



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Airton Juliano Damaceno

Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de
cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado

São José do Rio Preto

2016

Airton Juliano Damaceno

Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de
cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani
Coorientadora: Profa. Dra. Iêda Aparecida Pastre Fertonani

São José do Rio Preto

2016

Damaceno, Airton Juliano.

Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado / Airton Juliano Damaceno. -- São José do Rio Preto, 2016

99 f. : il., tabs.

Orientador: Fernando Luis Fertoni

Coorientador: Iêda Aparecida Pastre Fertoni

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química da biomassa. 2. Cana-de-açúcar - Variedades. 3. Extração (Química) 4. Lignina. 5. Análise térmica. 6. Energia elétrica e calor - Cogeração. I. Fertoni, Fernando Luis. II. Fertoni, Iêda Aparecida Pastre. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 577.15.03

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Airton Juliano Damaceno

Caracterização da lignina extraída de bagaço de variedades de
cana-de-açúcar e desenvolvimento de eletrodo modificado

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química, junto ao Programa de
Pós-Graduação em Química, do Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, Campus de São José do
Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fernando Luis Ferttonani
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud
UNIARA – Araraquara

Prof. Dr. Marcelo de Freitas Lima
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
08 de junho de 2016

Dedico a realização deste estudo a minha família e meus pais que
amo, admiro e respeito

Airton José Damaceno e Alzira Montarin Damaceno (Pais)

Fabiana Damaceno (Irmã)

Aos meus avós e em memória ao meu Avô amado Pedro Montarin que nos deixou com uma imensa saudade, mas também nos deixou muitos ensinamentos e alegrias que jamais serão esquecidas. E claro aos meus grandes amigos presentes nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela possibilidade da vida, por sempre estar presente me fortalecendo, me amparando e por me mostrar a grande força que existe no amor, independentemente de qual seja a circunstância que estivermos. Também agradeço por sempre colocar na minha vida pessoas especiais que me ajudam a seguir a jornada mesmo quando ela parece impossível.

À minha família, que sem eles eu não seria o que sou hoje, por todo carinho, toda dedicação, todo amor depositados ao longo da minha vida.

Um dia me disseram que na Universidade construiríamos laços de amizades que levaríamos para a vida toda, hoje posso dizer que é um fato. Contrui ao longo desses anos uma verdadeira Força Armada (Força Amiga), conhecida como FAB, intitulada mosqueteiros, cujos integrantes são Filipe Corrêa Guizellini, Airton Juliano Damaceno e Bruno Trevizan Franzin. Quero agradecer pela força, amizade e parceria.

Tem uma pessoa que preciso agradecer muito pela amizade, parceria, conselhos, rizadas, pelas fases, pela preocupação, pela disposição meu grande AMIGO/IRMÃO Bruno Trevizan Franzin.

Registro aqui a amizade, iniciada em 2003 e que ao longo dos anos sempre se faz presente e irá se fazer ao longo da vida meu Grande Amigo Zé vulgo Jeferson Mendonça Gracia, uma pessoa muito especial.

A Força Armada também é composta por outro pelotão de combatentes natos conhecidos como Olavo Micali Perrone, Nelise M. Ospedal, MirelleTakaki (Michelli/Guilherme), Rafael dos Santos Maceno, Jeferson Mendonça Garcia, Douglas Souza Reis Luis, LuisEuardo Motta Vicente, Tamara, Quinelato (Cris) entre outros.

A Família Laboratório de Fotoquímica (Família FLQ), cujo integrantes são: Lucas (Juventino), Matheus (Zé), Cecilia Zito, Maressa, Vagner (Resmunguento), Carla Suiane, Fernando Peres (VO), Tamara, Carla, Lívia, Tony, Joel, Quinelato, Stephane, João Matheus Lucas, Matheus Roberto, Bárbara, Matheus de Marque e ao pessoal da velha guarda com quem pude conviver no dia-a-dia: Rafael

(Gaúcho), Letícia (Lechuga), Gabriel (Bixo), Paulo (Capital), Bruno Binhardi, Rafael Nunes, André (Japonês), Lucas Amoriele Gracia, Bruno (NX Zero), Danielly essas pessoas sensíveis, ímpares que fazem desse lugar um lar. Caso as paredes um dia fossem escrever o que acontece nesse laboratório, elas certamente escreveriam um livro contando uma história de amizade, companheirismo, superações, frustrações, limpeza e bagunça, e alguns trotes nas redes sociais. Jamais esquecerei este lugar tão fabuloso, incrível.

Às Profa. Dra. Iêda Ap. Pastre Fertonani, Vera Ap. de Oliveira Tiera e Lídia Maria de Almeida Plicas pela orientação no estágio básico no Ensino de Química que foi de grande importância na minha vida.

Ao meu Orientador Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani, mais conhecido com Grande Major, uma pessoa com quem apreendi muitíssimo. Tenho a convicção que além da relação profissional e acadêmica somos grandes amigos e o levarei para a vida toda. Tenho muita honra em dizer que sou orientando e amigo dessa pessoa tão nobre, tão querida. Uma pessoa que ao lado da “Profa. Dra. Pastre”, como ele mesmo diz, são profissionais e amigos admiráveis, aos quais possuo uma tremenda gratidão, respeito, carinho e admiração.

Não poderia deixar de agradecer a uma pessoa muito especial, mas muito especial mesmo a Juliana dos Santos Gabriel, a minha Namorada. A cada dia que passa o meu amor e carinho crescem, posso com toda a autoridade dizer que somos amigos, companheiros, amantes, compreensivos e sempre em sintonia. Estamos separados por um oceano neste momento mas unidos pelos pensamentos e coração. Ela me presenteou com uma nova família composta pelo João Gabriel, Jacira, Dona Isaura, Gabriela, Alexandre, Michele, Amadinha, pessoas que a cada dia conquistam meu coração. Muito obrigado por toda motivação, compreensão e força durante esta jornada.

À todos os funcionários que fazem com que o IBILCE funcione, que têm muita paciência para nos atender ao longo dos anos em especial ao Betão e ao seu Nelson pela amizade.

Agradeço o apoio dos funcionários Claudinei (Clau), Eliane (Lili), Daniela (Dani), Jucilene (Ju), Nilson, Rita, Glaucia, Dulce pelo carinho, confiança, disposição e acolhimento sempre presentes.

Um agradecimento especial às equipes do DQCA deste instituto pela possibilidade de parceria e uso de equipamentos, do laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia, Profa. Vera Ap. e Prof. Marcio Tiera; Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica, Prof. Maurício Boscolo; Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), Profs. Marcia e Altair; Laboratório de Estudos em Peptídeos (LEPE), Profa. Marcia Cabrera; Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), Prof. Diogo Volanti.

Ao Laboratório de Amido e Panificação do Departamento de Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, deste instituto, da Profa. Célia e em especial a doutoranda Mariana Costa pela possibilidade de uso do difratômetro de raios-x.

Ao Laboratório de Análise Térmica do IQ – Unesp- Araraquara, Profa. Marisa Spirandeli Crespi e Prof. Clóvis Augusto Ribeiro, a Lilian D. de M. Torquato, Douglas, Eric SeitiYamanaka e Gisele Bernabé, pelos ensinamentos sobre os equipamentos de análises térmicas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais com a Prof^a Dr^a Alessandra de A. Lucas do Departamento de Eng. de Materiais – DEMa Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

*“Quando estiver em dificuldades e pensar em desistir,
lembre-se dos obstáculos que já superou.*

Olhe para trás.

*Se tropeçar e cair, levante,
não fique prostrado, esqueça o passado.*

Olhe para frente.

*Ao sentir-se orgulhoso, por alguma realização pessoal,
sonde suas motivações.*

Olhe para dentro.

*Antes que o egoísmo o domine, enquanto seu coração é
sensível,*

socorra aos que o cercam.

Olhe para os lados.

Nunca se afaste de seus sonhos, pois se eles se forem,

você continuará vivendo,

mas terá deixado de existir

Na escalada rumo às altas posições, no afã de

concretizar seus sonhos,

observe se não está pisando em alguém.

Olhe para baixo.

Em todos os momentos da vida, seja qual for sua

atividade,

busque a aprovação de Deus.

Olhe para cima”.

Charles Chaplin

RESUMO

O Brasil é líder na produção de cana-de-açúcar e a cada ano o setor vem crescendo e buscando novas formas para diversificar a planta de produção. Tal fato que o nome da indústria evoluiu de sucroalcooleira para sucroenergéticas devido à importância da co-geração de energia a partir da queima do bagaço nas caldeiras. A bioeletricidade de cana-de-açúcar caminha a passos constantes e segue com vários projetos pelo país, devido as usinas estarem próximas dos centros e distribuição/consumo. Outra empresa que busca esta diversificação da sua planta são as indústrias de papel e celulose, principalmente dos seus rejeitos (lignina). Este trabalho tem como objetivo extrair lignina de diferentes variedades de cana-de-açúcar para identificar a variedade que tem melhor rendimento na extração da lignina e rendimento energético, comparar com o bagaço misto (mistura de várias variedades) e por fim desenvolver imunossensores por meio da reação entre antígenos e anticorpos sobre superfícies condutoras de nanografite a partir da mistura de lignina de bagaço de cana e lignina Kraft. A grande questão é a aplicação eletroquímica com o desenvolvimento de imunossensores devido a alta sensibilidade e principalmente pelo baixo custo e utilização em área clínica. A partir do presente estudo pode-se inferir que a variedade SP83-2847 possui o maior rendimento na extração da lignina, já em relação à perda calorífica a variedade SP84-1431 obteve o maior valor e a RB86-7515 o menor. Após a extração da lignina o bagaço resultante contendo celulose e hemicelulose apresentou ser mais estável termicamente. As Técnicas de Raios-x e infravermelho confirmaram a extração da lignina, além de demonstrar que existe resíduo da fração de celulose e hemicelulose na lignina extraída e que o mesmo ocorre quando extraímos a lignina, uma fração fica na celulose. O eletrodo construído a partir do composto nanografite-lignina kraft modificado com cobre apresentou atividade eletroquímica, estabilidade mecânica e eletroquímica.

Palavras-Chave: lignina, variedades de cana, bagaço de cana-de-açúcar, imunossensores, análise térmica, cogeração.

ABSTRACT

Brazil is a leader in sugarcane production, growing each year and looking for new ways to diversify the plant production. By the way, the industries names evolved from sugar and alcohol to sugar and energy due to its importance in energy cogeneration from bagasse burning in boilers. The cane bioelectricity walks in constant steps and continues with various projects around the country, because the plants are close downtown and distribution and consumption centers. Another company seeking this diversification of the plant are the industries of pulp and paper especially its residues (lignin). This project aims to extract lignin from different varieties of sugarcane to identify the the best performer in the extraction and energy efficiency compared with the mixed bagasse sample (mixture of several varieties) and finally develop immunosensors through the reaction between antigens and antibodies on conductive nanographite surfaces from Kraft lignin and bagasse's lignin mixture. The great question is the development of immunosensors due to high sensitivity and especially the applicability in the clinical area. From this study it can infer that the SP83-2847 variety has the highest extraction yield of lignin, as compared to loss heat the variety SP84-1431 obtained the highest value and the lowest was the RB86-7515. After lignin extraction, the resulting residue containing cellulose and hemicellulose showed to be more thermally stable. XRD and FTIR results confirmed lignin extraction and demonstrated that there is remnant cellulose and hemicellulose fraction of extracted lignin and the same occurs when we extract lignin, a fraction remains in cellulose. The electrode constructed from the composite kraft lignin-nonographite modified with copper showed electrochemical activity, mechanical stability and electrochemistry. These were applied to investigate uric acid in simulated blood plasma samples. For sure lignin is a byproduct that in near future will be a very promising and profitable raw materials in different industries.

Keywords: Lignin, sugarcane varieties, bagasse sugarcane, immunosensors, thermal analysis, cogeneration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. A. Montanha de Bagaço contido nas Usinas Sucroalcooleira	24
Figura 1. B. Licor Negro (dos Santos, E. T. <i>et al</i> , 2015)	25
Figura 2. A) constituição morfológica da cana-de-açúcar; B) localização do parênquima no colmo (OLIVEIRA, 2006)	28
Figura 3. SP84-2025 Figura 4. RB86-7515 Figura 5. RB85-5536.....	31
Figura 6. SP81-3250 Figura 7. SP83-2847 Figura 8. SP84-1431.....	31
Figura 9. Estrutura da celulose (SJÖSTRÖM, 1993)	33
Figura 10. Estrutura parcial da hemicelulose (Alves, 2011).....	33
Figura 11. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001)	34
Figura 12. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina: (a) p-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) seringila (SANTOS, 2001; ALVES, 2011)	34
Figura 13. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides: guaiacila (G), seringila (S) e p-hidroxifenila (H), (BARBOSA et al., 2008)	35
Figura 14. Produtos Químico derivados da Lignina (KLOCK, 2013).....	36
Figura 15. Mecanismo de ação da mieloperoxidase	39
Figura 16. Modelo esquemático do funcionamento de um biossensor	41
Figura 17. Eletrodo de nanocompósito de nanografite-lignina.....	48
Figura 18. Fórmula Estrutura do Ácido Úrico	50
Figura 19. Variedade – SP85-2025 a) RSS b) RLip c) RLig.....	52
Figura 20. Variedade – SP86-7515 a) RSS b) RLip c) RLig.....	52
Figura 21. Variedade – SP85-5536 a) RSS b) RLip c) RLig.....	52
Figura 22. Variedade – SP81-3250 a) RSS b) RLip c) RLig.....	53

Figura 23. Variedade – SP83-2847 a) RSS b) RLip c) RLig.....	53
Figura 24. Variedade – SP84-1431 a) RSS b) RLip c) RLig.....	53
Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho das variedades e bagaço misto das amostras <i>in natura</i>	54
Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho das variedades e bagaço misto para a RLig.....	57
Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina extraída do bagaço misto e das variedades de cana-de-açúcar	58
Figura 28. Espectro de absorção na região do infravermelho em comparação as amostras <i>in natura</i> , RLig e Lignina da variedade SP84-2025.....	58
Figura 29. Espectro de absorção na região do infravermelho em comparação as amostras lignina bagaço misto, lignina kraft, nanografite e composto de lignina kraft + nanografite.....	59
Figura 31. Difratoograma de Raio – X do bagaço misto e das variedades, após a remoção da lignina.	62
Figura 32. Difratoograma de Raio – X da lignina extraída do bagaço misto (lignina mista) e das variedades	63
Figura 33. Perfil da curva TG para as diferentes variedades estudadas: SP-2025, RB-7515, RB-5536, SP-3250, SP-2847, SP1431; posterior a cada fase de extração: a) RSS, b) RLip, c) In-natura, d) RLig. Com vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C	65
Figura 34. Perfil da Curva TG da amostra SP84-1431: <i>in natura</i> (-----) posterior a extração dos RSS (-----), de RLip (-----), RLig (----) e Lignina (-----). Com vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min ⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C	66
Figura 35. Apresentação do gráfico de colunas das % de perda de massa para as variedades estudadas após as extrações.....	68

- Figura 36.** Perfil das Curvas TG obtidas para a Lignina das variedades: a-) RB86-7515 (-----), RB85-5536 (-----). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C..... **69**
- Figura 37.** Perfil das Curvas TG obtidas para a Lignina das variedades: SP84-2025 (-----), RB86-7515 (-----), RB85-5536 (-----), SP81-3250 (-----) SP83-2847 (-----), SP84-143(-----), bagaço misto (-----). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C..... **70**
- Figura 38.** Apresentação das % de perdademassada Lignina de acordo com as variedades estudadas e o bagaço misturado **71**
- Figura 39.** Perfil das CurvasDTG obtidas para as variedades: SP84-1431, após a remoção dos sólidos solúveis (RSS (-----)); e após a remoção da lignina (RLig(-----)). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C..... **72**
- Figura 40.** Perfil das Curvas DTA obtidas para a variedade SP84-1431 após a remoção dos sólidos solúveis (RSS (-----)); e após a remoção da lignina (RLig(-----)). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C..... **73**
- Figura 43.** Perfil das Curvas DTA obtidas para a variedade RB-5536 após a remoção dos sólidos solúveis (RSS (-----)); e após a remoção da lignina (RLig(-----)). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C..... **74**
- Figura 42.** Imagens digitais obtidas por microscopia óptica das fibras de celulose obtidas das amostras da variedade SP- SP-2025 após a remoção dos sólidos solúveis, lipídios e da lignina. a) fundo cinza; b) fundo azul, para contraste **77**
- Figura 43.** Imagem da superfície do eletrodo de pasta de lignina-nanografite com Microscópio Digital - Dino Lite PlusAM - 313 – Aumento de 200 X **78**
- Figura 44.** Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de 85% nanografite e 15% óleo mineral (—) (NG), 25% de lignina kraft, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral (—)(LGK), 25% de lignina kraft purificada, 60% de nanografite e

15% de óleo mineral (—) (LGKP) e 25% delignina de bagaço de cana, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral (—) (LGB) em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6), v= 25 mV s⁻¹..... 79

Figura 45. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ com eletrodos de 85% nanografite e 15% óleo mineral (—), 70% nanografite, 15% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—), 60% nanografite, 25% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—) e 50% nanografite, 35% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—). (B) Valores de corrente de pico anódico, pico D (Figura 46 A) em função da porcentagem de lignina kraft; todos os substratos em presença de Cu metálico previamente eletrodepositado 80

Figura 46. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de nanografite (—) e nanografite-lignina (—) em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6), v= 300 mV s⁻¹. (B) Espectros de plano complexo obtidos para o eletrodo de nanografite (○) e eletrodo de nanografite-lignina (○). Faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, onda senoidal de 10 mV aplicada no E_{pa} observado na voltametria cíclica. As linhas ultrapassando os identificadores são os resultados de simulação com software empregando o circuito de Randles modificado..... 81

Figura 47. Modelo de circuito equivalente utilizado para análise dos dados obtidos com os gráficos de plano complexo obtidos com a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 82

Figura 48. Microscopia Eletrônica de transmissão do eletrodo de nanografite e do eletrodo de nanografite-lignina. A tensão da fonte utilizada foi de 200 kV; ampliações a: a)100 nm; b) 50nm. 84

Figura 49. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo nanografite-lignina em CuSO₄ 0,1 mol L⁻¹ e v = 300 mV s⁻¹..... 85

Figura 50. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo nanografite-lignina-Cu em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6) e v= 200 mV s⁻¹ (—); 300 mV s⁻¹ (—); 400 mV s⁻¹ (—) e 500 mV s⁻¹ (—)..... 86

Figura 51. (A) Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo nanografite-lignina-Cu em KCl 0,5 mol L⁻¹. (B) Dependência das correntes de pico anódica e catódica com a v. (C) dependência das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a raiz da quadrada de velocidade de varredura de potenciais..... **88**

Figura 52. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo branco (—); nanografite (—); nanografite-lignina (—) e nanografite-lignina-Cu (—) em presença de ácido úrico, 0,2 mM, em KCl 0,5 molL⁻¹ (pH 8), v= 100 mV s⁻¹ **89**

Figura 53. Mecanismo proposto para o funcionamento do eletrodo modificado com Cu-lignina-nanografite para oxidação de ácido úrico. **90**

Figura 54. (A) Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo nanografite-lignina modificado com cobre em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de ácido úrico. (B) Gráfico da dependência das correntes de pico anódica e catódica com v **91**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição Química do Bagaço de Cana após moagem (SANTOS, M. L. et al., 2011).....	29
Tabela 2. Proporções da pasta de nanografite-lignina.....	49
Tabela 3. Bandas de absorção na região de infravermelho para o material lignocelulósico	55
Tabela 4. Índice de Cristalinidade em % do material lignocelulósicos	63
Tabela 5. Valores de perda de massa em (m%) para as determinadas a partir da área abaixo do pico posterior a remoção os sólidos solúveis (RSS), da lignina (RLig.) e % de lignina.....	72
Tabela 6. Valores de área abaixo dos picos da curva DTA para as amostras após remoção dos sólidos solúveis (RSS) e lignina (RLig.), a quantidade de calor devido a presença da lignina (Δ^*) e a perda de calor com a remoção da lignina ($\frac{\%_{pc}}{\%_{pm}}^{**}$).....	76
Tabela 7. Dados obtidos com os espectros de plano complexo da Figura 50.....	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. características agronômicas das variedades estudadas (udop, 2016).....	30
Quadro 2. vantagens e desvantagens do uso da lignina para fins industriais	37
Quadro 3. aplicações da lignina	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica

ART: Açúcares Totais Redutores

ASTM: American Society for Testing and Materials

BEN: Balanço Energético Nacional

CONSECANA: Conselho dos Produtores de Cana-de-açúcar, Açúcar e Álcool
do Estado São Paulo

COPLANA: Cooperativa dos plantadores de cana da zona de Guariba LTDA

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA: Análise Térmica Diferencial

Embrapa: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GWh: Gigawatt Hora

Leit. Sac: Leitura Sacarimétrica

MEB: Matriz Energética Brasileira

MWh: Megawatt Hora

PBU: Peso do Bolo Úmido

PCTS: Pagamento de Cana pelo Teor de Sacarose

PROINFA: Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

RLig: Retirada de lignina

RLip: Retirada de Lipídios

RSS: Retirada de sólidos solúveis

TG: Termogravimetria

Tp/°C: Temperatura de pico em graus Celsius

UDOP: União dos produtores de Bioenergia

ZAECana: Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar

EPE: Empresa de Pesquisa Energética

MWh: Megawatt Hora

Δ : Perda Calorífica

pm: % de massa de lignina

pc: % de perda de calor devido a lignina

m%:Valores de massa

Kv: kilo Volts

mA: mini Ampere

Θ : Ângulo de incidência com a superfície

pH:potencial hidrogeniônico

PA: Pró-Análise

NG:Nanografite

LGKP: Lignina kraft purificada

LGK: Lignina kraft

LGB: Lignina de bagaço de cana

KCl: Cloreto de Potássio

Cu₂SO₄: Sulfato de Cobre

Rs: Resistência da Solução

R_{tc}: Resistência de transferência de carga

Z: Impedância de Warburg

CPE: Elemento constante de fase que representa a capacitância da dupla camada

k_{app}: Constante de velocidade de transferência eletrônica heterogênea aparente

F: Constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)

C: Concentração de ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio em solução (0,01 mol L⁻¹)

R: Constante física dos gases (8,3145 J K mol)

T: Temperatura em Kelvin

A: Área do eletrodo

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	24
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1- CANA-DE-AÇÚCAR	27
2.1.1-Histórico e expansão	27
2.1.2- Morfologia e Nomenclatura	28
2.1.3- Composição Química	29
2.1.4- Características das Variedades de Cana-de-açúcar estudada.....	29
2.1.5- Cogeração de Energia	31
2.1.6- Celulose.....	32
2.1.7- Hemicelulose.....	33
2.1.8- Lignina	33
2.1.9- Aplicação	36
2.2- ESTUDO ELETROQUÍMICO DA LIGNINA COMO ELETRODOS MODIFICADOS	38
2.2.1- Ácido Úrico.....	38
2.2.2- Eletrodos Modificados e Biossensores	40
3- OBJETIVOS.....	43
3.1- OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4- MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1- MATERIAIS	44
4.2- REAGENTES.....	44
4.3- INSTRUMENTOS	44
4.4- MÉTODOS.....	46
4.4.1-Extração dos Sólidos Solúveis	46
4.4.2-Extração Lipídica	47
4.4.3-Extração da Lignina	47
4.4.4- Construção dos Eletrodos	48

4.4.5- Preparação e Modificação do Eletrodo de Pasta de Nanografite-Lignina	49
4.4.6 - Preparo e Análise de Ácido Úrico	50
4.4.7- Desenvolvimento de Uma Rotina Analítica	50
4.4.8- Preparo das Amostras de Plasma	50
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 – IMAGEM DO BAGAÇO APÓS CADA ETAPA DE EXTRAÇÃO.....	52
5.2 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	54
5.2.1 – Bagaço de Cana –de-açúcar	54
5.2.2 – Eletrodo	59
5.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	60
5.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG) / ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	64
5.4.1 Análise das curvas TG.....	64
5.4.2- Análise das curvas DTG	71
5.4.3- Análise das curvas DTA	73
5. 5- APLICAÇÃO DA LIGNINA: CONSTRUÇÃO DO ELETRODO.....	77
5.5.1- Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Pasta de Nanografite Modificado com Lignina.....	77
5.2. DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE ÁCIDO ÚRICO COM O ELETRODO MODIFICADO COM CU-NANOGRAFITE-LIGNINA	88
6- CONCLUSÕES	91
7- DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS	93
8- REFERÊNCIAS	94

1- INTRODUÇÃO

O Brasil ao longo dos anos vem sendo o maior produtor mundial de cana-de-açúcar com aproximadamente 9 mil hectares plantados e produção de 690,98 milhões de toneladas de cana para a safra 2016/17 (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2016).

As usinas sucroalcooleiras processam a cana-de-açúcar para a extração do caldo realizado por moendas ou difusor gerando dois produtos muito lucrativos, o caldo será utilizado na produção de açúcar e etanol hidratado/anidro e o bagaço que será queimado nas caldeiras para geração de vapor e energia elétrica. A queima do bagaço corresponde 10,0 e 40,0 % do total produzido durante o processo industrial, o restante deste material (resíduo) é armazenado a céu aberto, como é demonstrado pela **Figura 1 A**, o que gera desperdício de matéria-prima. Recentemente a usina sucroalcooleira está utilizando o gagaço de cana-de-açúcar para à cogeração de energia e etanol de segunda geração.

Figura 1. A. Montanha de Bagaço contido nas Usinas Sucroalcooleira



Fonte – Jornal Estadão

Créditos: Hélivio Romero/AE

Sempre surgem discussões a respeito de produtos renováveis e não renováveis e a possível substituição dos não renováveis para os renováveis. Dessa forma, coprodutos e resíduos possuem um potencial enorme para agregar valor e têm uma função pontual nas indústrias químicas no que tange o fornecimento de

insumos para inúmeros setores da economia, como petroquímica, automotivo, construção civil, farmacêutico, cosmético, agronegócio. Hoje nomeamos como subprodutos do processo industrial, resíduos que podemos agregar valor, na **Figura 1 A/B** uma amostra é subproduto da indústria das usinas sucroalcooleiras e a outra das usinas de papel e celulose. Este resíduos apresentados acima tem como semelhança a produção de bioeletrecidade e vapor de processo, mas com um enorme potencial para utilização da lignina presente em ambos os casos para a construção das biorefinarias.

Figura 1. B. Licor Negro (dos Santos, E. T. *et al*, 2015)



A biomassa sempre foi utilizada como fonte de energia, mas vem tomando maiores proporções com a inovação tecnológica, como a extração de material lignocelulósico para aplicações modernas de sistemas energéticos mais sustentáveis, novos polímeros, etc. (INTERACADEMY COUNCIL/IAC, 2007).

Com essas justificativas, o presente estudo avaliou a extração e caracterização da lignina de variedades de bagaço proveniente da cana-de-açúcar e do bagaço misturado. Este bagaço consiste em inúmeras variedades não identificadas, pois a amostra dele foi coletada de uma montanha de bagaço como ilustrado na **Figura 1 A**. O estudo também evoluiu para a caracterização do bagaço visando o rendimento energético devido à estabilidade térmica atingida com a remoção da lignina. Além dessa etapa o presente trabalho realizou uma aplicação

eletroquímica em relação a lignina do bagaço de cana em comparação com a lignina kraft provinda da indústria de papel e celulose. A aplicação consistiu no desenvolvimento de um imunossensor para detecção de ácido úrico em plasma sanguíneo.

Vale ressaltar que ao longo dos anos o Grupo do Laboratório de Fotoquímica juntamente com o Grupo do Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro e Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi vem desenvolvendo pesquisas na extração, caracterização e agora aplicação da lignina. Estas pesquisas já rendeu várias monografias, dissertações de mestrado, teses, artigos e a participação em diferentes congressos nacionais e internacionais como podemos observar abaixo:

- Vívian Aparecida Ricardo Teixeira Ernesto
 - ✓ Dissertação de Mestrado;
 - Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético
 - ✓ Artigo:
 - Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcane. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, p. 653 - 656, 25 ago. 2009.

- Tamara Martins Lima
 - ✓ Dissertação de Mestrado;
 - Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético;
 - ✓ Congressos
 - VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Apresentação de trabalho na modalidade pôster. **“Sucrose Sugar Cane: Thermal Investigations”**. Abratec: São Pedro-SP, 2010.
 - I SIMPÓSIO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. Apresentação de trabalho na modalidade oral e em pôster. **“Determinação de lignina em diferentes variedades de**

bagago de cana”. Ibilce-UNESP: S. J. do Rio Preto-SP, 2010.

