

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

FABIO ALEIXO DINIZ

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS MODELO DE LIGNINA SOBRE
ELETRODO DE Ni**

Araraquara
2024



FABIO ALEIXO DINIZ

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS MODELO DE LIGNINA SOBRE
ELETRODO DE Ni**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. André Henrique
Baraldi Dourado

Araraquara

2024

D585e Diniz, Fabio Aleixo
 Eleto-oxidação de moléculas modelo de lignina sobre
 eletrodo de Ni / Fabio Aleixo Diniz. -- Araraquara, 2024
 37 f. : il.

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
 Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
 Instituto de Química, Araraquara
 Orientador: André Henrique Baraldi Dourado

 1. Eletroquímica. 2. Lignina. 3. Oxidação. 4.
 Eletrocatalise. 5. Níquel. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Dados fornecidos pelo autor(a).


FABIO ALEIXO DINIZ

**ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS MODELO DE LIGNINA SOBRE
ELETRODO DE Ni**


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP)
Instituto de Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharel em Química.

Data da defesa: 27/11/2024


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO**
Data: 04/12/2024 16:35:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. André Henrique Baraldi Dourado

Documento assinado digitalmente
 **DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI**
Data: 05/12/2024 11:21:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi

Documento assinado digitalmente
 **JULIANA FERREIRA DE BRITO**
Data: 04/12/2024 16:46:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliana Ferreira de Brito

Dedico este trabalho à minha família, em especial meus pais, que garantiram toda minha segurança e infraestrutura na cidade de Araraquara. Aos meus irmãos, que sempre foram a ponte do diálogo e do acolhimento. Aos meus amigos de Osasco, que independente da rotina sempre estiveram do meu lado me acompanhando e vibrando por mim, mesmo de longe. A todos os amigos do Instituto de Química, que sem sombra de dúvida foram o pilar que, desde sempre, me sustentaram e tornaram a jornada mais leve, possibilitando que eu alcançasse a linha de chegada colecionando lindas e infinitas memórias. Por fim, dedico também ao meu orientador, com quem tive a honra de dividir sonhos, angústias, conquistas e, principalmente, todo o carinho e apoio quando eu sempre precisei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador por todo o apoio desde o primeiro momento. Ao meu grupo de pesquisa, que sempre contribuiu no meu crescimento pessoal e na pesquisa. À FAPESP, pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº 2022/06405-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e, por fim, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 14872).

“Você deve aproveitar os pequenos desvios da jornada.
Aproveite ao máximo.
Afinal, são neles que você encontrará as coisas mais importantes
do que aquilo que realmente deseja.” – Ging Freecs

(Togashi, 1998, cap. 339)¹

¹ TOGASHI, Y. **Hunter x Hunter**. Revista Shounen Jump, editora Shueisha, 1998.

RESUMO

Devido à crise climática, o desenvolvimento sustentável e o meio ambiente são temas muito discutidos socialmente, em especial no que se refere ao uso de combustíveis fósseis. Neste viés, a biomassa promete ser a fonte alternativa desses combustíveis, além de outros produtos químicos. A lignina, responsável pelo suporte estrutural das plantas, é uma macromolécula orgânica muito abundante com uma vasta fonte renovável de compostos aromáticos, uma propriedade com potencial para matéria-prima renovável. Porém, a obtenção desses compostos monoaromáticos depende da despolimerização do composto, normalmente por vias oxidativas. Esse processo é, atualmente, custoso e complexo, principalmente pela falta de conhecimento fundamental sobre a reação. Por esse motivo, este trabalho propôs utilizar moléculas modelo de lignina, em meio alcalino, como moléculas alvo para a investigação do mecanismo da reação de oxidação eletroquímica de ligninas sobre eletrodos de metais não nobres, como o níquel.

Palavras-chave: Eletroquímica; Lignina; Oxidação; Eletrocatalise.

ABSTRACT

Due to the climate crisis, sustainable development and the environment are hotly debated topics in society, especially regarding the use of fossil fuels. In this context, biomass promises to be an alternative source of these fuels, in addition to other chemical products. Lignin, which is responsible for the structural support of plants, is a very abundant organic macromolecule with a vast renewable source of aromatic compounds, a property with potential for renewable raw material. However, obtaining these monoaromatic compounds depends on the depolymerization of the compound, usually through oxidative pathways. This process is currently costly and complex, mainly due to the lack of fundamental knowledge about the reaction. For this reason, this work proposed to use model lignin molecules, in an alkaline medium, as target molecules for investigating the mechanism of the electrochemical oxidation reaction of lignin on electrodes of non-noble metals, such as nickel.

Keywords: Electrochemistry; Lignin; Oxidation; Electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Participação das fontes renováveis no Brasil ao longo de 20 anos	15
Figura 2 -	Cenário de diversificação de fontes renováveis na matriz energética do Brasil	16
Figura 3 -	Representação estrutural da lignina	17
Figura 4 -	Moléculas modelo de lignina	18
Figura 5 -	Perfil de um voltamograma segundo a IUPAC	21
Figura 6 -	Transições energéticas dos orbitais	23
Figura 7 -	Voltametria cíclica do <i>p</i> -cresol	25
Figura 8 -	Voltametria cíclica do 4-propilfenol	26
Figura 9 -	Voltametria cíclica do 2-metoxi-4-metilfenol	27
Figura 10 -	Voltametria cíclica do 2-metoxi-4-propilfenol	28
Figura 11 -	Diagrama de Pareto: corrente de pico de oxidação da varredura no sentido positivo	29
Figura 12 -	Diagrama de Pareto: corrente de pico de redução	30
Figura 13 -	Diagrama de Pareto: potencial de pico de oxidação	30
Figura 14 -	Diagrama de Pareto: potencial de pico de redução	31
Figura 15 -	Espectro UV-Vis do <i>p</i> -cresol	32
Figura 16 -	Espectro UV-Vis do 4-propilfenol	32
Figura 17 -	Espectro UV-Vis do 2-metoxi-4-metilfenol	33
Figura 18 -	Espectro UV-Vis do 2-metoxi-4-propilfenol	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Planejamento experimental fatorial	20
------------	------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BEN	Balanço Energético Nacional
OIE	Oferta Interna de Energia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
MME	Ministério de Minas e Energia
CV	Voltametria Cíclica
UV-Vis	Ultravioleta visível
E_{ox}	Potencial de Oxidação
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
E_{red}	Potencial de Redução

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Pi
σ	Sigma
n	Não ligante
A	Absorbância
ϵ	Coefficiente de absorvidade molar
l	Caminho ótico
c	Concentração

SUMÁRIO

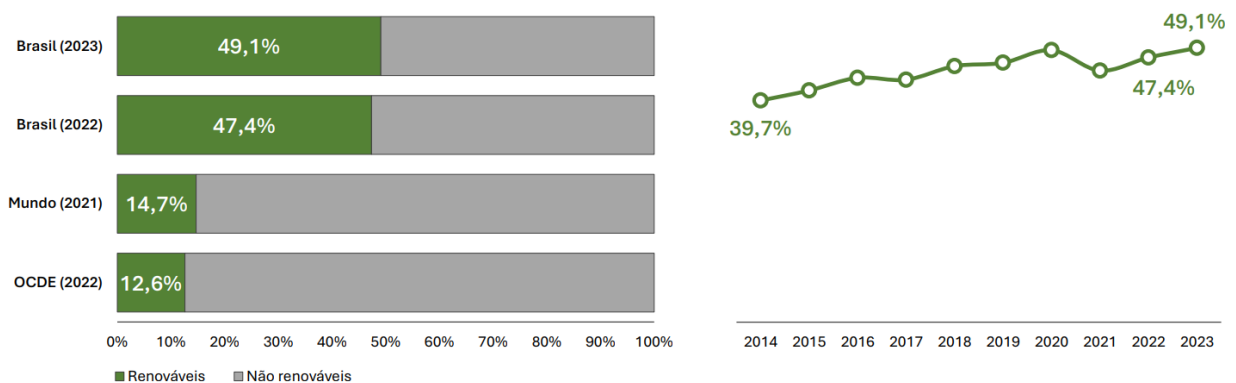
1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1	MATERIAIS E REAGENTES	19
3.2	TÉCNICAS.....	20
3.3	VOLTAMETRIA	21
3.4	ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO UV-VIS.....	22
4	RESULTADOS	25
5	CONCLUSÃO.....	35
	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

O uso exacerbado de combustíveis fósseis resultou na grande emissão antropogênica de CO₂, que não é compensada pelos ciclos biogeoquímicos de carbono. Esse acúmulo resultou em muitos efeitos globais adversos como, por exemplo, a crise climática. Esses efeitos exigem mobilização de políticas ambientais, para que os recursos fósseis sejam substituídos, por exemplo, por biomassa. Essa, além de ser uma fonte renovável de combustíveis, também é a única alternativa que atende a necessidade de produtos à base de carbono (AWAN et al., 2019; ROSS, 2019).

