

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

WILLIAM LUAN DECONTO

**REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO SUBSTRATO FENÓLICO 2-METOXIFENOL
(GUAIACOL) EM MEIO BÁSICO, NA PRESENÇA DO CATALISADOR MIMÉTICO
ZIF-67 (DR) E DO AGENTE OXIDANTE PEROXIMONOSSULFATO DE POTÁSSIO
- OXONE®**

**CAXIAS DO SUL
2022**

WILLIAM LUAN DECONTO

**REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO SUBSTRATO FENÓLICO 2-METOXIFENOL
(GUAIACOL) EM MEIO BÁSICO, NA PRESENÇA DO CATALISADOR MIMÉTICO
ZIF-67 (DR) E DO AGENTE OXIDANTE PEROXIMONOSSULFATO DE POTÁSSIO
- OXONE[®]**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado como parte dos requisitos
para obtenção da aprovação na disciplina
de Trabalho de Conclusão de Curso em
Bacharelado em Química, sob a orientação
acadêmica do professor Dr. Thiago
Barcellos da Silva.

**CAXIAS DO SUL
2022**

WILLIAM LUAN DECONTO

**REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO SUBSTRATO FENÓLICO 2-METOXIFENOL
(GUAIACOL) EM MEIO BÁSICO, NA PRESENÇA DO CATALISADOR MIMÉTICO
ZIF-67 (DR) E DO AGENTE OXIDANTE PEROXIMONOSSULFATO DE POTÁSSIO
- OXONE®**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso em Bacharelado em Química, sob a orientação acadêmica do professor Dr. Thiago Barcellos da Silva.

Aprovado em: 15/07/2022

Banca Examinadora

Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof^a. Dr^a. Eliena Jonko
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Dr. Bruno Luís Ferreira
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha esposa Letiane e meu filho Matteo que sempre me apoiaram, me incentivaram e compreenderam minha ausência.

Aos meus pais e irmã, que sempre me incentivaram nos estudos e não mediram esforços para me oferecerem tudo que fosse necessário.

Agradeço ao professor Dr. Thiago Barcellos da Silva por aceitar o convite de me orientar na elaboração desse trabalho. Agradeço também, aos técnicos do Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos da Universidade de Caxias do Sul - UCS, pelos valiosos auxílios.

Deixo também um agradecimento especial a todos os meus amigos e colegas de trabalho que se desdobraram para me auxiliar durante minha ausência no decorrer do semestre.

Esta jornada vai chegando ao fim, foram longos anos desde o início do curso, sempre com dedicação e persistência, assim consegui superar todos os obstáculos e chegar até aqui.

RESUMO

Sendo o segundo polímero natural mais abundante do planeta, a lignina apresenta em sua estrutura grupos polifenólicos. Estes grupos a tornam uma fonte promissora e economicamente viável de compostos aromáticos em substituição ao petróleo, principal fonte destes compostos nos dias de hoje. A lignina é encontrada em quantidades de 15 a 25% da biomassa herbácea das plantas e representa grande parte dos resíduos gerados por indústrias que utilizam matéria vegetal. Por ter características dispersantes, aglutinantes e emulsionantes em suas propriedades, a lignina é habitualmente utilizada na produção de energia e em pequenas frações, em outras aplicações comerciais. O guaiacol (2-metoxifenol) é uma unidade estrutural da lignina, utilizada comumente como composto modelo para este contexto. A estrutura do guaiacol pode ser encontrada em alguns monômeros das moléculas da lignina, como nas unidades de álcool coniferílico (unidade G) e álcool sinapílico (unidade S). Para a catálise do processo de oxidação do guaiacol pode ser utilizado o catalisador mimético ZIF-67 (DR), que é constituído por íons Co^{2+} coordenados a 4 átomos de nitrogênio de moléculas do ligante 2-metilimidazol. O ZIF-67 (DR) foi sintetizado pela primeira vez em 2008, juntamente com uma série de outras redes ZIF. O presente trabalho buscou avaliar a reação de oxidação do substrato fenólico 2-metoxifenol (guaiacol) em meio básico (pH 9), na presença do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e do agente oxidante comercial OXONE® (peroximonossulfato de potássio). Foram verificadas, a partir do monitoramento da atividade (U) e atividade específica (SA) do catalisador ZIF-67 (DR) em mistura com o agente oxidante OXONE®, a formação do produto tetraguaiacol, utilizando para isso medidas de espectrofotometria no UV-Vis no comprimento de onda de 470 nm. Foi possível identificar visualmente e em um comprimento de onda de 470 nm a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) e a formação do tetraguaiacol nas amostras WD007, WD012 e WD013. Nas amostras WD004 e WD005 não foi possível identificar a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol). Em todos os ensaios obteve-se resultados de atividade (U) e atividade específica (SA) teoricamente baixos, com valores de $3,5 \times 10^{-4}$ para a atividade U e $1,17 \times 10^{-3}$ para a atividade específica (SA) no ensaio WD013. Isso se deve ao alto poder de oxidação do peroximonossulfato de potássio - OXONE® em mistura com o catalisador mimético ZIF-67 (DR), tornando a cinética da reação muito rápida não conseguindo ser detectada pelo espectrofotômetro (UV/VIS) utilizado para os ensaios deste trabalho.

Palavras-chave: Lignina, ZIF-67 (DR), oxidação, guaiacol, tetraguaiacol.

ABSTRACT

Being the second most abundant natural polymer on the planet, lignin has polyphenolic groups in its structure. These groups make it a promising and economically viable source of aromatic compounds to replace petroleum, the main source of these compounds today. Lignin is found in amounts of 15 to 25% of the herbaceous biomass of plants and represents a large part of the waste generated by industries that use plant matter. Due to its dispersing, binding and emulsifying properties, lignin is commonly used in energy production and in small fractions in other commercial applications. Guaiacol (2-methoxyphenol) is a structural unit of lignin, commonly used as a model compound for this context. The structure of guaiacol can be found in some monomers of lignin molecules, as in the units of coniferyl alcohol (G unit), synapyl alcohol (S unit). For the catalysis of the guaiacol oxidation process, the mimetic catalyst ZIF-67 (DR) can be used, which consists of Co^{2+} ions coordinated to 4 nitrogen atoms of 2-methylimidazole ligand molecules. ZIF-67 (DR) was first synthesized in 2008 along with a number of other ZIF networks. The present work sought to evaluate the oxidation reaction of the phenolic substrate 2-methoxyphenol (guaiacol) in a basic medium (pH 9), in the presence of the mimetic catalyst ZIF-67 (DR) and the commercial oxidizing agent OXONE® (potassium peroxymonosulfate). By monitoring the activity (U) and specific activity (SA) of the catalyst ZIF-67 (DR) mixed with the oxidizing agent OXONE®, the formation of the tetraguaiacol product was verified, using spectrophotometric measurements in the UV- Vis at 470 nm wavelength. It was possible to visually identify the oxidation of 2-methoxyphenol (guaiacol) and the formation of tetraguaiacol at a wavelength of 470 nm in samples WD007, WD012 and WD013. In samples WD004 and WD005 it was not possible to identify the oxidation of 2-methoxyphenol (guaiacol). In all assays, theoretically low activity (U) and specific activity (SA) results were obtained, with values of $3,5 \times 10^{-4}$ for U activity and $1,17 \times 10^{-3}$ for specific activity (SA) in the WD013 assay. This is due to the high oxidation power of potassium peroxymonosulfate - OXONE® in mixture with the mimetic catalyst ZIF-67 (DR), making the reaction kinetics very fast, not being able to be detected by the spectrophotometer (UV/VIS) used for the trials of this work.

Keywords: Lignin, ZIF-67 (DR), oxidation, guaiacol, tetraguaiacol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Lignina obtida após o processo de extração	15
Figura 2 - Forma estrutural de um fenilpropanóide	15
Figura 3 - Fluxograma da geração da lignina em matérias lignocelulósicos	17
Figura 4 - Diagrama simplificado do conceito geral do processo de valorização da lignina na produção de biopolímeros.....	18
Figura 5 – Fluxograma simplificado do processo kraft	19
Figura 6 - Mecanismo de sulfonação de lignina	20
Figura 7 - Modelo de estrutura representativa da lignina	25
Figura 8 – Unidades de fenilpropano precursoras de lignina	26
Figura 9 – Precursores incomuns de ligninas.....	26
Figura 10 - Estrutura do guaiacol e seus cinco dímeros	28
Figura 11 - Reação de oxidação catalítica do guaiacol incolor formando o produto tetraguaiacol de coloração âmbar	29
Figura 12 - Formação seletiva de 3,3-dimetoxi-4,4-bifenil catalisada por peroxidase em solução aquosa e oxidada por peroxidase para 3,3-dimetoxi-4,4-bifenoquinona	30
Figura 13 - Estruturas de guaiacol destacadas em vermelho nas unidades precursoras da lignina	31
Figura 14 – Estrutura do $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$	33
Figura 15 - Ilustração do processo de formação dos polímeros de coordenação, conhecidos como MOFs.....	35
Figura 16 – Modelo representativo da atividade MOF $Cd(NDC)_{0,5}(PCA)$ como detector luminescente de TNP em água.	36
Figura 17 - Estrutura cristalina de ZIF-8.....	37
Figura 18 - Síntese a partir do nitrato de cobalto hexahidratado e 2-metilimidazol - ZIF-67.....	38
Figura 19 – Esquema de preparação das ZIF 2D e 3D.....	39
Figura 20 – Cubeta 1: solução reacional WD015 (Branco)	48
Figura 21 - Cubeta de quartzo contendo a solução reacional código WD014.....	48
Figura 22 - Gráfico de absorbância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD007	49
Figura 23- Gráfico de absorbância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD004	50
Figura 24 – Gráfico de absorbância <i>versus</i> tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD005	52
Figura 25 – Gráfico de absorbância <i>versus</i> tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD012	53

Figura 26 – Gráfico de absorvância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD01354

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD015.....	42
Quadro 2 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD007.....	42
Quadro 3 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD004.....	44
Quadro 4 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD005.....	44
Quadro 5 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD012.....	45
Quadro 6 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD013.....	45
Quadro 7 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD014.....	46
Quadro 8 – Concentrações do catalisador (ZIF-67 (DR)) e agente oxidante (OXONE [®]) utilizados nos ensaios.....	47
Quadro 9 – Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD007.....	50
Quadro 10 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD004.....	51
Quadro 11 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD005.....	52
Quadro 12 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD012.....	54
Quadro 13 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD013.....	55
Quadro 14 - Resumo dos resultados apresentados neste trabalho.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos químicos vinculados a estrutura da lignina	21
Tabela 2 - Interligações típicas e suas porcentagens na lignina da madeira.....	23

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
AU	Unidades de Absorbância
DNT	2,4-dinitrotolueno
EUA	Estados Unidos da América
HDO	Hidroxidação em fase gasosa
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HRP	Peroxidase de raiz forte
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LC-ESIMS	Espectrometria de massa de ionização por eletro-spray de cromatografia líquida
MOF	Rede metalorgânica (do inglês Metal Organic Frameworks)
NDC	Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico
PCA	Ácido 4-piridinocarboxílico
SBUS	Secondary building units
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
TNP	2,4,6-trinitrofenol
UV-Vis	Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e do visível
ZIF	Rede imidazolato zeolítica (Zeolitic Imidazolate Framework)
ZIF- 67	Rede imidazolato zeolítica com íons de cobalto tetracoordenados ao ligante 2-metilimidazol
ZIF-67(DR)	Rede imidazolato zeolítica de cobalto com morfologia de dodecaedros rômnicos
ZIF-8	Rede imidazolato zeolítica com íons de zinco tetracoordenados ao ligante 2-metilimidazol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO PRINCIPAL	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 LIGNINA	15
2.1.1 Extração e caracterização química	18
2.2 OXIDAÇÃO DO GUAIACOL	27
2.3 REDES METALORGÂNICAS	33
2.3.1 Redes Metalorgânicas Imidazolato Zeolíticas – Zif	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAIS	40
3.2 MÉTODOS	40
3.2.1 Caracterização da oxidação do guaiacol	40
3.2.2 Preparo de solução estoque e tampão	41
3.2.3 Preparo do branco para os ensaios iniciais da oxidação do guaiacol	41
3.2.4 Ensaio inicial para oxidação do guaiacol	42
3.2.5 Efeito da variação do agente oxidante (OXONE®) e do catalisador mimético ZIF-67 (DR)	43
3.2.6 Análise da oxidação do guaiacol sem a utilização do catalisador mimético ZIF-67 (DR)	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A lignina é a matéria prima que pode ser um possível substituto dos compostos aromáticos derivados do petróleo. É um polímero encontrado na maioria das plantas terrestres e utilizada como energia para transformação da biomassa.

Um dos grandes desafios da área química é a valorização da lignina em novos produtos químicos, como fator chave para o desenvolvimento de processos lignocelulósicos viáveis na substituição de compostos derivados de matérias primas não renováveis. O guaiacol (2-metoxifenol), composto orgânico de ocorrência natural é considerado um modelo clássico de lignina por conter simultaneamente grupos funcionais hidroxila e metoxi, que são os principais grupos funcionais na estrutura da lignina.

O guaiacol é utilizado também, como reagente na bioquímica para análises quantitativas de atividades enzimáticas peroxidases. As peroxidases são importantes enzimas encontradas nas plantas e são responsáveis pelas ligações de polissacarídeos, ligações de monômeros, lignificação, oxidação de fenóis, entre outras. A oxidação do guaiacol a tetraguaiacol pode ser feita utilizando catalisadores e substratos modelos peroxidases como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), OXONE® (peroximonossulfato de potássio) e as redes ZIF-67. Esta oxidação pode ser identificada pela mudança na coloração da solução, e também, pela absorbância espectrofotométrica em um comprimento de onda de 470 nm.

As MOF são denominadas como redes imidazolato zeolíticas ou redes ZIF, e são constituídas por metais de transição e ligações de coordenação formando clusters tetraédricos. A ZIF-67 (DR) contém metal de cobalto coordenado ao 2-metilimidazol em sua composição e é habitualmente reportada na forma 3D em sua obtenção. Sua síntese é simples e com baixo custo e possui características favoráveis a reações catalíticas. Considerado ecologicamente correto, o sal triplo contendo peroximonossulfato de potássio, denominado comercialmente como OXONE® é um eficaz oxidante tendo em sua composição 50% de agente oxidante por mol.

Assim, este trabalho buscou avaliar diferentes concentrações do catalisador mimético (ZIF-67 (DR)) e do agente oxidante (OXONE®) para a oxidação do guaiacol em tetraguaiacol, em meio básico de pH 9 e temperatura ambiente.

1.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Estudar diferentes concentrações do catalisador (ZIF-67 (DR)) e do agente oxidante (OXONE®) em condição básica de pH 9 e temperatura ambiente, que apresentem os melhores resultados na oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos este trabalho propõe-se:

- a) Comparar a eficiência do catalisador rede ZIF-67 (DR) e do oxidante comercial OXONE® - peroximonossulfato de potássio (KHSO_5 0.5 KHSO_4 0.5 K_2SO_4), em diferentes concentrações, para a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol;
- b) Experimentar a eficiência do catalisador em condições experimentais de pH 9 e em temperatura ambiente;
- c) Investigar as diferentes absorbâncias das reações químicas ocorrentes nas soluções reacionais analisadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIGNINA

A lignina é um biopolímero fenilpropanóide que constitui as paredes das plantas. Ligações covalentes e hidrogenadas conectam firmemente as moléculas da lignina a celulose e hemicelulose, tornando essa estrutura extremamente forte e recalcitrante as técnicas de pré-tratamento (KUMAR et al., 2019). Na Figura 1 é apresentada a lignina após o processo de extração.

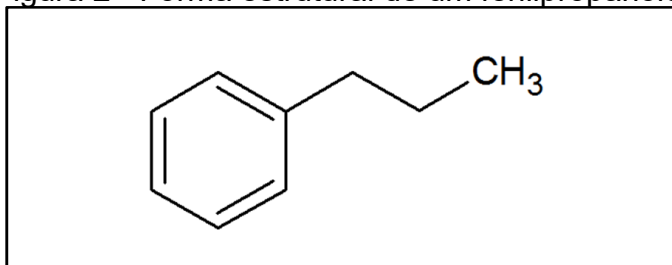
Figura 1 - Lignina obtida após o processo de extração



Fonte: o autor.

Segundo Borges et al. (2004), biopolímeros são polímeros produzidos por polissacarídeos microbianos (seres vivos) e como exemplos podem ser citados a celulose, lignina, hemicelulose, amido, entre outros. Os biopolímeros são uma classe de compostos orgânicos denominados fenilpropanóides (Figura 2), resultantes dos processos metabólitos secundários das plantas, sintetizados em microrganismos e organismos vegetais a partir do aminoácido fenilalanina (VALMOR et al., 2018).