- Giseli Aparecida Bernabé
 - ✓ Dissertação de Mestrado;
 - Extração e identificação de material lignocelulósico presente durante o processo de compostagem, Ano de Obtenção: 2008.
 - ✓ Tese de Doutorado;
 - Modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem do bagago de cana-de-açúcar., Ano de obtenção: 2012
 - ✓ Artigo:
 - Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012.
- Cristiane Quinelato
 - ✓ Dissertação de Mestrado;
 - Métodos de Extração da lignina do Bagaço da Cana-de-açúcar do Noroeste do Estado de São Paulo, 2016.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Cana-de-açúcar

2.1.1-Histórico e expansão

Os primeiros relatos sobre a existência da cana-de-açúcar encontram-se documentados nas escrituras mitológicas dos hindus e nas Sagradas Escrituras. Ainda no século XVIII a cana-de-açúcar era vista como remédio e até mesmo artigo de luxo. Os registros demonstram que a cana-de-açúcar apareceu primeiramente nas ilhas do Arquipélago da Polinésia, mas com as caravelas ela foi disseminada, pois antes de iniciarem suas viagens as caravelas eram carregadas com mudas para serem plantadas junto as suas provisões nas novas terras e servirem de suprimentos às futuras expedições. Foi assim que ela foi introduzida nas Américas por meio da segunda expedição de Cristóvão Colombo, em 1493 e, no Brasil em 1502, por

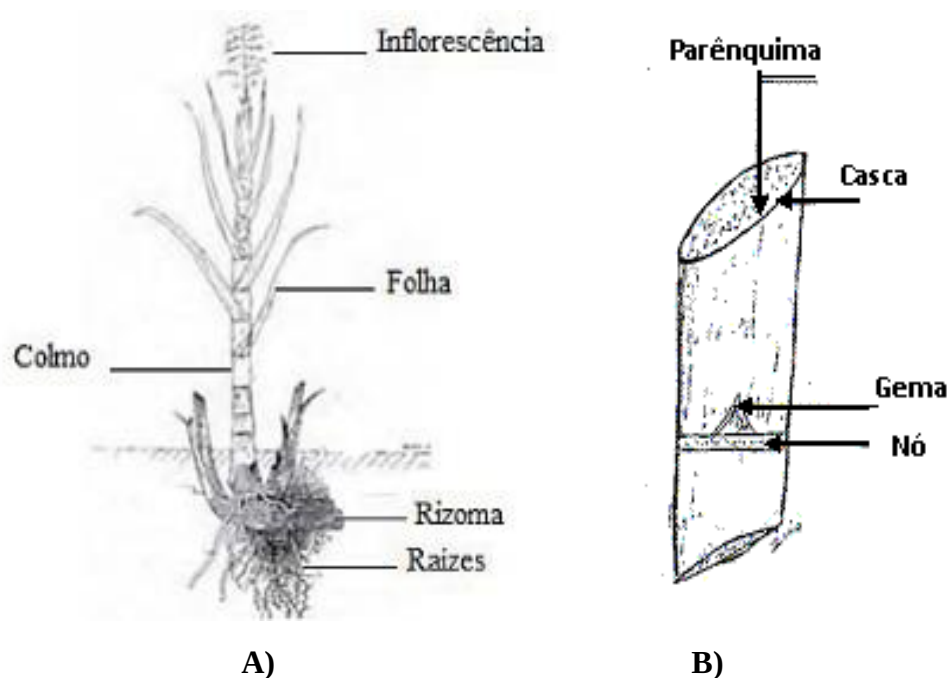
Martim Afonso de Souza, proveniente com mudas da Ilha da Madeira. Vale ressaltar que há registro na alfândega de Lisboa de entrada de açúcar brasileiro nos anos de 1520 e 1526 (CESNIK, 2007).

2.1.2- Morfologia e Nomenclatura

Segundo a classificação proposta por Daniels e Roach (1987), a cana-de-açúcar pertence à família Gramínea (*Poaceae*), tribo *Andropogonea* e gênero *Saccharum* (DANIELS; MROACH, 1987). O vegetal em questão é composto essencialmente de duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e outra aérea, constituída pelo colmo, folhas e flores conforme mostrado na **Figura 2 A**.

Segundo OLIVEIRA (2006), o colmo que é o principal componente de interesse industrial, é constituído pelos nós, entre nós e pelas gemas. O caldo que é extraído da planta encontra-se nas células do parênquima, representado na **Figura 2 B**, o principal tecido que compõe o colmo.

Figura 2. A) constituição morfológica da cana-de-açúcar; B) localização do parênquima no colmo (OLIVEIRA, 2006)



O bagaço, a palha e compostos inorgânicos correspondem a 70% da constituição da cana-de-açúcar, o caldo é o restante do composto presente na cana-de-açúcar (SANTOS, M. L. *et al.*, 2011).

Em relação a nomenclatura dos híbridos das variedades de cana-de-açúcar estão relacionados as instituições responsável pelo cruzamento e seleções, o ano do cruzamento e o número específico do clone, ex: SP84-2025. Algumas das principais variedades de cana-de-açúcar plantadas no país são: Brasil: CB – Campos, IAC- Instituto Agrônomo de Campinas, RB- República Brasil (Planalsucar/Ridesa), SP- São Paulo (Copersucar), PB- PERNANBUCO.

2.1.3- Composição Química

Cada variedade de cana possui características distintas de acordo com a região de plantio, a variabilidade pode ocorrer dentro da mesma espécie, pois a composição química varia de acordo com o solo, com o clima, forma em que é feita a colheita, do tempo de maturação da cana e do período em que esta foi colhida (SANTOS, M. L. *et al.*, 2011). No **Tabela 1** está evidenciado a composição química do bagaço de cana.

Tabela 1. Composição Química do Bagaço de Cana após moagem (SANTOS, M. L. *et al.*, 2011)

Componentes do Bagaço	Após moagem em % m/m
Água	50
Fibras Lignocelulósica	40
Sólidos solúveis	2-3
Sólidos Insolúveis	2-3

1.4- Características das Variedades de Cana-de-açúcar estudada

As variedades de cana-de-açúcar estudadas apresentam comportamento de acordo com o manejo adotado como tipo de solo, forma de colheita, etc. Um excelente plantio espera conseguir os seguintes aspectos: qualidade do suco, potencial de cultivo, teor de sacarose, dentre outros. O **quadro 1** correlaciona algumas características agrônômicas das variedades estudadas.

Quadro 1. Características agronômicas das variedades estudadas (Udop, 2016)

Variedade	SP84-2025	RB86-7515	RB85-5536	SP81-3250	SP83-2847	SP84-1431
Destaque	<i>Produtiva</i>	<i>Rústica e produtiva</i>	<i>Rica em sacarose</i>	<i>Rica em sacarose e produtiva</i>	<i>Rústica e pobre em sacarose</i>	<i>Rica em sacarose e produtiva</i>
Exigência de solo	Média	Não	Exigente	Muito	Não	Muito
Maturação	Média	Tardia	Média	Rápida	Média	-
Rendimento de transporte	Bom	Bom	Bom	Bom	-	-
Colheita mecânica	-	Boa	Excelente	Boa	Excelente	-
Brotação de soca com palha	-	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	-
Sensibilidade a herbicidas	Sim	Não	Não	-	Não	-
Maturadores	Não	Excelente	Excelente	Instável	-	-
Tolerância a seca	-	Sim	Sim	Não	Sim	-
Exigentes em água	-	Não	Sim	Sim	Não	-

As variedades estudadas possuem algumas restrições/condições para seu manejo:

- ✓ SP84-2025: É chamada meia variedade: exigência, maturação e produtividade médias. Às vezes apresenta amarelinho.
- ✓ RB86-7515: Suscetibilidade às estrias vermelhas, que reduzem sua produtividade; quebra facilmente os ponteiros com ventos fortes.
- ✓ RB85-5536: Perde peso facilmente na safra. É suscetível à cigarrinha.
- ✓ SP81-3250: Em terra fraca e colheita mecanizada tem redução de produtividade e longevidade. Às vezes dá amarelinho. Suscetível à cigarrinha.
- ✓ SP83-2847: Alta tolerância a solos fracos, é muito pobre e floresce muito e é suscetível ao carvão.
- ✓ SP84-1431: A ferrugem causa perdas de produtividade e, em solos fracos, afina demais. Tomba. Quando colhida cedo, supera a ferrugem.

As **Figuras de 3 a 8** (Lima, 2011) representam as imagens das variedades estudadas no presente trabalho:

Figura 3. SP84-2025



Figura 4. RB86-7515



Figura 5. RB85-5536



Figura 6. SP81-3250



Figura 7. SP83-2847



Figura 8. SP84-1431



A sociedade moderna a cada ano que passa está mais dependente deste bem tão precioso e vital para o progresso chamado de Energia (Brandão, S. S. 2004). Dessa forma sempre está em pauta o avanço e a eficiência de fontes alternativas para suprir esta necessidade, com isso a cogeração aparece como uma alternativa promissora.

Segundo a Associação da Indústria de Cogeração de Energia: a “Cogeração é a produção simultânea e de forma sequenciada, de duas ou mais formas de energia a partir de um único combustível.

O processo mais comum é a produção de eletricidade e energia térmica [...]” (COGEN, 2015).

Cerca de 170 das 400 usinas em operação na região Centro –Sul do Brasil são autossuficientes em relação a cogeração de energia, isso corresponde a um excedente de 1.720 megawatts médios, ou o equivalente a 3,35 % do consumo nacional de energia. A capacidade gerada de energia é suficiente para abastecer até nove cidades com o porte de 650 mil habitantes.

Outro ponto importante a ser dito é o fato das usinas estarem próximas aos centros consumidores e o ponto alto da safra corresponde ao período de seca, época do ano que os reservatórios estão baixando os níveis de água. No ano de 2014-2015 os níveis dos reservatórios baixaram drasticamente e o governo ligou todas as usinas termoelétricas causando um aumento considerável nas contas dos consumidores. O uso de energia provida cogeração com base no uso do bagaço e palha da cana poderia minimizar tal fato ocorrido no período de 2014 a 2015.

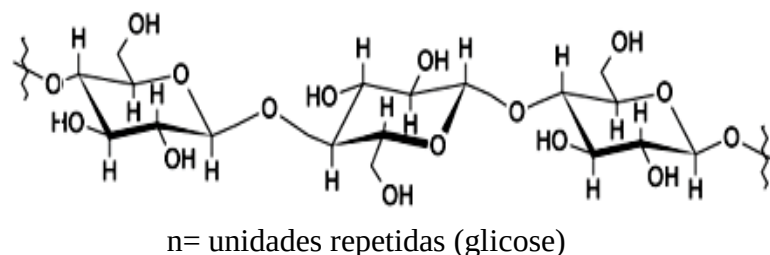
2.1.6- Celulose

O químico e industrial francês Anselme Payen descobriu em 1838 a celulose e a definiu como estrutura constituinte de células de plantas. A celulose se apresenta na forma de fibras puras de algodão, combinada com outros materiais, por exemplo, a lignina e/ou a hemicelulose, combinação presente em madeiras, folhas, bagaço de cana, etc (KLEMM, 2005).

A celulose apresenta fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo o valor mínimo $n= 200$, possuindo características amorfas e cristalinas. Ela também é um polímero natural, linear que consiste em unidades de D-glicose ($C_6H_5O_{11}$) unidas por ligações 1,4 – β -D-glicose, estrutura apresentada na **Figura 9**, (FROMM *et al.*, 2003). A celulose possui múltiplas ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes nas cadeias de glicose, tal fato explica a celulose ser insolúvel e apresentar fibras compactas. A celulose pode ser produzida ou sintetizada por alguns tipos de

bactérias, fungos e algas (FIBERWORLD CLASSROON, 2006; O'SULIVAN, 1997).

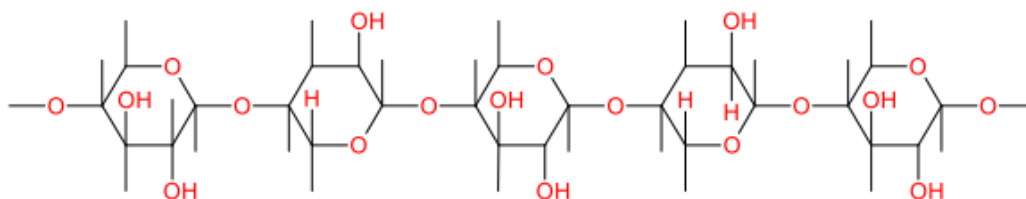
Figura 9. Estrutura da celulose (SJÖSTRÖM, 1993)



2.1.7- Hemicelulose

As hemiceluloses são compostas de hexoses, pentoses e ácidos urônicos (facilmente hidrolisáveis) que formam uma combinação desses polímeros ramificados e amorfos (RESENDE, 2003). São estruturas que se assemelham mais com a celulose do que com a lignina, elas são depositadas na paredes celulares em uma etapa anterior à lignificação (Ramos, 2003). A hemicelulose age como a matriz que agrega entre às microfibrilas de celulose e possibilita a elasticidade destas fibras. A estrutura está representada na **Figura 10**.

Figura 10. Estrutura parcial da hemicelulose (Alves, 2011)



2.1.8- Lignina

O termo lignina foi atribuído por Anselme Payen em 1838, com o intuito de diferenciar o resíduo solúvel gerado pelo tratamento de madeira com ácido nítrico concentrado. O químico sueco Peter Klason em 1917 propôs que a lignina seria uma substância macromolecular constituída de unidades do álcool coniferílico, ligadas por ligações de éter. No ano de 1940, estudos envolvendo reações clássicas de química orgânica definiram que a lignina é constituída de unidades

fenilpropanóides, unidas por ligações éter e carbono, como apresentado na **Figura 11**. Lange, 1954, sugeriu que a lignina é composta principalmente por unidades aromáticas, a p-hidroxifenila, guaiacila e seringila, **Figura 12** (SANTOS, 2001).

Figura 11. Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina (SANTOS, 2001)

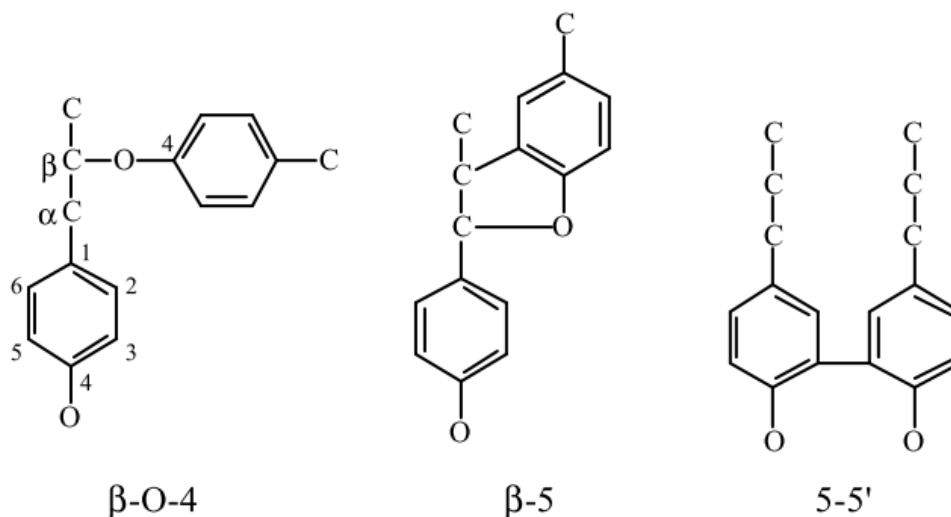
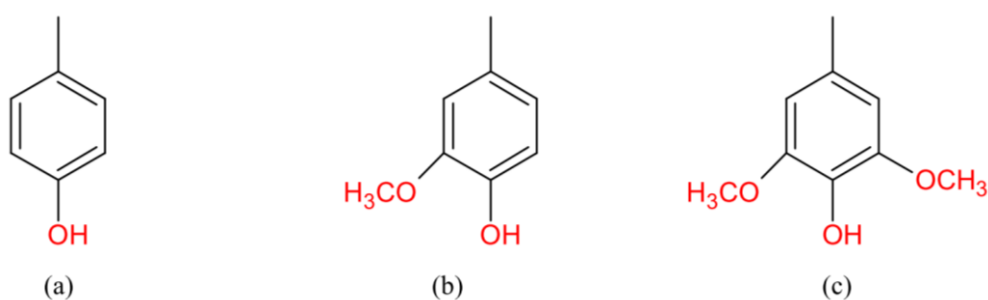


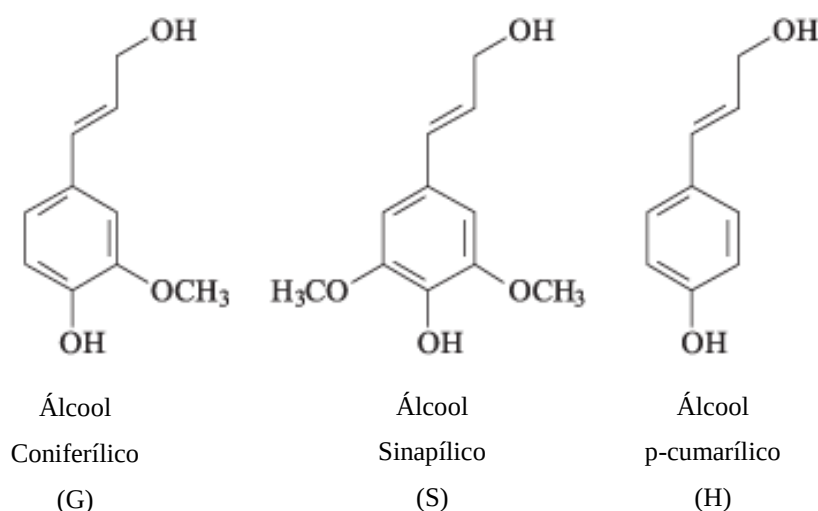
Figura 12. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina: (a) p-hidroxifenila, (b) guaiacila e (c) seringila (SANTOS, 2001; ALVES, 2011)



A lignina se apresenta como 1/3 da biomassa vegetal contida no Planeta Terra, é um polímero amorfo, complexo e de difícil caracterização (DONALDSON, 2001). Tem como função realizar o transporte de água, metabolitos e nutrientes, além de ser a substância cimentante entre as células, possibilitando a rigidez, resistência mecânica e ajuda no combate a ação de micro-organismo (SALIBA *et al.*, 2001). A classificação da lignina é feita de acordo com a quantidade de

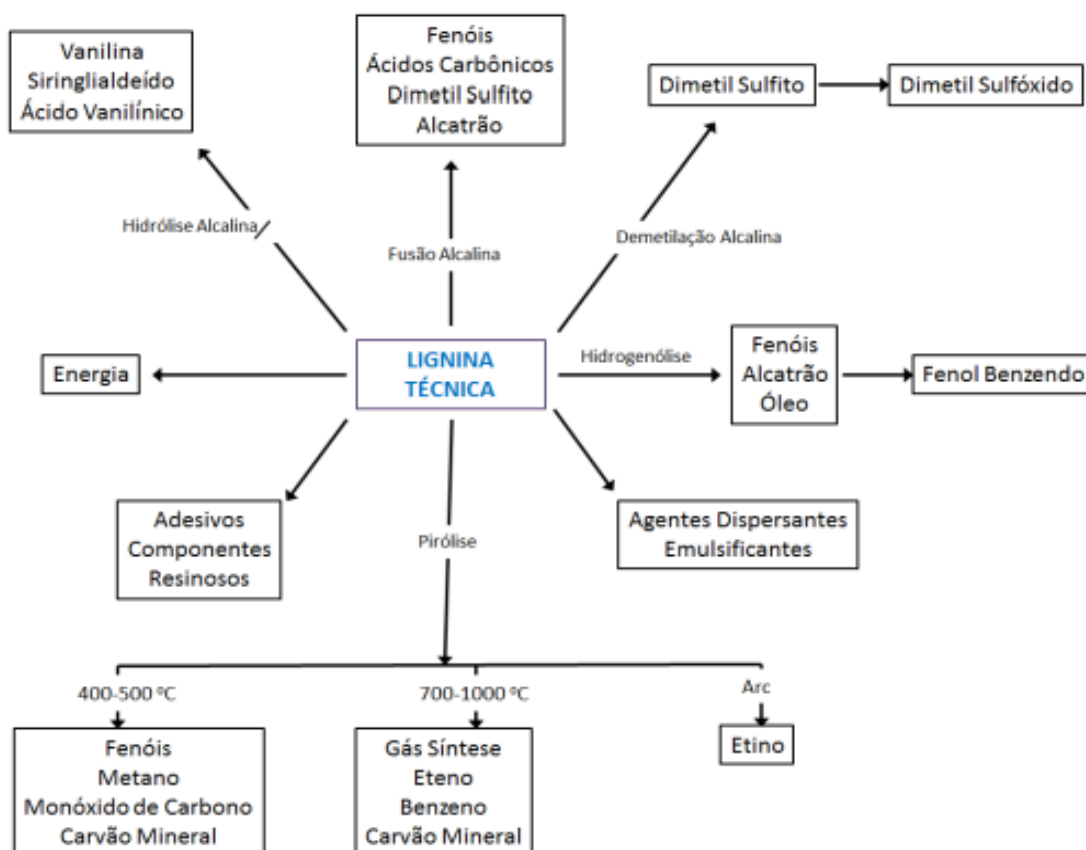
monômeros de guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), os quais são derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, respectivamente.

Figura 13. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides: guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), (BARBOSA *et al.*, 2008)



A lignina de forma geral, possui uma vasta diferenciação na sua estrutura no que tange lignina de madeiras (eucalipto, pinhos) ou gramíneas (cana-de-açúcar) de uma espécie para outra e até mesmo dentro da sua própria espécie (SALIBA, *et al.*, 2001). A metodologia mais empregada na extração de lignina é a combinação de dioxano/água (9:1) ou dioxano/HCl aplicado em madeira moída, este método preserva a lignina sem efetuar modificações bruscas em sua estrutura (ABREU; OERTEL, 1999; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003). Desta maneira, é notória a importância da lignina não somente para o ramo industrial, como também, para meio ambiente. Na indústria podemos criar a biorrefinaria com o uso da lignina para a produção de produto antes proveindo do petróleo. Sem duvidas este uso já resolveria qgrandes impasses ambientais como o reaproveitamento de um resíduo industrial a lignina e a diminuição do uso de petróleo. A cadeia de produtos derivados da lignina estão apresentados na **Figura 14**.

Figura 14. Produtos químicos derivados da lignina (KLOCK, 2013)



2.1.9- Aplicação

Ainda é um desafio tornar a lignina um subproduto com potencial de mercado como ilustrado na **Figura 14**. Para demonstrar tal interesse e desafios iremos apresentar no **quadro 2** as vantagens e desvantagem do uso da lignina segundo a Santos, M. F. R. F., (2011) em sua tese de doutorado.

Como se pode observar no **quadro 2** com incentivos a pesquisa a lignina tem um potencial incrível no desenvolvimento ou melhoramento de produtos. A seguir o **quadro 3** apresenta as principais características da lignina para aplicação e alguns exemplos em processo de testes.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens do uso da lignina para fins industriais

VANTAGENS	DESVANTAGENS
✓ Produtos disponíveis em grandes quantidades; ✓ Boas propriedades químicas; ✓ Apresenta um grande número de pontos reativos favorecendo assim as reações de substituição e edição; ✓ Vasto leque de aplicações industriais; ✓ Oportunidade de agregar valor à cadeia produtiva; ✓ Reduzir o impacto ambiental da agroindústria.	✓ Estrutura química complexa de difícil rompimento; ✓ Heterogeneidade das ligninas de acordo com os diferentes tipos de madeira; ✓ Custo elevado de purificação em especial para as ligninas kraft e lignosulfonadas; ✓ Alto custo ambiental; ✓ Necessidade de investimento em P&D para tornar viável algumas aplicações industriais da lignina.

Fonte: adaptado, Santos, Márcia França Ribeiro Fernandes dos. Elaboração do Technology Roadmap parabiorefinaria de produtos da lignina no Brasil. 2011. 307 f. Tese de Doutorado.

Quadro 3. Aplicações da lignina.

Grupos de Aplicação	Característica da lignina para aplicação	Exemplos	Referencias
Aditivos	Melhoria de alguma propriedade específica da reologia.	- Na indústria de cimento e concreto - Pastilha de ração animal - Na indústria de polímeros - Indústria de Tintas	BOZELL et al, 2007
Ligantes, aglutinantes e adesivos	Adesivo muito eficaz e econômico, atuando como uma agente de ligação ou "cola" em aglomerados ou materiais compactados.	- Pastilha de ração animal - Em substituição a resinas fenólicas - Na produção de Painéis de fibra de madeira	BOZELL et al, 2007
Dispersante	Evitam o acúmulo e sedimentação de partículas não dissolvidas na suspensão.	- Na indústria de pesticidas - Em lamas de produção de petróleo - Curtimento do couro - Na indústria de corantes	Li et al (2009) BOZELL et al, 2007 PADILLA et al, 2002 KIRK-OTHMER, 2007
Emulsificante	Estabilizam emulsões de líquidos imiscíveis, como óleo e água, tornando-os altamente resistentes à rupturas.	- Na indústria de pesticidas	BOZELL et al, 2007
Sequestrante	Associam-se a íons de metal, impedindo-os de reagir com outros compostos tornando-se insolúveis.	- Micronutrientes agrícolas - tratamento de água - Agente de limpeza industrial	UNICAMP, 2010 KIRK-OTHMER, 2007 HERNANDEZ, 2007
Energia	Alto poder calorífico	- Na forma de energia, na formação de eletricidade e vapor de processo	BRACELPA, 2009 MELO et al, 2010
Adsorção	Promove a adsorção de metais	- Como adsorvente natural	
Outros	Apresentam propriedades antimicrobianas dos fragmentos fenólicos de lignina	- Atividade antimicrobiana	BAURHOO et al, 2007

Fonte: adaptada Santos, Márcia França Ribeiro Fernandes dos. Elaboração do Technology Roadmap parabiorefinaria de produtos da lignina no Brasil. 2011. 307 f. Tese de Doutorado.

2.2- Estudo Eletroquímico da Lignina como Eletrodos Modificados

Vimos inúmeras vantagens, desvantagens e aplicações da lignina abordados na **Figura 14**, nos **Quadro 2** e **Quadro 3**. No entanto, não se tem registros sobre o uso da lignina para aplicação eletroquímica. Assim, o presente trabalho propõe o uso da lignina como eletrodo modificado para detecção e quantificação do ácido úrico em plasma sanguíneo.

Para o estudo foi utilizado lignina extraída do de bagaço de cana-de-açúcar e lignina kraft adquirida direto da indústria de papael e celulose. Isto foi proposto para comparar as diferentes ligninas providas de indústria diferentes e que no caso da indústria de papael e celulose a lignina é um resíduo e na indústria sucroalcooleira ela será um resíduo devida a geração de etanol de segunda geração.

2.2.1- Ácido Úrico

O ácido úrico é gerado pelo metabolismo das purinas e está presente principalmente no plasma na forma de urato. A concentração de ácido úrico encontrada no plasma humano é 0,2-0,5 mM. Além disso, quase 90% do ácido úrico é reabsorvido ao longo dos túbulos renais.

Nos seres humanos o ácido úrico sofreu uma mutação durante a escala evolutiva, possivelmente no final miocena, tornando uricase não funcional. Tal fato é explicado devido os efeitos benéficos proporcionado pelo ácido úrico como antioxidante e na defesa contra tumores. Outros pontos da seleção natural é capacidade ácido úrico em reter sódio e aumentar a pressão arterial, pois isso ajuda em situações de escassez de alimentos (NERY, Rodrigo Araldi *et al.*, 2015).

Com mudança dos hábitos alimentares os seres humanos passaram a ingerir alimentos ricos em sal e de ácido úrico precursores, tais como frutose. O excesso de AU no plasma (hiperuricemia) causa problemas de saúde, tais como, hipertensão, doença arterial coronária, doença vascular periférica, insuficiência renal e acidentes vasculares cerebrais (Panoulas V. F., *et al.*, 2007).

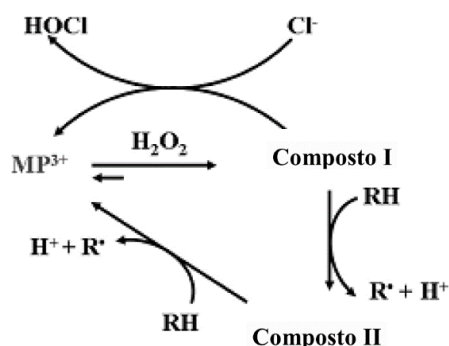
Um ponto preocupante é que os baixos níveis de ácido úrico estão sendo associados a perturbações neurodegenerativas, causando doenças como Parkinson,

esclerose múltipla e Alzheimer (Kutzing, M. K., and B. L. Firestein, 2008 e Kono, H., *et al.*, 2010)

Dessa forma, o ácido úrico é um agente duplo de estresse oxidativo: 1- antioxidante no espaço extracelular; 2- pró-oxidante dentro da célula. Ele é solúvel no interior das células, mas extracelular forma de urato (MSU) microcristais monossódico.

No plasma, esta molécula é um antioxidante fundamental para os seres humanos no que tange o urato ter a função quelar inúmeros íons de metais de transição e reagir com o ácido hipocloroso e radical hidroxilo produzindo produtos relativamente instáveis. O urato é oxidado pela enzima mieloperoxidase que catalisa a produção de ácido hipocloroso, por meio do peróxido de hidrogênio e cloreto como apresentado na **Figura 15**, (Meotti, F. C., *et al.*, 2011).