Nesse cenário, o Brasil se enquadra como grande produtor de energias renováveis, com a cana-de-açúcar como principal fonte de energia renovável. Segundo o BEN 2024, o uso nacional de biomassa ultrapassa a média mundial, sendo de 16,9% na Oferta Interna de Energia (OIE) para o Brasil e 14,7% para o restante do mundo². Além disso, também foi levantada a participação das fontes renováveis na matriz energética do país ao longo de 20 anos, em que o Brasil atingiu 49,1% na OIE. Esses registros estão ilustrados nas figuras 1 e 2:

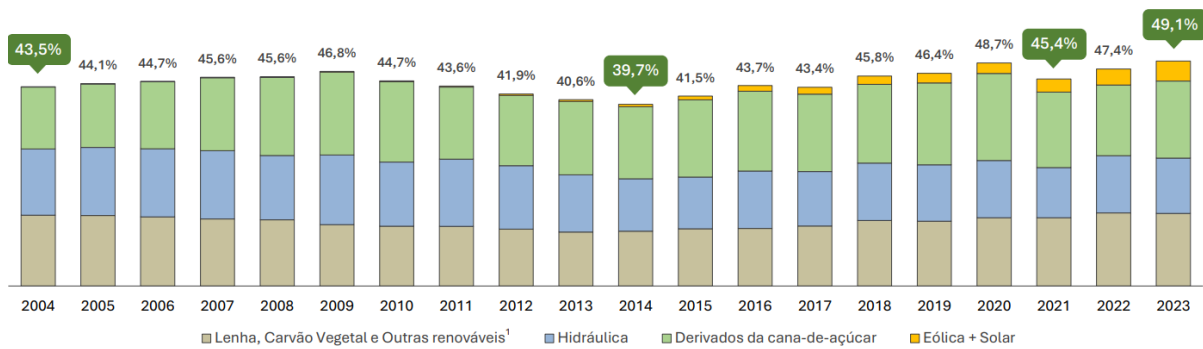
Figura 1: Participação das fontes renováveis no Brasil ao longo de 20 anos.



Fonte: Agência Internacional de Energia (AIE) e EPE para o Brasil. Elaboração: EPE (2024).

Figura 2: Cenário de diversificação de fontes renováveis na matriz energética do Brasil.

² Principal fonte primária de energia renovável, cana-de-açúcar supera sozinha média mundial de renovabilidade na matriz energética. **Ministério de Minas e Energia**. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/principal-fonte-primaria-de-energia-renovavel-cana-de-acucar-supera-sozinha-media-mundial-de-renovabilidade-na-matriz-energetica>. Acesso em: 08/10/2024.



Fonte: Relatório Síntese BEN 2024 (2024).

As Figuras 1 e 2 evidenciam que o Brasil, por meio da inserção de novas fontes em sua matriz energética, trabalha em formas de promover a transição energética nacional. Essa diversificação em suas fontes renováveis de energia assegura os níveis de renovabilidade na OIE, conforme o Balanço Energético Nacional (BEN 2024).

A cana-de-açúcar é responsável por 84% de participação na produção do etanol brasileiro (BEN 2024), desempenhando forte papel na oferta de energia do país, como o Brasil, conforme ilustrado acima, tem cada vez mais apostado na oferta de biocombustíveis, alinhado aos objetivos de redução de gases do efeito estufa, gerados pelos combustíveis derivados do petróleo. A produção de etanol é uma das principais atividades do setor sucroenergético, responsável pela geração de milhares de empregos e contribuindo significativamente para a economia nacional, especialmente no Centro-Sul do país, onde concentram-se as plantações de cana-de-açúcar e as usinas de etanol.

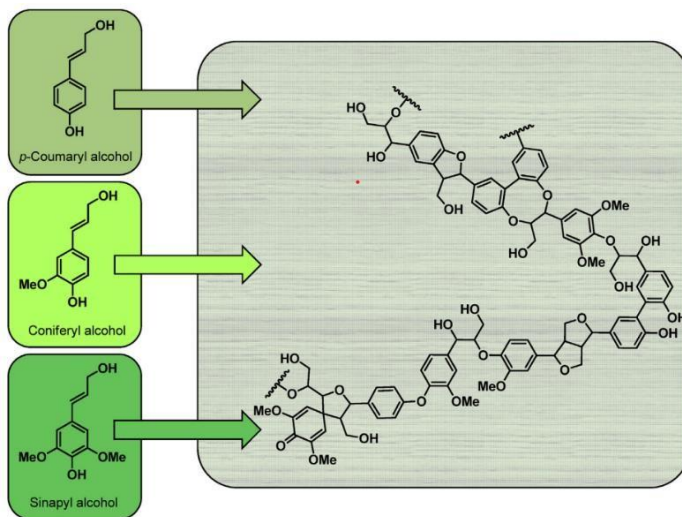
As usinas transformam a cana-de-açúcar em etanol combustível. Esse processo ocorre em etapas de recepção e de preparação da cana-de-açúcar, nas quais o caldo da cana, rico em açúcares fermentáveis, é extraído e separado do bagaço, um rejeito do processo. O caldo extraído é fermentado, convertendo os açúcares em etanol e CO₂.³ O produto do processo é destilado, purificando o etanol para posterior distribuição e comercialização. Embora todo o processo tenha um viés sustentável, o bagaço remanescente é queimado em caldeiras para produzir termoeletricidade.⁴ De forma geral, a biomassa, bagaço, consiste em três

³ NUNES, Elis Fernando. **Cana-de-açúcar: a produção de etanol e seus benefícios**. Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo, Campus Barretos. 2017.

⁴ NOVA CANA. **Processos da fabricação do etanol**. Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 02/12/2024.

macromoléculas responsáveis pelas bases estruturais das plantas: A celulose, a hemicelulose e a lignina. Ainda que a celulose seja a biomolécula mais abundante do planeta, a lignina, cujos monômeros são fenólicos (Figura 3), corresponde de 10% a 25% de toda a biomassa (BAWARETH et al., 2018; DU et al., 2020; DUAN; WANG, 2022; GAREDEW et al., 2020; GHAHREMANI; STASER, 2018). Por se tratar da fonte renovável mais abundante de compostos aromáticos, o processamento de ligninas é de alto interesse. Porém, ainda custoso devido à complexidade do composto. A molécula de lignina é representada pela Figura 3:

Figura 3: Representação estrutural da lignina.



Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry

Fonte: [Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier.](https://www.sciencedirect.com/journal/current-opinion-in-green-and-sustainable-chemistry)

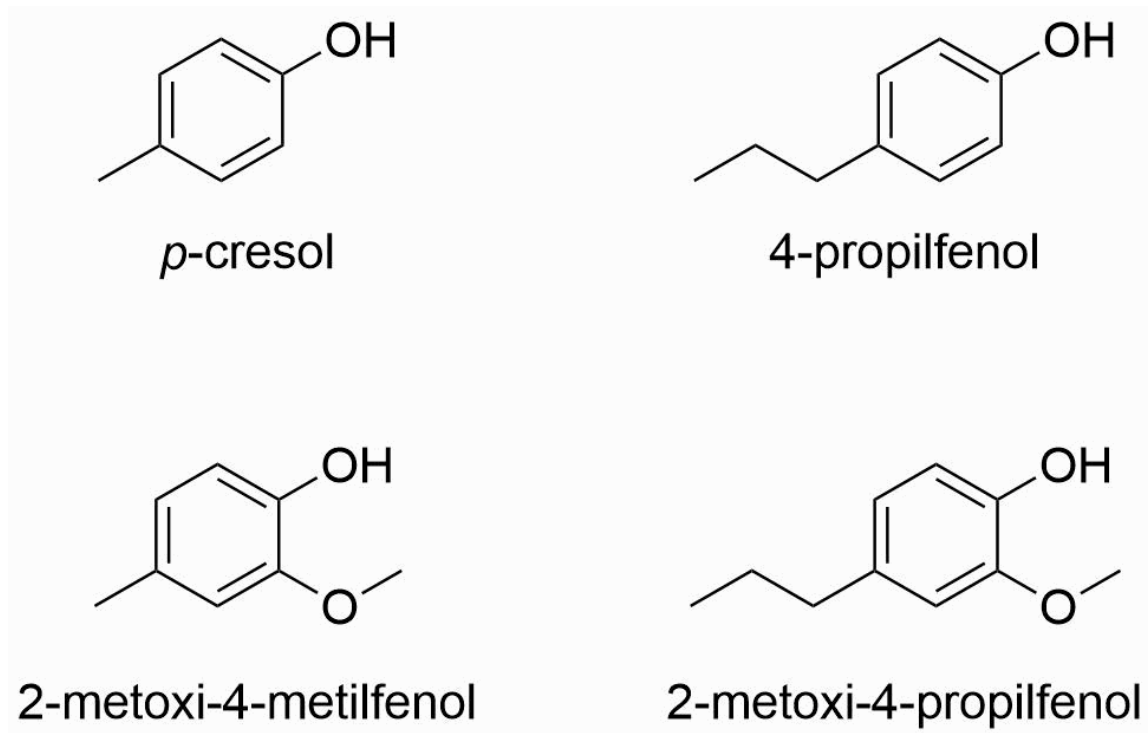
A sua estrutura varia para cada espécie de planta, um diferencial em relação à celulose, garantindo um leque de possibilidades de tratamento da biomolécula na produção de biocombustíveis e produtos químicos renováveis.

