



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FILIPE BÍLIO ARAÚJO

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DA FIBRA DA CASCA DE
COCO**

Recife
2022

FILIPE BILIO ARAÚJO

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DA FIBRA DA CASCA DE
COCO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador (a): Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Araújo, Filipe Bilio.

Extração e caracterização de lignina da fibra da casca de coco / Filipe Bilio
Araújo. - Recife, 2022.
62 : il., tab.

Orientador(a): Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. Lignina. 2. Extração. 3. Caracterização. 4. Fibra da casca de coco. I.
Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

FILIPE BILIO ARAÚJO

**“EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA DA FIBRA DA CASCA DE
COCO”**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 03/11/2022

Orientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ELIANE BEZERRA DE MORAES MEDEIROS
Data: 07/11/2022 10:57:55-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 NELSON MEDEIROS DE LIMA FILHO
Data: 07/11/2022 11:35:39-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 RAFAEL ARAUJO MELO
Data: 07/11/2022 13:48:27-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Rafael Araújo Melo
Universidade Federal de Pernambuco

À minha irmã, Amanda, por todo seu amor e carinho, sua paciência e compreensão, por sempre me fazer companhia, e por nunca deixar de me apoiar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus que me abriu muitas portas, me deu forças e mostrou o caminho mesmo nos momentos mais difíceis.

À minha irmã, Amanda, que nunca deixou de me apoiar e incentivar.

Aos meus pais, Daniel e Lara, que me ensinaram lições valiosas e facilitaram minha jornada em todos os aspectos.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) por dispor de todos os equipamentos e materiais para realização desta pesquisa.

À professora Dra. Eliane, que me concedeu uma grande oportunidade e me recebeu de braços abertos no laboratório, me passou diversos conhecimentos, me auxiliou nas análises, no planejamento e nas discussões de resultados.

Ao professor Dr. Nelson, que também me recebeu de braços abertos no laboratório e me auxiliou em algumas análises e discussões de resultados.

Ao professor Dr. Jorge por ter sido bastante gentil e solícito quando precisei das análises de espectroscopia no infravermelho.

Aos meus mentores Dayane e Paulo, que me guiaram no laboratório, ensinando sobre os equipamentos e me auxiliando em várias análises.

Ao técnico Chesque, que sempre buscava os melhores equipamentos para tornar o trabalho mais simples, prático e eficaz, e sempre facilitou o intercâmbio quando precisei realizar procedimentos em outros laboratórios.

Aos colegas de laboratório, Elerson, Gabryel e Michael, que tornavam o ambiente mais agradável, e sempre buscavam formas de ajudar.

Aos colegas de graduação, Gabriela, Renato e Sarah, que foram minhas melhores companhias na universidade e juntos pudemos resolver problemas que pareciam impossíveis de solucionar.

A todos aqueles que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“É loucura entregar todos os teus sonhos porque um deles não se realizou”

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

O coco é um alimento muito apreciado em países tropicais e seu consumo tem aumentado bastante nos últimos anos. Na maioria dos casos, o resíduo gerado pela utilização dos cocos é deixado em lixões a céu aberto ou queimado para geração de energia, mas a composição química das fibras da casca de coco permite seu aproveitamento para extração de produtos de alto valor agregado, como a lignina. Este trabalho visou aproveitar a fibra da casca de coco para produção de lignina, buscando uma metodologia eficiente para caracterização, extração e futura aplicação do produto em indústrias de polímeros, combustíveis ou fármacos. Para obtenção do produto, a fibra da casca de coco, previamente preparada, foi submetida a três processos extrativos sequenciais, utilizando soluções ácidas, alcalinas e alcalinas com solvente, nesta ordem, onde licor negro resultando da segunda e terceira extração foi tratado com ácido sulfúrico, centrifugado e seco para obtenção da lignina pura. Antes das extrações, fez-se a caracterização da fibra, notando o alto teor de lignina, chegando a 40% da massa da fibra, além de 35,8% de celulose, 11,6% de hemicelulose e 6,2% de cinzas. Testaram-se diversos parâmetros, como concentração de hidróxido de amônio, pH e massa inicial da fibra, com o objetivo de otimizar o processo. Durante os testes, viu-se que os maiores rendimentos foram utilizando uma menor massa inicial da fibra, ou seja, para 5 g foi 45,89% e 10 g foi 8,18% para precipitação a pH = 2. Foram obtidos, durante a extração alcalina, rendimentos de 45,89%; 71,57% e 74,28% em concentrações de 0,5%; 1,5% e 3,0% v/v de hidróxido, respectivamente, e pH = 2 durante a precipitação.

Palavras-chave: Caracterização; Extração; Fibra da Casca de Coco; Lignina.

ABSTRACT

The coconut is a very Appreciated food in tropical countries and its consumption has increased significantly in recent years. In most cases, the residue generated using coconuts is left in open dumps or burned for energy generation, but the chemical composition of coconut husk fibers allows its use for the extraction of high value-added products, such as lignin. This work aimed to take advantage of coconut husk fiber for lignin production, seeking an efficient methodology for characterization, extraction, and future application of the product in polymer, fuel, or pharmaceutical industries. To obtain the product, the previously prepared coconut husk fiber was subjected to three sequential extractive processes, using acid, alkaline and alkaline with solvent solutions, in that order, where black liquor resulting from the second and third extraction was treated with sulfuric acid, centrifuged, and dried to obtain pure lignin. Before the extractions, the characterization of the fiber was carried out, noticing the high content of lignin, reaching 40% of the fiber mass, in addition to 35.8% of cellulose, 11.6% of hemicellulose and 6,2% of ashes. Several parameters were tested, such as ammonium hydroxide concentration, pH, and the initial fiber mass, aiming the optimization of the process. During the tests, it was seen that the highest yields were obtained using a lower initial mass, that is, for 5 g it was 45.89% and 10 g was 8.18% for precipitation at pH = 2. Furthermore, yields of 45.89%; 71.57% and 74.28% in hydroxide concentrations of 0.5%; 1.5% and 3.0% v/v, respectively, were obtained during the alkaline extraction and pH 2.

Keywords: Characterization; Coconut Husk Fiber; Extraction; Lignin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura parcial da lignina.....	15
Figura 2 – Fibra de casca de coco (à esquerda) e bagaço de cana-de-açúcar (à direita), biomassas lignocelulósicas típicas.....	18
Figura 3 – Madeiras (à esquerda) e palha de arroz (à direita), exemplos de biomassas lignocelulósicas.....	18
Figura 4 – Região do espectro que compreende as faixas do ultravioleta, do visível e do infravermelho próximo.....	23
Figura 5 – Funcionamento de um espectrofotômetro UV-vis.....	24
Figura 6 – Funcionamento esquemático de um espectrofotômetro do infravermelho	25
Figura 7 – Regiões de absorção de ligações em moléculas	26
Figura 8 – Fluxograma esquemático das principais etapas da metodologia experimental	27
Figura 9 – Balança determinadora de umidade (GEHAKA, IV2002), utilizada para medições de umidade	28
Figura 10 – Biomassa seca antes de sofrer as extrações sequenciais	31
Figura 11 – Biomassa filtrada e seca após extração alcalina com solvente	32
Figura 12 – Obtenção do precipitado após tratamento com ácido sulfúrico e centrifugação .	32
Figura 13 – Lignina obtida após centrifugação e secagem de 50mL do extrato	33
Figura 14 – Centrifuga utilizada para separação da lignina	33
Figura 15 – Soluções resultantes das extrações ácida (esquerda), alcalina (centro) e alcalina com solvente (direita).....	35
Figura 16 – Espectrofotômetro utilizado nas análises do UV-vis	35
Figura 17 – Espectros da varredura no ultravioleta de solução de lignina (NH ₄ OH 0,5%; 10 gramas de fibra)	39
Figura 18 – Curva de calibração relacionando a concentração de Lignina com a absorbância	39
Figura 19 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH ₄ OH, após extração alcalina	40

Figura 20 – Espectro IV das análises da lignina, extraída com NH_4OH 0,5%, precipitada em pH 2 e pH 4 comparados com lignina padrão 47

Figura 21 – Espectro IV das análises da lignina, extraída com NH_4OH 3,0%, precipitada em pH 2 e pH 4 comparados com lignina padrão 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes utilizados.....	27
Tabela 2 – composição química da fibra da casca de coco	37
Tabela 3 – Efeito da massa inicial de fibra na extração alcalina da lignina por gravimetria, após segunda extração.....	41
Tabela 4 – Rendimento para extração alcalina da lignina solúvel utilizando diferentes massas iniciais da fibra, após precipitação a pH 2 e pH 4	41
Tabela 5 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH ₄ OH, a temperatura de 60°C, tempo de extração de 4 h e velocidade de agitação de 35 Hz	42
Tabela 6 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH ₄ OH, após precipitação (filtrado da segunda extração)	44
Tabela 7 – Parâmetros da água de lavagem (massa de fibra inicial de 5 g).....	44
Tabela 8 – Parâmetros do sobrenadante (massa de fibra inicial de 5 g)	45
Tabela 9 – Comparação de parâmetros obtidos para a segunda e a terceira extração	46
Tabela 10 – Comparação dos rendimentos e precipitações obtidos para a segunda e a terceira extração	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância
°C	Graus Celsius
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta eficiência
Cz	Percentual de cinzas
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier
g	Gramas
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HMF	Hidroximetilfurfural
HPLC	<i>High Performance liquid chromatography</i>
IV	Infravermelho
L	Litros
L _{ki}	Lignina klason insolúvel
M	Massa de biomassa in natura
m	Massa de lignina obtida
mL	Mililitros
M _a	Massa da amostra
M _c	Massa de cinzas
M _k	Massa de lignina insolúvel seca
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
R	Rendimento
RPM	Rotações por minuto
UV-vis	Ultravioleta/visível
v/v	Volume de soluto por volume de solução

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 ASPECTOS GERAIS	15
1.2 OBJETIVO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS	18
2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DA LIGNINA	19
2.2.1 Processamento Kraft	20
2.2.2 Processamento por sulfito	21
2.2.3 Processamento com soda (<i>soda pulping</i>)	21
2.2.4 Processos organosolv	22
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA	22
2.3.1 Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-vis)	23
2.3.2 Espectroscopia no infravermelho (IV)	25
3 METODOLOGIA	27
3.1 REAGENTES	27
3.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	28
3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE	28
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA.....	29
3.4.1 Hidrólise com ácido sulfúrico	29
3.4.2 Determinação da lignina insolúvel	29
3.4.3 Determinação da lignina solúvel	30
3.4.4 Determinação de cinzas	30
3.4.5 Determinação de carboidratos, ácidos orgânicos, furfural e hidroximetilfurfural (HMF)	30
3.5 EXTRAÇÃO DA LIGNINA EM BANHO FINITO	31
3.6 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DA LIGNINA.....	34

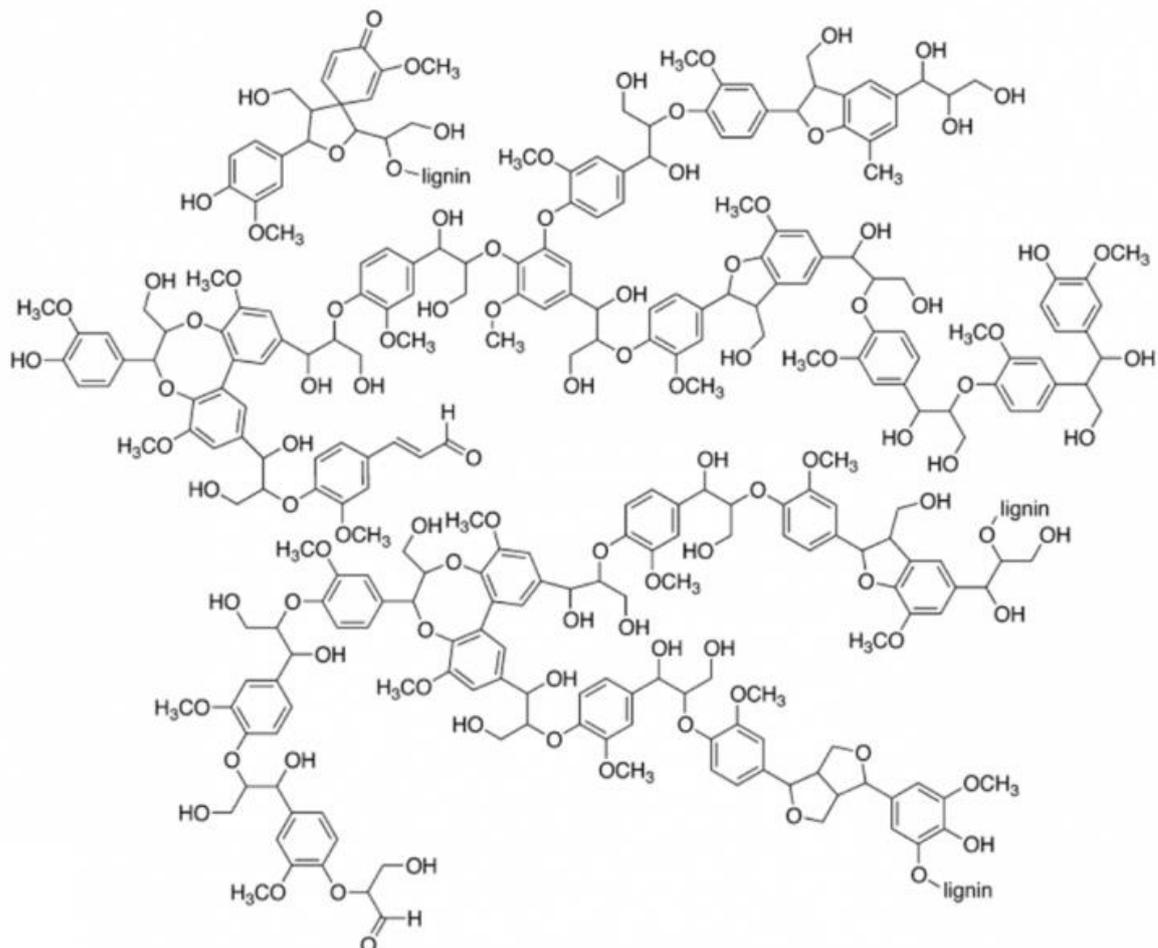
3.6.1 Lignina por gravimetria.....	34
3.6.2 Lignina por Espectrometria de absorção no ultravioleta/visível (UV-VIS)	34
3.6.3 Espectroscopia no infravermelho	36
3.7 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO TOTAL DE LIGNINA	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DA CASCA DE COCO.....	37
4.2 QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA	38
4.2.1 Determinação da concentração por espectroscopia UV-VIS.....	38
4.2.2 Processo de extração da lignina em 3 etapas sequenciais	40
4.2.2.1 Extração ácida (1ª etapa)	40
4.2.2.2 Extração alcalina da lignina (2ª etapa)	40
4.2.2.2.1 <i>Efeito da massa inicial da fibra</i>	<i>40</i>
4.2.2.2.2 <i>Efeito de concentrações de NH₄OH na extração alcalina de lignina</i>	<i>41</i>
4.2.2.2.3 <i>Efeito do pH na precipitação da lignina</i>	<i>43</i>
4.2.2.2.4 <i>Água de lavagem e sobrenadante da precipitação em pH 2 e pH 4</i>	<i>44</i>
4.2.2.3 Extração alcalina com solvente (3ª extração)	45
4.2.3 Análises de espectroscopia no infravermelho.....	47
5 CONCLUSÕES.....	3749
REFERÊNCIAS.....	3751
APÊNDICE A	3754
APÊNDICE B.....	3755
APÊNDICE C	3756

1 INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A lignina é um dos principais componentes das plantas terrestres, juntamente com a celulose e a hemicelulose, tendo a função de conferir rigidez, resistência, impermeabilidade e proteção às plantas. Este composto é uma macromolécula (Figura 1) com uma estrutura amorfa tridimensional, possuindo diversos anéis aromáticos e unidades de repetição (monômeros), sendo os principais o álcool paracumarílico, álcool coníferílico e o álcool sinapil (AFINKO, 2018). A quantidade de lignina (além de celulose e hemicelulose) presente nas plantas varia de acordo com a espécie, podendo variar entre 15% e 45% da massa. Algumas madeiras possuem um teor de apenas 15%, o bagaço de cana tem um conteúdo que varia de 25% a 35%, enquanto em materiais mais resistentes, como o coco, este valor pode chegar a 45% da massa (GOUVEIA *et al.*, 2009).

