



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto



Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – PROÁGUA
Mestrado em Engenharia Ambiental

Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)

Leandro Vinícius Alves Gurgel

Leandro Vinícius Alves Gurgel

Mercurização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos – PROÁGUA, Mestrado em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil
Universidade Federal de Ouro Preto
Co-Orientadora: Rossimiriam de Freitas Pereira Gil
Universidade Federal de Minas Gerais

Ouro Preto
Universidade Federal de Ouro Preto
2007

G979m

Gurgel, Leandro Vinícius Alves.

Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina [manuscrito]: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II) / Leandro Vinícius Alves Gurgel. - 2007.
xxiv, 180f.: il., color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos – PROÁGUA, Mestrado em Engenharia Ambiental.

1. Celulose - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Metais pesados - Teses. 4. Engenharia ambiental - Teses I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 504.03

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB – Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

*“Mercerização e Modificação Química de Celulose e Bagaço de Cana-de-
Açúcar com Anidrido Succínico e Trietilenotetramina: Preparação de Novos
Materiais Quelantes Para a Adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)”*

Autor: Leandro Vinícius Alves Gurgel

Dissertação defendida e aprovada, em 20 de março de 2007, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Laurent Frédéric Gil - Orientador
DEQUI/Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Vagner Roberto Botaro
UFSCar

Professora Dr.ª Cláudia Dumans Guedes
Universidade Federal de Ouro Preto

Dedico esse trabalho aos meus pais, fonte de
inspiração para o trabalho e de honestidade, e
ao meu orientador Laurent pelos ensinamentos
e amizade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Marise e Welby, que sempre estiveram ao meu lado me incentivando, auxiliando e acima de tudo acreditando no caminho que eu escolhi, e dando condições para que esse sonho se tornasse realidade. Obrigado pelo amor incondicional.

A minha namorada, Aline, que me incentivou todos os dias e me apoiou nas horas necessárias, confortando-me durante minha caminhada. Obrigado pelo amor!

Ao meu orientador, Laurent, que abriu as portas de seu laboratório e me ofereceu a oportunidade de realizar este trabalho, acreditando em meu potencial e me incentivando todos os dias. O meu obrigado pela amizade e pelos ensinamentos.

A Prof.^a Tânia, que esteve sempre presente, auxiliando e ajudando na compreensão dos resultados. Obrigado pela amizade.

Ao amigo e companheiro de mestrado Osvaldo, que demonstrou-se extremamente solidário em minha chegada ao laboratório, e que me ajudou muito nesta caminhada, proporcionando um bom ambiente de trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Dalila e Fernando, que estiveram sempre presentes na bancada comigo, ajudando a obter muitos dos resultados presentes neste trabalho. Obrigado pela dedicação e amizade.

Ao aluno de iniciação científica Bruno, que esteve sempre preparando boa parte de meus materiais de partida. Obrigado pela dedicação e amizade.

A Graziela, aluna incansável, obrigado pelas palavras de incentivo.

Aos colegas de laboratório, Gilberto, Fausto, Mônica, Flaviane e Fernanda pela amizade e auxílio nas horas de necessidade.

Ao Prof. Geraldo Magela, que sempre me ajudou e pela amizade demonstrada.

Ao Prof. Vagner Botaro, que sempre esteve disponível para discutir os resultados e compartilhar seu conhecimento. Obrigado pela amizade e ensinamentos.

A Prof.^a Cláudia Guedes, que sempre me atendeu com extremo carinho e atenção. Obrigado pela amizade e ensinamentos.

Ao companheiro de graduação e amigo, Júlio, foi graças a tua generosidade que pude realizar um bom trabalho. Muito obrigado por tudo!

Aos amigos Marcos Ribeiro e Antônio Otávio pela ajuda na revisão bibliográfica e pela amizade a mim dedicada.

As pessoas que por ventura não foram mencionadas aqui, mas que por isso não deixaram de ser importantes nessa caminhada.

Muito obrigado.

“Você é mais capaz do que pensa ser. Seu poder de realização pode revolucionar situações e operar profundas transformações no meio em que vive. Bem pensando e agindo, a força infinita de Deus se plenifica em você”.

Lourival Lopes

VIII

Sumário

Lista de Figuras	XIV
Lista de Tabelas	XVI
Lista de Esquemas	XVIII
Lista de Abreviações e Símbolos	XIX
Resumo	XXI
Abstract	XXIII
Capítulo 1	1
1. Introdução	1
1.1. A produção de biomassa e o impacto ambiental	1
1.2. A poluição ambiental	2
1.3. A poluição dos recursos hídricos	2
1.4. Metais pesados	3
1.5. A remoção dos metais pesados	5
1.6. Objetivos	5
1.6.1. Gerais	5
1.6.2. Específicos	6
Capítulo 2	8
2. Revisão bibliográfica	8
2.1. Celulose	8
2.1.1. Estrutura e propriedades da celulose	11
2.1.1.1. Estruturas da celulose nativa	11
2.1.1.2. Estrutura cristalina da celulose	12
2.1.1.3. Celulose I	15
2.1.1.4. Celulose II	16
2.1.2. Influência da arquitetura supramolecular na modificação química de celulose	17
2.1.3. Métodos de Ativação da celulose	18
2.1.3.1. Mercerização	18
2.1.3.2. Uso de solventes específicos	18
2.1.4. Fontes comerciais de celulose	19
2.2. A cana-de-açúcar	20
2.2.1. Hemiceluloses	22
2.2.2. Ligninas	22
2.2.3. Celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar	24
2.3. Remoção e recuperação de metais pesados	26
2.3.1. Síntese de ésteres de materiais lignocelulósicos	27
2.3.2. Amidação de materiais lignocelulósicos succinilados	30
2.3.3. Síntese de sais de amônio quaternários	31
2.3.4. Adsorção de metais pesados pela celulose e bagaço de cana-de-açúcar modificados	33
2.4. Os metais pesados	36
2.4.1. Cobre	39
2.4.1.1. Toxicidade	39
2.4.2. Cádmio	39

2.4.2.1. Toxicidade	40
2.4.3. Cromo	41
2.4.3.1. Toxicidade	41
2.4.4. Chumbo	42
2.4.4.1. Toxicidade	43
2.5. Modelos de Adsorção	43
2.5.1. Adsorção química	45
2.5.2. O modelo teórico de adsorção de Langmuir	45
2.5.3. Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem	51
Capítulo 3	53
3. Materiais e métodos	53
3.1. Materiais	53
3.1.1. Purificação de solventes e reagentes	54
3.1.1.1. Piridina	54
3.1.1.2. Dimetilformamida	54
3.1.2. Soluções para titulação compleximétrica	54
3.1.2.1. Solução padrão de zinco	54
3.1.2.2. Solução padrão de EDTA	55
3.1.2.3. Solução padrão de Magnésio	55
3.1.2.4. Solução tampão pH 10	55
3.1.3. Soluções estoque dos íons metálicos	56
3.1.3.1. Chumbo (II)	56
3.1.3.2. Cádmio (II)	56
3.1.3.3. Cobre (II)	56
3.1.3.4. Cromo (VI)	56
3.2. Métodos	57
3.2.1. Preparação da celulose	57
3.2.1.1. Mercerização da celulose	57
3.2.2. Preparação do bagaço de cana-de-açúcar	57
3.2.2.1. Mercerização do bagaço de cana-de-açúcar	58
3.2.3. Modificação química da C e da CM com anidrido succínico	59
3.2.3.1. Cinética de succinilação da C e da CM	59
3.2.3.2. Estudo da succinilação da C e da CM em função da concentração de anidrido succínico	60
3.2.3.3. Preparação da C 2 e da CM 2	61
3.2.4. Modificação química da C 1 e da CM 1 com trietilenotetramina (TETA)	61
3.2.4.1. Cinética de amidação da CM 1 em função do tempo de reação com DIC	61
3.2.4.2. Estudo da amidação da CM 1 em função da temperatura de reação	62
3.2.4.3. Estudo da amidação da CM 1 em função do tempo de reação com TETA	63
3.2.4.4. Estudo da amidação da CM 1 em função da concentração de DIC	63
3.2.4.5. Modificação química da C 1 com TETA	64
3.2.5. Modificação química da CM 1 com TETA através da formação de anidrido interno	64
3.2.6. Síntese do sal de amônio quaternário	66
3.2.7. Modificação química do B e do BMM com anidrido succínico	67
3.2.7.1. Cinética de succinilação do B e do BMM	67

3.2.7.2. Estudo da succinilação do BMM em função da concentração de anidrido succínico	68
3.2.7.3. Preparação do B 2 e do BMM 2	68
3.2.8. Modificação química do B 1 e do BMM 1 com TETA.....	69
3.2.9. Modificação química do B 1 com TETA através da formação de anidrido interno.....	70
3.3. Caracterização dos materiais	71
3.3.1. Conteúdo de alfa-celulose	71
3.3.2. Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses.....	72
3.3.3. Determinação do índice de cristalinidade (I_c)	72
3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	73
3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	73
3.3.6. Análise Elementar de C, H e N (CHN)	73
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	74
3.3.8. Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX).....	74
3.3.9. Percentagem de ganho de massa (pgm).....	74
3.3.10. Grau de succinilação.....	75
3.3.11. Grau de aminação	75
3.4. Estudos da adsorção dos íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais contendo funções ácido carboxílico	76
3.4.1. Estudo cinético da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2	76
3.4.2. Estudo do pH de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2	77
3.4.3. Isotermas de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) usando os materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2	78
3.5. Estudos da adsorção dos íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais contendo funções amina	79
3.5.1. Estudo cinético da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5.....	80
3.5.2. Estudo do pH de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5.....	81
3.5.3. Isotermas de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) usando os materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5.....	81
3.6. Estudo da adsorção do íon Cr (VI) pela CM 6	82
3.6.1. Estudo cinético da adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6.....	82
3.6.2. Estudo do pH de adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6	83
3.6.3. Isoterma de adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6.....	83
3.7. Número de coordenação	84
Capítulo 4	85
4. Resultados e discussão.....	85
4.1. Conteúdo de alfa-celulose	85
4.2. Perda de massa do bagaço de cana-de-açúcar durante os tratamentos com NaOH 20%.....	86
4.3. Análise da difração de raios-X	87
4.3.1. Celulose	87

4.3.2. Bagaço de cana-de-açúcar	88
4.4. Índice de cristalinidade (I_c).....	90
4.5. Análise dos FTIRs	91
4.5.1. Celulose	91
4.5.2. Bagaço de cana-de-açúcar	94
4.6. Análise dos TGA-DTAs	97
4.6.1. Celulose	97
4.6.2. Bagaço de cana-de-açúcar	98
4.7. Síntese dos novos materiais.....	100
4.7.1. Modificação química da C e da CM com anidrido succínico.....	100
4.7.1.1. Cinética de succinilação da C e da CM	100
4.7.1.2. Estudo da succinilação da C e da CM em função da concentração de anidrido succínico.....	104
4.7.1.3. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação da celulose não mercerizada.....	106
4.7.1.4. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação da celulose mercerizada.....	107
4.7.2. Modificação química da C 1 e da CM 1 com trietilenotetramina (TETA).....	108
4.7.2.1. Cinética de amidação da CM 1 em função do tempo de reação com DIC	108
4.7.2.2. Estudo da amidação da CM 1 em função da temperatura de reação	110
4.7.2.3. Estudo da amidação da CM 1 em função do tempo de reação com TETA	112
4.7.2.4. Estudo em função da amidação da CM 1 em função da concentração de DIC	112
4.7.2.5. Modificação química da C 1 com TETA.....	113
4.7.2.6. Modificação química da CM 1 com TETA através da formação de anidrido interno.....	114
4.7.2.7. Quaternização das funções amina da CM 3.....	116
4.7.3. Modificação química do B e do BMM com anidrido succínico.....	117
4.7.3.1. Cinética de succinilação do B e do BMM	117
4.7.3.2. Estudo da succinilação do BMM em função da concentração de anidrido succínico	122
4.7.3.3. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação do bagaço de cana-de-açúcar não mercerizado	123
4.7.3.4. Modificação química do B 1 e do BMM 1 com trietilenotetramina	124
4.7.3.5. Modificação química do BMM 1 com TETA através da formação de anidrido interno	125
4.8. Caracterização dos novos materiais sintetizados.....	127
4.8.1. Análise elementar de C, H e N	127
4.9.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	128
4.9.2.1. Caracterização da C 1 e da CM 1	128
4.9.2.2. Caracterização do B 1 e do BMM 1	129
4.9.2.3. Caracterização da C 3 e da CM 3	130
4.9.2.4. Caracterização do B 3 e do BMM 3	132
4.9.2.5. Caracterização da CM 4 e CM 5 e do BMM 4 e BMM 5	132
4.9.2.5. Caracterização da CM 6	135

4.9.3. Caracterização por análise térmica (TGA-DTA).....	135
4.9.3.1. Caracterização da C 1, CM 1, C 3, CM 3 e CM 6.....	135
4.9.3.2. Caracterização do B 1, BMM 1, B 3, BMM 3	138
4.10. Estudo das propriedades de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela C 2, CM 2, CM 3 e CM 5.....	139
4.10.1. Efeito do tempo de contato.....	140
4.10.1.1. C 2 e CM 2	140
4.10.1.2. CM 3 e CM 5.....	141
4.10.2. Estudo em função do pH	141
4.10.2.1. C 2 e CM 2	141
4.10.2.2. CM 3 e CM 5.....	143
4.10.3. Isotermas de adsorção.....	146
4.11. Estudo das propriedades de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5.....	150
4.11.1. Efeito do tempo de contato.....	150
4.11.1.1. B 2 e BMM 2	150
4.11.1.2. BMM 3 e BMM 5.....	151
4.11.2. Estudo em função do pH	152
4.11.2.1. B 2 e BMM 2	152
4.11.2.2. BMM 3 e BMM 5.....	153
4.11.3. Isotermas de adsorção.....	154
4.12. Estudo das propriedades de adsorção de Cr (VI) pela CM 6	158
4.12.1. Efeito do tempo de contato.....	158
4.12.1.1. Cinética de adsorção	158
4.12.2. Estudo em função do pH	160
4.12.3. Isoterma de adsorção	162
4.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX)	163
Capítulo 5	166
Conclusão	166
Capítulo 6	170
Referências Bibliográficas	170
Anexos	178
Anexo I	178

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura molecular da celulose ($n = GP$, grau de polimerização).....	10
Figura 2.2 – Curvas de difração de raios-X de modificações de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (I_{rel} = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração).....	14
Figura 2.3 – Diagrama de fases do polimorfismo da celulose.....	14
Figura 2.4 – Estrutura cristalina da celulose I β : a) projeção da cela unitária (CU) ao longo do plano a-b; b) projeção da CU para o plano de difração (100)	15
Figura 2.5 – Estrutura cristalina da celulose II: a) projeção da cela unitária (CU) ao longo do plano a-b; b) projeção da CU para o plano de difração (010)	17
Figura 2.6 – Principais unidades aromáticas presentes na lignina	23
Figura 2.7 – Estrutura esquemática reduzida da lignina, os três precursores básicos e suas proporções	24
Figura 2.8 – Esterificação intramolecular entre as funções ácido carboxílico e os grupos hidroxila na superfície das fibras modificadas	29
Figura 2.9 – Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente	37
Figura 4.1 – Curvas de difração de raios-X da C e da CM.....	88
Figura 4.2 – Feixe de fibra de celulose contendo lignina e polioses.....	88
Figura 4.3 – Curvas de difração de raios-X do B, BM e do BMM	90
Figura 4.4 – (a) Espectro de FTIR (3500-1160 cm^{-1}) da C e CM; (b) Espectro de FTIR (1200-640 cm^{-1}) da C e CM	92
Figura 4.5 – (a) Espectro de FTIR (3500-1400 cm^{-1}) do B, BM e BMM; (b) Espectro de FTIR (1400-600 cm^{-1}) do B, BM e BMM.....	95
Figura 4.6 – (a) TGA-DTA de celulose não mercerizada; (b) TGA-DTA de celulose mercerizada com NaOH 20%.....	98
Figura 4.7 – (a) TGA-DTA de B; (b) TGA-DTA de BM; (c) TGA-DTA de BMM.....	99
Figura 4.8 – (a) gráfico do ganho de massa versus tempo de reação para succinilação da C e CM; (b) gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus tempo de reação para succinilação da C e CM	102
Figura 4.9 – Gráfico relacionando a concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa para a succinilação da C e da CM	104
Figura 4.10 – Modelo cinético de primeira ordem para a succinilação da celulose.....	106
Figura 4.11 – Modelo cinético de primeira ordem para a succinilação da celulose mercerizada	107
Figura 4.12 – Estrutura do intermediário de reação de amidação CM 1-DIC.....	110
Figura 4.13 – Possíveis modos de ancoramento da PEI na matriz de celulose	110
Figura 4.14 – (a) gráfico do ganho de massa versus tempo de reação para succinilação do B e do BMM; (b) gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus tempo de reação para succinilação do B e do BMM	119
Figura 4.15 – Gráfico relacionando a concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa para a succinilação do B e do BMM	121
Figura 4.16 – Modelo cinético de ordem zero para a succinilação do B.....	123
Figura 4.17 – (a) Espectros de FTIR da C e C 1; (b) Espectros de FTIR da CM e CM 1.....	128
Figura 4.18 – (a) Espectro de FTIR do B e B 1; (b) Espectro de FTIR do BMM e BMM 1 ..	129

Figura 4.19 – (a) Espectro de FTIR da C 1 e C 3; (b) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 3...	131
Figura 4.20 – (a) Espectro de FTIR do B 1 e B 3; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 3	132
Figura 4.21 – (a) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 4; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 4	133
Figura 4.22 – (a) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 5; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 5	134
Figura 4.23 – Espectro de FTIR para a CM 3 e a CM 6	135
Figura 4.24 – (a) TGA-DTA da C 1 e CM b; (b) TGA-DTA da C 3 e CM 3	136
Figura 4.25 – TGA-DTA da CM 3 e da CM 6	137
Figura 4.26 – (a) TGA-DTA do B 1 e do BMM 1; (b) TGA-DTA do B 3 e do BMM 3	138
Figura 4.27 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) C 2 e (b) CM 2	140
Figura 4.28 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) CM 3 e (b) CM 5	141
Figura 4.29 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) C 2 e (b) CM 2	142
Figura 4.30 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) CM 3 e (b) CM 5	145
Figura 4.31 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) C 2 e (b) CM 2	146
Figura 4.32 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) CM 3 e (b) CM 5	147
Figura 4.33 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo (a) B 2 e (b) BMM 2	150
Figura 4.34 - Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) BMM 3 e (b) BMM 5	151
Figura 4.35 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) B 2 e (b) BMM 2	152
Figura 4.36 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) BMM 3 e (b) BMM 5	154
Figura 4.37 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) B 2 e (b) BMM 2	154
Figura 4.38 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) BMM 3 e (b) BMM 5	155
Figura 4.39 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr (VI) pela CM 6	158
Figura 4.40 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para a adsorção de Cr (VI) pela CM 6	159
Figura 4.41 – Efeito do pH na adsorção de Cr (VI) pela CM 6	161
Figura 4.42 – Isoterma de adsorção de Cr (VI) pela CM 6	162
Figura 4.43 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para (a) CM 2- Cu^{2+} (b) CM 2- Pb^{2+} (c) CM 2- Cd^{2+}	164
Figura 4.44 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para a CM 6- Cr^{6+}	164
Figura 4.45 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para (a) BMM 2- Cu^{2+} (b) BMM 2- Pb^{2+} (c) BMM 2- Cd^{2+}	165

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição de algumas fontes de celulose.....	20
Tabela 2.2 - Composição em carboidrato, grau de polimerização (GP), e índice de cristalinidade (I_c) de algumas amostras de celulose	20
Tabela 2.3 - Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca).....	21
Tabela 2.4 - Classificação dos processos de polpação de acordo com rendimento da polpa...	25
Tabela 2.5 – Capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para celulose e para o bagaço de cana modificados com anidrido succínico.....	34
Tabela 2.6 – Capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} para celulose e bagaço de cana modificados com etilenodiamina e trietilenotetramina	34
Tabela 2.7 – Logaritmo da constante de formação do complexo entre os metais e ligantes em e TETA.....	35
Tabela 2.8 – Capacidade máxima de adsorção de cromo (VI) para alguns materiais.....	35
Tabela 2.9 - Níveis típicos dos metais selecionados observados no meio ambiente.....	38
Tabela 2.10 - Relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L	51
Tabela 3.1 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo cinético.....	77
Tabela 3.2 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo em função do pH	78
Tabela 3.3 – Materiais e faixas das concentrações dos íons metálicos usados nas isotermas de adsorção	79
Tabela 3.4 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo cinético.....	80
Tabela 3.5 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo em função do pH	81
Tabela 3.6 – Materiais e faixas das concentrações dos íons metálicos usados nas isotermas de adsorção.....	82
Tabela 4.1 – Resultados dos tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar com solução aquosa de NaOH 20%, 25°C	86
Tabela 4.2 – Material, tipo de celulose e índice de cristalinidade.....	91
Tabela 4.3 – Bandas características de espectro de FTIR relacionadas à transformação (celulose I → celulose II) pelo tratamento com NaOH	93
Tabela 4.4 – Números de onda de bandas para madeira de Spruce, celulose de Spruce e holocelulose de Spruce de acordo com a literatura	96
Tabela 4.5 – Tempos de reação, ganhos de massa e concentrações de funções ácido carboxílico obtidas na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1	101
Tabela 4.6 – Equação da reta e o coeficiente de correlação para a succinilação da C e da CM	104
Tabela 4.7 – Massa de anidrido succínico (AS), ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico obtidos na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1.....	105

Tabela 4.8 - Massa de anidrido succínico (AS), ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico teórica obtidos na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1	106
Tabela 4.9 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de primeira ordem	106
Tabela 4.10 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de primeira ordem	107
Tabela 4.11 – Tempo de agitação com DIC, ganho de massa e a concentração de funções amina nas CM 3s	109
Tabela 4.12 – Temperatura de reação, ganho de massa e a concentração de funções amina.	111
Tabela 4.13 – Tempo de agitação com TETA, ganho de massa e a concentração de funções amina	112
Tabela 4.14 – Equivalentes de DIC, ganho de massa e a concentração de funções amina	112
Tabela 4.15 – Tipo de material obtido, ganho de massa e a concentração de funções amina	113
Tabela 4.16 – Material, ganho de massa e a concentração de funções amina.....	115
Tabela 4.17 – Tempos de reação, ganhos de massa e a concentrações de funções ácido carboxílico obtidas na succinilação do B e do BMM para a obtenção dos produtos B 1 e BMM 1	118
Tabela 4.18 – Equação da reta e coeficiente de correlação para a succinilação do B e do BMM	121
Tabela 4.19 – Massa de anidrido succínico, tempo de reação, ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico	122
Tabela 4.20 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de ordem zero.....	123
Tabela 4.21 – Material, ganho de massa e a concentração funções amina para a amidação do B 1 e do BMM 1	124
Tabela 4.22 – Material, ganho de massa e a concentração de funções amina.....	126
Tabela 4.23 – Resultados da análise elementar de C, H e N, ganho de massa e a concentração de funções amina dos materiais modificados com TETA	127
Tabela 4.24 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais	136
Tabela 4.25 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais	138
Tabela 4.26 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais	139
Tabela 4.27 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação	147
Tabela 4.28 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação	147
Tabela 4.29 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação	155
Tabela 4.30 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação	155
Tabela 4.31 – Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem, q_e calculado, q_e experimental, desvio padrão, velocidade de adsorção inicial e o coeficiente de correlação para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem	159
Tabela 4.32 - Parâmetros de adsorção de Langmuir para Cr (VI), energia livre padrão de Gibbs e o fator de separação.....	162
Tabela 5.1 – Referências, estruturas dos materiais adsorventes e parâmetros de Langmuir dos materiais usados nos estudos de adsorção	168

Lista de Esquemas

Esquema 2.1 – Formação de complexo de celulose em hidróxido de cupramônio.....	19
Esquema 2.2 – Reação de fibra lignocelulósica com anidrido succínico (suporte sólido: celulose, bagaço de cana-de-açúcar, madeira).....	28
Esquema 2.3 – Reação de succinilação da lignina	28
Esquema 3.1 – Mercerização da celulose: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II	57
Esquema 3.2 – Mercerização do bagaço de cana-de-açúcar: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II e hidrólise de lignina e polioses	59
Esquema 3.3 – Preparação da C 1 e da CM 1.....	60
Esquema 3.4 – Preparação da C 2 e da CM 2.....	61
Esquema 3.5 – Preparação da CM 3.....	62
Esquema 3.6 – Preparação da CM 5 através da formação da CM 4.....	65
Esquema 3.7 – Preparação da CM 6.....	66
Esquema 3.8 – Preparação do B 1 e do BMM 1.....	68
Esquema 3.9 – Preparação do B 1 e do BMM 1.....	69
Esquema 3.10 – Preparação do B 3 e do BMM 3	70
Esquema 3.11 – Preparação do BMM 5 através da formação do BMM 4.....	71
Esquema 4.1 – Possível mecanismo do rearranjo molecular das cadeias de celulose na mercerização.....	87
Esquema 4.2 – Succinilação da C e da CM.....	101
Esquema 4.3 – Ancoramento da TETA na CM 1.....	109
Esquema 4.4 – Amidação da CM 1 através da formação de anidrido interno	115
Esquema 4.5 – Quaternização das funções amina da CM 3.....	117
Esquema 4.6 – Succinilação do B e do BMM.....	118
Esquema 4.7 – Amidação do B e do BMM.....	124
Esquema 4.8 – Amidação do BMM 1 através da formação de anidrido interno.....	126

Lista de Abreviações e Símbolos

AGU – Unidade de anidroglicose

GP – Grau de polimerização

CU – Cella unitária

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

^{13}C -CP/MAS RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 de alta resolução do estado sólido

RMN- H^1 – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1

RMN- C^{13} – Ressonância magnética nuclear de carbono 13

TGA – Análise termogravimétrica

NRC – National Research Council

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

R_L – Fator de separação constante adimensional

$Q_{\text{máx}}$ – Quantidade máxima adsorvida (mg/g)

C_e – Concentração de equilíbrio de íon metálico C_e (mg/L)

b – Constante de Langmuir (L/mg)

R^2 – Coeficiente de correlação

q_e – Quantidade máxima adsorvida no equilíbrio (mg/g)

$K_{2,\text{ads}}$ – Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem (g/mg.min)

q_t – Quantidade adsorvida em um tempo t (mg/g)

h – Velocidade de adsorção inicial (mg/g.min)

ΔG° – Energia livre padrão de Gibbs

C – Celulose

CM – Celulose mercerizada

C 1 – Celulose modificada 1 contendo funções ácido carboxílico

CM 1 – Celulose mercerizada modificada 1 contendo funções ácido carboxílico

C 2 – Celulose modificada 2 contendo funções carboxilato

CM 2 – Celulose mercerizada modificada 2 contendo funções carboxilato

C 3 – Celulose modificada 3 contendo funções amina

CM 3 – Celulose mercerizada modificada 3 contendo funções amina

CM 4 – Celulose mercerizada modificada 4 contendo funções anidrido de ácido carboxílico

CM 5 – Celulose mercerizada modificada 5 contendo funções amina

B – Bagaço de cana-de-açúcar

BM – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado uma vez

BMM – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes

B 1 – Bagaço de cana-de-açúcar modificado 1 contendo funções ácido carboxílico

BMM 1 – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 1 contendo funções ácido carboxílico

B 2 – Bagaço de cana-de-açúcar modificado 2 contendo funções carboxilato

BMM 2 – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 2 contendo funções carboxilato

B 3 – Bagaço de cana-de-açúcar modificado 3 contendo funções amina

BMM 3 – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 3 contendo funções amina

BMM 4 – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 4 contendo funções anidrido de ácido carboxílico

BMM 5 – Bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 5 contendo funções amina

ppm – Porcentagem de perda de massa

pgm - Porcentagens de ganho de massa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

C_{COOH} – Concentração de funções ácido carboxílico (mmol/g)

C_{NH-NH_2} – Concentração de funções amina (mmol/g)

Resumo

A celulose e o bagaço de cana-de-açúcar foram usados na preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de metais pesados. Foram realizadas modificações físicas e químicas nesses biopolímeros com o objetivo de preparar materiais para adsorver metais pesados como o chumbo, o cádmio, o cobre e o cromo. Essas modificações incluem a mercerização da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar e o tratamento dos materiais não mercerizados e mercerizados com anidrido succínico para a introdução de funções ácido carboxílico. Em seguida essas funções ácidas foram modificadas com trietilenotetramina, um ligante polidentado, para o ancoramento de grupos amina nos materiais. Esses grupos amina foram quaternizados usando iodeto de metila para a obtenção de grupos amônio quaternários.

Os efeitos da mercerização foram avaliados pelas técnicas de difração de raios-X, FTIR e TGA-DTA. Os materiais obtidos pelas modificações químicas foram caracterizados por FTIR, TGA-DTA e análise elementar de C, H e N. Os ganhos de massa e as concentrações de funções ácidas e básicas introduzidas foram calculados.

A celulose e o bagaço de cana mercerizados succinilados apresentaram em relação à celulose e o bagaço de cana não mercerizados succinilados um aumento de 7,1 e 12,1% no ganho de massa e de 0,4 e 0,2 mmol/g na concentração de funções ácido carboxílico respectivamente.

A celulose e o bagaço de cana mercerizados succinilados modificados com trietilenotetramina apresentaram em relação à celulose e o bagaço de cana não mercerizados succinilados modificados com trietilenotetramina um aumento de 13,7 e 5,1% no ganho de massa e de 0,8 e 0,3 mmol/g na concentração de funções amina respectivamente.

Um dos materiais contendo grupos amina foi quaternizado visando a preparação de um material contendo grupos amônio quaternários capazes de realizar troca-aniônica.

Os materiais quelantes obtidos foram usados em estudos de adsorção e suas capacidades máximas de adsorção foram avaliadas pelo modelo de Langmuir e comparadas.

A celulose e o bagaço de cana mercerizados succinilados apresentaram em relação à celulose e o bagaço de cana não mercerizados succinilados um aumento na capacidade de adsorção de 32,6 e 83,3 mg/g de Pb^{2+} , 16,3 e 43,6 mg/g de Cd^{2+} , 17,5 e zero mg/g de Cu^{2+} respectivamente, o que comprova a eficiência da mercerização na preparação de materiais com maior poder de adsorção.

Palavras-chave: celulose, bagaço de cana, mercerização, succinilação, modificação química, anidrido succínico, trietilenotetramina, quaternização, iodeto de metila, adsorção, metais pesados e oxianions.

Abstract

Cellulose and sugarcane bagasse were used in the preparation of new chelating materials for adsorption of heavy metals. Physical and chemical modifications were accomplished in those biopolymers aiming the preparation of materials able to adsorb heavy metals as lead, cadmium, copper and chromium. Those modifications include the non-mercerization of cellulose and sugarcane bagasse and the treatment of mercerized and mercerized materials with succinic anhydride for the introduction of carboxylic acid functions. Then, those acid functions were modified with triethylenetetramine, as a polydentate ligand, to anchor amine groups to the materials. Those amine groups were quaternized using methyl-iodide to obtain quaternary ammonium groups.

Mercerization effects were evaluated by x-ray diffraction, FTIR and TGA-DTA. The materials obtained by chemical modifications were characterized by FTIR, TGA-DTA and elemental analysis of C, H and N. Mass gains and the concentrations of introduced acid and basic functions were calculated.

Compared to succinylated non-mercerized cellulose and sugarcane bagasse, succinylated mercerized cellulose and sugarcane bagasse showed an increase of 7.1 and 12.1% in the mass gain and 0.4 and 0.2 mmol/g in the concentration of carboxylic acid functions respectively.

Compared to succinylated non-mercerized cellulose and sugarcane bagasse modified with triethylenetetramine, succinylated mercerized cellulose and sugarcane bagasse modified with triethylenetetramine showed an increase of 13.7 and 5.1% in the mass gain and 0.8 and 0.3 mmol/g in the concentration of amine functions respectively.

One of the materials containing amine groups was quaternized in order to prepare a material containing quaternary ammonium groups capable of accomplishing anionic exchange.

The chelating materials obtained were used in studies of adsorption and their maximum adsorption capacities were evaluated by Langmuir model and compared.

Compared to succinylated non-mercerized cellulose and sugarcane bagasse, succinylated mercerized cellulose and sugarcane bagasse showed an increase in adsorption capacity of 32.6 and 83.3 mg/g of Pb^{2+} , 16.3 and 43.6 mg/g of Cd^{2+} , 17.5 and zero mg/g of Cu^{2+} , respectively. Thus, it is proven the efficiency of mercerization in the preparation of materials with greater power of adsorption.

Keywords: cellulose, sugarcane bagasse, mercerization, succinylation, chemical modification, succinic anhydride, triethylenetetramine, quaternization, methyl iodide, adsorption, heavy metals and oxyanions.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. A produção de biomassa e o impacto ambiental

Atualmente o impacto ambiental e a questão energética estão entre as principais preocupações da humanidade. A utilização racional da energia disponível e de resíduos de biomassa vegetal são alternativas para minimizar essas questões. Neste panorama os resíduos agroindustriais constituem reservas naturais renováveis, disponíveis em grandes quantidades na natureza e representam uma importante fonte de matérias-primas que podem ser utilizadas em processos químicos e biotecnológicos (Canettieri, 2004).

A produção nacional da safra de cana-de-açúcar em 2005/2006 foi fechada em 436,8 milhões de toneladas, a maior do mundo de acordo com o último levantamento oficial da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). Comparada com a safra anterior, apurada pelo IBGE como sendo de 415,5 milhões de toneladas, o resultado é 5,1% maior, crescimento decorrente da implantação de novas usinas para atender a demanda de açúcar e álcool. Deste total apurado, 394,4 milhões de toneladas serão destinados à indústria sucroalcooleira, sendo 216 milhões de toneladas para a fabricação de açúcar e 178 milhões de toneladas para a fabricação de álcool (hidratado, anidro e neutro). Em média, 280 kg de bagaço de cana-de-açúcar, que contém 50% de umidade, são produzidos por tonelada de cana-de-açúcar, o que equivale a 2,1 gigajoules de energia por tonelada; 90% é queimado para produzir vapor que, por sua vez pode ser utilizado para co-gerar eletricidade e potência mecânica para os motores da usina, o que gera um grande impacto ambiental (Goldemberg, 2000).

O conceito de impacto ambiental é definido como uma poderosa influência exercida sobre o meio ambiente que provoca o desequilíbrio do ecossistema natural. Este conceito admite a capacidade de um ecossistema de absorver impactos até um certo limite, que quando ultrapassado causa desequilíbrio a ele. O que caracteriza o impacto ambiental, não é qualquer alteração nas propriedades do ambiente, mas as alterações que provoquem o desequilíbrio das relações constitutivas do meio ambiente e que excedam a capacidade de absorção do ambiente em questão. Em função do tempo de duração, da intensidade das influências e da abrangência com que afeta os elementos, põe em risco a vida do sistema como um todo e, portanto, a sua perpetuação.