A variedade estrutural também tem uma desvantagem: não há na literatura um método exclusivo para tratamento da lignina. (SAHA et al., 2018) A dificuldade de encontrar um método está relacionada ao mecanismo de quebra seletiva da molécula, pois existem diferentes conectividades possíveis entre os monômeros e a variação de sua distribuição de uma espécie vegetal para a outra, torna o processo de despolimerização da biomolécula complexo. Por essas razões, uma forma eficiente de despolimerizar a lignina é tanto por catálise, térmica ou por eletroquímica (DOURADO et al., 2024). Mesmo assim, para a otimização desses processos, é preciso um melhor conhecimento da reação e de seu mecanismo. Nesse contexto, a

eletrocatalise permite a utilização de condições mais próximas da ambiente e o monitoramento *in situ* do processo através das variáveis eletroquímicas, permitindo uma melhor investigação fundamental do processo que, por sua vez, pode ser extrapolado para o processo termocatalítico (DOURADO et al., 2024).

Devido às complexidades estruturais da lignina, propõe-se a utilização de moléculas modelo: *p*-cresol, 4-propilfenol, 2-metoxi-4-propilfenol e 2-metoxi-4-metilfenol. Essas moléculas foram escolhidas por possuírem estruturas semelhantes aos monômeros álcool *p*-cumárico e álcool *p*-coniferílico (Figura 3). As 4 moléculas estão representadas na Figura 4:

Figura 4: Moléculas modelo de lignina.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

A investigação reacional dos mecanismos e da cinética das moléculas modelo de lignina serão de maior controle do que utilizando a macromolécula em si. É esperado que com a utilização dos compostos modelo seja possível identificar e quantificar o efeito retirador/doador de elétrons dos substituintes no anel aromático e a consequente influência desses na reação de oxidação eletroquímica de ligninas.

2 OBJETIVOS

Investigar a cinética e os mecanismos da eletro-oxidação de moléculas modelo de lignina em meio alcalino, sobre eletrodos de Ni.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Por necessitar de valores elevados de pH para a diluição da lignina, a oxidação dessa macromolécula pode ser realizada sobre electrocatalisadores não nobres, como o Ni. As medidas eletroquímicas iniciais se basearam, inicialmente, nas respostas de voltametrias cíclicas. Os programas de perturbação triangular de potencial, por sua vez, foram escritos com base em um planejamento fatorial, que permitiu identificar a influência de cada fator na reação. Posteriormente, os casos mais interessantes foram investigados por técnicas espectroeletroquímicas *in situ* na região do ultravioleta-visível, para uma análise do ponto de vista molecular.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para execução dos experimentos planejados, dispôs-se de alguns reagentes como: Hidróxido de Sódio (NaOH), *p*-cresol, 4-propilfenol, 2-metoxi-4-metilfenol e 2-metoxi-4-propilfenol. Todos os reagentes são da fornecedora Sigma Aldrich. Os eletrodos de trabalho foram placas comerciais de Ni (Carlo Erba). Esses eletrodos foram preparados por meio de três etapas: polimento mecânico, polimento químico e polimento eletroquímico. Na primeira etapa, a placa de Ni foi lixada mecanicamente até que ficasse com aspecto brilhante. Depois, para dissolver todo o óxido de níquel presente na placa, para gerar níquel metálico, adicionaram-se algumas gotas de ácido clorídrico (0,5 mol L⁻¹), permanecendo em contato com a superfície da placa durante 1 minuto. Por último, o polimento eletroquímico foi feito em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com eletrólito alcalino (NaOH 2 mol L⁻¹). Em seguida, a molécula de interesse foi adicionada ao eletrólito. Todas as soluções foram preparadas respeitando a proporção volumétrica de 1:10 (fenol:eletrólito). Para coleta das voltametrias e dos espectros na região do ultravioleta visível (UV-Vis), foi utilizado um potenciostato Autolab PGSTAT302N, acoplado com um kit de espectroeletroquímica.

3.2 TÉCNICAS

Os experimentos foram realizados com base em um planejamento experimental fatorial. Esse planejamento é uma metodologia utilizada para avaliar o efeito simultâneo de múltiplos fatores, variáveis independentes e dependentes sobre uma resposta. O planejamento fatorial permite investigar a influência individual dos fatores, além de identificar possíveis interações entre eles. Nesse contexto, a análise de dados aliada à experimentação torna o processo de compreensão das ferramentas quimiométricas muito mais eficiente, em especial aquelas cuja finalidade está voltada para otimização (CAMPANHÃ VICENTINI et al., 2011).

Para este trabalho, o plano foi organizado com todas as variáveis que influenciam no processo eletroquímico, conforme a tabela 1:

Tabela 1: Planejamento experimental fatorial.

Experimento	Velocidade de Varredura (mV.s⁻¹)	Janela de Potencial E_{lamb} (V)	Concentração de NaOH (mol/L)	Metoxila (Presença ou Ausência)	Carbonos na cadeia em <i>para</i>
1	10	1,4	2	0	1
2	10	1,4	2	0	3
3	10	1,4	2	1	1
4	10	1,4	2	1	3
5	10	1,8	2	0	1
6	10	1,8	2	0	3
7	10	1,8	2	1	1
8	10	1,8	2	1	3
9	100	1,4	2	0	1
10	100	1,4	2	0	3
11	100	1,4	2	1	1
12	100	1,4	2	1	3
13	100	1,8	2	0	1
14	100	1,8	2	0	3
15	100	1,8	2	1	1
16	100	1,8	2	1	3

Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

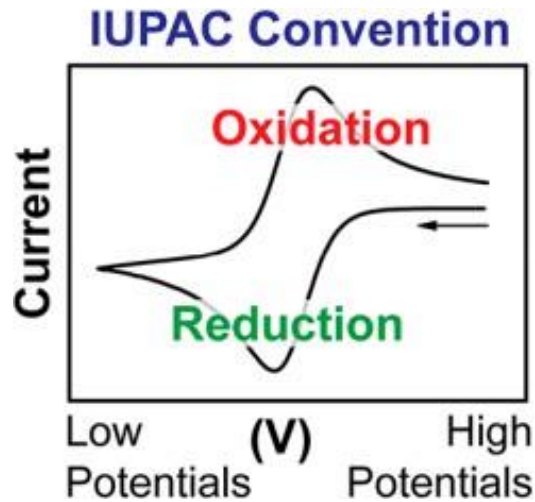
A tabela 1 mostra que o plano considerou, qualitativamente, a presença de grupos metoxila na posição *meta*, indicada pelo número 1, e a ausência desses grupos, indicada pelo número 0, além do tamanho da cadeia carbônica em *para*, permitindo a

investigação dos efeitos doadores e retiradores de elétrons da cadeia em *para* e do grupo metoxila em *meta*, respectivamente.

3.3 VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroquímica usada para estudar as propriedades redox de espécies químicas em solução, fornecendo informações sobre a cinética e a termodinâmica das reações de transferência de elétrons. Em uma célula eletroquímica, um potencial controlado é aplicado entre dois eletrodos, um de trabalho e um de referência, e a corrente resultante é medida em função desse potencial. A resposta eletroquímica revela detalhes sobre o comportamento das espécies investigadas, como seus potenciais redox e a velocidade com que ocorrem as reações. Para avaliar os resultados desses experimentos, as variáveis dependentes selecionadas foram as coordenadas de pico dos perfis I-E, ou seja, os valores de corrente e potencial de pico. A voltametria cíclica (CV) é uma técnica particularmente útil em estudos de eletroquímica, pois permite investigar processos redox reversíveis e irreversíveis de maneira eficiente (KISSINGER; HEINEMAN, 1983). Nessa técnica, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho é ciclado entre dois valores predeterminados a uma taxa de varredura constante. O ciclo geralmente é repetido várias vezes, e a variação do potencial gera uma corrente que é registrada, resultando em gráficos de corrente versus potencial, denominados voltamogramas (ELGRISHI et al., 2018). A União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) caracteriza o perfil de um voltamograma conforme a figura 5:

Figura 5: Perfil de um voltamograma segundo a IUPAC.