Figura 1 – Estrutura parcial da lignina



Fonte: AFINKO, 2018.

Quando isolada, esta molécula se apresenta na forma de um pó de coloração escura, e se comporta como um material termoplástico, onde sua temperatura de transição vítrea pode variar a depender do método de extração. Além disso, a lignina é hidrofóbica, insolúvel em água, e sofre degradação térmica complexa, por conta das diferentes respostas de seus grupos funcionais ao aumento de temperatura (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A lignina é comumente conhecida na indústria do papel, durante o processo de branqueamento, em que há sua separação da celulose, tornando o papel um material de maior qualidade e durabilidade. O resíduo que sobra deste processo é conhecido como “licor negro”, uma solução com altos teores de lignina, que usualmente é reutilizado como combustível nas caldeiras da própria indústria (AZADI *et al.*, 2012).

Apesar de grande parte dos resíduos de lignina ser queimado (no Brasil, este valor chega a 98%), este material, quando tratado, possui um alto valor agregado, sendo utilizado em diversas aplicações, destacando-se a aplicação na indústria de polímeros (poliésteres, poliuretanos, resinas epóxi, poliamidas, entre outros), combustível renovável, dispersantes e aditivos, cosméticos e fármacos para tratamento de diversas doenças, como artrite reumatoide (WHABA *et al.*, 2014). No Brasil, as principais utilizações da fibra são para produção de biocarvão, além de compósitos em matriz de poliéster na indústria automotiva. Além destas aplicações, têm ganhado destaque a utilização da lignina em sistemas de armazenamento de energia, como em supercapacitores ou para armazenamento de hidrogênio. A utilização em supercapacitores se dá por conta da grande área superficial da lignina, além de possui boa condutividade elétrica. Outro ponto que favorece o uso da lignina é sua grande abundância fácil extração, o que a torna uma substância com custo de produção relativamente baixo (LOBATO-PERALTA *et al.*, 2021).

Atualmente, uma das maiores preocupações de grandes empresas que utilizam biomassa como matéria-prima diz respeito ao descarte dos resíduos que sobram após o processamento. Algumas indústrias, como a do etanol, podem reutilizá-las para produzir o etanol de segunda geração; outra solução é a realização da pirólise visando obter produtos como biocarvão e gás de síntese, entretanto, ambos métodos são, do ponto de vista energético, menos rentáveis em relação a simples queima do resíduo sólido (MOUBARIK *et al.*, 2012). Alternativamente, estes resíduos podem ser tratados visando a obtenção de produtos poliméricos, que possuem valor agregado e aplicações em diferentes ramos da indústria.

Nos últimos anos, houve um crescimento considerável no consumo de água de coco, especialmente em países tropicais, como o Brasil, o quarto maior produtor de cocos no mundo. Este aumento no consumo leva ao aumento de resíduos gerados, como a casca de coco, que

muitas vezes não possuem destino e são depositados em lixões a céu aberto. Existem diversas soluções para dar destino aos resíduos do coco, como a utilização para produção de enzimas, adsorvente de metais pesados, construção civil e substratos na agricultura. Ademais, a fibra da casca de coco possui um alto teor de lignina quando comparada a outras biomassas, tornando-a uma excelente matéria-prima para extração e produção deste composto (CABRAL *et al.*, 2017).

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma metodologia eficiente para extração da lignina da fibra da casca de coco seco visando sua caracterização e futura aplicação na produção de polímeros, combustíveis ou fármacos. Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Preparar a matéria-prima para o processo extrativo;
- Desenvolver metodologia de análise da lignina por espectrometria UV-vis;
- Realizar ensaios de extração de lignina da fibra da casca de coco;
- Caracterizar a lignina extraída após precipitação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Antes de realizar qualquer processo produtivo, é de extrema importância conhecer as características e composições da matéria-prima, de modo que se escolha a mais adequada para cada aplicação. Em indústrias de papel, por exemplo, as madeiras escolhidas possuem alto teor de celulose (acima de 50%), analogamente, biomassas com baixo teor de lignina podem apresentar baixo rendimento na produção deste composto. A caracterização de biomassas lignocelulósicas tem como objetivo determinar a composição de biomassas como madeiras, cana-de-açúcar, cocos e outras fibras vegetais, visando a escolha adequada da matéria-prima em processos produtivos. As Figuras 2 e 3 mostram exemplos de biomassas lignocelulósicas:

Figura 2 – Fibra de casca de coco (à esquerda) e bagaço de cana-de-açúcar (à direita), biomassas lignocelulósicas típicas



Fonte: Adaptado de STIHL, 2022 e CNPEM, 2017.

Figura 3 – Madeiras (à esquerda) e palha de arroz (à direita), exemplos de biomassas lignocelulósicas.



Fonte: Adaptado de SERGOMEL, 2022 e FERNANDES; MARTENDAL, 2022.

A quantificação da lignina nestas biomassas pode ser realizada por métodos diretos ou indiretos. Nos métodos diretos, a lignina é obtida por meio da separação dos outros compostos na forma de resíduo, enquanto nos métodos indiretos, o cálculo é realizado pela diferença entre o total e a quantidade de outras substâncias presentes no material (SILVA, 2011). Além da lignina, celulose e hemicelulose, outras substâncias presentes, em menor quantidade, são componentes orgânicos (comumente chamados de extrativos) e componentes inorgânicos, comumente chamados de cinzas).

Dentre os métodos diretos, destaca-se o método de Klason, que consiste numa hidrólise ácida do material, utilizando um ácido concentrado (na maioria das vezes, H_2SO_4 72%), o qual degradará os carboidratos presentes, aumentando a solubilidade destes compostos. Posteriormente, a solução é diluída e o material sólido é analisado para obtenção do teor de lignina insolúvel, além de determinação de carboidratos para obtenção dos teores de celulose, hemicelulose e extrativos. Os métodos indiretos consistem em análises espectrométricas, considerando a capacidade da lignina de absorver radiação em diferentes regiões do espectro, de modo que a absorbância de uma solução da amostra, em determinada concentração, é determinada (MARABEZI, 2009). Os teores de cinzas, em geral, são determinados após uma quantidade de amostra ser calcinada lentamente a altas temperaturas (800°C).

2.2 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ISOLAMENTO DA LIGNINA

Existem diversos métodos de extração da lignina, em que cada um vai resultar em eficiências e purezas distintas. De forma mais geral, os tipos de separação podem ser físicos, submetendo a biomassa a condições de pressão ou temperatura elevadas, ou químicos, que tem como principal objetivo solubilizar a lignina numa solução extrativa e posterior obtenção do material puro. Os métodos químicos são mais aplicados quando comparados aos físicos, visto que o aumento de temperatura e de pressão, além de serem mais custosos, podem alterar e degradar a estrutura da lignina, tornando a via física menos eficaz (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Dentre os métodos químicos, os dois grandes grupos são aqueles que envolvem enxofre nas extrações (método Kraft e método sulfito), e os livres de enxofre (organosolv). Os métodos que envolvem enxofre costumam apresentar os maiores rendimentos dentre todos os métodos (sendo superiores a 50 %), porém, a presença deste componente pode alterar a estrutura química da lignina, deixando-a menos pura. Por outro lado, o método organosolv não deixa resíduos, sendo o método em que se obtém o produto de maior pureza, mas como a solubilidade da lignina é alta nos solventes utilizados (como etanol), a separação

se torna difícil, de modo que os rendimentos deste método são consideravelmente baixos (FLORIAN *et al.*, 2019).

2.2.1 Processamento Kraft

Este tipo de processamento da lignina é o mais utilizado, sendo amplamente difundido em ambientes industriais e laboratoriais. O isolamento da lignina envolve, inicialmente, um pré-tratamento, de modo que a biomassa se torne livre de extrativos, que podem ser extraídos juntamente com a lignina. Este pré-tratamento pode ser realizado utilizando um ácido diluído (como ácido clorídrico) a temperaturas de 60°C. Posteriormente, realiza-se uma extração da lignina, utilizando um solvente que pode ser um ácido, base, ou compostos orgânicos. Por vezes, realiza-se uma nova extração utilizando um solvente (em geral, etanol), porém, a recuperação de lignina a partir desta extração é muito baixa, chegando a apenas 2% da massa. Outros métodos de isolamento da lignina envolvem ataques enzimáticos, em que o material é extraído por meio de éter e água, e posteriormente submetido a uma cultura fúngica, as quais liberam enzimas que atacam somente os carboidratos, restando a lignina pura, a qual é extraída utilizando etanol 95% (MARABEZI, 2009).

Para realizar a extração da lignina, convencionalmente se utilizam solventes básicos, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) o mais utilizado. Alternativamente, utiliza-se o hidróxido de amônio (NH₄OH) para este mesmo fim. Apesar de menos utilizado, o NH₄OH apresenta algumas vantagens em relação ao NaOH, como menor reatividade, menor quantidade de reagente utilizada além de ser uma base mais fraca, o que facilita a diminuição do pH para precipitação da lignina. Outra grande vantagem da utilização do hidróxido de amônio em relação ao hidróxido de sódio é em relação à sua reação com o ácido sulfúrico, em que ambos reagem formando os produtos conforme mostrado nas Equações 1 e 2:



Observa-se, nas duas reações, a formação de sais de sulfatos, a diferença, entretanto, está no fato de que o sulfato de amônio é um sal muito mais solúvel que o sulfato de sódio, ou seja, ao realizar a precipitação da lignina com H₂SO₄, haverá uma maior precipitação de sais de sódio quando comparado ao íon amônio, resultando numa maior quantidade de impurezas no precipitado (lignina). Mesmo que esta precipitação seja relativamente baixa, e pouco

significante em escala laboratorial, quando se pensa num processo industrial, trabalhando-se com grandes volumes e produtos de alta pureza, a eliminação de substâncias residuais se torna imprescindível. Soma-se a todos estes pontos, o fato de que o NaOH e o NH₄OH possuem valores de mercado relativamente parecidos, ou seja, o hidróxido de amônio é uma substância com grande potencial de aplicação como solvente para realizar extração da lignina.

2.2.2 Processamento por sulfito

Assim como a lignina Kraft, o processamento por sulfito é um método bastante utilizado, principalmente em escala industrial por conta da facilidade de obtenção do produto. Neste caso, a lignina é obtida por meio de reações (hidrólise, sulfonação e condensação) envolvendo a biomassa e sulfitos, como sulfito de cálcio (CaSO₃), sulfito de magnésio (MgSO₃) ou ainda dióxido de enxofre (SO₂). Além da presença de sulfitos, o processamento ocorre em faixas de pH ácidas (entre 1 e 2) e com temperaturas que variam de 125°C a 150°C com tempos de reação entre 3 e 7 horas (LOBATO-PERALTA et al., 2021).

Uma planta industrial que utiliza processamento por sulfito para obtenção da lignina possui diversos maquinários, como fornos de combustão, armazenamentos dos reagentes (sulfitos), coletor de poeiras, tanques de sedimentação, separadores, entre diversos outros. Durante as reações, há a formação de um licor vermelho, o qual é aquecido formando dióxido de enxofre (gasoso) e dióxido de magnésio ou cálcio, onde licor restante passa por tratamentos para obtenção da lignina pura. Estes tratamentos são mais complexos quando comparados à precipitação do método de Kraft, e costumam envolver ultra filtração e osmose reversa (TRIBOT *et al.*, 2019).

2.2.3 Processamento com soda (*soda pulping*)

O processamento com soda é um método que não utiliza compostos contendo enxofre, e, portanto, resultam numa lignina semelhante àquela encontrada *in natura*. É um processo simples, onde a biomassa é tratada com soda cáustica (hidróxido de sódio, NaOH) em concentrações de 13% a 16% em massa, temperaturas entre 140°C e 170°C em reatores pressurizados. Este método é reconhecido por ser o primeiro método químico desenvolvido para extração da lignina (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

Este é um método mais aplicado para separação da lignina em biomassas diferentes da madeira, em especial o bagaço de cana-de-açúcar. Apesar de ser um método que gera lignina

de boa pureza e com rendimentos mais altos quando comparado aos demais métodos livres de enxofre, é preterido por conta do alto volume de hidróxido utilizado e das temperaturas mais altas, o que torna o processamento custoso. Além disso, após a solubilização da lignina, torna-se difícil a obtenção do produto sem ser por meio da precipitação com ácido sulfúrico (KIM; UM, 2020).

2.2.4 Processos organosolv

Os métodos organosolv possuem diversas vantagens, incluindo o fato de ser um método livre de enxofres, o que confere uma lignina de alta pureza e com estrutura preservada. Outras vantagens incluem a grande facilidade de aplicação do método, a possibilidade de reciclar grande parte dos reagentes utilizados, e o aproveitamento dos resíduos resultantes das diversas etapas de separação (FLORIAN *et al.*, 2019). Apesar disto, processos organosolv possuem rendimentos mais baixos quando comparados aos métodos que utilizam enxofre, como o Kraft e o processamento por sulfito.