1.2. A poluição ambiental

A princípio, qualquer atividade humana causa impactos ambientais. Por conseguinte, a exploração de recursos naturais tem causado uma gama variada de danos ambientais. Atualmente, existe uma preocupação maior com os riscos ambientais do que nas décadas passadas. Os desequilíbrios são detectados, em uma grande diversidade de macrofenômenos como a destruição da camada de ozônio. Além disso, questões como o aquecimento global, a poluição das águas, do ar e dos solos também têm sido consideradas como uma ameaça ao planeta. Portanto, existe uma preocupação constante em como explorar os recursos naturais e, ao mesmo tempo, conseguir atingir o desenvolvimento sustentável (Canettieri, 2004).

1.3. A poluição dos recursos hídricos

A poluição das águas é um dos mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna (Dietrich, 1995; Baird, 1995). A água é um recurso imprescindível à

vida. Trata-se de um recurso indispensável para o abastecimento público doméstico e industrial, para a geração de energia elétrica, irrigação de lavouras, dessedentação de animais, lazer, recreação, turismo, pesca, agricultura e proteção ambiental. Atualmente, a Terra possui cerca de seis bilhões de habitantes os quais já sobrecarregam os suprimentos de água doce disponíveis. De toda a água existente na Terra, 97,3% é água salgada e apenas 2,7% é água doce. Cerca de 77,2% da água doce encontra-se na forma de gelo e nas calotas polares e apenas 22,4% tratam-se de águas subterrâneas e 0,4% de águas superficiais, sendo que esta última é a que se encontra disponível para o consumo humano, a irrigação e o uso industrial (Montaigne, 2002). A contaminação desse recurso resulta em graves problemas de desequilíbrio ecológico, saúde, dentre outros (Corti, 2004).

1.4. Metais pesados

A contaminação dos recursos hídricos por metais pesados é um dos maiores problemas ambientais atualmente enfrentados pela humanidade.

A definição de metais pesados é baseada na densidade da forma elementar do metal, e classifica os “metais pesados” como aqueles metais com densidades elementares acima de 7 g/cm^3 (Bjerrum, 1936 *apud* Duffus, 2002). Como passar dos anos esta definição foi sendo modificada por vários autores. Em 1964, os editores da Enciclopédia Internacional de Ciência Química, Van Nostrand's e em 1987, os editores do Dicionário Químico, Grant e Hackh's incluíram os metais com a densidade maior que 4 g/cm^3 . Mais tarde, em 1989, 1991 e 1992, Parker, Lozet e Mathieu, e Morris escolheram uma densidade definindo-a como maior que 5 g/cm^3 . Porém, Streit usou a densidade de $4,5 \text{ g/cm}^3$ como seu ponto de referência, e Thornton escolheu 6 g/cm^3 . Portanto, não existe um consenso sobre a definição de metais pesados com base na densidade (Duffus, 2002).

Algumas definições têm sido formuladas com base no número atômico ou massa molar, o que nos leva a tabela periódica, tradicionalmente a classificação química mais correta e cientificamente informativa dos elementos. Porém, estes critérios ainda não são claros e apresentam algumas inconsistências (Duffus, 2002).

Segundo Duffus, 2002, uma classificação dos metais e seus compostos baseada em suas propriedades químicas é necessária. Tal classificação poderia permitir uma interpretação das bases bioquímicas para toxicidade. Portanto, conhecer a biodisponibilidade passa a ser a chave para a avaliação do potencial de toxicidade dos elementos metálicos e seus compostos. A biodisponibilidade depende de parâmetros biológicos e das propriedades físico-químicas dos elementos metálicos, seus íons e compostos.

Os metais pesados são comumente usados em processos industriais e nem sempre os efluentes desses processos recebem um tratamento para que haja adequação às normas destinadas ao controle do despejo de metais pesados nos corpos d'água.

Metais tóxicos como Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) e outros tornaram-se um perigo ecotoxicológico de interesse fundamental e crescente importância devido à sua tendência de acumular-se em órgãos vitais de seres humanos e animais. Eles não são degradados em produtos finais inofensivos pelo metabolismo e são acumulados na cadeia alimentar, por isso tornam-se um grande perigo para os organismos vivos. A preocupação com este problema conduziu ao desenvolvimento de tecnologias alternativas para efetuar a remoção destes poluentes de efluentes aquosos. Várias técnicas têm sido empregadas para o tratamento de efluentes contendo metais pesados como: precipitação química, adsorção, eletrólise, troca-iônica e osmose reversa (Üçer *et al.*, 2005).

1.5. A remoção dos metais pesados

Métodos convencionais que têm sido usados para remover íons de metais pesados de vários efluentes industriais normalmente incluem: precipitação química, floculação, separação por membrana, troca-iônica, evaporação, eletrólise e etc., e são freqüentemente caros ou ineficazes, especialmente na remoção de íons de metais pesados de soluções diluídas (Ng *et al.*, 2002; Bayramoglu *et al.*, 2002).

As técnicas de adsorção, entre outras, que usam vários modelos de adsorventes orgânicos, inorgânicos, naturais, sintéticos, ativados ou modificados são procedimentos largamente empregados nos estudos de tratamento de resíduos, porém alternativas de baixo custo e adsorventes efetivos ainda são necessários (Üçer *et al.*, 2005).

A celulose e os materiais lignocelulósicos são suportes particularmente atrativos, visto que eles estão disponíveis a baixos custos e são uma fonte renovável, apresentando excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional. Além disso, os grupos hidroxila presentes na celulose, lignina e polioses podem ser quimicamente modificados para produzir materiais com novas propriedades. Desta maneira, a superfície desses materiais pode ser prontamente modificada através da introdução de grupos ligantes, que têm a habilidade de complexar metais, através de processos químicos de baixo custo, para produzir materiais com considerável capacidade de adsorção e troca-iônica (Torres *et al.*, 2005; Karnitz *et al.*, 2007).

1.6. Objetivos

1.6.1. Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são a preparação e a avaliação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II) em solução aquosa. A

preparação desses novos materiais quelantes foi feita a partir da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar moído. O Objetivo dessas modificações são o ancoramento de ligantes do tipo carboxilato e amina nesses suportes sólidos, visando obter materiais com capacidade de complexar íons de metais pesados e oxianions em solução aquosa e assim descontaminar águas poluídas por tais espécies. A capacidade máxima de adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II) em solução aquosa pelos novos materiais obtidos foi avaliada.

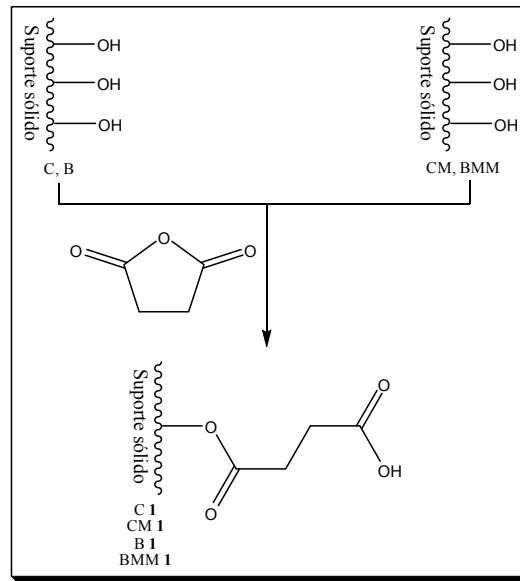
1.6.2. Específicos

A proposta envolve em sua primeira parte, a mercerização da celulose e da celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar moído com solução aquosa de NaOH para obter a celulose mercerizada e o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado e a modificação dos grupos hidroxila presentes nesses quatro materiais citados com anidrido succínico (Esquema 1.1) para obter materiais contendo funções ácido carboxílico introduzidas via formação de uma ligação éster.

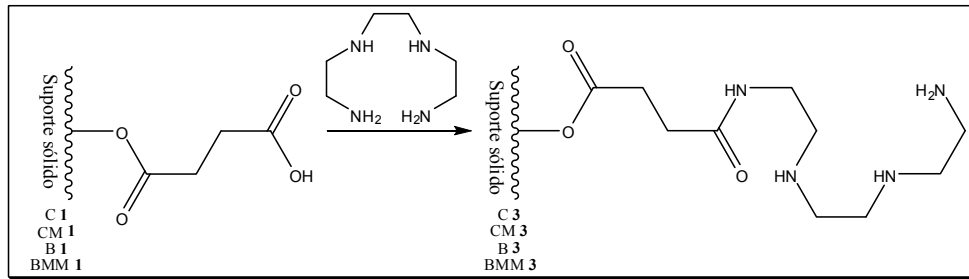
Posteriormente, as funções ácido carboxílico introduzidas nesses quatro materiais foram usadas para ancorar a trietilenotetramina (Esquema 1.2), um ligante polidentado, para obter materiais contendo funções amina introduzidas via formação de uma ligação amida.

Finalmente, as funções amina introduzidas em um dos materiais foram usadas para a obtenção de grupos amônio quaternários, capazes de realizar troca-aniônica, a partir da reação dos grupos amina com iodeto de metila (Esquema 1.3).

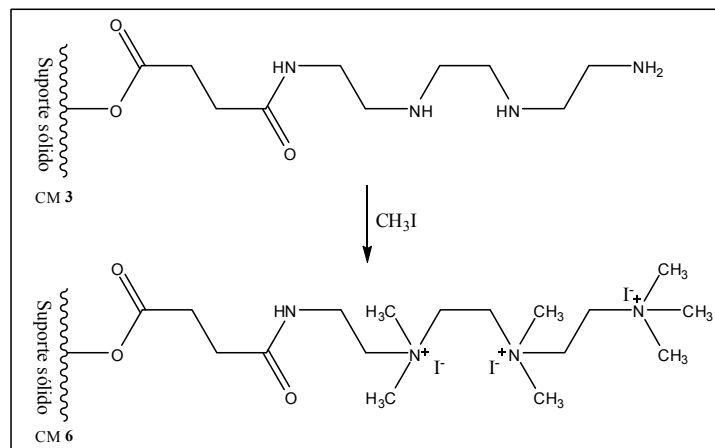
Em uma segunda parte do trabalho, os novos materiais obtidos foram avaliados em relação à sua capacidade máxima de adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II) em solução aquosa utilizando o modelo físico-químico de adsorção proposto por Langmuir.



Esquema 1.1 – Modificação da celulose e do bagaço de cana-de-açúcar não mercerizados e mercerizados para obtenção de materiais contendo funções ácido carboxílico



Esquema 1.2 – Modificação dos materiais contendo funções ácido carboxílico para o ancoramento de funções amina



Esquema 1.3 – Modificação do material contendo funções amina para obtenção de grupos amônio quaternários

Capítulo 2

2. Revisão bibliográfica

2.1. Celulose

Em 1838, o químico francês Anselme Payen descreveu um sólido fibroso resistente que permanece oculto após tratamento de vários tecidos de plantas com ácidos e amônia, e após subsequente extração com água, álcool, e éter. Ele determinou a fórmula molecular como sendo $C_6H_6O_5$ através de análise elementar, e observou o isomerismo com o amido. O termo “celulose” para este constituinte das plantas foi usado primeiro em 1839, em uma reportagem da Academia Francesa no trabalho de Payen (Klemm *et al.*, 2005).

Milhares de anos antes da descoberta do “açúcar da parede celular das plantas”, a celulose foi usada na forma de madeira, algodão, e outras fibras de plantas como uma fonte de energia, para materiais de construção, e para vestuário (Klemm *et al.*, 2005).

Como uma matéria-prima química, a celulose tem sido usada por cerca de 150 anos. A Hyatt Companhia Industrial, em 1987, demonstrou que novos materiais poderiam ser produzidos em uma escala industrial pela modificação química de celulose. Com este conhecimento veio um aumento do uso de fibras sintéticas baseadas na celulose de madeira, ao invés de fibras de celulose nativa, para tecidos e produtos tecnológicos (Klemm *et al.*, 2005).

Do ponto de vista atual, a celulose é o polímero orgânico mais abundante, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total anual de biomassa, e é considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis (Klemm *et al.*, 2005). A polpa de madeira

permanece sendo a fonte de matéria-prima mais importante para a produção de celulose, a maior parte da qual é usada para a produção de papel e papelão. Aproximadamente 2% ($\approx 3,2$ milhões de toneladas em 2003) foram usadas para a produção de fibras e filmes de celulose regenerada, como também para a síntese de um grande número de ésteres e éteres de celulose. Tais derivados de celulose produzidos em uma escala industrial são usados para revestimento, laminados, filmes ópticos e meio de sorção, como também para aditivos determinantes de propriedades em materiais de construção, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos. Numerosas novas aplicações da celulose tiram vantagem de sua biocompatibilidade e quiralidade para a imobilização de proteínas, anticorpos, heparina (droga anticoagulante), e para a separação de moléculas enantioméricas como também na formação de compósitos de celulose com polímeros sintéticos e biopolímeros (Klemm *et al.*, 2005).

A Figura 2.1 mostra a estrutura molecular da celulose como um polímero de carboidrato gerado por moléculas de β -D-glucopiranosose que estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono quatro (C4) e o átomo de carbono um (C1) (β -1,4-glucano), que é, em princípio, a maneira pela qual a celulose é formada biogeneticamente. Como resultado, a celulose é um polímero extenso de cadeia linear, com um grande número de grupos hidroxila, três por unidade de anidroglicose (AGU), presente na conformação termodinamicamente preferida, 4C_1 . Para acomodar os ângulos de ligação preferidos das pontes de oxigênio dos acetais, todo segundo anel de AGU é girado de 180° no plano. Desta maneira, duas unidades estruturais adjacentes definem o dímero celobiose que é a unidade repetitiva da celulose (Klemm *et al.*, 2005).

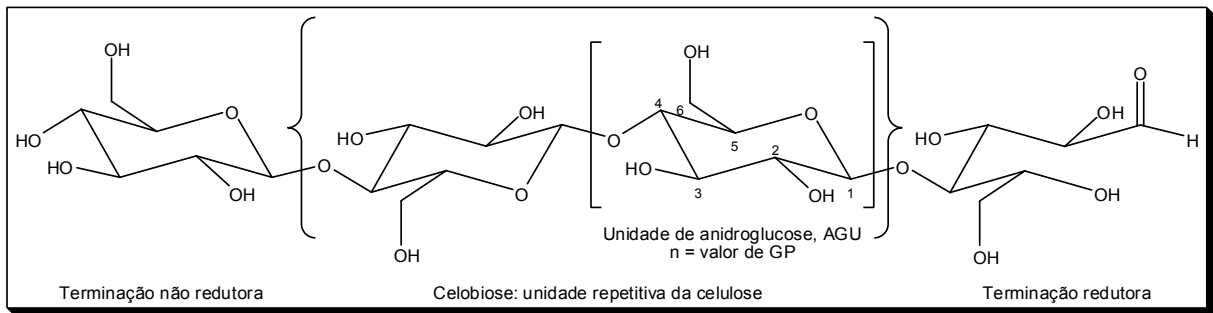


Figura 2.1 – Estrutura molecular da celulose ($n = GP$, grau de polimerização)

O comprimento da cadeia de celulose é expresso em número de constituintes AGUs (grau de polimerização, GP), e varia com a origem e tratamento da matéria-prima. No caso de polpa de madeira, os valores são tipicamente de 300 a 1700. Algodão e outras fibras de plantas têm valores de GP na faixa de 800 a 10.000, dependendo do tratamento; valores de GP similares são observados em celulose bacteriana. Fibras regeneradas de celulose contêm 250 a 500 unidades repetitivas por cadeia. Através do tratamento ácido e hidrólise catalisada por celulase, a celulose pode ser decomposta quantitativamente a D-glucose. A degradação parcial das cadeias produz substratos de celulose na forma de pó, do tipo celulose microcristalina (como avicel) com valores de GP entre 150 e 300. Um glucano ligado por $\beta(1 \rightarrow 4)$ com 20-30 unidades repetidas oferece todas as propriedades de celulose (Klemm *et al.*, 2005).

A cadeia de celulose consiste de uma terminação de uma unidade de D-glucose com um grupo C4-OH original (terminação não redutora); e a outra terminação é finalizada com um grupo C1-OH original, que está em equilíbrio com a estrutura de aldeído (terminação redutora) (Figura 2.1). A celulose técnica, como a polpa de madeira branqueada, contém grupos carbonílicos e carboxílicos adicionais como resultado do processo de isolamento e

purificação, que faz um papel significativo no processamento de celulose (Klemm *et al.*, 2005).

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH). Eles também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos OH, que dão à celulose uma multidão de estruturas de fibra parcialmente cristalinas e morfologias. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida em estrutura supramolecular e organização (Klemm *et al.*, 2005).

2.1.1. Estrutura e propriedades da celulose

A estrutura hierárquica da celulose formada pelas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila tem sido motivo de intensa pesquisa por mais de 100 anos, marcadas com freqüente controvérsia em cima dos resultados e uma oferta consistente de novas perspicácias. Diretamente desde o início, o progresso estava conectado à introdução e ao desenvolvimento contínuo de métodos de análise de estrutura, tais como difração de raios-X, microscopia eletrônica, espectroscopia RMN ^{13}C de alta resolução do estado sólido e análise por difração de nêutrons. Uma análise detalhada e a modelagem de vários níveis estruturais são essenciais para procedimentos de reações sintéticas, e para a formação controlada de estruturas e propriedades de produtos químicos baseados em celulose (Klemm *et al.*, 2005).

2.1.1.1. Estruturas da celulose nativa

Como mostrado na estrutura molecular representada na Figura 2.1, os grupos hidroxila das unidades β -1,4-glucano da celulose estão colocados nas posições C-2 (carbono 2)

e C-3 (carbono 3), cujos grupos são secundários, e estão dispostos em equatorial, e no C-6 (carbono 6), cujos grupos são primários. O grupo hidroximetileno ($-\text{CH}_2\text{OH}$) lateral está disposto em uma posição trans-gauche (tg) relativo às ligações O5-C5 e C4-C5. Como um resultado da estrutura supramolecular da celulose, o estado sólido é representado por ambas as áreas de alta organização (cristalinas) e as de baixa organização (amorfos) (Klemm *et al.*, 2005).

2.1.1.2. Estrutura cristalina da celulose

A celulose é um polímero que exibe um polimorfismo considerável, apresentando várias formas polimórficas, comumente conhecidas como celulose I, II, III e IV (Stipanovic; Sarko, 1976). Dentre as formas polimórficas da celulose, a única encontrada na natureza é a celulose I (celulose nativa). Acreditou-se por muito tempo que a celulose nativa era a única estrutura, chamada celulose I. Em 1984, contudo, Atalla e VanderHart propuseram através da espectroscopia de alta resolução ^{13}C -CP/MAS RMN que celulose nativa consistia de duas formas cristalinas diferentes, isto é celulose I_α e I_β (Wada *et al.*, 2004). Estes dois tipos de celulose podem ser encontradas não somente juntas na mesma amostra de celulose, mas também ao longo de uma dada microfibrila (Nishiyama *et al.*, 2003). A proporção entre I_α e I_β depende da origem da celulose (Klemm *et al.*, 2005). Celuloses bacterianas e celuloses de parede celular de algumas algas são predominantemente do tipo I_α , enquanto em algodão, madeira, fibras de rami e celulose a partir de tunicados (*Halocynthia roretzi*) são em geral do tipo I_β (Nishiyama *et al.*, 2002). Ambas as celulose I_α e I_β são metaestáveis e podem somente ser sintetizadas por organismos vivos (Qian, *et al.*, 2005). A celulose I_α é considerada termodinamicamente menos estável do que a celulose I_β porque ela pode ser convertida

irreversivelmente para celulose I_β pelo tratamento hidrotérmico (Nishiyama *et al.*, 2002) ou pelo tratamento com vários solventes (Wada *et al.*, 2004).

O tratamento de materiais de celulose nativa (celulose I) para formar fibras bem orientadas, invariavelmente, conduz a outra forma polimórfica da celulose, a celulose II. Dois processos distintamente diferentes são conhecidos: a regeneração e a mercerização. No processo de regeneração é feita uma solução isotrópica de celulose na forma de um derivado, que é então extrudada através de um orifício giratório após recristalização da celulose durante a coagulação (Kroon-Batenburg *et al.*, 1996). No processo de mercerização a celulose é tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em condições específicas, e dependendo da concentração da solução de NaOH, da temperatura e da agitação mecânica, é possível converter a celulose I em várias formas álcali cristalinas, cada uma com diferente estrutura cristalina e conteúdo de NaOH e água diferentes (Klemm *et al.*, 2005). Todas as formas serão então convertidas em “hidrato de celulose” durante a lavagem, e em celulose II através da secagem (Figura 2.2).

O tratamento da celulose com amônia líquida (-80 °C) ou várias aminas (Wada *et al.*, 2006) seguido pela remoção destes reagentes conduz a outra forma polimórfica da celulose, a celulose III. Partindo-se de celulose nativa (celulose I), a conversão é denotada celulose III₁, desde que este polimórfico possa ser convertido de volta a celulose I. Por outro lado, se a celulose II é o material de partida para o tratamento com amônia líquida e a celulose II é recuperada, este polimórfico é denotado celulose III₂ (Zugenmaier, 2001).

O tratamento das subclasses de celulose III₁ e III₂ com glicerol à 260°C (Wada *et al.*, 2004) seguido pela remoção deste reagente conduz à formação de celulose IV₁ e IV₂ respectivamente e essas podem ser convertidas de volta para as celuloses originais (Figura 2.3) (Zugenmaier, 2001).

As celulosas I e II são as duas formas mais utilizadas industrialmente.

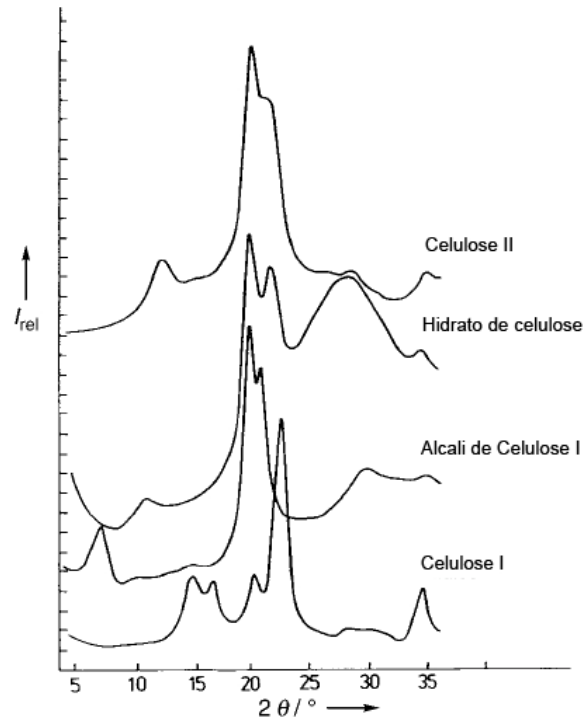


Figura 2.2 – Curvas de difração de raios-X de modificações de celulose formadas durante a alcalinização e regeneração (I_{rel} = intensidade relativa, 2θ = ângulo de difração)
 Fonte: Klemm *et al.*, 2005, p. 3363.

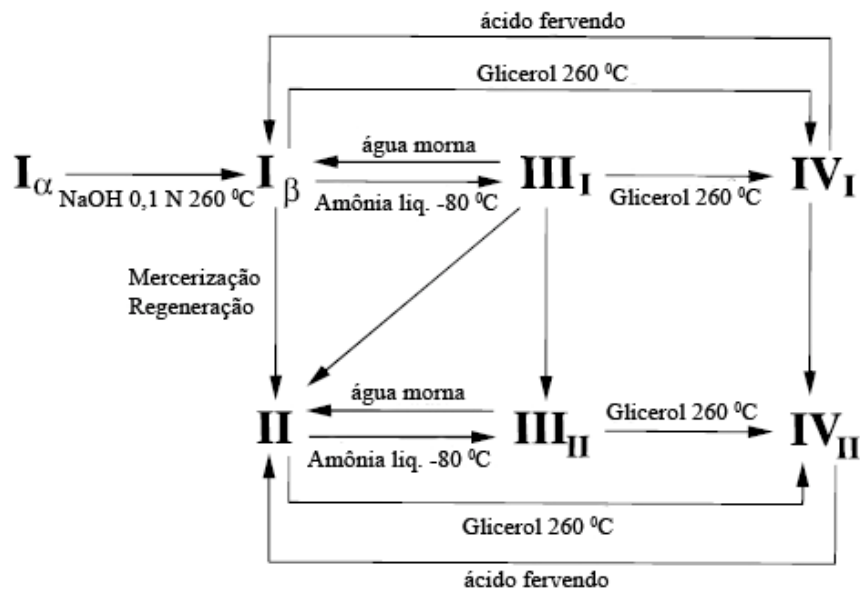


Figura 2.3 – Diagrama de fases do polimorfismo da celulose
 Fonte: Kroon-Batenburg, *et al.*, 1996, p. 5695.

2.1.1.3. Celulose I

Como uma primeira aproximação, a estrutura cristalina da celulose nativa, celulose I, determinada por difração de raios-X pode ser descrita por uma cela unitária monoclnica de grupo espacial $P2_1$ que contém duas cadeias de celulose em uma orientação paralela. Como citado anteriormente a celulose nativa está presente em duas formas cristalinas diferentes, celulose I_α e I_β . Neste trabalho trataremos somente da celulose I_β que apresenta cela unitária monoclnica. A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina da celulose I_β . Na Figura 2.4b, tem-se a visão lateral das cadeias centrais de uma cela unitária; duas ligações de hidrogênio intramoleculares, O(2)H–O(6) e O(3)H–O(5), que enrijecem a cadeia e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O(3)–O(6')H e O(3')–O(6)H são reveladas (Oh *et al.*, 2005).

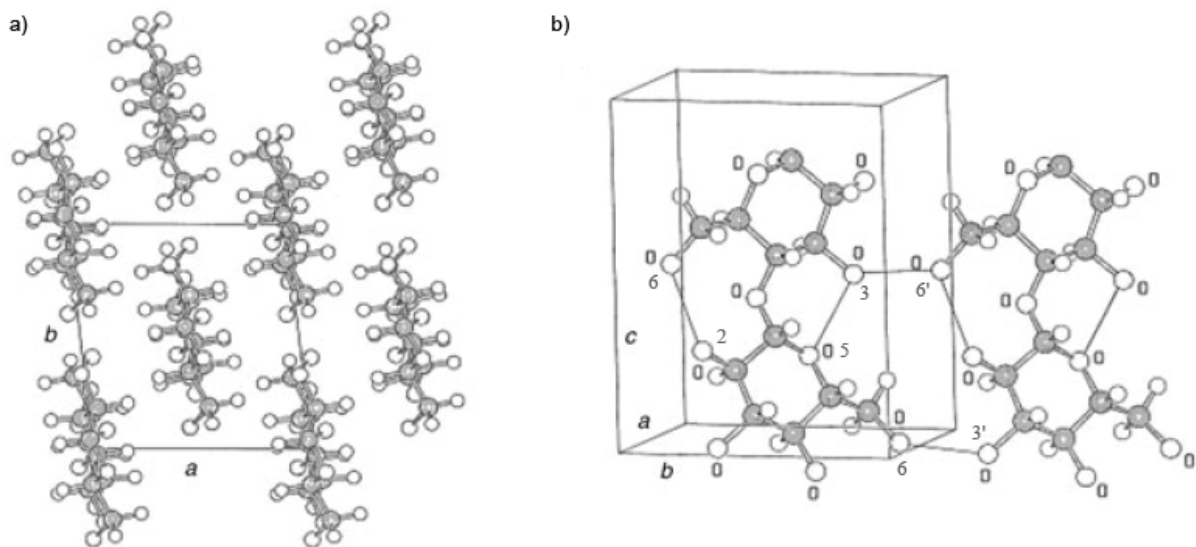


Figura 2.4 – Estrutura cristalina da celulose I_β : a) projeção da cela unitária (CU) ao longo do plano a-b; b) projeção da CU para o plano de difração (100)

Fonte: Klemm *et al.*, 2005, p. 3362.

Notavelmente, uma das mais recentes pesquisas sobre a estrutura da celulose I_{β} , descreve diferentes conformações para as cadeias vizinhas, assim como diferentes sistemas de ligação de hidrogênio dentro de camadas moleculares vizinhas (Klemm *et al.*, 2005).

2.1.1.4. Celulose II

A celulose II, do tipo regenerada e mercerizada, é considerada por cristalizar na mesma cela unitária monoclinica de grupo espacial $P2_1$ que requer cada uma unidade de anidroglicose para satisfazer o empacotamento antiparalelo das cadeias. A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática da estrutura cristalina da celulose II. Esta estrutura cristalina monoclinica com duas cadeias em antiparalelo na cela unitária é caracterizada pela geometria de cela unitária específica com um sistema modificado de ligações de hidrogênio (Klemm *et al.*, 2005). Na Figura 2.5b, a visão lateral das cadeias centrais de uma cela unitária, mostra uma ligação de hidrogênio intramolecular, $O(3)H-O(5)$, que enrijece menos a cadeia da celulose II em relação à celulose I_{β} e duas ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo $O(2)-O(6')H$ e $O(2')-O(6)H$ (Oh *et al.*, 2005).

A estabilidade adicional da celulose II sobre a celulose I é devido a uma extensa rede de ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio intermoleculares podem ser classificadas mais adiante em ligações intraplanos e interplanos, o que contribui mais significativamente para a estabilidade da celulose II sobre a celulose I (Stipanovic; Sarko, 1976).

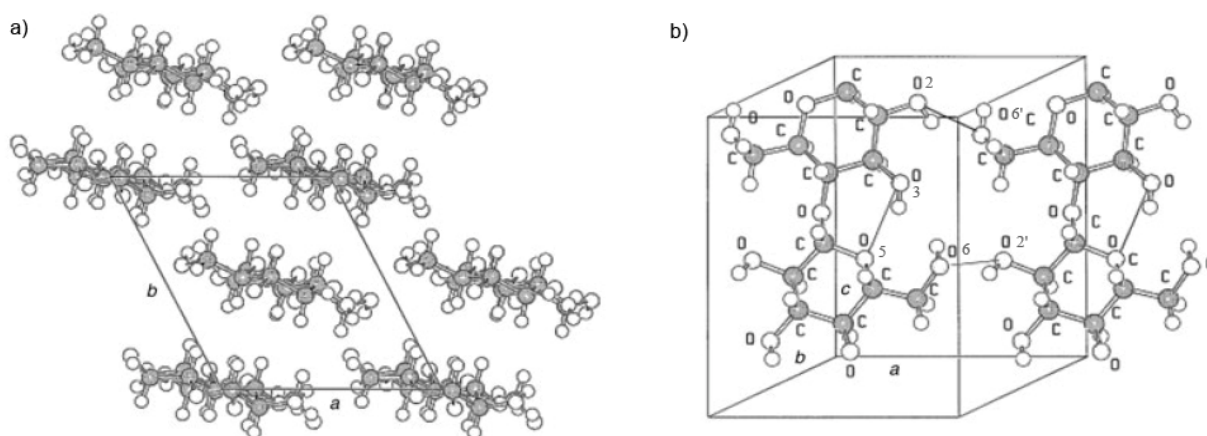


Figura 2.5 – Estrutura cristalina da celulose II: a) projeção da cela unitária (CU) ao longo do plano a-b; b) projeção da CU para o plano de difração (010)
 Fonte: Klemm *et al.*, 2005, p. 3362.

2.1.2. Influência da arquitetura supramolecular na modificação química de celulose

A insolubilidade da celulose em água e na maioria dos solventes orgânicos causada pela sua estrutura supramolecular é a razão pela qual todos os produtos comercialmente disponíveis são produzidos atualmente através de celulose no estado sólido ou mais ou menos expandido (reações heterogêneas). Devido a cada unidade de anidroglicose ter três grupos hidroxila ligados aos átomos de carbono C2, C3 e C6, disponíveis para reação, e a estabilidade dos grupos acetais formadores das cadeias a vários reagentes, as cargas mecânica e térmica serem limitadas, surgem questões adicionais sobre a distribuição do substituinte no produto e sobre a degradação da cadeia durante a síntese (Klemm *et al.*, 2005).

No caso das reações heterogêneas, a acessibilidade e reatividade dos grupos hidroxila são claramente determinadas pelas etapas de ativação, que envolvem a quebra das ligações de hidrogênio através do tratamento das fibras celulósicas com compostos alcalinos como NaOH (mercerização) e pela interação com o meio reacional (estado expandido). Assim, a transferência “linear” das reações típicas da química orgânica para celulose não são feitas

facilmente. Porém, o controle da ativação da celulose e do tipo de reação heterogênea permite a síntese efetiva de produtos de celulose com desejáveis graus de modificação, padrões de substituições reprodutíveis, e propriedades dirigidas para ambas as escalas de laboratório e produção, embora permaneçam aspectos importantes dos procedimentos de síntese que são somente parcialmente compreendidos. Portanto, muita experiência e a sensibilidade correta ainda são requeridas nas sínteses envolvendo celulose (Klemm *et al.*, 2005).

2.1.3. Métodos de Ativação da celulose

2.1.3.1. Mercerização

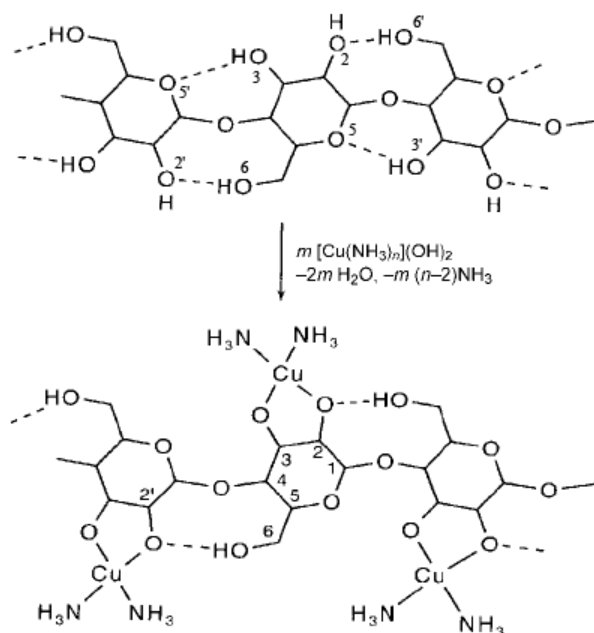
A mercerização é o tratamento das fibras de celulose com solução aquosa de NaOH. Ela altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra como também a conformação das cadeias de celulose, transformando celulose I em celulose II, produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Durante esse processo, o material expande-se e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas; a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta adsorção devido à mercerização aumentar a área de superfície específica da fibra, fazendo com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose tornem-se mais facilmente acessíveis (Beatriz *et al.*, 2006a).

2.1.3.2. Uso de solventes específicos

Através do uso de solventes específicos para celulose, que rompem as ligações de hidrogênio e então dissolvem os aductos formados, a influência da estrutura supramolecular da celulose no procedimento reacional é quase completamente eliminada. Neste contexto, a

solução de LiCl em DMA (DMA/LiCl) é um dos sistemas de solvente para celulose mais importante em síntese orgânica, como também para propósitos analíticos (Klemm *et al.*, 2005).