Figura 2 - Forma estrutural de um fenilpropanóide



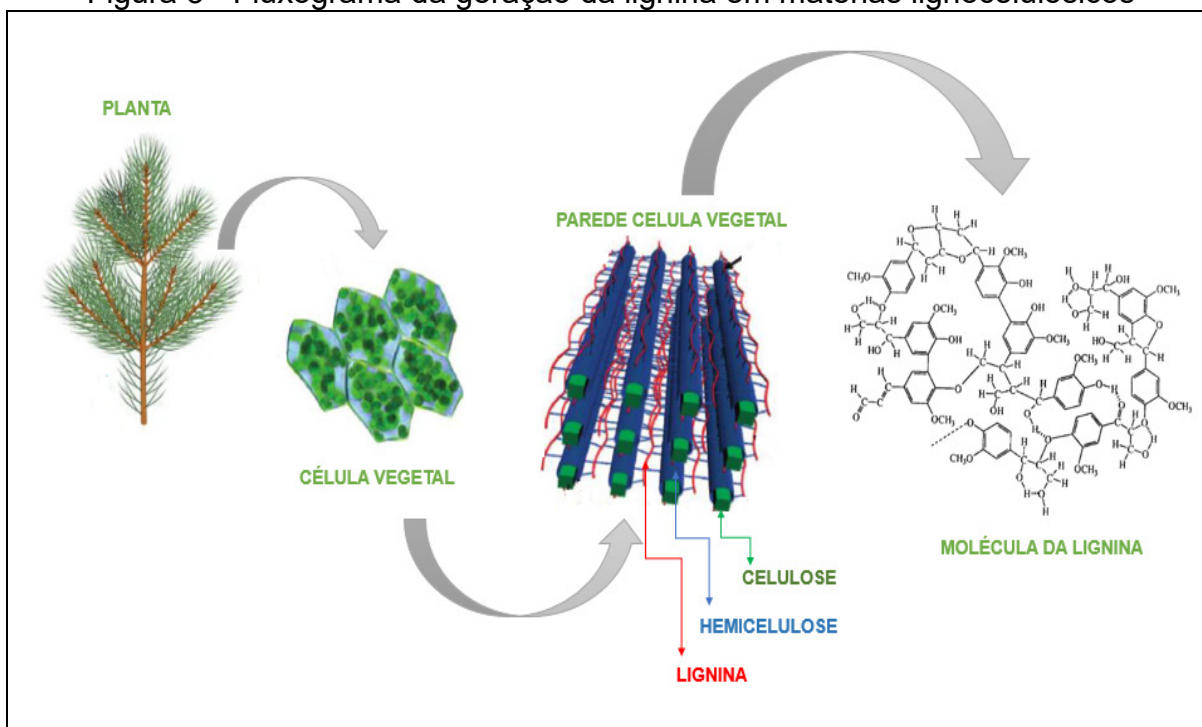
Fonte: o autor.

O termo lignina foi introduzido por Schutz no ano de 1857, para designar o biopolímero que hoje é conhecido como o segundo mais abundante no reino vegetal, só perdendo para celulose. As ligninas, nas plantas vasculares, são responsáveis pela resistência mecânica, pelo transporte de nutrientes e água. Diferentes tipos de estudos foram desenvolvidos para explicar a constituição química, biossíntese e distribuição da lignina nos vegetais, sendo estes de fundamental importância para a evolução dos processos de polpação e de branqueamento da polpa (PILÓ-VELOSO; DO NASCIMENTO; DE MORAIS, 1993).

Saliba et al. (2001) identificou o possível interesse científico e econômico sobre a lignina, em estudos realizados há aproximadamente 150 anos e que concluíram ser uma substância amorfa, muito complexa, de natureza aromática, fazendo parte da parede celular e da lamela média dos vegetais. Apesar destes estudos, ainda permanecem dúvidas, principalmente sobre a sua estrutura, quando passa de uma espécie vegetal para outra, ou até dentro da mesma espécie. Podem ser observadas diferenças nas constituições das ligninas em eucaliptos cultivados na Europa e no Brasil, isso ocorre principalmente pelas alterações climáticas e as condições de solo.

A lignina é encontrada em quantidades de 15 a 25% da biomassa herbácea das plantas e representa grande parte dos resíduos gerados por diferentes indústrias que utilizam matéria vegetal. Por ter características dispersantes, aglutinantes e emulsionantes em suas propriedades, é habitualmente utilizada na produção de energia e em pequenas frações em outras aplicações comerciais (VINARDELL; MITJANS, 2017). Na Figura 3 é representada a geração da lignina em material lignocelulósico.

Figura 3 - Fluxograma da geração da lignina em matérias lignocelulósicos



Fonte: adaptado de ZAKZESKI et al., 2010.

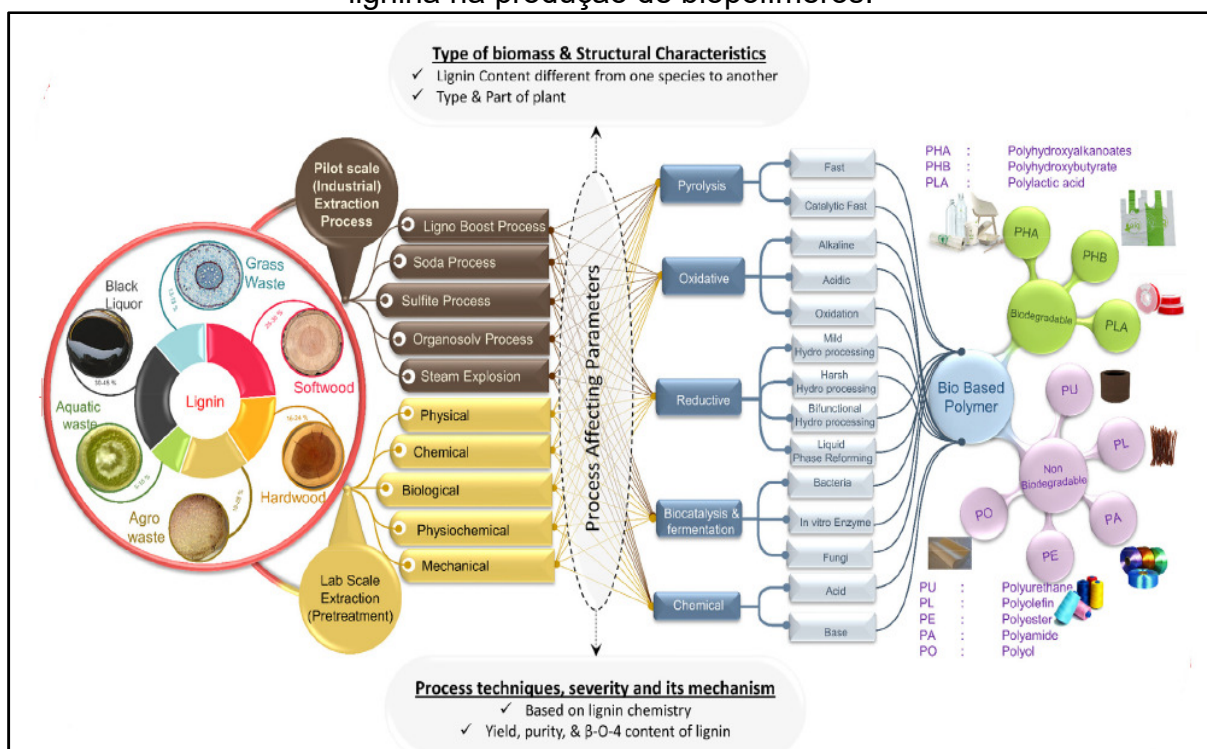
A fim de agregar valor à lignina, buscaram-se alternativas e estratégias para encontrar novas aplicações, tanto nas práticas de biorrefinaria ou em processos de ultrafiltração, como no processo de fracionamento para separar fragmentos de lignina de diferentes pesos moleculares (VINARDELL; MITJANS, 2017).

A lignina é utilizada habitualmente para fins energéticos na indústria do papel e celulose, devido ao seu alto poder calorífico. Existe um rápido crescimento nas pesquisas e desenvolvimento de subprodutos deste biopolímero nos últimos anos, mostrando-se oportuno, após alterações químicas, que geram produtos e compostos químicos como biodispersantes, modificadores de polímeros, adesivos, aglutinantes e resinas epóxi. A inovação de métodos para estruturas biopoliméricas complexas de biomassa altamente oxigenadas são essenciais para a conversão eficaz da lignina em produtos químicos e combustíveis. Na indústria de termoplástico, atualmente, a lignina é empregada como primeiro constituinte no desenvolvimento deste processo (RAJESH BANU et al., 2019).

No processo fabril das biorrefinarias a incorporação na conversão da lignina possibilita uma indústria sustentável, versátil e econômica baseada em biomassa

lignocelulósica. Até o final deste ano (2022) a Lei de Independência e Segurança Energética dos EUA, elaborada em 2007, prevê o uso de 36 bilhões de galões de biocombustíveis, destes aproximadamente 21 bilhões são de biomassa lignocelulósica. Estima-se que 62 milhões de toneladas de lignina são geradas anualmente como subproduto da produção de biocombustível celulósico e 50 milhões são gerados anualmente por indústrias de celulose e papel (CHEN; WANŸ, 2017). Na Figura 4 é representado o diagrama simplificado do conceito geral do processo de valorização da lignina na produção de biopolímeros.

Figura 4 - Diagrama simplificado do conceito geral do processo de valorização da lignina na produção de biopolímeros.



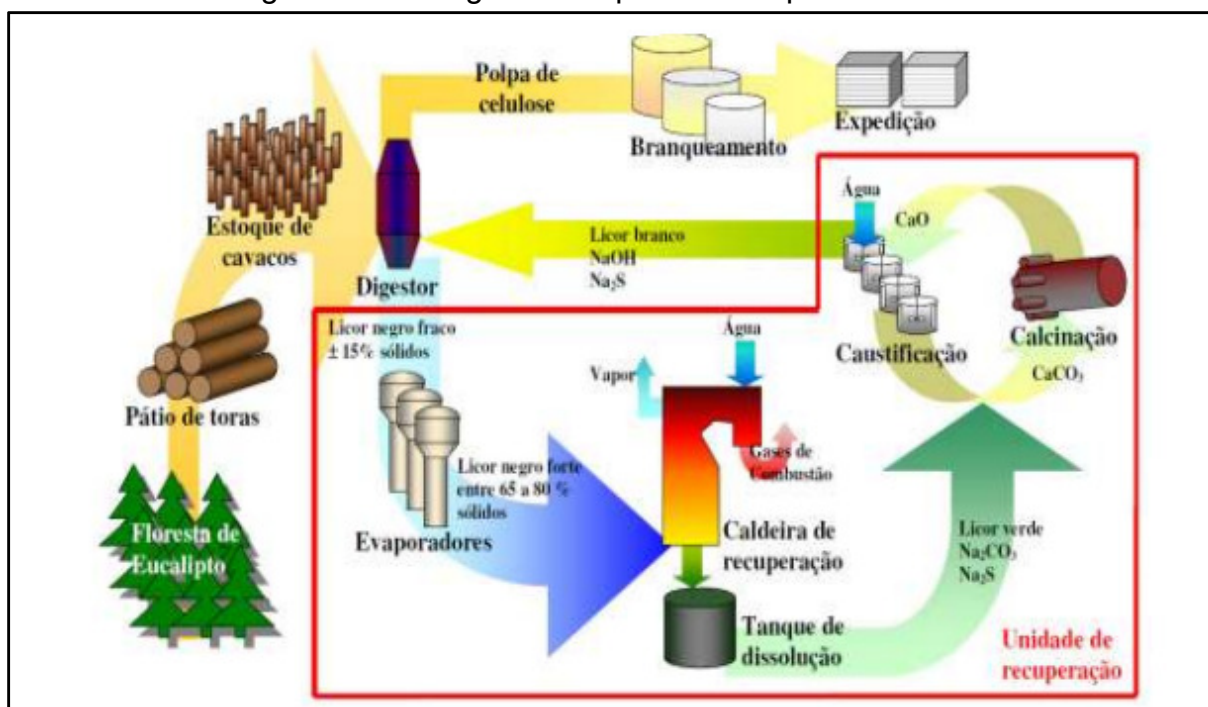
Fonte: RAJESH BANU et al., 2019.

2.1.1 Extração e caracterização química

Um dos principais métodos de extração, denominadas também como polpação é o processo de Kraft (Figura 5). Este processo utiliza agente deslignificante constituído por uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio – (Na₂S) chamado de licor branco. A reação ocorre em um reator com biomassa, onde a lignina

é parcialmente clivada e grupos tiol são introduzidos na posição β da cadeia lateral propanóide, resultando em uma lignina solúvel. A separação das fibras celulósicas é feita através do branqueamento utilizando dióxido de cloro – (ClO_2), sendo este, usado na indústria de papel (JOHANNES; GOSSELINK, 2011).

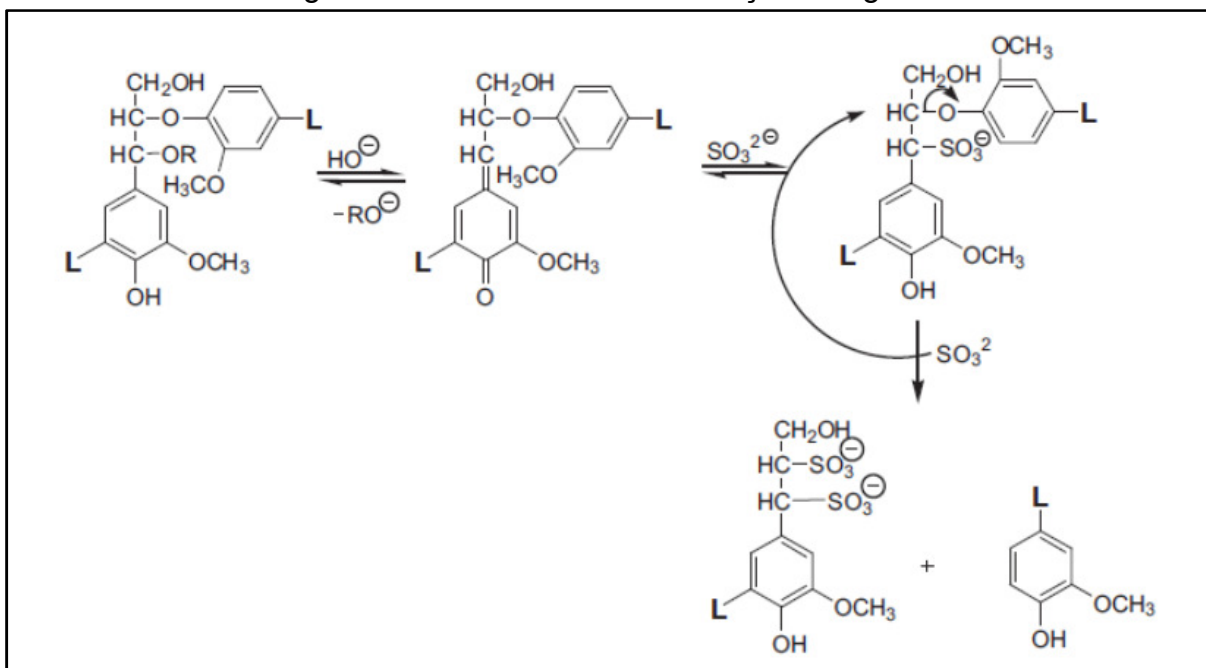
Figura 5 – Fluxograma simplificado do processo kraft



Fonte: SOARES; CAMPOS, 2018.

Outro importante processo é o de polpação sulfito (Figura 6), neste processo a lignina é dissolvida junto com a hemicelulose em uma solução aquosa de diferentes sais de sulfito ou bissulfito com valores de pH variando de 1 a 5, deixando a celulose como um sólido (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020). A polpação de lignosulfanato é relativamente comum na indústria de celulose e papel. O mesmo é realizado em uma solução de pH 2 a 12 usando sulfito, cálcio ou magnésio como contra-íon. Por ser altamente polar o produto é solúvel em água. Na polpação de organosolvente a lignina é obtida pelo tratamento do material triturado de madeira ou bagaço, extraindo o caldo ou seiva com misturas de solventes orgânicos (ZAKZESKI et al., 2010).

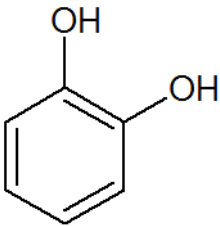
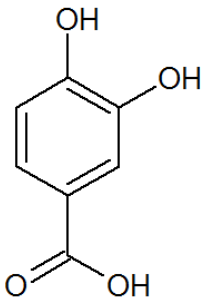
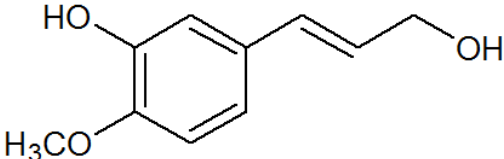
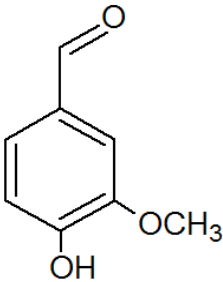
Figura 6 - Mecanismo de sulfonação de lignina



Fonte: HENRIKSSON; EK; GELLERSTEDT, 2009.