Figura 15. Mecanismo de ação da mieloperoxidase



Fonte: Meotti, F.C., *et al.*, 2011

Esta enzima tem um papel importante em diversas doenças inflamatórias, incluindo as doenças cardiovasculares. Níveis de mieloperoxidase no plasma podem prever o risco futuro de doenças arteriais coronarianas e da mortalidade de infarto agudo do miocárdio (Meotti, F.C., *et al.*, 2011).

A mieloperoxidase é anexada ao endotélio, e está presente com o urato em lesões ateroscleróticas. Assim, a localização de urato e mieloperoxidase sugere que eles podem interagir para afetar a progressão da aterosclerose.

Ao longo dos anos vários trabalhos apresentam que a mieloperoxidase oxida o ácido úrico do plasma. O interesse na oxidação do ácido úrico pela

mieloperoxidase está relacionado ao fato de que ligação com doenças inflamatórias, como as doenças cardiovasculares.

Devido à alta concentração de ácido ascórbico e ácido úrico no plasma, além de uma quantidade expressiva de mieloperoxidase e superóxido em placas de ateroma, o hidróperóxido de urato deverá ser formado em concentrações que podem ser detectadas por métodos eletroanalíticos no ambiente vascular.

Técnicas eletroquímicas vem sendo aplicadas para a determinação do ácido úrico em matrizes biológicas. A detecção eletroquímica direta do ácido úrico em eletrodos sólidos sem modificação exige elevados sobrepotenciais, além de sofrer interferências de outras substâncias que coexistem em fluidos biológicos, tais como o ácido ascórbico e dopamina, cujo potencial de oxidação são muito próximos ao do ácido úrico, resultando em baixa seletividade e reprodutibilidade (Yanyan Yu, *et al.*, 2013).

Recentemente eletrodos modificados estão sendo empregados para melhorar a seletividade e sensibilidade para a detecção de ácido úrico como, por exemplo nanopartículas de metais proposto por Wang *et al.*, (2013), ou de polímeros proposto por Koçak *et al.*, (2013) e materiais à base de carbono como grafite e grafenoproposto por Khan, *et al.*, (2013). Os métodos supracitados apresentam baixo limite de detecção e seletividade, mas como desvantagens são difíceis de serem preparados e de grande instabilidade. A busca de eletrodos modificados, consiste em encontrar, descobrir e desenvolver sensores eletroquímicos de fácil construção, rápidos e específicos para a detecção de ácido úrico. Nesta tónica o trabalho do Khan *et al.*, (2013) desenvolveram em seu trabalho um eletrodo de ITO modificado com óxido de grafeno reduzido para a detecção de ácido úrico em urina. Os autores encontraram uma faixa linear de 0,3 a 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com um limite de detecção de 0,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ que corresponde ao valor aceito em relação ao método clássico utilizados em clínicas de análises.

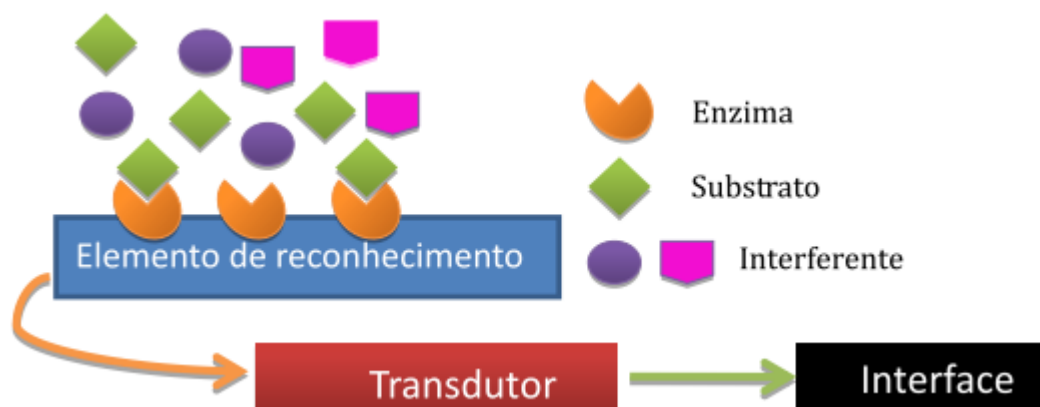
2.2.2- Eletrodos Modificados e Biossensores

Na química analítica o ponto chave para modificar superfície de eletrodos está em uma maior interação da superfície modificada com as substâncias em solução, o que resulta em uma maior sensibilidade e seletividade do eletrodo. A

origem dos eletrodos modificados estão atreladas ao uso das superfícies convencionais na área da eletroquímica como ouro, platina e carbono que são modificadas com materiais biológicos, polímeros, óxidos, entre outros. Essas modificações permitem a construção de sensores amperométricos, voltamétricos, potenciométricos e impedimétricos. Os eletrodos modificados tendem a apresentar maiores valores de corrente, aumentando-se a sua sensibilidade, e diminuindo o sobrepotencial, estas alterações garantem um aumento significativo na seletividade do sistema como afirma o autor Barsan, M. M., *et al.*, (2015).

Em relação a classe dos eletrodos modificados, os biossensores destacam-se, pois o materiais utilizados são biológicos como: enzimas, anticorpos e DNA como biocatalítico para detecção de substâncias que interagem com os materiais biológicos (Verma, N, *et al.*, 2015). O avanço/interesse no desenvolvimento de biossensores está relacionado a sua excelente sensibilidade decorrente de reações com substratos específicos. Na **Figura 16** pode-se observar o modelo de um biossensor.

Figura 16. Modelo esquemático do funcionamento de um biossensor



Fonte: Verma, N, *et al.*, 2015

Os biossensores são dispositivos analíticos, interligados a um componente de reconhecimento biológico (reconhecimento bioquímico), ligado a um transdutor físico-químico que transforma o resultado da reação em um sinal mensurável, Kaur, *et al.*, (2015).

Os biossensores interagem com os imunossensores (sensores eletroquímicos) que segue a interação específica e seletiva de um antígeno como

um anticorpo. Para constatar tal fato, um exemplo é o imunosensor com um eletrodo impresso funcionando com nanocompósitos de nanotubos de carbono polipirrol para detecção de citocromo C, cujo limite de detecção encontrado foi de 10 nM que foi publicado pelo autor Pandiaraj, *et al.*, (2014).

3- OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo a obtenção e caracterização de materiais lignocelulósicos (Celulose, hemicelulose e lignina) de diferentes variedades de bagaço de cana-de-açúcar e bagaço misto. O desenvolvimento, construção e a aplicação do eletrodo de nanografite-lignina de cana e nanografite-lignina kraft para determinação de ácido úrico em amostras de plasma sanguíneo para verificar o funcionamento do sistema eletroquímico para a posterior construção dos imunossensores

3.1- Objetivos específicos

- 1- Extração da Lignina das diferentes variedades de cana-de-açúcar e de bagaço misto;
- 2- Caracterização das etapas de extração RSS, RLip, RLig pelas técnicas de Análise Térmica, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Difração de Raios-x;
- 3- Analisar a modificação da estrutura do bagaço isento de lignina quanto a instabilidade térmica;
- 4- Identificação da melhor variedade de cana-de-açúcar para extração de lignina;
- 5- Comparação entre as ligninas extraída do bagaço de cana-de-açúcar: (bagaço das variedades com as do bagaço misto);
- 6- Desenvolver e contruir um eletrodo de nanografite-lignina (lignina de cana-de-açúcar e lignina kraft) para aplicação em detecção de ácido úrico em plasma sanguíneo.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Materiais

O bagaço de cana utilizado para o presente estudo das variedades específicas SP84-2025, RB86-7515, RB85-5536, SP81-3250, SP83-2847, SP84-1431 foram fornecidas pelo Grupo Virgolino de Oliveira (VO) da cidade de Monções – SP e bagaço misturado foi fornecido pela Destilaria Vale do Rio Turvo, situada na Rodovia Vicinal Gadbyn Mefle – s/n, em Onda Verde - SP, de variedades misturadas da cana.

Lignina extraída dos diferentes bagaços supracitados.

Lignina Kraft fornecida da Indústria de papel e celulose

Tarugo de teflon, fio de cobre e fio de prata para a construção do eletrodo.

4.2- Reagentes

- 1,4 Dioxano - PA
- Sulfato de Sódio Anidro – PA
- Ácido Sulfúrico - PA
- Bicarbonato de Sódio - PA
- Clorofórmio - PA
- Ácido Clorídrico - PA
- Álcool Metílico – PA
- Éter - PA

4.3- Instrumentos

A etapa de caracterização do presente estudo, foi realizada utilizando os seguintes equipamentos:

- Equipamento TA Instruments SDT 2960, para análise TG/DTA –DTG, em atmosferas de ar sintético (fluxo 50 ml min⁻¹), razão de aquecimento 20 ° C min⁻¹, amostras aproximadamente de 7 mg, cadinho de α -Al₂O₃, disponível no Instituto de Química (UNESP), campus Araraquara.

- Mini Flex II X-Ray Diffractometer- Rigaku®, sob radiação Cu K α = 1,54184Å e ângulo incidência com a superfície (θ) de 3 a 40°, 30 kV e 15 mA, Ao Laboratório de Amido e Panificação do Departamento de Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, IBILCE-UNESP.
- Microscópio Digital - Dino Lite Plus AM - 313 – Aumento de 200 X – Disponível no Laboratório de Fotoquímica, Departamento de Química e Ciências Ambientais, IBILCE – UNESP.
- Equipamento de análise térmica acoplado a espectrômetro de massa, TGA/DSC modelo 490PC luxx NETZSCH acoplado com espectrômetro de massa QMS 403C AEOLUS, disponível no Laboratório de Sólidos Lamelares, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo (USP-SP).
- Espectrofotômetro FTIR-ATR (Perkin-Elmer), o equipamento está disponível no Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA) do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, (IBILCE / UNESP) campus São José do Rio Preto – SP.
- As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando uma cela eletroquímica termostática de 10 mL, contendo três eletrodos, sendo um eletrodo de prata como pseudo-referência e dois eletrodos de nanografite, sendo um como contra eletrodo (0,125 cm²) e outro como eletrodo de trabalho (área = 0,071 cm²), conectado a um potenciostato/galvanostato MPQG-01 (Microchimica) controlado por um microcomputador. Os resultados obtidos foram tratados utilizando o programa Origin da Microcal Inc. 7.0®.
- Para a realização dos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) utilizou-se os mesmos materiais das medidas voltamétricas. Os experimentos foram realizados em um potenciostato PGSTAT30/ Autolab® acoplado a um microcomputador e controlado pelo

software FRA. Os espectros de plano complexo foram analisados com o software Electrochemistry-ZView 2. O equipamento está disponível no Departamento de Físico Química do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalítico (GMEME) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC – USP).

- As medidas de microscopia eletroquímica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio FEI TECNAI G- F20 microscópio de transmissão de elétrons operando a 200 kV para verificar a morfologia do compósito formado. O equipamento está disponível no Departamento de Físico Química do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalítico (GMEME) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC – USP).

4.4- Métodos

As amostras das variedades estudadas foram especificamente coletadas por uma sonda oblíqua diretamente do caminhão, garantindo a amostragem exata da variedade desejada. Após a extração, a amostra foi encaminhada para um desfibrador, seguindo a Norma N-025 (CONSECANA, 2012), este método garante que amostra seja desfibradas e homogeneizadas. Já a amostra do bagaço misturado foi coletada diretamente do local de armazenamento para os estudos (sem tratamento prévio).

A lignina kraft foi fornecida por uma Indústria de Papel e Celulose, ela não passou por nenhum tratamento prévio.

4.4.1-Extração dos Sólidos Solúveis

Colocaram-se 20,0 g de cada variedade estudada no extrator soxhlet para a extração e remoção dos sólidos solúveis (RSS) presentes na amostra. O solvente utilizado nesta etapa foi água. Para certificação do processo de extração realizou-se o teste de Fehling específico para verificar a presença de açúcares, como podemos evidenciar na equação química ilustrada pela **Figura 17**.

4.4.2-Extração Lipídica

O bagaço proveniente da RSS foi submetido à extração dos lipídeos (RLip) adicionando-se a massa no extrator de soxhlet contendo a mistura de clorofórmio/metanol por 4 horas a 60,0 °C. As amostras foram secas em estufa a 105,0 °C por 4 horas (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001).

4.4.3-Extração da Lignina

O bagaço proveniente da RLip foi submetido a extração da lignina RLig. As amostras foram colocadas em balões volumétricos contendo a mistura de HCl/dioxano e o mesmo permaneceu em refluxo por 40 minutos. Após esta etapa procedeu-se uma filtração a vácuo em papel de filtro separando a amostra em duas fases: 1- a celulose e hemicelulose, 2- filtrado contendo a lignina. As amostras de bagaço contendo celulose e hemicelulose foram secas em estufa a 105,0 °C por 4 horas e posterior o estudo térmico deste material.

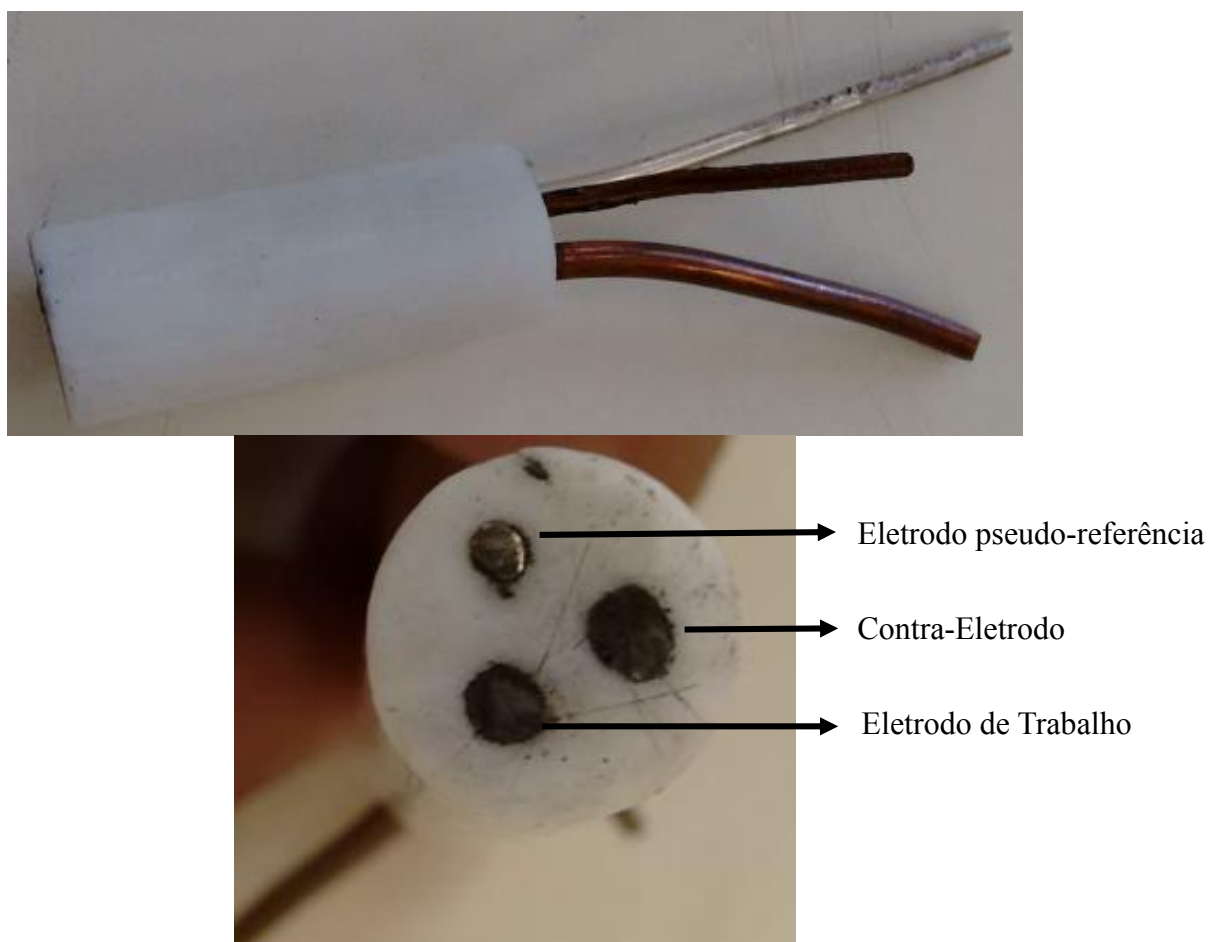
Já na mistura, adicionou-se 5,0 g de bicarbonato de sódio para ajustar o pH e fez a mesma filtração supracitada para remover as impurezas do bicarbonato de sódio. A mistura foi transferida para um rotaevaporador, concentrando a mistura para aproximadamente 10,0 mL. Ao extrato concentrado adicionou-se 400,0 mL de água destilada e 5,0 g de sulfato de sódio anidro para a formação do cristal marrom de lignina.

O excesso de sulfato de sódio anidro deve ser removido porque ele promover a degradação do cristal de lignina além de ser um interferente durante a caracterização térmica. A remoção do sulfato de sódio anidro procedeu-se com o uso de uma técnica clássica e trivial em química analítica de lavar com água gelada o cristal de lignina e efetuar teste com adição de cloreto de bário. Após a remoção do sulfato, o cristal de lignina foi seco a temperatura ambiente ou em estufa com temperatura de 105 °C (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001).

4.4.4- Construção dos Eletrodos

Para a detecção de ácido úrico em amostras de plasma foi desenvolvido um eletrodo de carbono e um outro com nanografite em uma matriz de teflon. Para a construção do eletrodo de teflon realizou-se três furos: **1**-suportar a pasta de nanografite-lignina ou carbono a ser utilizada como eletrodo de trabalho (área de $0,071 \text{ cm}^2$); **2**-pasta de nanografite ou carbono como contra eletrodo (área de $0,125 \text{ cm}^2$); **3**- inseriu-se um fio de prata, sendo como eletrodo de pseudo-referência. Os contatos elétricos externos foram feitos com fios de cobre como ilustrado na **Figura 17**.

Figura 17 – Eletrodo de nanocompósito de nanografite-lignina



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.4.5- Preparação e Modificação do Eletrodo de Pasta de Nanografite-Lignina

No presente trabalho utilizou-se nanografite comercial, lignina kraft provinda de uma usina de papel celulose sem tratamento prévio, lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

O compósito foi preparado em diferentes proporções de lignina e nanografite para estudo da melhor relação entre as ligninas estudadas como demonstrado na **Tabela 2**. Para o preparo do compósito as diferentes ligninas foram misturadas com nanografite, óleo mineral e hexano para a homogeneização da mistura. O compósito ficou sobe agitação mecânica por 24 horas a temperatura ambiente.

Tabela 2. Proporções da pasta de nanografite-lignina

Reagentes	Quantidade (%)				
	I	II	III	IV	V
Óleo	15	15	15	15	15
Nanografite	70	60	50	40	30
Lignina	15	25	35	45	55

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após o estudo da proporção, a melhor relação obtida foi 25% de lignina, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral. Com base neste resultado o eletrodo de nanografite-lignina foi preparado com a combinação de 0,2 g de lignina, 0,65 g de nanografite e 0,15 g de óleo mineral, para a homogeneização foi adicionado o hexano como solvente.

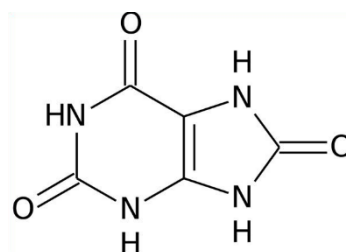
Sobre a pasta foi eletrodepositado partículas de cobre, aplicando-se 4 ciclos de no intervalo de $E_i = -1,0$ a $E_{inv.} = E_{final} = 1,4$ V vs. Ag com velocidade de varredura de 300 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CuSO_4 . O eletrodo foi caracterizado a partir das técnicas de impedância eletroquímica, voltametria, infravermelho e microscopia eletroquímica de transmissão.

A área eletroativa do eletrodo de nanografite-lignina foi calculado a partir da carga dos picos voltamétricos que estão associados aos processos redox, sendo calculado a concentração eletroativa ($\Gamma/\text{mol cm}^{-2}$) nos processos anódicos.

4.4.6 - Preparo e Análise de Ácido Úrico

Para análise de amostras de ácido úrico, foi transferida a quantidade equivalente a $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido úrico (**Figura 18** - $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) (Merck) e dissolvido em 50 mL de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). Aliquotas variando de 50 a 400 μL da amostra foi adicionada a cela eletroquímica contendo 10 mL de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e homogeneizada com um agitador magnético. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos usando uma janela de potencial de -0,6 a 0,6 V vs. Ag em uma velocidade de varredura de 100 mV/s.

Figura 18. Fórmula Estrutura do Ácido Úrico



Fonte: Gimenes, 2009.

4.4.7- Desenvolvimento de Uma Rotina Analítica

Nesta etapa do desenvolvimento do trabalho, foram elaborados protocolos para a determinação de ácido úrico em ambiente controlado, empregando os eletrodos desenvolvidos e caracterizados anteriormente. O perfil voltamétrico do ácido úrico sobre os eletrodos modificados foi analisado em diferentes eletrólitos suportes e pHs, visando escolher o intervalo útil de potencial. Foi utilizado como eletrólito de suporte KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8. Em seguida, foi estabelecida uma rotina de análise, utilizando as técnicas de voltametria cíclica.

4.4.8- Preparo das Amostras de Plasma

As amostras clínicas foram realizadas de acordo com o método padrão relatado na Farmacopeia Brasileira, ANVISA, (2010). Coletou-se 5 mL de sangue de dois pacientes (A e B) para serem as amostras utilizadas na detecção do ácido úrico. Para a separação do plasma foi realizado o procedimento de centrifugação

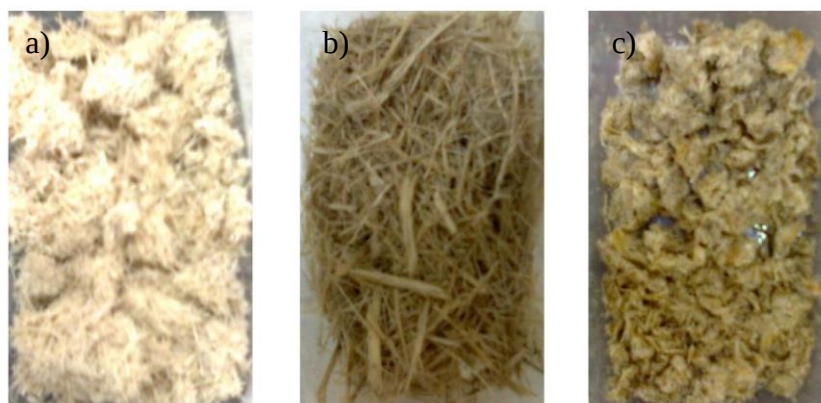
das amostras por 25 minutos a 3.000 rpm em uma centrífuga com 18 cm de raio da Excelsa® II Modelo 206-BL. Após centrifugação foi, separado 2/3 superiores do plasma, utilizando uma pipeta plástica.

5- RESULTADOS E DISCUSÕES

5.1 – Imagem do bagaço após cada etapa de extração

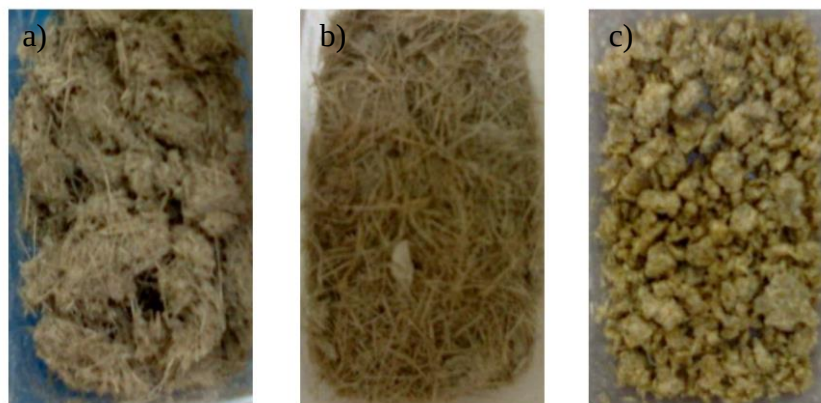
Todas as etapas de extrações foram documentadas por meio de imagens obtidas por microscopia óptica para a avaliação das características visuais: cor, textura, formato, etc. As **Figuras de 19 a 24** correspondem tais variações.

Figura 19. Variedade – SP85-2025 a) RSS b) RLip c) RLig



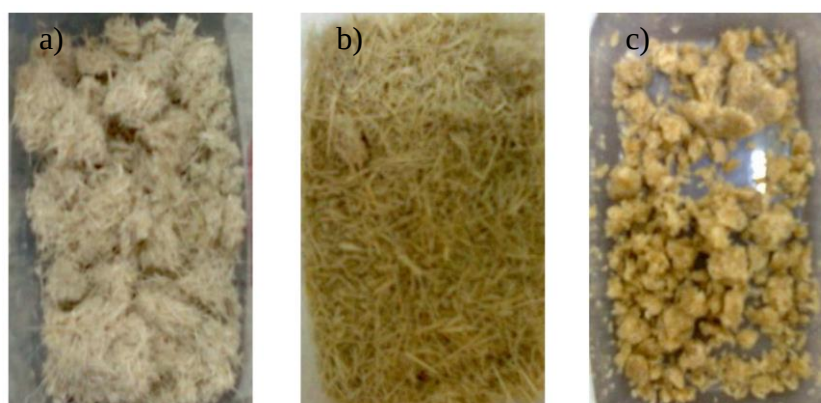
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 20. Variedade – SP86-7515 a) RSS b) RLip c) RLig



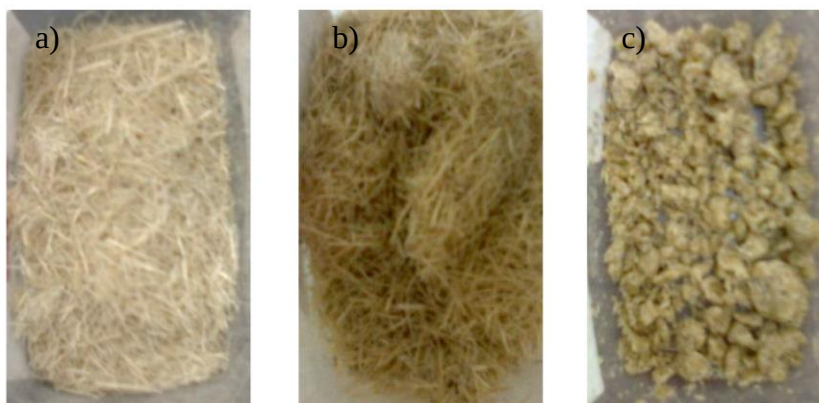
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 21. Variedade – SP85-5536 a) RSS b) RLip c) RLig



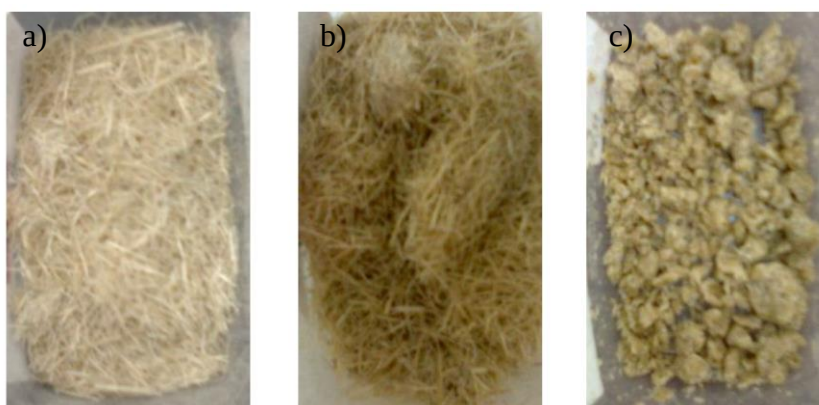
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 22. Variedade – SP81-3250 a) RSS b) RLip c) RLig



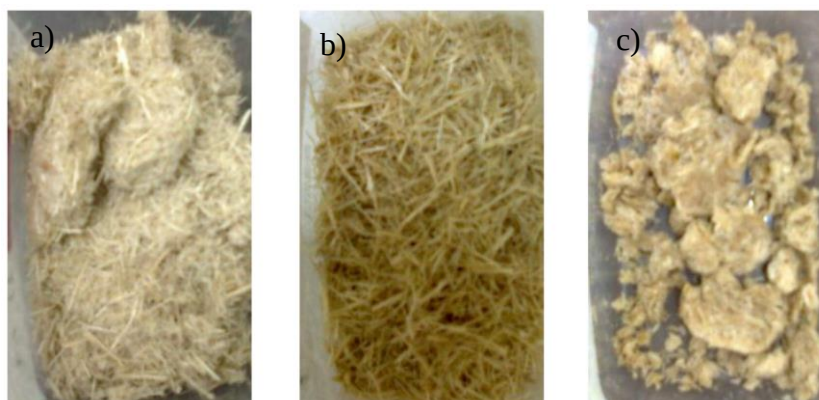
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 23. Variedade – SP83-2847 a) RSS b) RLip c) RLig



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 24. Variedade – SP84-1431 a) RSS b) RLip c) RLig



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As **Figuras de 19 a 24** corroboram para elucidar o resultado das respectivas extrações: RSS apresentam colorações mais claras e as fibras ficam mais

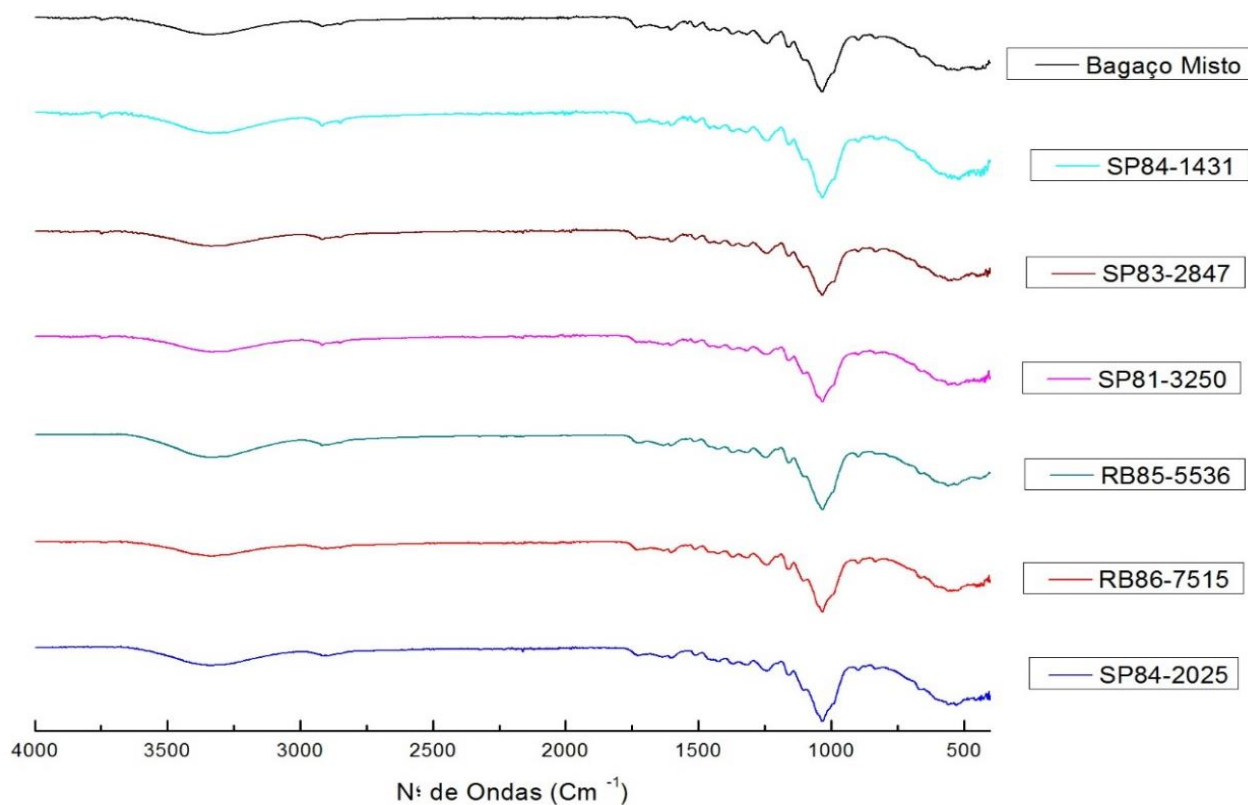
compactadas para todas as variedades; RLip a coloração levemente amarela e as fibras ficam mais soltas; RLig a coloração fica mais escura e as fibras aglomeradas, como um grumo, devido à retirada da estrutura cimentante, lignina. Podemos afirmar que a remoção da lignina do bagaço de cana-de-açúcar promove a maior alteração na estrutura do bagaço.