Durante os últimos anos, foi demonstrado que fluoreto de tetrabutilamônio trihidratado em DMSO (DMSO/TBAF) dissolve efetivamente celulose e é muito útil para síntese homogênea. Progresso fundamental também tem sido feito no campo clássico de solventes para celulose contendo metal, como o hidróxido de cupramônio. Ao fazê-lo, a estrutura da solução de celulose neste meio contendo cobre foi elucidada (Esquema 2.1) (Klemm *et al.*, 2005).



Esquema 2.1 – Formação de complexo de celulose em hidróxido de cupramônio
Fonte: Klemm *et al.*, 2005, p. 3366.

2.1.4. Fontes comerciais de celulose

A produção comercial de celulose concentra-se em fontes de fácil colheita como madeira ou nas fontes altamente puras tais como algodão (Tabela 2.1). Como é um material de ocorrência natural, a celulose pode conter subprodutos, em outras palavras, problemas de aplicação e dificuldades na modificação química são possíveis. Contudo, até hoje o

isolamento e a purificação de celulose tem produzido materiais de alta pureza e variabilidade. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos de tais materiais úteis para modificações químicas. Os valores dos graus de polimerização (GP) incluídos na Tabela 2.2 manifestam a enorme variedade na massa molar disponível (Heinze; Liebert, 2001).

Tabela 2.1 – Composição de algumas fontes de celulose

Fonte	Composição (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Palha de trigo	30	50	15	5
Bagaço de cana	40	30	20	10
Madeiras macias	40-44	25-29	25-31	1-5
Madeiras duras	43-47	25-35	16-24	2-8
Linho (macerada)	71,2	20,6	2,2	6,0
Juta	71,5	13,6	13,1	1,8
Sisal	77,6	4-8	13,1	3,6
Rami	76,2	16,7	0,7	6,4
Algodão	95	2	0,9	0,4

Fonte: Heinze; Liebert, 2001, p. 1692.

Tabela 2.2 - Composição em carboidrato, grau de polimerização (GP), e índice de cristalinidade (I_c) de algumas amostras de celulose

Amostra	Produtor	Composição em carboidratos (%) ^a			GP	I_c (%) ^b
		Glicose	Manose	Xilose		
Avicel	Fluka	100	-	-	280	61
Polpa Sulfato V-60	Buckeye	95,3	1,6	3,1	800	54
Polpa Sulfato A-6	Buckeye	96,0	1,8	2,2	2000	52
Polpa Sulfato 5-V-5	Borregaard	95,5	2,0	2,5	800	54
Algodão	Buckeye	100	-	-	1470	63
Algodão	Buckeye	100	-	-	2000	63

Fonte: Heinze; Liebert, 2001, p. 1693.

2.2. A cana-de-açúcar

As tendências mundiais para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destacam a importância da utilização de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção. A reutilização e a reciclagem influenciam também no melhor aproveitamento das matérias-primas, o que é de grande interesse na atualidade (Machado, 2000).

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar para a indústria do álcool e do açúcar. Após a separação da garapa, da qual é produzido o álcool etílico e o açúcar, temos o bagaço de cana-de-açúcar. No contexto econômico brasileiro uma utilização efetiva do bagaço de cana-de-açúcar é muito importante. Mais de 120 milhões de toneladas de bagaço contendo 50% umidade podem ser produzidos anualmente na temporada de produção de álcool etílico. Este resíduo tem sido usado para a geração de energia para a usina e como matéria-prima para produção de hidroximetil furfural, polpa de papel, materiais acústicos, madeiras prensadas e outros (Machado, 2000).

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea proveniente da Ásia muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Desde a sua origem até os dias atuais, ela vem passando por modificações, criando várias espécies, as quais diferem entre si, principalmente quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família (Machado, 2000).

Assim como outros materiais lignocelulósicos, o bagaço de cana-de-açúcar é constituído de celulose, polioses e lignina. A Tabela 2.3 fornece a composição típica do bagaço de cana proveniente de várias regiões do mundo.

Tabela 2.3 - Composição química aproximada do bagaço de cana integral de várias regiões do mundo em % (calculado considerando a base seca)

Origem	Tipo	Celulose	Lignina	Polioses	Cinzas
EUA (Lousiana)	Integral	58,4	21,3	29,4	2,9
Filipinas	Integral	56,8	22,3	31,8	2,3
Porto Rico	Integral	50,9	18,1	29,6	3,9
África do sul	Integral	45,3	22,1	24,1	1,6
Cuba	Integral	46,6	20,7	25,2	2,6
Brasil (São Paulo)	Integral	49,1	20,3	27,8	1,6

Fonte: Machado, 2000, p. 4.

2.2.1. Hemiceluloses

As hemiceluloses são também denominadas polioses e os dois termos são usados sem distinção na literatura. São polissacarídeos ramificados que possuem massas molares mais baixas do que a celulose. O grau de polimerização destes carboidratos raramente excede 200. São uma mistura de polissacarídeos não modificados, alguns compostos de unidades de pentoses como a D-xilose e a L-arabinose e outros de unidades de hexoses como a D-manose, a D-galactose e a D-glucose e de polissacarídeos modificados conhecidos como poliuronidas, os quais contêm uma ou mais unidades de ácido urônico (Sousa, 1984). As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose (Canettieri, 2004). Algumas hemiceluloses apresentam também uma quantidade significativa de grupos acetila.

2.2.2. Ligninas

As ligninas são polímeros tridimensionais, existentes nos vegetais lenhosos, cuja função é “cimentar” as fibras, agindo como um agente de endurecimento e uma barreira à degradação enzimática da parede celular (Sousa, 1984). É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, denominado C_6C_3 ou, simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (Budziak *et al.*, 2004). As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e trans-sinapílico (Figura 2.6).

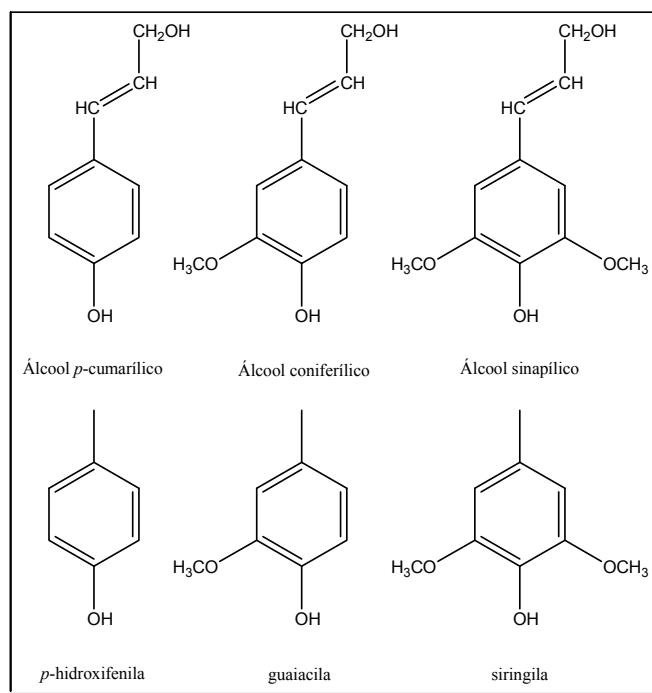


Figura 2.6 – Principais unidades aromáticas presentes na lignina

As ligninas diferem, na composição, de uma espécie vegetal para outra, dependendo se os núcleos aromáticos presentes são do tipo guaiacila (G) ou de ambos os tipos, guaiacila e siringila (G-S). Algumas ligninas também apresentam núcleos aromáticos do tipo *p*-hidroxifenila (H). No entanto, todos os tipos de lignina conhecidos podem ser agrupados em duas classes principais: ligninas guaiacila (G) e ligninas guaiacila-siringila (G-S). No primeiro grupo estão incluídas a maioria das ligninas de madeiras moles (gimnospermas ou coníferas), enquanto que todas as ligninas de madeiras duras (angiospermas ou folhosas e dicotiledôneas), e também as gramíneas (monocotiledôneas e angiospermas), ao qual incluímos o bagaço de cana, pertencem ao segundo grupo (Sousa, 1984). As ligninas guaiacila são as que têm um grupo metóxi na posição do C3, enquanto as ligninas siringilas têm um grupo metóxi em ambas as posições do C3 e do C5. Como consequência desta diferença química, as ligninas de

madeiras duras são menos condensadas e mais susceptíveis à conversão química e biológica que as ligninas de coníferas (Canettieri, 2004).

As características estruturais das ligninas se mantêm em todas as espécies, portanto, a estrutura esquemática da lignina proposta por Nimz em 1974 (Figura 2.7) evidencia as principais características de interesse neste trabalho.

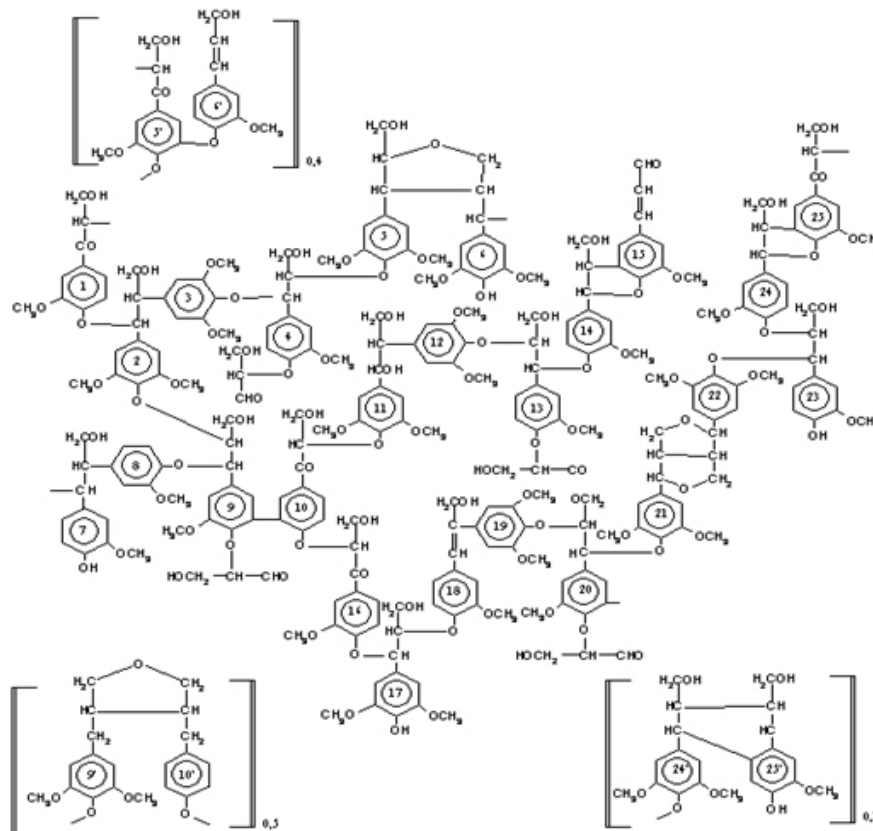


Figura 2.7 – Estrutura esquemática reduzida da lignina, os três precursores básicos e suas proporções
Fonte: Nimz, 1974, p. 313-321.

2.2.3. Celulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como um material de partida para a obtenção de polpas celulósicas. A polpação pode ser realizada utilizando as fibras e ou a medula ou ainda o bagaço de cana-de-açúcar em sua forma integral (Machado, 2000).

A celulose presente nas células do bagaço de cana-de-açúcar se encontra unida a outras substâncias tais como a lignina e as polioses. Para a separação e ou extração dessas células é necessário o uso de energia térmica, química e ou mecânica (Machado, 2000).

O processo mecânico é resultante da aplicação de intensas forças cisalhantes ao material lignocelulósico, sem isolar a lignina e as polioses e por isso, apresenta alto rendimento. Os processos químicos causam a separação entre as células através da hidrólise da lignina da parede celular e, principalmente, da lamela média, produzindo polpa altamente deslignificada, com uma degradação parcial das polioses e da celulose. Existem ainda processos mistos que combinam os métodos químico e o mecânico (Machado, 2000).

Os processos de polpação para obtenção de polpas com diferentes teores de celulose podem ser classificados de acordo com o rendimento percentual em polpa (Tabela 2.4). Esta classificação não leva em conta a composição química das polpas.

Tabela 2.4 - Classificação dos processos de polpação de acordo com rendimento da polpa

Processo	Rendimento (%)
Mecânico	95-98
Termomecânico	85-95
Semiquímico	65-85
Químico de alto rendimento	50-65
Químico	40-50
Químico para polpa solúvel	30-40

Fonte: Machado, 2000, p. 5.

Nos processos termomecânico e semiquímico ocorre uma pequena remoção de lignina e polioses, em consequência disso, obtêm-se um rendimento menor, quando comparado ao mecânico. No processo químico, com a utilização de reagentes químicos, em condições mais energéticas, obtêm-se os menores rendimentos, devido à grande extração de lignina e polioses. Os reagentes químicos não só degradam as polioses e a lignina, mas

também servem como solvente para os produtos desta decomposição. Dessa forma, obtêm-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente utilizado e também das condições de temperatura e pressão do meio reacional (Machado, 2000).

A lignina é a responsável em grande parte, pelas dificuldades apresentadas na obtenção de celulose, já que ela confere rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira, agindo como um agente de ligação entre as células, dificultando o acesso do agente hidrolisante à celulose e a hemicelulose.

Os processos de polpação não são suficientes para se extrair toda a lignina presente da matéria-prima, necessitando-se de etapas subseqüentes. Portanto, os processos de polpação têm o objetivo de remover a lignina sem degradar as cadeias celulósicas, que devem apresentar propriedades adequadas a sua posterior utilização. Como a lignina é quimicamente ligada às poliooses, uma degradação parcial das poliooses ocorre nesses processos (Benar, 1992).

2.3. Remoção e recuperação de metais pesados

A remoção e recuperação de íons de metais tóxicos de efluentes tornaram-se áreas de pesquisa importantes em termos de assuntos ambientais, e têm sido amplamente estudadas por vários aspectos nos últimos anos. Vários métodos como troca iônica, adsorção, precipitação química, osmose reversa e técnicas de eletrodialises foram desenvolvidas para este propósito. Resinas sintéticas contendo funcionalidades para formar estruturas de quelatos são também compostos candidatos para a remoção e recuperação de íons de metais tóxicos em efluentes (Saito; Isogai, 2005).

A celulose é o mais abundante e renovável biopolímero, e é uma das matérias-primas mais promissoras disponíveis em termos de custo para a preparação de vários

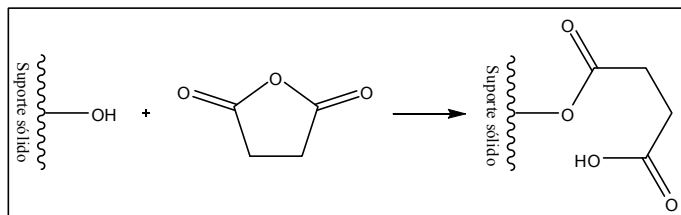
materiais funcionais. Contudo, por causa das fibras de celulose nativa geralmente terem pouquíssimos grupos carboxila e outros grupos funcionais, elas não têm ou quase não têm capacidade de ancorar metais por si próprias. Conseqüentemente, foram feitas muitas tentativas para utilizar a celulose como um “seqüestrador de metais” através de algumas derivatizações (Saito; Isogai, 2005).

Dentre as possíveis derivatizações que podem ser feitas merece especial atenção a preparação de ésteres de celulose empregando anidridos cíclicos. Segundo Mallon e Hill, 2002, a reação de madeira com anidrido succínico abre possibilidade de mais derivatizações e a formação de ligações cruzadas nesses materiais é observada. Derivatizações utilizando os ésteres de celulose como material de partida a fim de introduzir outros grupos químicos com maior capacidade quelante ou afinidade específica têm sido estudadas por Karnitz *et al.*, 2007.

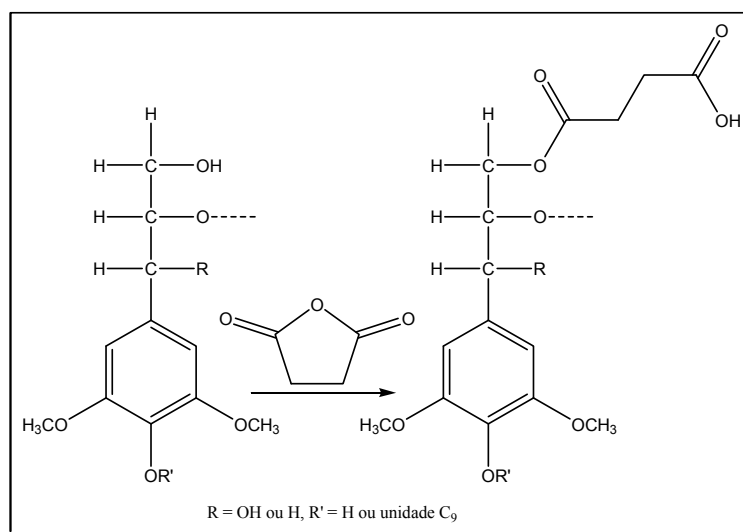
2.3.1. Síntese de ésteres de materiais lignocelulósicos

A modificação química de celulose através da reação com anidridos tem sido amplamente estudada (Mallon; Hill, 2002; Gellerstedt; Gatenholm, 1999; Gellerstedt *et al.*, 2000; Heinze; Liebert, 2001, Corti, 2004; Karnitz *et al.*, 2007). A modificação de celulose e fibras lignocelulósicas com anidridos cíclicos como anidrido succínico, maleico ou ftálico foi apontada como um caminho para se introduzir novas propriedades aos materiais (Garves, 1972; Matsuda, 1987; Roberts; Tatham, 1992; Luner *et al.*, 1993; Zhang, 1994 *apud* Gellerstedt; Gatenholm, 1999), nos quais grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) podem se unir a lignina ou as fibras de celulose através de esterificação (intercruzamento) ou ligação de hidrogênio. Além disso, a modificação resulta na liberação de uma ou mais funções ácido carboxílico presas à lignina ou a celulose via formação de uma ligação éster covalente

(Esquema 2.2 e 2.3), provendo sítios reativos adicionais aos quais mais reações químicas são possíveis (Xiao *et al.*, 2001).



Esquema 2.2 – Reação de fibra lignocelulósica com anidrido succínico (suporte sólido: celulose, bagaço de cana-de-açúcar, madeira)



Esquema 2.3 – Reação de succinilação da lignina

Um grande número de reações de modificação para ligninas foram descritas na literatura segundo Xiao *et al.*, 2001. Uma característica muito apropriada nas ligninas é a sua composição química, com uma grande quantidade de grupos hidroxila de acesso relativamente fácil que podem ser usados para ancorar uma variedade de grupos funcionais. A maioria das reações típicas para fenóis substituídos e ésteres fenólicos são possíveis no caso de ligninas (Xiao *et al.*, 2001).

Gellerstedt e Gatenholm, 1999, estudaram a modificação de polpa química (CP que contém 83,6% de celulose e 0,36% de lignina) e polpa termomecânica química (CTMP que contém 70,4% de celulose e 24,2% de lignina) com anidrido succínico. As modificações foram feitas através do tratamento dos materiais com anidrido succínico em piridina na presença de quantidade catalítica de trietilamina (catalisador) à 25°C por vários períodos de tempo. As fibras foram então caracterizadas de acordo com o ganho de massa, cristalinidade (difração de raios-X), titulação condutimétrica (determinação da concentração dos grupos ácido carboxílico introduzidos), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Após 15 horas de succinilação a CP e a CTMP foram obtidas com 12% e 3,5% de ganho de massa e 1100 e 300 $\mu\text{mol/g}$ de funções ácido carboxílico respectivamente. A avaliação da modificação por FTIR foi feita considerando o pico atribuído ao estiramento do grupo carbonil ($\text{C}=\text{O}$) na faixa de $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$.

Gellerstedt e Gatenholm concluíram que o grau de modificação das fibras da CP e da CTMP com anidrido succínico é dependente do tempo de reação e da fonte da fibra. Eles concluíram também que o aumento na intensidade do pico carbonil está diretamente ligado a diminuição na concentração de funções ácido carboxílico para a CTMP, e propuseram que a causa disto são esterificações intramoleculares entre as funções ácido carboxílico ancoradas e os grupos hidroxilas não reagidos próximos a estas funções (Figura 2.8).

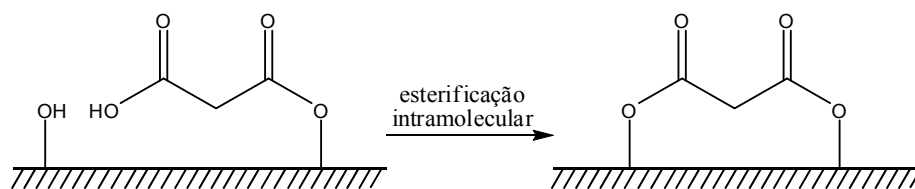


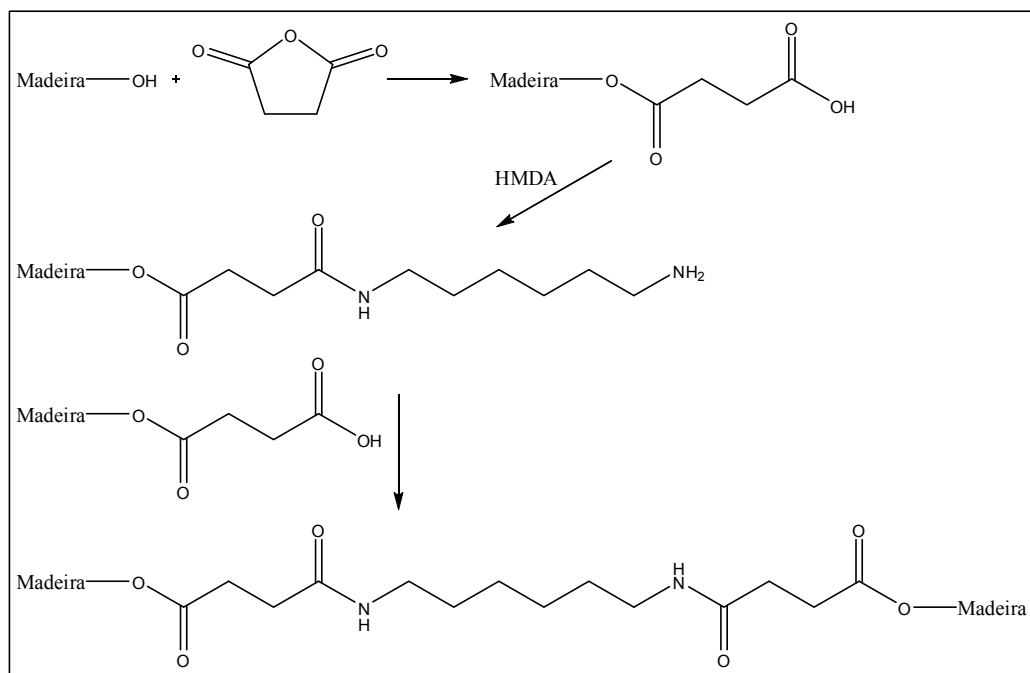
Figura 2.8 – Esterificação intramolecular entre as funções ácido carboxílico e os grupos hidroxila na superfície das fibras modificadas

2.3.2. Amidação de materiais lignocelulósicos succinilados

As funções ácido carboxílico liberadas através da reação do anidrido succínico com a celulose e fibras lignocelulósicas podem ser subsequenteiramente usadas em reações de amidação, com etilenodiamina (en), trietilenotetramina (TETA), hexametilenodiamina e aminas de alto peso molecular, com conseqüente liberação de grupos funcionais amina (Mallon; Hill, 2002) que são agentes quelantes e têm eficiência reconhecida na adsorção de metais pesados (Corti, 2004).

Mallon e Hill, 2002, interessados na obtenção de novos materiais derivados de madeira com aplicação em diversas áreas como a produção de pranchas de fibra de alto desempenho, produtos moldados baseados em fibra e madeira folheada laminada com melhores propriedades físicas, propuseram uma rota de ativação da madeira onde a superfície da mesma foi ativada com anidrido succínico seguida de reação entre as funções ácido carboxílico liberadas e a hexametilenodiamina (HMDA) (Esquema 2.4).

Fibras de TMP (Fibras termodinamicamente polpadas) foram succiniladas pela reação com anidrido succínico em piridina à 100°C. Após 2 horas de succinilação foi obtido um ganho de massa de 35%. A reação das fibras de TMP succiniladas com HMDA foi feita em dimetilformamida, usando diisopropilcarbodiimida (DIC) como reagente de acoplamento à 50°C. A TMP succinilada e modificada com HMDA foi obtida com um ganho de massa de 70%. As fibras modificadas foram caracterizadas por FTIR. A TMP succinilada apresentou um aumento na intensidade do pico referente ao estiramento do grupo carbonil observado em 1737 cm^{-1} . Quando esta fibra modificada foi então reagida com HMDA, um segundo sinal de grupo carbonil foi observado. Este sinal em 1700 cm^{-1} foi atribuído aos grupos amida (amida I), fruto do ancoramento da HMDA na TMP succinilada.



Esquema 2.4 – Reação para a formação de ligações inter cruzadas covalentes na madeira
 Fonte: Mallon; Hill, 2002, p. 466.

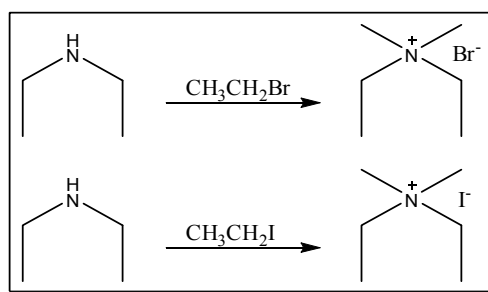
2.3.3. Síntese de sais de amônio quaternários

Os haletos de amônio quaternário têm sido sintetizados e estudados por muito tempo. Estes estudos vêm sendo principalmente concentrados nas suas propriedades surfactantes e catalisadoras. Estes sais geralmente são sintetizados via quaternização de grupamentos amina usando agentes alquilantes, como os brometos e os iodetos de alquila (Busi *et al.*, 2005).

Busi *et al.*, 2005, estudaram a síntese de haletos de amônio quaternário utilizando várias aminas secundárias e vários agentes alquilantes. O Esquema 2.5 mostra a síntese do brometo e do iodeto de dietildimetilamônio.

A dimetilamina foi tratada com brometo e iodeto de etila na presença de dimetilformamida e carbonato de potássio a 35 e 50°C por 66 e 48 horas respectivamente. Os materiais foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono

(RMN- H^1 e RMN- C^{13}), espectrometria de massas e análise elementar de C, H e N. O rendimento obtido para as ambas as reações foi de 24%. O carbonato de potássio foi usado para neutralizar os ácidos bromídrico e iodídrico formados durante as reações de alquilação.

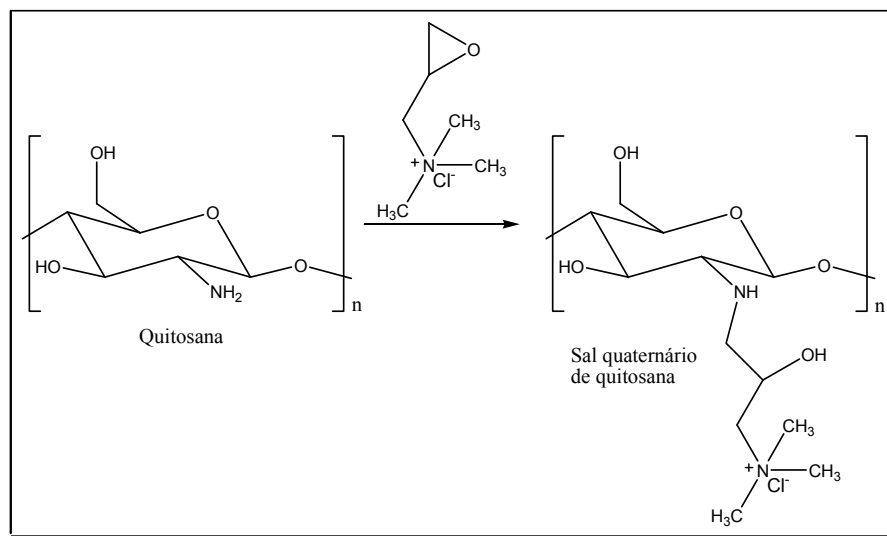


Esquema 2.5 – Síntese do brometo e do iodeto de dietildimetilamônio

Recentemente alguns pesquisadores têm estudado a utilização dos sais de amônio quaternário na adsorção de metais na forma de óxidos, como Cr (IV), Mn (VI), Se (VI) (Spinelli *et al.*, 2004). Estes estudos se baseiam na capacidade desses sais de realizarem troca aniônica em meio aquoso, onde o oxianion em solução é trocado pelo contra-íon do grupo amônio, geralmente um haleto como o cloreto, iodeto ou brometo, com a respectiva migração deste para a solução.

Spinelli *et al.*, 2004, modificaram quitosana com cloreto de glicidil trimetil amônio em presença de água para obter um sal quaternário de quitosana (QCS) (Esquema 2.6). O QCS foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- H^1) e análise termogravimétrica (TGA). A quantidade de grupos amônio quaternário também foi determinada por titulação condutimétrica de íons cloreto.

O FTIR do QCS revelou o aparecimento de uma banda em 1482 cm^{-1} que corresponde à deformação angular assimétrica de grupos metil ligados à nitrogênio quaternário. A concentração de grupos amônio encontrada para o QCS foi de $2,09\text{ mmol/g}$.



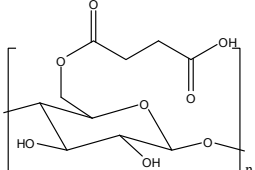
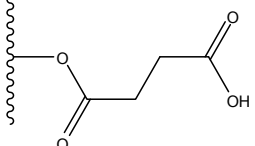
Esquema 2.6 – Síntese do sal de quitosana quaternário (QCS)

2.3.4. Adsorção de metais pesados pela celulose e bagaço de cana-de-açúcar modificados

A adsorção de metais pesados pela celulose e pelo bagaço de cana modificados com anidrido succínico foi amplamente estudada por Corti *et al.*, 2004; Corti, 2004; Karnitz *et al.*, 2007. A estrutura química da celulose e do bagaço de cana modificados e suas respectivas capacidades de adsorção são apresentadas na Tabela 2.5.

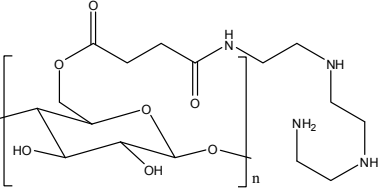
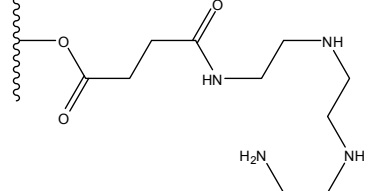
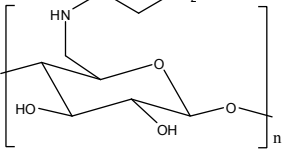
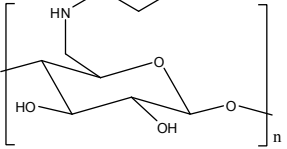
A adsorção de metais pesados pela celulose modificada com ligantes do tipo amina foi amplamente estudada por Navarro *et al.*, 1996, Navarro *et al.*, 1999, Navarro *et al.*, 2001; Corti *et al.*, 2004; Corti, 2004; Torres *et al.*, 2005; Da Silva Filho *et al.*, 2006) e pelo bagaço de cana modificado com ligantes do tipo amina também tem sido estudada por Kanitz *et al.*, 2007.

Tabela 2.5 – Capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para celulose e para o bagaço de cana modificados com anidrido succínico

Suporte sólido/referência	Estrutura	Capacidade máxima de adsorção		
		Pb^{2+}	Q_{\max} (mg/g) Cd^{2+}	Cu^{2+}
Celulose 3MM (Whatman Company) Corti, 2004		-	-	118,0
Bagaço de cana-de-açúcar (Ouro Preto, Brasil) Karnitz <i>et al.</i> , 2007		189,0	196,0	114,0

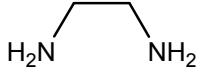
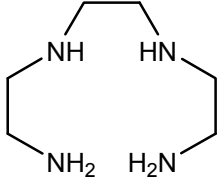
A Tabela 2.6 apresenta a capacidade máxima de adsorção de alguns íons de metais pesados para celulose e bagaço de cana modificados com ligantes amina.

Tabela 2.6 – Capacidade máxima de adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} para celulose e bagaço de cana modificados com etilenodiamina e trietilenotetramina

Suporte sólido/referência	Estrutura	Capacidade máxima de adsorção				
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
Celulose 3MM (Whatman Company) Corti, 2004		-	-	-	204,0	-
Bagaço de cana-de-açúcar (Ouro Preto, Brasil) Karnitz <i>et al.</i> , 2007		313,0	313,0	-	133,0	-
Celulose (Merck) Da Silva Filho <i>et al.</i> , 2007		-	-	112,6	-	63,4
Celulose (Merck) Torres <i>et al.</i> , 2005		-	-	-	104,0	30,4

Uma propriedade sem igual de resinas quelantes do tipo-nitrogênio é que elas funcionam em grande parte em um modo compleximétrico, isso é, um metal de transição liga-se ao ligante contendo grupos amina através de interação tipo-coordenada. Esta constituição química provê um tipo de adsorvente com propriedades especiais para o seqüestro de mais metais de transição tóxicos (Navarro *et al.*, 2001). A Tabela 2.7 apresenta constantes de formação de complexos entre os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} e etilenodiamina e trietilenotetramina.

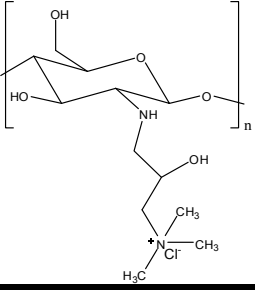
Tabela 2.7 – Logaritmo da constante de formação do complexo entre os metais e ligantes en e TETA

Ligante	Estrutura química	Metal	Log K ₁	Log K ₂	Log K ₃	Log K ₄
Etilenodiamina (en)		Cd (II)	5,47	10,09	12,09	-
		Cu (II)	10,67	20,0	21,0	-
Trietilenotetramina (TETA)		Pb (II)	10,4	-	-	-
		Cd (II)	10,75	13,9	-	-
		Cu (II)	20,4	-	-	-

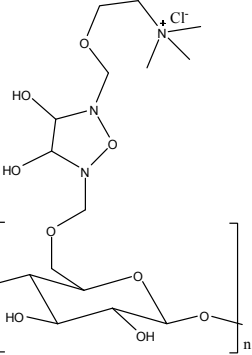
Fonte: Dean, 1999, p. 88-104.

A adsorção de espécies de cromo (VI) tem sido estudada por Spinelli *et al.*, 2004; Wartelle *et al.*, 2005; Mallick *et al.*, 2006. A Tabela 2.8 apresenta a capacidade máxima de adsorção de cromo (VI) para alguns materiais.