O processo de extração, assim como os demais métodos da via química, envolve a solubilização da lignina numa solução extrativa, que neste caso é um meio ácido (em geral, utilizam-se ácidos orgânicos, como fórmico ou acético) com solvente (etanol). Além da presença do ácido, há elevação da temperatura para que haja hidrólise das polioses presentes na biomassa, facilitando o despendimento e a solubilização da lignina. A elevação da temperatura depende do solvente utilizado, e pode chegar a 160°C (etanol e água), mas também em temperaturas mais baixas, como 50°C (ácido acético ou ácido fórmico e etanol ou água). O tempo de extração também varia a depender do meio utilizado, podendo durar apenas 10 minutos (etanol e água em temperaturas mais elevadas) para até 3 horas (Soluções ácidas em temperaturas mais baixas). Após solubilização, a lignina é recuperada por meio da diminuição do pH com água acidificada e posterior filtração a vácuo (CONDE-MEJÍA; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ; EL-HALWAGI, 2012).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA

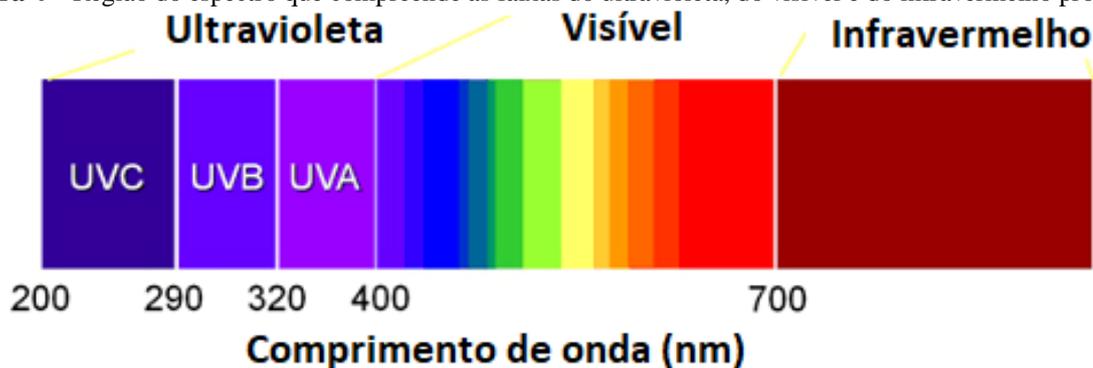
Por ser uma molécula polimérica complexa, foram desenvolvidos diversos métodos para realizar a determinação, quantificação e caracterização da lignina. Alguns fatores, como meio e o método de isolamento podem alterar a estrutura da lignina, de modo que a lignina obtida por processos de extração nunca será 100% igual àquela encontrada *in natura* (STARK;

YELLE; AGARWAL, 2016). Entre os métodos de caracterização mais utilizados, estão os de espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-vis) e espectroscopia no infravermelho.

2.3.1 Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV-vis)

A faixa do ultravioleta (UV) compreende a radiação eletromagnética com comprimentos de onda (λ) entre 180 e 400 nanômetros, enquanto a faixa da luz visível se situa entre os comprimentos de onda de 400 a 780 nanômetros, como mostrado esquematicamente na Figura 4. O método de espectroscopia no UV-vis se baseia na absorção da radiação eletromagnética nestas regiões do espectro, medindo-se a quantidade de energia absorvida por determinada amostra em certos comprimentos de onda.

Figura 4 – Região do espectro que compreende as faixas do ultravioleta, do visível e do infravermelho próximo



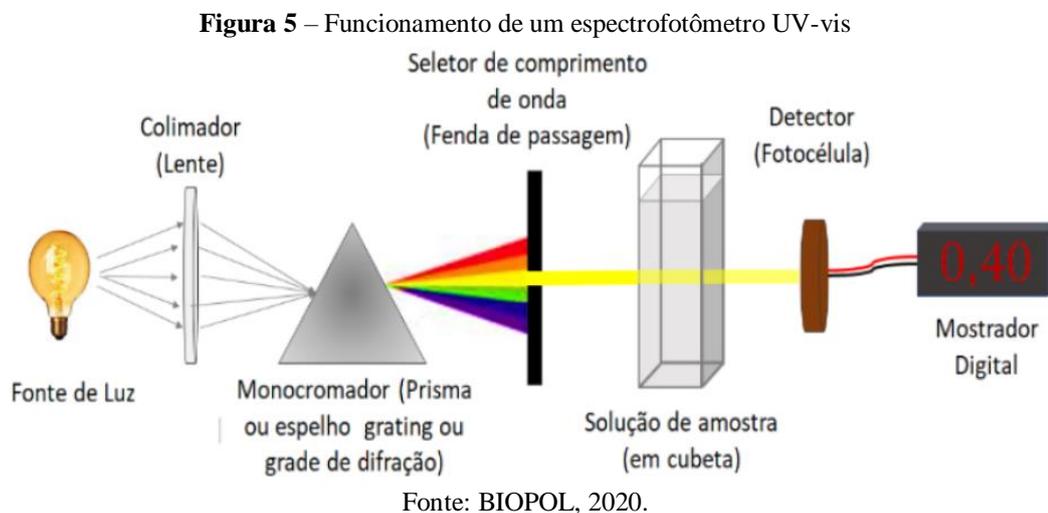
Fonte: INSTITUTO NCB, 2020.

O espectrofotômetro UV-vis, equipamento utilizado para esta análise, é capaz de obter informações a respeito desta energia absorvida pela amostra. Para realizar a leitura, utiliza-se um frasco (comumente chamado de cubeta), de dimensões conhecidas, que seja de material transparente às radiações tanto nas faixas do ultravioleta como da luz visível (em geral, utilizam-se cubetas de quartzo), de modo que o suporte não absorva nenhuma energia que influencie nas análises. A amostra, em geral líquida, é colocada na cubeta e o equipamento emite um feixe de radiação em uma determinada faixa de comprimento de onda (ou em apenas um específico), este feixe atravessa a amostra e é lido por um sensor. Como se sabe a intensidade desta radiação sem a amostra no caminho óptico (em “branco”), o espectrofotômetro é capaz de determinar a intensidade da luz que foi absorvida pela amostra. A razão entre a intensidade da radiação que passa pela amostra e a radiação no branco é

conhecida por transmitância (T), porém, é mais comum utilizar medidas de absorbância (A) da amostra, que se relaciona com a transmitância de acordo com a Equação 3:

$$A = -\log_{10}T = \varepsilon \cdot L \cdot c \quad (3)$$

Sendo ε a absortividade molar (constante); L é a distância que a luz percorreu pela amostra e c é a concentração da substância. Por vezes a absorbância e a absortividade molar são definidos em termos de logaritmo natural ao invés do logaritmo em base 10. A Figura 5 mostra esquematicamente o funcionamento de um espectrofotômetro UV-vis:



Os espectros UV-vis são uma plotagem dos valores de absorbância *versus* o comprimento de onda. Diferentes substâncias podem apresentar diferentes espectros, mas todas possuem um comprimento de onda no qual ocorre a máxima absorção de energia ($\lambda_{\text{máx}}$), que variam, principalmente, de acordo com os grupos funcionais e as ligações entre os átomos. Algumas substâncias, possuem mais de um pico onde a absorbância é maior em determinado comprimento de onda do que nos comprimentos vizinhos, isto ocorre pela complexidade da molécula, possuindo diversas ligações e grupos funcionais, como é o caso da lignina. Alguns grupos funcionais que absorvem na região do ultravioleta (cromóforos), são os aldeídos ($\lambda_{\text{máx}} = 207 \text{ nm}$), cetonas acíclicas ($\lambda_{\text{máx}} = 215 \text{ nm}$) e sistemas aromáticos, como o benzeno ($\lambda_{\text{máx}} = 255 \text{ nm}$). Os picos de absorção podem se deslocar, ainda, por influência de substituintes no grupo funcional, gerando os efeitos de deslocamento no UV, como o efeito batocrômico (deslocamento para um comprimento de onda maior), por exemplo, o benzeno possui $\lambda_{\text{máx}} = 255 \text{ nm}$, mas ao adquirir um grupo hidroxila (formando um fenol) a máxima absorção ocorre

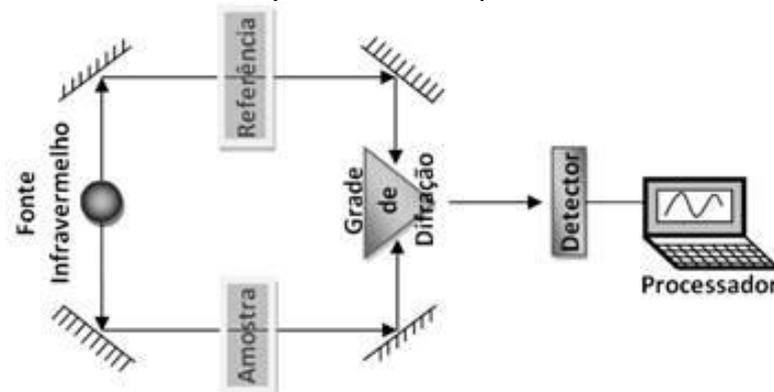
em 270 nm. Diversos outros aspectos podem influenciar no $\lambda_{\text{máx}}$, como localização de ligações duplas (exo ou endocíclica), tamanho da cadeia e isomeria (cis ou trans).

Além de caracterização estrutural de compostos, a espectroscopia UV-vis permite quantificar substâncias por meio da relação entre a absorvância e a concentração, como exposto na Equação 3. De forma geral, como o valor absorvância molar e do caminho óptico são constantes (visto que as dimensões da cubeta não mudam), é comum realizar medidas de calibração com concentrações conhecidas, de modo que se obtém uma relação direta entre a absorvância e a concentração, sendo possível descobrir a concentração, inicialmente desconhecida, de uma amostra. Para que estas medidas sejam precisas, é necessário que se escolham os comprimentos de onda em que há picos de absorção, onde estes não sofram influências de outros fatores, como solventes ou produtos secundários (devem ser “transparentes”, neste comprimento de onda).

2.3.2 Espectroscopia no infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho se baseia em fundamentos semelhantes ao da espectroscopia UV-vis, havendo emissão de radiação que é absorvida pela amostra, porém as faixas analisadas são da região do infravermelho. No caso do IV, são analisadas frequências de vibração específicas (níveis vibracionais) das substâncias, que dependem, entre outros fatores, da massa dos átomos, da geometria da molécula, e de interações moleculares. A Figura 6 mostra de maneira simplificada como o equipamento realiza as medições:

Figura 6– Funcionamento esquemático de um espectrofotômetro do infravermelho

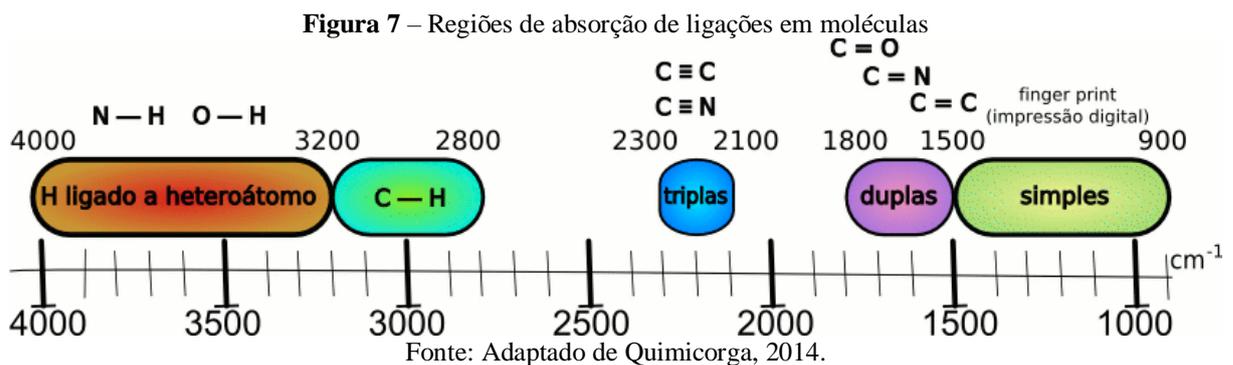


Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2015.

O funcionamento de um espectrofotômetro IV se dá com a emissão de um feixe de radiação infravermelha, dividido, por um espelho, em dois raios distintos. Um dos feixes passa

por uma referência, que em geral é uma substância que foi misturada à amostra, enquanto o outro feixe passa pela amostra (dissolvida ou misturada com a substância de referência). Neste método, o mais comum é se medir a energia que sobra após a amostra absorver radiação (transmitância). A transmitância é medida para uma faixa de número de ondas, que variam, na maioria dos casos, entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Assim como na espectroscopia UV-vis, que possuem picos característicos de absorção, os espectros do infravermelho possuem bandas de absorção características, as quais indicam os tipos de ligação e grupos funcionais presentes na substância. O surgimento destas bandas depende de diversos fatores, além do tipo de ligação, depende do tipo de vibração da molécula, que podem ser de seis modos: estiramento simétrico ou assimétrico, torção, tesoura, rotação ou balanço. A Figura 7 mostra esquematicamente o surgimento de bandas características em determinadas regiões do espectro:



Algumas das bandas relacionadas à lignina são aquelas que ocorrem por conta da presença de fenóis em sua estrutura. O primeiro estiramento ocorre em torno de 3300 cm^{-1} , referente à hidroxila ligada ao anel aromático. Outra banda muito característica dos fenóis ocorre entre 1050 e 1200 cm^{-1} , que ocorre devido ao par de elétrons não compartilhado do oxigênio, que se envolve na ressonância do anel aromático, de modo que a ligação C-O adquire características de ligação dupla.

3 METODOLOGIA

A Figura 8 a seguir mostra um fluxograma, destacando as principais etapas da metodologia experimental:

Figura 8 – Fluxograma esquemático das principais etapas da metodologia experimental



Fonte: Autoria própria.

3.1 REAGENTES

A Tabela 1 a seguir lista os principais reagentes utilizados no estudo, além de suas respectivas concentrações:

Tabela 1 – Reagentes utilizados

Reagente	Concentração
Ácido clorídrico (HCl)	37%
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	98%
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	30%
Álcool etílico (CH ₃ CH ₂ OH)	99%
Água Destilada	-----

Fonte: Autoria própria.

3.2 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O preparo da matéria-prima consiste, inicialmente, na lavagem da fibra casca do coco seco (mesocarpo) para remoção de certa quantidade de impurezas, como terra; esta etapa foi feita com água potável e, em sequência, com água destilada, depois colocada para secar em estufa à temperatura de 60°C, por um período de 24 horas.

Após estas fases de preparo, as fibras foram trituradas através de um moinho de facas para obtenção de partículas mais finas e, na sequência, utilizadas peneiras para análise granulométrica da fibra da casca de coco, através de peneiras da série de Taylor, com aberturas de 12 e 28 mesh, sendo armazenadas em sacos plásticos, até utilização.

3.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Com a finalidade de definir o teor de umidade na biomassa lignocelulósica (fibra da casca de coco), coloca-se cerca de 1 g de material úmido numa balança analisadora de umidade por infravermelho (GEHAKA, IV2002). A Figura 9 mostra o equipamento utilizado para realizar as medições de umidade:

Figura 9 – Balança determinadora de umidade (GEHAKA, IV2002), utilizada para medições de umidade



Fonte: Autoria própria.

Realizam-se duas medidas, sendo a primeira de calibração, e a segunda o teor de umidade da biomassa de fato. Pode-se calcular outros parâmetros através do valor de umidade, como a massa seca, evidenciada na Equação 4:

$$U(\%) = \frac{M_U - M_S}{M_U} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde U (%) equivale ao teor de umidade existente na amostra, M_U à massa do material úmido e M_S à massa de material seco.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA

A caracterização da fibra de coco foi realizada seguindo procedimento semelhante ao adotado por Gouveia *et. al.*, 2009. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.4.1 Hidrólise com ácido sulfúrico

Inicialmente, pesou-se 0,1 grama da matéria prima tratada (28 Mesh), as quais foram transferidas para um Erlenmeyer de 100 mL. Adicionaram-se, então, 10 mL de solução de H_2SO_4 72% (v/v), e iniciou-se um banho termostaticado a 45°C e agitação de 35 Hz durante 7 minutos. As amostras são transferidas para Erlenmeyers, onde se adicionaram 275 mL de água destilada. Os Erlenmeyers foram fechados com papel alumínio e autoclavados a 121°C durante 30 minutos. Posteriormente, os frascos são resfriados a temperatura ambiente, e o sólido resultante é filtrado com papel de filtro qualitativo, enquanto o líquido é armazenado num balão de 500 mL, o qual teve seu volume completado com água destilada, para posteriores análises de lignina solúvel, assim como carboidratos, furfural, Hidroximetilfurfural (HMF) e ácidos orgânicos.