5.2 – Espectros de Infravermelho

5.2.1 – Bagaço de Cana –de-açúcar

Os espectros de absorção na região do infravermelho, de 4000 a 400 cm^{-1} estão representados nas **Figuras 25 e 27** obtidos para as amostras *in naturas*, RLig e lignina, respectivamente. Uma avaliação das bandas presentes no espectro permitiu determinar se a presença das bandas características que confirmam a presença da fração lignina para a amostra *in natura* e remoção da lignina na **Figura 26**. Após a remoção da lignina ficam resquícios da mesma na amostras e a presença de celulose na lignina extraída conhecida como celulignina confirmada análise de raios-x ilustrado pela **Figura 26** (**Figura 25 e Tabela 3**).

Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho das variedades e bagaço misto das amostras *in natura*



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 3. Bandas de absorção na região de infravermelho para o material lignocelulósico

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Polímero
1421 -1423	Vibrações do esqueleto aromático combinado com as deformações da ligação C-H no plano	Celulose, Hemicelulose e Lignina
1365 -1380	deformação angular de C-H; grupo fenólico OH	
1323	Unidade siringila e guaiacilas condensadas C=O	
1043	estiramento C-O, C-C, C-OH	
3440-3400	Deformação axial simétrica das hidroxilas (-OH) dos grupos alcoólicos, fenólicos e ácido orgânico	Celulose / Lignina
2840, 2923	Estiramento de C-H	
1160	Estiramento assimétrico C-O-C	Celulose, Hemicelulose
1730	Vibração de éster carbonílico em grupos: acetílicos, ferúlicos e p- cumarílicos (grupos presentes em lignina e hemicelulose)	Hemicelulose e Lignina
1709 - 1738	Alongamento da ligação C=O de cetonas não conjugadas, ésteres ou ácidos carboxílicos	
1280 -1320	deformação angular de C-H	Celulose
1254	Estiramento na cadeia da celulose	
3000-2846	Alongamento da ligação C-H dos grupos metila e metileno	Lignina
1690	estiramento C=O (não conjugado)	
1600	vibrações do esqueleto aromático influenciada por estiramento C=O	
1510 -1517	Presença de pequenas quantidades de lignina associada a hemicelulose	
1460 - 1470	Deformação assimétrica e da ligação C-H dos grupos C-H ₂ e C-H ₃	
1221 - 1230	estiramento C-C, C-O, C=O	
1215	estiramento C-C e C-O	
1166	Alongamento da ligação C=O de grupos éster, característicada lignina tipo HGS	
1108 - 1112	Deformação da ligação C-O de álcool secundário Deformação da ligação C-H dos núcleos aromáticos	
1031	Deformação da ligação C-O de álcool primário Deformação da ligação C-H do esqueleto aromáticos no plano Alongamento da ligação C=O	
966 - 990	deformação -HC=CH- fora do plano	
915 -925	deformação C-H aromático fora do plano	
853 - 858	deformação C-H fora do plano nas posições 2, 5, e 6 de unidades G	
834 - 835	Vibração da Ligação C-H fora do plano nas unidades p-hidroxifenila	
817 -832	deformação de C-H fora do plano nas posições 2, 5 e 6 de unidade G	

Fonte: adaptado - FAIX (1992); KUBO;KADLA (2005), RAMIRES, 2009, DING et al. (2012); SHI; LI (2012); SILLS et al. (2012); BERNABÉ, 2012, QUINELATO, 2016.

Na **Figura 26** está representado o espectro vibracional obtido para as amostras após a remoção da fração lignina (RLig). É notório o desaparecimento/atenuação das bandas características da presença da lignina associada às fibras de celulose/hemicelulose.

A banda de 1427 cm^{-1} característica pela deformação angulas de O-H no plano, essa banda indica a presença da fração da lignina, mesmo ela sendo extraída do bagaço de cana-de-açúcar, indicando que a interação da lignina, celulose e hemicelulose é intensa. O mesmo ocorre para a banda de 1335 cm^{-1} que corresponde a vibração C-H e deformação angular O-H no plano e para a banda 1043 cm^{-1} responsável pelo estiramento C-O, C-C e C-O, XIAO, *et al*, 2001.

Já a banda de 1730 cm^{-1} indicada na **Figura 26** é característica de lignina/hemicelulose segundo Sun, *et al.*, (2002) que está relacionado ao estiramento C=O, é importante notar que ela aparece apenas nas variedades RB85-5536, SP81-3250, SP83-2857 e SP84-1431. Essa banda fica mais intensa somente após a extração da lignina, pois o perfil do infravermelho para a razão entre as amostras *in natura* ilustrada na **Figura 25** não permite a visualização desta banda.

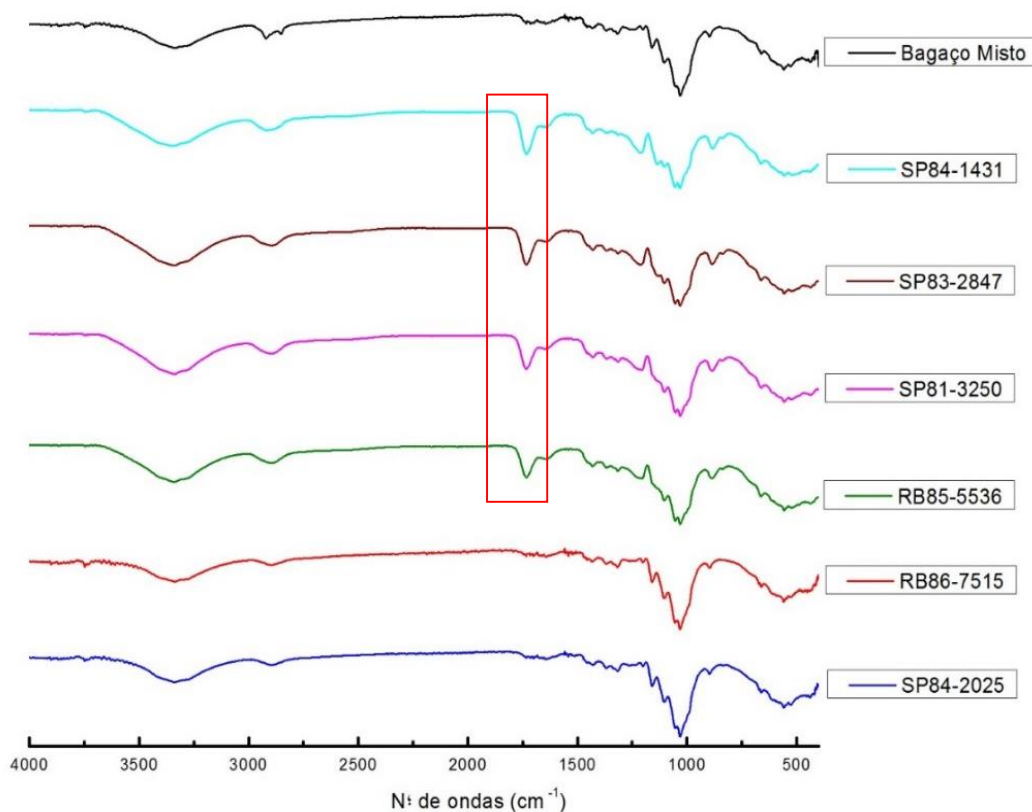
As próximas bandas que serão descritas referem-se a estrutura da lignina que permaneceu na amostras mesmo depois de sua extração. As bandas de $1325 - 1330\text{ cm}^{-1}$ correspondente aos anéis S e G condensados, a banda de 1327 cm^{-1} que representa a C-O de anel siringil e por fim as bandas de $1030 - 1035\text{ cm}^{-1}$ que correspondentes a deformação no plano de C-H aromático, deformação C-O em álcoois primários, influenciada por estiramento C=O não conjugado.

Segundo BARUD, 2006 as bandas de 1320 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} são de deformação de C-O em celulose. Na **Figura 27**, que correspondem ao espectros de absorção na região do infravermelho das ligninas extraída é possível observar para todas as amostras, a presença de resíduo da fração de celulose. Assim, parte da celulose é arrastada durante o processo de extração da lignina. A partir da análise dos resultados de raios-x apresentados na **Figura 32** a presença do resíduo da fração de celulose contida na fração lignina fica confirmada.

A banda 1254 cm^{-1} corresponde ao estiramento na cadeia da celulose presentes nas **Figuras 25 e 26** de acordo com a autora MOTHÉ e MIRANDA, 2009. Esta estrutura não aparece no espectro da lignina.

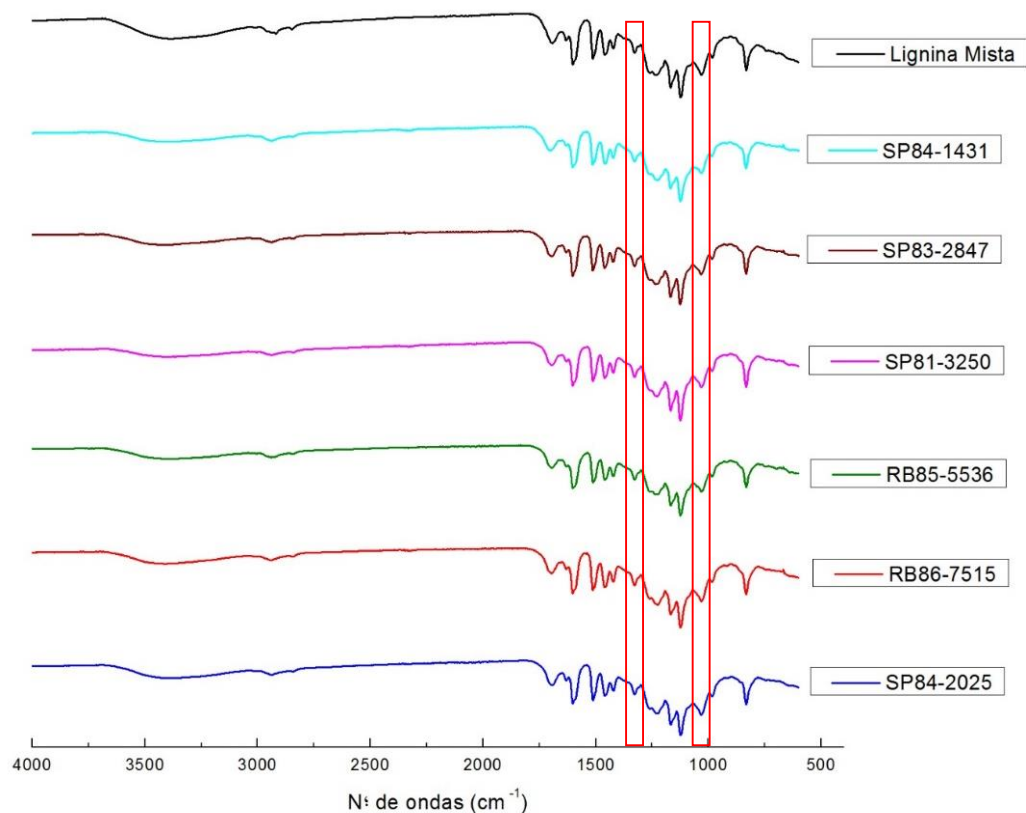
Com base nos dados apresentados na **Figura 27 e na Tabela 3**, é possível inferir que as ligninas extraídas do bagaço de cana-de-açúcar das variedades e do bagaço misto (bagaço de cana-de-açúcar pelo direto do monte de bagaço disposto no pátio da usina sucroalcooleira) são semelhantes; isto posto, em acordo com os espectros de infravermelho. A presença de resíduo da fração celulose presente na estrutura da fração lignina extraída das variedades de cana-de-açúcar fica evidenciada a partir das bandas observadas em 1320 e 1080 cm^{-1} atribuídas à deformação C-O; as bandas estão destacadas pelo retângulo em vermelho, **Figura 27**. Outra evidência de resquício da fração de celulose/hemicelulose é a presença da banda em 1160 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico C-O-C, destacada pelo retângulo em vermelho na **Figura 28**.

Figura 26. Espectro de absorção na região do infravermelho das variedades e bagaço misto para a RLig



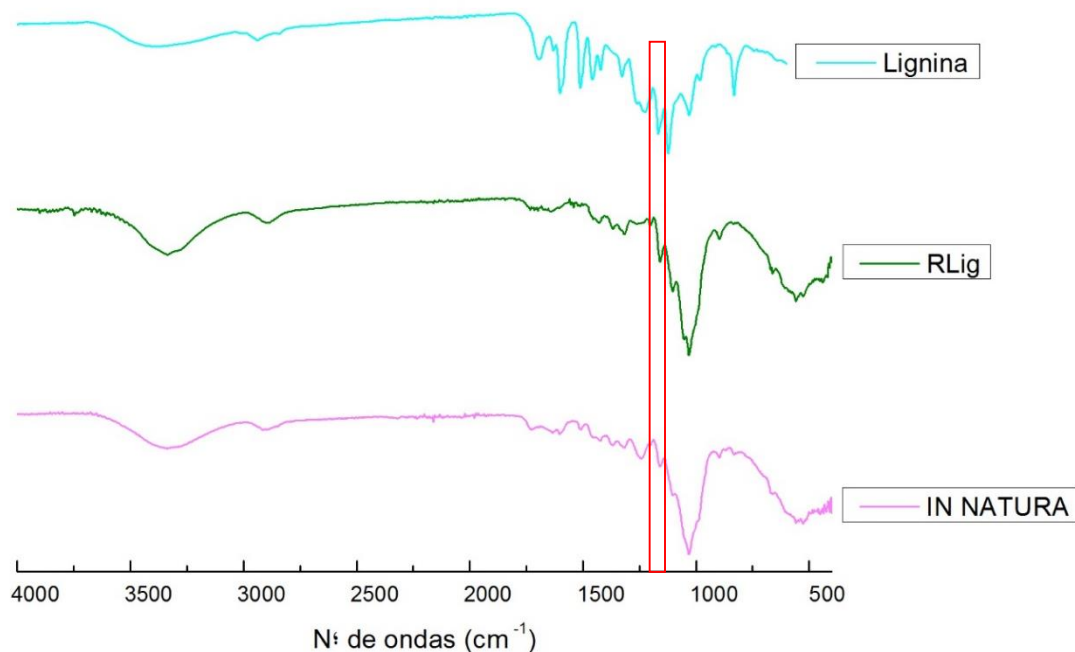
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 27. Espectro de absorção na região do infravermelho da lignina extraída do bagaço misto e das variedades de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 28. Espectro de absorção na região do infravermelho em comparação as amostras *in natura*, RLig e Lignina da variedade SP84-2025

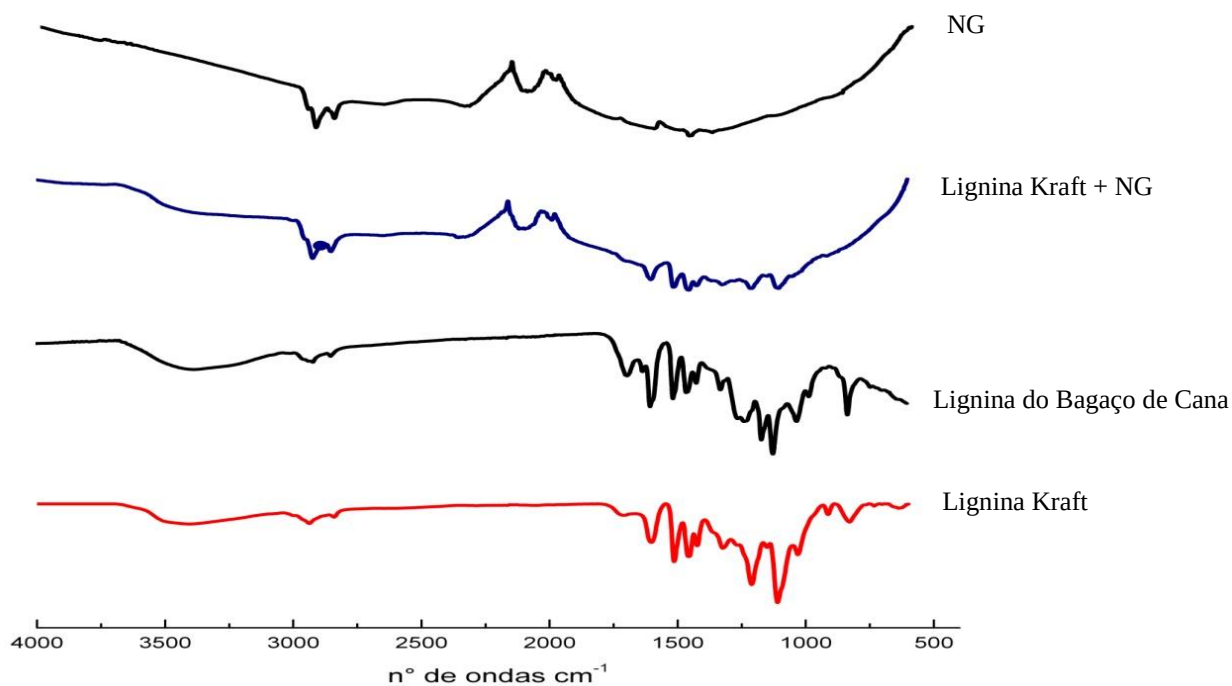


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2.2 – Eletrodo

Na **Figura 29** encontra-se o espectro de infravermelho para o nanografite, lignina kraft e do bagaço misto e do composto lignina kraft + nanografite. Analisando os dados podemos dizer que o nanografite não apresenta picos de absorção, mas para a lignina pode-se observar que alguns picos de estiramento podem ser destacados como de O-H (3500 cm^{-1}); C=C (1600 cm^{-1}); C-H (2900 cm^{-1}). Em comparação as duas ligninas podemos observar que a lignina kraf apresenta a banda de 1720 cm^{-1} característica da celulose e a lignina de bagaço de cana está isenta desta banda, ela está presente nas amostras in naturas e nas amostras RLog. O composto de nanografite-lignina apresenta algumas bandas ($1593\text{-}1605$, 1500 , $1325\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$), que pode ser atribuído ao nanografite que está em maior proporção, no entanto várias das bandas da lignina Kraft encontram-se ausentes no composto ($1420, 1027\text{ cm}^{-1}$), podendo sugerir a interação química.

Figura 29. Espectro de absorção na região do infravermelho em comparação as amostras lignina bagaço misto, lignina kraft, nanografite e composto de lignina kraft + nanografite



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.3 – Difratometria de Raios-x

Está técnica foi empregada para avaliar as ligninas extraídas das diferentes variedades e da mistura e para avaliar o índice de cristalinidade do material resultante da extração da lignina. A medição foi realizada varrendo 2θ de 5 a 40°, com passos de 0,05° e 1 segundo por passo. O equipamento utilizado foi da marca Rigaku, modelo Miniflex II.

O índice de cristalinidade foi calculado utilizando o Método de Difratometria de Raios-x proposto por SEGAL *et al.*, (1959) determinado a partir de um processo empírico que usa a técnica de ajuste e transmissão, medindo a intensidade de interferência no plano cristalino $I_{\max}$ e o espalhamento amorfo $I_{\min}$. O índice de cristalinidade obedece a equação (1):

$$I_{cr} = \frac{(I_{\max} - I_{\min})}{I_{\max}} \times 100 \quad (1)$$

I_{cr} : Índice de Cristalinidade;

$I_{\max}$: Intensidade máxima (2θ) e

$I_{\min}$: Intensidade mínima (2θ).

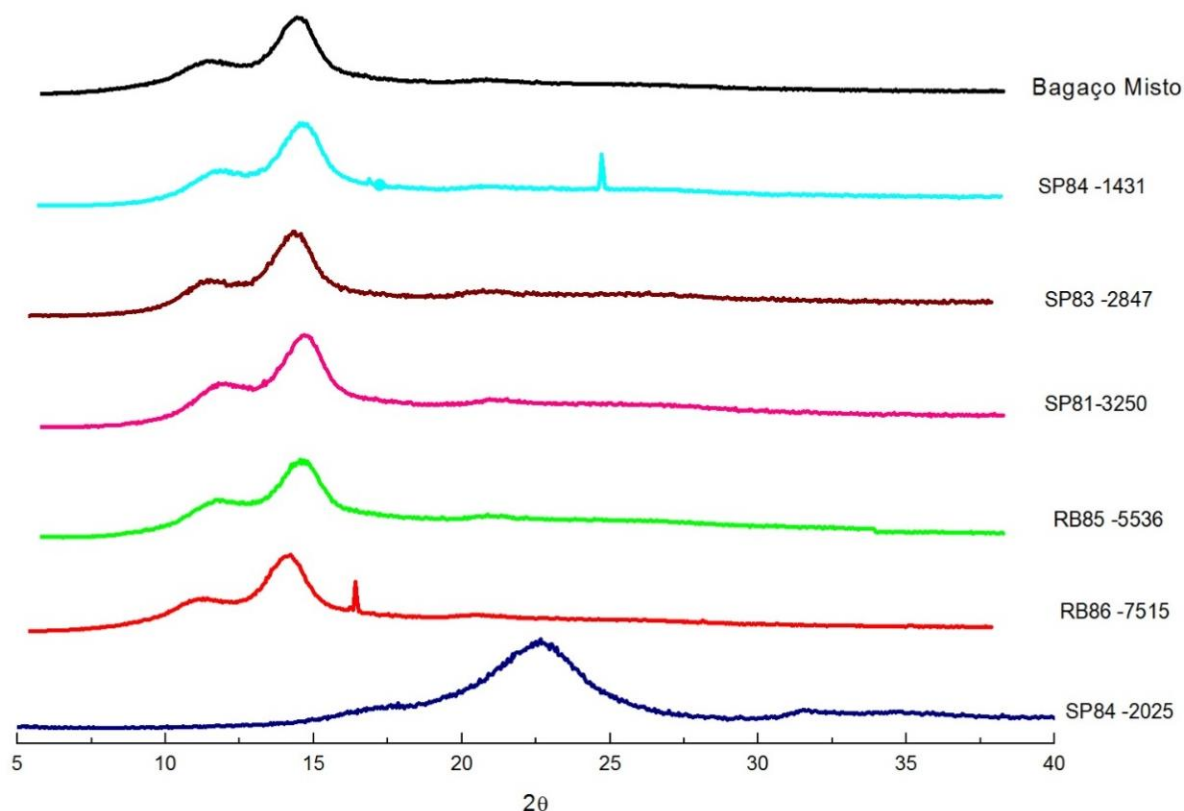
Para demonstrar que a lignina foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar fizemos raio-x do bagaço RSS, RLig e da própria lignina extraída como observados respectivamente nas **Figuras 30, 31 e 32**.

Como pode-se notar nos difratogramas apresentados na **Figura 30**, a cristalinidade dependente da presença da lignina nas amostras. Consideramos a lignina sendo ausente de cristalinidade, fato este ilustrado pela **Figura 32**.

Pelo ângulo de Bragg (2θ) foi possível encontrar em todas as amostras *in natura* para o intervalo de 2θ de 10 e 14 °, e para todas as amostras RLig um pico de cristalinidade em torno de 16 e 22 ° atribuídas a celulose do tipo II. Essas informações são confirmadas pelos resultados de infravermelho indicados pela **Figuras 25** demonstrando a presença de várias bandas de lignina na amostra. Outra informação que podemos inferir é que as variedades de bagaço de cana-de-açúcar (misto, SP84-1431, SP83-2847, SP81-3250, RB85-5536, RB86-7515) apresentam

celulose do tipo I. Já a variedade SP84-2025 apresenta celulose do tipo II devido esta amostra possuir menor quantidade de lignina na sua composição, isso explica o deslocamento apresentado no difratograma ilustrado na **Figura 30**.

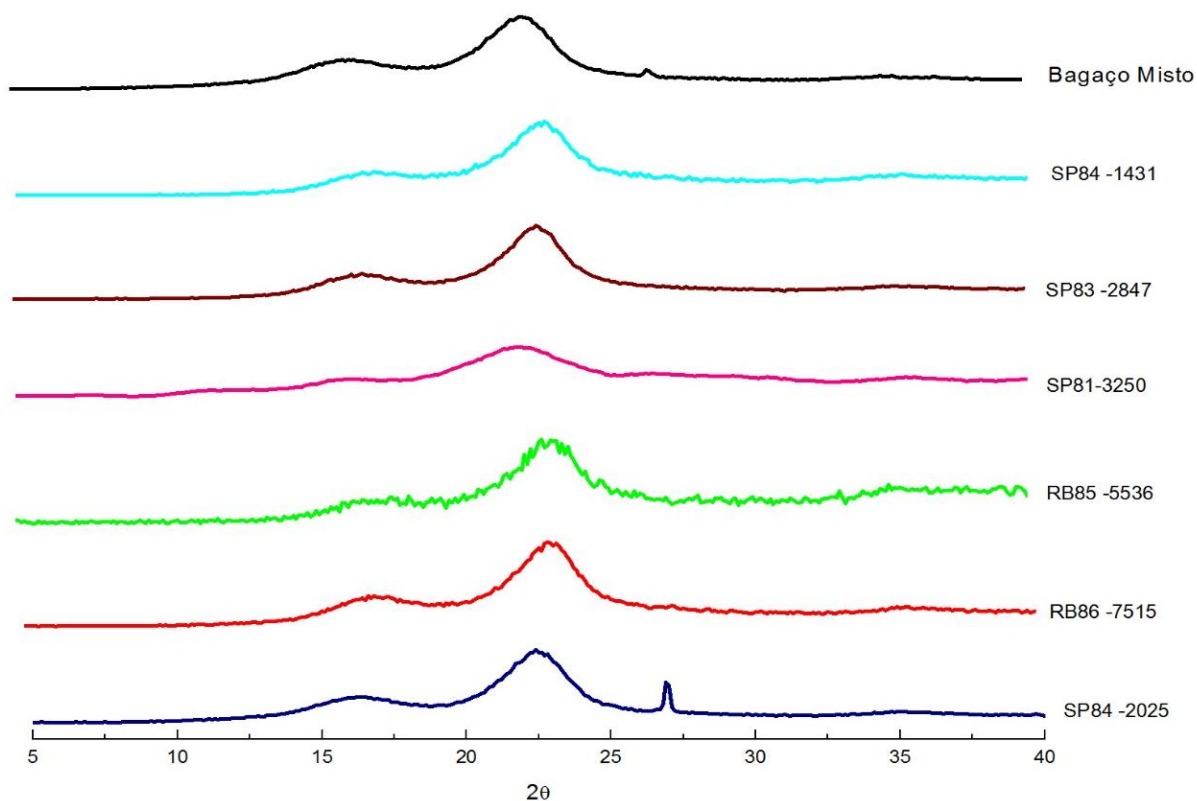
Figura 30. Difratograma de Raios-x obtidos para o bagaço misto e para as variedades; amostras *in natura*



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Como podemos observar na figura abaixo os picos dos difratogramas são mais intensos em comparação com as amostras das variedades de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* devido a remoção da lignina das amostras descritas anteriormente, vale ressaltar que nem toda a lignina foi removida, fato este evidenciado pelo infravermelho na **Figura 26** e pelos resultados de análise térmica apresentados na **Figura 33 (c e d)**.