Tabela 2.8 – Capacidade máxima de adsorção de cromo (VI) para alguns materiais

Suporte sólido/referência	Estrutura	$Q_{máx}$ (mg/g) Cr^{6+}
Quitosana (Purifarma, Brasil) Spinelli <i>et al.</i>, 2004		68,1

Continuação: Tabela 2.8 – Capacidade máxima de adsorção de cromo (VI) para alguns materiais

Suporte sólido/referência	Estrutura	$\frac{Q_{\text{máx}} \text{ (mg/g)}}{\text{Cr}^{6+}}$
Bagaço de cana (Nicholls State University, Thibodaux, LA) Wartelle <i>et al.</i>, 2005		54,1
Resíduo de nódulo de manganês lixiviado (Indian Ocean Manganese Nodules) Mallick <i>et al.</i>, 2006	-	25,8

2.4. Os metais pesados

Os metais são provavelmente as mais velhas toxinas conhecidas pelos humanos. O uso de chumbo pode ter começado antes de 2000 A.C., quando suprimentos abundantes foram obtidos de minérios como um subproduto da fusão da prata. A Hipócrates é creditado em 370 A.C., a primeira descrição de cólica abdominal em um homem que extraía metais. Arsênio e mercúrio foram citados por Theophrastus de Erebus (370-287 A.C.) e Plínio, o Velho (D.C. 23-79). O arsênio foi obtido durante a fusão de minérios de cobre e estanho, e um uso precoce foi para a decoração em tumbas Egípcias. Em contraste, muitos dos metais de interesse toxicológico hoje só foram descobertos recentemente pelos humanos. O cádmio foi reconhecido primeiro em minérios contendo carbonato de zinco em 1817. Cerca de 80 dos 105 elementos na tabela periódica são considerados como metais, mas menos de 30 foram mencionados por causar toxicidade em humanos (Goyer; Clarkson, 2001).

Os metais são naturalmente redistribuídos no meio ambiente por ambos os ciclos geológicos e biológicos (Figura 2.9). A água da chuva dissolve rochas e minérios e transporta

fisicamente materiais para córregos e rios, depositando e arrancando materiais de solos adjacentes e transportando finalmente estas substâncias para o oceano para serem precipitadas como sedimentos ou carreadas pela água da chuva para serem realocizadas para outro lugar na terra. Os ciclos biológicos incluem bioconcentração por plantas e animais e a incorporação na cadeia alimentar. As atividades industriais humanas, contudo, podem encurtar enormemente o tempo de residência de metais em minérios, podem formar novos compostos, e podem aumentar enormemente a distribuição mundial não somente pela descarga para a terra e água, mas também para a atmosfera (Goyer; Clarkson, 2001).

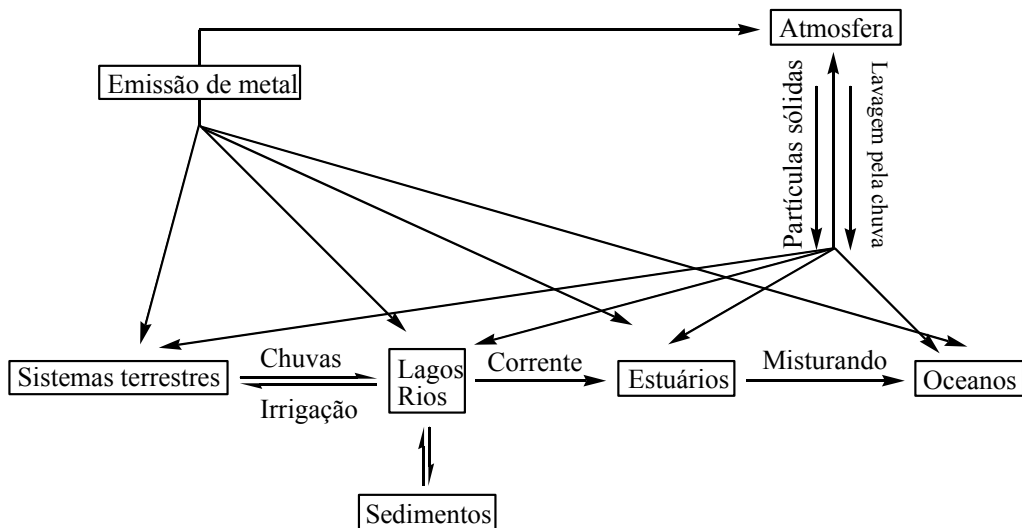


Figura 2.9 – Rotas para transporte de elementos traço no meio ambiente
Fonte: Goyer; Clarkson, 2001, p. 813.

A Tabela 2.9 apresenta os níveis típicos de alguns metais encontrados no meio ambiente. É importante lembrar que estes níveis podem variar consideravelmente, dependendo se o local de interesse é rural, urbano ou perto de uma fonte de metal concentrada, como um depósito de minério ou uma fábrica que gera resíduos perigosos. Desta forma, os níveis apresentados na Tabela 2.7 são somente aproximações ou faixa de valores para propósitos comparativos (Phillip *et al.*, 2000).

Tabela 2.9 - Níveis típicos dos metais selecionados observados no meio ambiente

Metal	Símbolo	Água potável (µg/L)	Rios e lagos (µg/L)
Alumínio	Al	<100	<100
Arsênio	As	<40	<10
Bário	Ba	<1000	<380
Cádmio	Cd	<10	<10
Cromo	Cr	<2	<30
Cobalto	Co	<20	<1
Cobre	Cu	20-75	<1000
Chumbo	Pb	1-60	<1
Manganês	Mn	<50	<50
Mercúrio	Hg	<0,02	<5
Níquel	Ni	2	10
Estanho	Sn	<2	<2
Zinco	Zn	<2000	<50

Fonte: Phillip *et al.*, 2000, p. 334.

Vários metais têm importante papel biológico e, portanto, são considerados essenciais para uma boa saúde. No entanto, em concentrações suficientes, vários destes metais são potencialmente tóxicos. Por exemplo, o cobalto é um componente necessário da vitamina B₁₂, sendo essencial para a produção de células sanguíneas vermelhas e a prevenção de anemia perniciosa. O cobre é um componente essencial de várias enzimas e é necessário para a utilização de ferro. O ferro, em troca, é necessário para a produção de hemoglobina (Phillip *et al.*, 2000).

Os metais não essenciais são aqueles que não têm papel benéfico conhecido para interagir em funções biológicas. Estes metais incluem o berílio, cádmio, chumbo, mercúrio, tálio, titânio e o urânio. A maioria desses metais não essenciais também podem ser considerados tóxicos, embora alguns aparentem ser relativamente não tóxicos, mesmo até em altos níveis de exposição (Phillip *et al.*, 2000).

2.4.1. Cobre

O cobre é amplamente distribuído na natureza e é um elemento nutricionalmente essencial. Para a população em geral, alimentos, bebidas, e água potável são fontes potenciais de exposição em excesso. Diariamente a ingestão de cobre em adultos varia entre 0,9 e 2,2 miligramas. A entrada em crianças foi estimada para ser 0,6 a 0,8 miligramas por dia (0,07 a 0,1 miligramas por quilograma de peso corpóreo por dia) (WHO, 1998 *apud* Goyer; Clarkson, 2001). A Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 estabelece a concentração máxima de cobre em água potável como sendo 2 mg/L.

2.4.1.1. Toxicidade

Estudos experimentais em humanos sugerem que a ingestão de água potável com mais de 3 miligramas de cobre por litro produzirá sintomas gastrointestinais incluindo náusea, vômito, e diarreia (Pizzaro *et al.*, 1999 *apud* Goyer; Clarkson, 2001). A ingestão de grandes quantidades de sais de cobre, mais freqüentemente de sulfato de cobre, pode produzir necrose hepática e morte. Estudos epidemiológicos não acharam nenhuma relação entre exposição ao cobre e câncer (WHO, 1998 *apud* Goyer; Clarkson, 2001). Os indivíduos com deficiência de glicose-6-fosfato podem estar aumentando o risco para os efeitos hematológicos de cobre, mas existe uma incerteza sobre a magnitude do risco (Goldstein *et al.*, 1985 *apud* Goyer; Clarkson, 2001).

2.4.2. Cádmi

O cádmio é um metal tóxico moderno. Ele foi descoberto como um elemento somente em 1817, e o uso industrial foi pequeno até cerca de 50 anos atrás. Mas agora ele é

um metal muito importante com muitas aplicações. Por causa de suas propriedades não corrosivas, ele é usado principalmente em eletrodeposição ou galvanização. Ele também é usado como um pigmento para dar cor a pinturas e plásticos e como material de catodo para baterias de níquel-cádmio. O cádmio não é normalmente encontrado no meio ambiente como um metal puro, mas sim como um mineral, por exemplo, óxido de cádmio, cloreto de cádmio, ou sulfato de cádmio, ou em associação com minérios de chumbo e zinco. O cádmio é um subproduto da mineração e fusão de minérios de zinco e chumbo que são fontes importantes de poluição ambiental. A toxicologia do cádmio foi revisada extensivamente por Frieberg *et al.*, 1986; WHO, 1992; EPA, 1997; ATSDR, 1998 *apud* Goyer; Clarkson, 2001. A Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 estabelece a concentração máxima de cádmio em água potável como sendo 0,005 mg/L.

2.4.2.1. Toxicidade

Efeitos agudos de exposição ao cádmio resultam primeiramente em irritação local. Após ingestão, os principais efeitos são náusea, vômitos, e dor abdominal. Efeitos crônicos são de particular interesse porque o cádmio é excretado muito lentamente pelo corpo, com um tempo de meia vida de cerca de 30 anos. Assim baixos níveis de exposição podem resultar em considerável acumulação de cádmio. O principal órgão afetado seguindo um longo prazo de exposição é o rim, com os túbulos proximais sendo o sítio primário de ação. Outros efeitos observados são o aumento da pressão sanguínea, a destruição do tecido testicular e a destruição das células vermelhas do sangue. (Phillip *et al.*, 2000; Hodgson, 2004).

2.4.3. Cromo

O cromo é um elemento geralmente abundante na crosta terrestre e ocorre em vários estados de oxidação de Cr^{2+} a Cr^{6+} , mas somente a forma trivalente (Cr^{3+}) e a hexavalente (Cr^{6+}) são de importância biológica. A trivalente é a forma mais comum. Porém, formas hexavalentes como compostos de cromato (CrO_4^{2-}) são de grande importância industrial. O cromato de sódio (Na_2CrO_4) e o dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) são as principais matérias-primas para a produção de substâncias químicas contendo cromo. A maior e principal fonte de cromo é o minério cromita (FeCr_2O_4), um óxido duplo de ferro (FeO) e cromo (Cr_2O_3). Os maiores usos de dicromato de sódio são para a produção de pigmentos de cromo; para a produção de sais de cromo usados em curtimento de couro, mordente de tingimento, conservante de madeira, e como um anticorrosivo em sistemas de cozinha, cadeiras, e brocas de perfuração lubrificadas com óleo (Goyer; Clarkson, 2001).

Fontes de cromo que podem ser controladas são: águas residuais de banho de cromo (galvanização) e de indústrias de acabamento metálico, indústria têxtil e curtidores. A ingestão diária por humanos é menos que 100 μg (Goyer; Clarkson, 2001). A Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 estabelece a concentração máxima de cromo em água potável como sendo 0,05 mg/L.

2.4.3.1. Toxicidade

O Cr (VI) é corrosivo, causa ulceração crônica e perfuração do septo nasal, irritação da mucosa nasal e do trato gastrointestinal, bem como efeitos adversos no rim (Phillip *et al.*, 2000). Ele também causa ulceração crônica de outras superfícies da pele que são independentes de reações de hipersensitividade. Reações alérgicas da pele a cromo ocorrem prontamente com a exposição e são independentes da dose (Proctor *et al.*, 1998 *apud*

Goyer; Clarkson, 2001). Os efeitos prejudiciais conhecidos do cromo em humanos foram atribuídos à forma hexavalente, e têm sido especulado que os efeitos biológicos do Cr (VI) podem ser relacionados à redução à Cr (III) e a formação de complexos com macromoléculas intracelulares. Os compostos de Cr (III) são consideravelmente menos tóxicos do que os compostos hexavalentes e não são corrosivos e nem irritantes.

2.4.4. Chumbo

O chumbo é um metal cinza azulado encontrado naturalmente na crosta terrestre. O chumbo pode combinar-se com outras substâncias químicas para formar sais de chumbo. Estes compostos são solúveis em água, enquanto chumbo elementar não é. Ele é usado na produção de baterias, munição, produtos metálicos, assim como em equipamentos médicos e científicos. A maioria do chumbo mobilizado no meio ambiente é o resultado de atividades humanas (Phillip *et al.*, 2000).

O chumbo é um metal tóxico onipresente e é detectável em praticamente todas as fases do ambiente abiótico inerte e em todos os sistemas biológicos. Porque ele é tóxico para a maioria dos seres vivos à altas exposições e não existe necessidade biológica demonstrada para ele, o principal assunto considerando o chumbo é determinar a dose na qual ele torna-se tóxico. Preocupações específicas variam com a idade e as circunstâncias da pessoa, e o maior risco é a toxicidade para o sistema nervoso. A população particularmente mais susceptível são crianças, que estão começando a andar, as crianças recém-nascidas, e os fetos (Goyer; Clarkson, 2001). Em humanos, a absorção oral de chumbo ingerido ocorre primeiramente no trato gastrointestinal; 50 % da dose ingerida oralmente é absorvida pelo organismo das crianças e 15 % no caso dos adultos. Tipicamente, o chumbo carregado pelo corpo de um humano adulto comum foi quantificado e varia entre 100 e 300 mg (Phillip *et al.*, 2000). A

Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 estabelece a concentração máxima de chumbo em água potável como sendo 0,01 mg/L.

2.4.4.1. Toxicidade

Os efeitos tóxicos da exposição ao chumbo inorgânico formam uma quantidade contínua de efeitos que vão de sutis a efeitos evidentes (Goyer, 1990 *apud* Goyer; Clarkson, 2001). Estes efeitos envolvem vários órgãos e atividades bioquímicas. Os efeitos críticos ou efeitos mais sensíveis em bebês e crianças envolvem o sistema nervoso (NRC – National Research Council, 1993; ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999 *apud* Goyer; Clarkson, 2001). Para adultos com exposição profissional excessiva ou até mesmo exposição acidental, as preocupações são a neuropatia periférica e ou a nefropatia crônica. Contudo, o efeito crítico ou mais sensível para adultos em geral pode ser a hipertensão. Efeitos no sistema heme provêm indicadores bioquímicos de exposição ao chumbo na ausência de efeitos quimicamente detectáveis, mas a anemia devido à exposição ao chumbo é incomum sem outros efeitos detectáveis ou outros fatores sinérgicos. Os outros órgãos alvo são os gastrointestinais, reprodutivos, e o sistema ósseo. O chumbo afeta o sistema hematopoético alterando a atividade de três enzimas envolvidas na biosíntese de heme. A deterioração da síntese de heme tem um número de efeitos subseqüentes, incluindo o decréscimo do nível de hemoglobina e anemia. O chumbo pode causar dano ao rim como um resultado de exposição aguda ou crônica (Phillip *et al.*, 2000).

2.5. Modelos de Adsorção

O estudo dos fenômenos de adsorção e a utilização industrial de adsorvedores não é recente. Os materiais adsorvedores foram descobertos na segunda metade do século XVIII,

em 1773, na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carvão ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativo foi utilizada também durante a Primeira Grande Guerra Mundial, na confecção de máscaras para proteção (Ortiz, 2000).

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu interior. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido é característica do processo de adsorção (Ortiz, 2000).

O fenômeno de adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida pelas quais moléculas de adsorbato são atraídas. A superfície da fase sólida então torna-se completamente coberta por uma camada de moléculas ocorrendo a saturação dos sítios de adsorção. Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. Essas duas categorias podem também ser divididas em processos de adsorção intermediários e ainda de caráter não específico. A separação entre os tipos de adsorção é feita considerando-se as espécies envolvidas, a natureza das ligações, a reversibilidade do processo de adsorção e principalmente os valores de calor de adsorção.

A adsorção química pode ser diferenciada da adsorção física pela magnitude do calor de adsorção. Durante a adsorção física o calor liberado ou ainda a entalpia de adsorção (ΔH) por mol de adsorbato é de 1 a 5 kJ/mol. A adsorção química apresenta valores acima de 20 kJ/mol (Ortiz, 2000). Daremos ênfase à adsorção química neste trabalho.

2.5.1. Adsorção química

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres de átomos da superfície do sólido e o adsorbato. O processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvedor, sendo chamado de adsorção química ou quimissorção. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do material adsorvedor e usualmente é um processo irreversível com calor e entalpia de adsorção (ΔH) igual ou superior a 20 kJ/mol. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química, assim sendo, a adsorção química é específica, não ocorrendo para todas as espécies de adsorbato, apenas para elementos específicos (Ortiz, 2000).

2.5.2. O modelo teórico de adsorção de Langmuir

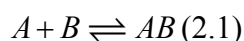
Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004 realizaram estudos da adsorção de Cu^{2+} em solução aquosa por celulose modificada com anidrido succínico, etilenodiamina, trietilenotetramina e poliamina de alta massa molar. As capacidades máximas de adsorção foram avaliadas pelo modelo de adsorção proposto por Langmuir. Os coeficientes de correlação obtidos demonstraram que este modelo é capaz de explicar satisfatoriamente a adsorção de Cu^{2+} por estas celulosas modificadas.

Karnitz *et al.*, 2007 realizaram estudos da adsorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em solução aquosa por bagaço de cana-de-açúcar modificado com anidrido succínico, etilenodiamina e trietilenotetramina. As capacidades máximas de adsorção foram avaliadas pelos modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich. Os coeficientes de correlação obtidos pelo modelo de adsorção de Langmuir demonstraram que este modelo é o

que melhor descreve o processo de adsorção desses cátions pelos bagaços de cana-de-açúcar modificados.

Baseados nos estudos realizados por Corti, 2004; Corti *et al.*, 2004 e Karnitz *et al.*, 2007 optou-se por utilizar o modelo de adsorção de Langmuir por este descrever melhor o processo de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} por celuloses e bagaços de cana-de-açúcar modificados com anidrido succínico e trietilenotetramina.

O modelo de Langmuir supõe a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente e que a energia de adsorção é independente da superfície. O modelo considera ainda que os (n) sítios envolvidos na adsorção são uniformes, isolados, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação mútua e que elas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados (Guedes, 2004). Partindo do pressuposto que, um adsorbato está ligando-se a um sítio simples em um adsorvente, temos:



na qual A representa o adsorbato, B é o adsorvente, e AB é complexo formado pela interação entre A e B. Para a equação (2.1), a constante de equilíbrio (K) pode ser expressa como:

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (2.2)$$

De acordo com a definição de constante de equilíbrio, [AB], [A] e [B] são as concentrações dos respectivos compostos na equação (2.2) e devem ser expressas em mol/L. De acordo com Hammes, 2000 *apud* Liu, 2005, o número de mols de adsorbato ligado por mol de adsorvente (q) pode ser escrito de tal modo que:

$$q = \frac{[AB]}{[B] + [AB]} \quad (2.3)$$

a substituição da equação (2.2) na equação (2.3) dá:

$$q = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.4)$$

e a constante de dissociação = $\frac{1}{K}$ (2.5)

Se o adsorvente tem (n) sítios ligantes idênticos, a isoterma de adsorção pode corresponder a estes (n) sítios para cada um dos sítios ligantes, i.e.

$$q = n \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.6)$$

A equação (2.6) mostra que a capacidade máxima de adsorção teórica é n mol/mol. Multiplicando ambos os lados da equação (2.6) pela razão da massa molar de adsorbato (M_A) pela massa molar de adsorvente (M_B) resulta em:

$$\frac{M_A}{M_B} q = n \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.7)$$

Fazemos o termo $(M_A/M_B)q$ ser Q , e o termo $n M_A/M_B$ ser Q_{\max} , então a equação (2.7) se torna:

$$Q = Q_{\max} \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.8)$$

na qual Q é a capacidade de adsorção, e Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção. A equação (2.8) é conhecida como a equação da isoterma de Langmuir. A equação (2.8) deve ser expressa como uma função da concentração em mol/L de adsorbato no equilíbrio.

Para converter a concentração do adsorbato de concentração em mol/L para a correspondente concentração em g/L, ambos numerador e denominador da equação (2.8) são multiplicados pela massa molar do adsorbato, M_A :

$$Q = Q_{\max} \frac{K[A]M_A}{M_A + K[A]M_A} = Q_{\max} \frac{KC_A}{M_A + KC_A} \quad (2.9)$$

na qual $C_A = [A]M_A$ é a concentração em g/L de A. Por outro lado, todas as espécies que participam da constante de equilíbrio definida pela equação (2.2) estão em concentrações expressas em g/L, i.e.

$$K = \frac{[AB]M_{AB}}{[A]M_A[B]M_B} \frac{M_A M_B}{M_{AB}} \quad (2.10)$$

na qual M_{AB} é a massa molar do complexo AB. Assim, K pode ser convertido para uma função da concentração em g/L de A, B e AB:

$$K = \frac{C_{AB}}{C_A C_B} \frac{M_A M_B}{M_{AB}} \quad (2.11)$$

na qual $C_{AB} = [AB]M_{AB}$ e $C_B = [B]M_B$. Fazendo o termo $C_{AB}/C_A C_B$ ser b, a equação (2.11) se torna:

$$K = b \frac{M_A M_B}{M_{AB}} \quad (2.12)$$

De fato, b é a constante de equilíbrio expressa em concentração g/L. A substituição da equação (2.12) na equação (2.9) dá:

$$Q = Q_{\max} \frac{bC_A}{M_{AB}/M_B + bC_A} \quad (2.13)$$

A equação (2.13) claramente mostra que se a concentração expressa em g/L de adsorbato é usada, a equação da isoterma de Langmuir é válida somente quando M_B é próximo a M_{AB} . Somente neste caso, a equação (2.13) pode ser aproximada pela mesma formulação da equação da isoterma de Langmuir:

$$Q \approx Q_{\max} \frac{bC_A}{1 + bC_A} \quad (2.14)$$

Para um adsorvente com relativamente baixa capacidade de adsorção, i.e. M_{AB} pode ser suficientemente aproximado à M_B , assim, a equação (2.12) é reduzida à:

$$K \approx bM_A \quad (2.15)$$

A equação (2.15) mostra que os valores de b obtidos podem ser facilmente convertidos para K através de M_A que representa a massa molar do íon metálico.

A energia livre padrão de Gibbs (ΔG°) é definida como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.16)$$

onde R é a constante dos gases e vale 8,3144 J/K.mol, T é a temperatura (K) e K é a constante de equilíbrio (Liu, 2005).

A equação (2.17) de Langmuir que tem sido usada por anos em muitas áreas de pesquisa, incluindo a ambiental é:

$$q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.17)$$

invertendo-se os termos da equação (2.17), temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (2.18)$$

Multiplicando a equação (2.18) por C_e , tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir, dada pela equação (2.19) abaixo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{\max} b} \quad (2.19)$$

onde Q_{\max} (mg/g) é a quantidade máxima adsorvida do íon metálico por unidade de peso do adsorvente para formar uma cobertura de monocamada completa na superfície ligada à alta concentração de equilíbrio de íon metálico C_e (mg/L) e b (L/mg) é a constante de Langmuir que relaciona à afinidade dos sítios ligantes pelo adsorbato. Q_{\max} representa praticamente o

limite da capacidade de adsorção quando a superfície está completamente coberta com íons de metal, ajudando na comparação do desempenho da adsorção, e b indica a energia de ligação entre o metal e o adsorvente. A isoterma de Langmuir é obtida através de um gráfico no qual temos no eixo das ordenadas C_e/q_e (g/L) e no eixo das coordenadas C_e (mg/L). O gráfico C_e/q_e versus C_e é uma reta do tipo $Y = A \cdot X + B$, onde a interseção dessa reta com o eixo das ordenadas (B) é dado por $1/Q_{\text{máx}} \cdot b$, e o coeficiente angular (A) é dado por $1/Q_{\text{máx}}$. O coeficiente de correlação (R^2) indica o quanto estes pontos se ajustam a reta. Valores de R^2 próximos a 1 ou igual a 1 indicam que o modelo adotado descreve bem o processo de adsorção, e valores de R^2 menores do que 0,9 indicam que o modelo não descreve bem este processo. As equações (2.20) e (2.21) mostram como obter os valores das constantes de Langmuir $Q_{\text{máx}}$ e b .

$$A = \frac{1}{Q_{\text{máx}}} \therefore Q_{\text{máx}} = \frac{1}{A} \quad (2.20)$$

$$B = \frac{1}{Q_{\text{máx}}} \cdot \frac{1}{b} \therefore B = A \cdot \frac{1}{b} \therefore b = \frac{A}{B} \quad (2.21)$$

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação constante adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.22)$$

onde b (L/mg) é a constante de Langmuir e C_0 (mg/L) é a concentração inicial de íon metálico. O valor de R_L indica a forma da isoterma.

De acordo com Mckay *et al.*, 1982, valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável. A Tabela 2.10 apresenta a relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L obtido (Rao *et al.*, 2006).

Tabela 2.10 - Relação entre o tipo de isoterma e o valor de R_L

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Rao *et al.*, 2006, p. 128.

2.5.3. Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem

Spinelli *et al.*, 2004 realizaram estudos cinéticos da adsorção de Cr (VI) em solução aquosa por sal quaternário de quitosana utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Nesses estudos o modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda-ordem mostrou o melhor coeficiente de correlação.

Baseado nos estudos cinéticos realizados por Spinelli *et al.*, 2004 optou-se por utilizar o modelo cinético de adsorção de pseudo-segunda-ordem.

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de pseudo-segunda-ordem pode ser expressa na forma da equação (2.23) (Ho; Mckay, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{2,ads} (q_e - q_t)^2 \quad (2.23)$$

onde $K_{2,ads}$ (g/mg.min) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida em um tempo t (min).

Integrando a equação (2.23) para as condições de limite, $q = 0$ a $q = q_t$ em $t = 0$ a $t = t$, a equação 2.23 torna-se a equação (2.24).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_{2,ads} t \quad (2.24)$$

Linearizando-se a equação (2.24) obtêm-se a equação (2.25).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2,ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.25)$$

onde $K_{2,ads}$ e q_e podem ser obtidos do gráfico de t/q_t versus t .

A velocidade de adsorção inicial h (mg/g.min) pode ser calculada pela equação (2.26).

$$h = K_{2,ads} q_e^2 \quad (2.26)$$

Capítulo 3

3. Materiais e métodos

3.1. Materiais

O papel de celulose de grau cromatográfico 3MM (Cat. No. 3030-861) foi adquirido da Companhia Whatman. O bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo da indústria sucroalcooleira foi coletado em um alambique de Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

Os reagentes anidrido succínico (AS), anidrido acético (AA), piridina (Pi), hidróxido de sódio (NaOH), etilenodiaminotetraacetato diácido dissódico (EDTA dissódico), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 7H_2O$), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) e iodeto de metila (CH_3I) foram adquiridos da VETEC (Brasil). A N,N'-dimetilformamida (DMF) de grau cromatográfico foi adquirida da Tedia (CAS:68-12-2). A diisopropilcarbodiimida (DIC) e a trietilenotetramina (TETA) foram adquiridas da Aldrich (Cat. No D12,540-7; 112-24-3). Os reagentes sulfato de cobre (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), nitrato de chumbo (II) ($Pb(NO_3)_2$), cloreto de cádmio (II) ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$), Éter Etílico (Et_2O), carbonato de sódio (Na_2CO_3), acetona ($(CH_3)_2CO$) foram adquiridos da SYNTH (Brasil). O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e cloreto de amônio (NH_4Cl) foram adquiridos da ECIBRA (Brasil). O etanol 95% (EtOH) foi adquirido da Cinética (Brasil). Hidróxido de amônio (NH_4OH) foi adquirido da Reagen (Brasil).

Os reagentes anidrido succínico (AS), iodeto de metila (CH_3I), a diisopropilcarbodiimida (DIC), a trietilenotetramina (TETA), o anidrido acético (AA) foram usados sem purificação prévia.

3.1.1. Purificação de solventes e reagentes

3.1.1.1. Piridina

Em um balão de fundo redondo de 2000 mL adicionaram-se 1200 mL de piridina e 50 g de hidróxido de sódio e deixou-se sob refluxo da piridina por uma noite. Após este período a piridina foi destilada e armazenada em balões de fundo chato contendo hidróxido de sódio seco.

3.1.1.2. Dimetilformamida

A DMF decompõe-se em seu ponto de ebulição normal (153°C) gerando pequenas quantidades de dimetilamina e monóxido de carbono. A decomposição é catalisada por materiais ácidos ou básicos. Portanto, a DMF foi previamente tratada por 2 horas com peneira molecular tipo 4Å MERCK ativada em estufa por uma noite e então destilada a pressão reduzida. A DMF destilada foi armazenada em frasco âmbar contendo peneira molecular.

3.1.2. Soluções para titulação compleximétrica

3.1.2.1. Solução padrão de zinco

Em um cadinho de porcelana pesou-se 1 g de óxido de zinco e calcinou-se em mufla a 600°C por 2 horas e deixou-se esfriar em dessecador. Em um béquer pesou-se 0,80 g (9,83 mmol) de ZnO, dissolveu-se em HCl 1:1 e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL, completou-se o volume com água miliQ. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

3.1.2.2. Solução padrão de EDTA

As soluções de EDTA de 2 e 3 mmol/L foram preparadas dissolvendo-se 0,750 g (2 mmol) e 1,120 g (3 mmol) do sal etilenodiaminotetraacetato diácido dissódico respectivamente em água miliQ. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 1000 mL e os volumes foram aferidos. As soluções foram padronizadas com solução de padrão de zinco 9,83 mmol/L, em pH 10, utilizando-se negro de eriocromo T como indicador, e guardadas em recipientes de polietileno.

3.1.2.3. Solução padrão de Magnésio

Em um béquer de 100 mL pesou-se cerca de 0,620 g (2,8 mmols) de $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e dissolveu-se em água miliQ. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi aferido. A solução foi padronizada com solução padrão de EDTA 3 mmol/L, em pH 10, utilizando-se negro de eriocromo T como indicador, e guardada em frasco âmbar.

3.1.2.4. Solução tampão pH 10

A solução tampão pH 10 ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) foi preparada pesando-se 9,73 g de NH_4Cl em um béquer de 200 mL, dissolvendo-se em água miliQ e adicionando-se 65 mL de NH_4OH concentrado. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi aferido. A solução foi armazenada em recipiente de polietileno sobre refrigeração.

3.1.3. Soluções estoque dos íons metálicos

3.1.3.1. Chumbo (II)

Em um béquer de 100 mL pesou-se cerca de 1,6 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1 g de Pb) e dissolveu-se em água miliQ. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi aferido. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

3.1.3.2. Cádmio (II)

Em um béquer de 100 mL pesou-se cerca de 2,0 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1 g de Cd) e dissolveu-se em água miliQ. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi aferido. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

3.1.3.3. Cobre (II)

Em um béquer de 100 mL pesou-se cerca de 3,9 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 g de Cu) e dissolveu-se em água miliQ. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume foi aferido. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

3.1.3.4. Cromo (VI)

Em um béquer de 100 mL pesou-se 2,87 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1 g de Cr), dissolveu-se em água miliQ e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL completando-se o volume. A solução foi armazenada em frasco âmbar.

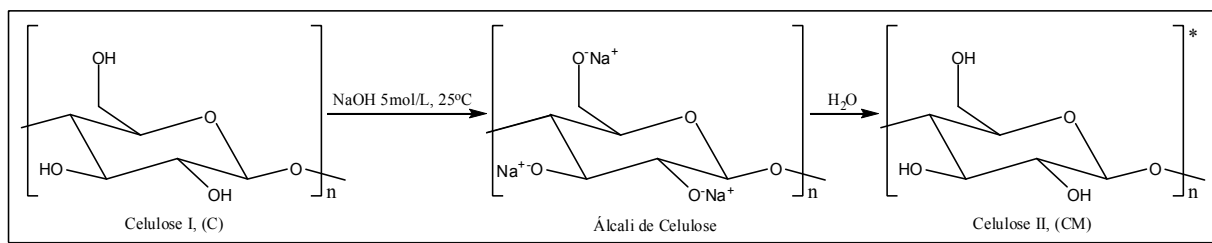
3.2. Métodos

3.2.1. Preparação da celulose

A celulose (3MM Whatman) (C) foi picotada manualmente, lavada com acetona para remover a gordura e a umidade residual, seca em estufa à 90°C por 1 hora e armazenada em dessecador.

3.2.1.1. Mercerização da celulose

A C (7,5 g) foi tratada com 200 mL de solução aquosa de NaOH 20% à 25°C por 16 horas em um erlenmeyer de 1000 mL com agitação magnética constante. O álcali de celulose expandido foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavado com água destilada até pH 7 e então com acetona. A celulose mercerizada (CM) foi seca a 90 °C em uma estufa por 1 hora e armazenada em um dessecador. O Esquema 3.1 apresenta a mercerização da celulose.



Esquema 3.1 – Mercerização da celulose: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II

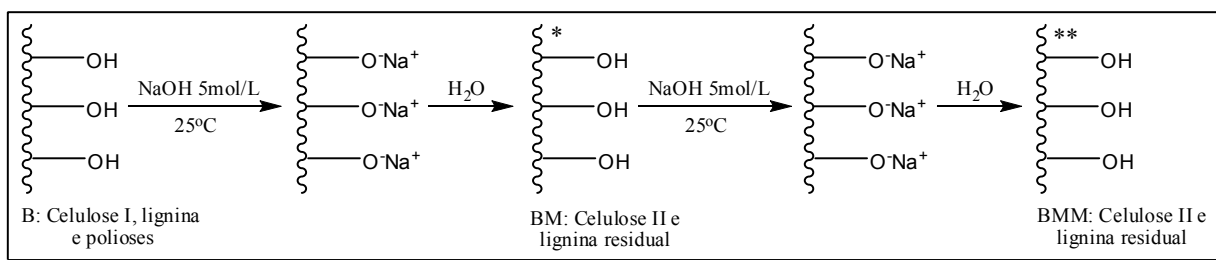
3.2.2. Preparação do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar (B) integral foi seco primeiramente à luz do sol. As fibras e a medula foram quebradas manualmente em pequenos pedaços e subseqüentemente secas em uma estufa por 24 horas. Em seguida elas foram pulverizadas em um moinho com anéis de tungstênio e o pó obtido foi peneirado em um sistema de peneiras de 10, 30, 45, 60,

100, 200 mesh. A fração de 200 mesh foi lavada com água destilada em um béquer de 2000 mL sob agitação magnética constante à 70°C para eliminação dos açúcares residuais, separada por filtração à vácuo em um filtro de Büchner, lavada com EtOH 95% e seca à 90°C em estufa novamente. Por último ela foi lavada em um aparelho de Soxhlet com hexano:etanol (1:1, v/v) por 4 horas para a eliminação de gorduras provenientes do processo de quebra manual das fibras e medula e de lignanas que são pequenas frações de lignina extraídas durante a pulverização. Secou-se novamente à 90°C e armazenou-se em dessecador.