3.4.2 Determinação da lignina insolúvel

Os teores de lignina foram determinados por meio do método lignina Klason (ou padrão Klason). O sólido resultante do papel de filtro foi lavado com 1500 mL de água destilada, e então transferido para secagem em estufa a 60°C até massa constante. O percentual de lignina insolúvel é dado pela Equação 5:

$$L_{ki}(\%) = \frac{M_K - M_C}{M_A} \cdot 100 \quad (5)$$

Em que L_{ki} é a ligna klason insolúvel; m_K é massa de lignina insolúvel seca (g) ; M_C é a massa de cinzas (g) e M_A é a massa de amostra seca (0,1 g).

3.4.3 Determinação da lignina solúvel

As análises da lignina solúvel na fração líquida foram realizadas num espectrofotômetro UV/VIS, em comprimento de onda igual a 280 nm. A concentração de lignina solúvel é encontrada por meio da Equação 6:

$$C_{LS} = 4,187 \cdot 10^{-2}(A_T - A_{pd}) - 3,279 \cdot 10^{-4} \quad (6)$$

Em que C_{LS} é a concentração de lignina solúvel (g/L); A_T é a absorvância, em 280 nm, da solução de lignina mais os produtos de degradação; $A_{pd} = c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2$ é a absorvância, em 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e HMF), em que c_1 e c_2 são suas concentrações previamente medidas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), e ε_1 e ε_2 são suas absorvâncias, que valem, respectivamente 146,85 e 114,00 L·g⁻¹·cm⁻¹.

3.4.4 Determinação de cinzas

Após a determinação da lignina insolúvel, a massa resultante foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente tarado, o qual foi levado para uma mufla para ser lentamente calcinado até 300°C e mais 2 horas a 800°C. O percentual de cinzas é encontrado por meio da Equação 7:

$$C_Z (\%) = \frac{M_C}{M_A} \cdot 100 \quad (7)$$

Em que C_Z é o percentual de cinzas (em massa), M_C é a massa de cinzas (Massa do cadinho – massa do cadinho vazio) e M_A é a massa de amostra seca.

3.4.5 Determinação de carboidratos, ácidos orgânicos, furfural e hidroximetilfurfural (HMF)

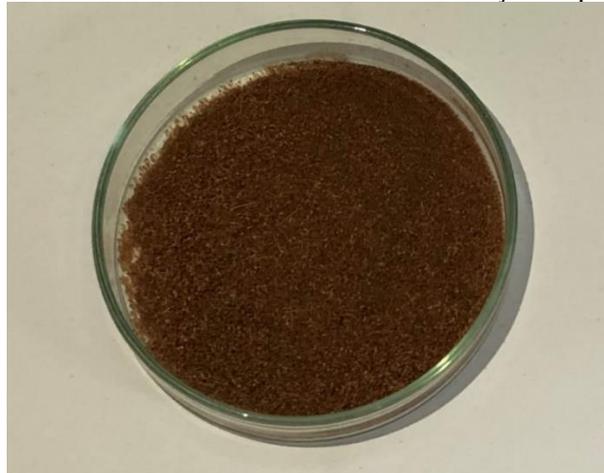
A determinação destes compostos visa identificar os teores de celulose e hemicelulose na biomassa analisada. As análises foram realizadas por CLAE, onde inicialmente foram realizadas as curvas de calibração. Para isto, injetaram-se, no cromatógrafo, soluções de celobiose, glicose, xilose e arabinose (carboidratos); ácido acético e ácido fórmico (ácidos orgânicos); furfural e hidroximetilfurfural. As amostras líquidas foram, inicialmente, tratadas com hidróxido de cálcio para neutralizar (até pH próximo a 7) o ácido sulfúrico presente, onde o precipitado resultando foi removido após filtragem em papel de filtro. Como fase móvel, utilizou-se H_2SO_4 $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; temperatura do forno de 45°C . Utilizou-se um cromatógrafo, controlado por uma bomba, com detector por índice de refração (IR) VARIAN *prostar* e coluna AMINEX HPX 87H.

3.5 EXTRAÇÃO DA LIGNINA EM BANHO FINITO

Inicialmente, pesaram-se 10 g da fibra da casca de coco lavada, seca e triturada que foram misturadas a 200 mL de soluções extrativas sequenciais. As soluções extrativas são: meio ácido (HCl, 0,5%), meio alcalino (NH_4OH 0,5%) e alcalino com solvente (50% NH_4OH 0,5% + 50% de Etanol 99%), nesta sequência.

Todas as extrações foram feitas a 60°C , durante 4 horas, utilizando Mesa Agitadora - Incubadora (Shaker) (Marconi, MA-420), com velocidade de agitação de 35 Hz. Os ensaios foram feitos em triplicata utilizando Erlenmeyers de 250 mL. Após cada extração, realizavam-se medidas de volume obtido de solução, pH da solução, massa resultante de fibra, e teor de umidade da fibra (após secagem). A Figura 10 e 11 mostra a fibra antes e após as 3 extrações:

Figura 10 – Biomassa seca antes de sofrer as extrações sequenciais



Fonte: Autoria própria.

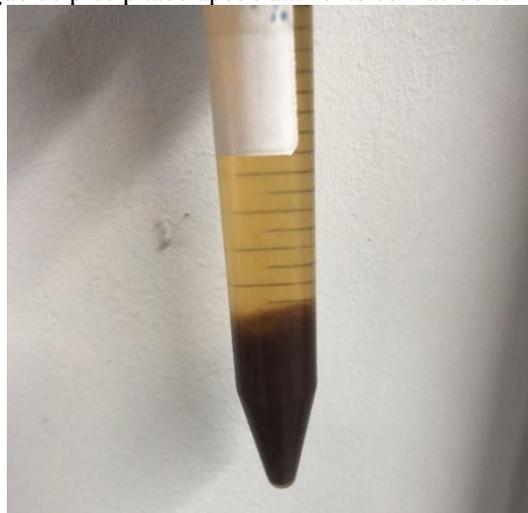
Figura 11 – Biomassa filtrada e seca após extração alcalina com solvente



Fonte: Autoria própria.

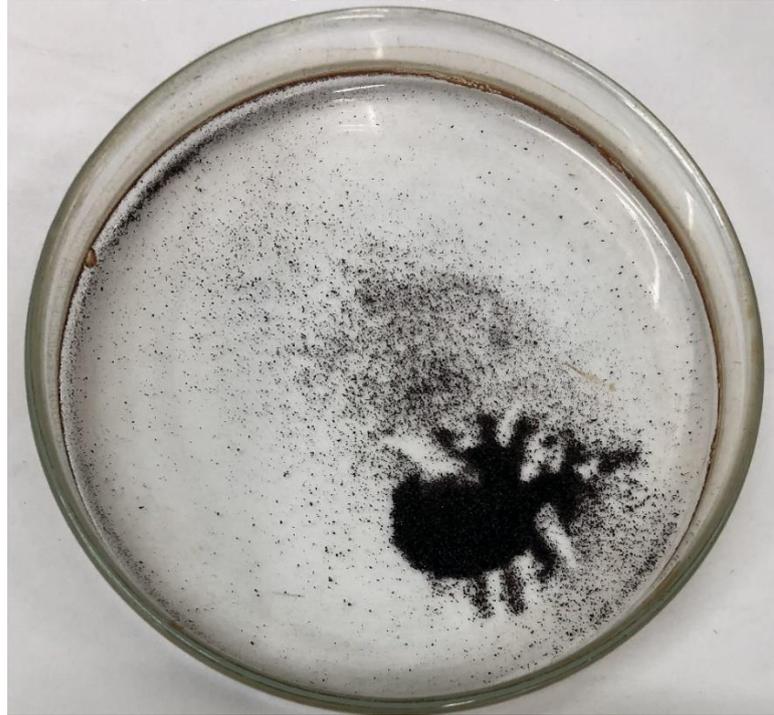
Após a extração alcalina, tomaram-se 2 alíquotas de 50 mL da solução resultante, onde a lignina presente no licor negro foi precipitada utilizando H_2SO_4 até pH 2 e pH 4, visando analisar a influência do pH na precipitação da lignina. A solução acidificada foi centrifugada a 3000 RPM durante 20 minutos, o sobrenadante é removido e o precipitado lavado com água para remoção da maior parte das poliozes e possíveis ácidos presentes, até pH próximo da neutralidade. Em seguida, a lignina insolúvel foi filtrada e seca numa estufa a $60^\circ C$ durante 24 horas. A lignina proveniente do processo alcalino e precipitada com ácido é geralmente insolúvel em água (NORGREN; EDLUND; WÅGGERG, 2002). As Figuras 12 e 13 mostram a etapa de precipitação e a obtenção do produto de alta pureza:

Figura 12 – Obtenção do precipitado após tratamento com ácido sulfúrico e centrifugação



Fonte: Autoria própria.

Figura 13 – Lignina obtida após centrifugação e secagem de 50mL do extrato



Fonte: Autoria própria.

Testes análogos foram realizados utilizando apenas 5 g da fibra, e soluções de hidróxido de amônio (segunda extração) com concentrações (v/v) iguais a 0,5%; 1,5% e 3,0%. A Figura 14 mostra a Centrífuga Parsec CT-0603 utilizada:

Figura 14 – Centrífuga utilizada para separação da lignina



Fonte: Autoria própria.

3.6 METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DA LIGNINA

3.6.1 Lignina por gravimetria

Ao término de cada extração a suspensão foi filtrada em papel de filtro e o sólido tratado e secado em estufa a 60°C por 60 horas. A avaliação gravimétrica da extração da lignina foi realizada por diferença de massas do bagaço antes da extração, com a correção de sua umidade, e da massa da fibra após a extração (ácida, ou alcalina, ou alcalina com solvente), conforme Equação 8:

$$P = \left(\frac{m_0 - m_f}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Sendo:

P = Percentual da extração de lignina (% em massa)

m_0 = massa de bagaço seco inicial (g)

m_f = massa de bagaço seco após a extração (g)

A lignina precipitada com H₂SO₄, tratada e seca na estufa é pesada numa balança analítica.

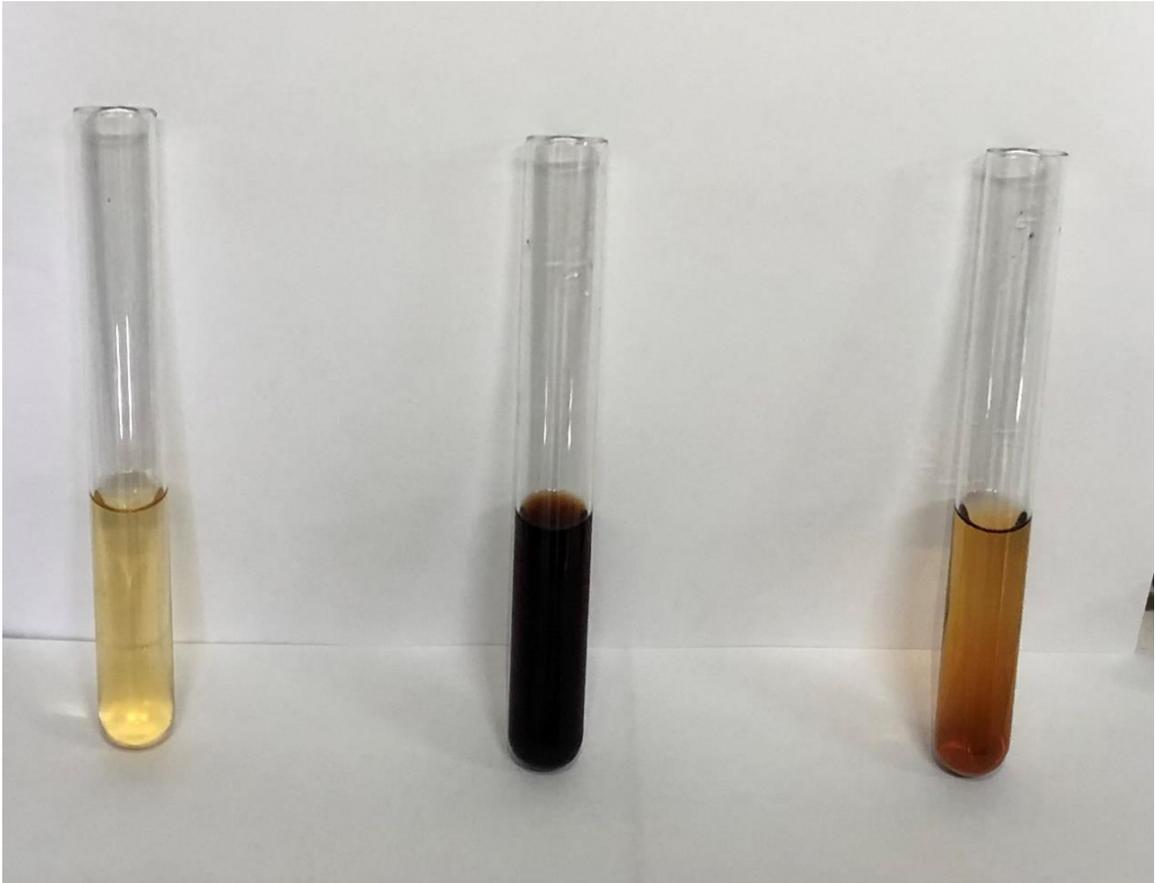
3.6.2 Lignina por Espectrometria de absorção no ultravioleta/visível (UV-VIS)

Foram determinadas as concentrações de lignina a partir da precipitação da lignina sólida obtidas das amostras líquidas provenientes das extrações ácida, alcalina e alcalina com solvente, tanto da primeira filtração quanto do processo de lavagem da reação, através da espectroscopia UV/VIS, utilizando espectro Varian Cary bio 50. A Figura 15 mostra alíquotas das soluções resultantes da extração sequencial ácida, alcalina e alcalina com solvente.

Como a concentração de lignina era alta, foi necessário diluir a amostra para que ficasse nos intervalos de leitura do equipamento.

A concentração foi determinada por meio de sua relação com a absorbância indicada pelo equipamento. Para isto, foi obtida uma curva experimental, utilizando diversas concentrações conhecidas da lignina, obtendo-se então, os parâmetros necessários para a quantificação da lignina solúvel. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado nas análises.

Figura 15 – Soluções resultantes das extrações ácida (esquerda), alcalina (centro) e alcalina com solvente (direita)



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Espectrofotômetro utilizado nas análises do UV-vis



Fonte: Autoria própria.

3.6.3 Espectroscopia no infravermelho

As análises no infravermelho foram realizadas em um Spectrum 400 – Perkin Elmer, utilizando o método da reflectância total atenuada (Cristal de ZnSe, 1 reflexão). Para cada espectro, foram realizadas 16 varreduras, analisadas na faixa de 4000 cm⁻¹ a 550 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

As amostras de lignina analisadas (precipitação em pH 2 e pH 4), foram comparadas com um padrão de lignina pura.