Figura 31. Difratoograma de Raio-x do bagaço misto e das variedades, após a remoção da lignina.



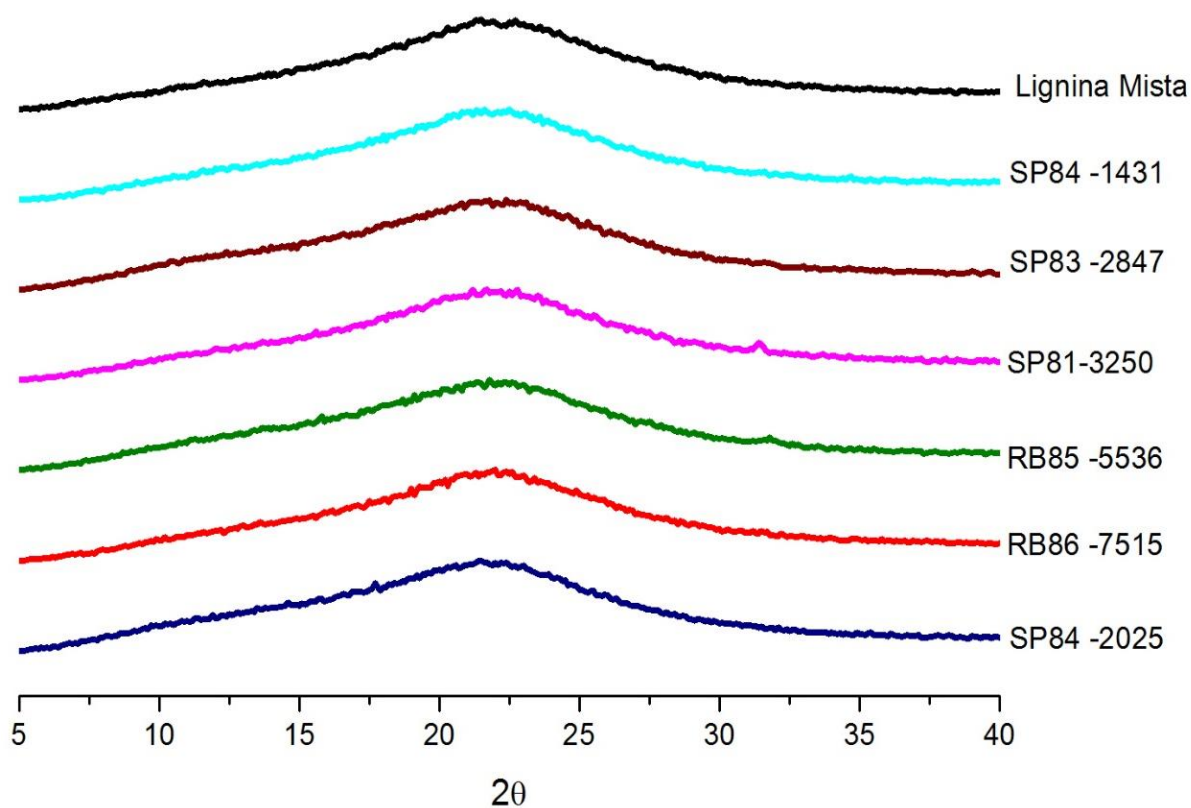
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com base nas informações disponíveis a partir dos difratogramas apresentados nas **Figuras 30 e 31** e com auxílio da equação de SEGAL *et al*, (1959), o índice de cristalinidade foi. Era esperado que as amostras RLig apresentassem maior índice de cristalinidade a considerar a “ausência” da lignina uma vez que havia sido extraída previamente. No entanto, observou-se um resultado contrário para a amostra obtida da variedade SP84-2025. Analisando todos os resultados e com base no fato de que para esta variedade, em específico, obteve menor quantidade de lignina no processo de sua extração, como pode ser observado a partir dos dados da **Tabela 5** (pag 71), uma semelhança na cristalinidade entre a amostra *in natura* com a amostra RLig. Comparando os índices de cristalinidade calculados para as amostras *in natura* fica claro que são bem próximas, o mesmo ocorre com as amostras RLig. Com base nos dados da **Tabela 5** é possível afirmar que existe uma relação entre a quantidade de lignina extraída com o índice de cristalinidade apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Índice de Cristalinidade em % do material lignocelulósicos

Amostra							
Variedades	SP84-2025	RB86-7515	RB85-5536	SP81-3250	SP83-2847	SP84-1431	Bagaço Misto
<i>in natura</i>	69,7	58,0	49,1	56,2	51,2	53,5	57,3
RLig	64,4	66,2	72,8	64,7	65,3	68,8	65,5

A amostra de lignina como já vem sendo discutido ao longo do texto teria como resultado para raios-x um difratograma com ausência de cristalinidade. No entanto o ângulo de Bragg (2θ) próximo a 22° inferiu um pico de cristalinidade, segundo SILVA, BEZERRA, *et al.*, (2013); PEREIRA, VOORWALD, *et al.*, (2012); PARK, BAKER, *et al.*, (2010), este sinal é correlacionado presença da celulose. De acordo com o Silva, 2014. A justificativa para tal “cristalinidade” está associado à formação de celuliginina durante o processo de extração da lignina. Tal fato ficou evidente pela análise de infravermelho apresentado na **Figura 27** resquício da fração de celulose e hemicelulose na lignina.

Figura 32. Difratograma de Raio-x da lignina extraída do bagaço misto (lignina mista) e das variedades

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

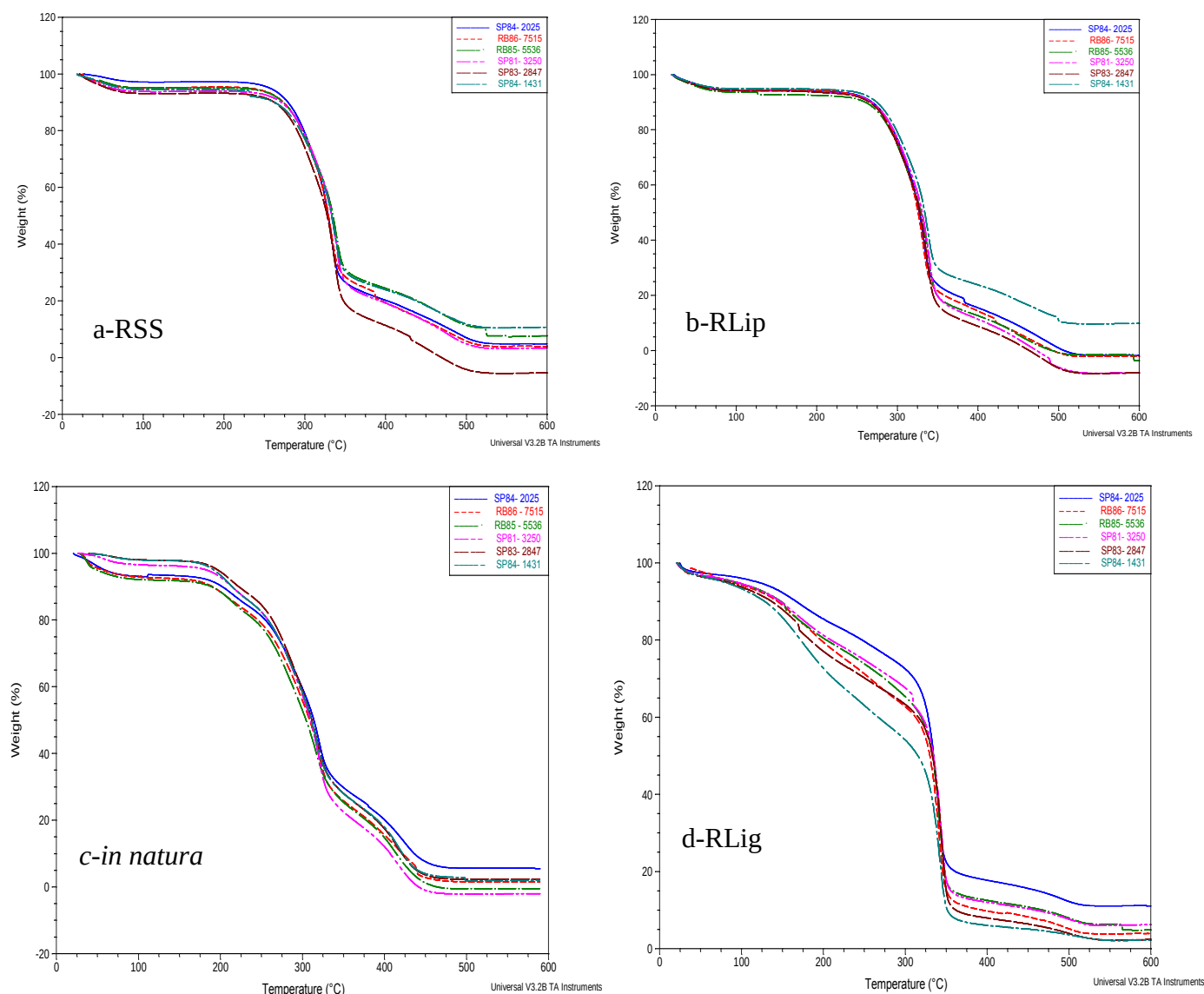
5.4 - Análise Termogravimétrica (TG/DTG) / Análise Térmica Diferencial (DTA)

Aplicou-se a técnica de análise térmica para caracterizar cada material obtido após a extração dos sólidos solúveis, dos lipídios e da lignina: 1- *in natura*; 2- extrações (Sólidos Solúveis (RSS); Lipídios (RLip); Lignina (RLig)); e 3- ligninas. As amostras passaram por um processo de homogeneização e quarteamento, para garantir a representatividade do todo pela alíquota tomada para a realização da análise, dessa forma para as análises foi utilizado massa de aproximadamente de 7,0 mg. Foi utilizado atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 30 a 600 °C.

5.4.1 Análise das curvas TG

Apresentaremos o perfil das curvas TG das variedades em seus diferentes estados de extrações das amostras: *in natura*, RSS, RLip, RLig na **Figura 33 (a-b)**. Considerando que as curvas de TG representam a impressão digital do material investigado, a partir do emprego desta técnica foi possível sugerir que as diferentes variedades estudadas têm comportamento térmico semelhante, porém, não iguais.

Figura 33. Perfil da curva TG para as diferentes variedades estudadas: SP-2025, RB-7515, RB-5536, SP-3250, SP-2847, SP1431; posterior a cada fase de extração: a) RSS, b) RLip, c) *In-natura*, d) RLig. Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C

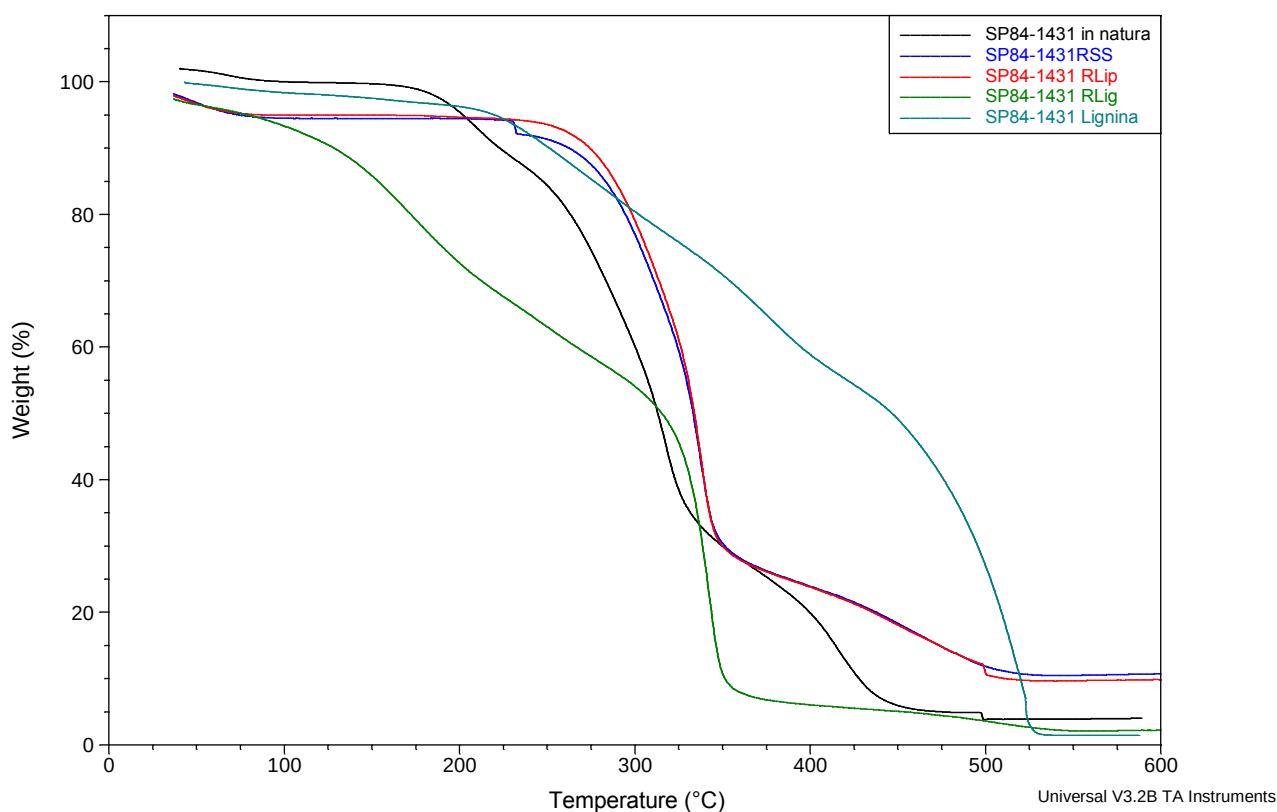


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As curvas permitem verificar que a extração lipídica não contribui significativamente para a perda de massa total, em comparação com a extração dos sólidos solúveis. De maneira geral, o perfil da curva TG para as amostras *in natura*, RSS, RLip, RLig e lignina apresentam três (03) etapas de perdas de massa para o intervalo de temperatura de 20 a 600° C. Tal comportamento pode ser demonstrado

na **Figura 34** e o mesmo ocorre para as demais variedades de bagaço de cana-de-açúcar estudadas.

Figura 34. Perfil da Curva TG da amostra SP84-1431: *in natura* (-----) posterior a extração dos RSS (-----), de RLip (-----), RLig (-----) e Lignina (-----). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As etapas contidas neste intervalo são visualizadas ao longo de todas as variedades estudadas. A primeira etapa ocorre entre o intervalo de temperatura de 20 a 200° C e não é considerada decomposição térmica; refere-se à remoção de voláteis (solventes empregados nas diferentes etapas dos processos de extração) o que corresponde uma perda de $3 \leq \Delta m \leq 9$ % em massa.

Deve ser observado que todas as amostras foram secas, anteriormente a obtenção das curvas TG/DTG e TG-DTA.

A segunda etapa de perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas de 220 a 390 °C e foi atribuída à decomposição térmica de compostos alifáticos (BERNABÉ, 2008) presentes na amostra e a decomposição térmica da lignina,

celulose e hemicelulose. A perda de massa neste intervalo é da ordem de 60 a 80 %. Deve ser observado que o perfil da curva TG para todas as amostras RLig (após a remoção da lignina) são diferentes das observadas para a RSS e RLip e para as in natura. A faixa de temperaturas sugerida para a decomposição parcial da celulose e hemicelulose ocorre no intervalo de 320 a 390 °C, neste intervalo observa-se uma mudança na cinética do processo ocorrendo como um desdobramento da curva; estas observações estão em concordância com a literatura (XIAO; SUN; SUN, 2001).

Quando se processa a extração da fração lignina na **Figura 34-(d)** a curva TG assume outro aspecto, ficando notória a ausência da etapa de perda de massa na região do início da segunda etapa para a curva RSS ($200 \leq T \leq 320$) °C. Esta etapa foi, então, atribuída à decomposição da estrutura da lignina. Assim, para as amostras RLig, ausência de lignina, o bagaço está constituído de fibras de celulose (**Figura 44-** imagem da fibra) contendo resquício de hemicelulose e de lignina.

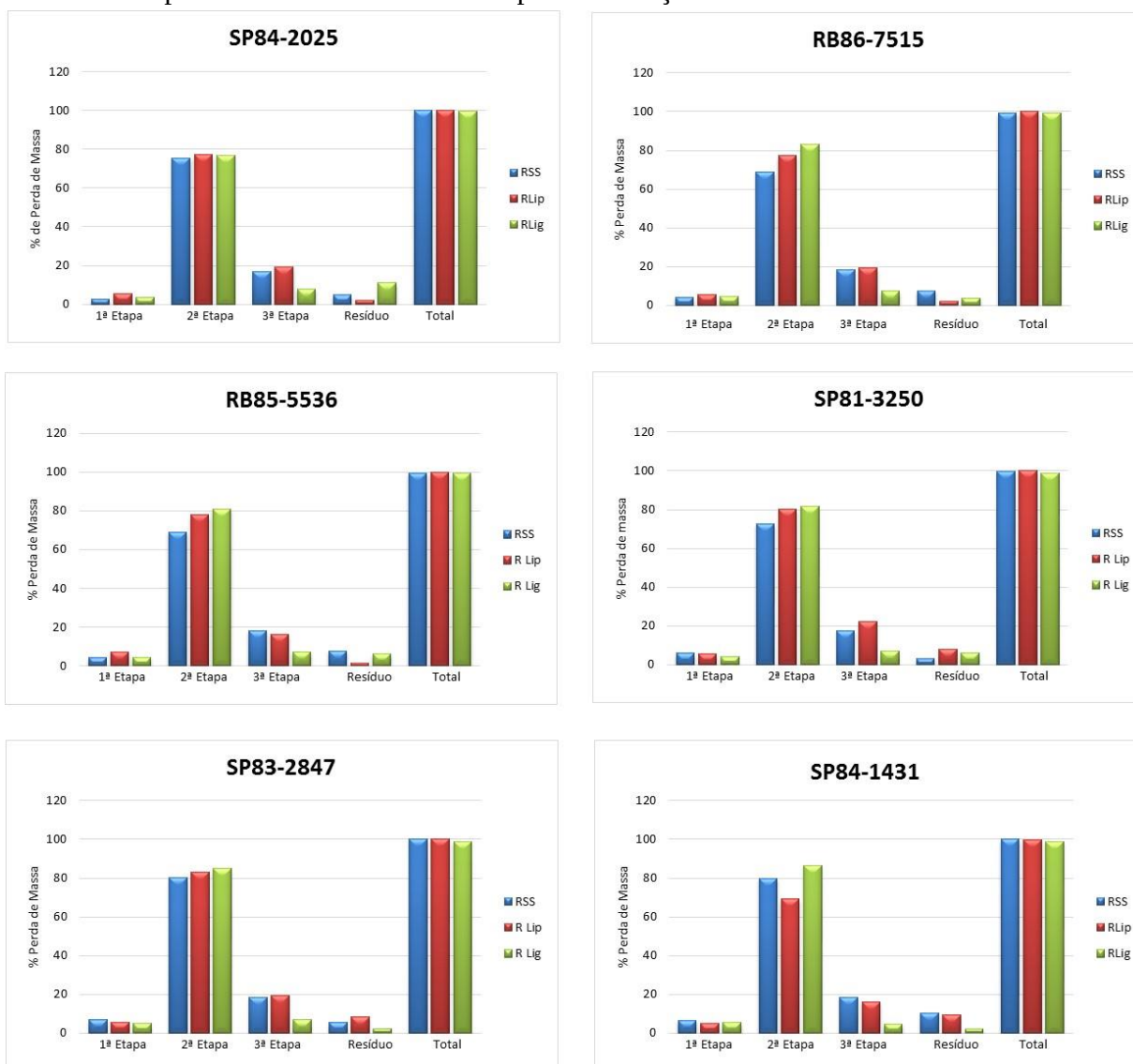
A presença do resquício de lignina foi evidenciada a partir dos resultados de Espectroscopia na Região do Infravermelho (**Figuras 29**). Outro fato que permite sugerir a decomposição das fibras de celulose no intervalo de temperaturas de ($320 \leq T \leq 390$) °C, foi a observação de um ganho na estabilidade térmica da terceira etapa de perda de massa para as curvas TG de variedades que foram submetidas a remoção prévia da lignina. O ganho de estabilidade térmica para esta etapa foi corroborado pelas curvas DTG apresentadas na **Figuras 39**.

A terceira etapa de perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas de 370 a 500 °C, com perda de massa de 6 a 20 % para todos os processos de extração. Nesta etapa, ocorre a decomposição térmica das estruturas convertidas em material carbonizado e carbonáceo (carbono fixo).

O material carbonizado e carbonáceo foram constatados interrompendo-se a varredura de temperatura em 380 °C, removendo-se o cadinho observando-se a amostra e tratando com HCl diluído. Esta última etapa de perda de massa tem valores de Δm e de temperaturas, temperatura inicial (T_i) e temperatura final (T_f) do evento, diferentes. Tais diferenças ocorrem como função da fase da extração que se esteja investigando RSS, RLip ou RLig. Isto ocorre, pois, para cada uma dessas fases foram removidos diferentes fragmentos da amostra.

Na **Figura 35** estão apresentados os valores de percentagem de perda de massa na forma de diagrama de barras referente a cada etapa das curvas TG, para as diferentes variedades, posterior ao processo de extração das fases, sólidos solúveis, lipídios e lignina, respectivamente; onde, a 1ª Etapa representa a perda de massa de solventes, 2ª Etapa de decomposição é referente às etapas de perda de massa de celulose e hemicelulose e a 3ª Etapa de decomposição é a percentagem de perda de massa do material carbonizado e carbonáceo. Outro ponto relevante é que dependendo da forma que é feito o cultivo em geral até o processo final de colheita, pode haver variação entre a mesma variedade.

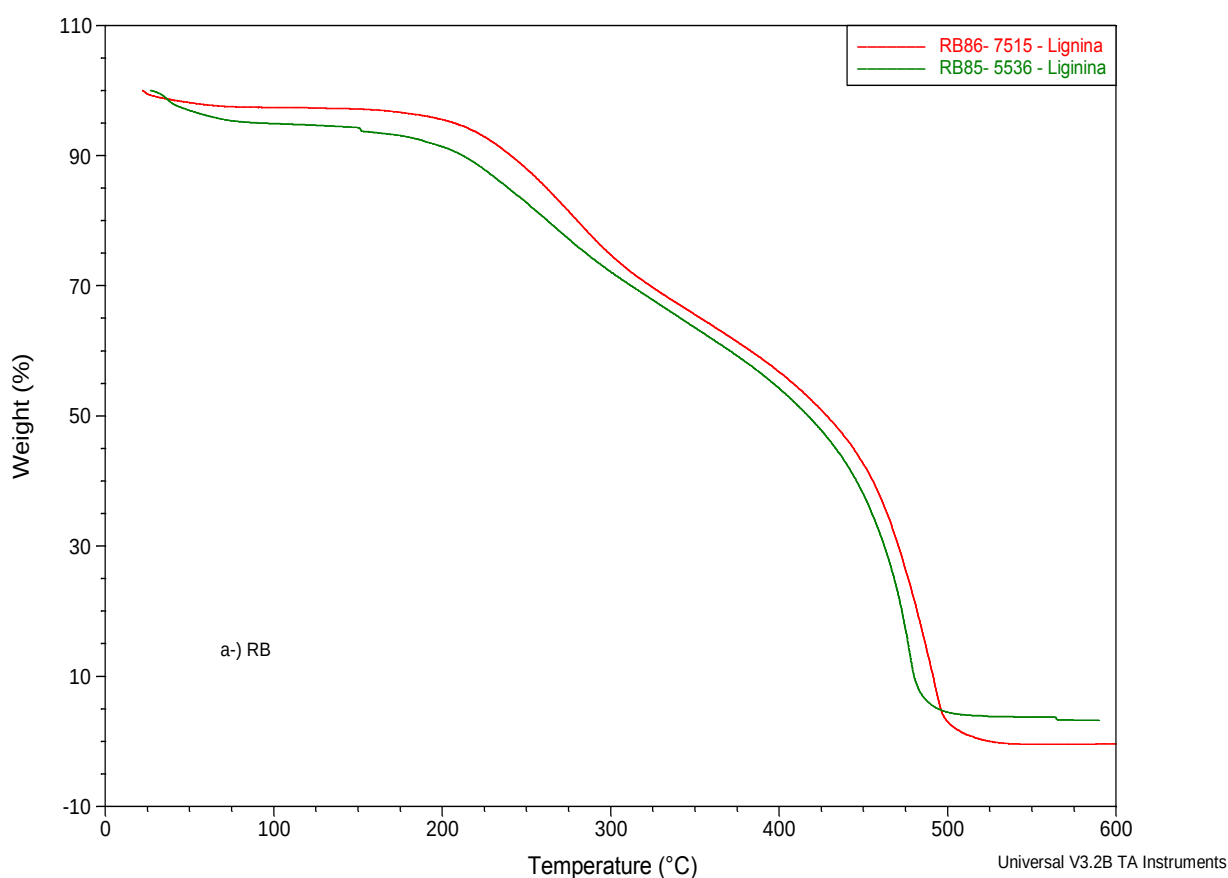
Figura 35. Apresentação do gráfico de colunas das % de perda de massa para as variedade estudadas após as extrações.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

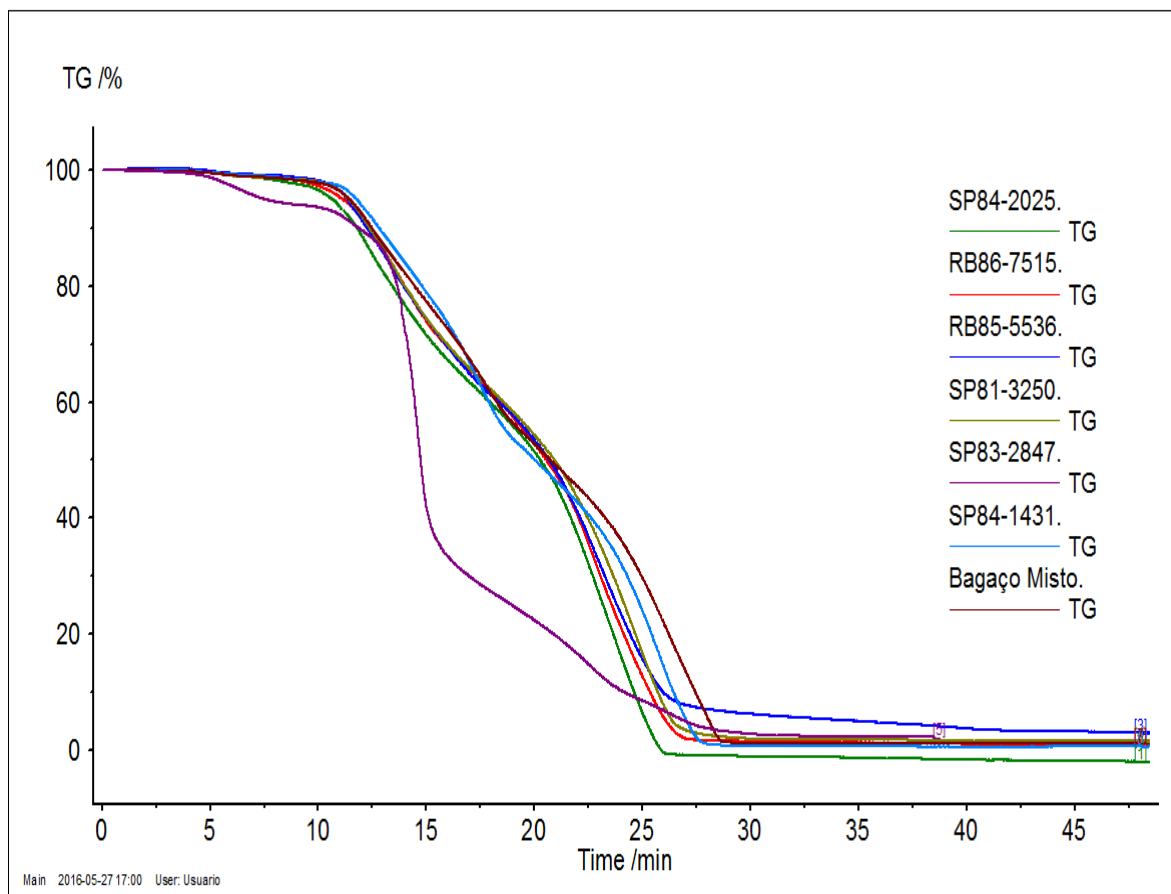
Deve ser observado que a 2ª etapa de perda de massa observada para as amostras após a remoção da lignina ocorre no intervalo de $(140 \leq T \leq 220)^\circ\text{C}$. Na **Figura 36**, por sua vez estão representadas os perfis das curvas TG obtidas do composto lignina extraído de cada uma das variedades sob investigação. A partir do perfil das curvas TG foi possível sugerir que cada variedade apresenta a sua própria “lignina”; ou seja, as ligninas extraídas não tem a mesma composição. Tal consideração está sendo feita com base na premissa de que o método empregado para a remoção da lignina mantém a sua composição próxima da original; aquela presente na estrutura de cada variedade. Novamente, pôde-se verificar que as curvas são parecidas, porém, não são iguais. Estes resultados estão em concordância com o observado na literatura quando se trabalha com espécies de leguminosas.