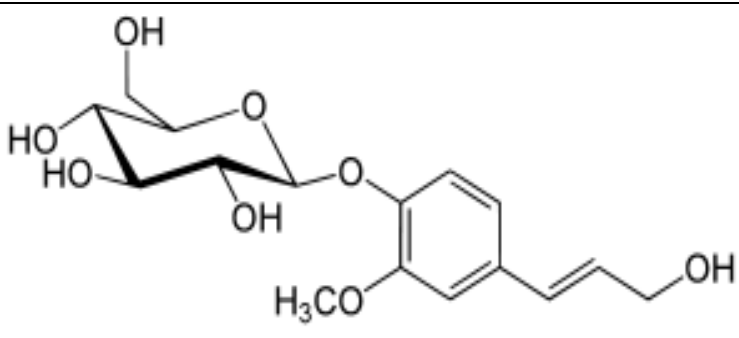
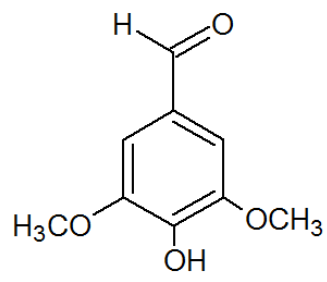
Em 1868 Erdman caracterizou quimicamente a lignina a partir da reação de fusão alcalina da madeira, onde isolou os compostos catecol e ácido protocatequínico, estes apresentando constituintes aromáticos. Tiemann e Harrmann, em 1874 sugeriram que os compostos isolados de coniferina do cambium de *Picea abies* poderiam estar vinculados a estrutura das ligninas. Klason em 1897 teve como objetivo o estudo da biogênese da lignina, verificando que ela poderia estar vinculada ao álcool coniferílico. Freudenberg, em 1939 em uma reação de oxidação da lignina de *Picea excelsa* (madeira mole *Gymnospermae*) com nitrobenzeno identificou como produto a vanilina. Freudenberg também sugeriu que nas plantas a lignina se forma a partir da coniferina, via álcool coniferílico, por meio de uma polimerização desidrogenativa. Greighton, em 1945 identificou no processo de oxidação de madeiras duras *Angiospermae* os produtos vanilina e seringaldeído (PILÓ-VELOSO; DO NASCIMENTO; DE MORAIS, 1993). Na Tabela 1 são apresentados os compostos químicos isolados vinculados a estrutura da lignina.

Tabela 1 – Compostos químicos vinculados a estrutura da lignina

Nomenclatura	Estrutura
Catecol	
Ácido Protocatequínico	
Álcool Coniferílico	
Vanilina	

(continua)

(conclusão)

Nomenclatura	Estrutura
Coniferina	
Seringaldeído	

Fonte: o autor.

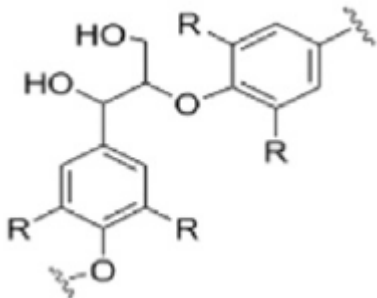
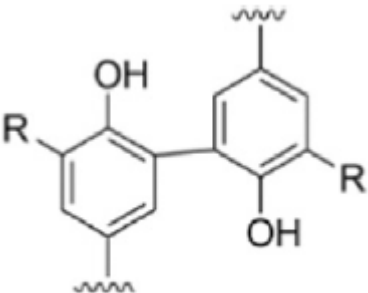
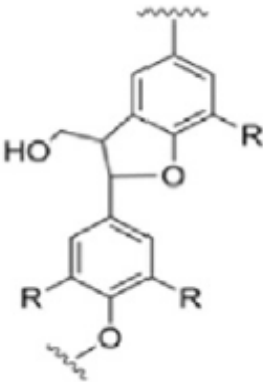
Segundo Saliba et al. (2001) a determinação da estrutura da lignina deve ser sempre a partir de uma amostra pura, livre de carboidratos e outros extrativos. É de suma importância a escolha do método de extração, para que as propriedades da lignina resultante sejam semelhantes à protolignina *in situ* original, presente no vegetal.

A lignina, por ser um polímero de constituição difícil de ser estabelecido, não somente por causa da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como por exemplo, ligações entre éter e carbono - carbono, tendo diversos grupos funcionais, mas também pode sofrer modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares (PILÓ-VELOSO; DO NASCIMENTO; DE MORAIS, 1993).

Nas madeiras duras a lignina apresenta grupos guaiacil e proporções altas de grupos siringil em sua composição. Já em madeiras macias são ricas em grupos guaiacil. Em gramíneas as ligninas apresentam grupos siringil, guaiacil além de grupos *p*-cumaril (HENRIKSSON; EK; GELLERSTEDT, 2009). Ligações de éter β-arílico são encontradas em maior número em ligninas de madeira dura do que em

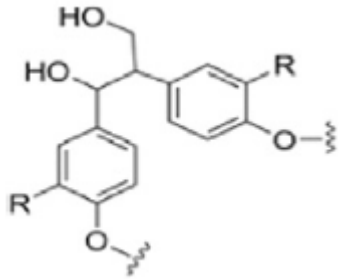
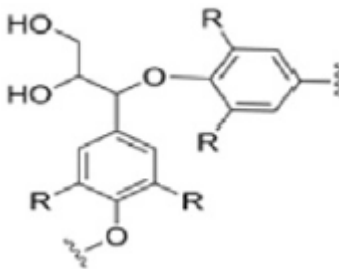
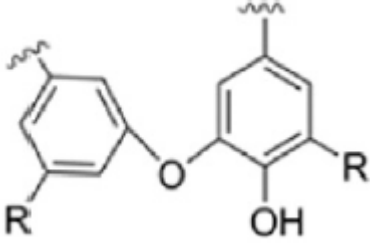
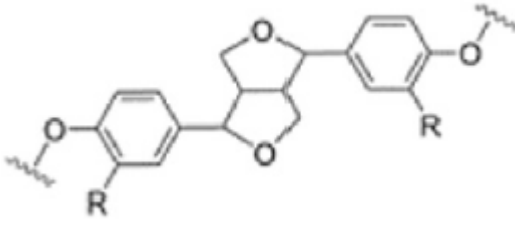
ligninas de madeira macia. Grupos como: metoxil, hidroxil fenólico, hidroxil alifático, álcool benzílico, éter benzílico não cíclico e carbonil são significativos e influentes para a reatividade da lignina (CHEN; WAN, 2017). Na Tabela 2 são apresentadas as interligações típicas e suas porcentagens na lignina de cada tipo de madeira.

Tabela 2 - Interligações típicas e suas porcentagens na lignina da madeira

Ligações	Estrutura de dímero		Madeira macia (%)	Madeira dura (%)
β -O-4	Éter fenilpropano β -arílico		~ 50	60
5-5	Bifenil e Dibenzodioxo- cina		9,5 - 11	6 - 8
β -5	Fenilcumarano		9 - 12	6

(continua)

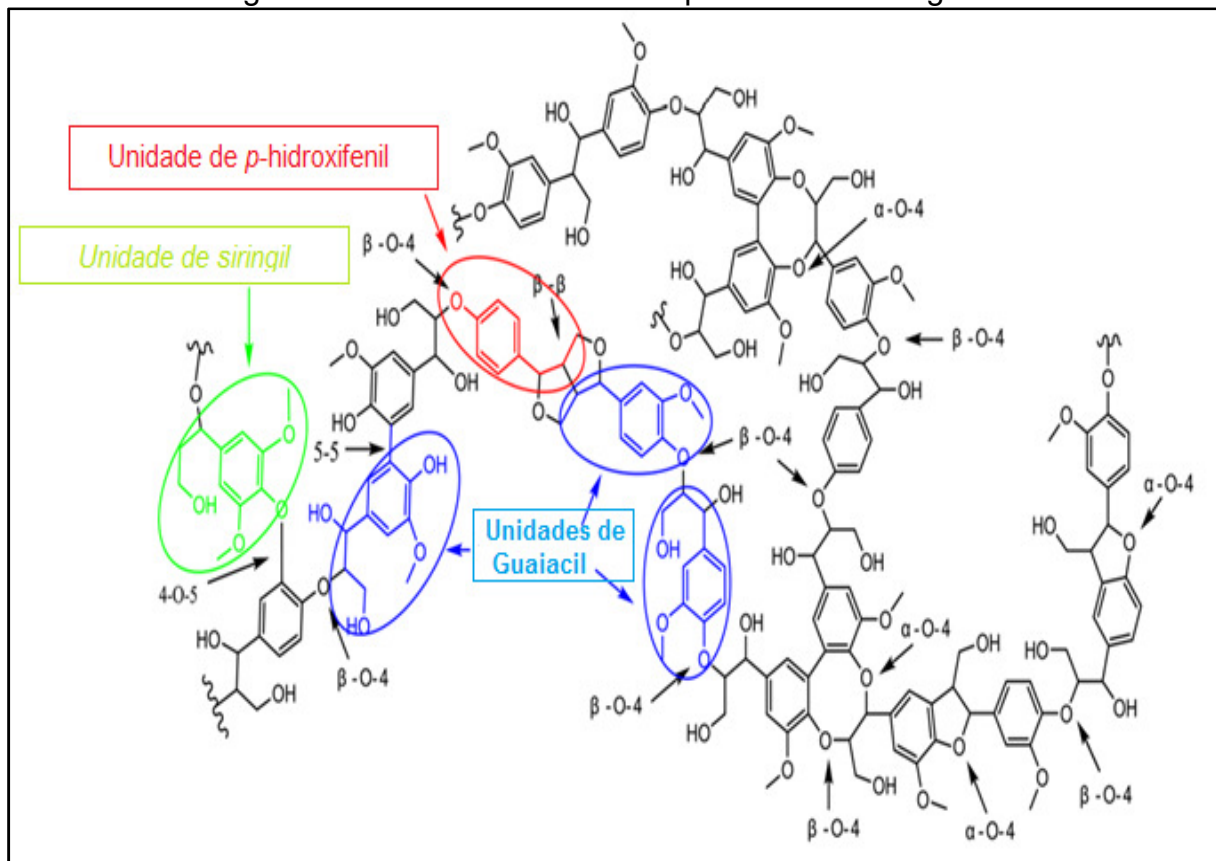
(conclusão)

Liga- ções	Estrutura de dímero		Madeira macia (%)	Madeira dura (%)
β -1	1,2 - Diaril propano		7	7
α -O-4	Éter α -arílico de fenilpropano		6 – 8	6 – 8
4-O-5	Éter diarílico		3,5 – 4	6,5
β - β	Estruturas vinculadas		2	3

Fonte: adaptado de CHEN; WAN, 2017.

A estrutura representativa das ligações típicas da lignina é demonstrada na Figura 7. O modelo apresentado na figura citada não é a fórmula estrutural exata no sentido usual, mas sim, um modelo para ilustrar os tipos de monolignóis. Esta descreve também, as ligações entre as unidades de monolignol adjacentes e proporções que se acredita que existam na lignina (LI et al., 2015).

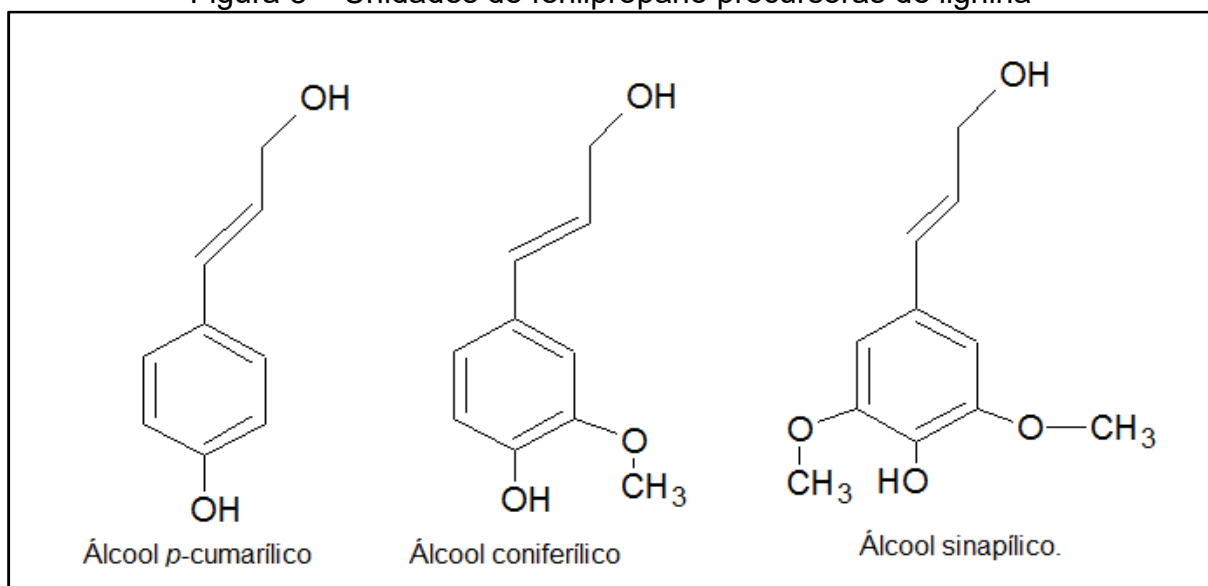
Figura 7 - Modelo de estrutura representativa da lignina



Fonte: adaptado de LI et al., 2015.

O acoplamento dos monômeros de lignina via polimerização radicalar dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico é demonstrado na Figura 8.

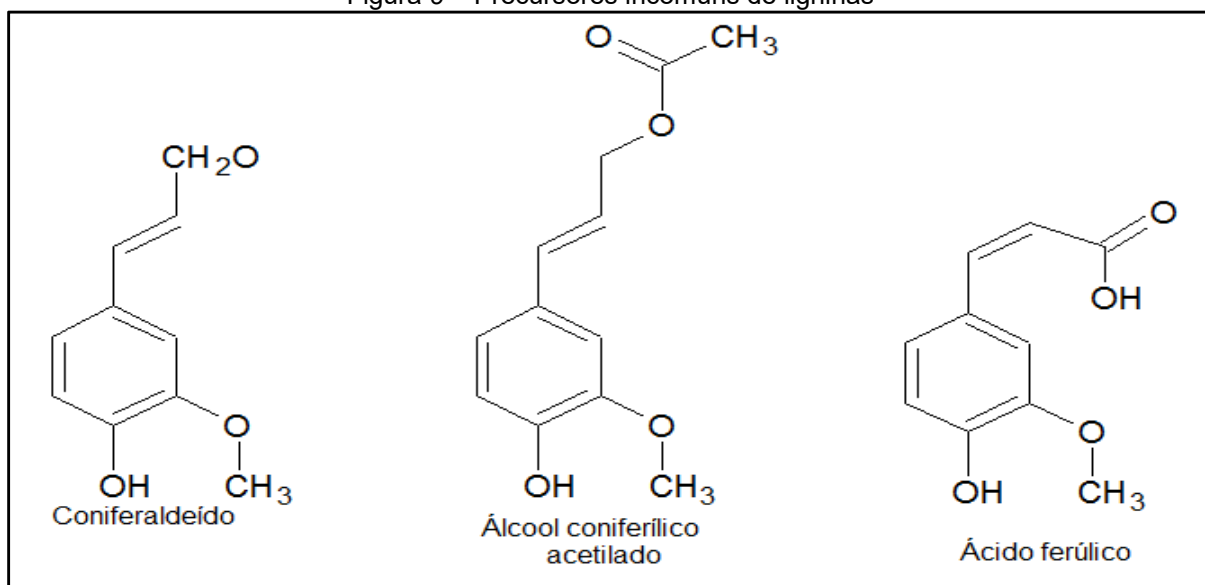
Figura 8 – Unidades de fenilpropano precursoras de lignina



Fonte: o autor.

Fenilpropanóides são compostos que diferem um dos outros pela presença e quantidade de ligação de grupos metoxilano no anel aromático (HENRIKSSON; EK; GELLERSTEDT, 2009). Na Figura 9 são apresentados outros compostos fenilpropanóides que atuam como monômeros na formação da lignina, principalmente em gramíneas.

Figura 9 – Precursores incomuns de ligninas



Fonte: o autor.