3.7 DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO TOTAL DE LIGNINA

O rendimento da lignina obtida foi determinado em função do percentual de lignina presente na biomassa in natura determinado pela caracterização química (item 3), conforme apresentado na Equação 9:

$$R(\%) = \left(\frac{m}{M}\right) \cdot 100 \quad (9)$$

Onde:

R(%) = rendimento de lignina em porcentagem;

m = massa de lignina obtida (g);

M = massa de biomassa in natura (g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DA CASCA DE COCO

Os resultados da caracterização da fibra da casca de coco se encontram na Tabela 2, onde o teor de extrativos foi calculado indiretamente após determinação de todos os demais parâmetros. Os resultados obtidos foram semelhantes àqueles observados na literatura. A composição obtida por Cabral *et al.*, 2017 também está presente na Tabela 2:

Tabela 2 – composição química da fibra da casca de coco

Componente	Composição (%)	Cabral <i>et al.</i> , 2017 (%)
Lignina	40,00 ± 0,10	40,10
Celulose	35,77 ± 0,48	24,70
Hemicelulose	11,61 ± 0,47	12,26
Cinzas	6,17 ± 0,11	2,56
Extrativos	6,45 ± 0,82	2,63

Fonte: Autoria própria.

Onde as curvas de calibração da glicose e da xilose, encontram-se no apêndice A. Para determinação da celulose, multiplica-se a massa de glicose encontrada por 0,9, e para determinação da hemicelulose, multiplica-se a massa de xilose encontrada por 0,88 (PITARELO *et al.*, 2012). Ademais, não se encontrou furfural ou hidroximetilfurfural nas amostras analisadas.

Avaliando a composição obtida, percebe-se como de fato a fibra da casca de coco possui altos teores de lignina quando comparada a outras biomassas. Além disso, os teores de celulose na fibra são consideravelmente altos, o que torna bastante viável o aproveitamento deste componente após a extração da lignina da biomassa. Gouveia *et al.*, 2009 realizaram caracterização do bagaço de cana obtendo teores de lignina, celulose e hemicelulose iguais a, respectivamente, 34,01%; 48,16% e 8,00%, já Duarte; Lahr; Curvelo, 2020, realizaram caracterização da madeira de cumaru, cujos teores foram de 37,11% ;43,69% e 14,88%. Florian *et al.*, 2019, estudaram a composição química de cachos de banana, com destaque para o alto teor de cinzas, igual a 28,5%, além disso, obteve-se valores de apenas 6,0% para lignina, além de 35,3% para celulose e 17,9% para hemicelulose. Estes resultados mostram a disponibilidade

de lignina presente na casca de coco, pois possuem maiores teores mesmo quando comparadas com madeiras nobres com grande quantidade de lignina em sua composição, como é o caso da madeira de cumaru, e quando comparada com matérias-primas mais convencionais, como é o caso do bagaço de cana.

Um outro ponto a se avaliar, é o teor de cinzas relativamente alto que foi obtido na caracterização, considerando os padrões para a fibra da casca de coco. As cinzas são compostas, por substâncias inorgânicas, compostas principalmente por óxidos, como os de alumínio, cálcio, ferro, silício e manganês. Como as cinzas são praticamente insolúveis nas soluções extrativas, não ficam como impurezas durante o processo (mesmo com teores um pouco maiores, neste caso), pois ficam retidas nos processos de filtração. As cinzas, ainda, podem ser reaproveitadas para fabricação de argamassas utilizadas na indústria civil (CENTENARO; SILVA; PAULINO, 2021).

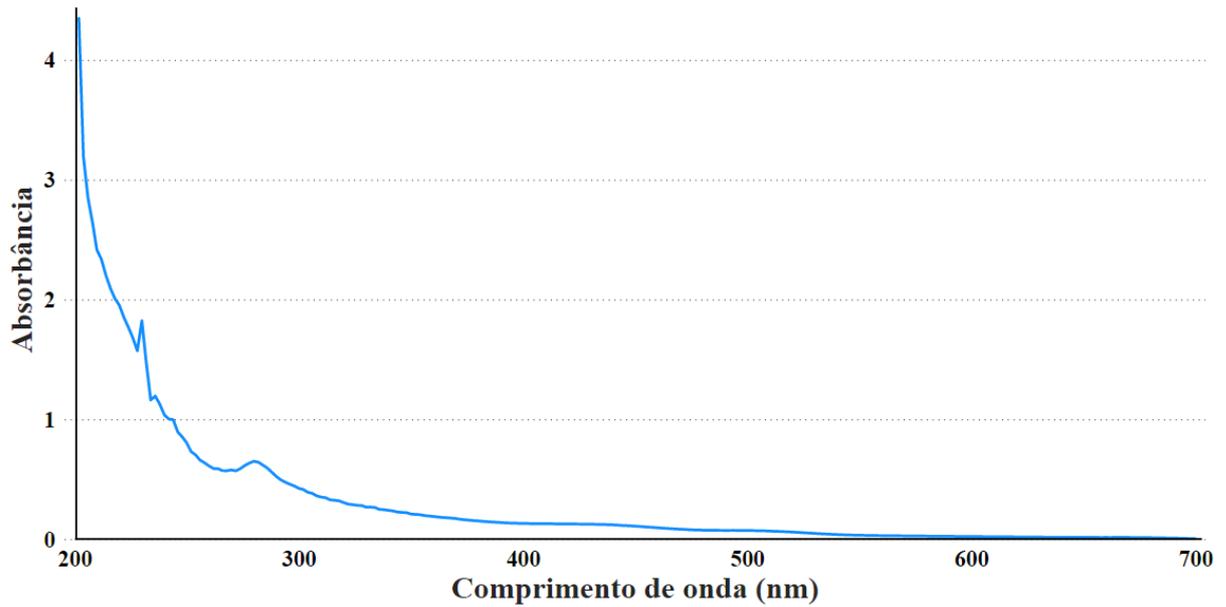
4.2 QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA

4.2.1 Determinação da concentração por espectroscopia UV-VIS

Para caracterização da lignina por espectroscopia UV-vis, o primeiro passo é realizar uma varredura em toda faixa do espectro do ultravioleta e do visível, entre 200 e 700 nm. O objetivo de realizar esta varredura é identificar os picos característicos da substância analisada, que além de fornecer informações estruturais da substância, permite a análise quantitativa através do estudo da absorvância em certo comprimento de onda. A Figura 17 representa o espectro da varredura realizado na solução de lignina extraída com NH_4OH 0,5%.

É possível notar a existência de 3 picos, sendo um em torno de 280 nm, outro em 230 nm e mais um próximo a 207 nm. O pico em 207 nm representa as ligações simples (alcanos), presentes na estrutura da lignina (BES *et al.*, 2019). O pico presente em 230 nm é característico de grupos fenólicos condensados (MARABEZI, 2009). Os picos em 280 nm, assim como o de 230 nm, são característicos de grupos fenólicos presentes na estrutura da lignina, mas este comprimento de onda tem a vantagem de não ser afetado por solventes utilizados como matriz (neste caso, o NH_4OH), o que o torna convencionalmente usado na literatura (CRUZ; DANGELO; OLIVEIRA, 2019).

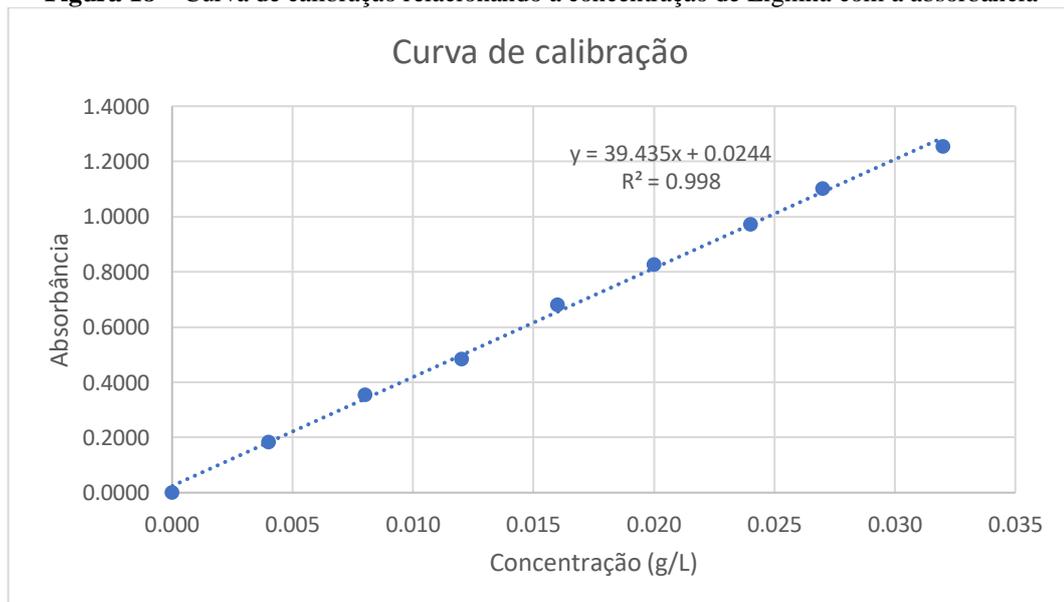
Figura 17 – Espectros da varredura no ultravioleta de solução de lignina (NH₄OH 0,5%; 10 gramas de fibra)
Comprimento de onda x Absorbância



Fonte: Autoria própria.

Para poder determinar a concentração de lignina presente nos filtrados de cada extração, é necessário encontrar uma relação entre a concentração e os valores de absorbância medidos pelo espectrômetro. Para isto, preparam-se diversas soluções com concentrações conhecidas de lignina, as quais são medidas no espectrômetro em comprimento de onda definido (280 nm). Ao realizar as medições, obteve-se o seguinte gráfico, mostrado na Figura 18:

Figura 18 – Curva de calibração relacionando a concentração de Lignina com a absorbância



Fonte: Autoria Própria.

Nota-se, por meio do coeficiente de determinação muito próximo de 1, que os dados se ajustam bem ao modelo linear. Ademais, com a equação da reta conhecida, é possível obter os valores de concentração com as medições de absorvância, sendo y igual à absorvância e x igual à concentração.

4.2.2 Processo de extração da lignina em 3 etapas sequenciais

4.2.2.1 Extração ácida (1ª etapa)

A primeira extração, utilizando HCl 0,5%, tem como objetivo deixar a fibra livre de extrativos, os quais podem ser extraídos juntamente com a lignina. Além disto, este pré-tratamento visa desprender a lignina da celulose e das polioses presentes na fibra, facilitando a solubilização e aumentando o rendimento nas extrações subsequentes (MARABEZI, 2009).

Avaliando a diferença de massas antes e após a extração ácida (presentes no Apêndice B), percebem-se diminuições entre 15% e 16%, em que maior parte se refere aos extrativos presentes na fibra, o que pode ser notado pela coloração da solução resultante, visto que os extrativos são compostos principalmente por taninos (relacionados com a pigmentação do coco), deste modo, pode-se dizer que a extração foi eficaz ao eliminar maior parte dos extrativos. O restante da massa perdida na extração se refere à degradação das polioses (em maior parte) e da celulose (em menor quantidade), visto que mesmo em concentrações baixas de ácido, ainda há degradação e solubilização destes compostos (CABRAL *et al.*, 2017).

4.2.2.2 Extração alcalina da lignina (2ª etapa)

A etapa de extração alcalina é a mais importante no processo de separação da lignina pois é nesta etapa que ocorre a solubilização da lignina presente na biomassa e a obtenção do licor negro que será tratado para precipitação, centrifugação e obtenção da lignina sólida pura.

4.2.2.2.1 *Efeito da massa inicial da fibra*

Inicialmente, foi estudado o efeito da massa inicial da fibra da casca de coco seco no processo de extração da lignina, os resultados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, com massas iniciais iguais a 5 e 10 gramas:

Tabela 3 – Efeito da massa inicial de fibra na extração alcalina da lignina por gravimetria, após segunda extração

Massa inicial de fibra (g)	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual extraído (%)
10	3,272	0,4170	10,43
5	6,174	1,185	59,27

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Rendimento para extração alcalina da lignina solúvel utilizando diferentes massas iniciais da fibra, após precipitação a pH 2 e pH 4

Massa inicial de fibra (g)	Percentual precipitado (pH 2)	Percentual precipitado (pH 4)	Rendimento Total (pH 2)	Rendimento Total (pH 4)
10	78,42	70,27	8,18%	7,33%
5	77,42	71,27	45,89%	42,24%

Fonte: Autoria própria.

Observando as Tabelas 3 e 4, nota-se que se extraiu uma massa maior de lignina ao utilizar 5 gramas de fibra, o que acarretou rendimentos quase 6 vezes maiores quando comparados aos rendimentos obtidos para uma massa inicial de 10 gramas. Este baixo rendimento e menor massa extraída, mesmo com o dobro da massa de fibra, pode ser explicado pela baixa densidade da fibra de coco tratada, possuindo valor de apenas $52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, ou seja, os 10 g iniciais de fibra ocupavam um volume de cerca 192,31 mL, volume próximo aos 200 mL de soluções extrativas, o que dificulta a homogeneização da mistura, a agitação, e conseqüentemente, a extração. Isto fica evidenciado na Tabela 3, em que, para massas iniciais de 10 e 5 gramas, respectivamente, 10,43% e 59,27% da massa de lignina presente na fibra foi extraída com a solução de hidróxido de amônio.

Encontrar uma razão ótima entre a massa de matéria-prima e o volume de reagentes utilizados na extração é de grande importância para aumentar a quantidade de fibra processada, mas com o cuidado deste aumento não gerar processos ineficientes e com desperdício de matérias-primas. Deste modo a extração se torna mais econômica e eficiente.

4.2.2.2.2 Efeito de concentrações de NH_4OH na extração alcalina de lignina

Neste estudo, foram utilizadas diferentes concentrações da solução extrativa de hidróxido amônio, fixaram-se todos os demais parâmetros, utilizando massa de fibra inicial de

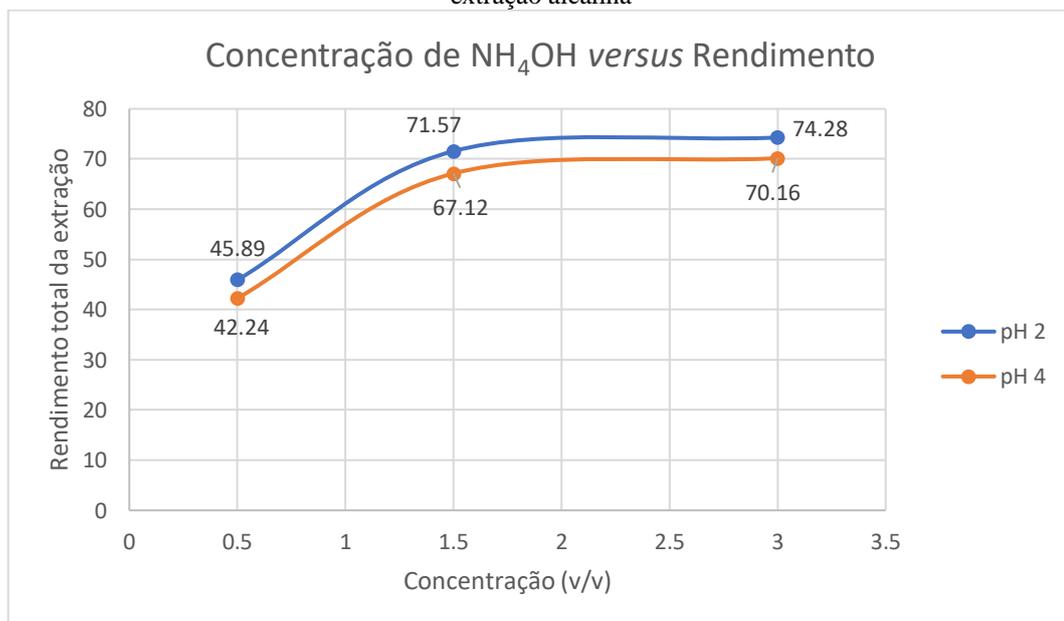
5 gramas. A Tabela 5 e a Figura 19 mostram os dados relacionados a extração, utilizando concentrações iguais a 0,5% e 1,5% e 3,0% v/v de NH_4OH .