Figura 36. Perfil das Curvas TG obtidas para a Lignina das variedades: a-) RB86-7515 (---), RB85-5536 (---). Com vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 20 a 600°C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

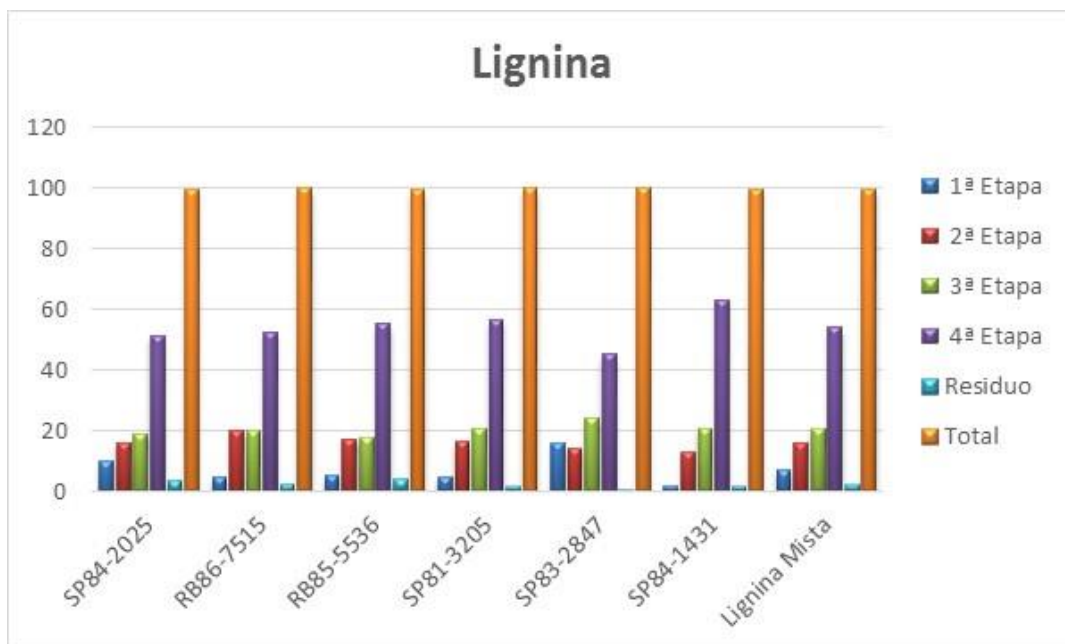
Figura 37. Perfil das Curvas TG obtidas para a Lignina das variedades: SP84-2025 (---), RB86-7515 (---), RB85-5536 (---), SP81-3250 (---), SP83-2847 (---), SP84-143(---), bagaço misto (---). Com vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} no intervalo de 20 a 600 °C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No caso das curvas de TG referente à lignina apresentadas na **Figura 36 e 37**, observa-se uma perda de massa em torno de (2- 13%) na eliminação de voláteis 30 a 200 °C . Na 2ª Etapa ocorre de $220 - 390 \text{ °C}$ responsável pela decomposição dos compostos presentes na estrutura da lignina com baixa massa molar: álcoois alifáticos, ésteres e ácidos, segundo BERNABÉ, 2008. Já a 3ª Etapa ocorre no intervalo $370 - 500 \text{ °C}$ ocorre a decomposição térmica das estruturas convertidas em material carbonizado e carbonáceo. Na última etapa acima de 500 °C ocorre a decomposição de estruturas aromáticas, bem como o esqueleto aromático da macromolécula de lignina (BREBU e VASILE, 2010).

Figura 38. Apresentação das % de perdemassada Lignina de acordo com as variedades estudadas e o bagaço misturado



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

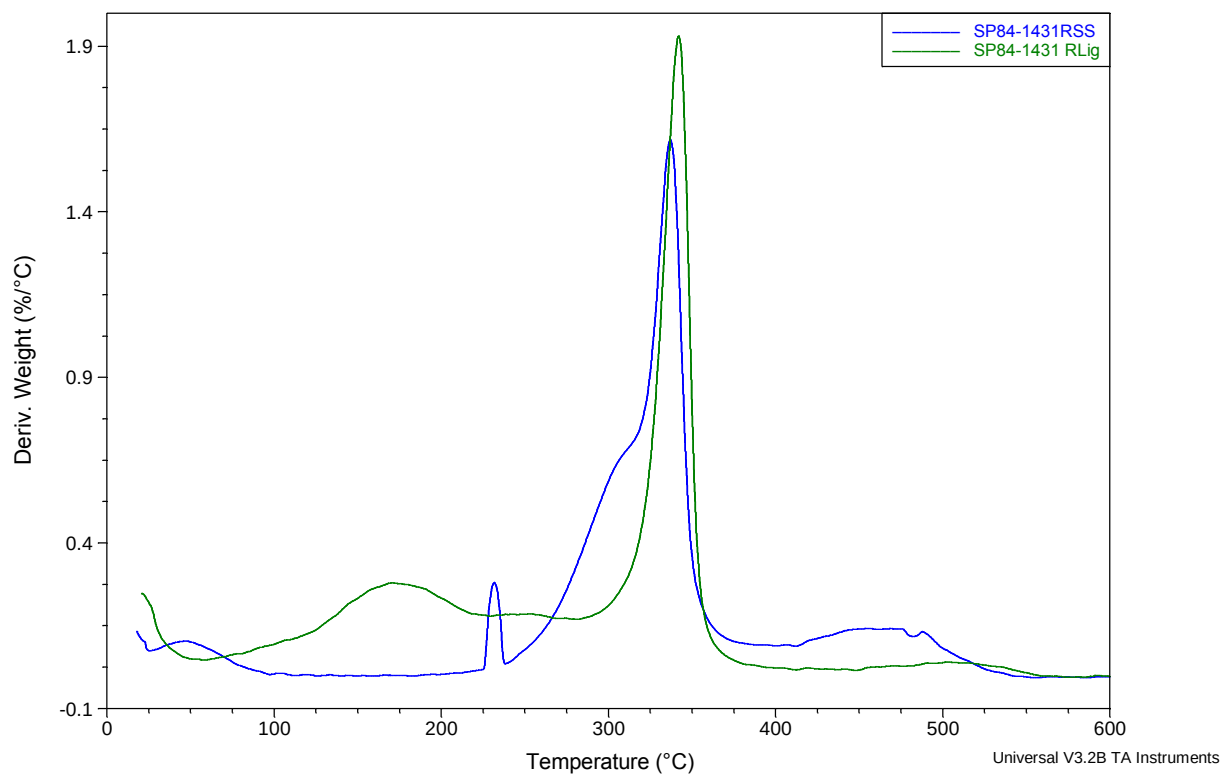
5.4.2- Análise das curvas DTG

As curvas de DTG foram obtidas para as diferentes variedades de bagaço de cana-de-açúcar estudadas decorrente de todos os processos de extrações. Estas curvas, em concordância com as curvas TG, evidenciaram as etapas de perda de massa com maior nitidez, uma vez que se trata da técnica derivada matemática da TG. Assim, a presença de picos bem definidos correspondentes a cada etapa de perda de massa da curva TG (**Figuras 33 e 34**) permite uma comparação mais efetiva entre as diferentes etapas que ocorrem para as diferentes variedades de cana-de-açúcar, para as diferentes curvas obtidas após cada fase de extração.

Na **Tabela 5** são apresentados os resultados em % (m/m) do teor de lignina extraída para cada variedade sob investigação, juntamente com os valores de % para RSS e RLig. Deve ser lembrado que a área abaixo do pico, referente à segunda etapa da curva se refere, para a RSS, a soma dos teores de lignina e de celulose e hemicelulose; por sua vez, a área abaixo do pico para a amostra, após a remoção da lignina, RLig, reflete numa primeira aproximação o teor de celulose.

A área abaixo dos picos, presente na curva DTG, foi calculada pelo método da integração do sinal do pico.

Figura 39. Perfil das CurvasDTG obtidas para as variedades: SP84-1431, após a remoção dos sólidos solúveis (RSS (-----)); e após a remoção da lignina (RLig(-----)). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Tabela 5. Valores de perda de massa em (m%) para as determinadas a partir da área abaixo do pico posterior a remoção os sólidos solúveis (RSS), da lignina (RLig.) e % de lignina

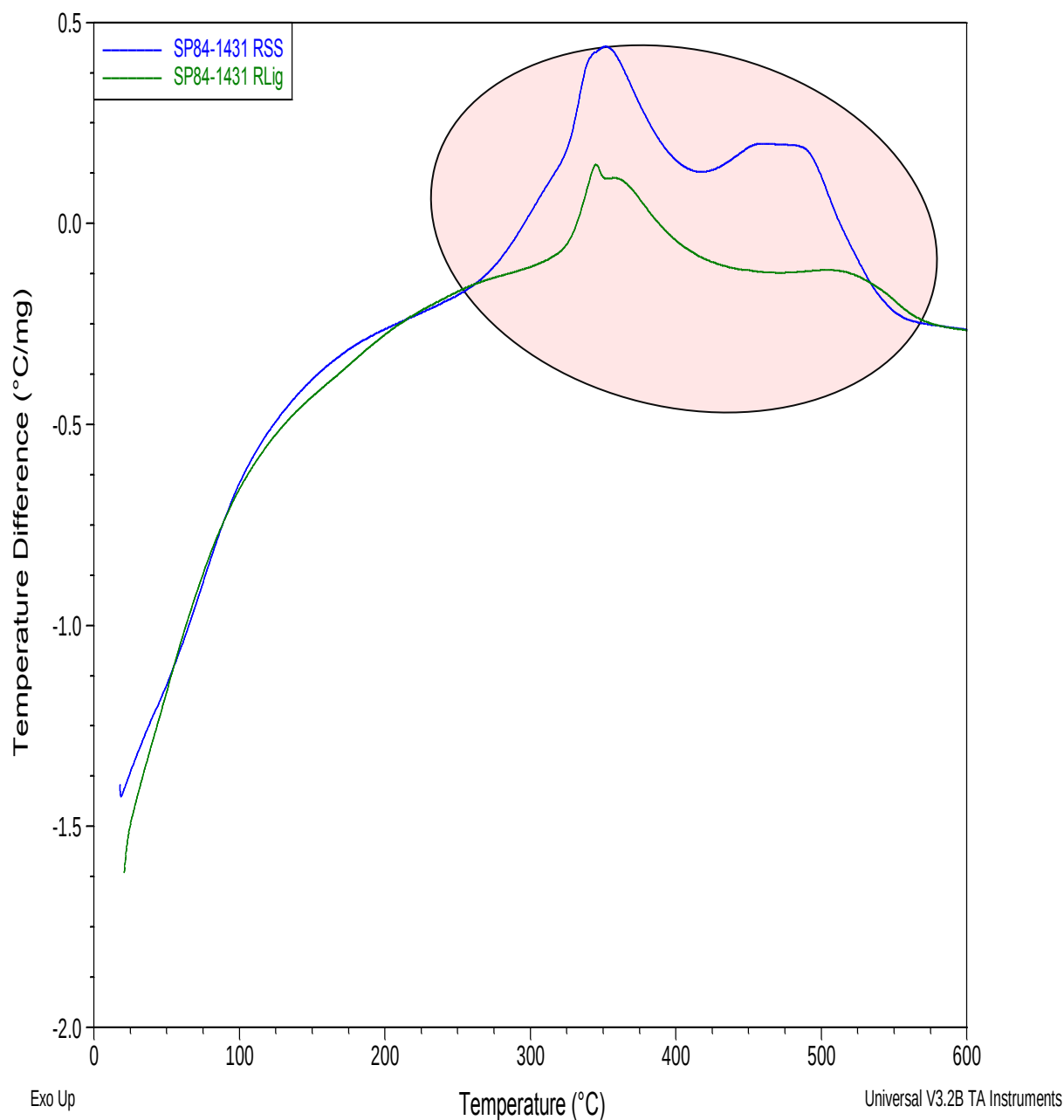
DTG	m %		
	RSS	RLig	Lignina
SP84-2025	60,74	47,7	13,04
RB86- 7515	62,08	44,22	17,86
RB85- 5536	64,68	46,18	18,5
SP81- 3250	65,04	48,72	16,32
SP83- 2847	68,28	48,42	19,86
SP84- 1431	57,76	40,52	17,24

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.4.3- Análise das curvas DTA

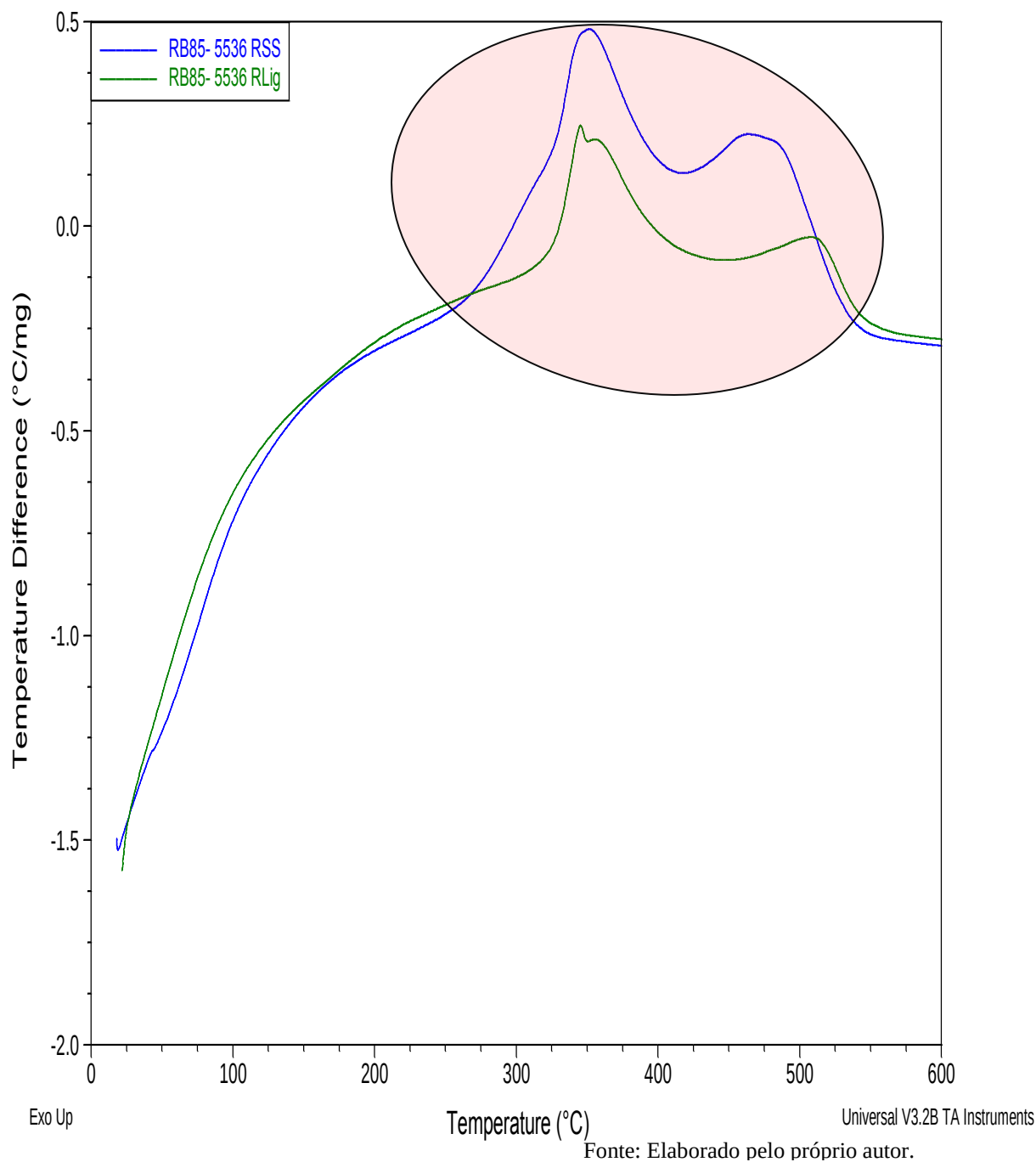
As **Figuras 40 e 41** correspondem às curvas DTA obtida para as variedades de cana-de-açúcar SP84-1431. A interpretação das curvas de DTA permitiu constatar a variação do poder calorífico para cada uma das variedades, sendo possível comparar a variação do poder calorífico, em termos percentuais, dos subprodutos do bagaço, resultantes das fases de extração (**Tabela 6**).

Figura 40. Perfil da curvas DTA obtidas para a variedade SP84-1431 após a remoção dos sólidos solúveis (RSS (---)); e após a remoção da lignina (RLig(---)). Com vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 20 a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 43. Perfil das curvas DTA obtidas para a variedade RB-5536 após aremoção dos sólidos solúveis (RSS (---)); e após a remoção da lignina (RLig(---)). Com vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ no intervalo de 20 a 600 °C.



Numa primeira avaliação do perfil das curvas DTA, **Figura 41**, em concordância com os dados das curvas DTG, considerando as amostras, posterior a extração dos sólidos solúveis, observou-se a presença de dois eventos exotérmicos bem definidos em: **1-** RB-5536, apresentando picos em 350 e 465°C para a amostra

RSS e picos em 348 e 515 °C para a amostra R Lig.; e 2- SP-1431, apresentando picos em 365 e 475 °C para a amostra RSS e picos em 350 e 520 °C para a amostra R Lig.

O primeiro evento exotérmico ocorre no intervalo de temperaturas de $(250 \leq T \leq 420)$ °C, com máximo em 350 °C, apresentando um ombro no intervalo de $(250 \leq T \leq 325)$ °C. Este pico, no intervalo de temperaturas de $(250 \leq T \leq 420)$ °C, está atrelado à decomposição térmica das frações lignina (ombro) e celulose (pico). A decomposição da hemicelulose, por sua vez, não fica evidente a partir das curvas DTA, no entanto é possível observar a decomposição da mesma a partir das curvas DTG, no intervalo de temperaturas, $(125 \leq T \leq 220)$ °C, com pico em 170 °C.

Com a extração da fração lignina o ombro observado para o $(250 \leq T \leq 325)$ °C desaparece, em concordância com o observado nas curvas DTG ilustradas pelas **Figura 39**. Assim, a exotérmica com indícios de picos compreendido entre $(325 \leq T \leq 440)$ °C pode ser sugerida como sendo devido à decomposição térmica da fração celulose o que é corroborado com os resultados dos espectros de infravermelho apresentados na **Figuras 26**.

O segundo pico exotérmico, presente nas curvas DTA, obtidas para ambos os métodos de extração empregados, ocorre no intervalo de temperaturas de $(385 \leq T \leq 580)$ °C. Esta etapa encontra-se em concordância com perdas de massas observadas a partir das curvas DTG e TG e pode ser atribuída a decomposição oxidativa do material carbonizado, resultante das etapas anteriores. Deve ser observado que a posição deste pico e o conteúdo em calor são dependentes do processo de preparação da amostra (extração de uma ou outra fase dos componentes do bagaço).

Os valores apresentados na **Tabela 6** foram tratados de modo a serem convertidos em percentagem e comparados entre si, tomando o calor total, liberado pelas amostras cujos sólidos solúveis foram removidos, **Tabela 6**, tomadas como exemplos dos demais sistemas; foi possível verificar que:

1- para as curvas obtidas após a extração de lipídios, as diferenças entre as áreas calculadas, abaixo das curvas DTA, não se diferenciam significativamente – as curvas do processo de extração de sólidos solúveis e de lipídios praticamente são

superponíveis;

2- para as curvas de extração de lignina, comparada com as curvas de extração de sólidos solúveis, verifica-se a maior diferença, refletindo numa considerável perda calorífica.

A partir da **Tabela 6** fica evidente a correlação entre as quantidades de R_{Lig} extraídas e a perda de capacidade calorífica do produto resultante da extração (celulose cristalina). Assim, por exemplo, a variedade **RB-7515** apresentou a menor percentagem de perda calorífica. Tal fato designa a presença de baixa percentagem de lignina na amostra e isto está atrelado às características intrínsecas da variedade investigada. No entanto, as variedades, p.e, **SP-1431**, apresentaram maior perda calorífica por tratar-se de variedades ricas em sólidos solúveis, finas em espessuras, resistentes e com menor quantidade de estruturas de sustentação.

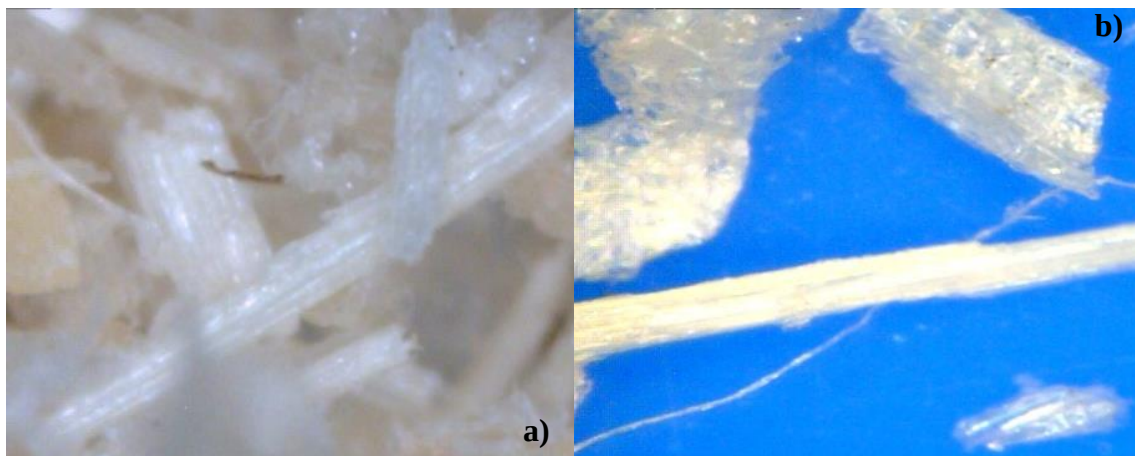
Tabela 6. Valores de área abaixo dos picos da curva DTA para as amostras após a remoção dos sólidos solúveis (RSS) e lignina (R_{Lig}), a quantidade de calor devido à presença da lignina (Δ^*) e a perda calorífica com a remoção da lignina (%_{pc}/%_{pm}**)

Variedade	Área abaixo das curvas DTA			Perda calorífica		
	A _{RSS}	A _{RLig}	ΔA^*	%*	% _{massa} Lig.***	% _{pc} /% _{pm} **
SP84-1431	4,44	1,69	2,75	62,2	14,4	4,32
SP84-2025	4,72	2,63	2,09	44,3	12,8	3,46
SP83-2847	5,16	2,21	2,95	57,2	15,1	3,79
SP81-3250	4,89	2,37	2,53	51,7	12,3	4,2
RB85-5536	4,71	2,21	2,5	53,1	21,4	2,48
RB86-7515	3,54	2,23	1,31	37,0	10,8	1,72

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

* perda calorífica, refere-se a diferença entre as áreas abaixo das curvas expressa em %; as áreas abaixo das curvas DTA foram corrigidas pela massa das amostras; ** relação: % perda de calor devido a lignina / % de massa de lignina. %_{pc}: % perda de calor devido a lignina; %_{pm}: % de massa de lignina.***.

Figura 42. Imagens digitais obtidas por microscopia óptica das fibras de celulose obtidas das amostras da variedade SP- SP-2025 após a remoção dos sólidos solúveis, lipídios e da lignina. **a)** fundo cinza; **b)** fundo azul, para contraste



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A técnica de infravermelho, raios-x juntamente com os dados de Análise Térmica, TG, DTG e TG-DTA simultâneos permitem sugerir, que a lignina foi extraída em sua forma “original”. Estudos semelhantes (Liu *et al.*, 2006; Fengeland Wegener, 1989, Xu, 2005 e Ramires, 2009) permitiram evidenciar as bandas de lignina apresentadas na **Tabela 3** não estão mais presentes nas amostras R Lig como ilustrado pela **Figura 26**. O raios-x confirma as informações anteriores devido o aumento da cristalinidade, pois a lignina estava se comportando como uma blindagem. Isto fica claro quando comparamos a **Figura 42 a** da celulose cristalina com a **Figura 42 b** apresenta uma coloração um pouco amarelada.

5. 5- Aplicação da lignina: construção do eletrodo

5.5.1- Comportamento Eletroquímico do Eletrodo de Pasta de Nanografite Modificado com Lignina

O compósito lignina-nanografite foi utilizada para a preparação de eletrodos para aplicações eletroanalíticas. A lignina foi empregada devido as propriedades já discutidas anteriormente no **item 2.1.8**. A lignina kraft da celulose e a Lignina do bagaço de cana de açúcar, além da lignina kraft purificada foram utilizadas para a preparação dos diferentes eletrodos. Os voltamogramas para cada um dos eletrodos

preparados na forma de pasta de nanografite e pasta com os compósitos preparados com as diferentes ligninas em presença de depósito de Cu metálico; o cobre metálico sobre a superfície dos eletrodos é quem fornece a resposta eletroquímica, dando origem aos picos redox observados nos voltamogramas cíclicos (**Figura 44**).

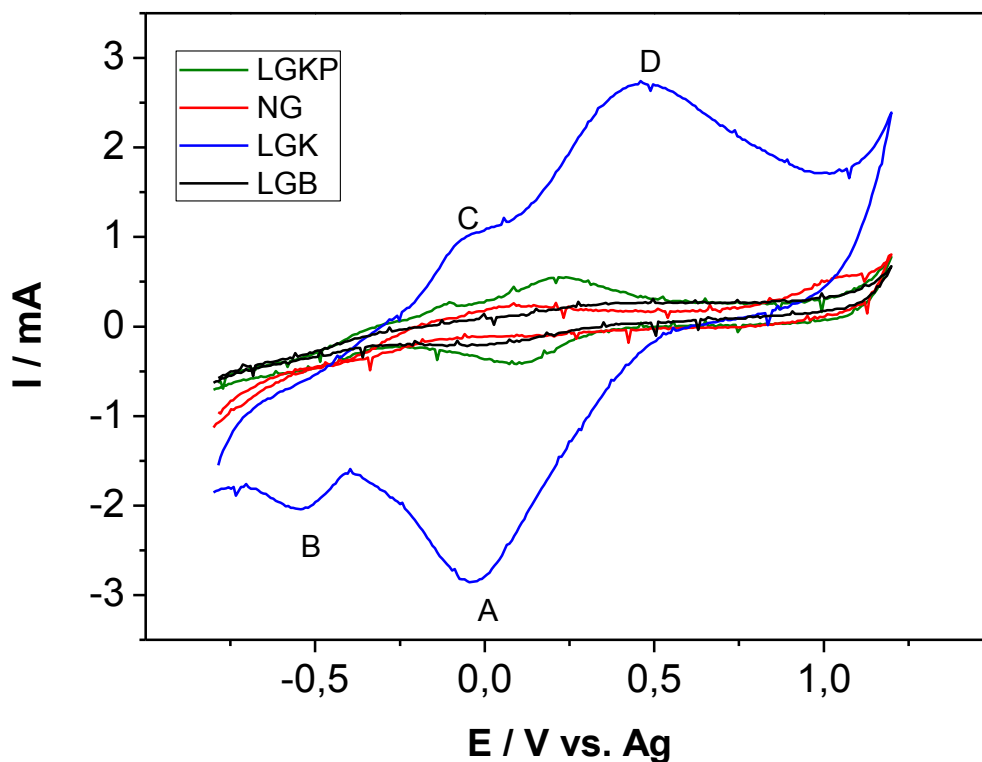
Realizou-se o pré-tratamento de superfície em três etapas após a construção do eletrodo: 1ª Etapa: Procedimento químico, consistiu na imersão dos eletrodos por um período de 10 minutos em uma solução de 1:3 H_2O_2 : H_2SO_4 , respectivamente, ambos concentrados. Posteriormente os eletrodos foram enxaguados com água ultrapura. 2ª Etapa: Polimento mecânico, foi realizado por meio de polimento em uma folha de sulfite para deixar a superfície lisa e homogênea como evidenciado na **Figura 43**. 3ª Etapa: Polimento eletroquímico, foi realizado voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} até se obter um perfil voltamétrico estável.