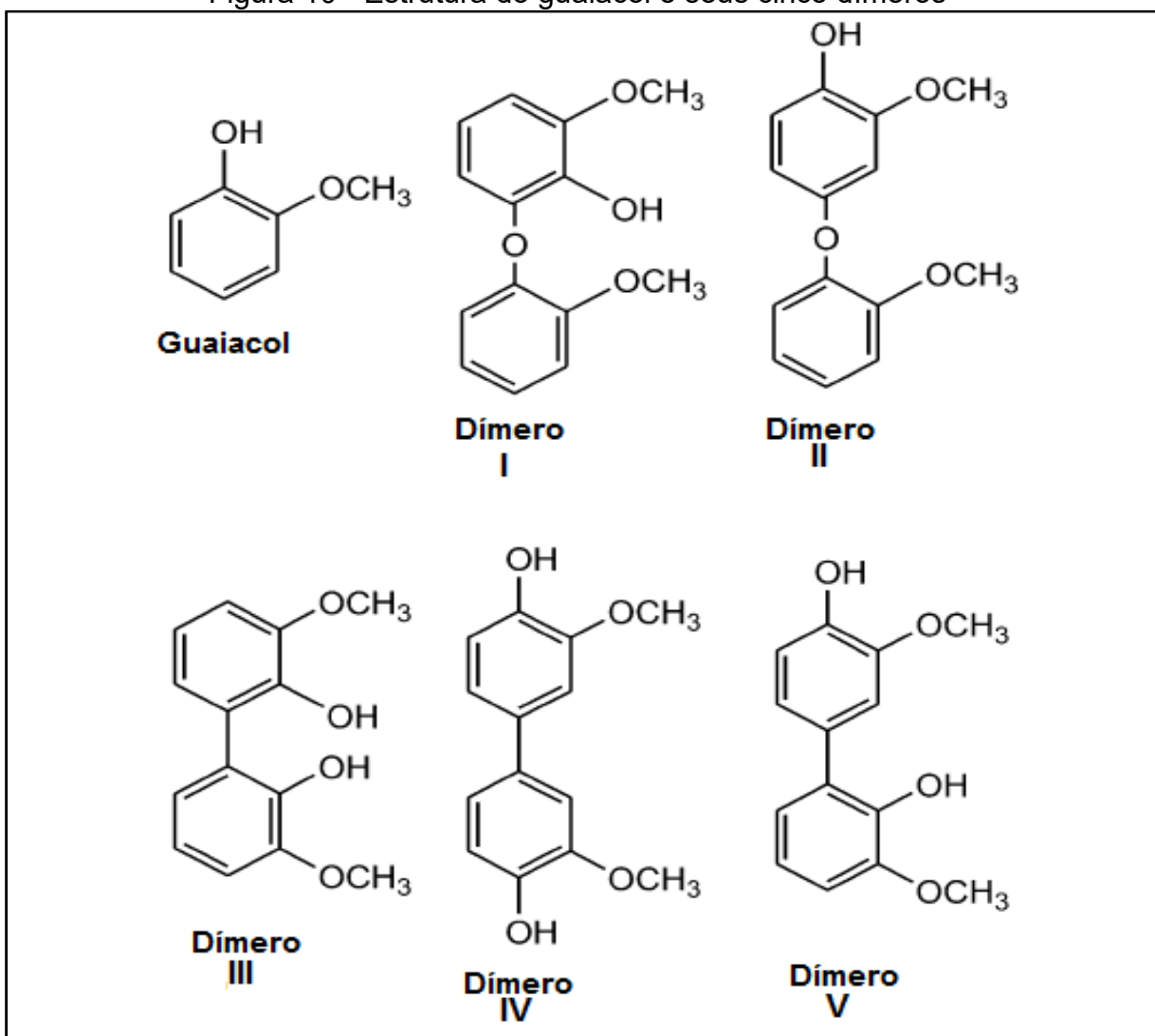
Por terem ligações físicas e químicas complexas entre a lignina e componentes das plantas, o isolamento das lignocelulósicas é um dos procedimentos mais desafiadores no processo da biorrefinaria. Impurezas como: minerais e ácidos orgânicos na biomassa natural também podem ser solubilizadas com as correntes de lignina, desativando os catalisadores e acumulando em processos contínuos. A despolimerização da lignina utiliza métodos e tecnologias avançadas de frações, analisando impurezas contidas nas correntes, para isso, foram desenvolvidas novas tecnologias para o fracionamento das ligninas nos últimos anos (LI et al., 2015).

Para isolamento eficaz da lignina deve-se utilizar métodos mais brandos e eliminar os extrativos na madeira, evitando assim, alterações drásticas na natureza química, sendo estas condições importantes para o desenvolvimento estrutural. A preparação da lignina pode ser feita utilizando três procedimentos básicos: por extração, isolamento como resíduo e como derivados. Na extração sucessiva da madeira com éter etílico, água e etanol, a lignina é extraída com rendimentos de 2 a 4%. Na extração com éter e água, por meio de digestão por cultura de fungos, liberadas por polissacarídeos, apresentam um rendimento de 10 a 20%. A extração utilizando moinho de bolas, sob condições atmosféricas inertes na presença ou ausência de tolueno, seguida da mistura de solução aquosa de acetona ou mistura de dioxano, apresentaram um rendimento de até 50% do total de ligninas da madeira, caracterizando esta como ligninas de madeira moída (*MWL – milled wood lignin*) ou lignina de Björkman (PILO-VELOSO; DO NASCIMENTO; DE MORAIS, 1993).

2.2 OXIDAÇÃO DO GUAIACOL

O guaiacol (2-metoxifenol) é uma unidade estrutural da lignina, e é utilizado comumente como composto modelo para estudos da mesma. É utilizado também, como reagente na bioquímica para análises quantitativas de atividades enzimáticas peroxidases. A dimerização na reação enzimática a partir do guaiacol provoca a troca de cor da solução, servindo como indicador da oxidação. As redes que compreendem as subunidades do guaiacol estão relacionadas diretamente a resistência da fibra na lignina (BRAGA et al., 2005). Nestes processos podem ser obtidos cinco dímeros diferentes, estes estão apresentados na Figura 10.

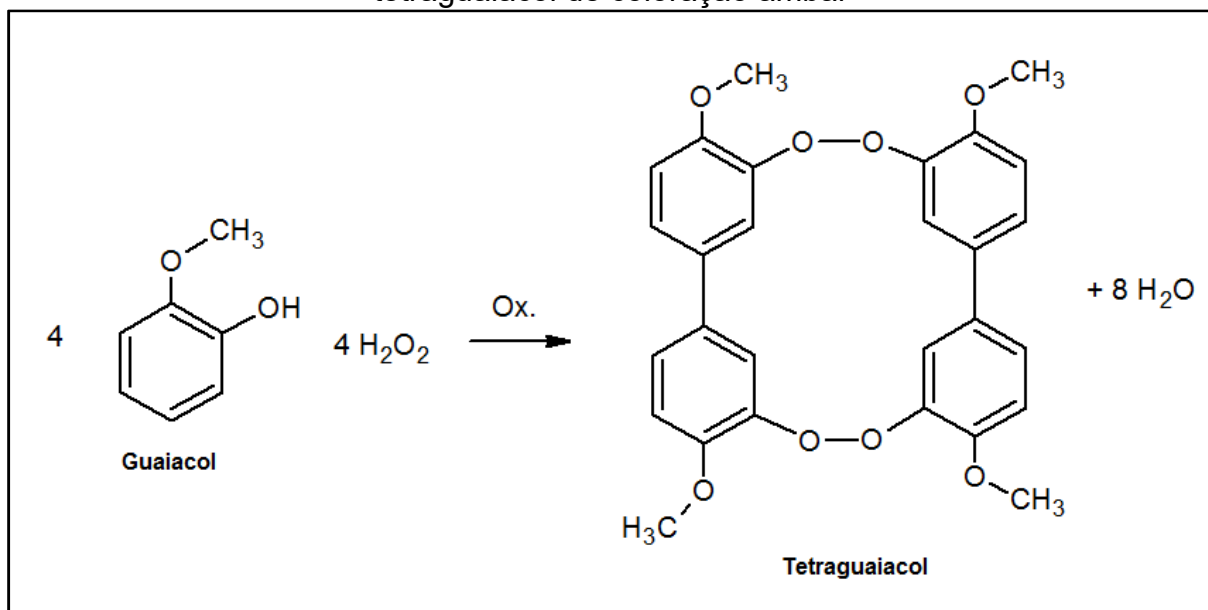
Figura 10 - Estrutura do guaiacol e seus cinco dímeros



Fonte: adaptado de BRAGA et al., 2005.

Por representar um substrato fenólico cromogêneo, o guaiacol em sua oxidação à tetraguaiacol produz mudança em sua coloração de incolor para coloração âmbar. Pela absorbância espectrofotométrica em um comprimento de onda de 470 nm pode ser notada a formação do tetraguaiacol, sendo o valor de absorvidade molar do tetraguaiacol conhecida de $26.600 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ensaio colorimétricos, neste contexto, são amplamente utilizados para a atividade de peroxidase do guaiacol (KHAN; ROBINSON, 1994). Na Figura 11 é representada a reação de oxidação catalítica do guaiacol incolor formando o produto tetraguaiacol de coloração âmbar.

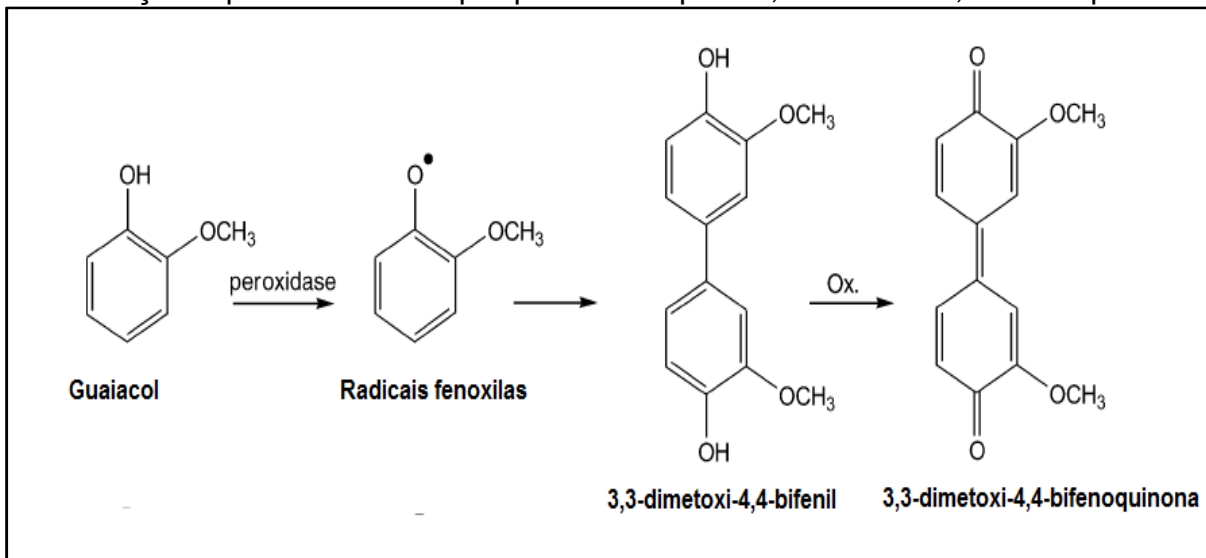
Figura 11 - Reação de oxidação catalítica do guaiacol incolor formando o produto tetraguaiacol de coloração âmbar



Fonte: adaptado de GIL-RODRÍGUEZ, 2008.

A oxidação do guaiacol utilizando a peroxidase como catalisador em uma reação de um único elétron, forma radicais fenoxilas. Esta reação leva a formação dos produtos 3,3-dimetoxi-4,4-dihidroxibifenil, este sendo oxidado posteriormente pela peroxidase a 3,3-dimetoxi-4,4-bifenoquinona (BRAGA et al., 2005). Na Figura 12 é apresentada a reação de formação seletiva de 3,3-dimetoxi-4,4-bifenil catalisada por peroxidase em solução aquosa, e oxidada por peroxidase para 3,3-dimetoxi-4,4-bifenoquinona.

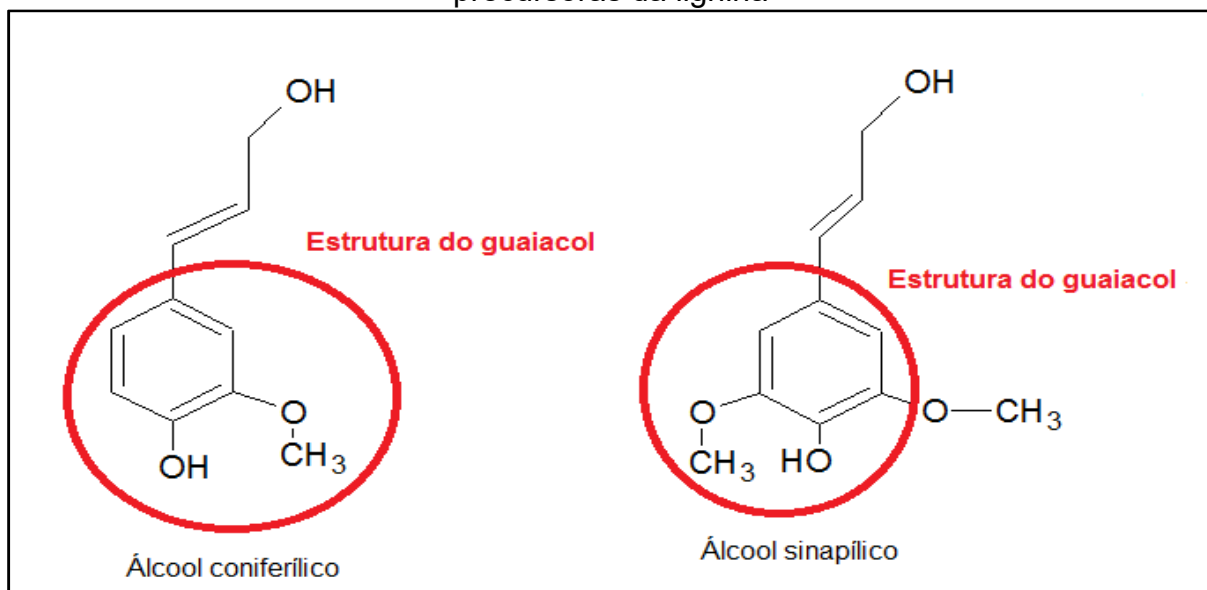
Figura 12 - Formação seletiva de 3,3-dimetoxi-4,4-bifenil catalisada por peroxidase em solução aquosa e oxidada por peroxidase para 3,3-dimetoxi-4,4-bifenoquinona



Fonte: adaptado de BRAGA et al., 2005.

A oxidação do guaiacol utilizando catalisadores e substratos modelos peroxidases como as redes ZIF-67 pode ser de suma importância em reações de interesse industriais, como a despolimerização da lignina. A estrutura do guaiacol pode ser encontrada em alguns monômeros das moléculas da lignina, como nas unidades de álcool coniferílico (unidade G) e álcool sinapílico (unidade S) (LIU et al., 2018). Na Figura 13 são apresentadas as estruturas de álcool coniferílico (unidade G) e álcool sinapílico (unidade S), estas contendo estruturas guaiacol destacadas em vermelho.

Figura 13 - Estruturas de guaiacol destacadas em vermelho nas unidades precursoras da lignina



Fonte: adaptado de CHIO et al., 2019.

Produtos da oxidação do guaiacol podem ser analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massa de ionização por eletrospray de cromatografia líquida (LC-ESIMS), espectroscopia de ¹H NMR e absorvância espectrofotométrica. Pode ser utilizado como catalisador o peróxido de hidrogênio, peroxidase de raiz forte (HRP) ou algum produto oxidante, assim atingindo cataliticamente a oxidação de um elétron de uma ampla variedade de substratos aromáticos a radicais livres, tipicamente fenóis e radicais fenoxi (TONAMI et al., 2004).

A oxidação do guaiacol em presença de água é mais eficiente e prática do que em solventes orgânicos. Estudos recentes mostram a eficiência da Hidrodesoxigenação em fase gasosa (HDO) do guaiacol transportado a pressões de 100 psi e temperaturas de 300 °C (grau Celsius). Preferido por consenso, o Guaiacol é um importante bloco de construção como um composto protótipo que representa a lignina e muitos de seus derivados (AQSHA; KATTA; MAHINPEY, 2015).

Na oxidação do guaiacol o radical fenoxi dimérico deve ser preferido ao grupo metóxi doador de elétrons, resultando em bifenol oxidado por dois elétrons e formando como produto a bifenoquinona. A capacidade de doação de elétrons do grupo metila é menor do que no grupo metoxi, assim o acoplamento de radicais deve ser preferido

na oxidação do o-cresol. O substituinte metoxi doador de elétrons e a posição levam à características para a oxidação do guaiacol (TONAMI et al., 2004).

Encontradas em microrganismos, plantas e animais, as peroxidases em ensaios colorimétricos usando guaiacol podem ser quantificadas com base na mudança na absorbância em 470 nm. Os produtos de cor âmbar formado a partir do guaiacol por oxidação catalisada por peroxidase na presença de peróxido de hidrogênio são descritos como tetraguaiacol, 2,2-dihidroxi-3,3-dimetoxibifenil e 4,4-dihidroxi-3,3-dimetoxibifenil (DOERGE; DIVI; CHURCHWELL, 1997).