3.2.2.1. Mercerização do bagaço de cana-de-açúcar

O B (7,5 g) foi tratado com 350 mL de solução aquosa de NaOH 20% à 25°C por 16 horas em um erlenmeyer de 1000 mL com agitação magnética constante para obter o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado, BM. O BM (3,5 g) foi novamente tratado com 350 mL de solução aquosa de NaOH 20% à 25°C por 16 horas em um erlenmeyer de 1000 mL com agitação magnética constante para obter o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes, BMM. Ao final de cada tratamento o álcali de bagaço foi filtrado em filtro de placa sinterizada e lavado com água destilada até pH 7 e então com acetona, seco em estufa a 90 °C por 1 hora e armazenado em dessecador. Ao final de cada tratamento mediu-se a porcentagem de perda de massa (ppm). O Esquema 3.2 apresenta a mercerização do bagaço de cana-de-açúcar.



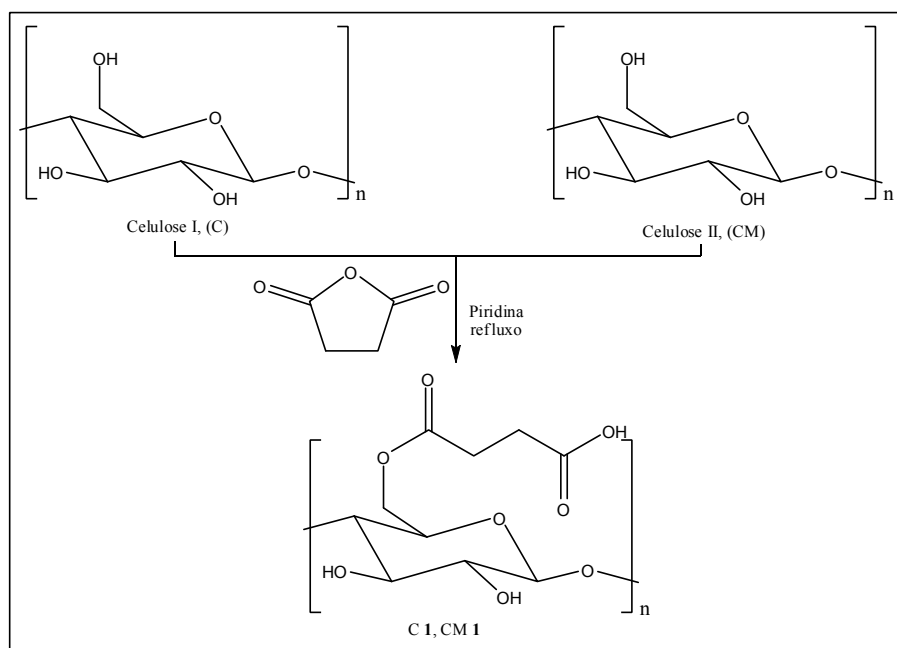
Esquema 3.2 – Merceriação do bagaço de cana-de-açúcar: alteração da conformação das cadeias de celulose com conversão de celulose I em celulose II e hidrólise de lignina e polioses

3.2.3. Modificação química da C e da CM com anidrido succínico

3.2.3.1. Cinética de succinilação da C e da CM

Em balões de fundo redondo de 100 mL pesaram-se 1 g (6,17 mmol; 18,5 mmol de OH) de C e 1 g (6,17 mmol; 18,5 mmol de OH) de CM previamente secas juntamente com 3 g (30 mmol) de anidrido succínico e adicionaram-se 20 mL de piridina anidra respectivamente. Deixou-se as misturas reagirem sob refluxo da piridina, utilizando-se mantas aquecedoras, nos seguintes tempos de reação: 1, 2, 4, 6, 12, 18, 24 horas respectivamente para obter as celulosas e celulosas mercerizadas modificadas **1**, C **1s** e CM **1s** (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004).

As C **1s** e CM **1s** foram filtradas em filtro de placa sinterizada e lavadas em seqüência com: solução de ácido acético em diclorometano ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) (1 mol/L), etanol 95% (EtOH), água destilada, solução de ácido clorídrico (HCl) (0,01 mol/L), água destilada e finalmente com acetona. Após secagem à 80°C em estufa por 1 hora e em dessecador, as porcentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de succinilação foram calculados para cada um dos tempos de reação para as C **1s** e CM **1s** de acordo com as equações (3.4) e (3.5) (ver páginas 74 e 75). O Esquema 3.3 apresenta a preparação da C **1** e da CM **1**.



Esquema 3.3 – Preparação da C 1 e da CM 1

3.2.3.2. Estudo da succinilação da C e da CM em função da concentração de anidrido succínico

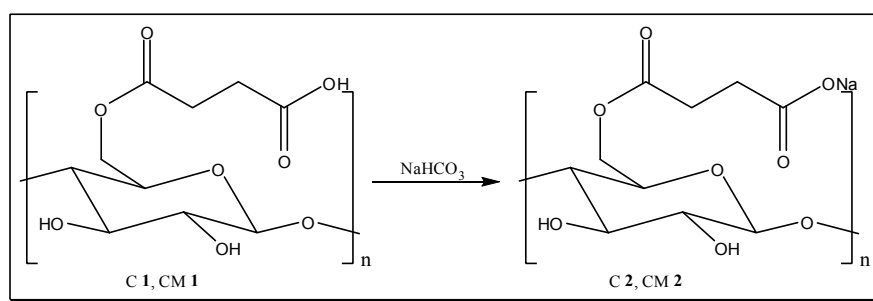
Em balões de fundo redondo de 100 mL pesaram-se 1 g de C (6,17 mmol; 18,5 mmol de OH) e 1 g de CM (6,17 mmol; 18,5 mmol de OH) previamente secas juntamente com 5 g (50 mmol) e 6g (60 mmol) de anidrido succínico e adicionaram-se 20 mL de piridina anidra. Deixou-se as misturas reagirem sob refluxo da piridina, utilizando-se mantas aquecedoras por 12 horas, para obter as celulosas e celulosas mercerizadas modificadas **1**, C **1**s e CM **1**s (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004).

Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das C **1**s e CM **1**s descrita no item 3.2.3.1. As percentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de succinilação foram calculados para as quantidades de anidrido utilizadas para as C **1**s e CM **1**s de acordo com a equação (3.4) e (3.5) (ver páginas 74 e 75).

3.2.3.3. Preparação da C 2 e da CM 2

Em frascos erlenmeyers de 250 mL pesaram-se 4,5 g de C 1 e 4,5 g de CM 1 e adicionaram-se 200 mL de solução de bicarbonato de sódio saturada. Deixou-se as misturas reagirem por 30 minutos sob agitação mecânica constante, para obter a celulose e a celulose mercerizada modificadas 2, C 2 e CM 2 (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004).

A C 2 e a CM 2 foram filtradas em filtro de placa sinterizada e lavadas com 400 mL de água destilada, EtOH 95%, acetona e então foram secas em uma estufa à 80°C por 1 hora e armazenadas em dessecador. O Esquema 3.4 apresenta a preparação da C 2 e da CM 2.



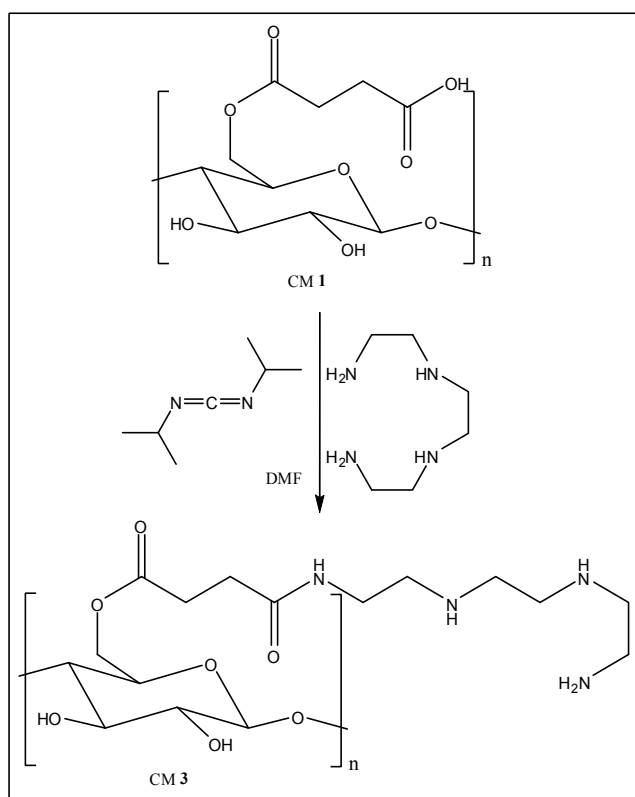
Esquema 3.4 – Preparação da C 2 e da CM 2

3.2.4. Modificação química da C 1 e da CM 1 com trietilenotetramina (TETA)

3.2.4.1. Cinética de amidação da CM 1 em função do tempo de reação com DIC

Em dois balões de fundo redondo de 50 mL pesaram-se 0,5 g de CM 1 (7,2 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca e adicionaram-se 1,50 mL (10,8 mmol) de DIC e 8,5 mL de DMF anidra respectivamente. As misturas foram deixadas sob agitação magnética por 30 e 60 minutos respectivamente à 25°C. Após o decorrer destes tempos adicionaram-se 2,30 mL (18 mmol) de TETA e deixou-se as misturas reagindo por mais 3 horas, para obter as celulosas mercerizadas modificadas 3, CM 3s (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004).

Após 3 horas da adição de TETA as CM 3s foram filtradas em filtro de placa sinterizada e lavadas em seqüência com: DMF, EtOH 95%, água destilada, solução saturada de NaHCO_3 , água destilada e Et_2O . Após a secagem sob alto vácuo por 15 minutos as CM 3s foram armazenadas em dessecador e as porcentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de aminação foram calculados de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76). O Esquema 3.5 apresenta a preparação da CM 3.



Esquema 3.5 – Preparação da CM 3

3.2.4.2. Estudo da amidação da CM 1 em função da temperatura de reação

Em três balões de fundo redondo de 50 mL pesaram-se 0,5 g de CM 1 (7,2 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca e adicionaram-se 1,50 mL (10,8 mmol) de DIC e 8,5 mL de DMF anidra respectivamente. As misturas foram deixadas sob agitação magnética por 60 minutos à 25°C. Após este tempo, deixou-se os balões as

temperaturas de -18, 0 e 50°C respectivamente durante 5 minutos e adicionaram-se 2,30 mL (18 mmol) de TETA. Deixou-se as misturas reagindo por mais 3 horas, para obter as celuloses mercerizadas modificadas **3**, CM **3s** (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004). Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das CM **3s** descrita no item 3.2.4.1. As percentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de aminação foram calculados para cada temperatura de reação de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76).

3.2.4.3. Estudo da amidação da CM 1 em função do tempo de reação com TETA

Em dois balões de fundo redondo de 50 mL pesaram-se 0,5 g de CM **1** (7,2 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca e adicionaram-se 1,50 mL (10,8 mmol) de DIC e 8,5 mL de DMF anidra respectivamente. As misturas foram deixadas sob agitação magnética constante por 60 minutos à 0°C. Passado este tempo adicionaram-se 2,30 mL (18 mmol) de TETA e deixou-se as misturas reagirem por mais 1,5 e 6 horas respectivamente, para obter as celuloses mercerizadas modificadas **3**, CM **3s** (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004). Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das CM **3s** descrita no item 3.2.4.1. As percentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de aminação foram calculados para cada tempo de reação com TETA de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76).

3.2.4.4. Estudo da amidação da CM 1 em função da concentração de DIC

Em dois balões de fundo redondo de 50 mL pesaram-se 0,5 g de CM **1** (7,2 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca e adicionaram-se 0,75 mL (5,4 mmol) e 1,0 mL (7,2 mmol) de DIC e 8,5 mL de DMF anidra respectivamente. As misturas foram deixadas sob agitação magnética constante por 60 minutos e adicionaram-se 2,30 mL (18

mmol) de TETA. Deixou-se as misturas reagirem por mais 3 horas, para obter as celuloses mercerizadas modificadas **3**, CM **3s** (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004). Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das CM **3s** descrita no item 3.2.4.1. As percentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de aminação foram calculados para cada concentração de DIC usada nas reações com TETA de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76).

3.2.4.5. Modificação química da C 1 com TETA

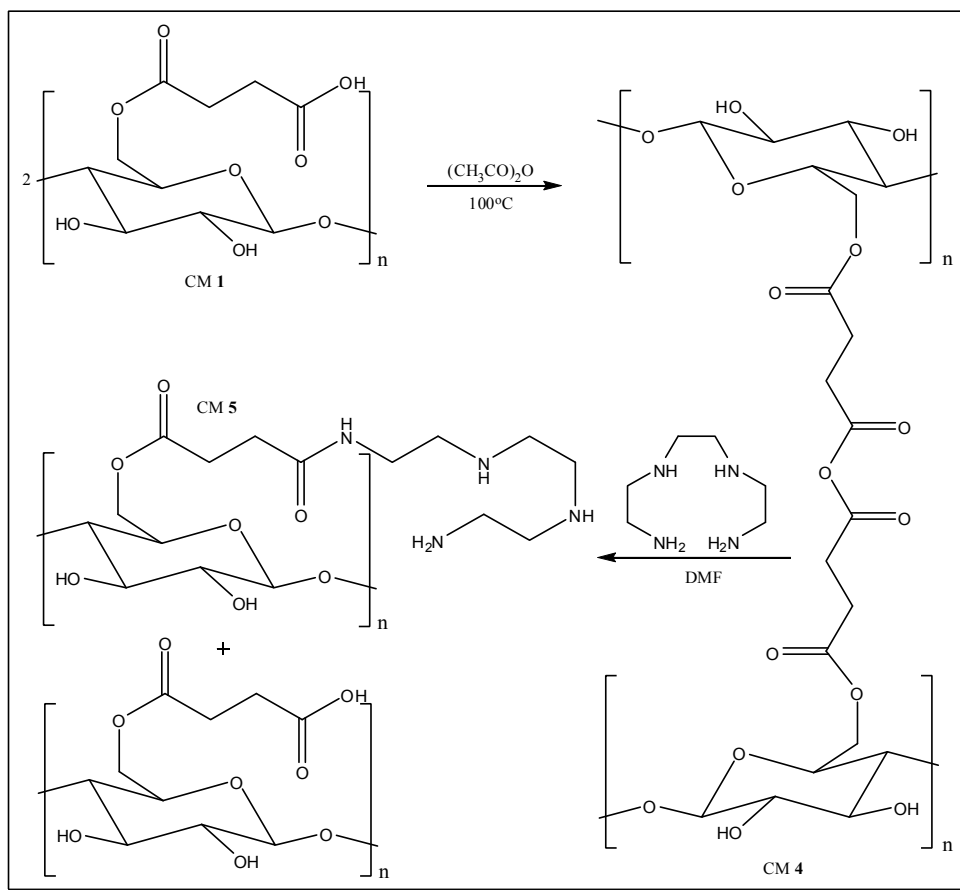
Em um balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 0,302 g de C **1** (6,7 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca, adicionou-se 0,95 mL (6,1 mmol) de DIC e 8,5 mL de DMF anidra. Deixou-se a mistura reagir por 60 minutos sob agitação magnética constante à 25°C. Após este tempo adicionou-se 1,50 mL (10,1 mmol) de TETA e deixou-se a mistura reagir por mais 3 horas, para obter a celulose modificada **3**, C **3** (Corti, 2004 e Corti *et al.*, 2004).

Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das CM **3s** descrita no item 3.2.4.1. A percentagem de ganho de massa (pgm) e o grau de aminação foram calculados para a C **3** de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76).

3.2.5. Modificação química da CM 1 com TETA através da formação de anidrido interno

Em um balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 0,5 g de CM **1** (7,2 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seca e adicionou-se 80 mL (108 mmol) de anidrido acético e deixou-se reagir por 24 horas à 100°C sob agitação magnética constante, para obter a celulose mercerizada modificada **4**, CM **4**. Após 24 horas a CM **4** foi separada por filtração

utilizando-se um funil de placa sinterizada previamente seco e ativado em estufa por 2 horas à 110°C, lavada com Et₂O seco e colocada sob alto vácuo por 15 minutos até a secagem. Em um balão de reação pesou-se 0,5 g de CM 4 e adicionou-se 2,3 mL (18 mmol) de TETA, 8,5 mL de DMF anidra e deixou-se a mistura reagir por 3 horas à 25°C, para obter a celulose mercerizada modificada 5, CM 5. O Esquema 3.6 apresenta a preparação da CM 5 através da formação da CM 4.

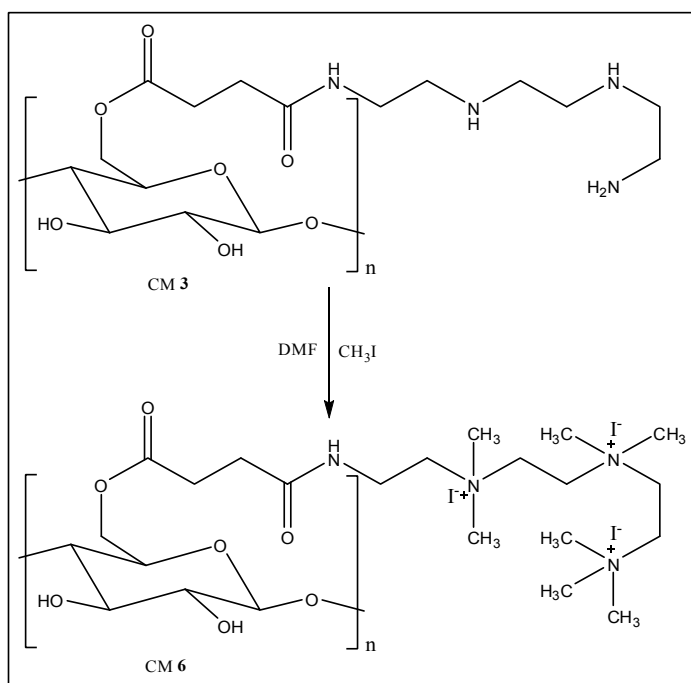


Esquema 3.6 – Preparação da CM 5 através da formação da CM 4

Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem das CM 3s descrita no item 3.2.4.1. A percentagem de ganho de massa (pgm) e o grau de aminação foram calculados para este material de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76).

3.2.6. Síntese do sal de amônio quaternário

Em um balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 0,5 g de CM 3 (2,8 mmol/g de funções amina) previamente lavada com Et₂O seco e colocada sob alto vácuo por 15 minutos até a secagem, e adicionou-se 1,0 mL (14 mmol) de iodeto de metila, 0,3 g (3,5 mmol) de carbonato de sódio anidro previamente ativado em mufla a 200°C por 2 horas e 8,5 mL de DMF anidra. Deixou-se a mistura reagir por 24 horas à 50°C sob agitação magnética constante para obter a celulose mercerizada modificada 6, CM 6. O Esquema 3.7 apresenta a preparação da CM 6.



Esquema 3.7 – Preparação da CM 6

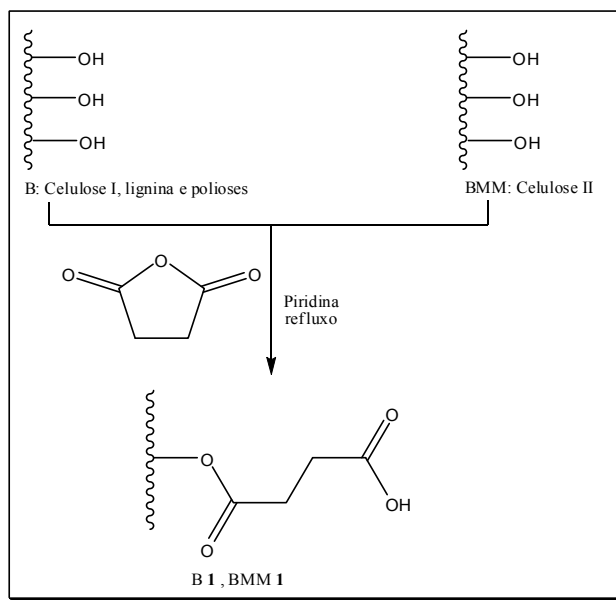
A CM 6 foi separada por filtração simples, lavada em seqüência com DMF, água destilada, EtOH 95% e finalmente com Et₂O. Após secagem sob alto vácuo por 15 minutos, a CM 6 foi armazenada em dessecador e a percentagem de ganho de massa (pgm) foi calculada de acordo com a equação (3.4) (ver página 75).

3.2.7. Modificação química do B e do BMM com anidrido succínico

3.2.7.1. Cinética de succinilação do B e do BMM

Em balões de fundo redondo de 100 mL pesaram-se 1 g de B e 1 g de BMM previamente secos juntamente com 3 g (30 mmol) de anidrido succínico e adicionaram-se 10 e 30 mL de piridina anidra respectivamente. Deixou-se as misturas reagirem sob refluxo de piridina, utilizando-se mantas aquecedoras, nos seguintes tempos de reação: 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18, 24 horas e 1, 2, 4, 6, 12, 18, 24 horas respectivamente para obter os bagaços de cana-de-açúcar e os bagaços de cana-de-açúcar mercerizados duas vezes modificados **1**, **B 1s** e **BMM 1s** (Karnitz *et al.*, 2007).

Os **B 1s** e os **BMM 1s** foram separados por filtração em filtro de placa sinterizada e lavados em seqüência com solução de ácido acético em diclorometano (CH₃COOH/CH₂Cl₂) (1 mol/L), etanol 95% (EtOH), água destilada, solução de ácido clorídrico (HCl) (0,01 mol/L), água destilada e finalmente com acetona. Após secagem à 80°C em estufa por 1 hora e em dessecador, as porcentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de succinilação foram calculados para cada um dos tempos de reação para os **B 1s** e os **BMM 1s** de acordo com as equações (3.4) e (3.5) (ver página 74 e 75). O Esquema 3.8 apresenta a preparação do **B 1** e do **BMM 1**.



Esquema 3.8 – Preparação do B 1 e do BMM 1

3.2.7.2. Estudo da succinilação do BMM em função da concentração de anidrido succínico

Em um balão de fundo redondo de 100 mL pesou-se 1,0 g BMM previamente seco juntamente com 5 g (50 mmol) de anidrido succínico e adicionaram-se 30 mL de piridina. Deixou-se a mistura reagir por 4 horas sob refluxo da piridina, para obter o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 1, BMM 1 (Karnitz *et al.*, 2007).

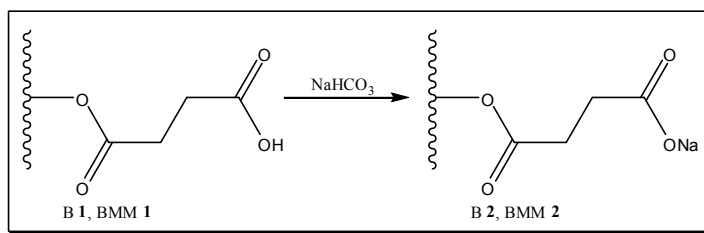
Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem dos B 1s e BMM 1s descrita no item 3.2.7.1. A percentagem de ganho de massa (pgm) e o grau de succinilação foram calculados para a quantidade de anidrido utilizada de acordo com a equação (3.4) e (3.5) (ver páginas 74 e 75).

3.2.7.3. Preparação do B 2 e do BMM 2

Em frascos erlenmeyers de 250 mL pesaram-se 4,5 g de B 1 e 2,5 g de BMM 1 e adicionaram-se 200 mL de solução de bicarbonato de sódio saturada. Deixou-se as misturas

reagirem por 30 minutos sob agitação mecânica constante, para obter o bagaço de cana-de-açúcar e o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificados **2**, **B 2** e **BMM 2** (Karnitz *et al.*, 2007).

O **B 2** e o **BMM 2** foram filtrados em filtro de placa sinterizada e lavados com 400 mL de água destilada, EtOH 95%, acetona e então foram secos em estufa à 80°C por 1 hora e armazenados em dessecador. O Esquema 3.9 apresenta a preparação do **B 1** e do **BMM 1**.



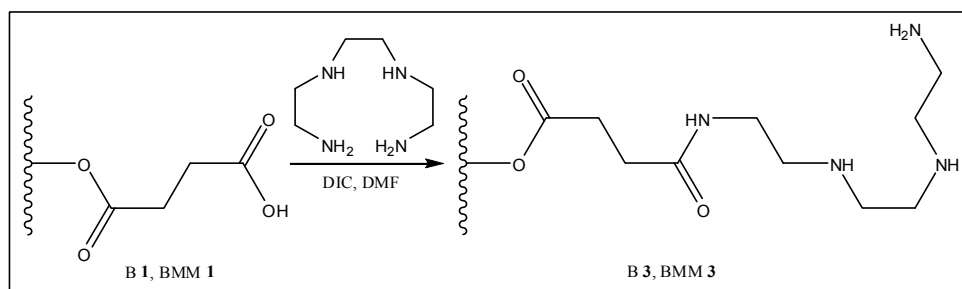
Esquema 3.9 – Preparação do **B 1** e do **BMM 1**

3.2.8. Modificação química do **B 1** e do **BMM 1** com TETA

Em balões de fundo redondo de 50 mL pesaram-se 0,305 g de **B 1** (6,0 mmol/g de funções ácido carboxílico) e 0,300 g de **BMM 1** (6,5 mmol/g de funções ácido carboxílico) e adicionaram-se 0,86 e 0,90 mL (5,5 e 5,9 mmol) de DIC respectivamente e 8,5 mL de DMF anidra. Deixou-se as misturas reagirem por 1 hora à 25°C sob agitação magnética constante. Decorrido este tempo adicionaram-se 1,40 e 1,50 mL (9,2 e 9,8 mmol) de TETA e deixou-se as misturas reagirem por mais 3 horas, para obter os bagaços de cana-de-açúcar e os bagaços de cana-de-açúcar mercerizados duas vezes modificados **3**, **B 3** e **BMM 3** (Karnitz *et al.*, 2007).

O **B 3** e o **BMM 3** foram separados por filtração em filtro de placa sinterizada e lavados com DMF, EtOH 95%, água destilada, solução saturada de NaHCO₃, água destilada e

Et₂O. Os materiais foram secos sob alto vácuo por 15 minutos e, o B 3 e o BMM 3 foram armazenados em dessecador e as porcentagens de ganho de massa (pgm) e os graus de aminação foram calculados de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76). O Esquema 3.10 apresenta a preparação do B 3 e do BMM 3.



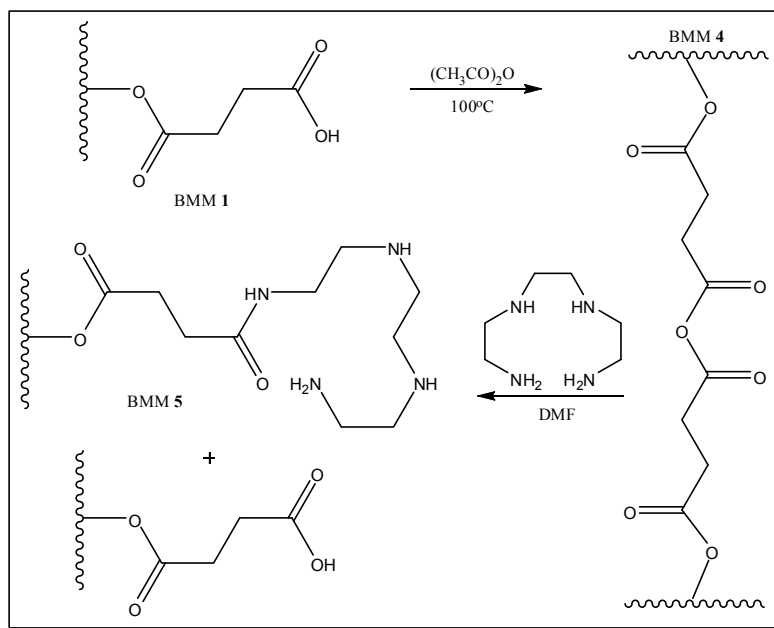
Esquema 3.10 – Preparação do B 3 e do BMM 3

3.2.9. Modificação química do B 1 com TETA através da formação de anidrido interno

Em um balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 0,3 g de B 1 (6,5 mmol/g de funções ácido carboxílico) previamente seco e adicionou-se 6 mL (58,5 mmol) de anidrido acético. Deixou-se reagir por 24 horas à 100°C sob agitação magnética constante, para obter o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 4, BMM 4. Após 24 horas o BMM 4 foi separado por filtração utilizando-se um funil de placa sinterizada previamente seco e ativado em estufa por 2 horas à 110°C, lavado com Et₂O seco e colocado sob alto vácuo por 15 minutos até a secagem.

Em outro balão de fundo redondo de 50 mL pesou-se 0,3 g de BMM 4 e adicionou-se 1,50 mL (9,8 mmol) de TETA, 8,5 mL de DMF anidra e deixou-se a mistura reagir sob agitação magnética por 3 horas à 25°C, para obter o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes modificado 5, BMM 5.

Utilizou-se a mesma seqüência de elaboração e secagem do B 3 e do BMM 3 descrita no item 3.2.8. A percentagem de ganho de massa (pgm) e o grau de aminação foram calculados para este material de acordo com as equações (3.4) e (3.6) (ver páginas 74 e 76). O Esquema 3.11 apresenta a preparação do BMM 5 através da formação do BMM 4.



Esquema 3.11– Preparação do BMM 5 através da formação do BMM 4

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Conteúdo de alfa-celulose

O conteúdo de alfa-celulose é dado pela perda de massa após o tratamento com solução de NaOH 17,5% à 20°C. Ele é definido como (Browning, 1967 *apud* Ass *et al.*, 2006b):

$$\%a_{cel} = \left(\frac{m_{a_{cel}}}{m_{cel}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde $m_{a_{cel}}$ é a massa de α -celulose seca e m_{cel} é massa de celulose seca.

3.3.2. Porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses

A porcentagem de perda de massa devido à remoção de lignina e polioses pelos tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar com solução de NaOH 20% é definida como:

$$ppm(\%) = \left(\frac{m_{bagi} - m_{bagf}}{m_{bagi}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde m_{bagi} é massa inicial de bagaço de cana-de-açúcar antes dos tratamentos com NaOH e m_{bagf} é a massa final de bagaço de cana-de-açúcar depois dos tratamentos com NaOH.

3.3.3. Determinação do índice de cristalinidade (I_c)

As estruturas cristalinas das amostras C, CM, B, BM e BMM foram analisadas por difração de raios-X em um difratômetro da Shimadzu modelo XRP-6000 (laboratório de difração de raios-X, departamento de química, ICEB, UFOP). As amostras foram pulverizadas e colocadas em um porta amostra de alumínio (35 x 55 x 3 mm) e analisadas usando uma fonte de Ferro Magnésio-filtrada com radiação α ($\lambda=1,9374 \text{ \AA}$) gerada a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA, e a velocidade de varredura usada de foi $2^\circ/\text{min}$. de 7° a 40° .

Os alomorfos cristalinos da celulose contida nas amostras foram determinados pela resolução das curvas de difração de raios-X. A determinação dos índices de cristalinidade das amostras foram feitas pelo método de Jayme e Knolle *apud* Oh *et al.*, 2005. Os halos amorfos foram desenhados pelo programa MicrocalTM ORIGINTM para a determinação de h_{am} e h_{cr} . O índice de cristalinidade para cada amostra foi calculado pela equação (3.3).

$$I_c = 1 - \frac{h_{am}}{h_{cr}} = 1 - \frac{h_{am}}{(h_{tot} - h_{am})} \quad (3.3)$$

onde, o espalhamento cristalino de reflexão 002 a 2θ de $28,4^\circ$ para celulose I ou de reflexão 101 a 2θ de $25,0^\circ$ para celulose II indica a altura cristalina, h_{cr} , e a altura de reflexão amorfa a 2θ de $22,7^\circ$ para celulose I ou $20,2^\circ$ para celulose II indica a altura amorfa, h_{am} , respectivamente.

3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram preparadas pela mistura de 1 mg do material com 100 mg de KBr de grau espectroscópico. Os espectros de FTIR foram gravados usando um espectrômetro Nicolet modelo Impacto 410 (laboratório de espectroscopia no infravermelho, departamento de química, ICEB, UFOP) com um detector de 4 cm^{-1} de resolução e 32 varreduras por amostra.

3.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas das amostras foram feitas usando um equipamento Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments modelo SDT 2960 (laboratório de análises térmicas, departamento de química, ICEB, UFOP). Amostras de 5 a 6 mg não secas previamente foram analisadas de 25 a 800°C a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. sob atmosfera de nitrogênio (N_2).

3.3.6. Análise Elementar de C, H e N (CHN)

As análises elementares de C, H e N foram feitas em um equipamento de CHN da Perkin Elmer Series II modelo 2400 (departamento de química, DEQUI, UFMG).

3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM5510 (laboratório de microscopia e microanálise, departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP). As amostras foram metalizadas por vaporização a carbono (Evaporadora à vácuo, modelo JEE-4C da marca JEOL) a fim de tornar a superfície condutora. As análises foram feitas usando uma ddp de 20 kV para o filamento capilar de tungstênio.

3.3.8. Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX)

O mapeamento dos elementos na superfície do material adsorvedor foi feito utilizando-se um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM-5510 (análise química semi-quantitativa pontual, sistema de microanálise EDS da marca Thermo Electron modelo System Six, laboratório de microscopia e microanálise, departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP). As amostras foram prensadas para tornar a superfície perfeitamente plana e metalizadas por vaporização a carbono (Evaporadora à vácuo, modelo JEE-4C da marca JEOL) a fim de tornar a superfície condutora. As análises foram feitas usando uma ddp de 20 kV para o filamento capilar de tungstênio.

3.3.9. Percentagem de ganho de massa (pgm)

A percentagem de ganho de massa (pgm) para os materiais obtidos foi calculada pelo método gravimétrico, determinando-se a massa do material seco antes e depois da modificação, de acordo com a equação (3.4).

$$pgm(\%) = \left(\frac{m_{mf} - m_{mi}}{m_{mi}} \right) * 100 \quad (3.4)$$

onde m_{mf} é a massa final de material modificado e m_{mi} é a massa inicial de material.

3.3.10. Grau de succinilação

O grau de succinilação dos materiais foi determinado medindo-se a quantidade de funções ácidas introduzidas. A concentração de funções ácido carboxílico (C_{COOH}) por grama de material modificado foi determinada por retrotitulação. Uma quantidade de 0,1000 g de material foi tratada com 100,0 mL de uma solução aquosa de NaOH (0,01 mol/L) em um frasco erlenmeyer de 250 mL por 1 hora sob agitação constante. Logo após este tratamento o material foi separado por filtração simples e três alíquotas de 25,0 mL da solução foram tituladas com uma solução aquosa de HCl (0,01 mol/L) (Karnitz *et al.*, 2007). A concentração das funções ácido carboxílico foi calculada de acordo com a equação (3.5).

$$C_{COOH} = \left[\frac{(C_{NaOH} * V_{NaOH}) - (4 * C_{HCl} * V_{HCl})}{m_{mat}} \right] \quad (3.5)$$

onde C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mmol/L), C_{HCl} é a concentração da solução de HCl (mmol/L), V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH (L), V_{HCl} é o volume de solução de HCl gasto na titulação do excesso de NaOH não reagido (L) e m_{mat} é a massa de material succinilado (g).