Figura 43. Imagem da superfície do eletrodo de pasta de lignina-nanografite com Microscópio Digital - Dino Lite PlusAM - 313 – Aumento de 200 X



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 44. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos de 85% nanografite e 15% óleo mineral (—) (NG), 25% de lignina kraft, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral (—) (LGK), 25% de lignina kraft purificada, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral (—) (LGKP) e 25% delignina de bagaço de cana, 60% de nanografite e 15% de óleo mineral (—) (LGB) em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6), $v = 25$ mV s⁻¹.



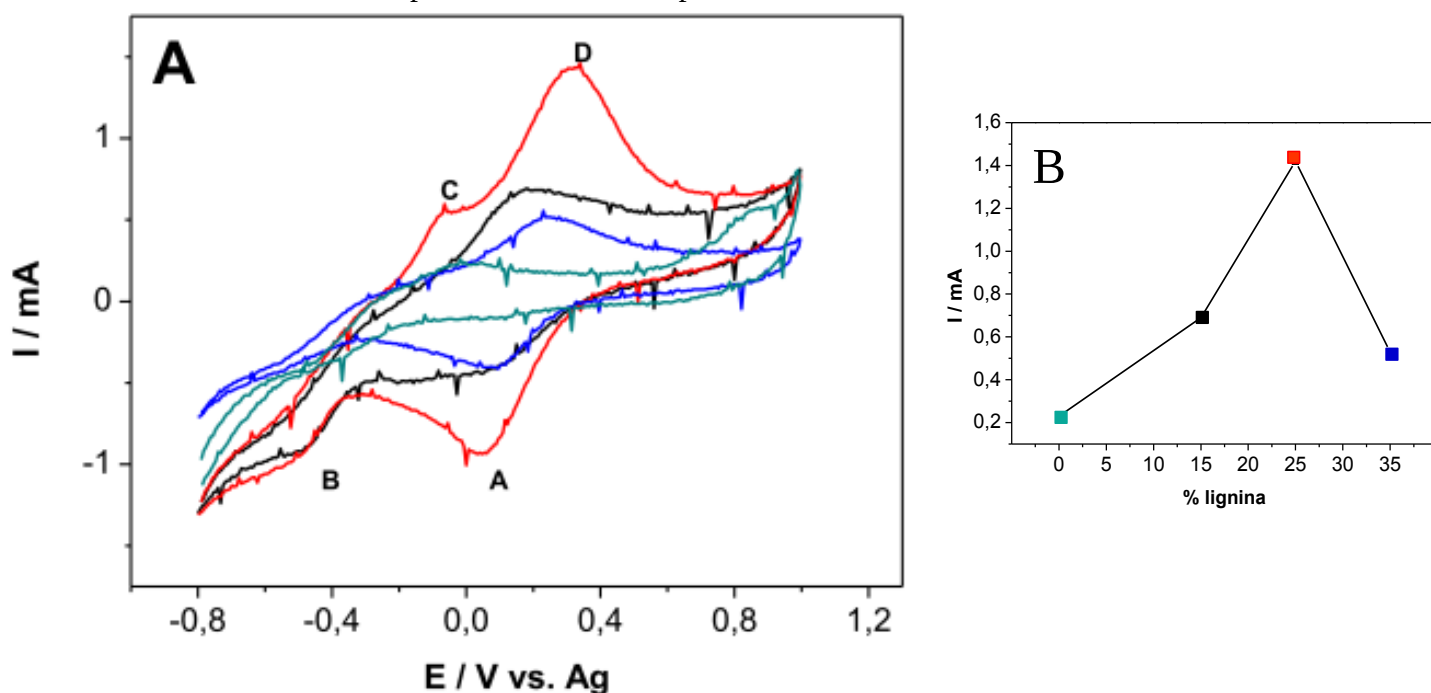
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com base nos voltamogramas cíclicos apresentados na **Figura 44** pode-se observar que o eletrodo preparado com compósito de nanografite-lignina Kraft apresenta: 1- dois pares de picos, picos A/D e B/C, com potenciais de pico em: A= -0,02V, D= 0,46 V e B= -0,54 V, C= -0,09 V, respectivamente; e 2- uma considerável corrente de pico observada para o par de picos A/D. Desta forma, este compósito foi escolhido como substrato para os ensaios posteriores, uma vez que apresentou o melhor comportamento eletroquímico, proporcionando dois pares redox de bem definidos e de elevada corrente.

Uma vez escolhido o compósito (nanografite + lignina Kraft) mais adequado tendo como parâmetro as correntes de pico, conforme descrito acima, passou-se a avaliação das distintas proporções nanografite / lignina kraft para se determinar a melhor proporção em percentagem (**Tabela 2** – pag. 48).

Na **Figura 45 A e B** são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos apresentou-se para eletrodos de mesma área geométrica preparados com as distintas composições de nanografite/lignina, no intervalo de lignina de 0 a 35% (m/m). A partir dos perfis dos voltamogramas cíclicos e da **Figura 45 B** foi possível afirmar que a proporção 60% nanografite, 25% lignina kraft e 15% óleo mineral apresentou-se a melhor definição para o par de picos A/D. Foi observado que para a proporção de lignina $\geq 35\%$ de lignina kraft o eletrodo apresentou-se significativamente resistivo, a ponto do par de picos A/D perder completamente a sua definição.

Figura 45. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com eletrodos de 85% nanografite e 15% óleo mineral (—), 70% nanografite, 15% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—), 60% nanografite, 25% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—) e 50% nanografite, 35% de lignina kraft e 15% óleo mineral (—). (B) Valores de corrente de pico anódico, pico D (**Figura 46 A**) em função da porcentagem de lignina kraft; todos os substratos em presença de Cu metálico previamente eletrodepositado



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Definida a proporção lignina / nanografite passou-se a efetuar o estudo de estabilidade do eletrodo; para tal foram obtidos voltamogramas cíclicos repetitivos para um total de 50 ciclos, em meio de solução aquosa de eletrólito de suporte de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, (pH 6). Observou-se, após os 50 ciclos que a ocorrência de uma

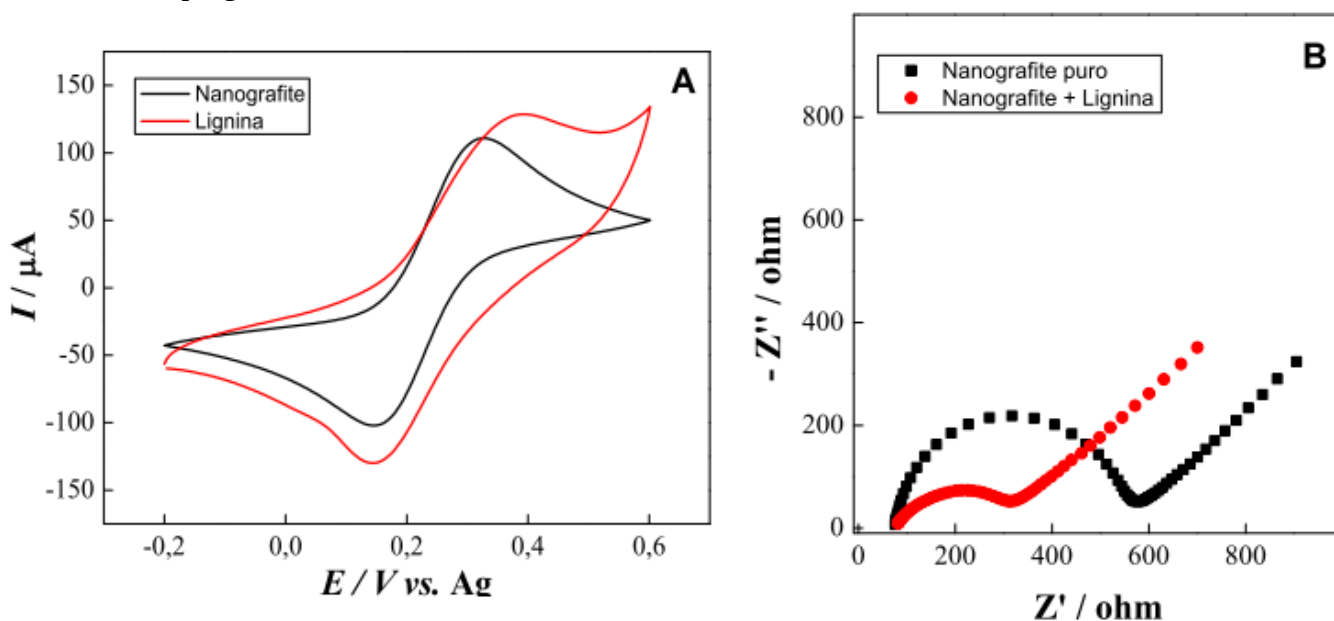
perda de 5% na corrente de pico do par de picos A/D, denotando um excelente comportamento por parte do eletrodo, comprovando a estabilidade do mesmo.

Verificada a estabilidade mecânica e eletroquímica do eletrodo este foi aplicado aos ensaios para a caracterização do sistema binário nanografite-lignina utilizando-se da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. A técnica foi utilizada com o propósito de se caracterizar a formação do compósito nanografite-lignina.

Para a realização das medições empregou-se uma solução aquosa de ferricianeto/ferrocianeto de potássio em eletrólito de suporte de KCl 0,5 mol L⁻¹ utilizando-se para os experimentos dois substratos para a preparação dos eletrodos: 1- apenas a pasta de nanografite; e 2- pasta de nanografite-lignina (**Figura 46 A**).

Os ensaios de impedância foram conduzidos aplicando-se uma onda senoidal com 10 mV de amplitude sobre o valor dos potenciais de pico observados a partir dos experimentos de voltametria cíclica obtidos para o par redox ferricianeto/ferrocianeto de potássio em KCl 0,5 mol L⁻¹ em uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz. A comparação dos eletrodos estão evidenciados na **Figura 46 B**.

Figura 46. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de nanografite (—) e nanografite-lignina (—) em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6), $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Espectros de plano complexo obtidos para o eletrodo de nanografite (○) e eletrodo de nanografite-lignina (○). Faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz, onda senoidal de 10 mV aplicada no E_{pa} observado na voltametria cíclica. As linhas ultrapassando os identificadores são os resultados de simulação com software empregando o circuito de Randles modificado

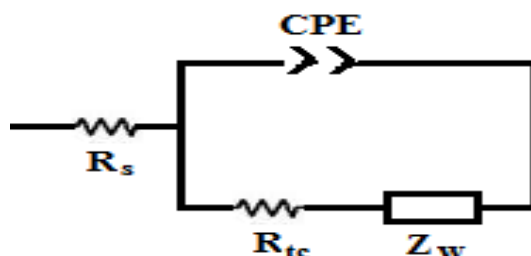


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para o tratamento dos espectros de plano complexo obtidos para o eletrodo de nanografite e eletrodo de nanografite-lignina, representados na **Figura 46 B** foram utilizados o circuito modelo de Randles $R_s (CPE[R_{ct}Z_w])$ como apresentado na **Figura 47**.

O efeito da modificação com a lignina na cinética de transferência eletrônica fica mais evidente ao analisar a **Figura 47 A**. A simulação dos resultados, aplicando um circuito de Randles modificado ($R_s (CPE[R_{ct}Z_w])$) com o software *Electrochemistry-ZView2*, forneceu os parâmetros apresentados na **Tabela 6**.

Figura 47. Modelo de circuito equivalente utilizado para análise dos dados obtidos com os gráficos de plano complexo obtidos com a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Onde R_s é a resistência da solução, R_{tc} é a resistência de transferência de carga, Z é a impedância de Warburg e CPE é o elemento constante de fase que representa a capacitância da dupla camada.

Tabela 7. Dados obtidos com os espectros de plano complexo da **Figura 50**

Eletrodo	R_s / Ω	CPE / F	R_{TC} / Ω	W	$K_{app}(x10^{-7})$
Nanografite	75.59	9.14×10^{-7}	473.7	0.465	7,91
Nanografite +Lignina	76.63	2.8×10^{-5}	242.9	0.468	15,4

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os dados da **Tabela 6** mostram que os valores de resistência e capacitância variam para cada eletrodo estudado demonstrando assim a modificação do mesmo com a lignina.

O valor da resistência de transferência de carga, relacionada ao eletrodo de nanografite-lignina, apresentou uma diminuição em comparação ao eletrodo apenas

de nanografite, demonstrando a modificação do eletrodo com a lignina, além de demonstrar que o eletrodo com lignina apresenta uma menor resistência, facilitando a transferência eletrônica.

Este comportamento se deve ao fato de que a lignina facilita o processo de transferência eletrônica das espécies eletroativas, além de ter a função de proteção da superfície contra impurezas que tendem a adsorverem sobre os eletrodos de nanografite, diminuindo assim a resistência de transferência de carga do sistema, sendo condizente com os voltamogramas cíclicos obtidos para o sistema ferricianeto/ferrocianeto de potássio (**Figura 46 A**).

Como apresentado na **Figura 46 B**, a aplicação de ondas senoidais de baixa amplitude possibilitou uma boa separação de regiões de frequência para o qual o processo de oxidação/redução, ocorre por controle cinético e por controle de transporte de massa. Sob essas condições a constante de velocidade de transferência eletrônica heterogênea aparente (k_{app}) da reação pode ser determinada pela Equação (2), Sabatani, E. *et al.*, (1987):

$$K_{app} = \frac{RT}{F^2 R_{tc} CA} \quad (2)$$

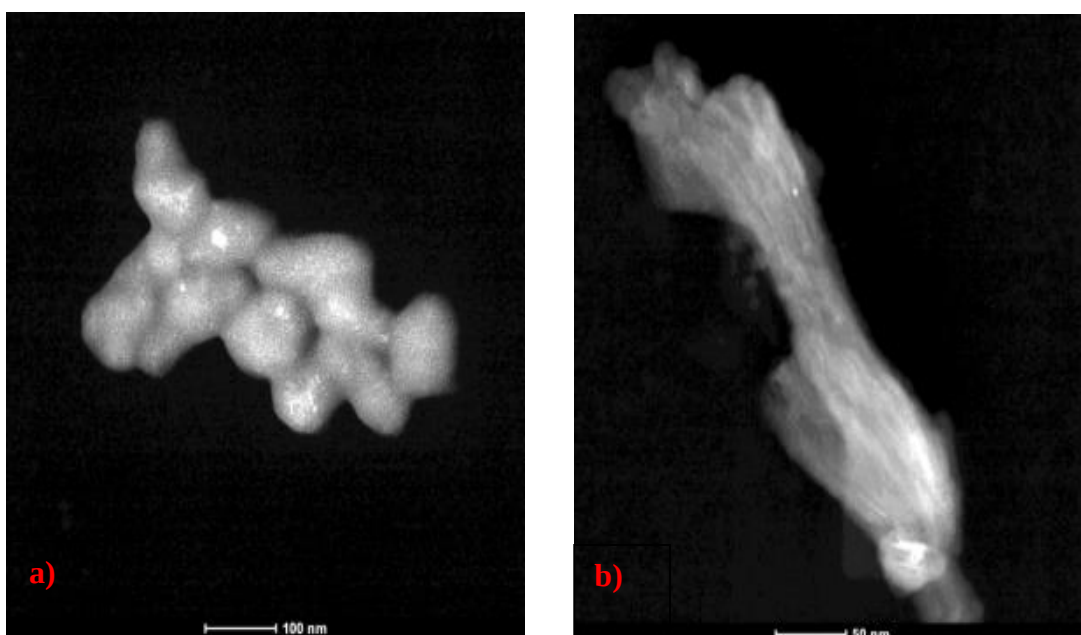
Onde F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), C a concentração de ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio em solução ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), R a constante física dos gases ($8,3145 \text{ J K mol}$), T a temperatura em Kelvin (298 K), A área do eletrodo ($0,071 \text{ cm}^2$) e R_{tc} a resistência de transferência de carga obtida com a simulação dos resultados da **Figura 46 B**. Os valores de K_{app} obtidos a partir dos cálculos estão apresentados na **Tabela 6**.

De acordo com os valores obtidos para K_{app} , pode-se verificar para o eletrodo de nanografite-lignina um valor 2 vezes maior que o obtido para o eletrodo de nanografite, permitindo afirmar que a transferência eletrônica trata-se de um processo consideravelmente mais rápido para o eletrodo preparado com o composto nanografite-lignina.

Posterior aos estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica os produtos utilizados para a preparação dos eletrodos de pasta de nanografite e

compósito, nanografite-lignina, foram encaminhados para a caracterização utilizando-se da microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Para a obtenção das imagens de transmissão atômica as amostras foram dispersas em etanol, adicionadas sobre grades de cobre e recobertas com filme fino de carbono e obtenção das imagens **Figura 48**.

Figura 48. Microscopia Eletrônica de transmissão do eletrodo de nanografite e do eletrodo de nanografite-lignina. A tensão da fonte utilizada foi de 200 kV; ampliações a: **a)** 100 nm; **b)** 50 nm.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As imagens apresentadas na **Figura 48** permitem verificar a estrutura do nanografite em comparação com o compósito nanografite-lignina. Observa-se, de *per si* a diferença nas dimensões das estruturas do nanografite e do compósito. A dimensão longitudinal do nanografite apresenta em média 300 nm, ao passo que o compósito apresenta-se com , em média, 362 nm e uma morfologia completamente distinta daquela observada para o nanografite. A diferença na morfologia das amostras, associada aos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, e aos demais resultados das técnicas eletroquímica permitem sugerir a formação do compósito e não de mistura mecânica.

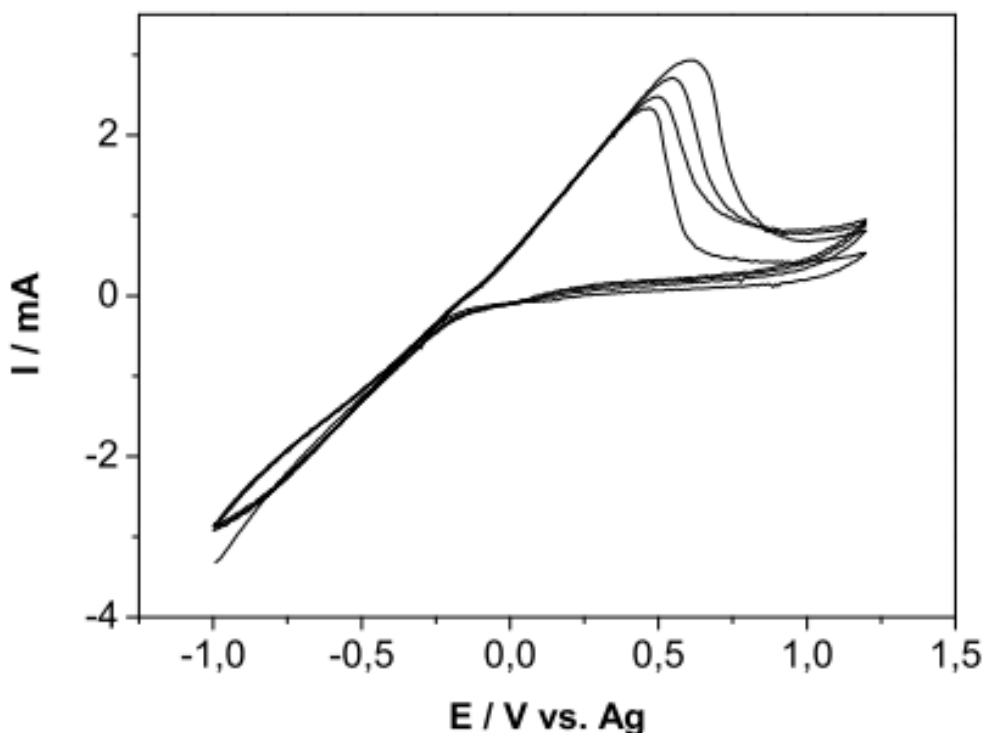
Verificada a formação efetiva do nanocompósito, a estabilidade mecânica e eletroquímica do eletrodo este foi aplicado aos ensaios de eletrodeposição de cobre sobre a superfície do eletrodo de compósito de nanografite-lignina com o propósito

de atribuir eletroatividade ao composto binário nanografite-lignina (**Figura 49 e 50**).

O ensaios de eletrodeposição do cobre sobre o substrato do composto binário deu origem ao novo composto nanografite-lignina-Cu, composto ternário. As investigações eletroquímicas do mesmo foram conduzidas em solução aquosa de eletrólito de suporte de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de $E_{\text{inicial}}=E_{\text{final}}= -0,8$ e $E_{\text{inversão}}= 0,8 \text{ V vs. Ag}$ e $v= 300 \text{ mV s}^{-1}$ (**Figura 49**)

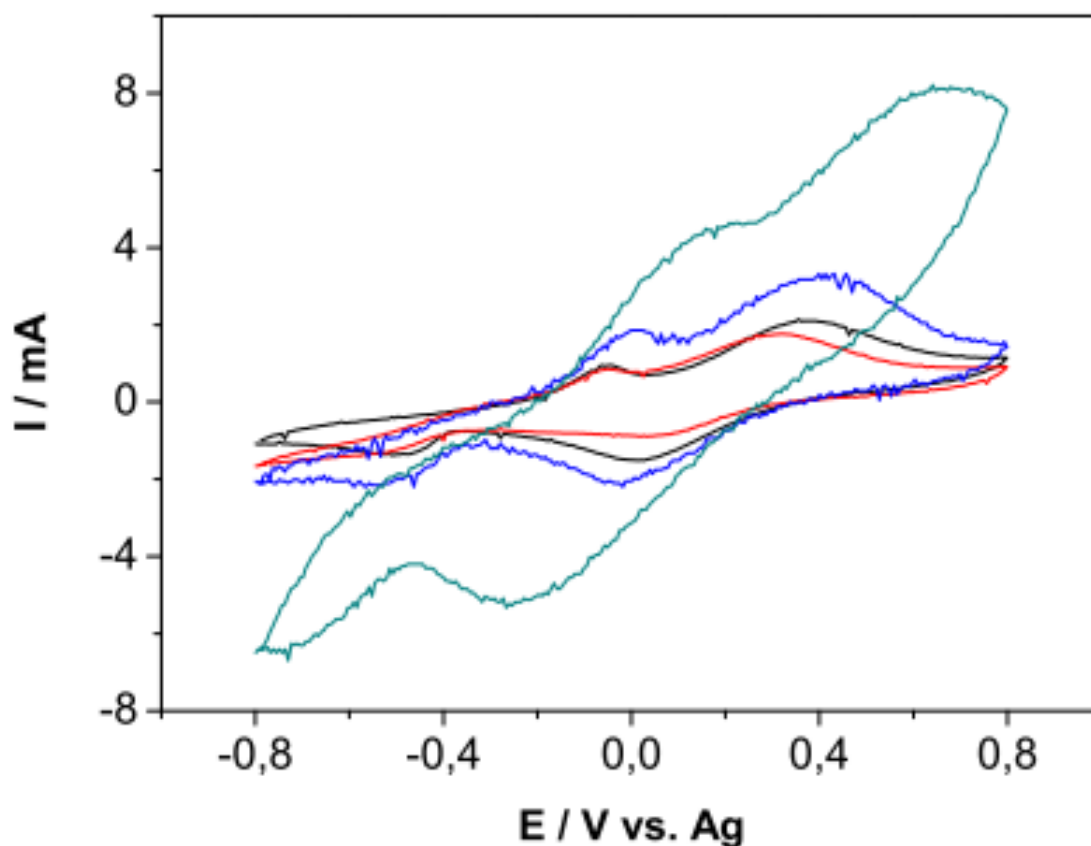
Com o propósito de melhor investigar o processo de eletrodeposição do cobre metálico sobre o sistema binário passou-se a avaliar o efeito da variação do valor de v sobre a quantidade de cobre eletrodepositado; foi empregado valores de v para o intervalo de $(100 \leq v \leq 500) \text{ mV s}^{-1}$ (**Figura 50**). Estes voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial: de $E_{\text{inicial}}= E_{\text{final}}= -1,0 \text{ V}$ e $E_{\text{inversão}}= 1,4 \text{ V vs. Ag}$ em solução aquosa de sulfato de cobre(II) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tendo sido realizados 4 ciclos de potenciais com velocidade de varredura de $v= 300 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 49. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo nanografite-lignina em CuSO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 50. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo nanografite-lignina-Cu em KCl 0,5 mol L⁻¹ (pH 6) e $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ (—); 300 mV s^{-1} (—); 400 mV s^{-1} (—) e 500 mV s^{-1} (—)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os perfis dos voltamogramas cíclicos permitem numa primeira avaliação a suposição de que com o aumento da velocidade de varredura de potenciais ocorra uma diminuição na cobertura da superfície do substrato, no intervalo de 200 a 500 mV s^{-1} . Com emprego de velocidades inferiores a 50 mV s^{-1} se verificou uma intensa presença de cobre metálico, a ponto de se poder observar a olho nu a presença do filme de cobre recobrindo a superfície do substrato. Tem-se, portanto, a superfície nanografite-lignina recoberta quase que 100% com cobre metálico. Com base nesta informação passou-se a não se utilizar de valores de $v \leq 100 \text{ mV s}^{-1}$; a considerar que o propósito para a eletrodeposição de cobre não é gerar um filme, mas sim, nano partículas de cobre metálico tendo como objetivo a possibilidade de seu emprego na condição de mediador de elétrons em aplicações a serem testadas com este eletrodo.

Acima de 500 mV s^{-1} observou-se que a corrente de pico varia muito pouco e distorce o perfil do voltamograma cíclico. Para velocidade de varreduras elevadas, desta ordem de grandeza, a escala de tempo do processo de eletrodeposição é minimizada a ponto de não haver tempo suficiente para a nucleação dos átomos de cobre sobre a superfície do eletrodo e o consequente crescimento de nanopartículas de cobre metálico.

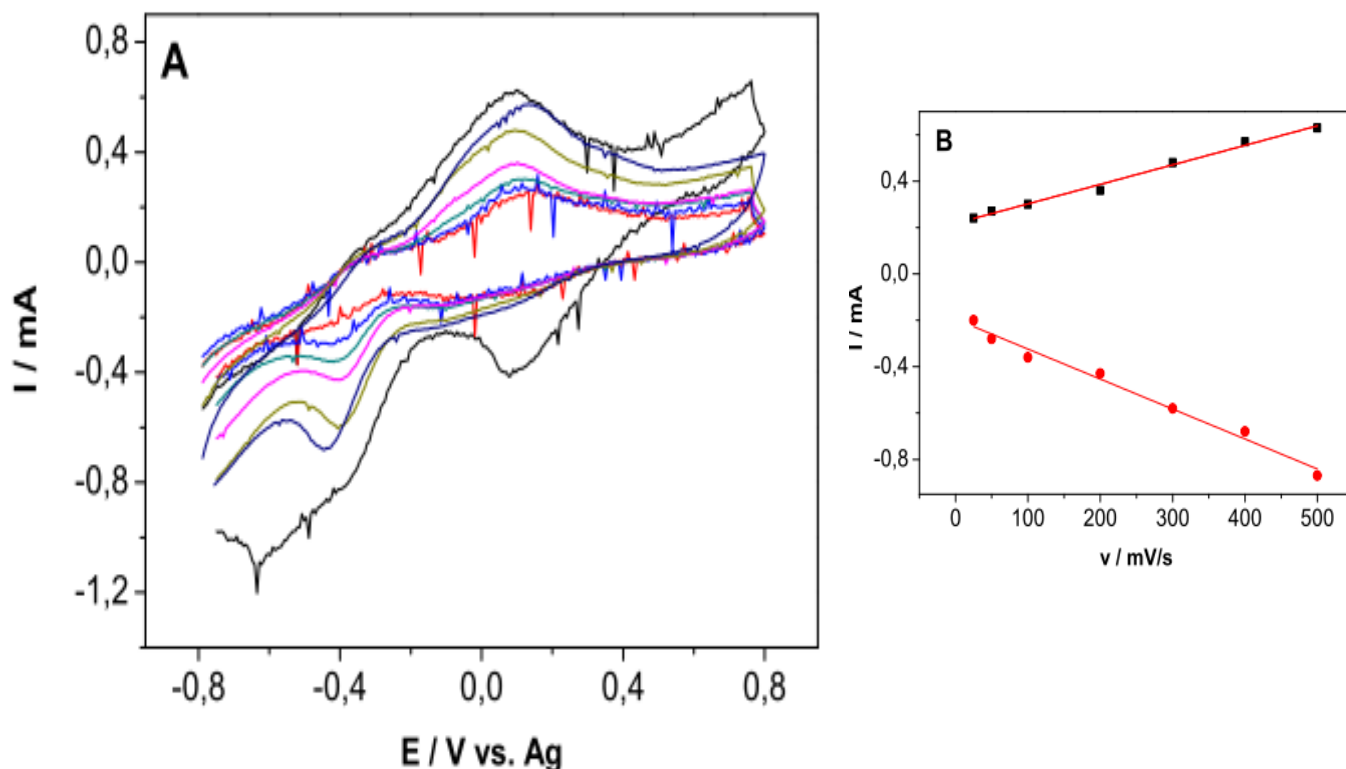
Foram escolhidas as condições para a obtenção dos voltamogramas cíclicos: $n = 4$ ciclos, e intervalo de potenciais de $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} = -1,0 \text{ V}$ e $E_{\text{inversão}} = 1,2 \text{ V}$ vs. Ag, para $v = 300 \text{ mV s}^{-1}$ considerando a presença de um conjunto de picos A/D bem definido foram obtidos os voltamogramas apresentados na **Figura 50**, obtidos para os diferentes eletrodos preparados conforme descrito anteriormente.