Fonte: Elgrishi et al. (2018).

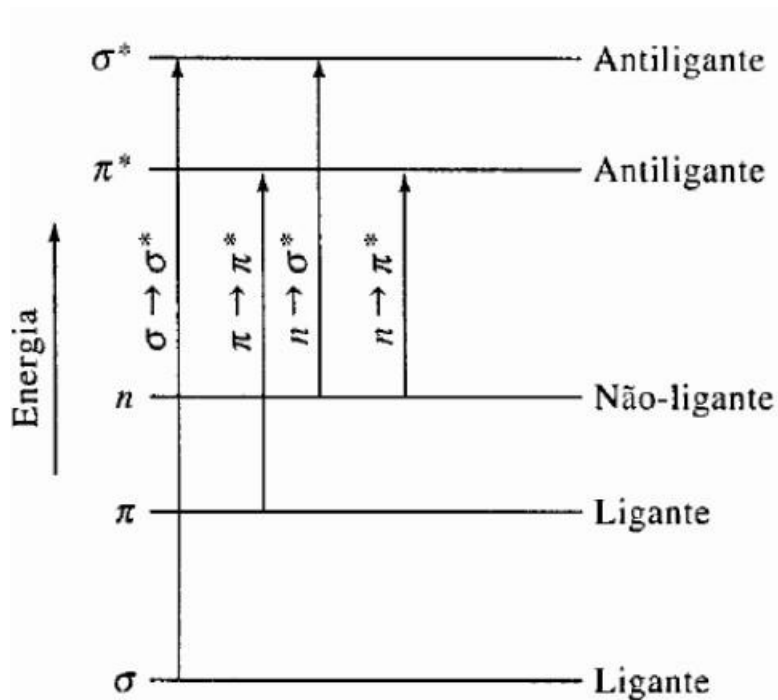
O voltamograma nos mostra um ciclo de potencial, em que o potencial no eletrodo de trabalho começa em um valor inicial, aumenta (ou diminui) linearmente até um ponto de reversão (pico), e então retorna ao valor inicial. Isso cria a varredura cíclica, que gera uma forma de onda triangular no plano potencial contra o tempo. Além disso, durante o ciclo, as espécies eletroquimicamente ativas podem ser oxidadas e/ou reduzidas conforme o potencial passa por seus potenciais redox característicos. Cada processo redox gera picos de corrente distintos no voltamograma, permitindo identificar e caracterizar as espécies envolvidas. Os potenciais e as correntes de pico indicam a reversibilidade da reação eletroquímica. Por fim, a CV também é útil para avaliar a cinética das reações (velocidade de transferência eletrônica) e investigar o mecanismo das reações eletroquímicas, incluindo fenômenos como adsorção de espécies no eletrodo e difusão de espécies em solução.

3.4 ESPECTROELETROQUÍMICA NA REGIÃO DO UV-VIS

Com o objetivo de fazer uma investigação mais detalhada sobre a estrutura das moléculas de interesse e a forma como elas interagem no processo eletroquímico, recorreu-se à espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Essa técnica consiste em uma abordagem utilizada para investigar a absorção de luz por substâncias, fornecendo informações sobre a estrutura eletrônica de espécies químicas, concentração e interações em solução. O método mede a absorção de

radiação eletromagnética no intervalo do ultravioleta (200-400 nm) e do visível (400-700 nm), sendo particularmente útil para moléculas que apresentam grupos funcionais conjugados ou átomos que possuem elétrons que podem ser excitados para níveis de energia superiores. Quando uma substância é irradiada com luz UV-Vis, certos comprimentos de onda da luz podem ser absorvidos pelas moléculas presentes, resultando na promoção de elétrons de um estado de energia mais baixo, como o fundamental, para um de energia mais alta, estado excitado. A transição eletrônica mais comum em espectroscopia UV-Vis envolve a excitação de elétrons de ligações π , σ e os chamados elétrons n (não-ligantes). A figura 6 ilustra como esse processo ocorre.

Figura 6: Transições energéticas nos orbitais.



Fonte: SKOOG (2006).

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorrem quando elétrons em ligações duplas ou triplas, orbitais π ligantes, são promovidos para orbitais anti-ligantes, π^* . Essas transições ocorrem em moléculas com sistemas conjugados, como alcenos e compostos aromáticos. As transições $n \rightarrow \pi^*$, por sua vez, envolvem a excitação de elétrons não ligantes (n) para orbitais anti-ligantes π^* . São comuns em compostos com grupos contendo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, como carbonilas e aminas. Por fim, as

transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Envolvem elétrons de ligações σ , como em ligações simples, sendo promovidos a orbitais anti-ligantes σ^* . Essas transições geralmente ocorrem no UV profundo e exigem muita energia, portanto são difíceis de serem observadas em escala de bancada. Essas excitações são experimentadas através da absorção de luz, na região do UV-Vis, por uma substância. As diferenças entre os valores de energia são testadas pelos diferentes valores de comprimento de onda. A **Lei de Lambert-Beer** descreve a relação entre a absorbância (A) e a concentração de uma substância em solução. Ela é descrita pela Equação 1.

Equação 1

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

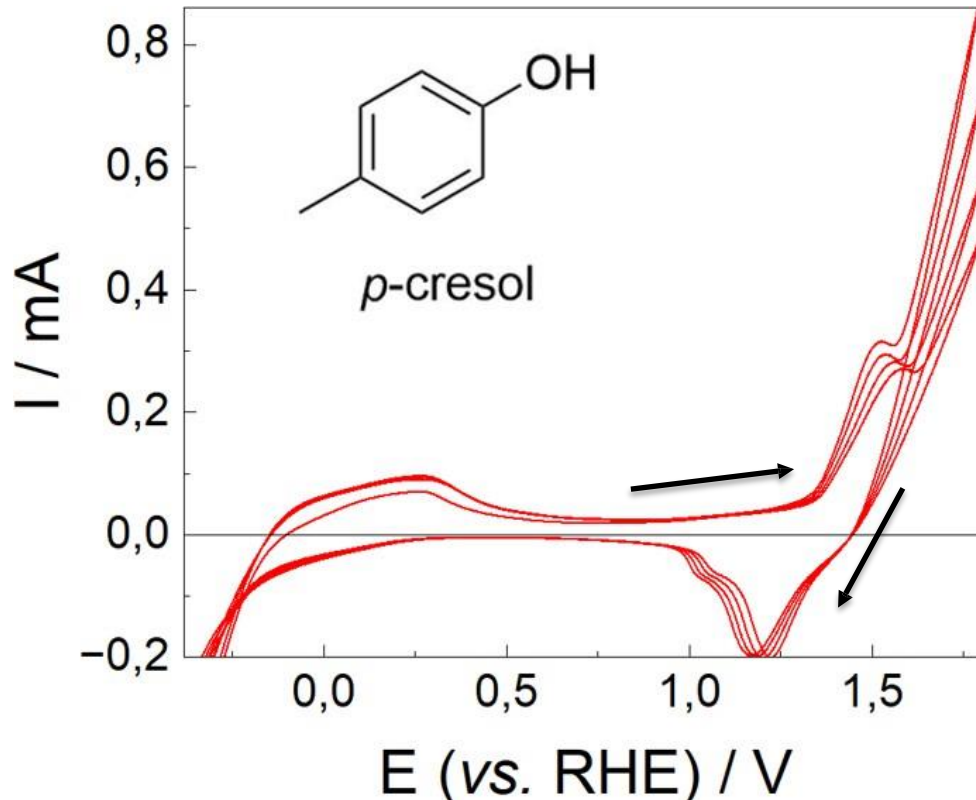
A lei de Lambert-Beer é essencial para determinar a concentração de uma substância em solução, pois indica que a absorbância é proporcional à concentração. Assim, a espectroscopia UV-Vis é amplamente usada em análises quantitativas. Os picos de absorção no espectro UV-Vis são indicativos das transições eletrônicas específicas da molécula. A lignina é uma molécula rica em grupos aromáticos, que geralmente apresentam picos intensos na região do UV devido a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos anéis aromáticos (MÄNTELE; DENIZ, 2016)

Os experimentos realizados por esse método foram feitos *in situ*, ou seja, combinando elementos da espectroscopia e da eletroquímica para estudar processos de oxidação-redução de espécies químicas em tempo real. O objetivo é monitorar, simultaneamente, as mudanças na estrutura eletrônica e no estado de oxidação dos compostos de interesse enquanto ocorre uma reação eletroquímica. Isso permite acompanhar mudanças rápidas nas bandas de absorção, revelando a sequência de eventos moleculares. As medições são feitas em condições experimentais idênticas às aquelas em que as reações ocorrem, assegurando maior fidelidade dos dados.