Tabela 5 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH_4OH , a temperatura de 60°C , tempo de extração de 4 h e velocidade de agitação de 35 Hz

Concentração (V/V)	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual extraído
0,5%	6,174	1,185	59,27
1,5%	8,975	1,714	85,71
3,0%	9,848	1,792	89,62

Fonte: Autoria própria.

Figura 19 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH_4OH , após extração alcalina



Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise da Tabela 5 e da Figura 19, nota-se que quanto maior a concentração de NH_4OH , mais eficiente será a extração e maior o rendimento, como esperado. Neste caso, a principal análise se refere à quão melhor será a extração ao se utilizar uma quantidade elevada de extrativo alcalino, visto que, a partir de certo ponto, o aumento do rendimento será tão pequeno que não justificará a utilização de uma maior quantidade de hidróxido de amônio.

Da Tabela 5, percebe-se que ao aumentar a concentração de 0,5% para 1,5%, o percentual de lignina retirado da fibra subiu consideravelmente, de 59,27% para 85,71%, mas o mesmo não se viu ao aumentar ainda mais esta concentração, chegando a 3,0%, onde se

observou um aumento de apenas 4,21% de lignina extraída. Os rendimentos totais seguem a mesma tendência do percentual extraído da fibra, visto que a concentração de NH_4OH não influencia na quantidade de lignina recuperada ao realizar a precipitação com ácido sulfúrico.

Na concentração mais baixa, apesar de haver economia de reagente, boa parte da lignina ainda fica presa a fibra, sendo necessária uma maior quantidade de matéria-prima para extrair uma mesma quantidade de produto quando comparada à concentração de 1,5%. Por outro lado, na concentração mais alta há um gasto excessivo de reagente para um aumento relativamente pequeno da extração. Deste modo, é mais vantajoso utilizar uma concentração de NH_4OH próxima a 1,5%, em relação às concentrações de 0,5% e 3,0%, pois há um maior equilíbrio entre gasto de solvente e rendimento total do processo extrativo.

Ademais, pode-se comparar estes resultados com aqueles obtidos utilizando outras fontes de lignina (biomassa), soluções extrativas e métodos de extração. Bes *et al.*, 2019 estudaram a extração da lignina utilizando palha de arroz numa proporção de 1 kg de palha formando aproximadamente 10 L de licor negro (20 g para 200 mL), utilizando hidrólise enzimática, onde foram obtidos 11,07 g de lignina para cada litro de licor negro (2,214 g para 200 mL) utilizando pH 2, que comparando-o com o valor obtido para NH_4OH 1,5%, precipitando em pH 2 (1,4313 g em 200 mL) se mostrou um valor muito abaixo, dado que foi utilizada uma massa de palha de arroz 4 vezes maior. Rodrigues *et al.*, 2020 estudaram o rendimento da extração de lignina do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando diversos métodos e hidróxido de sódio como solvente, onde o maior rendimento foi de 13%. Com estes resultados, percebe-se a grande vantagem da utilização da fibra da casca de coco como matéria-prima, visto que possui uma quantidade considerável de lignina em sua composição em relação a outras biomassas. Outra vantagem é a utilização do hidróxido de amônio como solvente, que além das vantagens já citadas anteriormente, mostrou-se ser bastante eficaz nos processos de extração.

4.2.2.2.3 Efeito do pH na precipitação da lignina

A avaliação do pH na eficiência da precipitação da lignina, e conseqüentemente, no rendimento total da extração é semelhante às análises da concentração de solvente, onde se busca obter o equilíbrio entre produto obtido e economia de reagente. A precipitação é realizada com a solução obtida tanto na extração alcalina, como na extração alcalina com solvente. Para comparação dos dois valores de pH, têm-se a Tabela 6. Antes de iniciar a precipitação, o pH das soluções eram iguais a 7,8; 8,3 e 8,6 nas concentrações de 0,5%; 1,5% e 3,0% v/v de NH_4OH , respectivamente.

Tabela 6 – Valores obtidos para extração da lignina utilizando diferentes concentrações de NH_4OH , após precipitação (filtrado da segunda extração)

Concentração (V/V)	Percentual precipitado (pH 2)	Percentual precipitado (pH 4)	Rendimento Total (pH 2)	Rendimento Total (pH 4)
0,5%	77,42	71,27	45,89%	42,24%
1,5%	83,50	78,31	71,57%	67,12%
3,0%	82,89	78,28	74,28%	70,16%

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a quantidade de lignina precipitada de fato aumenta ao se diminuir o pH de 4 para 2, mas que este aumento é relativamente pequeno ao se considerar a quantidade de ácido gasta para diminuir o pH de 4 para 2. Deste modo, é mais vantajoso utilizar o pH de 4 para realizar a precipitação, visto que representa uma economia de quase 70% de ácido sulfúrico com percentuais de precipitado relativamente parecidos quando comparado ao pH de 2.

Como a lignina tem caráter ácido, por conta da presença de fenóis em sua estrutura, a lignina apresentará maior solubilidade em pHs básicos, porém, ao diminuir o pH, a solubilidade diminui e a lignina precipitará. De maneira geral, a partir de um pH 5 esta substância já pode ser considerada insolúvel, tendo o pH 4 como um ponto em que grande parte já precipitou (Bes *et al.*, 2019).

4.2.2.2.4 Água de lavagem e sobrenadante da precipitação em pH 2 e pH 4

As análises da água de lavagem e do sobrenadante da precipitação são importantes para avaliar o melhor destino para estas soluções, visando máximo rendimento e aproveitamento da matéria-prima. As Tabelas 7 e 8 mostram os valores referentes à água de lavagem e ao sobrenadante da precipitação:

Tabela 7 – Parâmetros da água de lavagem (massa de fibra inicial de 5 g)

Concentração (V/V)	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual presente
0,5%	0,243	0,073	3,64
1,5%	0,255	0,076	3,82
3,0%	0,265	0,080	3,98

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8 – Parâmetros do sobrenadante (massa de fibra inicial de 5 g)

pH 2			
Concentração (V/V)	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual presente
0,5%	0,180	0,031	2,60
1,5%	0,303	0,051	2,95
3,0%	0,335	0,054	3,13
pH 4			
Concentração (V/V)	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual presente
0,5%	0,199	0,035	2,93
1,5%	0,359	0,061	3,56
3,0%	0,407	0,067	3,89

Fonte: Autoria própria.

Analisando as tabelas, percebe-se que o percentual de lignina presente na água de lavagem ou no sobrenadante são relativamente pequenos quando comparados ao que se obtém durante a extração ou precipitação. A baixa concentração é outro fator que impede a entrada direta tanto da água de lavagem como do sobrenadante como corrente de reciclo, visto que irá diluir a corrente principal e diminuir a eficiência do processo. Uma alternativa é tratar estas duas correntes, aumentando a concentração de lignina (através de um evaporador, por exemplo), até valores próximos àqueles obtidos através do processo de extração principal, e reaproveitá-los como uma corrente de reciclo, visando maior produtividade e aproveitamento da biomassa.

4.2.2.3 Extração alcalina com solvente (3ª extração)

A extração alcalina com solvente tem como objetivo recuperar a lignina ainda presente na fibra após a segunda extração (alcalina), por meio da utilização de uma solução contendo NH_4OH e etanol como solvente, visto que a lignina tem maior solubilidade neste composto quando comparado à água. Para comparação, tem-se as Tabela 9 e 10, mostrando valores para a segunda e a terceira extração, fixando-se a massa inicial da fibra (5 gramas) e concentração de NH_4OH (1,5%):

Tabela 9– Comparação de parâmetros obtidos para a segunda e a terceira extração

Extração	Concentração de lignina (g/L)	Lignina extraída (g)	Percentual extraído
2 ^a	8,975	1,714	85,71
3 ^a	1,006	0,193	9,65

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Comparação dos rendimentos e precipitações obtidos para a segunda e a terceira extração

Extração	Percentual precipitado (pH 2)	Percentual precipitado (pH 4)	Rendimento Total (pH 2)	Rendimento Total (pH 4)
2 ^a	83,50	78,31	71,57%	67,12%
3 ^a	2,32	2,13	2,08%	1,91%

Fonte: Autoria própria.

Observando as Tabelas 9 e 10, nota-se que a maior parte da lignina é extraída durante o tratamento alcalino (2^a extração), mas que boa parte do que restou na fibra ainda é extraída. Por outro lado, nota-se que percentual precipitado é muito menor com a solução da 3^a extração quando comparado ao da 2^a, e isto se deve provavelmente ao fato da utilização do etanol como solvente, onde a lignina é bastante solúvel, dificultando a precipitação e diminuindo o rendimento total.

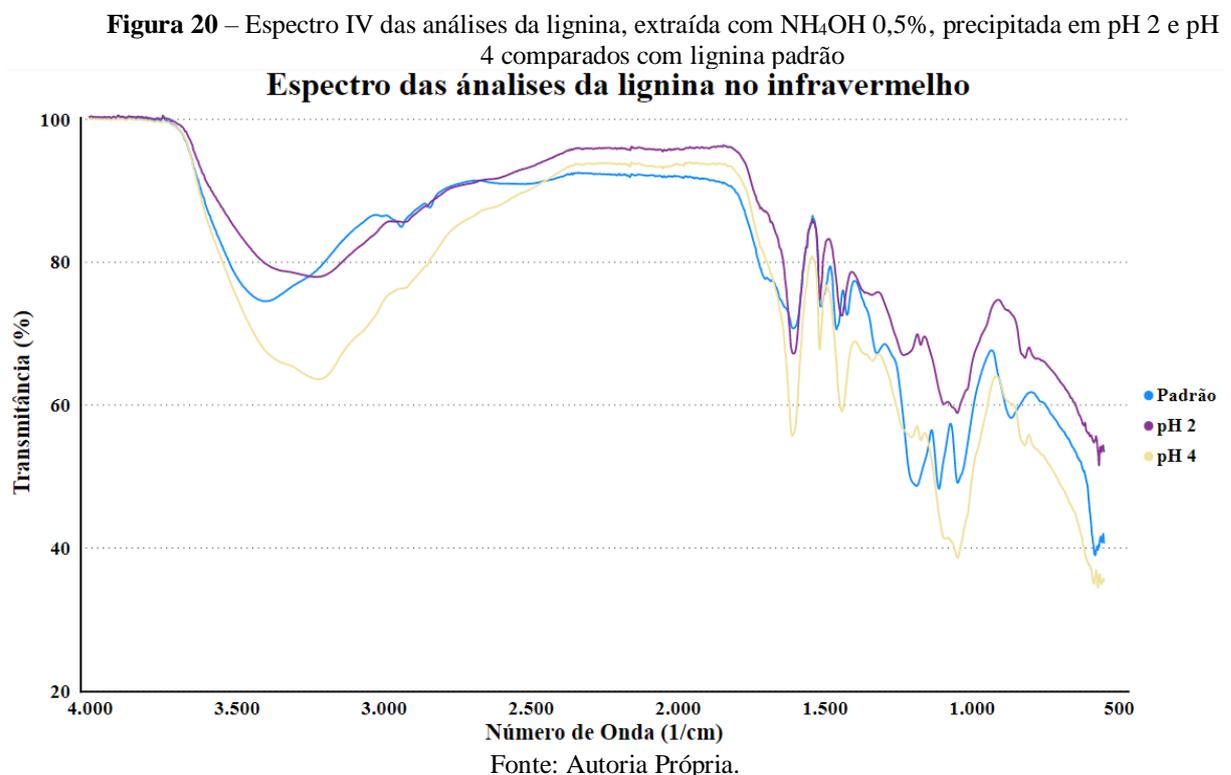
Como a recuperação durante o tratamento alcalino com solvente é muito menor que durante o tratamento puramente alcalino, além dos inconvenientes de ser necessário realizar outros tratamentos para precipitar a lignina na solução de etanol, é necessário realizar avaliações cautelosas para dizer se é economicamente viável gastar recursos com uma terceira extração para recuperar uma quantidade não tão elevada de produto.

Após a terceira extração, a biomassa resultante é composta, principalmente, por celulose e hemicelulose, que pode ser tratada e reaproveitada para produção de outros produtos além da lignina. O restante do conteúdo da fibra diz respeito a quantias pequenas de lignina que não foi extraída no processo, além de teores de cinzas (substâncias inorgânicas). Considerando sua composição, sabe-se que a em 5 gramas fibra há aproximadamente, 1,8 gramas de celulose, 0,3 gramas de cinzas e 0,6 gramas de hemicelulose. Tomando como exemplo o teste em que se utilizou 5 gramas de massa inicial de fibra e NH₄OH 1,5%, nota-se que após as 3 extrações, a massa final da fibra é de, em média, 2,2776 gramas, onde 0,05 gramas são da lignina que ainda não foi extraída. Considerando que as cinzas são praticamente insolúveis, pode-se afirmar que ao final do processo, praticamente todo seu conteúdo (0,3 gramas) ainda está presente no

resíduo final. Como já dito anteriormente, as cinzas podem ser aproveitadas, por exemplo, para fabricação de argamassas e futura aplicação na construção civil. O restante (em torno de 1,93 gramas) se refere à celulose (pelo menos 80% desta massa) e hemicelulose, em menor quantidade, visto que parte foi hidrolisada durante a extração com ácido clorídrico (considerando que todos os teores de extrativos foram removidos durante a extração ácida). A celulose pode ser aproveitada para produção de etanol de segunda geração, fabricação de papelão, guardanapos e produtos de papel em geral.