Durante o processo de pirólise da lignina um dos principais produtos primários produzidos é o Guaiacol. A decomposição começa em 650 K (Kelvin), em 785 K (Kelvin) na pirólise e 765 K (Kelvin) na oxidação, e é obtido uma conversão de 50% do produto em guaiacol. Os principais produtos da reação são pirocatecol, o-hidroxibenzaldeído, metilcatecois e produtos leves como metano, monóxido de carbono, etileno e hidrogênio (NOWAKOWSKA et al., 2018).

A oxidação do guaiacol pode ser realizada utilizando o oxidante comercial OXONE® - peroximonossulfato de potássio ($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$). Sendo um sal triplo de potássio contendo peroximonossulfato de potássio, o OXONE® é um oxidante eficaz para inúmeras reações, como exemplo na oxidação de compostos de boro, nitrogênio, enxofre e fosforo e na preparação do DMDO (dimetildioxirano) em acetona tamponada (TRAVIS et al., 2003). Por ser um sólido cristalino branco, não tóxico e solúvel em água o OXONE® contém cerca de 50% de agente oxidante por mol. Geralmente a reação é realizada em água, metanol, acetona, DMF (dimetilformamida) ou em uma mistura miscível em solventes (HUSSAIN; GREEN; AHMED, 2013). Por ser ecologicamente correto e disponível industrialmente, o OXONE® é utilizado como catalisador para ativação do sulfato. Por ser uma reação lenta utiliza-se catalisadores para aceleração e ativação dos grupos sulfatos. Muitos estudos utilizam o óxido de cobalto para a ativação do OXONE®, assim aumentando a atividade catalítica deste reagente (KIM et al., 2008).

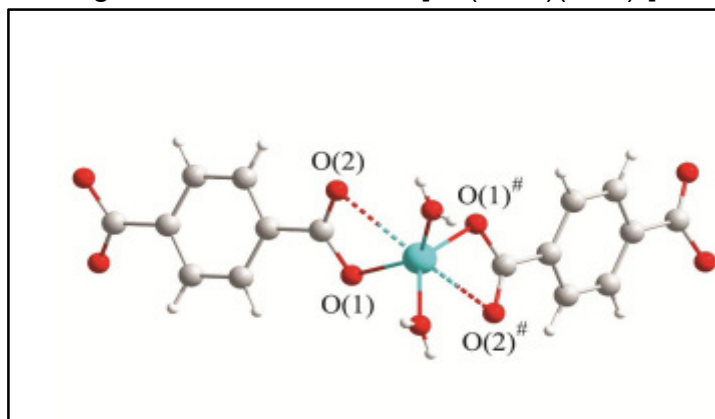
2.3 REDES METALORGÂNICAS

A divisão de química inorgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a partir de 2012, tem recomendado que o termo MOF fosse descrito como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias” (FREM et al., 2018).

Nas últimas duas décadas após o trabalho icônico de Omar Yaghi sobre o composto de Zn (II) contendo 1,4–benzeno-dicarboxilato (tereftalato) como ligante chamado MOF-5, houve um crescimento no campo de pesquisa das Metal-Organic Frameworks, MOF's. Estas consistem em uma classe de materiais porosos, formados a partir da interação entre íons e clusters metálicos e ligantes orgânicos multitópicos (FREM et al., 2018). Foi relatado neste trabalho, novos materiais mais versáteis constituídos por centros metálicos coordenados por moléculas orgânicas, que poderiam ser mais funcionais que os materiais porosos constituídos de zeólitas e carvões ativados estudados na época (FÉREY, 2008).

Em 1999 Guilera e Steed relataram pela primeira vez a estrutura $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Figura 14), esta estrutura nas últimas décadas tem sido aplicada como reconhecimento seletivo de adenosina 5-trifosfato e como adsorvente de fase sólida para grupos aromáticos. Conectados por átomos de oxigênio a dois resíduos BDC e centros de zinco (Zn^{2+}), o MOF forma estruturas lineares 1D. Duas moléculas de água (H_2O) completam a esfera de coordenação do cátion metálico, formando um poliedro descrito por um tetraedro distorcido (DE JESUS et al., 2017).

Figura 14 – Estrutura do $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$



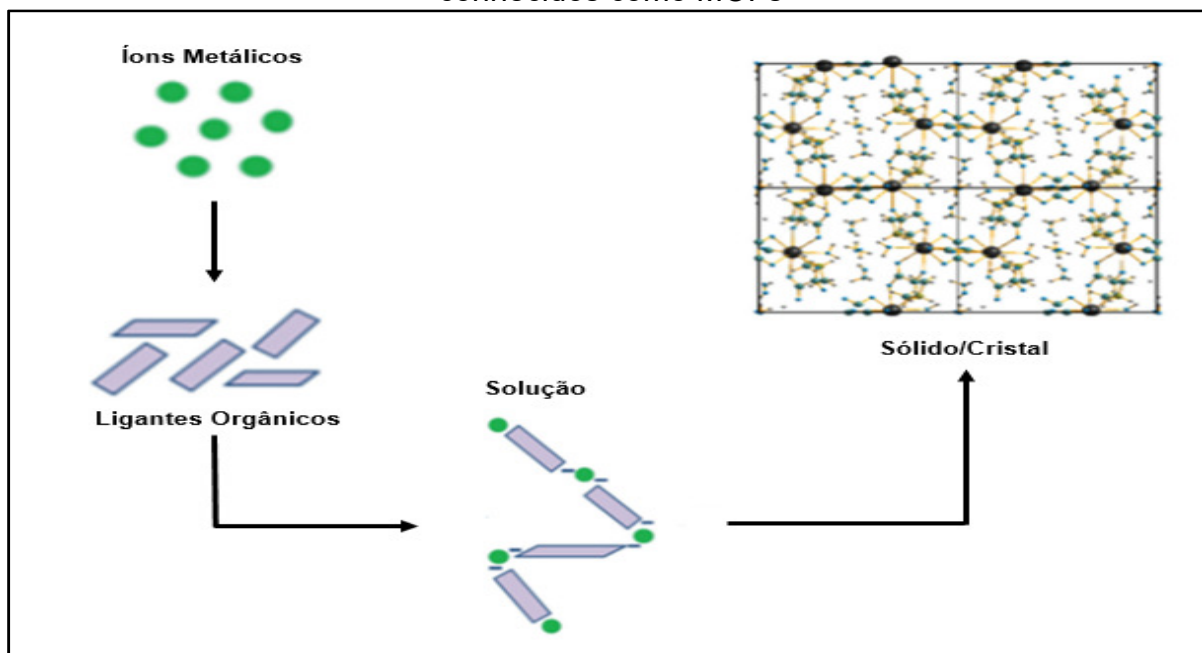
Fonte: WANDERLEY; ALVES JÚNIOR; PAIVA-SANTOS, 2011.

Pertencendo a uma nova classe de polímeros de coordenação, as redes metalorgânicas (MOF's), aliam-se a três características: cristalinidade, alta porosidade e existência de forte interação metal-ligante orgânico. Elas tem grande potencial de aplicação industrial no século XXI, sendo sua síntese modulada tanto a estrutura porosa quanto as propriedades eletrônicas do sítio ativo, para isso, deve ser escolhido cuidadosamente o ligante orgânico ou o modificando com tratamentos pós-síntese (LUIS et al., 2014). São matérias úteis para armazenamento, separação ou convecção de moléculas, devido aos seus canais porosos tridimensionais, geralmente relacionados as classes de polímeros de coordenação os MOFs, no entanto, tem como estrutura redes cristalinas 2D e 3D porosas, que são mais específicos do que polímeros de coordenação, denominados também como polímeros de coordenação porosos (PCP) (SONI 1; BAJPAI 2; ARORA 2, 2018).

Yaghi, propôs uma estratégia para montagem de sólidos de coordenação porosos a partir de blocos de construção molecular, baseando-se nos conceitos da química molecular, ligando moléculas orgânicas politópicas com íons de metais de transição. Introduzindo o conceito de SBUS (secondary building units), autores relataram, no início dos anos 2000, a próxima etapa no desenvolvimento dos MOFs, trabalhando na evacuação dos poros sem destruição da estrutura para geração de estruturas robustas com porosidade permanente. Pode-se definir SBUs como complexos moleculares e entidades de cluster, onde os modos ligantes de coordenação e ambientes de coordenação de metais, em princípio, podem ser utilizados facilmente na transformação de fragmentos em redes porosas estendidas usando ligantes politópicos (FREM et al., 2018).

Os MOFs são formados por uma síntese em um processo de automontagem, evidenciado na Figura 15. Esta síntese pode ser pensada como um jogo de construção onde a maior dificuldade consiste na escolha dos espaçadores, sendo estes, produtos sintetizados facilmente e com afinidade química com o metal escolhido. Em condições suaves, esta síntese deve ser realizada para manter a funcionalidade e conformação dos ligantes orgânicos, sendo mantida em condições bastante reativas para promover as ligações metal-ligante e ligante-ligante (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018).

Figura 15 - Ilustração do processo de formação dos polímeros de coordenação, conhecidos como MOFs

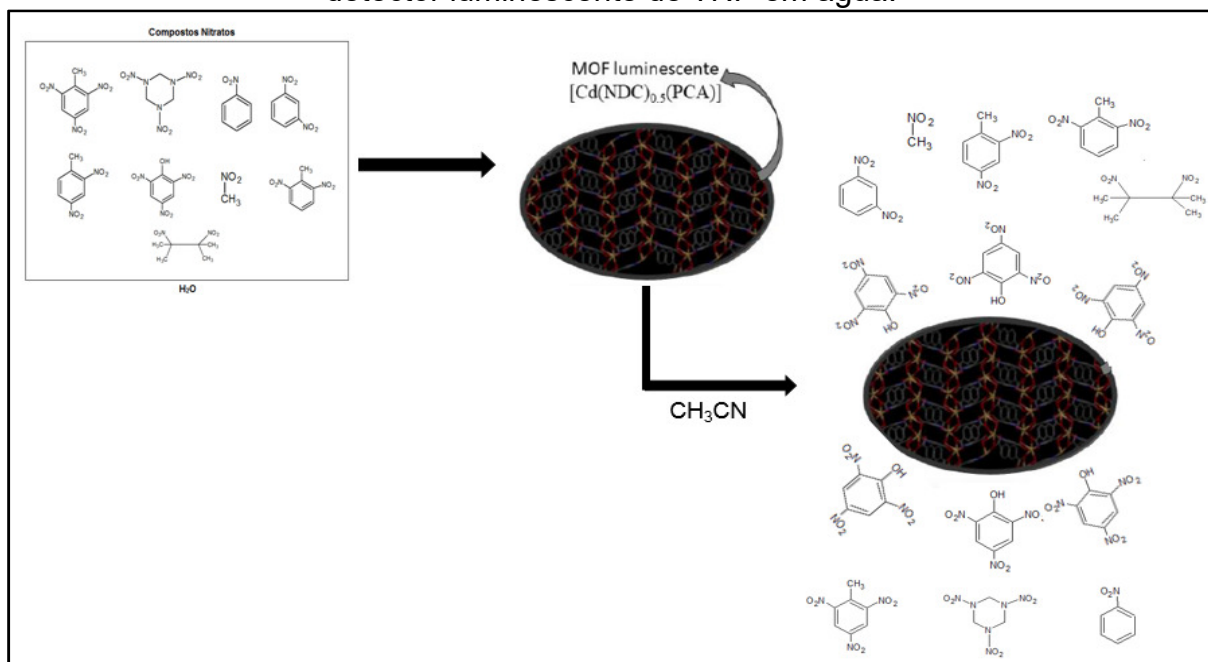


Fonte: adaptado de GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018.

Para funcionar como sensores químicos, as MOF's têm um sistema de detecção simples, atribuindo capacidade de luminescência e interação de moléculas à estrutura do substrato de interesse (KUMAR et al., 2016).

Constituída pelos ligantes luminescente, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDC) e ácido 4-piridinocarboxílico (PCA), a MOF de cádmio Cd (NDC) 0,5 (PCA) foi utilizada para detecção de compostos de nitratos em água. Estes compostos sendo, como exemplo, o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), o 2,4-dinitrotolueno (2,4-DNT) e o 2,4,6-trinitrofenol (TNP), empregados na fabricação de explosivos industriais e sendo decisivos para o rastreamento de explosivos em águas subterrâneas e enterrados no solo (NAGARKAR et al., 2013). A Figura 16 demonstra a perda de luminescência devido a interações da hidroxila do TNP com o grupo fluoróforo da MOF e a detecção seletiva do composto TPN em água pelo MOF de cádmio (Cd(NDC)0,5(PCA)) luminescente.

Figura 16 – Modelo representativo da atividade MOF $\text{Cd}(\text{NDC})_{0,5}(\text{PCA})$ como detector luminescente de TNP em água.



Fonte: adaptado de SILVA, 2021.

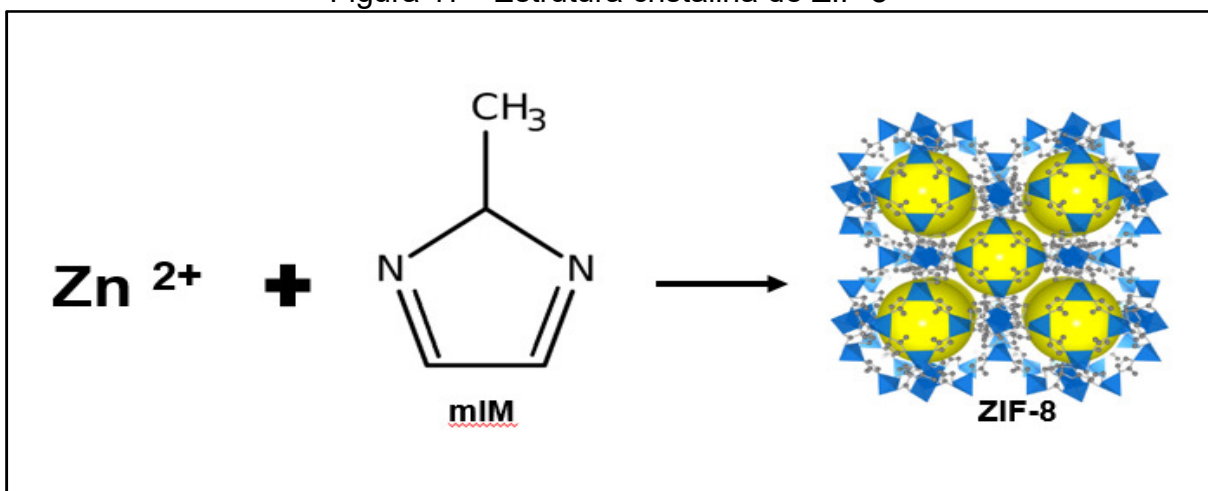
2.3.1 Redes Metalorgânicas Imidazolato Zeolíticas – Zif

Uma subfamília das MOFs, o Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) combina as vantagens e características das redes metalorgânicas com estabilidade térmica e química elevada das zeólitas. Átomos de zinco (Zn) e de cobalto (Co) em sua estrutura são ligados a átomos de nitrogênio, através de íons imidazolatos (Im) ou ligações Im funcionalizadas, formando estruturas neutras com poros nanométricos ajustáveis, formados por anéis de 4, 6, 8, e 12 membros. Por terem pontes $\text{T} - \text{O} - \text{T}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}$) as estruturas das Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) se assemelham as zeólitas sendo substituídas por pontes de $\text{M} - \text{Im} - \text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$; Im = imidazolato), adquirindo ângulos de 145° em ambas as estruturas. A ZIF-8 e a ZIF-67 ganham maior atividade por suas aplicações de armazenamento de gás, catálise e de separação de gás (AMARANTE et al., 2016).

Os íons dos metais Co^{2+} e Zn^{2+} se coordenam ao átomo de nitrogênio do ligante imidazol. Havendo 4 ligações em cada íon metálico a átomos de nitrogênio de moléculas distintas do ligante, origina clusters tetraédricos (PHAN et al., 2010).

Um dos materiais mais representativos da família ZIF é a ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{mim})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mim = 2–metilimidazol), tendo diversas gamas de aplicação devido a elevada estabilidade, elevada área de superfície de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, estabilidade térmica até 420°C (grau Celsius) e diâmetros de poros relativamente elevado, de cerca de $11 \text{ \AA}$ (Angstrom) (AMARANTE et al., 2016). A Figura 17 apresenta a estrutura cristalina de ZIF-8.