4 RESULTADOS

O processo eletroquímico foi investigado por meio de voltametrias cíclicas de cada molécula de interesse: *p*-cresol (Figura 7), 4-propilfenol (Figura 8), 2-metoxi-4-metilfenol (Figura 9) e 2-metoxi-4-propilfenol (Figura 10).

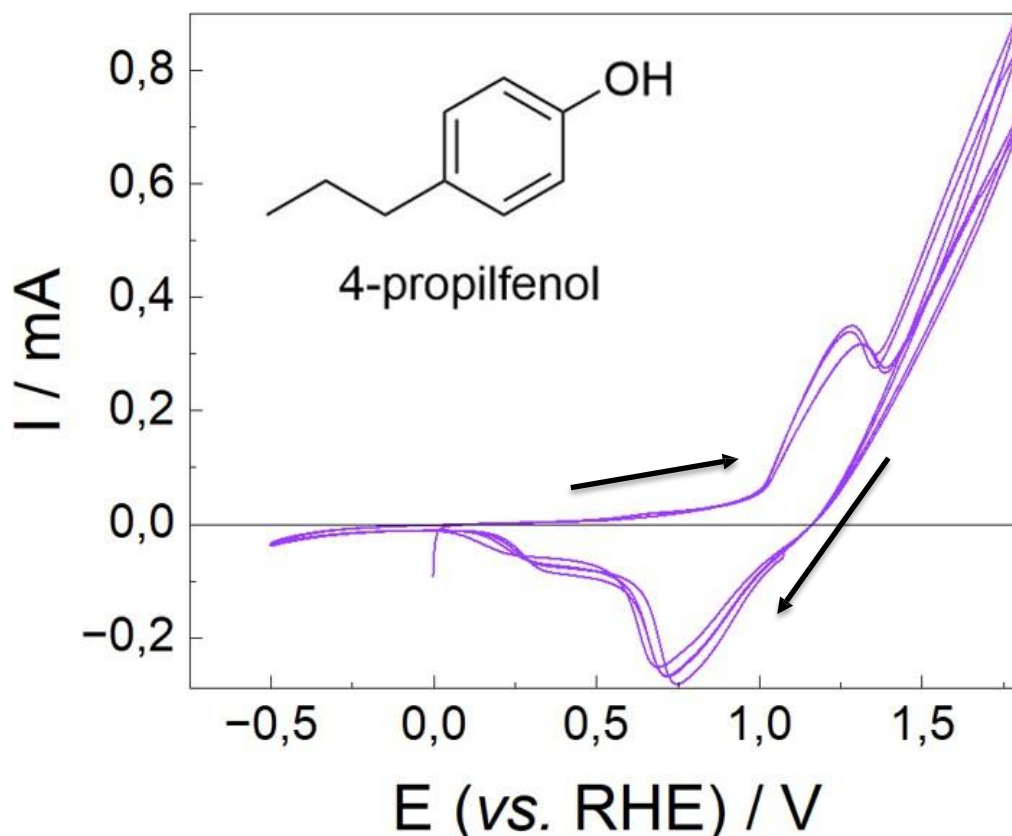
Figura 7: Voltametria cíclica do *p*-cresol.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Para a molécula *p*-cresol (Figura 7), observou-se picos tanto de oxidação quanto de redução, além de um sutil alargamento da voltametria no início do processo. Esse fenômeno está relacionado à adsorção de H no eletrodo.

Figura 8: Voltametria cíclica do 4-propilfenol.

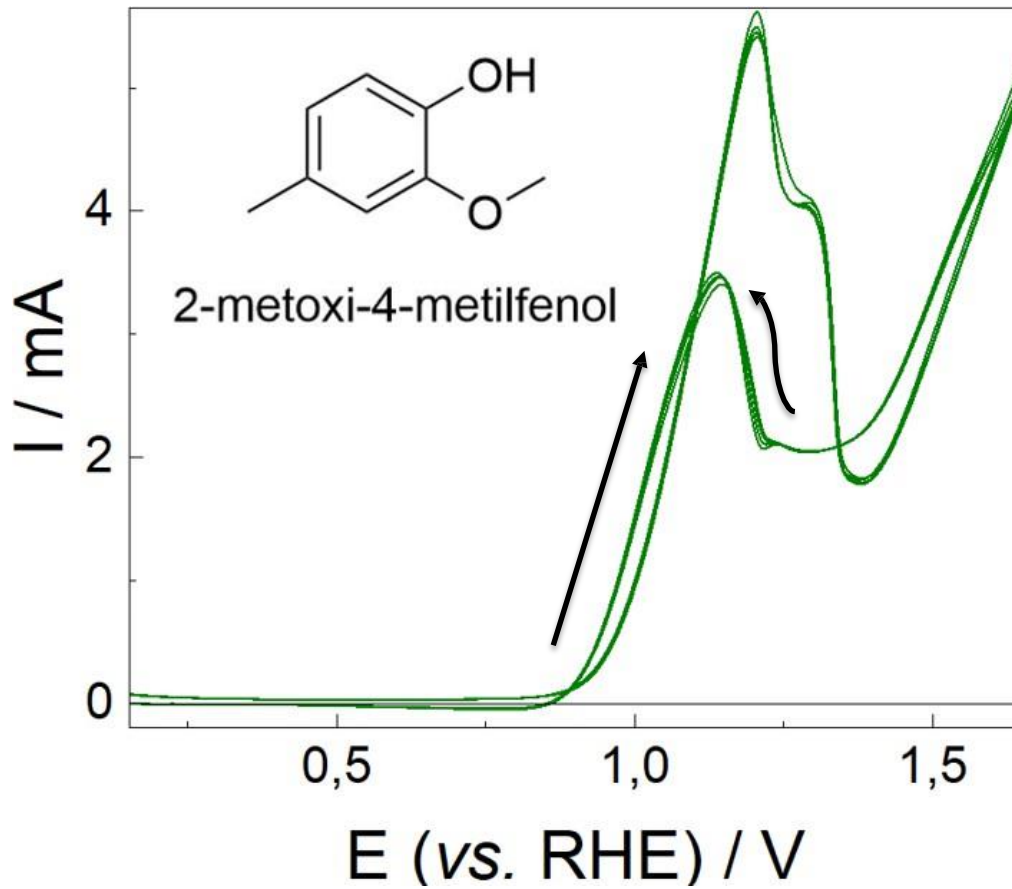


Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Para explicar o comportamento da voltametria do 4-propilfenol (Figura 8), deve ser feita uma comparação com o *p*-cresol (Figura 7). Estruturalmente, as duas moléculas são muito semelhantes, diferenciando-se apenas no número de carbonos na cadeia em *para*. A Figura 8 apresentou picos de potencial de oxidação e redução mais deslocados para a esquerda, ou seja, no sentido negativo, quando comparados à Figura 7. Além disso, também se observou que o pico da corrente de redução do 4-propilfenol é mais intenso. A causa desse fenômeno deve estar associado à molécula, pois o aumento do número de carbonos da cadeia em *para* promove o efeito doador de elétrons, gerando picos de corrente de redução maiores e potenciais de pico mais deslocados.⁵

⁵ MAGALHÃES, J. L. **Propriedades Fotofísicas de substituintes aromáticos em derivados da N-metil-1,8-naftalimida: uma correlação entre dados teóricos e experimentais.** 2006. 104 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