3.3.11. Grau de aminação

O grau de aminação dos materiais foi determinado medindo-se a quantidade de funções básicas introduzidas. A concentração de funções amina (C_{NH,NH_2}) por grama de material modificado foi determinada por retrotitulação. Uma quantidade de 0,1000 g de material foi tratada com 100,0 mL de uma solução aquosa de HCl (0,01 mol/L) em um frasco erlenmeyer de 250 mL por 1 hora sob agitação constante. Logo após este tratamento o

material foi separado por filtração simples e três alíquotas de 25,0 mL da solução foram tituladas com uma solução aquosa de NaOH (0,01 mol/L) (Karnitz *et al.*, 2007). A concentração das funções amina foi calculada de acordo com a equação (3.6).

$$C_{NH,NH_2} = \left[\frac{(C_{HCl} * V_{HCl}) - (4 * C_{NaOH} * V_{NaOH})}{m_{mat}} \right] \quad (3.6)$$

onde C_{HCl} é a concentração da solução de HCl (mmol/L), C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mmol/L), V_{HCl} é o volume de solução de HCl (L), V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH gasto na titulação do excesso de HCl não reagido (L) e m_{mat} é a massa de material aminado (g).

3.4. Estudos da adsorção dos íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais contendo funções ácido carboxílico

Os parâmetros da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais contendo ligantes carboxilato foram investigados. Os estudos foram divididos em etapas, onde foram realizados estudos cinéticos, em função do pH e das concentrações dos íons metálicos.

3.4.1. Estudo cinético da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2

Experimentos com cada um dos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2 contendo ligantes carboxilato e os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram feitos para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. Os intervalos de tempo usados neste estudo cinético para cada material e íon metálico foram 10, 20, 30 e 40 min. respectivamente. Massas de 0,1000 g de cada material previamente pesadas foram colocadas em frascos erlenmeyers de 250 mL

com 100,0 mL de solução de íon metálico em concentrações fixas para cada íon sob agitação constante. As concentrações dos íons metálicos relativas a cada experimento cinético são apresentadas na Tabela 3.1. Os experimentos foram feitos considerando o pH natural de cada solução de íon metálico juntamente com cada material.

Tabela 3.1 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo cinético

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
C 2	580	330	300
CM 2	720	420	250
B 2	500	520	200
BMM 2	590	370	250

Após filtração simples, a concentração do íon Cu²⁺ foi determinada por titulação direta com EDTA (2 mmol/L) em pH 10 usando murexida como indicador de viragem, e a concentração dos íons Pb²⁺ e Cd²⁺ foi determinada por retrotitulação de um excesso de uma solução de EDTA (3 mmol/L) com uma solução de Mg²⁺ (2,5 mmol/L) em pH 10 usando negro de eriocromo T como indicador de viragem. Cerca de 10 mL de um tampão pH 10 de amônia/amônio (NH₃/NH₄⁺) foram usados para ajustar os pHs nas titulações. Para garantir à precisão dos resultados as determinações das concentrações foram feitas em triplicata.

3.4.2. Estudo do pH de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2

Experimentos com cada um dos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2 contendo ligantes carboxilato e os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram feitos para determinar o efeito do pH na adsorção. Massas de 0,1000 g de cada material previamente pesadas foram

colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 100,0 mL de solução de íon metálico em concentrações fixas para cada íon sob agitação constante por 30 minutos. As concentrações dos íons metálicos relativas a cada experimento em função do pH são apresentadas na Tabela 3.2. Os pHs máximos adotados para este estudo para os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram de 5,5, 6,0 e 5,4 respectivamente. Os pHs foram ajustados com soluções aquosas de HCl ou NaOH de concentrações de 0,01 a 1,0 mol/L. O tempo de equilíbrio de adsorção usado foi obtido no estudo cinético.

Tabela 3.2 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo em função do pH

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
C 2	580	320	200
CM 2	680	430	250
B 2	490	520	200
BMM 2	570	370	250

Após filtração simples, a concentração dos íons metálicos foi determinada por titulação, como descrito no item 3.4.1. Foram observadas variações significantes em alguns pHs durante os experimentos, e estas foram sendo corrigidas com o decorrer do tempo para que os pHs finais realmente fossem os propostos no início dos experimentos.

3.4.3. Isotermas de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) usando os materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2

Experimentos de adsorção foram feitos para cada um dos materiais C 2, CM 2, B 2 e BMM 2 contendo ligantes carboxilato e os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) para determinar as isotermas de adsorção. As massas dos materiais foram mantidas fixas e variaram-se as concentrações das soluções de cada íon metálico. Massas de 0,1000 g de cada

material previamente secas e pesadas foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 100,0 mL de solução de íon metálico de concentrações específicas sob agitação constante por 30 minutos. A Tabela 3.3 apresenta as faixas das concentrações utilizadas nesses estudos, sendo que para o Pb^{2+} as concentrações variaram de 30 em 30 mg/L, para o Cd^{2+} de 20 em 20 mg/L e para o Cu^{2+} de 10 em 10 mg/L. Os pHs máximos adotados para obter os melhores valores de adsorção para este estudo para os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram de 5,5, 6,0 e 5,4 respectivamente.

Tabela 3.3 – Materiais e faixas das concentrações dos íons metálicos usados nas isotermas de adsorção

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
C 2	550 a 700	280 a 380	180 a 290
CM 2	560 a 710	300 a 400	180 a 300
B 2	430 a 580	210 a 310	160 a 290
BMM 2	500 a 650	250 a 350	180 a 230

Após filtração simples, a concentração dos íons metálicos foi determinada por titulação, como descrito no item 3.4.1. Foram observadas variações significantes em alguns pHs durante os experimentos, e estas foram sendo corrigidos com o decorrer do tempo para que os pHs finais realmente fossem os propostos no início dos experimentos. Os pHs foram ajustados com soluções aquosas de HCl ou NaOH de concentrações de 0,01 a 1,0 mol/L.

3.5. Estudos da adsorção dos íons Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais contendo funções amina

Os parâmetros da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5 contendo ligantes amina foram investigados. Os estudos foram divididos em etapas, onde foram realizados estudos cinéticos, em função do pH

e das concentrações dos íons metálicos. Os procedimentos descritos no item 3.4 foram adotados nos estudos a seguir.

3.5.1. Estudo cinético da adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5

Experimentos com cada um dos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5 contendo ligantes amina e os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram feitos para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. Os intervalos de tempo usados nesse estudo cinético para cada material e íon metálico foram 10, 20, 30 e 40 min. respectivamente. Massas de 0,050 g de cada material previamente secas e pesadas foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução de íon metálico em concentrações fixas para cada íon sob agitação constante. As concentrações relativas a cada experimento cinético e íons metálicos são apresentadas na Tabela 3.4. Os experimentos cinéticos foram feitos considerando o pH natural de cada solução de íon metálico juntamente com os materiais.

Tabela 3.4 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo cinético

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
CM 3	290	210	200
CM 5	280	200	200
BMM 3	295	200	200
BMM 5	300	200	200

Após filtração simples, a concentração dos íons metálicos foi determinada por titulação, como descrito no item 3.4.1.

3.5.2. Estudo do pH de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) pelos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5

Experimentos com cada material CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5 e íon metálico foram feitos para determinar o efeito do pH na adsorção do íon metálico. Uma quantidade de 0,050 g de cada material foi colocada em um frasco erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução de íon metálico em concentrações fixas para cada íon sob agitação constante por 30 minutos. Os pHs máximos adotados para este estudo para os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram de 5,8, 6,0 e 5,6 respectivamente. As concentrações relativas a cada experimento em função do pH e íons metálicos são apresentadas na Tabela 3.5. Os pHs foram ajustados com soluções aquosas de HCl ou NaOH de concentrações de 0,01 a 1,0 mol/L.

Tabela 3.5 – Materiais e concentração dos íons metálicos usados no estudo em função do pH

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
CM 3	290	210	100
CM 5	280	200	100
BMM 3	295	200	200
BMM 5	300	200	200

Após filtração simples, a concentração dos íons metálicos foi determinada por titulação, como descrito no item 3.4.1. Foram observadas variações significantes em alguns pHs durante os experimentos, e estas foram sendo corrigidas com o decorrer do tempo para que os pHs finais realmente fossem os propostos no início dos experimentos.

3.5.3. Isotermas de adsorção dos íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) usando os materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5

Experimentos de adsorção foram feitos para cada um dos materiais CM 3, CM 5, BMM 3 e BMM 5 e íons metálicos para determinar as isotermas de adsorção. As massas dos

materiais foram mantidas fixas e variaram-se as concentrações das soluções de cada íon metálico. Massas de 0,050 g de cada material foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução de íon metálico de concentrações específicas (Tabela 3.6) sob agitação constante por 30 minutos. Os pHs máximos adotados para este estudo para os íons metálicos Pb (II), Cd (II) e Cu (II) foram de 5,8, 6,0 e 5,6 respectivamente.

Tabela 3.6 – Materiais e faixas das concentrações dos íons metálicos usados nas isotermas de adsorção

Material	Concentração inicial dos íons metálicos (mg/L)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
CM 3	150 a 320	80 a 180	60 a 140
CM 5	170 a 320	80 a 180	70 a 120
BMM 3	130 a 280	100 a 200	70 a 120
BMM 5	220 a 370	110 a 210	85 a 135

Após filtração simples, a concentração dos íons metálicos foi determinada por titulação, como descrito no item 3.4.1. Foram observadas variações significantes em alguns pHs durante os experimentos, e estas foram sendo corrigidas com o decorrer do tempo para que os pHs finais realmente fossem os propostos no início dos experimentos. Os pHs foram ajustados com soluções aquosas de HCl ou NaOH de concentrações de 0,01 a 1,0 mol/L.

3.6. Estudo da adsorção do íon Cr (VI) pela CM 6

3.6.1. Estudo cinético da adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6

Experimentos com a CM 6 contendo nitrogênios quaternários e o íon metálico Cr (VI) foram feitos para determinar o tempo de equilíbrio de adsorção. Os intervalos de tempo usados foram: 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 1440 min. respectivamente. Massas de 0,050 g do material previamente pesadas foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução do íon metálico em concentração fixa de 100 mg/L de Cr (VI) na

forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sob agitação constante. O experimento cinético foi feito considerando o pH natural da solução do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ juntamente com o material.

Após filtração simples, a concentração do íon Cr^{6+} foi determinada por um equipamento de espectroscopia de absorção atômica, modelo Varian AA475 (laboratório de geoquímica ambiental (LGqA), departamento de geologia, DEGEO-DEMIN, UFOP).

3.6.2. Estudo do pH de adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6

Experimentos com a CM 6 e íon metálico Cr (VI) foram feitos para determinar o efeito do pH na adsorção. Massas de 0,050 g do material previamente pesadas foram colocadas em frascos erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução do íon metálico em concentração fixa de 100 mg/L de Cr (VI) na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sob agitação constante por 180 minutos. Os pHs foram ajustados com soluções aquosas de HCl ou NaOH de concentrações de 0,01 a 1,0 mol/L.

Após filtração simples, a concentração do íon Cr^{6+} foi determinada como descrito no item 3.6.1.

3.6.3. Isoterma de adsorção do íon metálico Cr (VI) pela CM 6

Experimentos de adsorção foram feitos com a CM 6 e o íon metálico Cr (VI) para determinar a isoterma de adsorção. As massas do material foram mantidas fixas e variou-se a concentração das soluções do íon metálico Cr^{6+} . Em cada experimento, massas de 0,050 g do material previamente secas e pesadas foram colocadas em cada frasco erlenmeyer de 250 mL com 50,0 mL de solução do íon metálico de concentrações específicas: 35, 45, 55, 65, 75, 85 mg/L de Cr^{6+} sob agitação constante por 180 minutos. Cada experimento foi feito em pH 3,1, valor de maior adsorção do íon metálico obtido no estudo em função do pH.

Após filtração simples, a concentração do íon Cr^{6+} foi determinada como descrito no item 3.6.1.

3.7. Número de coordenação

O número de coordenação foi calculado considerando-se a concentração de funções carboxílicas e ou amina dos materiais e a capacidade de adsorção máxima destes obtida pelo modelo físico-químico de adsorção proposto por Langmuir, de acordo com a equação (3.7).

$$NC = \frac{C_{\text{COOH}, \text{NH}-\text{NH}_2}}{Q_{\text{max}} / MM_{\text{metal}}} \quad (3.7)$$

onde C_{COOH} é a concentração de funções ácido carboxílico e $C_{\text{NH}-\text{NH}_2}$ é a concentração de funções amina (mmol/g), $Q_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção máxima (mg/g) obtida através do modelo de Langmuir para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} e MM_{metal} são as massas molares dos metais (mg/mmol).

Capítulo 4

4. Resultados e discussão

A primeira parte deste capítulo apresenta as caracterizações dos materiais de partida, celulose e bagaço de cana-de-açúcar não mercerizados e mercerizados, bem como os novos materiais produzidos através das modificações químicas realizadas a partir desses materiais de partida. Essas modificações incluem a introdução de funções ácido carboxílico via formação de ligações éster, o ancoramento de funções amina a estes materiais contendo funções ácidas via formação de ligações amida e a quaternização dos grupos amina para a obtenção de grupos amônio quaternários.

A segunda parte apresenta os resultados dos estudos de adsorção dos íons Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II) em solução aquosa pelos novos materiais obtidos e a avaliação das suas propriedades de adsorção. A superfície dos materiais contendo os metais adsorvidos também foi caracterizada.

4.1. Conteúdo de alfa-celulose

A porção da celulose de maior grau de polimerização e, portanto, de maior massa molecular é chamada de α -celulose. Este é o tipo usado para designar a porção da celulose que é insolúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5%, à temperatura de 20°C. Representa o teor verdadeiro de celulose pura do material. O conteúdo de α -celulose determinado para a celulose 3MM foi de 97,02%.

4.2. Perda de massa do bagaço de cana-de-açúcar durante os tratamentos com NaOH 20%

O bagaço de cana (B) foi submetido a dois tratamentos sucessivos com uma solução aquosa de NaOH 20% para obtenção do BM e do BMM. Esses dois tratamentos do B com solução aquosa de NaOH provocaram a hidrólise e a degradação de ligninas e polioses. A solução aquosa de NaOH 20% não atua somente como reagente de degradação destes materiais, mas também é capaz de atuar como solvente para os produtos desta decomposição, facilitando eliminação de lignina e polioses. A longa exposição das fibras de celulose às altas concentrações de NaOH provoca hidrólise das ligações β -glucosídicas e a conseqüente redução do grau de polimerização e do índice de cristalinidade da celulose.

Tabela 4.1 – Resultados dos tratamentos do bagaço de cana-de-açúcar com solução aquosa de NaOH 20%, 25°C

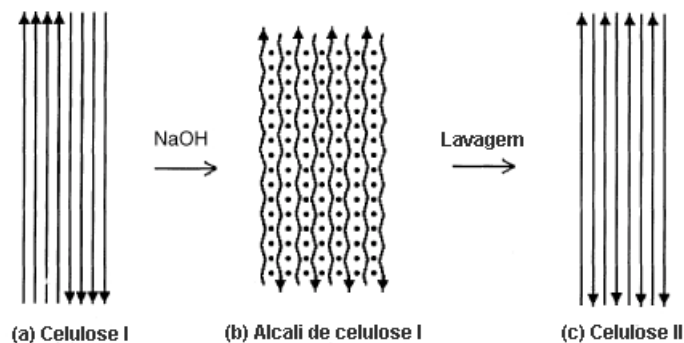
Tratamento	Material	Concentração NaOH (%)	Tempo (horas)	ppm (%)
1°	BM	20	16	52,6
2°	BMM	20	16	14,5
-	-	-	Total (%)	67,1

De acordo com os resultados da Tabela 4.1 podemos concluir que provavelmente grande parte da lignina presente foi removida após os dois tratamentos com NaOH. As polioses por serem uma fração amorfa do bagaço de cana e possuírem baixo grau de polimerização também devem ter sido removidas nestes dois tratamentos. Como a perda de massa total foi de 67,1%, restando apenas 32,9% após os tratamentos com NaOH, podemos concluir que houve uma perda significativa de celulose, provavelmente fruto da hidrólise e solubilização de fragmentos de cadeias de celulose geradas pela longa exposição à solução de NaOH 20%.

4.3. Análise da difração de raios-X

4.3.1. Celulose

A Figura 4.1 apresenta as curvas de difração de raios-X da celulose (C) e da celulose mercerizada (CM). Na presença de uma solução de NaOH concentrada, os cristalitos compostos de cadeias de celulose em uma orientação paralela incorporam sódio hidratado e íons hidróxido, formando álcali de celulose I. Este estado é considerado importante por ser altamente móvel e conservar a estrutura macroscópica original da celulose (Shibazaki *et al.*, 1997). A solvatação e conseqüente expansão das cadeias de celulose I, através da formação do álcali de celulose I aumenta a mobilidade das cadeias, permitindo-as girar sobre seu próprio eixo para produzir a estrutura típica de celulose II com uma orientação antiparalela (Kroon-Batenburg; Kroon, 1997) (Esquema 4.1).



Esquema 4.1 – Possível mecanismo do rearranjo molecular das cadeias de celulose na mercerização
 Fonte: Shibazaki *et al.*, 1997, p. 85.

Neste trabalho, os padrões de difração de celulose não mercerizada (C) apresentaram reflexões típicas da forma polimórfica atribuída à celulose I, i.e. com ângulos de Bragg a 2θ de $28,4^\circ$ (plano 002), $26,1^\circ$ (021), $20,6^\circ$ ($10\bar{1}$), $18,6^\circ$ (101). A celulose

mercerizada (CM), por outro lado, produziu reflexões com ângulos de Bragg típicos de celulose II, isto é, a 2θ de $25,0^\circ$ ($10\bar{1}$) e $27,5^\circ$ (002).

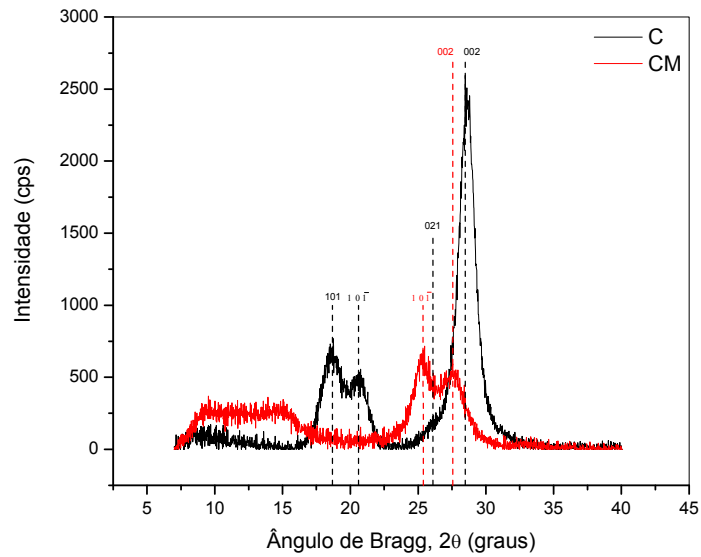


Figura 4.1 – Curvas de difração de raios-X da C e da CM

4.3.2. Bagaço de cana-de-açúcar

As fibras de celulose presentes no bagaço de cana-de-açúcar encontram-se unidas a compostos como a lignina e as polioses (Figura 4.2).

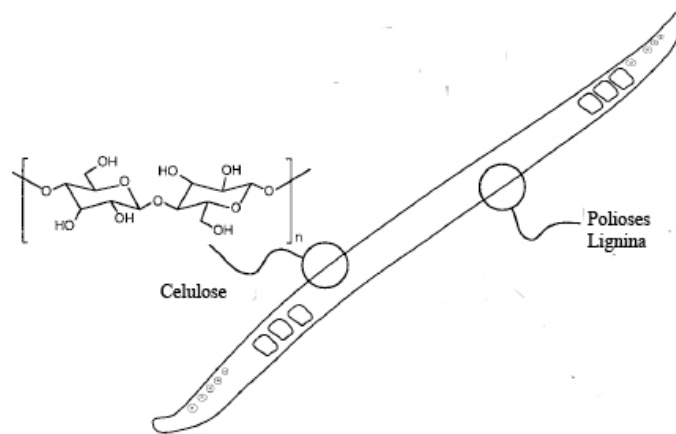


Figura 4.2 – Feixe de fibra de celulose contendo lignina e polioses

O bagaço de cana-de-açúcar tem uma grande proporção de lignina e polioses, portanto a eliminação delas pela reação com álcali facilita a penetração alcalina e promove o decréscimo da cristalinidade. Além disso, o tratamento alcalino transforma a celulose I em celulose II (Ass *et al.*, 2006b).

A Figura 4.3 apresenta as curvas de difração de raios-X do bagaço de cana-de-açúcar (B), do bagaço de cana-de-açúcar mercerizado (BM) e bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes (BMM).

Quando o bagaço de cana-de-açúcar (B) é submetido ao primeiro tratamento com NaOH 20% o que ocorrem são reações de hidrólise de ligninas e polioses, que consomem grande quantidade de álcali dificultando o acesso dos íons hidróxido à celulose. O B antes do tratamento apresentou reflexões típicas da forma polimórfica atribuída à celulose I (celulose nativa) com ângulos de Bragg a 2θ de $28,4^\circ$ (plano 002), $26,1^\circ$ (021), $20,6^\circ$ ($10\bar{1}$), $18,6^\circ$ (101).

Após o primeiro tratamento observa-se uma perda de massa significativa (52,6%) devido a hidrólise de ligninas e polioses e a conversão da celulose do bagaço de cana-de-açúcar de celulose I para celulose II. A conversão da celulose I em celulose II após o primeiro tratamento pode ser comprovada pelo aparecimento de reflexões típicas da forma polimórfica atribuída à celulose II com ângulos de Bragg a 2θ de $25,0^\circ$ ($10\bar{1}$) e $27,5^\circ$ (002) para o BM como é mostrado na Figura 4.3.

Quando o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado (BM) é submetido ao segundo tratamento com NaOH 20% observa-se uma perda de massa (14,5%). Essa perda de massa ocorre provavelmente devido a hidrólise de ligninas restantes do primeiro tratamento. Observa-se também um aumento da porção amorfa do material, caracterizada pelo aumento da intensidade da região a 2θ de 5° a 15° do BMM como pode ser visualizado na Figura 4.3.

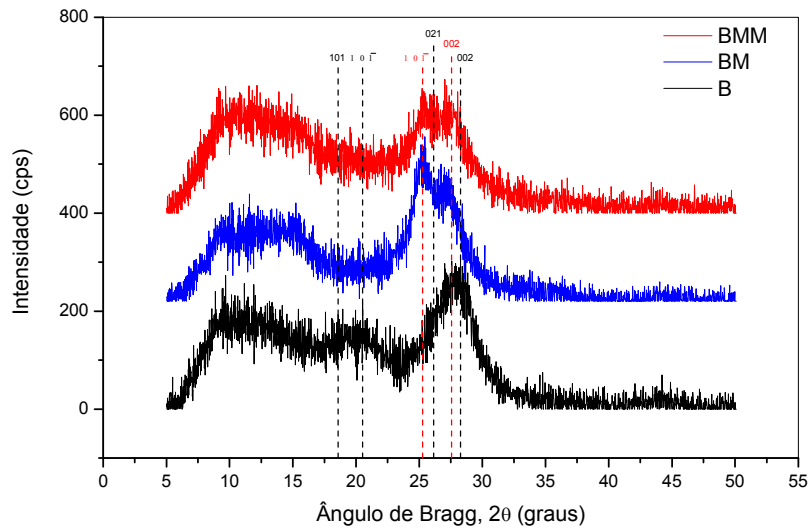


Figura 4.3 – Curvas de difração de raios-X do B, BM e do BMM

4.4. Índice de cristalinidade (I_c)

Durante a mercerização, o álcali penetra nas fibras de celulose e causa um rearranjo do empacotamento cristalino das cadeias de celulose nativa, com cadeias alinhadas em paralelo para celulose II, onde as cadeias são antiparalelas (Zugenmaier, 2001; Ass *et al.*, 2006a). Esta mudança é irreversível e normalmente acompanhada de um decréscimo na cristalinidade (Nishimura; Sarko, 1987 *apud* Ass *et al.*, 2006a; Buschle-Diller; Zeronian, 1992 *apud* Ass *et al.*, 2006a) e de uma redução no grau de polimerização devido à hidrólise de ligações β -glucosídicas.

A Tabela 4.2 apresenta os índices de cristalinidade calculados a partir dos difratogramas apresentados nas Figuras 4.1 e 4.3. O tratamento da celulose com solução de NaOH 20% reduziu o valor de I_c em 7%. Essa redução é devida ao tratamento com NaOH desagregar os feixes de fibras de celulose através do rompimento das ligações de hidrogênio que as unem, aumentando a porção amorfa do material.

O primeiro tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com solução de NaOH 20% aumentou o I_c em 6,3%. Esse aumento é devido à remoção de grande parte da lignina e das polioses, porção amorfa das fibras, o que permite um melhor empacotamento das cadeias de celulose (Machado, 2000; Ass *et al.*, 2006b; Siqueira, 2006). O segundo tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com solução de NaOH 20% diminuiu o I_c em 17,2%. Essa grande redução pode ser atribuída à remoção da lignina residual do primeiro tratamento, que facilita a penetração de álcali, e faz com que a base hidróxido aja diretamente nas fibras celulósicas promovendo um decréscimo de cristalinidade devido ao aumento da porção amorfa do material.

Tabela 4.2 – Material, tipo de celulose e índice de cristalinidade

Material	Tipo de celulose	Índice de cristalinidade (%)
C	I	98,5
CM	II	91,5
B	I	88,6
BM	II	94,9
BMM	II	77,7

4.5. Análise dos FTIRs

4.5.1. Celulose

Várias reações como a inclusão de álcali e água em celulose e a separação e formação de novas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares têm sido estudadas por Fengel (Fengel, 1992; Fengel, 1993a; Fengel, 1993b; Fengel; Strobel, 1994), considerando as variações de absorvância e no número de onda nos espectros de FTIR.

Os espectros de FTIR na região de 3500-640 cm^{-1} são apresentados nas Figuras 4.4a e 4.4b para a celulose (C) e a celulose mercerizada (CM).

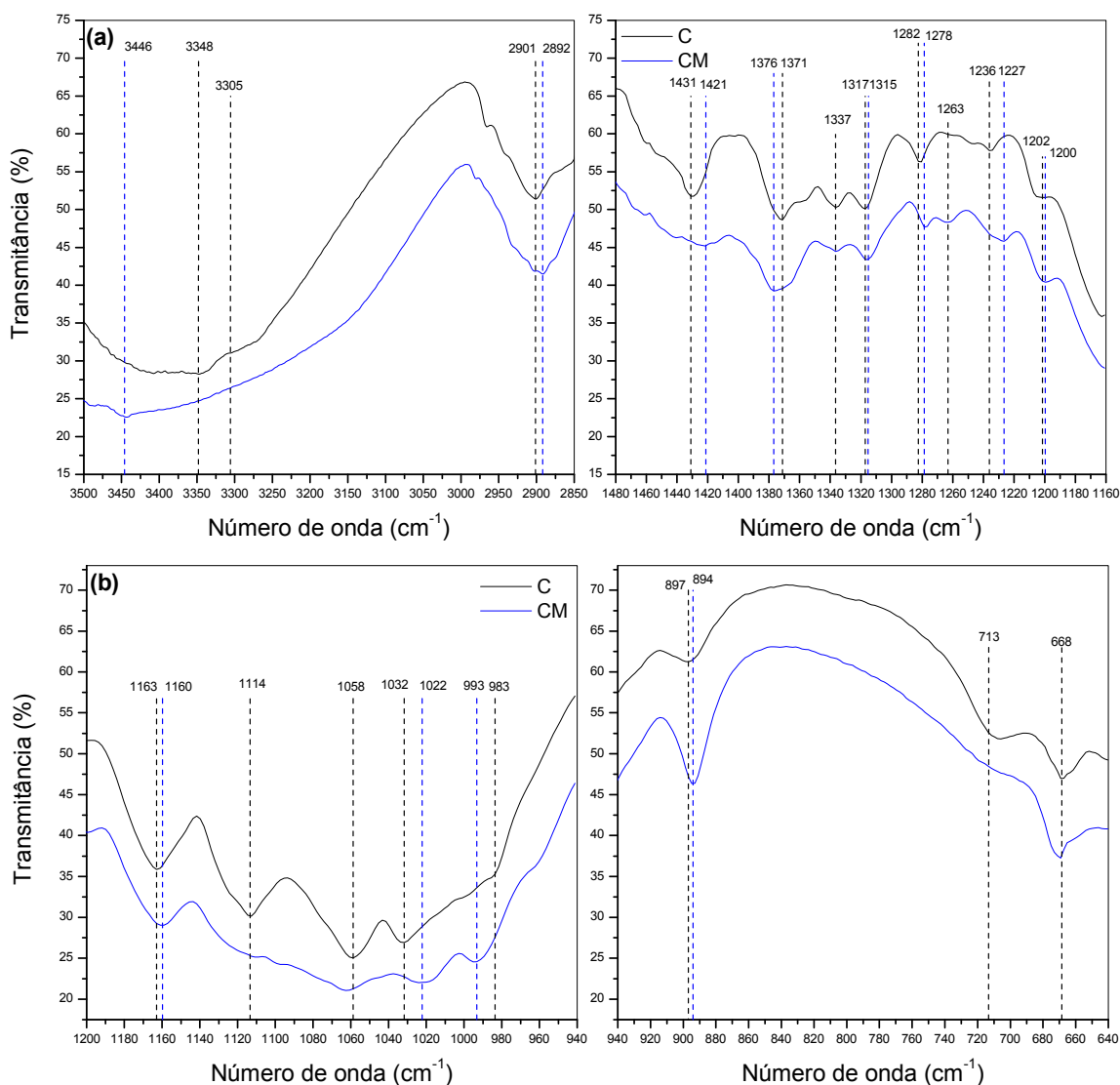


Figura 4.4 – (a) Espectro de FTIR (3500-1160 cm^{-1}) da C e CM; (b) Espectro de FTIR (1200-640 cm^{-1}) da C e CM

Através da transformação de celulose I em celulose II, muitas bandas características são deslocadas, ou sofrem mudança na absorvância como mostra a Tabela 4.3. As bandas em 1431, 1371, 1317, 1282, 1236, 1202, 1163, 1032, 983 e 897 cm^{-1} são movidas para, 1421, 1376, 1315, 1278, 1227, 1200, 1160, 1022, 993 e 894 cm^{-1} , respectivamente. Incluindo as mudanças de vibrações de estiramento de O-H e C-H (3348 \rightarrow 3446 cm^{-1} e

2901→2892 cm^{-1}), todas as bandas são influenciadas pela transformação relacionada à mudança de ligações intra e intermoleculares (Oh *et al.*, 2005).

Com algumas exceções (as bandas em 3348, 1371, 983 cm^{-1} que têm seu número de onda aumentado), as bandas em 2901, 1431, 1317, 1282, 1236, 1202, 1163, 1032, 897 cm^{-1} têm seu número de onda diminuído. As absorvâncias das bandas em 1337, 1114, 1058 e 713 cm^{-1} também são diminuídas pela transformação (Oh *et al.*, 2005).

Tabela 4.3 – Bandas características de espectro de FTIR relacionadas à transformação (celulose I → celulose II) pelo tratamento com NaOH

Características	v (cm^{-1}) relacionado ao sistema cristalino		Δv (cm^{-1}) / mudança na absorvância	Atribuição
	Celulose I	Celulose II		
Troca de posição do pico	3352	3447	+95/-	γOH (hidrogênio ligado)
	2901	2892	-9/-	γCH
	1431	1419	-12/ ∇	δCH_2 (simétrico) a C-6)
	1373	1376	+3/ ∇	$\delta\text{C-H}$
	1319	1317	-2/ ∇	δCH_2 (wagging) a C-6
	1282	1278	-4/ ∇	$\delta\text{C-H}$
	1236	1228	-8/ ∇	δCOH em plano a C-6
	1202	1200	-2/-	δCOH em plano a C-6
	1165	1162	-3/ ∇	γCOC em ligação β -glucosídica
	1032	1019	-13/ ∇	γCO em C-6
Mudança na absorvância	983	993	+10/ Δ	γCO em C-6
	897	894	-3/ Δ	γCOC em ligação β -glucosídica γCOC , γCCO , e γCCH a C-5 e C-6
	1337	1337	∇	δCOH em plano a C-2 ou C-3
	1263	1263	Δ	δCOH em plano a C-2 ou C-3
	1114	1114	∇	γ anel em plano
	1058	1058	∇	γCO a C-3 $\gamma\text{C-C}$
	713	713	∇	δCOH fora do plano (celulose I β)
	668	668	Δ	δCOH fora de plano

Nota: γ : estiramento, δ : deformação, Δ : aumento e ∇ : diminuição
 Fonte: Oh *et al.*, 2005, p. 2383.

4.5.2. Bagaço de cana-de-açúcar

Espectros de FTIR na região de 3500-640 cm^{-1} são apresentados nas Figuras 4.5a e 4.5b para o bagaço de cana-de-açúcar (B), bagaço de cana-de-açúcar mercerizado (BM) e o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes (BMM). Através dos tratamentos do B com NaOH observamos a remoção de lignina e polioses e a transformação de celulose I em celulose II. A intensidade relativa do sinal C-O, grupo presente em núcleos aromáticos guaiacila e siringila de lignina, é maior para o bagaço não mercerizado (B) quando comparado com os bagaços mercerizados uma e duas vezes com NaOH, isto é provavelmente devido à remoção de grande parte da lignina contida no bagaço decorrente dos tratamentos com NaOH 20%. Os espectros de FTIR apresentados nas Figuras 4.5a e 4.5b confirmam estes resultados. A Tabela 4.4 apresenta números de onda de bandas para madeira de Spruce, celulose de Spruce e holocelulose de Spruce (celulose mais hemiceluloses). Através da análise dos dados contidos na Tabela 4.4 e os espectros de FTIR das Figuras 4.5a e 4.5b podemos concluir que a eliminação da lignina contida no bagaço mercerizado duas vezes com NaOH é observada pela falta de algumas bandas típicas de lignina (López *et al.*, 2000) em 1604, 1514 e 1252 cm^{-1} quando comparado com o espectro do bagaço não mercerizado. A absorvância da banda em 1377 cm^{-1} que corresponde à vibração de deformação de C-H diminui também devido a extração de lignina. Ainda podemos citar também o desaparecimento das bandas em 1325 e 1111 cm^{-1} que representam grupos OH fenólicos presentes em grupos siringila e guaiacila da lignina e vibrações de valência assimétrica de anéis aromáticos que compõe estes grupos. Portanto, através da perda de massa total, 67,1% e da análise do espectro de FTIR da Figura 4.5 podemos concluir que grande parte da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar foi removida após os dois tratamentos com NaOH 20%.

