirar a amostra do líquido obtido da liberação controlada, não foi realizado uma mistura da solução. Pode ser que a concentração das substâncias na água destilada não estivesse homogênea e que foi retirada de uma parte mais concentrada;
4. As condições de liberação podem ter interferido no pH ou temperatura da substância, o que causa alteração na relação de concentração e absorvância das substâncias;
5. Como os valores de absorvância verificados nos comprimentos de onda 700 nm e 800 nm são muito baixos, pode ser que a leitura da liberação do ácido cítrico e sulfato de cobre realizadas no teste inicial pode interferido mais do que o esperado, ou seja, uma absorvância de 0,01 não é tão mínima quando transformada em dados de concentração, como sugerido anteriormente à aplicação da metodologia.

Por fim, notou-se que apesar dos valores apresentados terem se mostrado muito altos, a relação de porcentagem de liberação e raiz quadrada do tempo se deu de maneira linear. Porém, a metodologia aplicada também não foi eficaz para avaliação da liberação controlada do ácido cítrico.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos não foram suficientes para verificar as quantidades de ácido cítrico liberadas durante os processos. Ainda assim, apesar da imprecisão dos dados, a eficiência não foi comprometida para aplicações em liberações controladas de agroquímicos, tendo em vista que a lignina é uma substância biodegradável e não representaria um problema ocorrer a sua diluição. Além disso, notou-se um aumento das concentrações das soluções analisadas em função do tempo, o que representa a ocorrência da liberação.

Porém, de maneira geral, as alternativas metodológicas se mostraram ineficazes já que não foi possível medir a quantidade de lignina diluída nem de ácido cítrico liberada. A eficiência dos processos depende principalmente da homogeneidade do composto na etapa de fusão, que foi comprometida pela falta de experiência para a realização do procedimento e estrutura da cápsula de aço, que corroborou ao acúmulo de lignina em seus cantos.

Portanto, as alternativas metodológicas representaram uma tentativa de adequação dos procedimentos conhecidos através do levantamento bibliográfico, considerando as condições de aplicação e o erro como fator inerente ao processo, tentando de alguma forma revertê-lo, o que se mostrou ineficiente.

O procedimento de diluição das ligninas foi importante para compará-las, já que foram submetidas a uma mesma condição. E nesse caso, notou-se que a lignina do bagaço de cana dissolveu menos do que a de eucalipto quando aquecidas a 180°C.

Por fim, espera-se que as experiências desse projeto possam corroborar para os demais que irão estudar a aplicação da lignina do bagaço de cana e de eucalipto em liberações controladas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AI – Aditivos Ingredientes. Ácido Cítrico. Disponível em: <https://aditivosingredientes.com.br/artigos/todos/as-propriedades-do-acido-citrico-e-sua-aplicacao-industrial>. Acesso em: 15 de set. de 2020.
- ABRASCO - Associação Brasileira de Saúde Coletiva. **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio, Rio de Janeiro/São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.abrasco.org.br/dossieagrotoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf>. Acesso em: 25 de ago. de 2020.
- ASSIS, T.F. et al. A situação do *Eucalyptus globulus* na Riocell. Guafba : RIOCELL, 1996. 6 p. (Relatório Técnico, 1330)
- A. VISHTAL , A. KRASLAWSKI. **Challenges in Industrial Applications of Technical Lignins**. *Bioresources*, 2011, Vol.6(3), pp.3547-3568
- BOMBARDI, Larissa Lima. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia**. Laboratório de Geografia Agrária FFLCH – USP. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/agrotoxicos/05-larissa-bombardi-atlas-agrotoxico-2017.pdf>>. Acesso em: 26 de ago. de 2020.
- BRAIBANTE, Mara Elisa Fortes; ZAPPE, Janessa Aline. A química dos agrotóxicos. **Química nova na escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.
- BRIENZO, Michel. Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos. 2010. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. doi:10.11606/T.97.2010.tde-04102012-121938. Acesso em: 2020-09-12.
- CARDOSO, Gabriel Valim et al. Efeito do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill. no desempenho da polpação kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 133-147, 2011.
- CETESB -Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação de Produto Químico – Sulfato de Cobre. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=SULFATO%20DE%20COBRE. Acesso em: 15 de set. de 2020.
- CHOWDHURY, Mohammad A. **The controlled release of bioactive compounds from lignin and lignin-based biopolymer matrices**. *International Journal of Biological Macromolecules*, Apr 1, 2014, Vol.65, pp.136-147.
- DEL RÍO, José C. et al. Structural characterization of the lignin in the cortex and pith of elephant grass (*Pennisetum purpureum*) stems. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 14, p. 3619-3634, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf300099g>. Acesso em: 12 de set. de 2020.
- FERRAZ, A.; Souza, J. A.; Silva, F. T.; Gonçalves, A. R.; Bruns, R. E.; Cotrim, A. R.; Wilkins R. M. **Controlled Release of 2,4-D from Granule Matrix Formulations Based on**