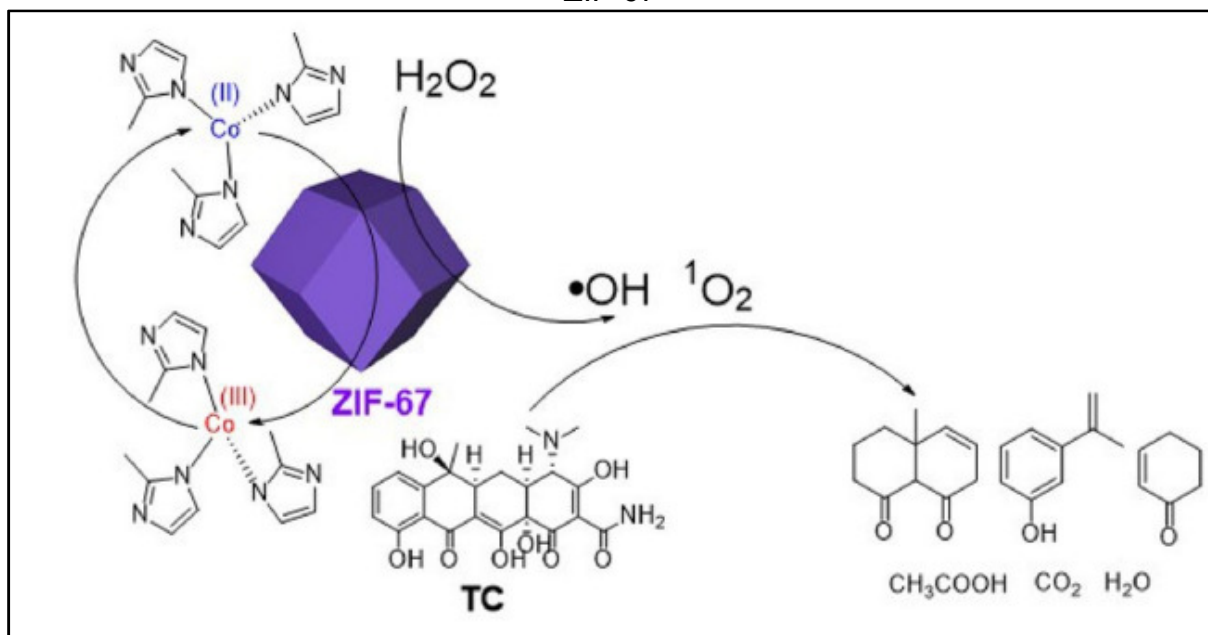
Figura 17 - Estrutura cristalina de ZIF-8



Fonte: adaptado de LEE et al., 2015.

Praticamente idêntica à da ZIF-8 a ZIF-67 ($\text{Co}(\text{mim})_2$, mim = 2–metilimidazol), com um tamanho de poro de cerca de $0,34 \text{ nm}$, difere apenas no cobalto, sendo este o metal ligante (AMARANTE et al., 2016). A ZIF-67 tem atraído grande atenção devido às suas grandes áreas de superfície, alta porosidade e excelente estabilidade química, aplicada no tratamento de resíduos como catalisador, absorvente e super-capacitor. Este é sintetizado a partir do nitrato de cobalto hexahidratado e 2-metilimidazol, sendo a espécie ativa predominante na degradação o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (HOU; HUANG; LIU, 2020). A Figura 18 apresenta a síntese a partir do nitrato de cobalto hexahidratado e 2-metilimidazol - ZIF-67.

Figura 18 - Síntese a partir do nitrato de cobalto hexahidratado e 2-metilimidazol - ZIF-67

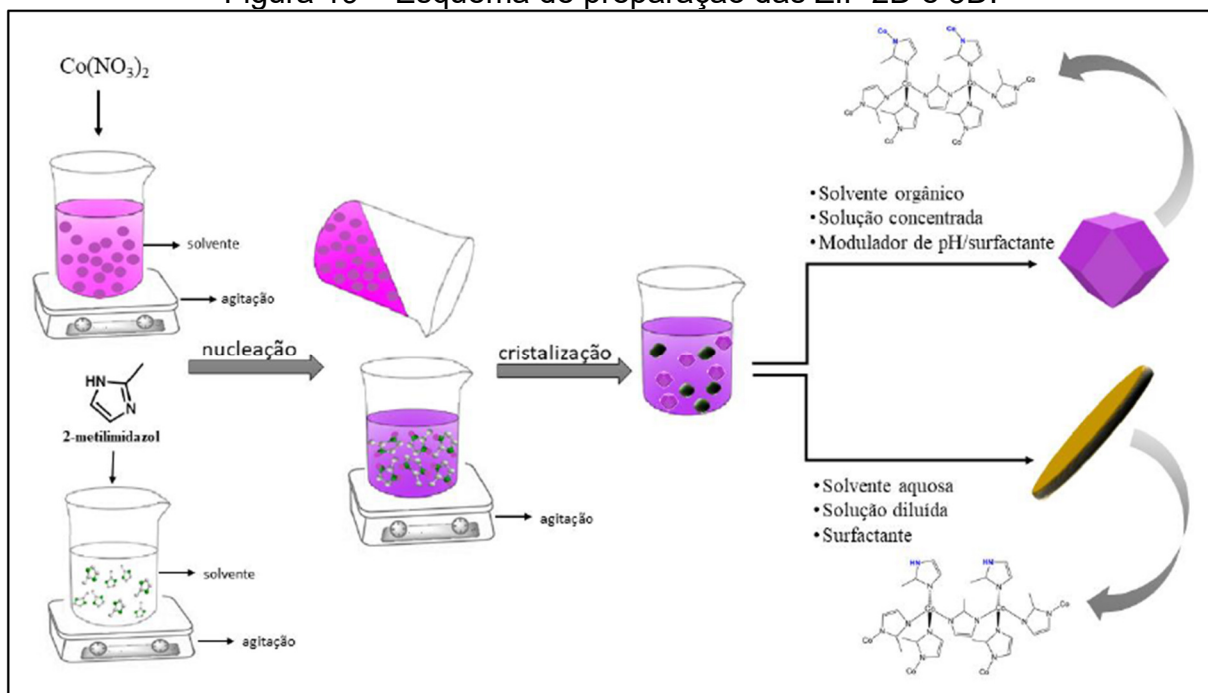


Fonte: HOU; HUANG; LIU, 2020

O ZIF-67 é uma denominação entre as diversas MOF'S existentes. O número inteiro após o nome do material, exemplo "67" representa uma ordem cronológica da descoberta (ARROYOS et al., 2018). Constituída por íons Co^{2+} coordenados a 4 átomos de nitrogênio de moléculas do ligante 2-metilimidazol, o ZIF 67 foi sintetizado pela primeira vez em 2008, juntamente com uma série de outras redes ZIF (BANERJEE, 2008).

A ZIF-67 é preparada facilmente à temperatura ambiente, utilizando como solvente a água, solventes orgânicos ou a mistura de ambos. Com a solubilização da fonte de íons Co^{2+} e solubilização do 2-metilimidazol em recipientes separados, o procedimento se inicia (PARK et al., 2016). Na Figura 19 é apresentado um esquema simplificado do procedimento sintético de redes ZIF 2D e 3D.

Figura 19 – Esquema de preparação das ZIF 2D e 3D.



Fonte: SILVA, 2021.

O ambiente reacional deve favorecer o rompimento das ligações do hidrogênio da amina do composto 2-metilimidazol para a formação da rede ZIF-67 3D, em solução. Além disso, para suprimir uma das direções de crescimento desta rede é necessária uma condição sintética (FENG; WANG; YAO, 2021). Pesquisas, como no trabalho de Li et al. (2017), apresentam soluções puramente metanólica, dodecaedros rômnicos característicos de ZIF-67 3D, sendo obtidos em diferentes proporções, a formação das redes ZIF-67, com distintas configurações estruturais e morfológicas. Em estruturas ZIF-67 2D há formação de ligações de hidrogênio com outra molécula de 2-metilimidazol, assim formando as lamelas de redes ZIF 2D (YANG et al., 2019).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e metodologias empregadas para o desenvolvimento das análises de oxidação do guaiacol (2-metoxifenol) em tetraguaiacol.

3.1 MATERIAIS

Os reagentes Tris(hidroximetil)aminometano ($\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$), ácido clorídrico 37% v/v (HCl), ácido acético glacial (CH_3COOH), hidróxido de sódio (NaOH), acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), OXONE[®] - monopersulfate compound (KHSO_5 0.5 KHSO_4 0.5 K_2SO_4) foram adquiridos na empresa Sigma-Aldrich com pureza analítica e utilizados sem purificação adicional. O 2-metoxifenol ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$) (guaiacol), com 98% de pureza, foi obtido da empresa Neon Química e utilizado sem purificação adicional. A água (H_2O) utilizada é ultrapura do tipo I e foi obtida a partir de um sistema Milli-Q, produzido no Laboratório de Biotecnologia de Produtos Naturais e Sintéticos (LBIOP/UCS).

O catalisador mimético de enzimas peroxidase ZIF-67 (DR), já sintetizado, utilizado como um dos componentes para oxidação do guaiacol foi desenvolvido no trabalho de mestrado acadêmico de Luciara Costa da Silva (SILVA, 2021), com o título de: “Síntese e caracterização de redes metalorgânicas e a busca pela atividade biomimética tipo peroxidase”.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização da oxidação do guaiacol

As leituras foram realizadas por espectroscopia (UV-Vis) no equipamento espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples modelo P3 marca Pro-tools. Foram gerados espectros em um comprimento de onda de absorção do tetraguaiacol (470 nm) em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 10 a 15 minutos. Os resultados de absorbância *versus* tempo foram tratados por regressão linear simples

e a taxa correspondente a porção linear ($R^2 > 0,99$) de inclinação das curvas obtidas foi aplicada em equações, conforme descrito em trabalho de (SILVA, 2021), obtendo-se a atividade (U) e a atividade específica (SA) do catalisador mimético ZIF-67 (DR).

3.2.2 Preparo de solução estoque e tampão

Foi preparada 50 mL de solução aquosa estoque de guaiacol (2-metoxifenol) ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$) de concentração 89 mmol L^{-1} (1% v/v) e 50 mL de solução estoque de OXONE® de concentração $16,66 \text{ mmol L}^{-1}$. As soluções foram identificadas e armazenadas em frasco âmbar e acondicionadas sob refrigeração de $3^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Em um balão volumétrico de 50 mL foi preparada a solução tampão pH 9 de Tris-HCl, com concentração de 100 mmol L^{-1} . Foram pesadas 610 mg de tris(hidroximetil)aminometano [$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$] e solubilizado em 30 mL de água (H_2O) Milli-Q. Em seguida, foi adicionado 0,025 mL de ácido clorídrico (HCl) e o volume final do balão volumétrico foi completado com água (H_2O) Milli-Q.

O valor do pH foi aferido em pHmetro de bancada da marca Kasvi, sendo que, quando necessário o valor do mesmo foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A solução tampão foi identificada e armazenada em frasco âmbar e acondicionada sob refrigeração de $3^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

3.2.3 Preparo do branco para os ensaios iniciais da oxidação do guaiacol

Em um frasco de vidro foram adicionados os volumes e massa, conforme apresentado no Quadro 1 para o ensaio WD015. A mistura foi sonicada em banho ultrassônico por 10 minutos para homogeneização completa da ZIF-67 (DR) a solução tampão e a água. A solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e inserida no equipamento espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples. O mesmo foi programado com o comprimento de onda em 470 nm.

Quadro 1 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD015.

Ensaio	Tampão pH 9 (Tris-HCl) (mL)	ZIF-67 (mg)	H ₂ O Milli-Q (mL)
WD015	1	1	2

Fonte: o autor.

3.2.4 Ensaio inicial para oxidação do guaiacol

Inicialmente, foram adicionados em um frasco de vidro o catalisador ZIF-67 (DR), e a solução tampão pH 9 (Tris-HCl) e água (H₂O) Milli-Q. A mistura foi sonicada em banho ultrassônico por 10 minutos para homogeneização completa da ZIF-67 (DR) a solução tampão e a água. A solução foi transferida para uma cubeta de quartzo, e adicionado a mesma a solução aquosa estoque de guaiacol (2-metoxifenol), seguida de uma breve agitação manual da cubeta. Após, foi adicionado à solução aquosa estoque de OXONE[®] a mistura reacional, seguida de uma breve agitação manual da cubeta. Esta mistura reacional totalizou um volume de 3 ml, com concentração final de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 1,67 mmol L⁻¹ de OXONE[®] e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9 conforme apresentado no Quadro 2. Esta solução foi identificada com o código WD007.

Quadro 2 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD007.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H ₂ O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD007	1	1	0,2	1,5	0,3

Fonte: o autor.

As análises foram realizadas conforme item 3.2.1, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 15 minutos. Foram tratados por regressão linear os resultados de absorvância da concentração do tetraguaiacol (produto formado) versus o tempo de análise para formação. A taxa da inclinação das curvas obtidas que correspondente a porção linear ($R^2 > 0,99$) foram aplicadas na equação 1 e 2, obtendo a atividade (U) e a atividade específica (SA) dos catalisadores biomiméticos.

Na Equação 1 é representado o cálculo de atividade enzimática (U) que corresponde a quantidade de enzima necessária para converter 1 µmol do substrato por minuto nas condições estabelecidas para o ensaio.

Equação 1 - Cálculo de atividade enzimática

$$Atividade (U) = \frac{V}{\varepsilon \times l} \times \frac{\Delta A}{\Delta t}$$

Sendo:

V: Volume total da reação (µL);

ε: Absortividade molar do tetraguaiacol (26600 L mol⁻¹ cm⁻¹);

l: Caminho óptico (cm).

$\frac{\Delta A}{\Delta t}$: Inclinação da curva obtida por regressão linear a partir da absorbância versus tempo.

Na Equação 2 é apresentada o cálculo da atividade específica do catalisador utilizado na reação.

Equação 2 – Cálculo da atividade específica

$$Atividade Específica (SA) U mg^{-1} = \frac{Atividade}{m}$$

Sendo:

Atividade: U (obtida a partir da Equação 1);

m: massa do catalisador em mg.

3.2.5 Efeito da variação do agente oxidante (OXONE®) e do catalisador mimético ZIF-67 (DR)

Avaliando o efeito da concentração do agente oxidante peroximonossulfato de potássio (OXONE®), foram utilizados volumes de 0,1 mL, 0,2 mL, 0,4 mL e 0,5 mL da

solução aquosa estoque de OXONE®. Utilizou-se também, diferentes massas de 0,3 mg, 0,5 mg e 1 mg do catalisador mimético ZIF-67 (DR).

Para um volume de 0,1 mL da solução aquosa estoque de OXONE®, seguiram-se os procedimentos descritos no item 3.2.4 totalizando um volume final de 3 mL, com concentração de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 0,55 mmol L⁻¹ de OXONE® e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9, identificada com o código WD004 como apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD004.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H ₂ O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD004	1	1	0,4	1,5	0,1

Fonte: o autor.

Para um volume de 0,2 mL da solução aquosa estoque de OXONE® seguiram-se os procedimentos descritos no item 3.2.4 totalizando um volume final de 3 mL, com concentração de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 1,11 mmol L⁻¹ de Oxone e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9, identificada com o código WD005 como apresentado no Quadro 4.

Quadro 4 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD005.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H ₂ O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD005	1	1	0,3	1,5	0,2

Fonte: o autor.

As absorvâncias nessas concentrações do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e do agente oxidante foram registradas em 470 nm, em intervalos de 1 minuto, com um tempo total de análise de 10 minutos.

Para um volume de 0,4 mL da solução aquosa estoque de OXONE®, seguiram-se os procedimentos descritos no item 3.2.4 totalizando um volume final de

3 ml, com concentração de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 2,22 mmol L⁻¹ de OXONE® e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9, identificada com o código WD012 conforme apresentado no Quadro 5.

Quadro 5 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD012.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H₂O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD012	0,5	1	0,1	1,5	0,4

Fonte: o autor.

Para um volume de 0,5 mL da solução estoque de OXONE® seguiram-se os procedimentos descritos no item 3.2.4 totalizando um volume final de 3 ml, com concentração de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 2,78 mmol L⁻¹ de OXONE® e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9, identificado com o código WD013 conforme apresentado no Quadro 6.

Quadro 6 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD013.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H₂O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD013	0,3	1	-	1,5	0,5

Fonte: o autor.

As absorbâncias nessas concentrações do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e do agente oxidante foram registradas em 470 nm, em intervalos de 1 minuto, com um tempo total de análise de 15 minutos.

3.2.6 Análise da oxidação do guaiacol sem a utilização do catalisador mimético ZIF-67 (DR)

Foram adicionados em um frasco de vidro a solução tampão pH 9 (Tris-HCl) e a solução aquosa estoque de guaiacol (2-metoxifenol). A mistura foi mantida sob

agitação em agitador do tipo Vórtex por 3 minutos. A solução foi transferida para uma cubeta de quartzo e adicionado a esta, a solução aquosa estoque de OXONE®, seguida de uma breve agitação manual da cubeta. Esta mistura reacional totalizou um volume de 3 ml, com concentração final de 44,5 mmol L⁻¹ de guaiacol, 2,78 mmol L⁻¹ de Oxone e 33,3 mmol L⁻¹ de solução tampão pH 9, identificado com o código WD014 como apresentado no Quadro 7. As análises foram realizadas por espectroscopia (UV-Vis) em um comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol.