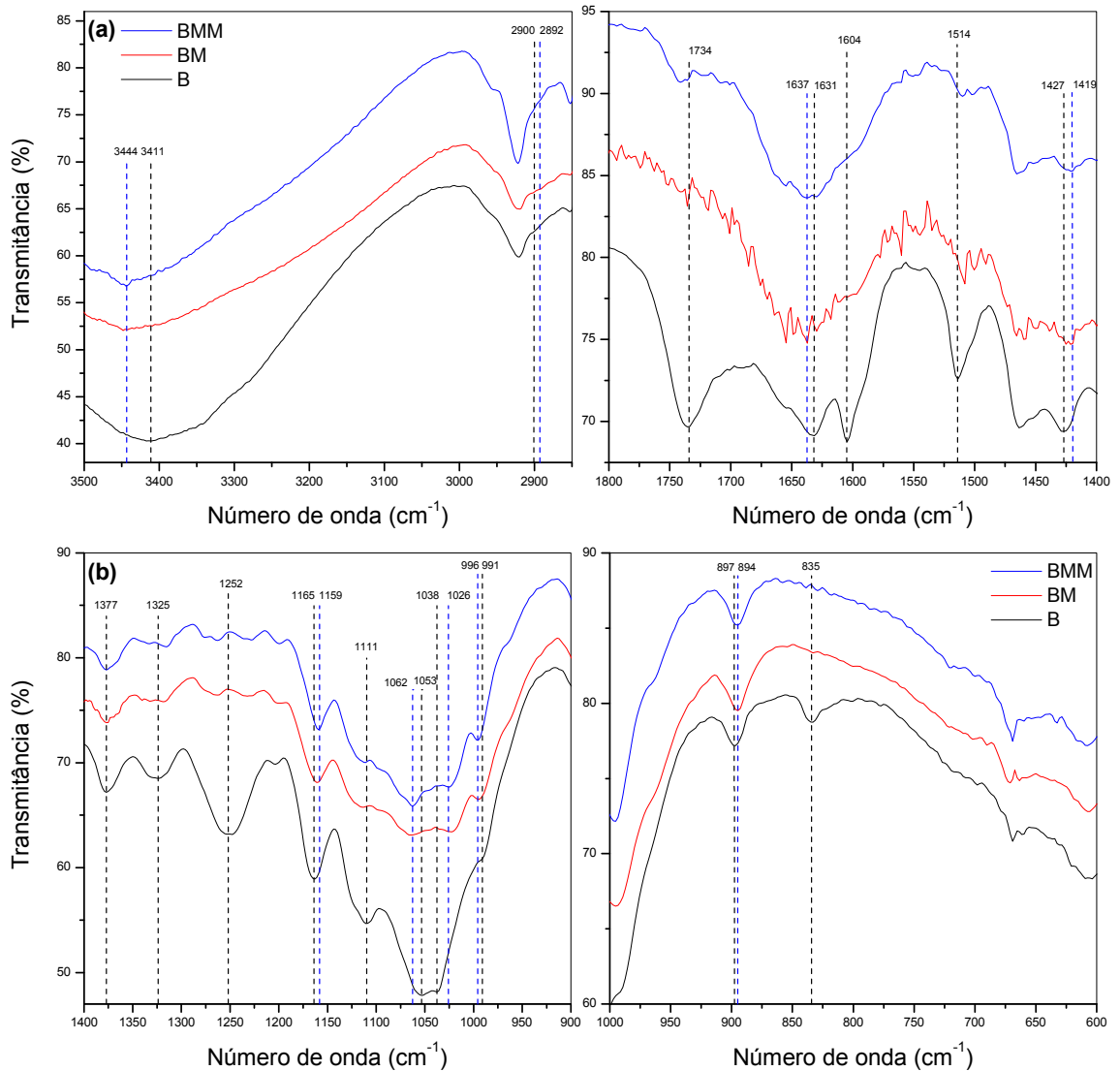


Figura 4.5 – (a) Espectro de FTIR (3500-1400 cm⁻¹) do B, BM e BMM; (b) Espectro de FTIR (1400-600 cm⁻¹) do B, BM e BMM

Pela transformação da celulose nativa (celulose I) contida no bagaço em celulose II, algumas bandas características também são deslocadas, ou sofrem mudanças na absorvância como mostra a Tabela 4.3 e a Tabela 4.4. As bandas em 1631, 1427, 1165, 1053, 1038, 991 e 897 cm⁻¹ são movidas para, 1637, 1419, 1159, 1062, 1026, 996 e 894 cm⁻¹,

respectivamente. Incluindo a mudança de vibrações de estiramento de O-H e C-H ($3411 \rightarrow 3444 \text{ cm}^{-1}$ e $2900 \rightarrow 2892 \text{ cm}^{-1}$), portanto, podemos concluir que todas essas bandas são influenciadas pela transformação de celulose I em celulose II.

Tabela 4.4 – Números de onda de bandas para madeira de Spruce, celulose de Spruce e holocelulose de Spruce de acordo com a literatura

Faixa de máximos de número de onda (cm^{-1}) para celulose de Spruce	Origem da banda (atribuição)	Madeira de Spruce	Holocelulose de Spruce
3455-3410	O(2)H–O(6) intramolecular	3417	-
3375-3340	O(3)H–O(5) intramolecular	3370	3375
3310-3230	O(6)H–O(3) intermolecular	3280	3280
2981-2933	Vibração de valência de CH_2 assimétrico	2969	-
2980-2835	CH_2 , CH_2OH em celulose de C-6	2969, 2937 e 2902	2902
1730-1725	Vibração de valência de C=O de grupos acetil e grupos COOH	1738	1738
1738-1709	Estiramento de C=O em cetonas não-conj. carbonilas e em grupos éster (frequentemente originada de carboidratos) aldeídos conj. e ácidos carboxílicos que absorvem ao redor e abaixo de 1700 cm^{-1}	1738	1738
1605-1593	Vibrações do esqueleto aromático mais estiramento de C=O, S > G; G condensado > G eterificado	1607 e 1595	-
1515-1505	Vibrações do esqueleto aromático; G > S	1510	-
1375-1374	Vibração de deformação de CH	1372	1373
1330-1325	OH fenólico; anel de S mais anel de G condensado; (i.e. anel de G subst. na pos. 5)	1326*	-
1270-1266	Anel G mais estiramento C=O	1268	-
1140	Deformação de C-H aromático em plano; típica para unidades G; pela G condensada > G eterificada	1140*	-
1110-1107	Vibração de valência assimétrica de anel	1110	1110
1035-1030	Deformação de C-H aromático em plano, G > S; mais deformação de C-O de álcoois primários; mais estiramento C=O (não-conj.)	1034	1034

Continuação: Tabela 4.4 – Números de onda de bandas para madeira de Spruce, celulose de Spruce e holocelulose de Spruce de acordo com a literatura

Faixa de máximos de número de onda (cm⁻¹) para celulose de Spruce	Origem da banda (atribuição)	Madeira de Spruce	Holocelulose de Spruce
996-985	Vibração de valência de C-O	987	995

Notas: (1)* Referência de Spruce MWL

(2) G: grupo guaiacila; S: grupo siringila

Fonte: adaptada de Schwanninger *et al.*, 2004, p.28-29, e Fengel; Ludwing, 1991 e Fengel, 1993 *apud* Schwanninger *et al.*, 2004.

4.6. Análise dos TGA-DTAs

4.6.1. Celulose

As curvas TG da celulose (C) e da celulose mercerizada (CM) são apresentadas nas Figuras 4.6a e 4.6b. As curvas de DTG para a C e a CM mostram picos iniciais de 52 e 56°C. Esses picos correspondem a perda de massa devido a umidade absorvida de 4,2 e 5,2% para a C e a CM respectivamente com estabilização em 100 °C. Ouajai e Shanks, 2005, mercerizaram fibras de Maconha (*Cannabis sativa* L.) utilizando soluções de NaOH de várias concentrações. Eles relataram que a perda de massa depende da concentração de NaOH em que a fibra foi tratada, e também que a estrutura da celulose é transformada de celulose I em celulose II pelo tratamento com solução de NaOH de concentração igual ou maior do que 20%. As curvas de DTA das Figuras 4.6a e 4.6b mostram a estabilidade térmica após o tratamento da celulose com NaOH 20%. A C apresentou duas etapas de decomposição principal a 364 e 378°C, sendo que a primeira temperatura de decomposição é caracterizada por uma ligeira mudança de inclinação da curva de TGA. A CM apresentou uma única etapa de decomposição principal a 369°C. O pequeno ombro da primeira etapa de decomposição da C a 364°C desapareceu depois da mercerização, indicando que o rearranjo das cadeias de celulose provocou uma mudança no mecanismo de decomposição da celulose. Se compararmos a segunda temperatura principal de decomposição da C com a temperatura

principal de decomposição da CM observamos uma diminuição desta de 381 para 364°C, isto indica que a CM apresentou uma redução na estabilidade térmica em relação a C, isto se deve a um menor grau de organização das fibras de celulose presente após o forte tratamento alcalino. E este foi confirmado pela redução de 7% do índice de cristalinidade da celulose após o tratamento com NaOH. A segunda perda principal de massa para a C e a CM foi de 86 e 85% respectivamente.

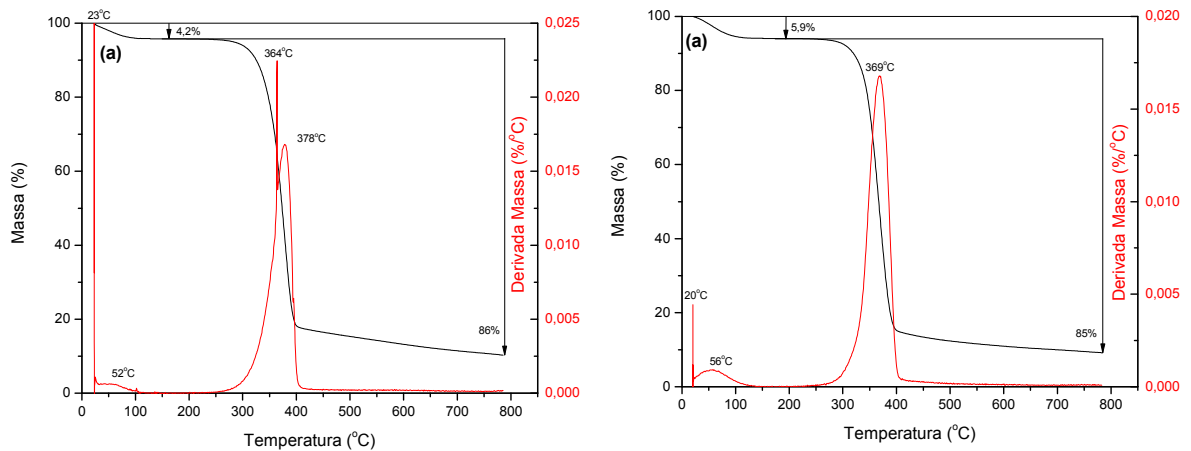


Figura 4.6 – (a) TGA-DTA de celulose não mercerizada; (b) TGA-DTA de celulose mercerizada com NaOH 20%

4.6.2. Bagaço de cana-de-açúcar

As curvas TG do bagaço de cana-de-açúcar (B), bagaço de cana-de-açúcar mercerizado (BM) e bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes (BMM) são apresentadas nas Figuras 4.7a, 4.7b e 4.7c. As curvas de DTG para o B, BM e o BMM mostram picos iniciais de 70, 75 e 81°C. Esses picos correspondem a perda de massa devido a umidade absorvida de 6,3, 8,4 e 3,4% para o B, BM e BMM respectivamente com estabilização em 100 °C. Para o B após este primeiro pico, a curva de DTA (Figura 4.7a) mostra duas etapas de decomposição: (1) o primeiro ombro de decomposição à 320°C é

atribuído a despolimerização, desacetilação e desidratação de hemiceluloses (Ouajai; Shanks, 2005; Bilba; Ouensanga, 1996) e desidratação e quebra de ligações α - e β -aril-aquil-éter de lignina, (2) o segundo maior pico de decomposição a 376°C é atribuído à decomposição de celulose, quebra de ligações C-C entre unidades estruturais de lignina, conduzindo à reações de descarbonilação e descarboxilação, com perda de massa de cerca de 83%.

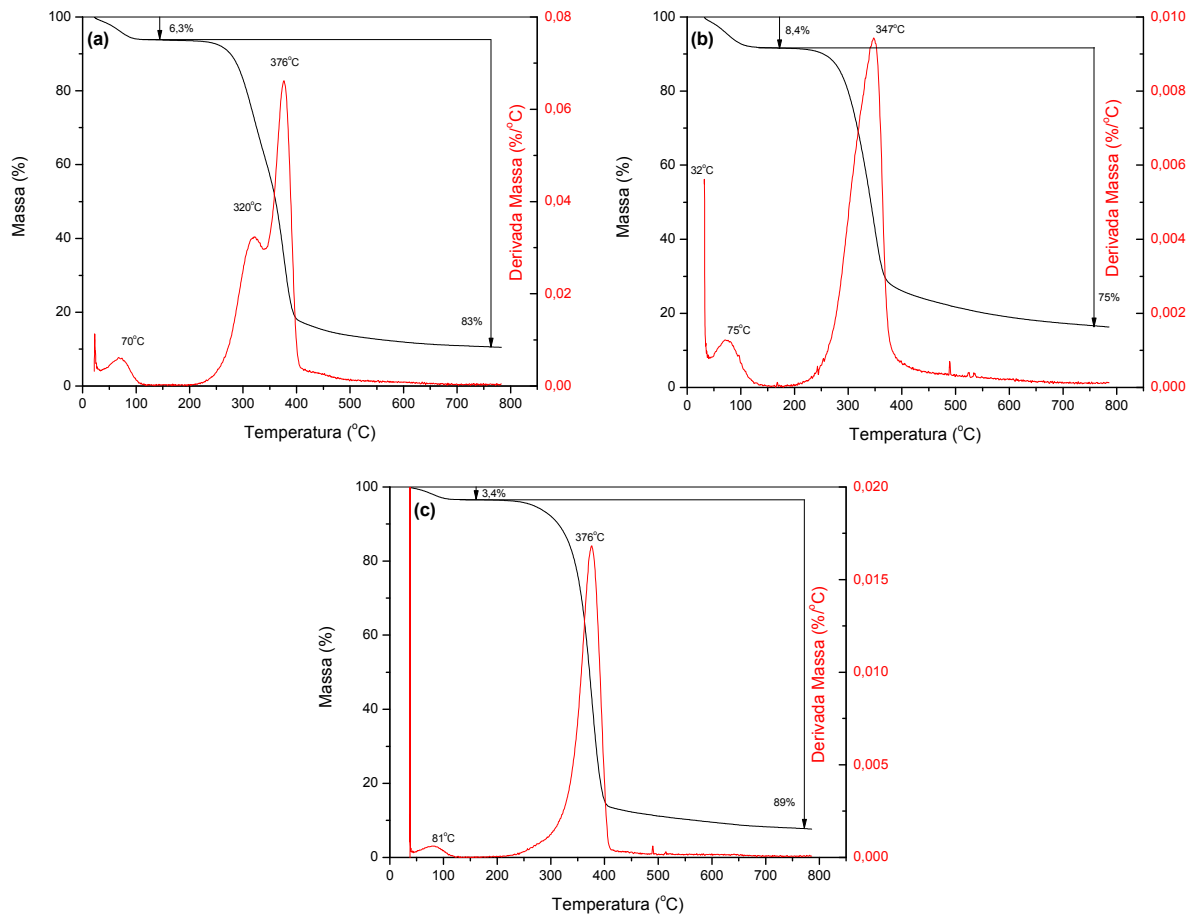


Figura 4.7 – (a) TGA-DTA de B; (b) TGA-DTA de BM; (c) TGA-DTA de BMM

Os tratamentos com NaOH removem lignina e polioses e transformam a estrutura da celulose de celulose I para celulose II. O BM e o BMM apresentam um único pico de decomposição principal a 347 e 376°C respectivamente. O fato desses materiais não

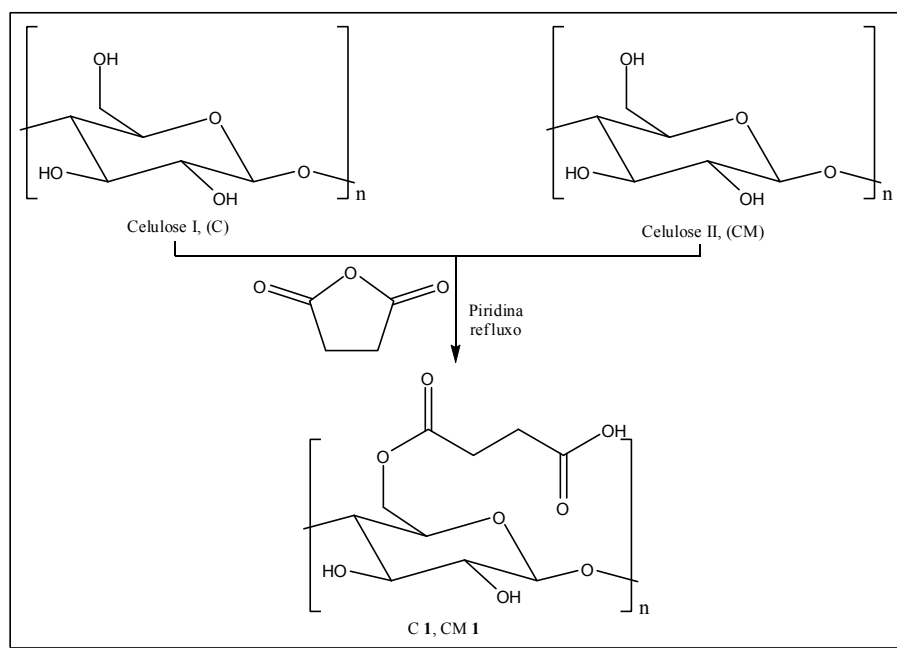
apresentarem mais duas etapas de decomposição pode ser atribuído a remoção de lignina (Bilba; Ouensanga, 1996). A mudança na composição do BM em relação ao B conduz a uma diminuição da temperatura principal de decomposição de 376 para 347°C atribuída à remoção de lignina que pirolisa à temperaturas mais altas do que a celulose, remoção de polioses e a conversão de parte da celulose I em celulose II. Após novo tratamento com NaOH, observamos um aumento da temperatura máxima de decomposição de 347 para 376°C. Esta mudança pode provavelmente ser atribuída a uma maior intensidade das ligações de hidrogênio do BMM em relação ao BM após o segundo tratamento com NaOH, que remove a lignina residual do primeiro tratamento e converte toda a celulose I em celulose II, conferindo uma maior estabilidade térmica ao BMM.

4.7. Síntese dos novos materiais

4.7.1. Modificação química da C e da CM com anidrido succínico

4.7.1.1. Cinética de succinilação da C e da CM

Estudos cinéticos da succinilação da C e da CM foram realizados com o objetivo de estudar o efeito da mercerização sobre a reatividade da celulose e de obter as melhores condições reacionais para a succinilação da C e da CM. A C e a CM foram reagidas com anidrido succínico sob refluxo da piridina anidra para a succinilação de seus grupos hidroxila como mostrado no Esquema 4.2.



Esquema 4.2 – Succinilação da C e da CM

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos de succinilação C 1 e CM 1.

Tabela 4.5 – Tempos de reação, ganhos de massa e concentrações de funções ácido carboxílico obtidas na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1

Tempo de reação (h)	C 1		CM 1	
	Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)	Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)
1	50,6	5,2 ± 0,1	37,1	4,6 ± 0,4
2	71,3	5,8 ± 0,1	56,2	5,3 ± 0,1
4	87,2	6,1 ± 0,2	96,5	6,2 ± 0,1
6	98,1	6,3 ± 0,1	109,3	6,8 ± 0,1
12	109,7	6,5 ± 0,1	116,7	6,9 ± 0,1
18	119,0	6,2 ± 0,0	118,9	6,1 ± 0,0
24	118,8	6,7 ± 0,0	125,0	6,2 ± 0,1

As Figuras 4.8a e 4.8b apresentam os resultados obtidos nas cinéticas de succinilação da C e da CM.

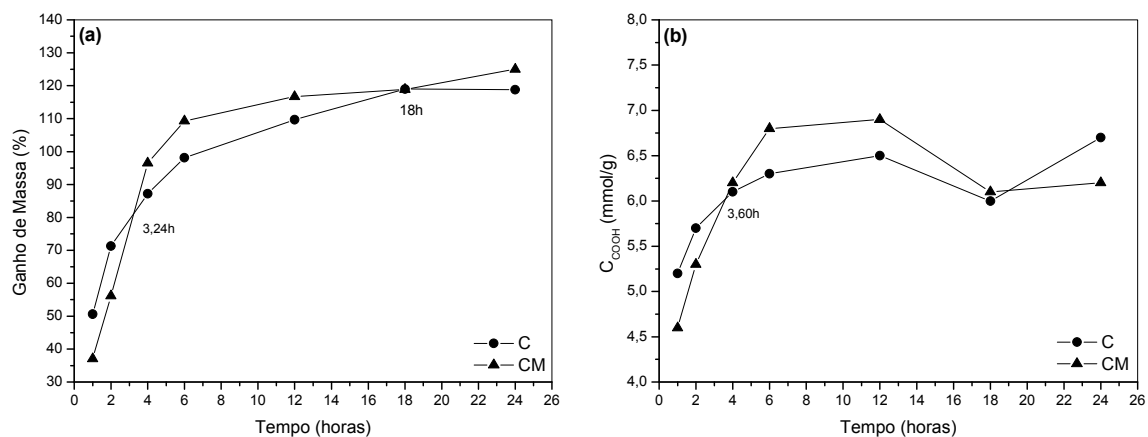


Figura 4.8 – (a) gráfico do ganho de massa versus tempo de reação para succinilação da C e CM; (b) gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus tempo de reação para succinilação da C e CM

A mercerização com solução de NaOH 20% converte a celulose I em celulose II, e com esta conversão observa-se um aumento da intensidade das ligações de hidrogênio que conduzem a uma estabilidade adicional da celulose II sobre a celulose I. Além disto, este rearranjo do empacotamento cristalino aumenta a separação das cadeias, provendo um acesso mais fácil aos grupos hidroxila da celulose, reduzindo a eficiência de empacotamento, e facilitando, portanto, a penetração do reagente esterificante. Como um resultado disto, nas Figuras 4.8a e 4.8b observou-se uma maior reatividade inicial da C (celulose I) em relação à CM (celulose II), comprovada pelo maior ganho de massa e concentração de funções ácido carboxílico da C 1 em relação à CM 1. Esta maior reatividade da C em relação à CM foi observada até 3,24 horas de reação e pode ser explicada pela maior intensidade das ligações de hidrogênio presentes na CM devido à mercerização e que precisam ser rompidas para que ocorra a reação. Após 3,24 horas (Figura 4.8a) e 3,6 horas (Figura 4.8b) de reação a CM obteve maior ganho de massa e concentração de funções ácido carboxílico do que a C respectivamente, este fato pode ser explicado pela menor eficiência de empacotamento da CM

em relação a C, e o conseqüente mais fácil acesso do anidrido succínico aos grupos hidroxila, visto que, o I_c da CM é 7% menor do que o da C. O ponto de 18 horas constitui um ponto de igual reatividade para a C e a CM, e após este tempo a CM continua reagindo com o anidrido succínico, o que pode ser comprovado pelo aumento do ganho de massa. Apesar da CM continuar reagindo após 18 horas e o ganho de massa da C alcançar um patamar neste ponto, o produto de succinilação da C em 24 horas de reação tem maior concentração de funções ácido carboxílico do que o da CM. Essa aparente contradição pode ser explicada pelo fato do produto de succinilação da C, C **1**, apresentar um escurecimento, indicando uma possível degradação da celulose durante a síntese, com conseqüente liberação de grupos carboxílicos, o que faz com que o produto de succinilação da C tenha maior concentração de funções ácidas no ponto de 24 horas de reação.

A partir dos resultados da Tabela 4.5 e da Figura 4.8b observou-se que após 12 horas de reação a concentração de funções carboxílicas diminui para os produtos de succinilação da C e da CM. A hipótese para este comportamento é a ocorrência de esterificações inter e intramoleculares envolvendo os grupos ácido carboxílico introduzidos e os grupos hidroxila não reagidos. Para comprovar essa hipótese construiu-se um gráfico correlacionando os cinco primeiros pontos reacionais (1, 2, 4, 6, 12 horas) para a C **1** e para a CM **1**. Este gráfico é apresentado na Figura 4.9. Neste gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa, observamos linearidade entre os pontos para os produtos de succinilação da C e da CM, C **1** e CM **1** até 12 horas de reação. Quando foram incluídos os pontos após 12 horas não observou-se mais este comportamento linear, o que nos leva a concluir que a hipótese de esterificações inter e intramoleculares é bem razoável.

A Tabela 4.6 apresenta as equações das retas obtidas para os produtos de succinilação da C e da CM e o coeficiente de correlação (R^2) que indica o quanto os pontos se

ajustam à reta. Analisando os dados da Tabela 4.6 vemos que a equação de succinilação da CM apresenta um coeficiente angular maior do que a de succinilação da C, comprovando a maior reatividade da CM em relação à C.

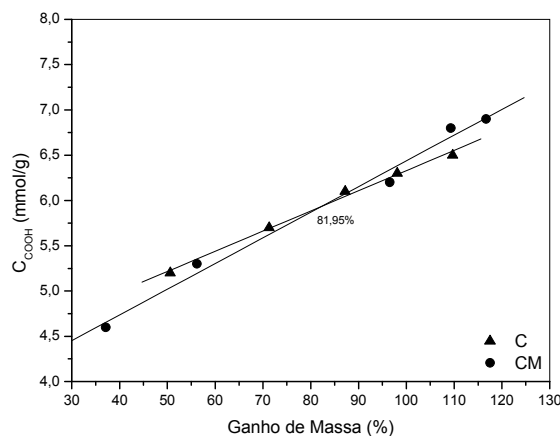


Figura 4.9 – Gráfico relacionando a concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa para a succinilação da C e da CM

Tabela 4.6 – Equação da reta e o coeficiente de correlação para a succinilação da C e da CM

Material de partida	Equação da reta	Coeficiente de correlação (R^2)
C	$C_{COOH} = 4,1012 + 0,0223*GM$	0,9971
CM	$C_{COOH} = 3,6013 + 0,0284*GM$	0,9945

4.7.1.2. Estudo da succinilação da C e da CM em função da concentração de anidrido succínico

A partir dos resultados obtidos nos estudos de succinilação da C e da CM, e aceitando como razoável a hipótese de haver grupos hidroxila a serem reagidos até o tempo de reação de 12 horas, propôs-se o aumento da quantidade de anidrido succínico utilizado na reação com o objetivo de impedir as esterificações inter e intramoleculares e deslocar o equilíbrio para favorecer uma maior introdução de funções ácido carboxílico na C e na CM

até o tempo de reação de 12 horas. A Tabela 4.7 apresenta os resultados de ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico obtidos nesse estudo e a comparação com o material de referência.

Tabela 4.7 – Massa de anidrido succínico (AS), ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico obtidos na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1

Massa de celulose (g)	Massa de AS (g)	C 1		CM 1	
		Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)	Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)
1	3	109,7	6,5 ± 0,1	116,7	6,9 ± 0,1
1	5	163,0	6,6 ± 0,0	170,1	7,0 ± 0,0
1	6	160,5	6,5 ± 0,0	173,5	6,7 ± 0,0

Comparando os resultados da Tabela 4.7 observamos que o ganho de massa do produto de succinilação da C (C 1) aumentou cerca de 51% e o da CM (CM 1) cerca de 57%, porém a concentração de funções ácido carboxílico permaneceu a mesma, considerando uma pequena margem de erro. O fato da concentração de funções ácido carboxílico não ter aumentando proporcionalmente ao ganho de massa para os produtos de succinilação da C e da CM provavelmente está relacionado com o fato dos íons hidroxila da solução de NaOH utilizada na determinação dos grupos ácidos não estarem alcançando os grupos ácido carboxílico mais internos, reagindo, portanto, somente com os grupos ácidos superficiais dos materiais. No entanto, optou-se por não aumentar a concentração da solução de NaOH na determinação dos grupos ácidos para que não houvesse possibilidade de hidrólise da ligação éster formada na succinilação, o que poderia consumir íons OH⁻ e, portanto, mascarar os resultados. A Tabela 4.8 apresenta a concentração de funções ácido carboxílico teórica calculada com base nas equações fornecidas para a succinilação da C e da CM na Tabela 4.6.

Tabela 4.8 - Massa de anidrido succínico (AS), ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico teórica obtidos na succinilação da C e da CM para a obtenção dos produtos C 1 e CM 1

Massa de AS (g)	C 1		CM 1	
	Ganho de massa (%)	C _{COOH} -teórico (mmol/g)	Ganho de massa (%)	C _{COOH} -teórico (mmol/g)
5	163,0	7,73	170,1	8,43
6	160,5	7,68	173,5	8,53

4.7.1.3. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação da celulose não mercerizada

A cinética de succinilação descreve a taxa com que grupos succinil são introduzidos na celulose (C). A cinética da reação de succinilação da C foi analisada pelo modelo da Lei de velocidade integrada de primeira ordem (Atkins; Jones, 2001). A Figura 4.10 apresenta o ajuste proposto por este modelo.

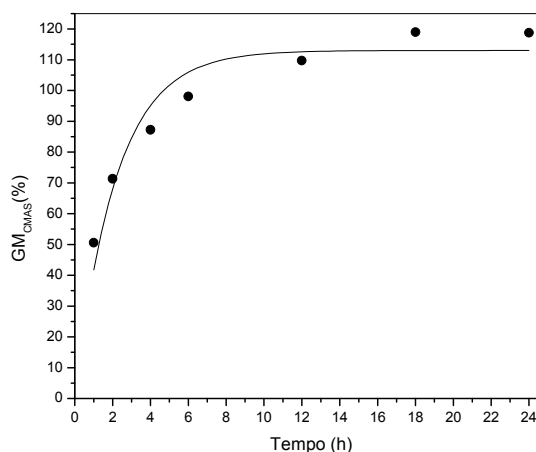


Figura 4.10 – Modelo cinético de primeira ordem para a succinilação da celulose

A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros calculados a partir deste modelo.

Tabela 4.9 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de primeira ordem

Parâmetros do modelo cinético de 1ª ordem		
Equação do modelo	K ₁ (h ⁻¹)	R ²
GM _{C1} = 113,024*(1 - e ^{-0,462*t})	0,462	0,9264

A Lei de velocidade integrada de primeira ordem mostrou uma boa correlação dos resultados experimentais. Os resultados apresentados na Tabela 4.9 indicam que o comportamento cinético da succinilação da celulose pode ser explicado satisfatoriamente por este modelo.

4.7.1.4. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação da celulose mercerizada

A cinética da reação de succinilação da celulose mercerizada (CM) foi analisada pelo modelo da Lei de velocidade integrada de primeira ordem (Atkins; Jones, 2001). A Figura 4.11 apresenta o ajuste proposto por este modelo.

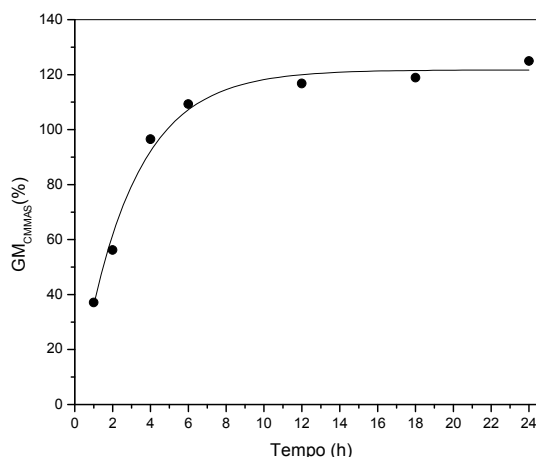


Figura 4.11 – Modelo cinético de primeira ordem para a succinilação da celulose mercerizada

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros calculados a partir deste modelo.

Tabela 4.10 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de primeira ordem

Parâmetros do modelo cinético de 1ª ordem		
Equação do modelo	K₁ (h⁻¹)	R²
GM _{CM1} = 121,702*(1 - e ^{-0,355*t})	0,355	0,9882

A Lei de velocidade integrada de primeira ordem mostrou uma boa correlação dos resultados experimentais. Os resultados apresentados na Tabela 4.10 indicam que o comportamento cinético da succinilação da celulose mercerizada pode ser explicado satisfatoriamente por este modelo.

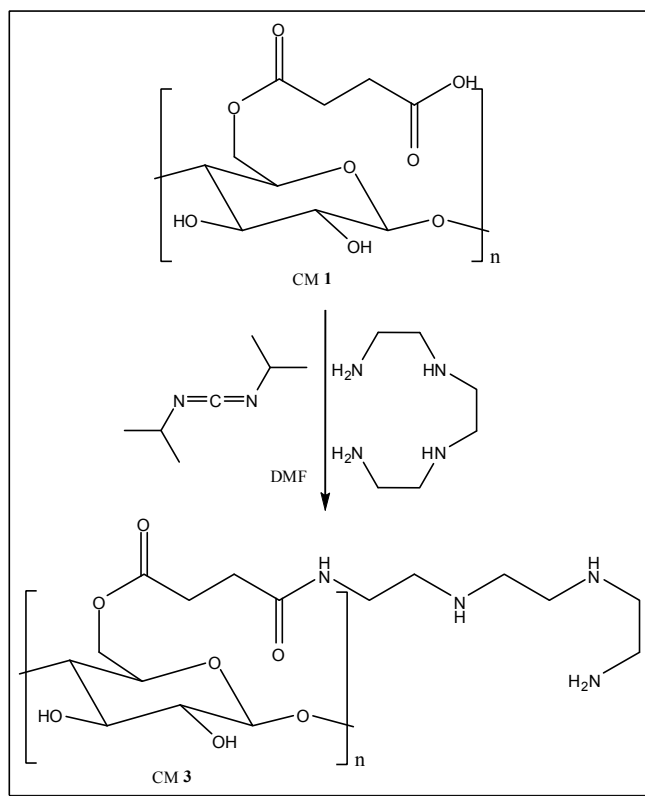
A celulose mercerizada apresentou uma constante de velocidade de reação menor para a reação de succinilação do que a celulose não mercerizada, o que comprova a maior reatividade inicial da celulose não mercerizada frente à celulose mercerizada devido à maior energia necessária para romper as ligações de hidrogênio presentes na celulose mercerizada.

Podemos concluir também que a succinilação da celulose e celulose mercerizada são diretamente dependentes da concentração de anidrido succínico.

4.7.2. Modificação química da C 1 e da CM 1 com trietilenotetramina (TETA)

4.7.2.1. Cinética de amidação da CM 1 em função do tempo de reação com DIC

A CM 1 foi escolhida para a realização dos estudos de amidação devido a este material apresentar a maior concentração de funções ácido carboxílico. O estudo em função do tempo de reação com DIC é de suma importância, visto que a DIC é um reagente de acoplamento que permite a ativação da carbonila da função ácido carboxílico, tornando-a um sítio mais eletrofílico, proporcionando então o ataque do grupo amina para formação da ligação amida, responsável pelo ancoramento da TETA na CM 1. A CM 1 foi reagida com a trietilenotetramina na presença do reagente de acoplamento DIC em DMF anidra para o ancoramento da TETA como mostrado no Esquema 4.3.



Esquema 4.3 – Ancoramento da TETA na CM 1

Os resultados da cinética de amidação em função do tempo de reação com a DIC são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Tempo de agitação com DIC, ganho de massa e a concentração de funções amina nas CM 3s

Tempo de agitação com DIC (min.)	Ganho de massa (%)	$C_{\text{NH-NH}_2}$ (mmol/g)
30	12,8	$4,3 \pm 0,2$
60	11,8	$4,3 \pm 0,0$

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.11 podemos concluir que 30 minutos de contato com a DIC são suficientes para a ativação das funções ácido carboxílico da CM 1.