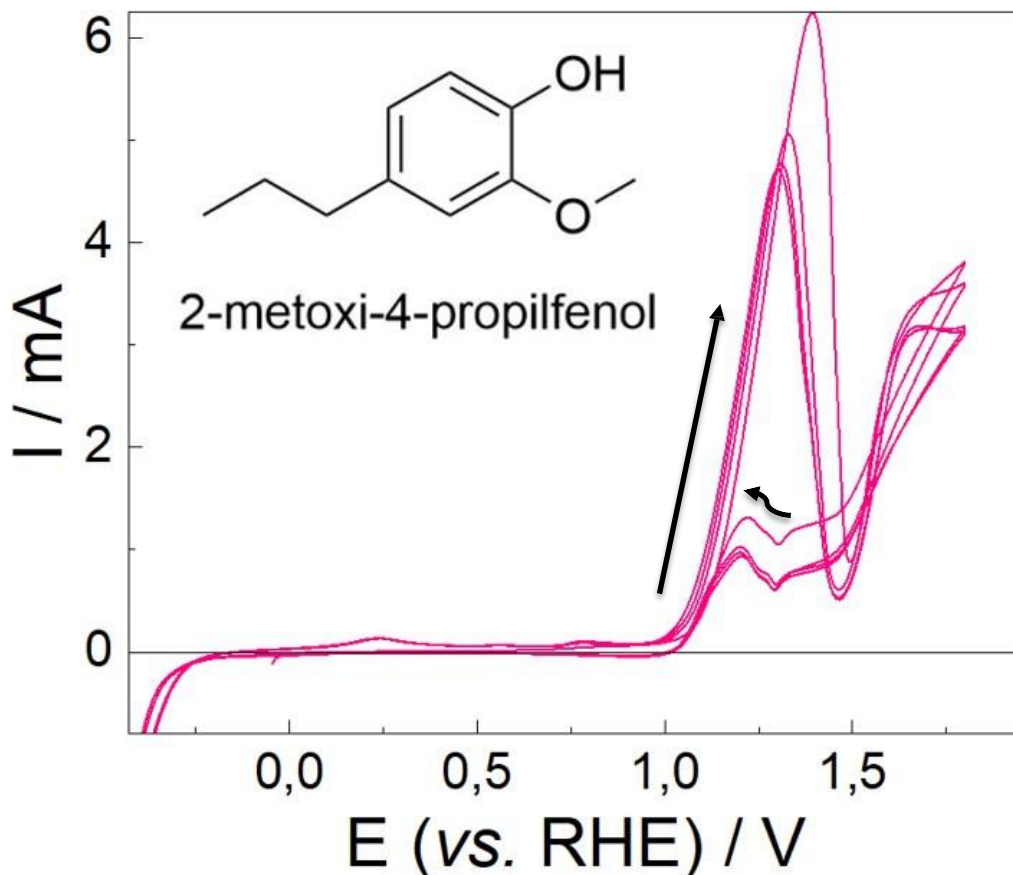
Figura 9: Voltametria cíclica do 2-metoxi-4-metilfenol.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Em relação às Figuras 7 e 8, o perfil da voltametria para o 2-metoxi-4-metilfenol se mostrou muito diferente. É possível observar que, inicialmente, há um brusco aumento na corrente de pico de oxidação, durante a varredura no sentido negativo, ao invés de um pico de redução, observou-se um novo processo de oxidação, gerando uma histerese no perfil voltamétrico. Esse efeito foi compreendido como devido ao efeito retirador de elétrons, ocasionado pela presença de um grupo éter em *meta*.

Figura 10: Voltametria cíclica do 2-metoxi-4-propilfenol.

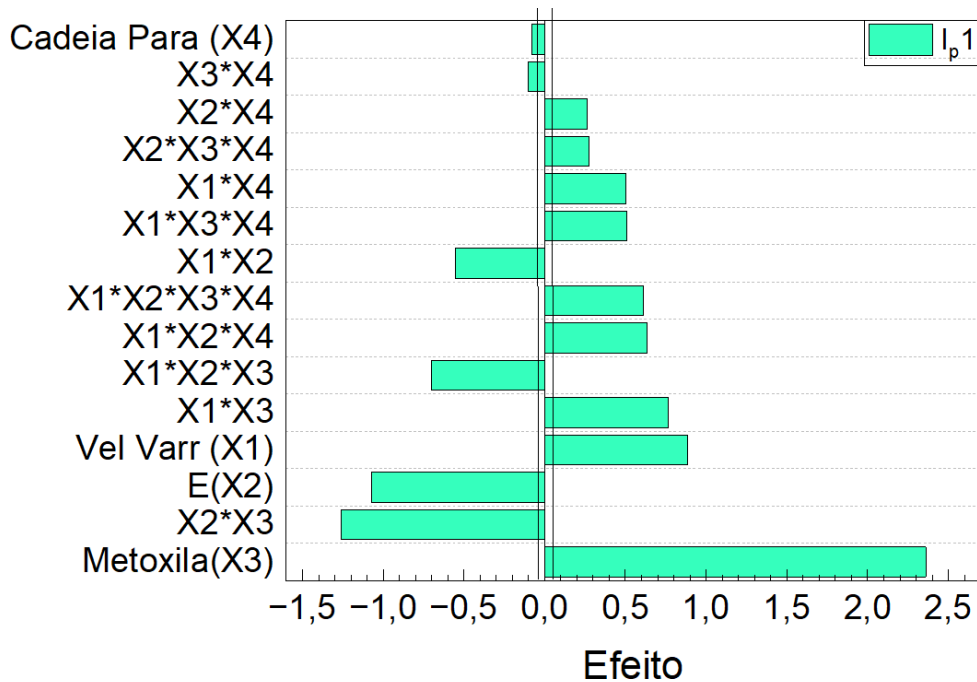


Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Utilizando-se da mesma estratégia comparativa, nota-se que a única diferença estrutural entre as moléculas 2-metoxi-4-metilfenol e 2-metoxi-4-propilfenol está no tamanho da cadeia em *para*. O incremento característico da corrente de pico de oxidação, quando comparando a Figura 10 às Figuras 7 e 8, devido à presença do grupo metoxila, ocorreu, assim como para a Figura 9. Não obstante, a corrente de pico de varredura reversa, embora ainda seja anódica, mostrou uma considerável queda. A voltametria do 4-propilfenol (Figura 8) ilustrou o favorecimento do pico de redução ao aumentar o número de carbonos na cadeia em *para*, ocasionado pelo efeito retirador de elétrons, fenômeno que se repete na figura 10, agora levando em consideração a presença do grupo metoxila na molécula. Entretanto, é possível afirmar que há uma dualidade na voltametria: os efeitos doador e retirador de elétrons. O primeiro, ressaltado pela diminuição do pico de varredura reversa ao aumentar da cadeia. O segundo, em que as correntes de pico, em ambos os sentidos da varredura, se sustentam em marcas acima de zero.

Com todas as voltametrias cíclicas obtidas, foi feita uma análise estatística dos dados, relacionando entre si todas as variáveis que influenciam na reação eletroquímica, nesse caso: velocidade de varredura, janela de potencial, presença da metoxila e aumento da cadeia em *para*. Essa análise foi feita por Diagramas de Pareto, separados pelas coordenadas de pico de corrente (Figuras 11 e 12) e potencial (Figuras 13 e 14).

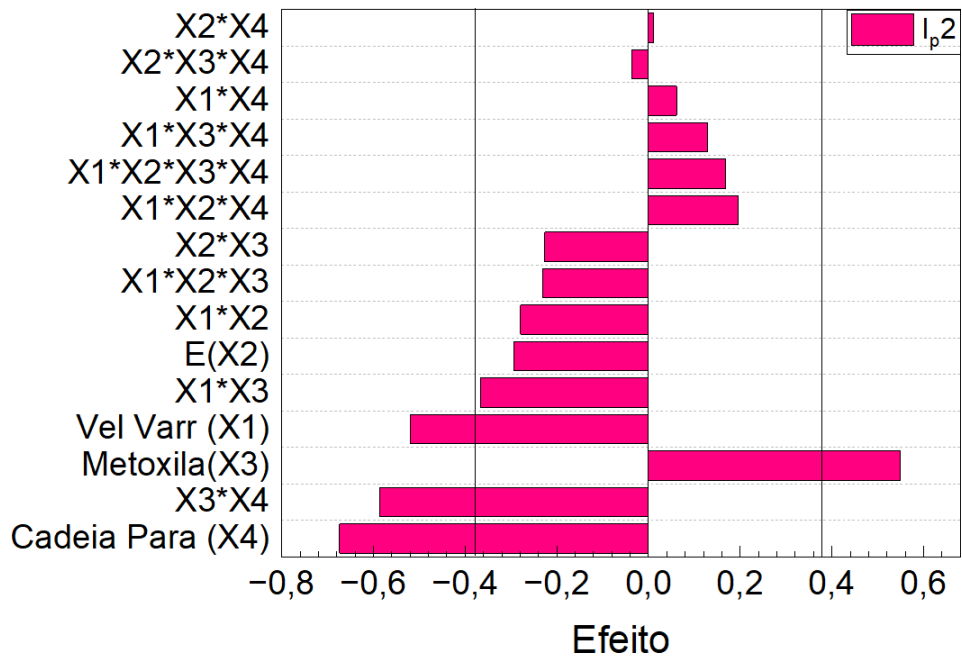
Figura 11: Diagrama de Pareto: corrente de pico de oxidação da varredura no sentido positivo.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