Quadro 7 - Volumes (mL) e massa (mg) utilizados no ensaio WD014.

Ensaio	ZIF-67 (mg)	Tampão pH 9 (mL)	H ₂ O Milli-Q (mL)	Guaiacol (mL)	OXONE (mL)
WD014	-	1	-	1,5	0,5

Fonte: o autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises dos componentes da reação foram realizadas em diferentes concentrações a fim de identificar o melhor resultado para a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol. No Quadro 8 são apresentadas as concentrações dos componentes utilizados, sendo constante em todos os ensaios a concentração da solução de guaiacol ($44,5 \text{ mmol L}^{-1}$) e solução tampão de pH 9 ($33,3 \text{ mmol L}^{-1}$) para um volume total de 3 mL.

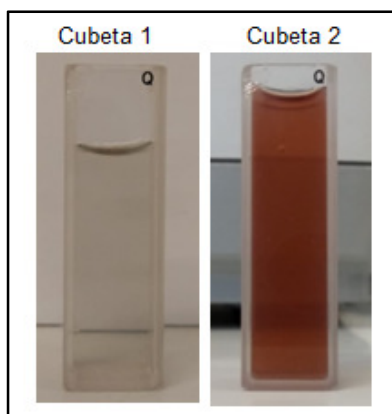
Quadro 8 – Concentrações do catalisador (ZIF-67 (DR)) e agente oxidante (OXONE®) utilizados nos ensaios.

Entrada	Ensaio	ZIF-67 (mg)	OXONE (mmol L^{-1})	Máximo de absorbância (AU, 470 nm)
1	WD015 (Branco)	1,0	-	0,206
2	WD014	-	2,78	0,166
3	WD007	1,0	1,67	0,837
4	WD004	1,0	0,55	0,120
5	WD005	1,0	1,11	0,248
6	WD012	0,5	2,22	0,851
7	WD013	0,3	2,78	0,893

Fonte: o autor.

No ensaio identificado como WD015 (Branco) foi analisado uma possível reação entre o catalisador mimético ZIF-67 (DR) adicionado à água (H_2O) Milli-Q e a solução tampão de pH 9. Esta solução reacional apresentou um valor de absorbância de 0,206 AU, sem ser observado alteração da leitura ao longo de 10 minutos. Na Figura 20 são apresentadas as imagens das cubetas de quartzo contendo a solução reacional WD015 (Branco) e a reação de oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol.

Figura 20 – Cubeta 1: solução reacional WD015 (Branco)
Cubeta 2: reação de oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol.



Fonte: o autor

A partir da imagem, observa-se que a cubeta 2, diferentemente da cubeta 1, apresenta a formação de moléculas que são absorvidas em um comprimento de onda de 470 nm, confirmando a formação do tetraguaiacol.

No ensaio com a concentração de $2,78 \text{ mmol L}^{-1}$ do agente oxidante OXONE[®] foi analisada a oxidação do guaiacol a tetraguaiacol sem a adição do catalisador mimético ZIF-67 (DR).

Esta reação não apresentou mudança em sua coloração nem em sua absorbância, tendo um resultado de 0,166 AU, não evidenciando a formação do tetraguaiacol. Na Figura 21 é apresentado a imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional código WD014.

Figura 21 - Cubeta de quartzo contendo a solução reacional código WD014.

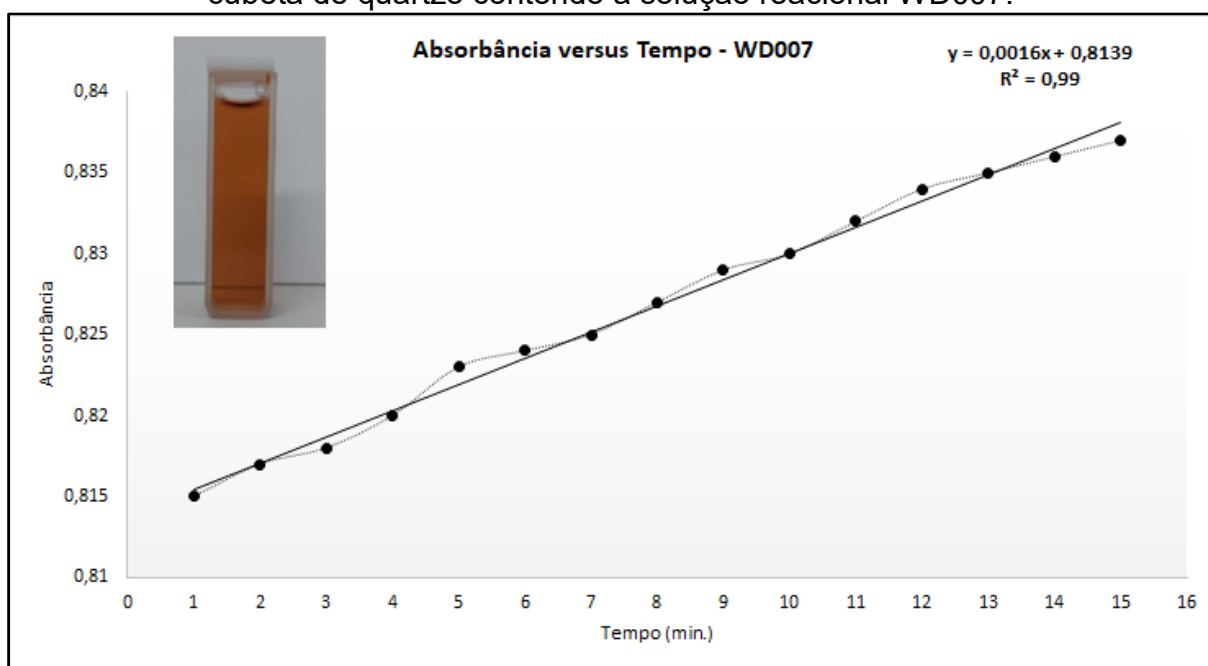


Fonte: o autor.

Inicialmente foi analisado o efeito do catalisador ZIF-67 (DR) na reação, utilizando o OXONE® como agente oxidante, nas concentrações apresentadas no Quadro 1 para o ensaio WD007. No momento da adição do guaiacol a solução reacional contendo o catalisador ZIF-67 (DR), água (H₂O) Milli-Q e a solução tampão de pH 9, não houve reação. Ao ser adicionado a concentração da solução aquosa de OXONE®, foi possível identificar imediatamente a troca de coloração de incolor para âmbar, cor característica da oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol.

A solução reacional foi analisada no espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 15 minutos como demonstrado na Figura 22.

Figura 22 – Gráfico de absorbância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD007.



Fonte: o autor.

Conforme demonstrado no gráfico obtido no ensaio WD007, a leitura de absorbância inicial foi registrada em 0,815 AU no primeiro minuto da leitura e finalizada com uma absorbância de 0,837 AU após 15 minutos. Os resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta são apresentados no Quadro 9.

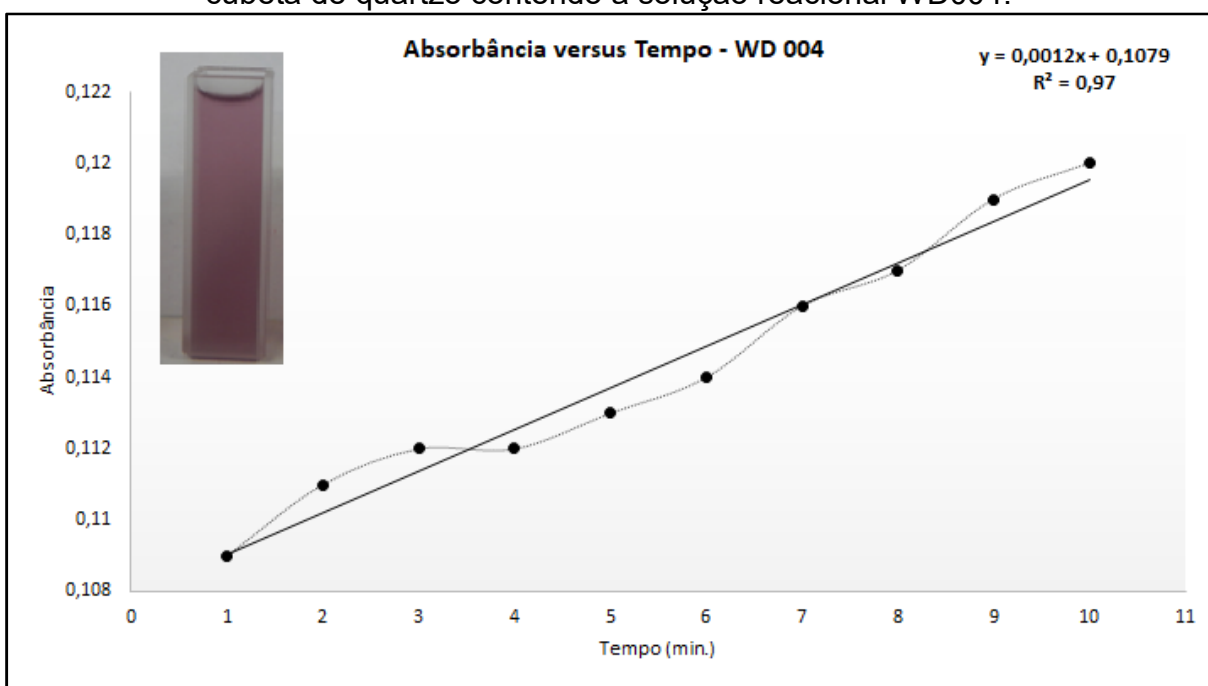
Quadro 9 – Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD007.

Descrição	Resultado
Atividade (U)	$1,8 \times 10^{-4}$
Atividade específica (SA)	$1,8 \times 10^{-4}$
R^2	0,99
Inclinação da reta	0,0016

Fonte: o autor.

No experimento WD 004 foram analisadas concentrações de 1,0 mg do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e $0,55 \text{ mmol L}^{-1}$ do agente oxidante OXONE®, sem ser observado a alteração na coloração da solução. A mistura reacional foi analisada no espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 10 minutos como demonstrado na Figura 23.

Figura 23 – Gráfico de absorbância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD004.



Fonte: o autor.

No ensaio a absorbância inicial foi registrada em 0,109 AU no primeiro minuto da leitura e finalizada com uma absorbância de 0,120 AU após 10 minutos. Os resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta são apresentados no Quadro 10.

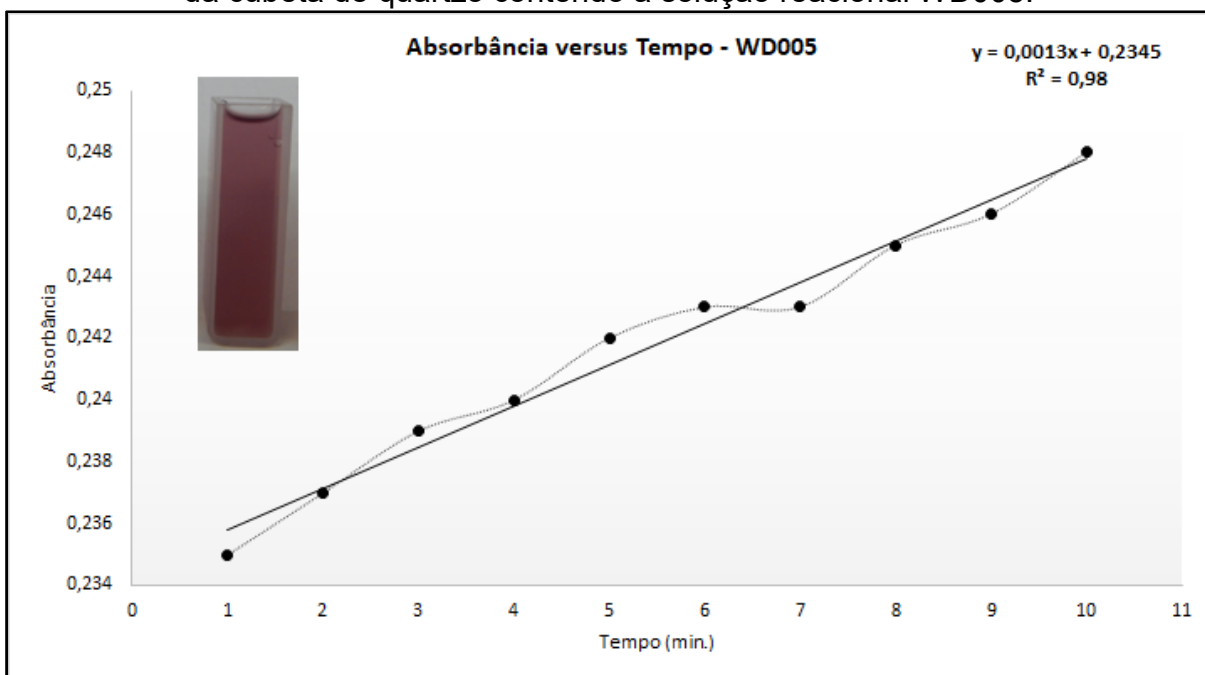
Quadro 10 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD004.

Descrição	Resultado
Atividade (U)	$1,35 \times 10^{-4}$
Atividade específica (SA)	$1,35 \times 10^{-4}$
R^2	0,97
Inclinação da reta	0,0012

Fonte: o autor.

Como no ensaio anterior (amostra WD004) não foi possível identificar visualmente a alteração da coloração da solução reacional com as concentrações de 1,0 mg do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e $1,11 \text{ mmol L}^{-1}$ do agente oxidante OXONE®. Esta, foi analisada no espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 10 minutos como demonstrado na Figura 24.

Figura 24 – Gráfico de absorvância *versus* tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD005.



Fonte: o autor.

O gráfico acima (ensaio WD005) apresentou uma absorvância inicial de 0,235 AU no primeiro minuto da leitura e finalizada com uma absorvância de 0,248 AU após 10 minutos. Os resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta são apresentados no Quadro 11

Quadro 11 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD005.

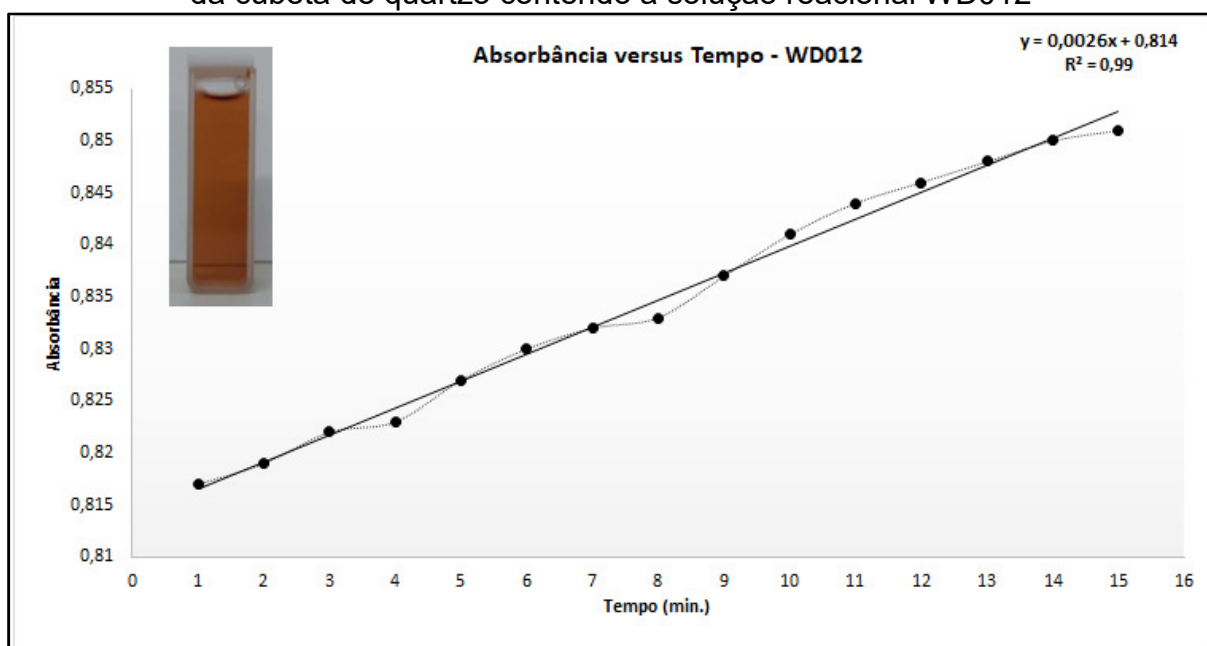
Descrição	Resultado
Atividade (U)	$1,47 \times 10^{-4}$
Atividade específica (SA)	$1,47 \times 10^{-4}$
R^2	0,98
Inclinação da reta	0,0013

Fonte: o autor.

Com o aumento da concentração da solução aquosa de OXONE® na solução reacional, foi observado melhores resultados comparado com os ensaios anteriores, mesmo com a diminuição do agente catalítico mimético ZIF-67 (DR).