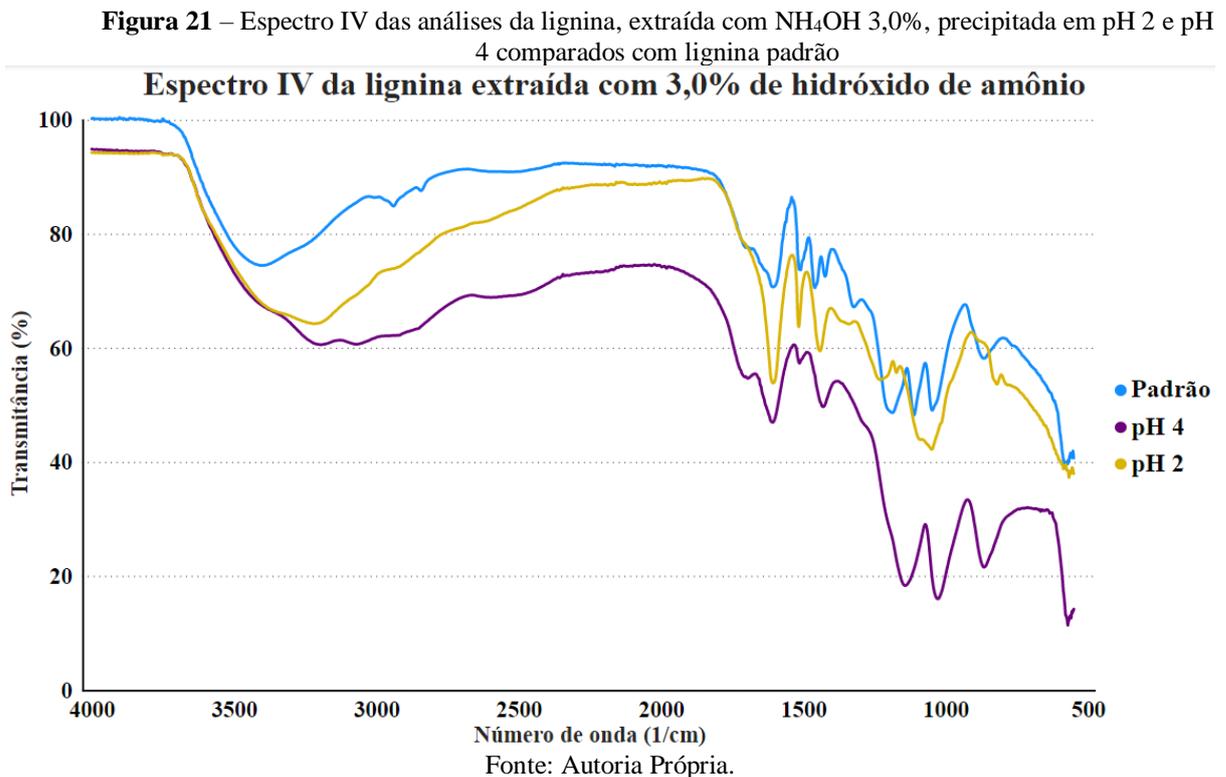
4.2.3 Análises de espectroscopia no infravermelho

As análises de um espectro na faixa do infravermelho são capazes de mostrar a estrutura da lignina obtida, mostrando se os principais grupos funcionais da lignina foram preservados, ou se houve contaminação durante o processo extrativo (Rodrigues *et al.*, 2020). A Figura 20 mostra o espectro obtido para as ligninas extraídas com 0,5% de NH_4OH , precipitadas com pH 2 e pH 4, além de um padrão.



Observando o espectro, nota-se que, de maneira geral, a lignina precipitada tanto com pH 2 como com pH 4 apresentaram as mesmas bandas que a lignina padrão, indicando que

estruturas e os grupos funcionais foram preservados na molécula durante toda extração. Dentre as bandas observadas, tem-se, primeiro, um estiramento que vai de 3500 cm^{-1} até aproximadamente 3000 cm^{-1} , que se referem às hidroxilas. Usualmente, estas bandas são mais estreitas e ocorrem em valores em torno de 3450 a 3350 cm^{-1} (como observado no padrão), porém, quando há um sistema com ligações de hidrogênio mais intensas, a ligação O-H se torna mais fraca, precisando de menos energia para ocorrer o estiramento, ocorrendo em menores frequências (como observado no pH 4), o que pode indicar uma pequena contaminação com hidróxido de amônio, que não foi completamente removido durante a lavagem. Isto fica ainda mais evidente ao se observar a Figura 21, onde os espectros são de lignina extraída em concentração de NH_4OH de 3,0%, notando que as bandas, principalmente em pH 4, estão mais alongadas (Rodrigues *et al.*, 2020).



Para evitar esta contaminação, bastaria aumentar o número de lavagens, visando obter uma lignina mais pura. Outras bandas presentes ocorrem em torno de 1700 cm^{-1} até 1600 cm^{-1} , referentes às vibrações dos anéis aromáticos presentes na estrutura. Adiante, há estiramentos que vão de 1230 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , que se referem a ligações C-C e C-O (tanto de álcoois secundários como de grupos metoxil). Há, ainda, estiramentos em torno de 850 cm^{-1} referentes às deformações de ligações C-H aromáticas (Rodrigues *et al.*, 2020).

As pequenas diferenças observadas, principalmente, nas vibrações entre 1000 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} se deram por conta do padrão usado ser lignina de eucalipto, que possui estruturas um pouco diferentes daquelas encontradas na lignina da fibra da casca de coco.

5 CONCLUSÕES

A lignina é um Biopolímero de vasta abundância e com diversas aplicações, que vão de indústria farmacêutica e de cosméticos, a utilização em supercondutores. O coco é um alimento bastante consumido em países tropicais, onde muitas indústrias aproveitam este alimento para manufaturar produtos alimentícios, o que acaba gerando diversos resíduos, como a casca de coco. Estes resíduos podem ser completamente aproveitados para gerar produtos de alto valor agregado, como a lignina, celulose, hemicelulose e até mesmo as cinzas.

A partir da caracterização da fibra da casca de coco, foi possível avaliar sua composição química. Viu-se que há uma grande quantidade de lignina, chegando a 40,00% em massa. Também havia uma grande quantidade de celulose, 35,77% em massa, e hemicelulose, 11,61% em massa, de modo que estas frações podem ser aproveitadas na indústria de papel. O teor de cinzas foi relativamente alto quando comparado aos valores encontrados na literatura, chegando a 6,17%, porém as cinzas também podem gerar valor agregado por meio de seu aproveitamento na produção de argamassas na construção civil. Por fim, viu-se o teor de extrativos na fibra, que chegou a 6,45% em massa. Os valores de caracterização obtidos mostram como os teores de lignina na fibra de casca de coco, principalmente quando comparado a outras biomassas (como bagaço de cana, madeiras e resíduos de cachos de banana), é elevado, tornando-a uma excelente matéria-prima para obtenção deste produto.

Dos processos extrativos, foram avaliados 3 diferentes parâmetros, a influência da massa (razão entre a massa de fibra e o volume de soluções extrativas, fixo em 200 mL), da concentração de hidróxido de amônio na segunda extração (extração alcalina), e do pH durante o processo de precipitação da lignina. O processo se inicia com um tratamento ácido visando remoção de extrativos, e por meio da diferença de massas antes e após a extração, percebeu-se que foi eficiente, removendo maior parte destes extrativos, além de degradar e solubilizar parte das polioses. Durante a extração alcalina, onde ocorre solubilização da lignina, percebeu-se a influência direta da concentração do NH_4OH , de modo que o aumento da concentração de 0,5% para 1,5% (v/v) foi suficiente para aumentar o percentual de lignina extraído de 59,27% para 85,71%, porém ao se aumentar a concentração para 3,0%, o percentual extraído foi de 89,62, ou seja, um aumento de apenas 3,91%, de modo que houve um grande aumento na quantidade de hidróxido para um baixo ganho no percentual extraído, e conseqüentemente no rendimento total. Além disso, com a solução resultante da segunda extração, realizou-se a precipitação em pH2 e pH4, onde se notou que houve uma pequena melhora nos níveis de lignina precipitada, mas que não justificavam o grande aumento no volume de ácido sulfúrico necessário para

realizar esta diminuição do pH. Por outro lado, percebeu-se que o volume de solução era pequeno para que houvesse uma extração efetiva utilizando 10 gramas de fibra, de modo que os rendimentos obtidos foram de apenas 7,33%, valor muito menor que os 42,24% quando se utilizou 5 gramas de fibra, fixando-se os demais parâmetros. Por fim, notou-se os rendimentos da terceira extração (alcalina com solvente) são mais baixos quando comparados ao da segunda, mas que, como a lignina é muito solúvel no etanol utilizado como solvente, a recuperação apenas pela precipitação com ácido sulfúrico se torna ineficiente, onde os rendimentos totais desta extração chegaram a apenas 2,32%, mesmo em pH mais alto. Ademais, o resíduo que sobra da terceira extração é constituído, principalmente, por celulose, além de hemicelulose e teores de cinzas, de modo que pode ainda ser reaproveitado para diversas aplicações.

Além da caracterização por Espectroscopia UV-vis, realizaram-se experimentos de espectroscopia no infravermelho, visando identificar as principais estruturas e grupos funcionais, os quais podem ser alterados, principalmente, após precipitação com ácido sulfúrico. Percebeu-se que, de forma geral, os espectros das amostras precipitadas com pH 2 e pH 4 foram semelhantes ao de uma amostra padrão, indicando que a estrutura e os grupos funcionais da lignina se mantiveram estáveis mesmo após o contato com ácido sulfúrico.

REFERÊNCIAS

- AZADI, P. *et al.* Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.l.], v. 21, p. 506 -523, maio 2013.
- BES, K. *et al.* Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2a geração. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.l.], v. 24, n. 1, p. 55–60, fev. 2019.
- BRASIL PLANEJA DESPOLUIR A ÁGUA UTILIZANDO BAGAÇO DA CANA. **CNPEN**, 16 mar. 2017. Disponível em: <https://cnpem.br/brasil-planeja-despoluir-a-agua-utilizando-bagaco-da-cana/>. Acesso em: 20 out. 2022.
- CABRAL, M. M. S. *et al.* Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, [S.l.], v. 19, n. 1, p. 99-108, 30 jan. 2017.
- CENTENARO, S. H.; SILVA, J. A. G. DA; PAULINO, R. S. Uso de cinzas de biomassa geradas na agroindústria do malte para produção de argamassas. **Revista Internacional de Ciências**, [S.l.], v. 11, n. 2, p. 158–176, 31 ago. 2021.
- CONDE-MEJÍA, C.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; EL-HALWAGI, M. A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.l.], v. 90, n. 3, p. 189–202, maio 2012.
- CRUZ, V. M. V.; DANGELO, J. V. H.; OLIVEIRA, V. B. L. G. de. Determinação do teor de lignina total em amostras do processo de extração da lignina do licor negro. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e papel**. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 52., São Paulo. **Anais [...]** São Paulo: ABTCP, 2009. p. 1-8.
- DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, [s.l.], v. 33, n. 2, p. 259–276, mar. 2011.
- DUARTE, B. B.; LAHR, F. A. R.; CURVELO, A. A. DA S. Caracterização física-mecânica e composição química da madeira de cumaru (*dipteryx odorata*). **Editora Científica Digital**. [S.l.], p. 100–111, 2020.
- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO. **UNESP**, 2022. Disponível em: <https://ib.rc.unesp.br/Home/Departamentos47/BioquimicaeMicrobiologia/aula4pos.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2022.
- FERNANDES, Viviane; MARTENDAL, Caroline. Sílica feita a partir de cascas de arroz. **Engenheiro de Materiais**, 08 abr. 2016. Disponível em: <http://engenheirodemateriais.com.br/2016/04/08/silica-feita-a-partir-de-cascas-de-arroz/>. Acesso em: 20 out. 2022.
- FIBRA DE COCO NA JARDINAGEM. **STIHL**, 17 mar. 2022. Disponível em: <https://www.jardimdasideias.com.br/fibra-de-coco-na-jardinagem/>. Acesso em 20 out. 2022.

FLORIAN, T. D. M. *et al.* Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 132, p. 269–274, jun. 2019.

GOUVEIA, E. R. *et al.* Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, [S.l.], v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 03 jul. 2009.

INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS. **Quimicorga**, 2 maio 2014. Disponível em: <http://quimicorga.blogspot.com/2014/05/interpretacao-de-espectros-um.html>. Acesso em: 22 jul. 2022.

KIM, G.-H.; UM, B.-H. Fractionation and characterization of lignins from Miscanthus via organosolv and soda pulping for biorefinery applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.], v. 158, p. 443–451, set. 2020.

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

LIGNINA – UM BIOPOLÍMERO SUBESTIMADO COM DIVERSAS APLICAÇÕES. **Afinko**, 13 jun. 2018. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/lignina-um-biopolimero-subestimado/>. Acesso em: 11 jul. 2022.

LOBATO-PERALTA, D. R. *et al.* A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 293, p. 126123, abr. 2021.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. 2009. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Químicas), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARTÍN-SAMPEDRO, R. *et al.* Characterization of lignins from *Populus alba* L. generated as by-products in different transformation processes: Kraft pulping, organosolv and acid hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.], v. 126, p. 18–29, abr. 2019.

MOUBARIK, A. *et al.* Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v. 45, p. 296–302, fev. 2013.

NORGREN, M.; EDLUND, H.; WÅGBERG, L. Aggregation of Lignin Derivatives under Alkaline Conditions. Kinetics and Aggregate Structure. **Langmuir**, [S.l.], v. 18, n. 7, p. 2859–2865, 1 abr. 2002.

OLIVEIRA, A. A. *et al.* Identificação de Madeiras utilizando a Espectrometria no Infravermelho Próximo e Redes Neurais Artificiais. **TEMA**, [S.l.], v. 16, n. 2, p. 81, 7 set. 2015.

O QUE É CAVACO DE MADEIRA? COMO FUNCIONA E PARA QUE SERVE.

Sergomel, c2022. Disponível em: <https://www.sergomel.com.br/o-que-e-cavaco-de-madeira-como-funciona-e-para-que-serve>. Acesso em: 20 out. 2022.

PITARELO, A. P. *et al.* Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, [S.l.] v. 35, n. 8, p. 1502–1509, 2012.

RENCORET, J. *et al.* Structural Characterization of Lignin Isolated from Coconut (*Cocos nucifera*) Coir Fibers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.l.], v. 61, n. 10, p. 2434–2445, 13 mar. 2013.

RODRIGUES, J. S. *et al.* Isolamento e Caracterização de Lignina Acetosolve Extraída do Bagaço de Cana-de-Açúcar. **Revista Virtual de Química**, [S.l.], v. 12, n. 4, p. 930–937, 15 jun. 2020.

SILVA, Cristina Gomes da. **Bagaço de cana de açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas**. 2011. 213 f. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2011.

SLUITER, A. *et al.* Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). **National Renewable Energy Laboratory**. 07 ago. 2011. Disponível em: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html. Acesso em: 23 set. 2022.

STARK, N. M.; YELLE, D. J.; AGARWAL, U. P. Techniques for Characterizing Lignin. **Lignin in Polymer Composites**. [S.l.], 2016. p. 49–66.

TRIBOT, A. *et al.* Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 112, p. 228–240, mar. 2019.