A partir dos perfis dos eletrodos foi possível verificar a presença de dois pares de picos responsáveis pelos processos redox ocorrendo sobre o eletrodo. Os pares de picos III/II, e IV/I apresentam máximos de corrente em: pico III= $0,1 \text{ V}$, pico II= $0,31$, pico IV= $-0,49$ e pico I= $0,09 \text{ V}$ vs. Ag, respectivamente. Os pares de picos I e IV puderam num primeiro momento serem atribuídos ao processo redox $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$ ao passo que o par de picos II e III foram atribuídos ao processo redox $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$.

A partir valores de potencial dos picos I a IV representados na **Figura 50** foi realizado um estudo da velocidade de varredura de potenciais com o objetivo de se verificar a existência de dependência entre as correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a v ou com $v^{1/2}$ de modo a confirmar o controle da reação, se adsorativo ou difusional. Na **Figura 51 A** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para este ensaio e a correspondente figura relacionando as correntes de pico anódica e catódica com os respectivos valores de v (**Figura 51 B**).

A partir da **Figura 52 B** fica evidente a dependência para ambos os picos com relação a velocidade de varredura de potenciais, permitindo sugerir um processo controlado por adsorção L. Chen, G. Lu, J., 2006. Outro aspecto importante a ser evidenciado é a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico, $\Delta E_{\text{pico}} = 10 \text{ mV}$; mantido mesmo para altos valores de v . A. J. Bard, I. R. Faulkner, (1980).

Figura 51. (A) Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo nanografite-lignina-Cu em KCl 0,5 mol L⁻¹. (B) Dependência das correntes de pico anódica e catódica com a v . (C) Dependência das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a raiz da quadrada de velocidade de varredura de potenciais.

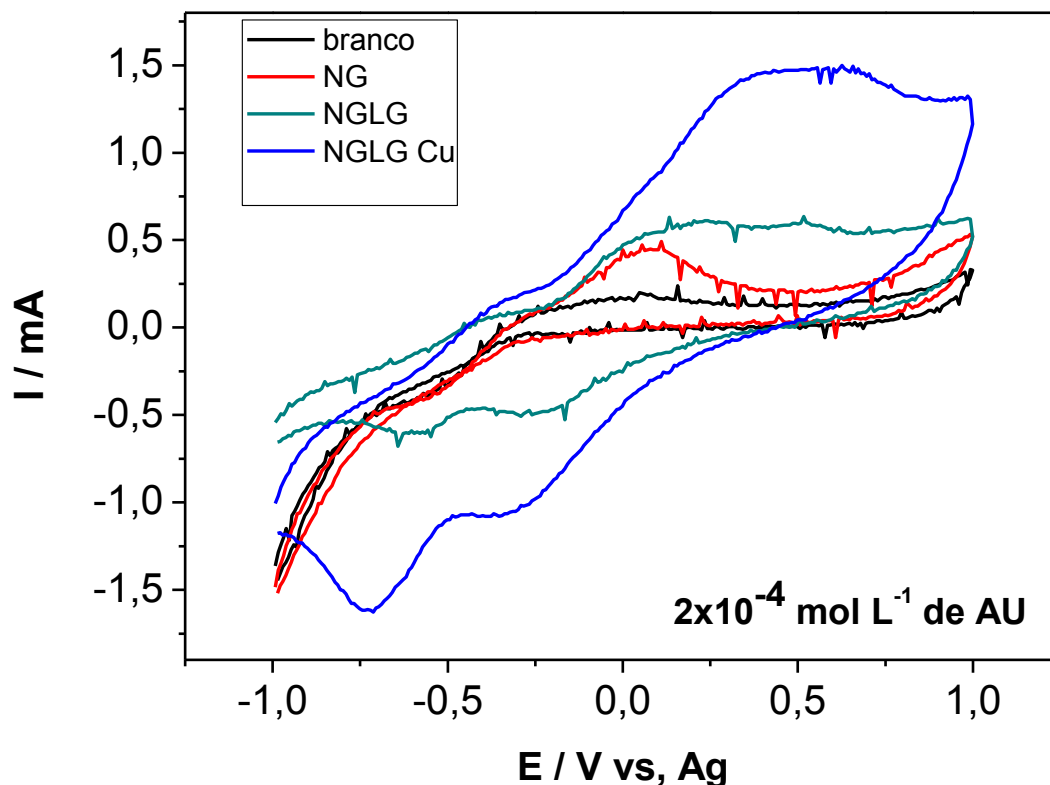


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2. Determinação Voltamétrica de Ácido Úrico com o Eletrodo Modificado com Cu-Nanografite-Lignina

Inicialmente foi checada a atividade redox do ácido úrico sobre o eletrodo de nanografite não modificado com lignina. O comportamento eletroquímico de ácido úrico foi estudado em um intervalo de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs. Ag a uma velocidade de varredura de potenciais de 100 mV/s em pH 8. A **Figura 52** apresenta o voltamograma cíclico em solução de KCl 0,5 mol L⁻¹ em duas situações, sendo na ausência de ácido úrico e na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de ácido úrico, utilizando quatro diferentes configurações de eletrodos, sendo (a) eletrodo de nanografite; (b) eletrodo de Cu-nanografite; (c) eletrodo nanografite-lignina e (d) eletrodo Cu-nanografite-lignina.

Figura 52. Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo branco (—); **nanografite** (—); **nanografite-lignina** (—) e **nanografite-lignina-Cu** (—) em presença de ácido úrico, 0,2 mM, em KCl 0,5 molL⁻¹ (pH 8), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$

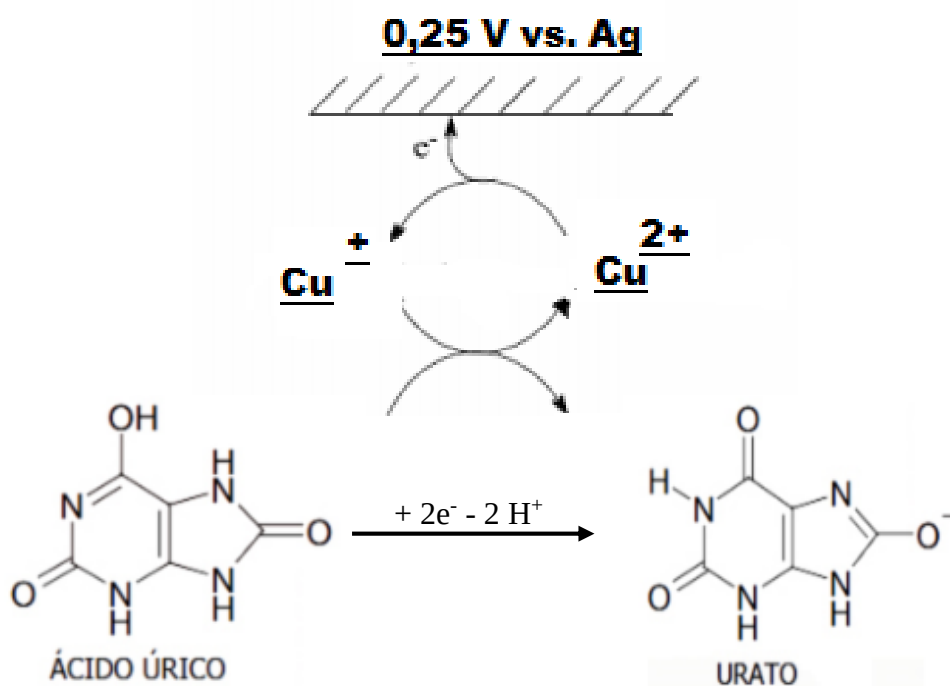


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Como pode ser evidenciado na **Figura 52**, a partir dos diferentes eletrodos na presença das estruturas que contêm o cobre eletrodepositado e lignina, verifica-se a presença de dois processos eletroquímicos, como evidenciado anteriormente a partir da **Figura 51 A** e atribuído aos processos Cu(0)/Cu(I) e Cu(I)/Cu(II). No entanto, é possível observar o aumento considerável da corrente de oxidação para o par redox, Cu(I)/Cu(II), para o eletrodo preparado com o compósito ternário, evidenciando a sua melhor performance quando comparado ao sistema binário, nanografite-lignina. A evidência objetiva da performance do compósito ternário se verifica pelo considerável aumento da corrente anódica sugerindo um processo de catálise eletroquímica, por ação do cobre, no processo de oxidação do ácido úrico. Uma comparação dos voltamogramas cíclicos obtidos com o compósito ternário e binário, na ausência de cobre, verifica-se um ganho de corrente da ordem de 2,4 vezes maior para o compósito ternário, o que permite sugerir para a oxidação do ácido úrico pela mediação eletrônica por parte do cobre.

Desta forma, foi possível sugerir que o processo de oxidação de ácido úrico segue um mecanismo em duas etapas: 1- a oxidação eletroquímica química do íon cobre (I) a cobre (II) na superfície do eletrodo; 2- a reação química de oxiredução na superfície do eletrodo mediada pelo sistema Cu(II)/Cu(I); em conformidade com o esquema apresentado na **Figura 53**.

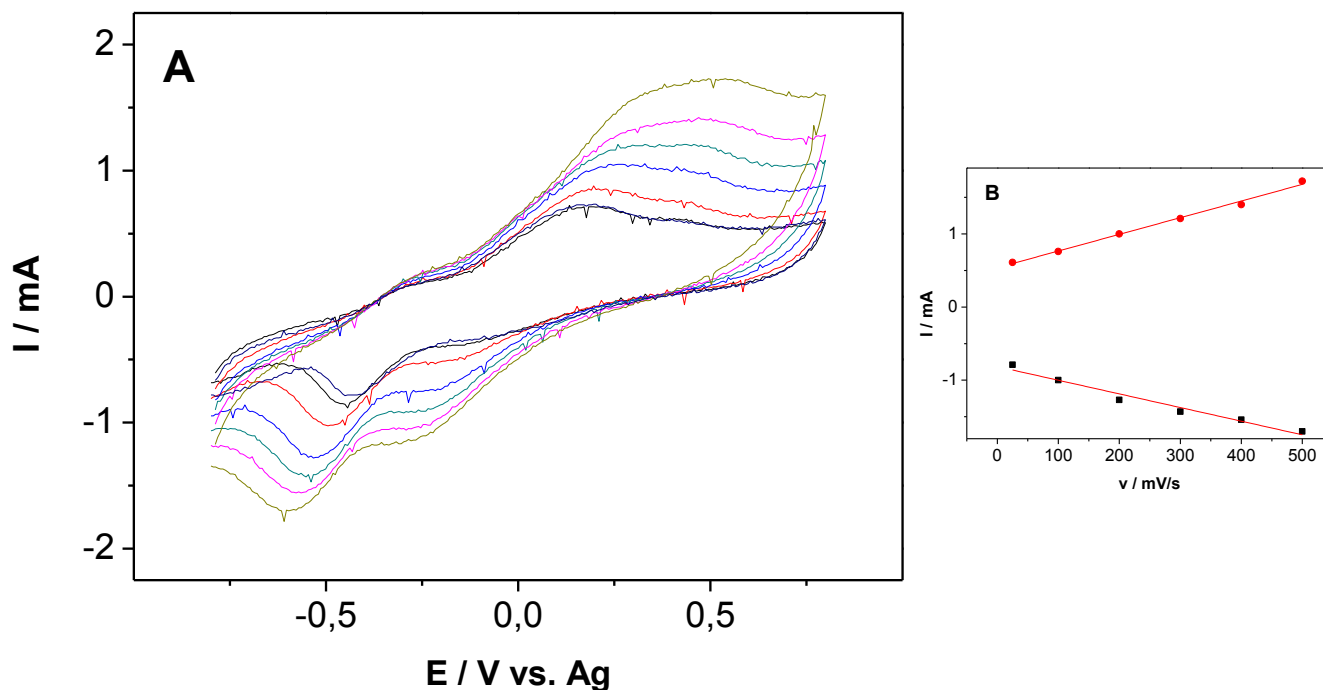
Figura 53. Mecanismo proposto para o funcionamento do eletrodo modificado com Cu-lignina-nanografite para oxidação de ácido úrico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Na **Figura 54 A** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos para o ensaio de velocidade de varreduras com o objetivo de determinar o processo pelo qual o ácido úrico se apresenta à superfície do eletrodo. Para tal, foram obtidos voltamogramas cíclicos em presença de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido úrico em solução de eletrólito de suporte de $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para valores de v no intervalo de $(25 \leq v \leq 500) \text{ mV s}^{-1}$. Na **Figura 54 B** estão representadas as correlações entre as correntes de picos, anódica e catódica, como função da velocidade de varredura de potenciais. A figura permitiu sugerir a dependência linear das correntes de pico anódica (I_{pa}) e catódica (I_{pc}) com a velocidade de varredura de potenciais (L. Chen, G. Lu, J., (2006)).

Figura 54. (A) Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do eletrodo nanografite-lignina modificado com cobre em KCl 0,5 mol L⁻¹ na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de ácido úrico. (B) Gráfico da dependência das correntes de pico anódica e catódica com v



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

6- CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho permitiram evidenciar, no que tange a abordagem das variedades de cana-de-açúcar, a extração dos diferentes componentes presentes no bagaço de cana e a caracterização térmica das frações do material lignocelulósicos.

A partir das curvas TG/DTG foi comprovado que as variedades apresentam diferentes temperaturas de decomposição térmica para a terceira etapa de perda de massa: **SP84-2025 ~ RB86-7515 < SP84-1431 ~ RB85-5536 < SP81-3250 < SP83-2847**; tal comportamento está relacionado às características agrônômicas de cada variedade. Esta sequência confirma as estruturas mais resistentes fisicamente.

As curvas de TG/DTG e DTA permitiram elucidar as contribuições das frações extraídas gente ao poder calorífico das variedades, sendo que:

- 1- a menor contribuição está associada à fração lipídica; e
- 2- a maior contribuição está associada à fração lignina, agregando à amostra um elevado poder calorífico.

Assim, com relação às diferentes variedades investigadas foi possível observar que as variedades **SP**, de modo geral, apresentaram a maior perda calorífica que as variedades **RB**, sendo que a variedade que obteve maior valor é **SP-1431** e a de menor valor de perda calorífica é a **RB-7515**.

O bagaço sem a presença da lignina contendo celulose e parte hemicelulose possui menor estabilidade térmica, no entanto a sua queima ocorre num processo mais lento possibilitando um “tempo maior de vida” quando adicionada as caldeiras. Dessa forma, esse bagaço contendo celulose e parte da hemicelulose não irá comprometer funcionamento da caldeira, uma vez que a preocupação com a caldeira é a umidade e a presença de açúcares, que durante a queima podem formar grandes aglomerados, obstruindo o funcionamento e promovendo a necessidade de manutenções mais frequentes.

Outra questão, importante, é que o bagaço de cana possui poder calorífico de 7 MJ kg^{-1} e a lignina de 24 MJ kg^{-1} , sendo praticamente mais que o triplo do poder calorífico em comparação ao bagaço. Diante destes dados é evidente que a queima da lignina gera mais energia.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho fica evidente o fato que a lignina pode ser considerada uma matéria-prima promissora para as biorrefinarias e mesmo nas novas usinas sucroenergéticas, pois além da queima a lignina pode ser processada em diferentes plantas, como mencionado no item 2.1.9. o bagaço, ainda, isento de lignina, pode ser utilizado na produção de etanol de segunda geração, isolantes acústicos, dentre outras aplicações.

Com os resultados obtidos pela técnica de raios-x pôde-se constatar que as variedades: 1- evidenciou presença de celulolignina para todas as variedades; 2- apresentaram cristalinidade após a extração da lignina; 3- a remoção da fração lignina promove o aumento da distância interplanar dos planos de reflexão observados para a celulose (RLig); e 4- variação do índice de cristalinidade observado para as variedades: **SP84-2025 ~ SP81-3250 ~ SP83-2847 ~ bagaço misto < RB86-7515 < SP84-1431 < RB85-5536**, sendo os valores obtidos para a cristalinidade muito próximos e da ordem de $\sim 70\%$.

Os resultados referente ao infravermelho permitiu, juntamente com os de difratometria de raios X, demonstrar a presença de resquício da fração de celulose

nas amostras de lignina extraída das variedades e, por outro lado, a presença de resíduo de lignina nas frações de celulose extraídas das diferentes variedades.

A aplicação das ligninas foi investigada para a preparação de eletrodos modificados utilizando-se para tal da preparação de compósitos de nanografite-lignina-cobre. Os eletrodos apresentaram atividade eletroquímica, estabilidade mecânica e eletroquímica. Estes foram aplicados a investigação de ácido úrico em amostras simuladas de plasma sanguíneo. Os eletrodos apresentaram-se com propriedades catalíticas para a oxidação do ácido úrico. O mecanismo eletroquímico para o processo de oxidação do ácido úrico segue um mecanismo em duas etapas, sendo a primeira a etapa eletroquímica de oxidação da espécie Cu(I) a Cu(II), atuando a posteriori como mediador na superfície do eletrodo promovendo a oxidação química do ácido úrico a urato.

7- DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS

Todos os resíduos líquidos gerados durante os experimentos foram concentrados, classificados, etiquetados e dispostos para descarte segundo as Programa de Gerenciamento de Resíduos da UNESP (PGR-UNESP). Quanto à água proveniente do Extrator de Soxhlet foi colocada em fluxo contínuo com a utilização de uma bomba de aquário, reduzindo o consumo de água para resfriamento do condensador.

8- REFERÊNCIAS

A. J. BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochemical methods fundamentals and applications*; New York, John Wiley & Sons, 1980.

ALVES, REGINA ESTEVAM. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Escla de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

ANEEL: AGÊNABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ROCHA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA
Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>
Acessado em: 22 de abril de 2016

ANVISA. Agência Nacional De Vigilância Sanitária. *Farmacopeia Brasileira*, volume 1. 5ª Ed. Brasília, 2010b.

Associação da Indústria de Cogeração de Energia, Disponível em: http://www.cogen.com.br/cog_conceito.asp. Acesso em: 10 de abril de 2016.

CHA E SILVA, H.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química de madeira: métodos de análise química utilizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ. *Serie Técnica Floresta e Ambiente*, 2006. p. 1-20.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relaçãoiringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI/CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, dez. 2008.

BARSAN, M.M., GHICA, M.E., BRETT, C.M.A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 881, p. 1-23, 2015.

BARUD, H. S. Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BAURHOO, B., RUIZ-FERIA, C.A.; ZHAO, X. 2007. Purified lignin: Nutritional and health impacts on farm animal – A review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 144, p. 175 – 184, 2007.

BERNABÉ, G. A. Extração e identificação de materiais lignocelulósicos presentes durante o processo de compostagem. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em

Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

BERNABÉ, G. A. Modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar. 2012. 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012

Biomass Lighting the Way: Toward a Sustainable Energy Future, **INTER ACADEMY COUNCIL-IAC.**, V.29, p. 111. Out. 2007

BRACELPA. **Associação Brasileira de Celulose e Papel.** Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 20 de março de 2016

BRANDÃO, Sérgio da Silva. Cogeração. Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, da Universidade de Coimbra, out 2004. Disponível em: < <http://ssbrandao.no.sapo.pt/Cogeracao.pdf>>. Acesso em: 28 de março de 2016

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation lignin - A review. **Cellulose chemistry and technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.

BOZELL, J.J.; HOLLADAY, J.E.; JOHNSON, D.; WHITE, J.F. **Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume II – Results of Screening for Potencial Candidates from Biorefinery Lignin.** U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy, October, 2007.

CAMARGO, F. A. de. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar. 2003. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CESNIK, R. Melhoria da cana-de-açúcar: marco sucro-alcooleiro no Brasil. Disponível em: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Melhoramento_Cana_Cesnik_000fjii7orn02wyiv80sq98yqcjwpwxm.pdf>. Acessado em 25/04/2016

Companhia Nacional de Abrastecimento - Acomp. safra bras. cana, v. 3 - Safra 2016/17, n. 1 - Primeiro levantamento, Brasília, p. 1-66, abril 2016

DANIELS, J.; ROACH, B. T. Taxonomy and evolution. In: HEINZ, D. J. (Ed) **Sugarcane improvement through breeding.** Amsterdam: Elsevier, 1987. p. 7-84

DING, T. Y.; HII, S. L.; ONG, L. G. A. Comparison of pretreatment strategies for conversion of coconut husk fiber to fermentable sugars. **BioResources**, v. 7, p. 1540-1547, 2012.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry – an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, n.6, p. 859-873, 2001.

Jornal Estadão

Disponível em: <http://www.estadao.com.br/noticias/geral,residuos-viram-lucrativa-biomassa,522107>

Acesso em: 5 de maio de 2016.

FAIX, O. Fourier transformed infrared spectroscopy. **Methods in Lignin Chemistry**, p. 458-464, 1992.

FIBERWORLD CLASSROOM. Cellulose: the chemistry of cellulose, reaction of cellulose and durable press finishing. Disponível em: <http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm> , Acessado em: 09 de julho de 2015.

FROMM, J.; ROCKEL, B.; LAUTNER, S.; WINDEISEN, E.; WANNER, G. Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques. **Journal of Structural Biology**, v. 143, n. 1, p. 77-84, July 2003.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 4, p. 505-511, abr. 2003.

GIMENES, DENISE TOFANELLO. **Desenvolvimento de metodologias analíticas usando FIA com detecção amperométrica: análise de dopamina, ácido ascórbico e ácido úrico**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

HERNANDEZ, J.A. **Lignina organosolúvel de Eucalyptus Dunnii Maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias. Curitiba, 2007.

KAUR, H., KUMAR, R., BABU, J.N., MITTAL, S. Advances in arsenic biosensor development - a comprehensive review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 63, p. 533-545, 2015.

KHAN, MD MOHIBUL ISLAM, AL-MONSUR JIAUL HAQUE, and KYUWON KIM. Electrochemical Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid on Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 700, n. 0, p. 54-59, 2013.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. Index to Volumes 1-26, 5th Edition, March 2007. (<http://www.scribd.com/doc/30137763/Lignin>).

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOÇAK, ÇAĞRI CEYLAN, AND ZEKERYA DURSUN. Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Epinephrine and Uric Acid at over-Oxidized Poly(P-Aminophenol) Film Modified Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 694, n. 0, p. 94-103, 2013.

KONO, H., C. J. CHEN, F. ONTIVEROS, and K. L. ROCK. Uric Acid Promotes an Acute Inflammatory Response to Sterile Cell Death in Mice. **Journal of Clinical Investigation**, v. 120, n. 6, p. 1939-49, 2010.

KUBO, J. H.; KADLA, J. F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 2815-2821, 2005.

KUTZING, M. K., and B. L. FIRESTEIN. Altered Uric Acid Levels and Disease States. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 324, n. 1, p. 1-7, 2008.

Laboratório Central

Disponível em: <http://www.laboratoriocentralmm.com.br/manual-de-exame-a/>

Acesso em: 5 de maio de 2016.

L. Chen, G. Lu, J. of Electroanal. Chem. 597 (2006) 51

LI, Z. et al. **Lignosulfonate dispersants for pesticide**. Bioresources, v. 4, p. 589-601, 2009.

LIU, C.; REN, J.; XU, F.; LIU, J.; SUN, J., SUN, R. Isolation and characterization of cellulose obtained from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 5742-5748, 2006.

MEOTTI, F. C., G. N. L. JAMESON, R. TURNER, D. T. HARWOOD, S. STOCKWELL, M. D. REES, S. R. THOMAS, AND A. J. KETTLE. "Urate as a Physiological Substrate for Myeloperoxidase: Implications for Hyperuricemia and Inflammation." **Journal of Biological Chemistry**, v. 286, n. 15, p. 12901-11, 2011.

MELO, J.R.; MEDEIROS, J.F.; MARQUES, R.G.; ANDRADE, A.A. **Estudo das características do licor negro**. In 5º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais. 19 a 22 de Outubro de 2010.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 661-665, 2009.

NERY, RODRIGO ARALDI *et al.* Uric acid and tissue repair. **ABCD, Arquivos Brasileiros de Cirurgia Digestiva**. vol. 28, n. 4, p. 290-292, 2015.

O'SULLIVAN, A. Cellulose: the structure slowly unravel. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997

OLIVEIRA, E. R. de. Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar. Piracicaba: ORPLANA, 2006. 1 CD-ROM.

PADILLA, V.; RANGEL, M.G.; BULLON, J.; RODRIGUEZ-MALAYER, A.; GONZALES, A.M.; ROJAS, O.J. **Surface activity of lignin fractions obtained by membrane-separation technologies of industrial black liquors**. In CIADICYP – Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulose y Papel, 2002.

PANDIARAJ, M., SETHY, N.K., BHARGAVA, K., KAMESWARARAO, V., KARUNAKARAN, C. Designing label-free electrochemical immunosensors for cytochrome c using nanocomposites functionalized screen printed electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v.54, p. 115-121, 2014.

PANOULAS VF, MILIONIS HJ, DOUGLAS KM, NIGHTINGALE P, KITA MD, KLOCKE R, et al. Association of serum uric acid with cardiovascular disease in rheumatoid arthritis. **Rheumatology**, V. 46, n. 1466-70, 2007.

PARK, S.; BAKER, J.O.; HIMMEL, M.E.; PARILLA, P.A.; JOHNSON, D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**. v. 3, n. 10, 2010.

PEREIRA, P.H.F.; VOORWALD, H.C.J.; CIOFFI, M.O.H.; PEREIRA, M.L.C.P.S. Preparação e caracterização de materiais híbridos celulose NbOPO 4 . nH 2 O a partir de celulose branqueada de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros**, v. 22, n. 1, p. 88-95, São Carlos, 2012.

QUINELATO, Cristiane. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar da região noroeste do Estado de São Paulo**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto, 2016.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO JR., J.D.; GARDRAT, C., CASTELLAN, A., FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal- phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**. V. 101, p. 1998-2006, 2009.

RAMOS, L. P. The Chemistry Involved in The Steam Treatment Of Lignocellulosic Materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003

REZENDE, F. L. P. de. Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa. 2003. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003

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

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, jan. 2011.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n.4, p. 480-490, 2001.

SANTOS, MÁRCIA FRANÇA RIBEIRO FERNANDES DOS. Elaboração do **Technology Roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**. 2011. 307 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

DOS SANTOS, E. T.; DOS SANTOS, H. L.; GUERRA, L. D. L.; MOREIRA, J. M. Q.; DINIZ, N.; DE OLIVEIRA, F. C.; DENADAI, A. M. L.; Efeito da Adição de Cinzas no Comportamento Térmico e Reológico do Licor Negro Resultante do Processo Kraft da CENIBRA/Belo Oriente-MG. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1921-1934, agos. 2015.

SABATANI, E.; RUBINSTEIN, I.; MAOZ, R.; SAGIV, J. Organized self-assembling monolayers on electrodes. Part I. Octadecyl derivatives on gold. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 219, p. 365-371, 1987.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786–794, 1959.

SHI, J.; LI, J. Metabolites and chemical group changes in the wood forming tissue of *Pinus koraiensis* under inclined condition. **BioResources**, v. 7, p. 3463-3475, 2012.

SILVA, M.M.F.; BEZERRA, R.D.S.; FILHO, E.C.S.; SANTOS, M.R.M.C. **Fosfatação da superfície da celulose com trimetafosfato de sódio em meio básico e meio ácido**. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis. Setembro, 2013.

SILVA, FELIPE SOUTO. Elaboração do **Obtenção de fibra de carbono a partir de lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J. Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline

peroxide treatment of barley straw. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1399-1407, 2002.

TRENTO FILHO, A. J. Produção de cana-de-açúcar e qualidade da cachaça em morretes, PR. 2008. 75f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007

UDOP: UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA

Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=caracteristicas/>>

Acessado em: 05 de abril de 2016

UNICAMP. Universidade de Campinas. Disponível:

<http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/outubro2006/ju340pag5b.html>. Acesso em 21 maio 2016.

UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. Variedades de Cana.

Disponível em: <<http://www.udop.com.br>>.

Acessado em: 15 de maio de 2016

VERMA, N., BHARDWAJ, A. Biosensor Technology for Pesticides—A review **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.175 (6), p. 3093-3119, 2015.

WANG XUE, MIN WU, WANRONG TANG, YAN ZHU, LIANWEI WANG, QINGJIANG WANG, PINGANG HE, AND YUZHI FANG. Simultaneous Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Using a Palladium Nanoparticle/Graphene/Chitosan Modified Electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 695, p. 10-16, 2013.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

YANYANYU, ZUANGUANG CHEN, BEIBEI ZHANG, XINCHUN LI, AND JIANBIN PAN. Selective and Sensitive Determination of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid and Dopamine by PdDA Functionalized Graphene/Graphite Composite Electrode. **Talanta**, v. 112, p. 31-36, 2013.