Para o ensaio WD012 foram utilizadas concentrações de 0,5 mg do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e 2,22 mmol L⁻¹ da solução aquosa de OXONE®, havendo a troca imediata da coloração da solução de incolor para âmbar intensa, evidenciando a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) e a formação de tetraguaiacol. Esta solução analisada no espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 15 minutos como demonstrado na Figura 25.

Figura 25 – Gráfico de absorbância *versus* tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaicol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD012



Fonte: o autor.

Para este ensaio a leitura de absorbância inicial foi registrada em 0,817 AU no primeiro minuto da leitura e finalizada com uma absorbância de 0,851 AU. Os resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R² e inclinação da reta são apresentados no Quadro 12.

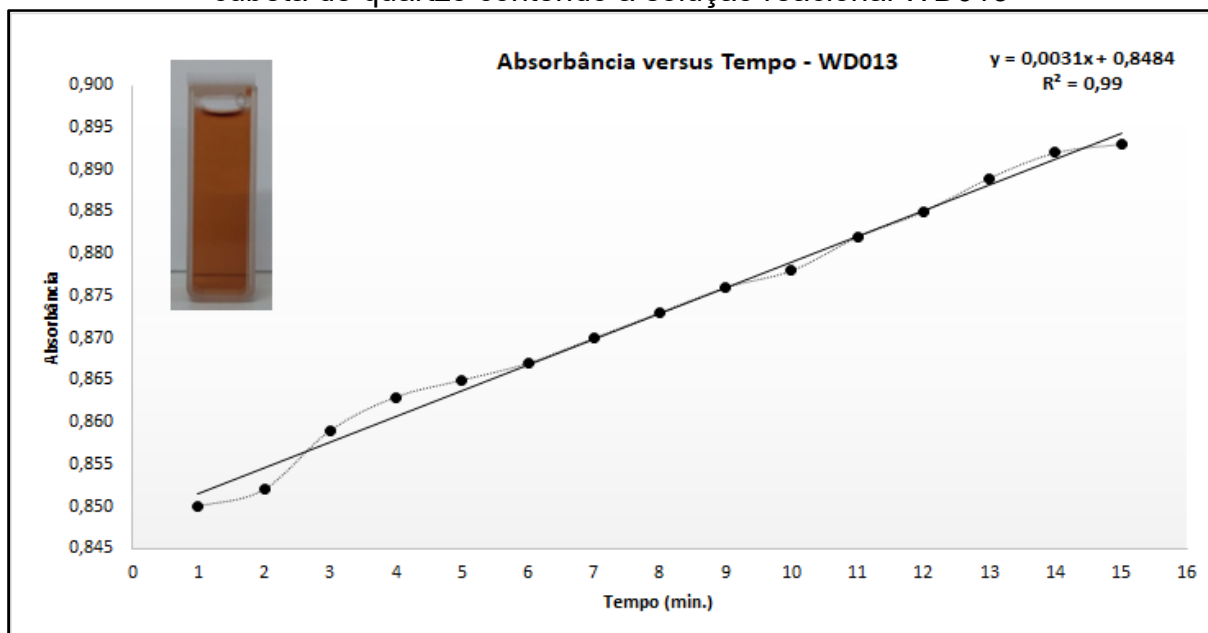
Quadro 12 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD012.

Descrição	Resultado
Atividade (U)	$2,93 \times 10^{-4}$
Atividade específica (SA)	$9,77 \times 10^{-4}$
R^2	0,99
Inclinação da reta	0,0026

Fonte: o autor.

No ensaio WD013 com concentrações de 0,3 mg do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e $2,78 \text{ mmol L}^{-1}$ da solução aquosa de OXONE® obteve-se resultados similares a amostra (WD012). Esta foi analisada no espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda de 470 nm para absorção do tetraguaiacol, em intervalos de 1 minuto e um tempo total de análise de 15 minutos como demonstrado na Figura 26.

Figura 26 – Gráfico de absorbância versus tempo obtidos por espectroscopia no UV-Vis (470 nm) para os ensaios de oxidação do guaiacol em tetraguaiacol e imagem da cubeta de quartzo contendo a solução reacional WD013



Fonte: o autor.

Para este ensaio a leitura de absorbância inicial foi registrada em 0,850 AU no primeiro minuto da leitura e finalizada com uma absorbância de 0,893 AU. Os

resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta são apresentados no Quadro 13.

Quadro 13 - Resultados dos cálculos de atividade (U), atividade específica (SA), R^2 e inclinação da reta para o ensaio WD013.

Descrição	Resultado
Atividade (U)	$3,5 \times 10^{-4}$
Atividade específica (SA)	$1,17 \times 10^{-3}$
R^2	0,99
Inclinação da reta	0,0031

Fonte: o autor.

Em todos os ensaios foi observado uma adequada incorporação do catalisador ZIF-67 (DR) a mistura reacional contendo a solução tampão (pH 9) e água (H_2O) Milli-Q. No momento da adição da solução aquosa de guaiacol, em todas as amostras, foi possível identificar visualmente que não houve a reação, não modificando a coloração das mesmas. Ao ser adicionado a concentração da solução aquosa de OXONE[®], foi possível identificar imediatamente a troca de coloração de incolor para âmbar, cor característica da oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol nas amostras WD007, WD012 e WD013. Nas amostras WD004 e WD005 não foi possível identificar a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol).

Comparando os resultados nos gráficos de absorbância *versus* tempo destas reações, obtidos pelo equipamento espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples modelo P3 marca Pro-tools, no comprimento de onda de 470 nm, foi possível afirmar que o oxidante peroximonossulfato de potássio - OXONE[®], em um volume acima de 0,3 mL ou concentração de 1,67 mmol/L e o catalisador ZIF-67 (DR) em massa acima de 0,3 mg oxida mais facilmente o 2-metoxifenol (guaiacol) em um volume total de 3 mL da solução reacional. Foi possível também, identificar visualmente a formação de um polímero após a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol nas amostras WD007, WD012 e WD013.

A atividade (U) e a atividade específica (SA) do catalisador ZIF-67 (DR) foram determinadas a partir do monitoramento da formação do produto tetraguaiacol utilizando para isso medidas de espectrofotometria no UV-Vis no comprimento de

onda de 470 nm. Em todos os ensaios obteve-se resultados de atividade (U) e atividade específica (SA) teoricamente baixos, com valores de $3,5 \times 10^{-4}$ para a atividade U e $1,17 \times 10^{-3}$ para a atividade específica (SA) no ensaio WD013, isso se deve ao alto poder de oxidação do peroximonossulfato de potássio - OXONE® em mistura com o catalisador mimético ZIF-67 (DR) tornando a cinética da reação muito rápida, assim não conseguindo ser detectada pelo equipamento utilizado para os ensaios deste trabalho.

Os resultados de atividade (U) e a atividade específica (SA) das amostras analisadas foram considerados relativamente baixos, comparando com os resultados do trabalho de Silva (2021), onde foi utilizado o catalisador ZIF-67 (DR) e o agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2). No trabalho Silva (2021), ao avaliar a atividade catalítica da ZIF-67 (DR), após o processo ultrassônico foi encontrado um resultado de atividade = 0,016 U, obtendo esse mesmo resultado para a atividade específica (SA), sendo este, 14,6 vezes maior que o resultado obtido no melhor ensaio (WD013) deste trabalho. No Quadro 14 é apresentado um resumo dos resultados dos ensaios apresentados neste trabalho.

Quadro 14 - Resumo dos resultados apresentados neste trabalho.

Ensaio	Absorbância Inicial	Absorbância Final	R ²	Atividade (U)	Atividade (SA)
WD015	0,206 AU	0,206 AU	--	--	--
WD014	0,166 AU	0,166 AU	--	--	--
WD013	0,850 AU	0,893 AU	0,99	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-3}$
WD012	0,817 AU	0,851 AU	0,99	$2,93 \times 10^{-4}$	$9,77 \times 10^{-4}$
WD005	0,235 AU	0,248 AU	0,98	$1,47 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-4}$
WD004	0,109 AU	0,120 AU	0,97	$1,35 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-4}$

Fonte: o autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, buscou-se avaliar a reação de oxidação do substrato fenólico 2-metoxifenol (guaiacol) em meio básico (pH 9) e temperatura ambiente, em diferentes massas do catalisador mimético ZIF-67 (DR) e concentrações do agente oxidante comercial OXONE®. Investigando a atividade mimética catalítica ao substrato fenólico 2-metoxifenol (guaiacol), o catalisador ZIF-67 (DR) mostrou um ótimo desempenho em conjunto com o oxidante peroximonossulfato de potássio (OXONE®). As análises foram medidas por espectrometria (UV/Vis) e gerados gráficos de absorbância versus tempo destas reações.

Foi possível observar a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) e a formação do tetraguaiacol em três amostras, com volume acima de 0,3 mL ou concentração acima 1,67 mmol/L do oxidante peroximonossulfato de potássio (OXONE®) e uma massa acima de 0,3 mg do catalisador ZIF-67 (DR), para volume total de 3 mL da solução reacional. Os resultados de atividade (U) e atividade específica (SA) foram teoricamente baixos, isso se deve ao alto poder de oxidação do peroximonossulfato de potássio – (OXONE) em mistura com o catalisador mimético ZIF-67 (DR), tornando a cinética da reação muito rápida, assim não conseguindo ser detectada pelo espectrofotômetro (UV/VIS) utilizado para os ensaios deste trabalho. Identificou-se também, a formação de um polímero após a oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol.

Dessa forma, conclui-se que rede ZIF-67 (DR) é um catalisador mimético eficiente para a catalise do agente oxidante peroximonossulfato de potássio - OXONE®, capaz de oxidar compostos fenólicos como o 2-metoxifenol (guaiacol), contribuindo para estudos futuros desta área.

Para trabalhos futuros sugere-se a investigação dos produtos formados nas reações de oxidação do 2-metoxifenol (guaiacol) em tetraguaiacol utilizando os métodos de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectrometria de massa de ionização por eletro-spray de cromatografia líquida (LC-ESIMS), espectroscopia de ¹H NMR ou de absorbância espectrofotométrica. Realizar também, as análises de consumo do guaiacol nestas reações utilizando o método de varredura no

equipamento espectrofotometria (UV-Vis) em uma faixa de absorbância de 200 nm a 400 nm.

REFERÊNCIAS

- AMARANTE, S. F. et al. Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, 12 maio 2016.
- AQSHA, A.; KATTA, L.; MAHINPEY, N. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol as Lignin Model Component Using Ni-Mo/TiO₂ and Ni-V/TiO₂ Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 6, p. 1351–1363, 2015.
- ARROYOS, G. et al. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): Uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.
- BRAGA, D. et al. Selective photochemical synthesis of 3,3'-dimethoxy-4,2'-dihydroxybiphenyl. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 172, n. 2, p. 115–120, 2005.
- BANERJEE, R. High-Throughput Synthesis of Zeolitic. **ReVision**, v. 939, n. February, p. 939–944, 2008.
- BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440–453, 2020.
- BORGES, C. D. et al. Caracterização de biopolímeros produzidos por *Beijerinckia* sp. 7070 em diferentes tempos de cultivo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 3, p. 327–332, 2004.
- CHEN, Z.; WAN, C. Biological valorization strategies for converting lignin into fuels and chemicals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. February, p. 610–621, 2017.
- CHEN, Z.; WANY, C. Machine Translated by Google **Revisões de energia renovável e sustentável**. v. 73, p. 610–621, 2017.
- CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. December 2018, p. 232–249, 2019.
- DE JESUS, Jemmyson Romário et al. Evaluation of a novel metal–organic framework as an adsorbent for the extraction of multiclass pesticides from coconut palm (*Cocos nucifera* L.): An analytical approach using matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 16, p. 3327–3334, 2017.
- DOERGE, D. R.; DIVI, R. L.; CHURCHWELL, M. I. Identification of the colored guaiacol oxidation product produced by peroxidases. **Analytical Biochemistry**, v. 250, n. 1, p. 10–17, 1997.

EK, Monica; GELLERSTEDT, Göran; HENRIKSSON, Gunnar (Ed.). **Pulping chemistry and technology**. Walter de Gruyter, 2009.

FENG, Y.; WANG, H.; YAO, J. Synthesis of 2D nanoporous zeolitic imidazolate framework nanosheets for diverse applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 431, n. 0010–8545, p. 213677, mar. 2021.

FÉREY, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191–214, 2008.

FREM, Regina CG et al. Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Química Nova**, v. 41, p. 1178-1191, 2018.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Lanthanoids in the metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.

GIL-RODRÍGUEZ, P. et al. A novel heme peroxidase from *Raphanus sativus* intrinsically resistant to hydrogen peroxide. **Engineering in Life Sciences**, v. 8, n. 3, p. 286-296, 2008.

HENRIKSSON, G.; EK, M.; GELLERSTEDT, G. **Wood Chemistry and Biotechnology**. Walter de Gruyter, 2009.

HOU, W.; HUANG, Y.; LIU, X. Highly Efficient and Recyclable ZIF-67 Catalyst for the Degradation of Tetracycline. **Catalysis Letters**, v. 150, n. 10, p. 3017–3022, 2020.

HUSSAIN, H.; GREEN, I. R.; AHMED, I. Journey describing applications of oxone in synthetic chemistry. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 5, p. 3329–3371, 2013.

JOHANNES, R.; GOSSELINK, A. **Lignin as a renewable aromatic resource for the chemical industry**. Wageningen University and Research, 2011.

KHAN, A. A.; ROBINSON, D. S. Hydrogen donor specificity of mango isoperoxidases. **Food Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 407–410, 1994.

KIM, S. H. et al. Regioselective ortho-hydroxylation of aryl moiety of 2-arylpyridines using Pd(OAc)₂/Oxone in PEG-3400/tert-BuOH. **Tetrahedron Letters**, v. 49, n. 41, p. 5863–5866, 2008.

KUMAR, K. et al. Inorganica Chimica Acta A review on contemporary Metal – Organic Framework materials. **INORGANICA CHIMICA ACTA**, v. 446, p. 61–74, 2016.

KUMAR, V. et al. Machine Translated by Google. **Tecnologia de biorecursos Machine Translated by Google**. v. 271, p. 462–472, 2019.

LEE, Y. R. et al. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering**

Journal, v. 271, p. 276–280, 2015.

LI, C. et al. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 21, p. 11559–11624, 2015.

LIU, C. et al. Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure. **Fuel**, v. 232, n. June, p. 632–638, 2018.

LUIS, A. et al. **REDES METALORGÂNICAS E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISA**. Química Nova, v. 37, p. 123-133, 2014.

NAGARKAR, S. S. et al. Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal-Organic Framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 10, p. 2881–2885, 4 mar. 2013.

NOWAKOWSKA, M. et al. Kinetic Study of the Pyrolysis and Oxidation of Guaiacol. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 122, n. 39, p. 7894–7909, 2018.

PARK, H. et al. Zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) rhombic dodecahedrons as full-spectrum light harvesting photocatalyst for environmental remediation. **Solid State Sciences**, v. 62, p. 82–89, 2016.

PARK, K. S. et al. Characterization of zeolitic imidazolate framework-derived polyhedral carbonaceous material and its application to electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 11, p. 9295–9306, 2016b.

PILÓ-VELOSO, D.; DO NASCIMENTO, E. A.; DE MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.

PHAN, A. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 58–67, 2010.

RAJESH BANU, J. et al. A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource Technology**, v. 290, n. July, p. 121790, 2019.

SALIBA, E. DE O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SILVA, Luciara Costa da. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas e a busca pela atividade biomimética tipo peroxidase. 2022.

SOARES, Danielle Reis. Economia Circular na Indústria de Celulose tipo Kraft: aproveitamento de resíduos dregs e grits. 2018. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

SONI 1, S.; BAJPAI 2, P. K.; ARORA 2, C. A review on metal-organic framework: synthesis, properties and application. **Characterization and Application of**

Nanomaterials, v. 2, n. 2, p. 1–20, 2018.

TONAMI, H. et al. Guaiacol oxidation products in the enzyme-activity assay reaction by horseradish peroxidase catalysis. **Chemistry Letters**, v. 33, n. 7, p. 796–797, 2004.

TRAVIS, B. R. et al. Facile oxidation of aldehydes to acids and esters with Oxone. **Organic Letters**, v. 5, n. 7, p. 1031–1034, 2003.

VALMOR, F. et al. Fenilpropanóides : ferramentas para promoção da estabilidade genômica Phenylpropanoids : tools for genomic stability promotion Universidade Federal do Piauí – UFPI. 2018.

VINARDELL, M. P.; MITJANS, M. Lignins and their derivatives with beneficial effects on human health. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 6, 2017.

WANDERLEY, K. A.; ALVES JÚNIOR, S.; PAIVA-SANTOS, C. DE O. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

YANG, C. et al. Nanostructured morphology control and phase transition of zeolitic imidazolate frameworks as an ultra-high performance adsorbent for water purification. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 10, p. 2667–2674, 2019.

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