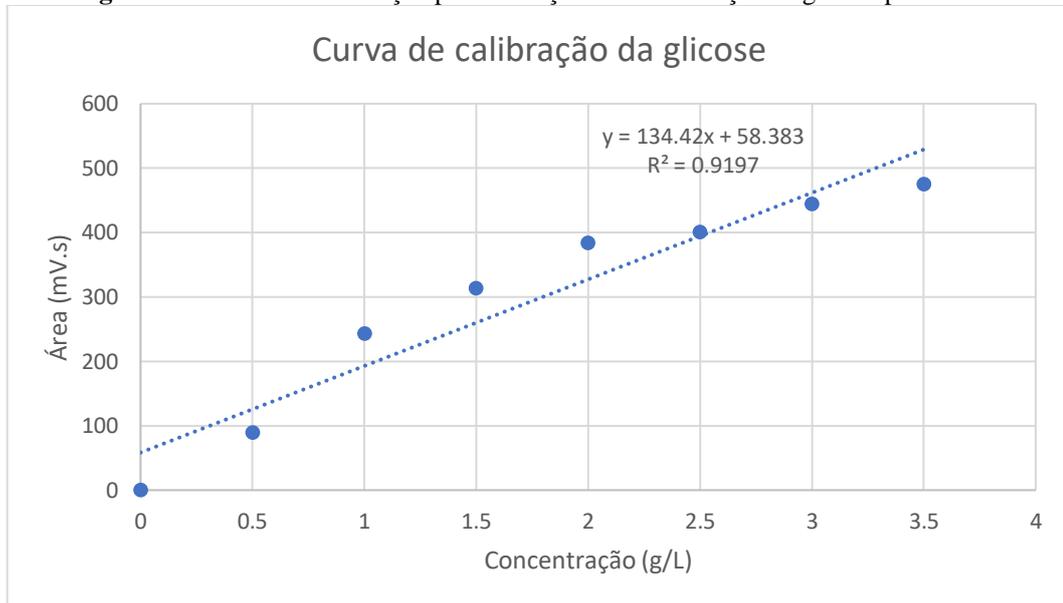
ULTRAVIOLETA E SAÚDE – SOLUÇÕES USANDO LEDS. **Instituto NCB**, 10 abr. 2020. Disponível em: <https://www.newtonbraga.com.br/index.php/meio-ambiente-e-saude/17489-ultravioleta-e-saude-solucoes-usando-leds-art4361.html>. Acesso em: 14 jul. 2022.

UV-VIS. **Biopol**, 2020. Disponível em: <http://www.biopol.ufpr.br/uv-vis/>. Acesso em 23 jul. 2022.

WAHBA, S. M. R. *et al.* Sugarcane bagasse lignin, and silica gel and magneto-silica as drug vehicles for development of innocuous methotrexate drug against rheumatoid arthritis disease in albino rats. **Materials Science and Engineering C**, [S.l.] v. 48, p. 599–610, 1 mar. 2015.

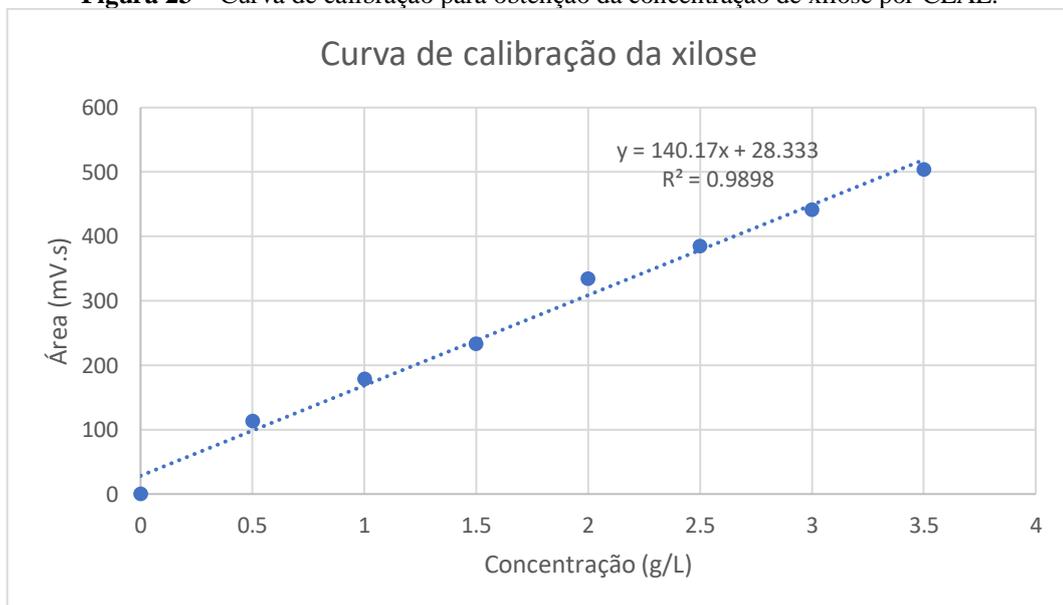
APÊNDICE A – DADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA DA CASCA DE COCO

Figura 22 – Curva de calibração para obtenção da concentração de glicose por CLAE.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 23 – Curva de calibração para obtenção da concentração de xilose por CLAE.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 11 – Valores obtidos e calculados durante a caracterização da fibra de casca de coco

Amostra	Áreas (mV.s)		Concentrações (g/L)		Massas (g)			
	Glicose	Xilose	Glicose	Xilose	Glicose	Xilose	celulose	Hemicelulose
1	68,4	33,7	0,0745	0,0382	0,0372	0,0191	0,0335	0,01684
2	68,1	30,8	0,0722	0,0175	0,0361	0,0087	0,0325	0,00774
3	70,7	31,6	0,0916	0,0233	0,0458	0,0116	0,0412	0,01025

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – DIFERENÇAS DE MASSA OBSERVADAS DURANTE AS EXTRAÇÕES

Tabela 12 – Massas secas (com correção da umidade) obtidas após cada etapa de extração. Teste com NH₄OH 0,5%; Massa inicial de fibra igual a 10 gramas.

Amostra	Inicial (g)	1 ^a Extração (g)	2 ^a Extração (g)	3 ^a Extração (g)
1	10,0008	8,6457	7,9435	7,2203
2	10,0009	8,6527	7,9401	7,1031
3	10,0002	8,5786	7,8994	7,1453

Fonte: Autoria própria.

Tabela 13 – Massas secas (com correção da umidade) obtidas após cada etapa de extração. Teste com NH₄OH 0,5%; Massa inicial de fibra igual a 5 gramas.

Amostra	Inicial (g)	1 ^a Extração (g)	2 ^a Extração (g)	3 ^a Extração (g)
1	5,0012	4,2100	3,0047	2,6012
2	5,0006	4,2496	3,0323	2,6243
3	5,0014	4,1856	2,9878	2,5908

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14 – Massas secas (com correção da umidade) obtidas após cada etapa de extração. Teste com NH₄OH 1,5%; Massa inicial de fibra igual a 5 gramas.

Amostra	Inicial (g)	1 ^a Extração (g)	2 ^a Extração (g)	3 ^a Extração (g)
1	5,0011	4,2626	2,5168	2,2854
2	5,0008	4,2352	2,5112	2,2862
3	5,0002	4,2022	2,4594	2,2611

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Massas secas (com correção da umidade) obtidas após cada etapa de extração. Teste com NH₄OH 3,0%; Massa inicial de fibra igual a 5 gramas.

Amostra	Inicial (g)	1 ^a Extração (g)	2 ^a Extração (g)	3 ^a Extração (g)
1	5,0011	4,2562	2,4354	2,2363
2	5,0008	4,2452	2,4262	2,2298
3	5,0002	4,2322	2,4011	2,2111

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C – VALORES DE ABSORBÂNCIA OBTIDOS DURANTE AS ANÁLISES

Todas as análises realizadas por espectroscopia UV-vis foram feitas em quintuplicata, onde as 5 primeiras leituras se referem à primeira amostra, as próximas 5 à segunda amostra e assim por diante.

Tabela 16 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da 2ª extração, massa inicial de 10 gramas, NH₄OH 0,5% e diluição 1:250.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,4508	2,858
2	0,4523	2,867
3	0,4512	2,860
4	0,4514	2,862
5	0,4510	2,859
6	0,5453	3,457
7	0,5445	3,452
8	0,5456	3,459
9	0,5459	3,461
10	0,5466	3,465
11	0,5507	3,491
12	0,5524	3,502
13	0,5520	3,499
14	0,5514	3,496
15	0,5516	3,497

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, NH₄OH 0,5% e diluição 1:625.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,3971	6,294
2	0,3978	6,305
3	0,3960	6,276
4	0,3972	6,295
5	0,3965	6,284
6	0,3831	6,072
7	0,3829	6,069
8	0,3841	6,088
9	0,3836	6,080
10	0,3835	6,078
11	0,3878	6,146
12	0,3887	6,160
13	0,3884	6,156
14	0,3884	6,156
15	0,3878	6,146

Fonte: Autoria própria.

Tabela 18 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, NH₄OH 1,5% e diluição 1:625.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,5734	9,088
2	0,5714	9,056
3	0,5727	9,077
4	0,5736	9,091
5	0,5725	9,073
6	0,5242	8,308
7	0,5234	8,295
8	0,5237	8,300
9	0,5228	8,286
10	0,5239	8,303
11	0,6016	9,535
12	0,6016	9,535
13	0,6020	9,541
14	0,6034	9,563
15	0,6041	9,574

Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, NH₄OH 3,0% e diluição 1:625.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,6312	10,004
2	0,6309	9,999
3	0,6310	10,001
4	0,6311	10,002
5	0,6311	10,002
6	0,6147	9,742
7	0,6139	9,730
8	0,6133	9,720
9	0,6139	9,730
10	0,6133	9,720
11	0,6199	9,825
12	0,6193	9,815
13	0,6188	9,807
14	0,6192	9,814
15	0,6190	9,810

Fonte: Autoria própria.

Tabela 20 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da água de lavagem da 2ª extração, massa inicial de 10 gramas, NH_4OH 0,5% e diluição 1:25.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,2579	0,163
2	0,2583	0,164
3	0,2580	0,164
4	0,2580	0,164
5	0,2580	0,164
6	0,2986	0,189
7	0,2982	0,189
8	0,2986	0,189
9	0,2984	0,189
10	0,2984	0,189
11	0,2563	0,162
12	0,2568	0,163
13	0,2568	0,163
14	0,2573	0,163
15	0,2575	0,163

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da água de lavagem da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, NH_4OH 0,5% e diluição 1:25.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,3529	0,224
2	0,3526	0,224
3	0,3523	0,223
4	0,3527	0,224
5	0,3513	0,223
6	0,3828	0,243
7	0,3854	0,244
8	0,3848	0,244
9	0,3836	0,243
10	0,3839	0,243
11	0,4127	0,262
12	0,4127	0,262
13	0,4127	0,262
14	0,4132	0,262
15	0,4137	0,262

Fonte: Autoria própria.

Tabela 22 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da água de lavagem da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, 1,5% e diluição 1:25.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,3874	0,246
2	0,3878	0,246
3	0,3877	0,246
4	0,3888	0,246
5	0,3881	0,246
6	0,4128	0,262
7	0,4117	0,261
8	0,4122	0,261
9	0,4125	0,262
10	0,4120	0,261
11	0,4050	0,257
12	0,4044	0,256
13	0,4051	0,257
14	0,4054	0,257
15	0,4048	0,257

Fonte: Autoria própria.

Tabela 23 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras da água de lavagem da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, NH₄OH 3,0% e diluição 1:25.

Leitura	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,3910	0,248
2	0,3691	0,234
3	0,3653	0,232
4	0,3770	0,239
5	0,3549	0,225
6	0,4347	0,276
7	0,4310	0,273
8	0,4216	0,267
9	0,4344	0,275
10	0,4380	0,278
11	0,4438	0,281
12	0,4218	0,267
13	0,4648	0,295
14	0,4666	0,296
15	0,4593	0,291

Fonte: Autoria própria.

Tabela 24 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras do sobrenadante, após centrifugação, da 2ª extração, massa inicial de 10 gramas, 0,5% e diluição 1:5.

Leitura (pH 4)	Absorvância	Concentração (g/L)	Leitura (pH 2)	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,7807	0,099	1	0,6754	0,086
2	0,7804	0,099	2	0,6757	0,086
3	0,7818	0,099	3	0,6764	0,086
4	0,7802	0,099	4	0,6758	0,086
5	0,7789	0,099	5	0,6758	0,086
6	0,7341	0,093	6	0,6291	0,080
7	0,7333	0,093	7	0,6288	0,080
8	0,7338	0,093	8	0,6288	0,080
9	0,7347	0,093	9	0,6288	0,080
10	0,7344	0,093	10	0,6294	0,080
11	0,7977	0,101	11	0,6565	0,083
12	0,7968	0,101	12	0,6567	0,083
13	0,7974	0,101	13	0,6561	0,083
14	0,7974	0,101	14	0,6571	0,083
15	0,7972	0,101	15	0,6573	0,083

Fonte: Autoria própria.

Tabela 25 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras do sobrenadante, após centrifugação, da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, 0,5% e diluição 1:25.

Leitura (pH 4)	Absorvância	Concentração (g/L)	Leitura (pH 2)	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,3145	0,199	1	0,2871	0,182
2	0,3157	0,200	2	0,2874	0,182
3	0,3147	0,200	3	0,2867	0,182
4	0,3153	0,200	4	0,2871	0,182
5	0,3149	0,200	5	0,2865	0,182
6	0,2988	0,189	6	0,2714	0,172
7	0,2987	0,189	7	0,2711	0,172
8	0,2987	0,189	8	0,2711	0,172
9	0,2984	0,189	9	0,2711	0,172
10	0,2990	0,190	10	0,2713	0,172
11	0,3299	0,209	11	0,2932	0,186
12	0,3303	0,209	12	0,2927	0,186
13	0,3297	0,209	13	0,2935	0,186
14	0,3295	0,209	14	0,2939	0,186
15	0,3291	0,209	15	0,2934	0,186

Fonte: Autoria própria.

Tabela 26 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras do sobrenadante, após centrifugação, da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, 1,5% e diluição 1:25.

Leitura (pH 4)	Absorvância	Concentração (g/L)	Leitura (pH 2)	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,5266	0,334	1	0,4748	0,301
2	0,5281	0,335	2	0,4743	0,301
3	0,5288	0,335	3	0,4743	0,301
4	0,5292	0,335	4	0,4745	0,301
5	0,5273	0,334	5	0,4739	0,300
6	0,4820	0,306	6	0,4352	0,276
7	0,4829	0,306	7	0,4367	0,277
8	0,4825	0,306	8	0,4364	0,277
9	0,4834	0,306	9	0,4356	0,276
10	0,4839	0,307	10	0,4355	0,276
11	0,6883	0,436	11	0,5212	0,330
12	0,6869	0,435	12	0,5214	0,331
13	0,6855	0,435	13	0,5213	0,330
14	0,6888	0,437	14	0,5219	0,331
15	0,6869	0,435	15	0,5207	0,330

Fonte: Autoria própria.

Tabela 27 – Valores de absorvância obtidos para os testes com amostras do sobrenadante, após centrifugação, da 2ª extração, massa inicial de 5 gramas, 3,0% e diluição 1:25.

Leitura (pH 4)	Absorvância	Concentração (g/L)	Leitura (pH 2)	Absorvância	Concentração (g/L)
1	0,6578	0,417	1	0,5412	0,343
2	0,6556	0,416	2	0,5411	0,343
3	0,6567	0,416	3	0,5411	0,343
4	0,6581	0,417	4	0,5418	0,343
5	0,6574	0,417	5	0,5425	0,344
6	0,6438	0,408	6	0,5287	0,335
7	0,6456	0,409	7	0,5274	0,334
8	0,6451	0,409	8	0,5282	0,335
9	0,6444	0,409	9	0,5293	0,336
10	0,6445	0,409	10	0,5288	0,335
11	0,6232	0,395	11	0,5166	0,328
12	0,6212	0,394	12	0,5154	0,327
13	0,6234	0,395	13	0,5155	0,327
14	0,6225	0,395	14	0,5161	0,327
15	0,6241	0,396	15	0,5158	0,327

Fonte: Autoria própria.