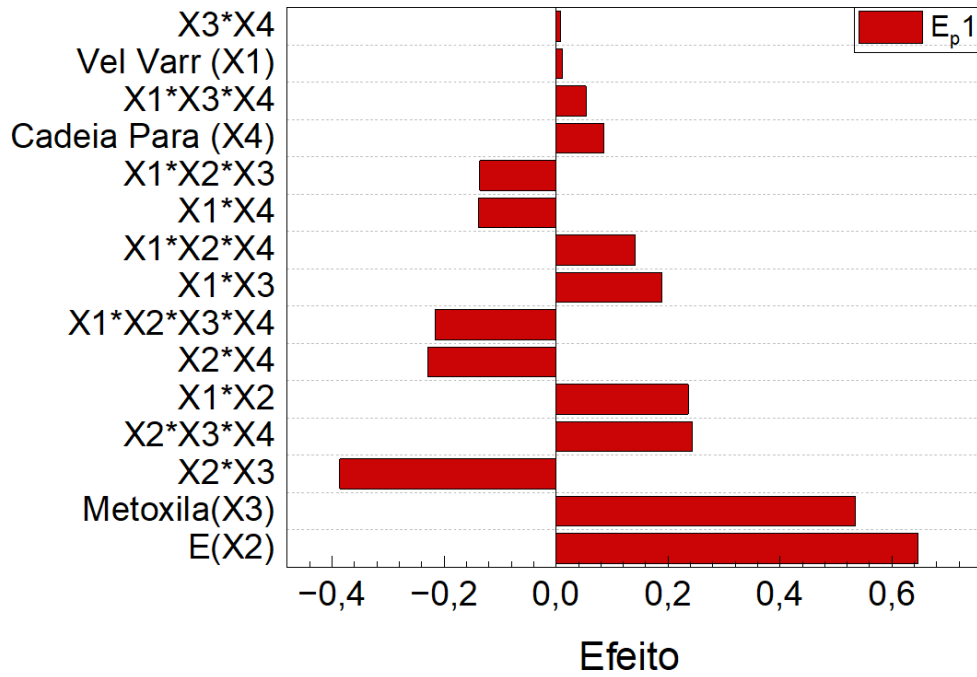
A Figura 11 demonstra como todas essas variáveis se relacionam na corrente de pico de oxidação diante de um nível de significância, nesse caso de 95%. Esse nível está indicado no diagrama pelas linhas pretas muito próximas da origem, no eixo das abscissas, ressaltando que todas as variáveis do diagrama que tiverem efeito maior em relação às linhas têm influência direta na velocidade da reação eletroquímica. A análise foi feita da mesma forma para os outros diagramas, ilustrados pelas figuras 12 a 14.

Figura 12: Diagrama de Pareto: corrente de pico de redução.



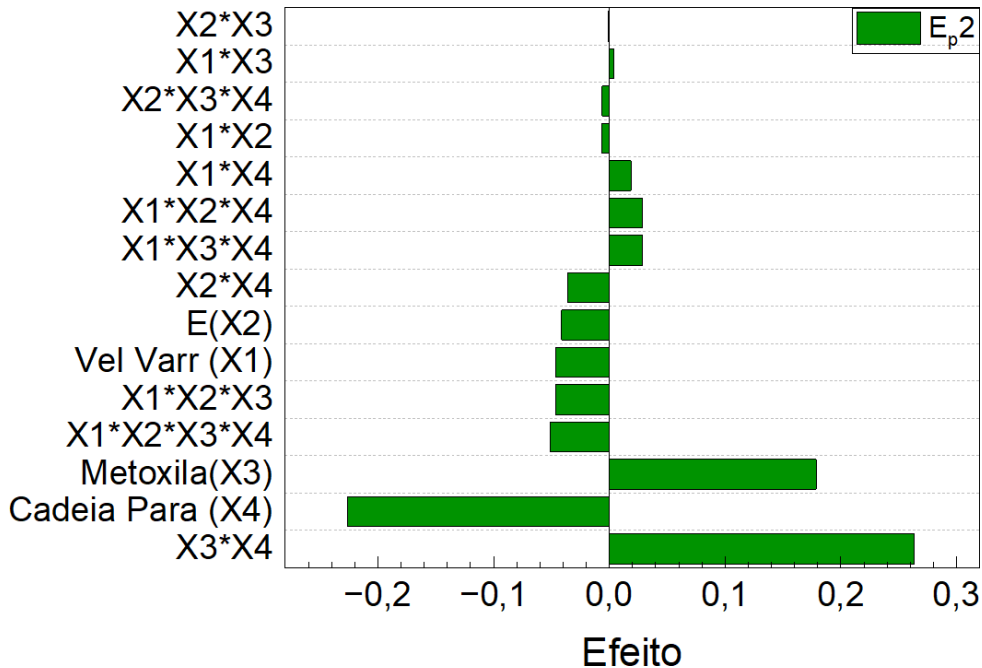
Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Figura 13: Diagrama de Pareto: potencial de pico de oxidação.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

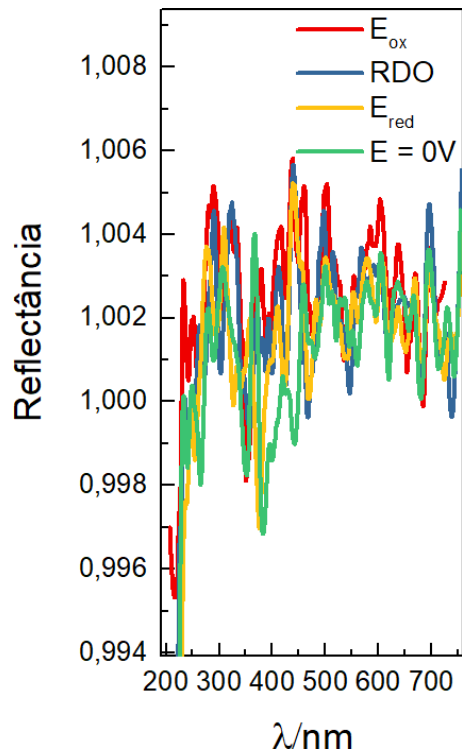
Figura 14: Diagrama e Pareto: potencial de pico de redução.



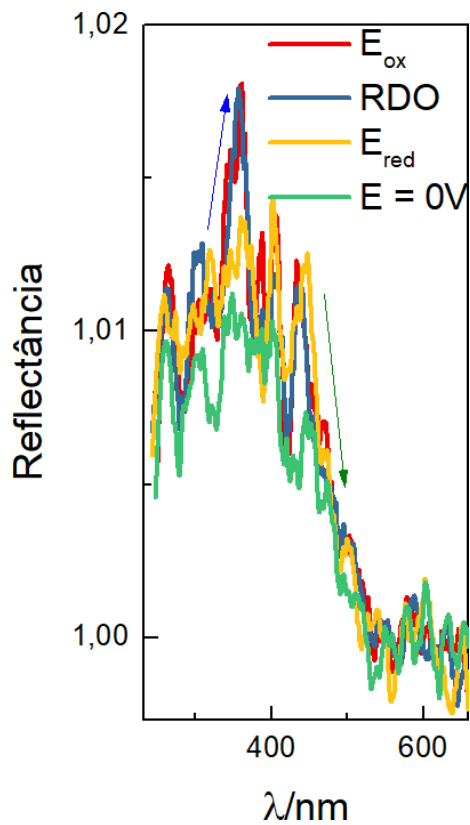
Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Comparativamente, os níveis de significância nos diagramas das figuras 12 a 14 ilustram diferentes efeitos nas reações eletroquímicas. Na figura 12, apenas a presença da metoxila, o aumento da cadeia em *para* e a velocidade de varredura influenciam no processo para a corrente da varredura no sentido negativo, ao passo que nas figuras 13 e 14, todas as variáveis presentes no diagrama têm efeito nos potenciais de pico.

Então, para melhor investigar a estrutura das moléculas e sua interação com o meio reacional, foram coletados espectros UV-Vis de cada molécula, relacionando reflectância com comprimento de onda. A reflectância representa a fração da luz incidente que é refletida pelo eletrodo, em que valores mais altos indicam que a amostra reflete mais luz nesse comprimento de onda, enquanto valores mais baixos indicam maior absorção. Foram coletados quatro espectros diferentes para cada molécula: Potencial de oxidação (E_{ox}), Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO), potencial de redução (E_{red}) e potencial a 0V ($E = 0V$).

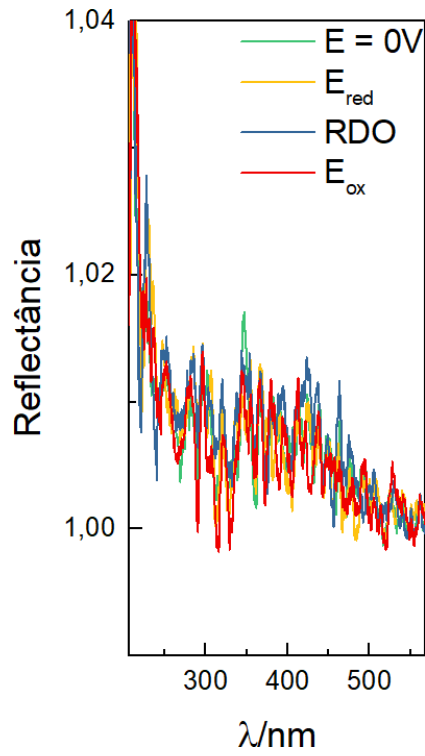
Figura 15: Espectro UV-Vis do *p*-cresol.

Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Figura 16: Espectro UV-Vis do 4-propilfenol.

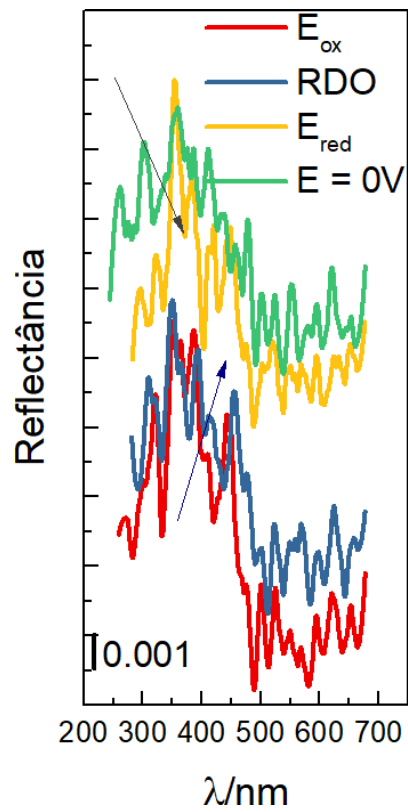
Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Figura 17: Espectro UV-Vis do 2-metoxi-4-metilfenol.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Figura 18: Espectro UV-Vis do 2-metoxi-4-propilfenol.



Fonte: elaborada pelo Autor (2024).

Para explicar cada espectro obtido, deve-se levar em consideração que picos altos de reflectância em certos comprimentos de onda sugerem que a luz é fortemente refletida nessas regiões, indicando menos absorção. As valas (ou quedas) de reflectância, por sua vez, sugerem absorção nesses comprimentos de onda, o que pode estar relacionado a transições eletrônicas ou características moleculares específicas. Observaram-se esses comportamentos nos espectros do 4-propilfenol e do 2-metoxi-4-propilfenol (Figuras 16 e 18, respectivamente), com picos e valas pronunciados. Nos dois casos, há maior reflectância no E_{ox} e na RDO em comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (200 nm – 400 nm), ou seja, há menor absorção nesse intervalo, comportamento de consumo da espécie. Também há quedas de reflectância, observadas em torno de 500 nm, indicando que há maior absorção de luz no potencial a 0 V e no E_{red} , indicando geração de espécie.

Pensando-se em um processo eletroquímico, quando se observa menor reflectância (ou seja, maior absorção) em potenciais de 0 V e em potenciais de redução, isso geralmente indica mudanças no estado eletrônico e estrutural do material na interface eletrodo/solução devido à aplicação do potencial. A diminuição da reflectância nesses potenciais sugere que as espécies na superfície do eletrodo estão sendo reduzidas, ou seja, está ocorrendo transferência de elétrons. Quando uma espécie é reduzida, sua estrutura eletrônica pode ser alterada, resultando em uma mudança em como ela interage com a luz (OLMO et al., 2022). A absorção aumenta nesses estados reduzidos, o que explica a menor reflectância observada. A redução pode criar estados eletrônicos (níveis de energia) que são mais propensos a absorver luz em certas faixas de comprimento de onda.

5 CONCLUSÃO

A estratégia abordada pelo tratamento com as moléculas modelo de lignina torna todo o processo investigativo dos mecanismos e da cinética do processo eletroquímico muito mais simplificado e detalhado, uma vez feito para sítios específicos da macromolécula. A aplicação das técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, torna o entendimento mecanístico e cinético dos processos redox mais eficiente, quando aliada às ferramentas quimiométricas, como o planejamento fatorial experimental, e amarrados à espectroeletroquímica *in situ*. Essas associações aumentam a confiabilidade dos resultados, configurando uma abordagem analítica de muito maior controle, pois todas as variáveis no processo são analisadas ao mesmo tempo e monitoradas em tempo real.

REFERÊNCIAS

- AWAN, I. Z. et al. **Heterogeneous Catalysis as a Tool for Production of Aromatic Compounds from Lignin**. Em: *Studies in Surface Science and Catalysis*. [s.l.] Elsevier Inc., 2019. v. 178p. 257-275.
- Bawareth, B., di Marino, D., Nijhuis, T. A., & Wessling, M. (2018). **Unravelling Electrochemical Lignin Depolymerization**. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(6), 7565-7573.
- Campanhã Vicentini, F., Carlos, L., Figueiredo-Filho, S., Janegitz, B. C., Santiago, A., Pereira-Filho, R., & Fatibello-Filho, O. (2011). **PLANEJAMENTO FATORIAL E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ag(I) EMPREGANDO UM ELETRODO DE PASTA DE NANOTUBOS DE CARBONO**. In *Quim. Nova* (Vol. 34, Issue 5).
- Corey, E. J., & Feiner, N. F. (1991). **Electroorganic Reactions. 38. Mechanism of Electrooxidative Cleavage of Lignin Model Dimers**. In *J. Acta Chem. Scand* (Vol. 56, Issue 28).
- Dourado, A. H. B. (2022). **Electric Double Layer: The Good, the Bad, and the Beauty**. In *Electrochem* (Vol. 3, Issue 4, pp. 789-808). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).
- DOURADO, A. H. B. et al. **CuO as (electro)catalyst for lignin valorization**. *Applied Catalysis A: General*, v. 671, p. 119583, fev. 2024.
- DU, X. et al. **Electrochemical Lignin Conversion**. *ChemSusChem*, v. 13, n. 17, p. 4318-4343, 2020.
- DUAN, H.; WANG, F. **Opportunities for electrocatalytic biomass valorization**. *Chem Catalysis*, v. 2, n. 4, p. 641-643, abr. 2022.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018a). **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry**. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
- Garedew, M., Lin, F., Song, B., DeWinter, T. M., Jackson, J. E., Saffron, C. M., Lam, C. H., & Anastas, P. T. (2020). **Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production**. In *ChemSusChem* (Vol. 13, Issue 17, pp. 4214-4237). Wiley-VCH Verlag.
- GHAHREMANI, R.; STASER, J. A. **Electrochemical oxidation of lignin for the production of value-Added chemicals on Ni-Co bimetallic electrocatalysts**. *Holzforschung*, v. 72, n. 11, p. 951-960, 1 nov. 2018.
- Kissinger, P. T. Heineman, W. R. (1983). **Cyclic Voltammetry**. *Journal of Chemical Education* (Vol. 60, p. 702-706). ACS Publications.

MAGALHÃES, J. L. **Propriedades Fotofísicas de substituintes aromáticos em derivados da N-metil-1,8-naftalimida: uma correlação entre dados teóricos e experimentais.** 2006. 104 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

Mäntele, W. Deniz, E. (2016). **UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Vol. 173 p. 965-968). Elsevier B.V.

Movil-Cabrera, O., Rodriguez-Silva, A., Arroyo-Torres, C., & Staser, J. A. (2016). **Electrochemical conversion of lignin to useful chemicals.** *Biomass and Bioenergy*, 88, 89-96.

NOVA CANA. **Processos da fabricação do etanol.** Disponível em: <https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>. Acesso em: 02/12/2024.

Olmo, F., Rodriguez, A., Colina, A., & Heras, A. (2022). **UV/Vis absorption spectroelectrochemistry of folic acid.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, 26(1), 29-37.

ROSS, J. R. H. **Catalysis in Biomass Conversion.** Em: Contemporary Catalysis. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 343-364.

SAHA, K. et al. **Extraction of lignin, structural characterization and bioconversion of sugarcane bagasse after ionic liquid assisted pretreatment.** 3 Biotech, v. 8, n. 8, p. 374, 12 ago. 2018.

Santos, S. G., Marques, A. P., Lima, D. L. D., Evtuguin, D. v., & Esteves, V. I. (2011). **Kinetics of eucalypt lignosulfonate oxidation to aromatic aldehydes by oxygen in alkaline medium.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(1), 291-298.

Tolba, R., Tian, M., Wen, J., Jiang, Z. H., & Chen, A. (2010). **Electrochemical oxidation of lignin at IrO₂-based oxide electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 649(1-2), 9-15.

Zirbes, M., & Waldvogel, S. R. (2018). **Electro-conversion as sustainable method for the fine chemical production from the biopolymer lignin.** In *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 14, pp. 19-25). Elsevier B.V.