Six Lignins. Departamento de Biotecnologia Faculdade de Engenharia Química de Lorena e Department of Agricultural and Environmental Science, Newcastle University. *J. Agric. Food Chem.* 1997, 45, 1001–1005

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. **Agrotóxicos na Berlinda.** *Revista Fapesp*, Edição 271, set. 2018.

GUIMARÃES, Guilherme Luiz. **Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente.** Piracicaba, set. de 1987. Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/tecnica/nr12/cap12.pdf>>. Acesso em: 09 de out. de 2018.

INVESTSP - Agência Paulista de Promoção de Investimentos e Competitividade. **Cana-de-açúcar.** Disponível em: <https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/#:~:text=O%20Brasil%20%C3%A9%20o%20maior,escolher%20produzir%20a%C3%A7%C3%BAcar%20ou%20etanol>. Acesso em: 15 de set. de 2020.

KEIM, S. A.; ALAVANJA, M. C. R. Pesticide use by persons who reported a high pesticide exposure event in the agricultural health study. *Environmental Research Section A*, Amsterdam, v.85, p.256-259, 2001.

LIMA, Paulo Junior paz de. **Possíveis Doenças Físicas e Mentais Relacionadas ao manuseio de Agrotóxicos em Atividades Rurais, na Região de Atibaia, SP, Brasil.** Universidade de São Paulo Faculdade de Saúde Pública, São Paulo, 2008.

MILEO, Patrícia Câmara. **Estudo do uso de ligninas como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçados com celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar.** 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Ministério da Saúde. **Relatório nacional de Vigilância e Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos.** Agrotóxicos na ótica do sistema único de saúde – Volume 1, tomo 2, 2018. Disponível em: <http://bvsm.saude.gov.br/bvs/publicacoes/relatorio_nacional_vigilancia_populacoes_expostas_agrotoxicos.pdf>. Acesso em: 09 de outubro de 2018.

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.

Organização das Nações Unidas – Brasil, ONU. **Pesticidas matam 200 mil pessoas por intoxicação aguda todo ano, alertam especialistas.** Publicado em 10 de março de 2017. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pesticidas-matam-200-mil-pessoas-por-intoxicacao-aguda-todo-ano-alertam-especialistas/>> Acessado em: 25 de ago. de 2020.

PEREIRA, Félix M.; GONÇALVES, Adilson R.; FERRAZ, André; SILVA, Flávio T.; OLIVEIRA, Samuel C. **Estimation of Solubility Effect on the Herbicide Controlled-Release Kinetics from Lignin-Based Formulations.** Departamento de Biotecnologia, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2003.

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. **Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química.** *Cienc. Rural*, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, out. 2001. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782001000500031&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 12 de set. 2020.

SANTOS, V.O.T.; CANILHA, L; CASTRO, P, F; BARBOSA, L.D.F.O; MILAGRES, A.M.F; CARVALHO, W. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar. In: IX SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA, 9.,2009, Maringá – PR.

SANTUCCI, Beatriz Stangherlin. **Estudo dos efeitos dos tratamentos físico-mecânicos na hidrólise da celulose do bagaço de cana-de-açúcar**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SCHWARTZ, J. B.; Simonelli, A. P.; Higuchi, W. I. **Drug release from wax matrices I: analysis of data with first-order kinetics and with a diffusion-controlled model**. J. Pharm. Sci. 1968, 57 (2), 274-277.

SOUZA, Cristiano Soares de et al. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar**. 2006.

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Fundamentos da Espectrofotometria**. Disponível em: <https://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf>. Acesso em: 14 de set. 2020.