4.7.2.2. Estudo da amidação da CM 1 em função da temperatura de reação

Devido ao forte caráter eletrofílico da carbonila de ácido carboxílico após a formação do intermediário de reação com a DIC, CM 1-DIC (Figura 4.12), observa-se a formação de ligações cruzadas (crosslinking) pelo ancoramento de mais de um grupo amina da TETA, tanto nas mesmas cadeias de celulose quanto em cadeias diferentes.

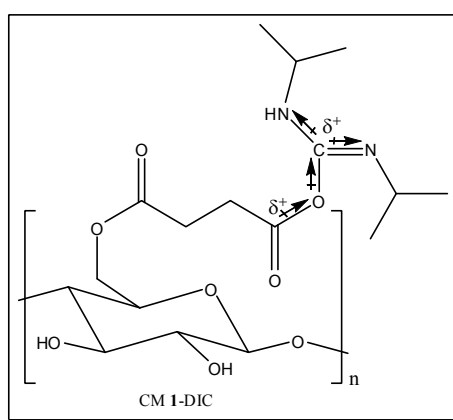


Figura 4.12 – Estrutura do intermediário de reação de amidação CM 1-DIC

Este problema foi informado por Navarro *et al.*, 1996, no ancoramento de amins de alto peso molecular em celulose modificada. Segundo Navarro, dois modos de ancoramento da Polietileneimina (PEI) na matriz celulósica são possíveis (Figura 4.13).

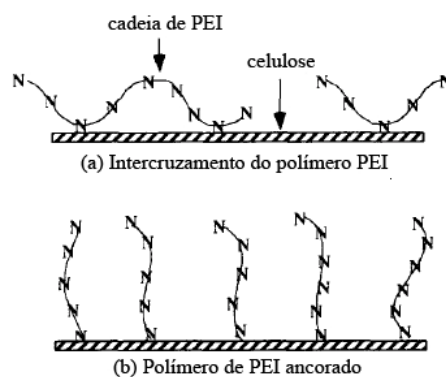


Figura 4.13 – Possíveis modos de ancoramento da PEI na matriz de celulose
Fonte: Navarro *et al.*, 1996, p. 2490.

O primeiro é um ancoramento paralelo (Figura 4.13a), onde os grupos amina ficam ancorados em vários pontos da mesma cadeia de celulose, e o segundo é o ancoramento perpendicular (Figura 4.13b), onde os grupos amina ficam ancorados em somente um ponto da mesma cadeia de celulose. Para diminuir o problema de intercruzamento a maioria dos autores propõe o uso de um grande excesso do reagente contendo grupos amina. Outra solução parcial para este problema é estudar o efeito da agitação molecular, ou seja, da temperatura de reação. Após a realização do estudo da cinética de amidação em função do tempo de agitação com DIC, estudos em função da temperatura de reação após a adição de TETA foram realizados. Os resultados destes estudos e a comparação com o material de referência são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Temperatura de reação, ganho de massa e a concentração de funções amina

Temperatura de reação (°C)	Ganho de massa (%)	C_{NH-NH2} (mmol/g)
-18	28,2	3,7 ± 0,0
0	30,2	4,0 ± 0,1
25	33,6	4,1 ± 0,0
50	0,0	4,4 ± 0,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.12 um resfriamento do meio reacional antes da adição da TETA não teve o efeito esperado, já que os ganhos de massa e as concentrações de funções amina para as reações à -18 e 0°C não foram superiores aos das reações a temperatura ambiente. Para a reação à 50°C não houve ganho de massa, e a concentração de funções amina foi ligeiramente maior, porém parece ter ocorrido alguma degradação do material devido à exposição ao calor, indicada pelo surgimento de uma coloração amarelada neste. Portanto, pode-se concluir que a temperatura de reação não é um fator primordial na obtenção de materiais amidados contendo ligações cruzadas.

4.7.2.3. Estudo da amidação da CM 1 em função do tempo de reação com TETA

Depois da realização dos estudos em função da temperatura de amidação após a adição de TETA, optou-se por investigar o efeito do tempo de reação com TETA na amidação e formação de ligações cruzadas. A Tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Tabela 4.13 – Tempo de agitação com TETA, ganho de massa e a concentração de funções amina

Tempo de agitação com TETA (h)	Ganho de massa (%)	C_{NH-NH₂} (mmol/g)
1,5	27,4	3,4 ± 0,0
6	24,8	3,2 ± 0,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.13 pode-se concluir que a reação se processa rapidamente, e que pequenas variações no ganho de massa e na concentração de funções amina são devidas a forma em que os grupos amina ancoram-se no material, possibilitando a introdução de unidades de TETA pela formação de mais ou menos ligações cruzadas. Portanto, quanto menos ligações cruzadas forem formadas, maior deverá ser o ganho de massa e a concentração de funções amina.

4.7.2.4. Estudo em função da amidação da CM 1 em função da concentração de DIC

Devido ao alto custo do reagente de acoplamento (DIC) realizou-se um estudo na tentativa de diminuir a quantidade de DIC empregada nas reações de amidação, a fim de diminuir o custo desses materiais. A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos pela redução da quantidade de DIC empregada nas reações.

Tabela 4.14 – Equivalentes de DIC, ganho de massa e a concentração de funções amina

Equivalentes de DIC	Ganho de massa (%)	C_{NH-NH₂} (mmol/g)
1,5	21,8	3,4 ± 0,0
2,0	23,8	3,3 ± 0,0

Através dos dados apresentados na Tabela 4.14 pode-se concluir que o uso de menores quantidades de DIC proporcionou resultados semelhantes em relação aos resultados obtidos quando 3 equivalentes de DIC foram usados. O uso de um excesso de DIC é importante na reação com a umidade residual do material não removida por secagem, e para uma ativação das carbonilas de ácido carboxílico em menor tempo. Portanto, mesmo com a obtenção de resultados semelhantes optou-se por continuar usando 3 equivalentes desse reagente no processo.

4.7.2.5. Modificação química da C 1 com TETA

A escolha da CM 1 para os estudos de amidação deve-se a CM 1 apresentar maior concentração de funções ácido carboxílico do que a C 1, visto que, após realizados os estudos de amidação com a CM 1, e obtidas as melhores condições reacionais esses resultados poderiam ser aplicados na reação de amidação da C 1. O objetivo desse estudo é comparar a capacidade de amidação dos dois materiais. O resultado desta reação e a comparação com a CM 3 são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Tipo de material obtido, ganho de massa e a concentração de funções amina

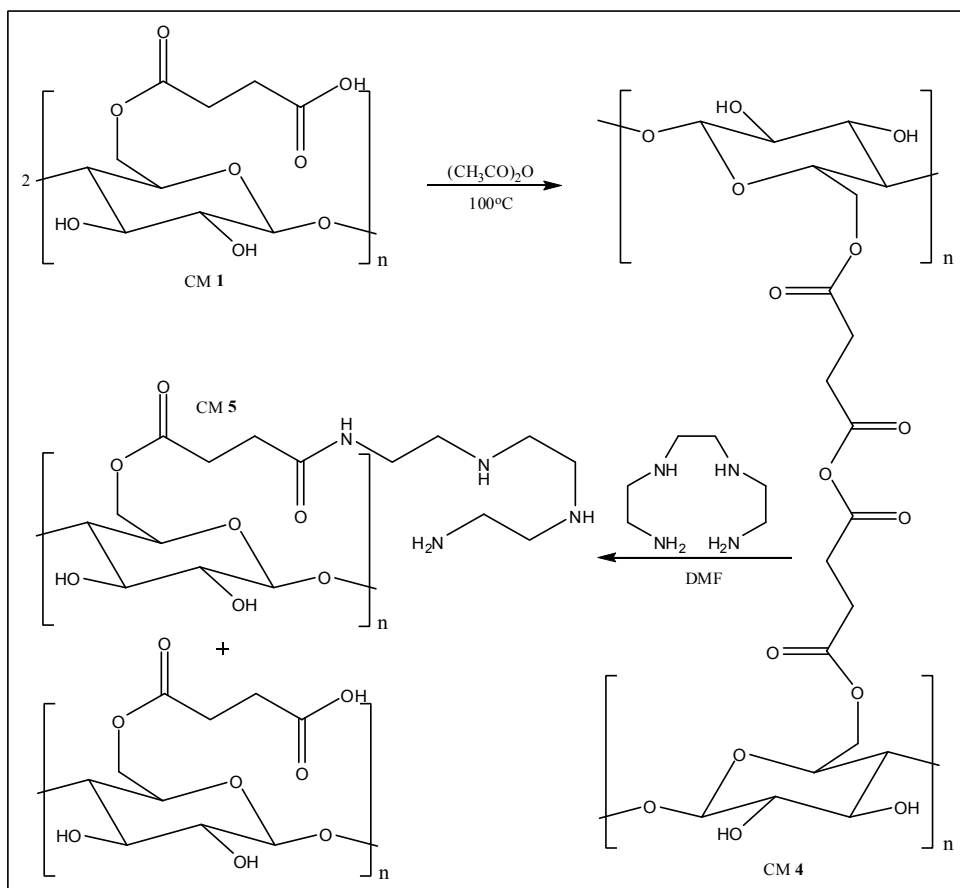
Material	Ganho de massa (%)	C_{NH-NH₂} (mmol/g)
C 3	19,9	2,0 ± 0,0
CM 3	33,6	2,8 ± 0,0

Após a primeira modificação dos materiais com anidrido succínico foram feitas análises de difração de raios-X, onde observou-se a completa transformação estrutural da celulose. A succinilação da C e da CM transforma a celulose em um polímero amorfo, não sendo possível distinguir entre celulose I e celulose II. Segundo Ass *et al.*, 2006, a

mercerização diminui o grau de polimerização da celulose através da hidrólise de ligações glucosídicas do tipo $\beta 1 \rightarrow 4$. A diminuição do grau de polimerização implica em uma diminuição do tamanho das cadeias de celulose, e é a essa provável diminuição do tamanho das cadeias de celulose que podemos atribuir à diferença de ganho de massa e concentração de funções amina obtidos na amidação da C 1 e da CM 1. A CM 3 em relação a C 3 teve um maior ganho de massa e uma maior concentração de funções amina, 13,7% e 0,8 mmol/g respectivamente. Isto se deve provavelmente ao fato da C 1 apresentar cadeias de celulose mais extensas onde é possível, portanto, o maior ancoramento paralelo das cadeias de TETA formando mais ligações cruzadas do que na CM 1, o que diminuiu o ganho de massa e conseqüentemente a concentração de funções amina devido à presença de mais grupos amida na C 3 em relação à CM 3.

4.7.2.6. Modificação química da CM 1 com TETA através da formação de anidrido interno

Devido à impossibilidade de contorna-se o problema da formação de ligações cruzadas (crosslinking) através da alteração dos parâmetros de síntese quando usou-se o reagente de acoplamento DIC, propôs-se uma rota de síntese alternativa para amidação da CM 1, onde as funções ácido carboxílico introduzidas nela poderiam servir para a formação de uma espécie de anidrido interno da celulose mercerizada succinilada (Esquema 4.4). A CM 1 foi escolhida por apresentar a maior quantidade de funções ácido carboxílico, aumentando, portanto, a possibilidade de formação de funções anidrido de ácido carboxílico. A CM 1 foi reagida com anidrido acético sob aquecimento para a formação do anidrido interno CM 4. Então a CM 4 foi reagida com TETA em DMF anidra para obtenção da CM 5.



Esquema 4.4 – Amidação da CM 1 através da formação de anidrido interno

A Tabela 4.16 apresenta os resultados obtidos nesse experimento e a comparação com o resultado obtido usando a DIC.

Tabela 4.16 – Material, ganho de massa e a concentração de funções amina

Material	Ganho de massa (%)	C_{NH_2} (mmol/g)
CM 3	33,6	$2,8 \pm 0,0$
CM 5	92,4	$2,3 \pm 0,0$

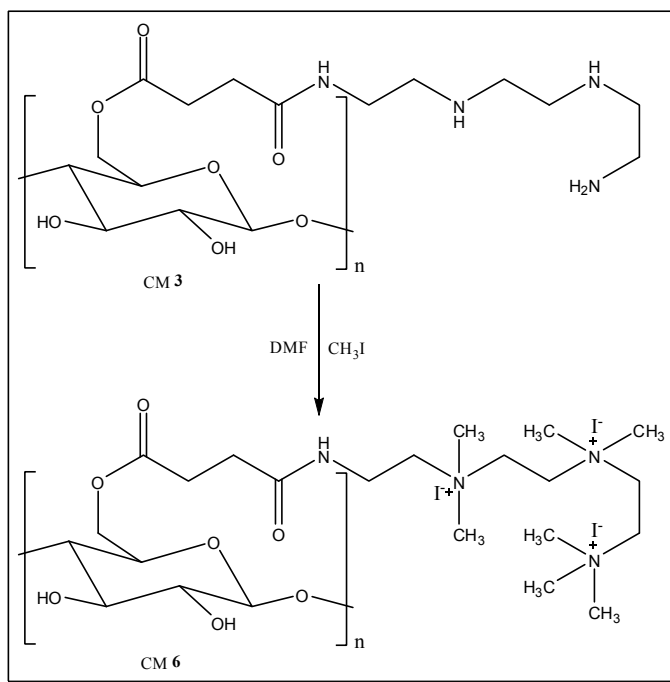
Conforme o esperado quando propôs-se esta rota de síntese alternativa o ganho de massa aumentou de 33,6 para 92,4%, o que pode ser visto como um aumento considerável. A provável explicação para esse aumento passa pelo mecanismo de ancoramento da TETA na

CM 1. Enquanto antes, com o uso do reagente de acoplamento, várias carboxilas ativadas poderiam ser atacadas por grupos amina da mesma unidade de TETA, devido à alta reatividade do intermediário de reação CM 1-DIC, agora parece que cada função anidrido formada por duas funções ácido carboxílico é aberta por um mínimo possível de grupos amina da mesma unidade de TETA, o que fundamentalmente aumenta o ganho de massa, pois mais unidades de TETA estão sendo ancoradas na CM 1. Parte do aumento do ganho de massa pode ser explicado também pelo fato de que na abertura do anidrido por uma função amina são liberadas uma função ácido carboxílico e uma função amida. Como a elaboração do material passa por uma lavagem com solução de bicarbonato de sódio saturada, então cada hidrogênio do grupo ácido carboxílico é trocado por sódio, aumentando a massa do polímero. A redução na concentração de funções amina também pode ser atribuída ao maior ganho de massa da CM 5 em relação à CM 3, que faz com que menos grupos amina estejam presentes em uma mesma massa deste material quando comparado com a CM 3.

4.7.2.7. Quaternização das funções amina da CM 3

A CM 3 foi escolhida para a reação de quaternização das funções amina por ser o material obtido que apresentou o maior ganho de massa e concentração de funções amina. A CM 3 foi reagida com iodeto de metila, um reagente alquilante, em DMF anidra sob aquecimento para obtenção da CM 6 (Esquema 4.5).

Na modificação da CM 3 com iodeto de metila para obtenção da CM 6 não foi obtido ganho de massa. Isto pode ser atribuído as perdas durante a elaboração do meio reacional. O grau de quaternização que é uma medida da quantidade de íons iodeto presentes no material não foi feito devido a dificuldades técnicas. Este material foi caracterizado por FTIR e TGA-DTA.

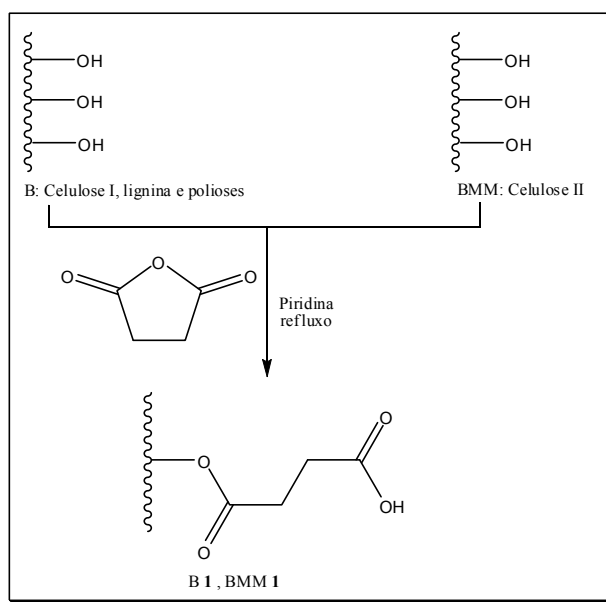


Esquema 4.5 – Quaternização das funções amina da CM 3

4.7.3. Modificação química do B e do BMM com anidrido succínico

4.7.3.1. Cinética de succinilação do B e do BMM

Estudos cinéticos da succinilação do B e do BMM foram realizados com o objetivo de estudar o efeito da mercerização sobre a reatividade do bagaço de cana-de-açúcar e de obter as melhores condições reacionais para a succinilação do B e do BMM. O B e o BMM foram reagidos com anidrido succínico sob refluxo da piridina anidra para a succinilação de seus grupos hidroxila como mostrado no Esquema 4.6.



Esquema 4.6 – Succinilação do B e do BMM

A Tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos na succinilação do B e do BMM para a obtenção dos produtos de succinilação B 1 e BMM 1.

Tabela 4.17 – Tempos de reação, ganhos de massa e a concentrações de funções ácido carboxílico obtidas na succinilação do B e do BMM para a obtenção dos produtos B 1 e BMM 1

Tempo de reação (h)	B 1		BMM 1	
	Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)	Ganho de massa (%)	C _{COOH} (mmol/g)
1	49,7	4,1 ± 0,0	79,0	5,4 ± 0,1
2	51,4	4,2 ± 0,0	84,6	5,5 ± 0,0
4	56,0	4,3 ± 0,0	89,6	5,6 ± 0,0
6	59,7	4,4 ± 0,0	91,4	5,6 ± 0,0
8	62,2	4,5 ± 0,0	-	-
12	70,2	4,9 ± 0,0	91,0	5,6 ± 0,0
18	77,3	5,3 ± 0,0	90,8	5,6 ± 0,0
24	79,9	5,4 ± 0,0	92,0	5,6 ± 0,0

As Figuras 4.14a e 4.14b apresentam os resultados obtidos nas cinéticas de succinilação do B e do BMM.

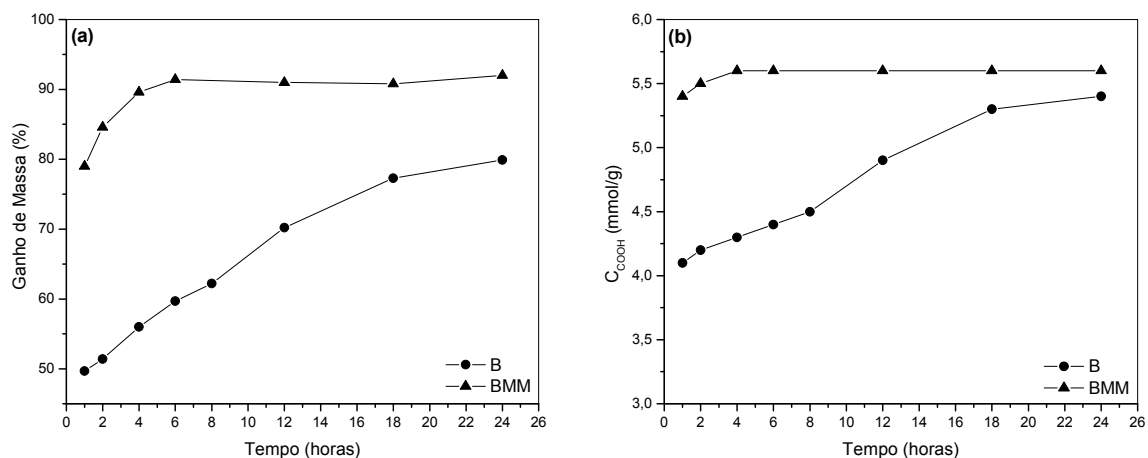


Figura 4.14 – (a) gráfico do ganho de massa versus tempo de reação para succinilação do B e do BMM; (b) gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus tempo de reação para succinilação do B e do BMM

Os dois tratamentos do B com solução aquosa de NaOH 20% removeram grande parte da lignina, além de promover a conversão da celulose nativa (celulose I) do bagaço de cana-de-açúcar em celulose II. Como a lignina atua como uma espécie de “cola” que une e reveste os feixes de fibras de celulose, a remoção desta facilita a penetração dos reagentes e conseqüentemente o acesso destes às hidroxilas da celulose. Além disto, este rearranjo do material, fruto da remoção de lignina e polioses (porção amorfa das fibras), promovida pelos íons hidroxila em um primeiro momento aumenta o índice de cristalinidade da celulose, permitindo um melhor empacotamento das cadeias. Porém, no segundo tratamento os íons hidroxila podem agir na celulose propriamente dita, promovendo um rearranjo do empacotamento cristalino e aumentando a separação das cadeias, o que diminui o índice de cristalinidade e facilita o acesso aos grupos hidroxila da celulose do bagaço de cana. Como um resultado disto, nas Figuras 4.14a e 4.14b observou-se uma grande diferença de reatividade inicial entre o B e o BMM. Essa grande diferença se deve ao fato do anidrido succínico, o agente esterificante, reagir primeiro com a lignina e polioses do B e somente

depois de um longo tempo reacional este reagente consegue penetrar nas cadeias de celulose e acessar as hidroxilas celulósicas, enquanto no BMM esse acesso se mostra imediato, seguido de grande funcionalização deste material. Com duas horas de reação temos uma diferença de cerca de 30% no ganho de massa e 1,3 mmol/g de funções ácidas nos produtos de succinilação do BMM para o do B. Nas Figuras 4.14a e 4.14b podemos observar nas curvas de succinilação do B duas inclinações distintas, a primeira de 1 hora até 8 horas de reação e a segunda de 8 horas até 24 horas de reação, este comportamento pode provavelmente ser associado à funcionalização de dois tipos de materiais diferentes, neste caso polioses e lignina em uma primeira etapa e celulose em uma segunda etapa. Outra observação que pode ser feita nas Figuras 4.14a e 4.14b é o fato do BMM alcançar a capacidade de funcionalização máxima entre 4 e 6 horas, enquanto o B tem uma tendência para a formação de um patamar em cerca de 24 horas, o que comprova a grande diferença de reatividade dos materiais.

A partir dos resultados da Tabela 4.17 e das Figuras 4.14a e 4.14b construiu-se um gráfico da concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa (Figura 4.15). Se observarmos a curva para a succinilação do B podemos comprovar que realmente existem dois comportamentos distintos na funcionalização deste material então podemos sugerir que os dois primeiros pontos se alinham em uma direção distinta em relação aos demais. Para comprovar esta hipótese inserimos uma linha pontilhada unindo esses dois pontos e observamos que eles realmente apresentam um comportamento distinto. Esse comportamento distinto comprova a hipótese mencionada anteriormente, onde podemos ver que inicialmente temos hidroxilas de polioses e de lignina sendo esterificadas e posteriormente as hidroxilas celulósicas.

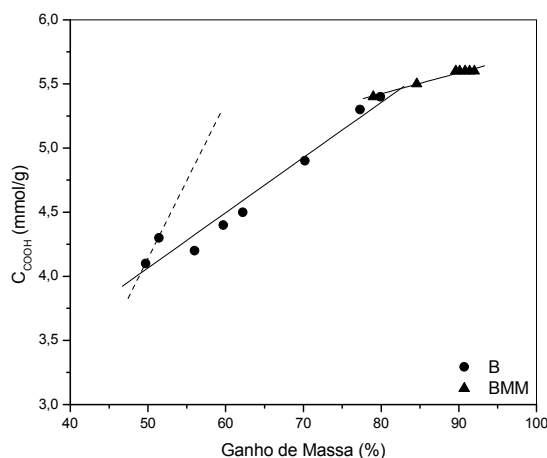


Figura 4.15 – Gráfico relacionando a concentração de funções ácido carboxílico versus ganho de massa para a succinilação do B e do BMM

A Tabela 4.18 apresenta as equações das retas obtidas para os produtos de succinilação do B e do BMM e o coeficiente de correlação (R^2) que indica o quanto os pontos se ajustam a reta. Analisando os dados apresentados na Tabela 4.18 vemos que a equação de succinilação do B apresenta um coeficiente angular bem maior do que a da succinilação do BMM. Isto pode parecer inicialmente um contraste com o que já foi discutido anteriormente, porém isto se deve ao fato das hidroxilas celulósicas do B demandarem maior tempo reacional para serem esterificadas, cerca de 24 horas, como explicado anteriormente, enquanto as hidroxilas celulósicas do BMM, cerca de 4 horas, portanto, bem mais acessíveis ao anidrido succínico, sendo succiniladas prontamente, o que comprova a maior reatividade do BMM em relação ao B.

Tabela 4.18 – Equação da reta e coeficiente de correlação para a succinilação do B e do BMM

Material de partida	Equação da reta	Coefficiente de correlação (R^2)
B	$C_{COOH} = 1,9154 + 0,2295*GM$	0,9799
BMM	$C_{COOH} = 4,1126 + 0,0164*GM$	0,9858

4.7.3.2. Estudo da succinilação do BMM em função da concentração de anidrido succínico

Escolheu-se somente o BMM para um estudo em função da concentração de anidrido devido à grande capacidade de funcionalização demonstrada por esse material em relação ao B. Nos estudos cinéticos de succinilação realizados com o BMM empregou-se uma maior diluição do meio reacional em relação ao B, devido ao BMM apresentar grande expansão durante a reação de succinilação. Esta maior diluição do meio reacional provavelmente teve grande influência no resultado final no que diz respeito ao ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico. Para a investigação deste efeito relativo à diluição do meio reacional realizou-se uma nova reação do BMM com maior quantidade de anidrido; os resultados deste experimento e a comparação com o material de referência são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Massa de anidrido succínico, tempo de reação, ganho de massa e a concentração de funções ácido carboxílico

Massa de BMM (g)	Massa de AS (g)	Tempo de reação (h)	BMM 1	
			Ganho de massa (%)	C _{COOH} -teórico (mmol/g)
1	3	4	89,6	5,6 ± 0,0
1	5	4	138,8	6,5 ± 0,1

A partir dos resultados da Tabela 4.19 podemos concluir que realmente a diluição do meio reacional provocou uma diminuição de 49,2% no ganho de massa e de 0,9 mmol/g na concentração de funções ácido carboxílico e que este é um parâmetro primordial na modificação de bagaço de cana tratado com solução de NaOH.

4.7.3.3. Determinação da constante de velocidade da reação de succinilação do bagaço de cana-de-açúcar não mercerizado

A cinética da reação de succinilação do bagaço de cana-de-açúcar (B) foi analisada pelo modelo da Lei de velocidade integrada de ordem zero (Atkins; Jones, 2001). A Figura 4.16 apresenta o ajuste proposto por este modelo.

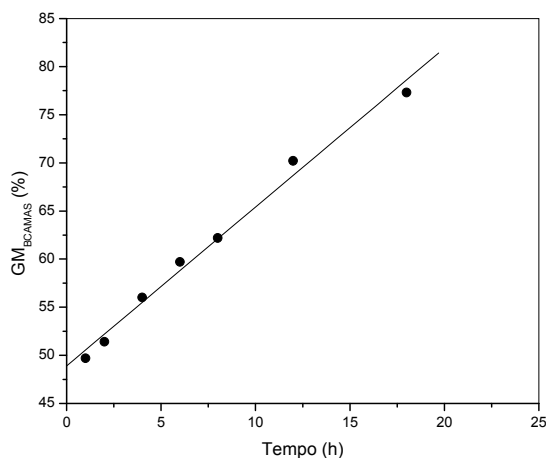


Figura 4.16 – Modelo cinético de ordem zero para a succinilação do B

A Tabela 4.20 apresenta os parâmetros calculados a partir deste modelo.

Tabela 4.20 – Equação, constante de velocidade de reação e coeficiente de correlação para o modelo cinético de ordem zero

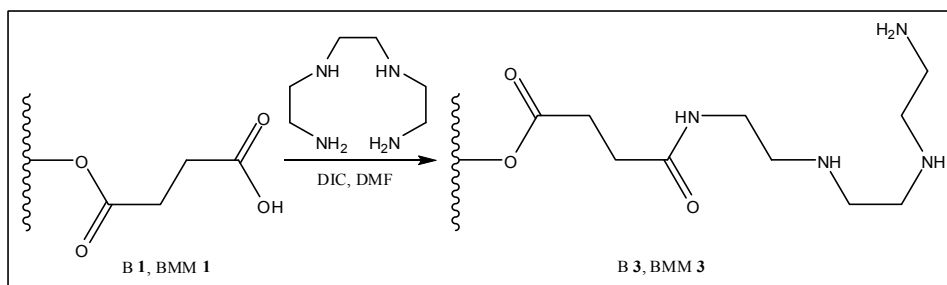
Parâmetros do modelo cinético de ordem zero		
Equação do modelo	K₁ (h⁻¹)	R²
GM _{B I} = 1,6499*t + 48,908	1,650	0,9893

A Lei de velocidade integrada de ordem zero mostrou uma boa correlação dos resultados experimentais. Os resultados apresentados na Tabela 4.20 indicam que o comportamento cinético da succinilação do bagaço de cana-de-açúcar pode ser explicado satisfatoriamente por este modelo.

No modelo cinético de ordem zero a velocidade de reação não depende da concentração do reagente. Isto demonstra que o fator limitante na succinilação da celulose do bagaço de cana é a taxa de penetração do anidrido succínico na lignina e polioeses que revestem os feixes de fibra celulósicos. Como a celulose possui maior número de hidroxilas succiniláveis do que a lignina e as polioeses, maiores ganhos de massa são observados quando essas hidroxilas são acessadas pelo anidrido succínico, sendo, portanto possível observar comportamentos distintos na succinilação através deste parâmetro.

4.7.3.4. Modificação química do B 1 e do BMM 1 com trietilenotetramina

Utilizaram-se as melhores condições obtidas nos estudos de amidação da CM 1 na modificação do B 1 e do BMM 1 com trietilenotetramina. O B 1 e o BMM 1 foram reagidos com TETA, na presença do reagente de acoplamento DIC em DMF anidra para a obtenção do B 3 e do BMM 3 (Esquema 4.7).



Esquema 4.7 – Amidação do B e do BMM

Os resultados destas modificações são apresentados na Tabela 4.21.

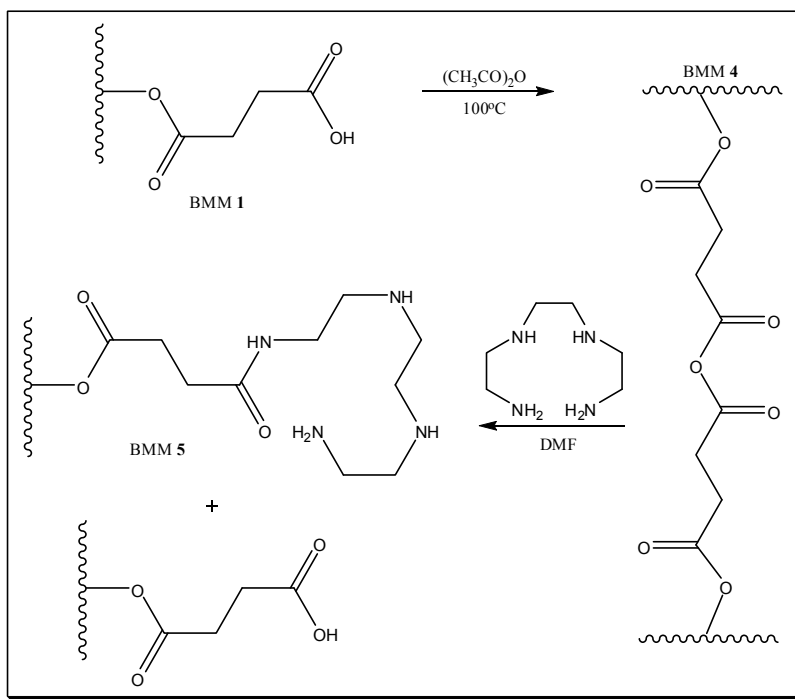
Tabela 4.21 – Material, ganho de massa e a concentração funções amina para a amidação do B 1 e do BMM 1

Material	Ganho de massa (%)	C _{NH-NH₂} (mmol/g)
B 3	14,8	1,7 ± 0,0
BMM 3	19,9	2,0 ± 0,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.21 o produto de amidação BMM 3 apresentou maior ganho de massa e concentração de funções amina do que o B 3, 5,1% e 0,3 mmol/g respectivamente. Este resultado pode ser atribuído aos dois tratamentos com NaOH 20% que diminuíram o índice de cristalinidade do BMM em 10,9% em relação ao B, removeram polioses e lignina e converteram a celulose nativa (celulose I) em celulose II, tornando o BMM 1 mais propício para obter melhores resultados na reação de amidação.

4.7.3.5. Modificação química do BMM 1 com TETA através da formação de anidrido interno

A mesma rota de síntese alternativa proposta para o ancoramento da TETA na CM 1 foi utilizada para a reação de amidação do BMM 1. O BMM 1 foi escolhido por apresentar maior ganho de massa e concentração de funções ácido carboxílico do que o B 1. As funções ácido carboxílico contidas no BMM 1 foram usadas para a formação de funções anidrido de ácido carboxílico. O BMM 1 foi reagido com anidrido acético sob aquecimento para a formação do anidrido interno BMM 4. Então o BMM 4 foi reagido com TETA em DMF anidra para a obtenção do BMM 5 (Esquema 4.8).



Esquema 4.8 – Amidação do BMM 1 através da formação de anidrido interno

O resultado deste experimento e a comparação com o resultado obtido usando a DIC são apresentados na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Material, ganho de massa e a concentração de funções amina

Material	Ganho de massa (%)	C _{NH-NH₂} (mmol/g)
BMM 3	19,9	2,0 ± 0,0
BMM 5	57,1	2,1 ± 0,1

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.22 esta rota de síntese alternativa aumentou o ganho de massa em 37,2% e a concentração de funções amina em 0,1 mmol/g. A explicação para esse aumento passa pelo mesmo mecanismo de ancoramento da TETA na CM 1 e a abertura das funções anidrido formadas discutidos nas seções 4.7.2.2 e 4.7.2.6.

4.8. Caracterização dos novos materiais sintetizados

4.8.1. Análise elementar de C, H e N

Os produtos de amidação obtidos que mostraram o maior ganho de massa e concentração de funções amina foram caracterizados pela análise elementar de C, H e N. Os resultados dessas análises, o ganho de massa e a concentração de funções amina são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 – Resultados da análise elementar de C, H e N, ganho de massa e a concentração de funções amina dos materiais modificados com TETA

Material	C (%)	σ (%)	H (%)	σ (%)	N (%)	σ (%)	Ganho de massa (%)	C _{NH-NH₂} (mmol/g)
Celulose	44,45	-	6,22	-	-	-	-	-
C 3	40,59	1,65	5,53	0,12	5,86	0,30	19,9	2,0 ± 0,0
CM 3 (0°)	39,90	0,12	6,98	0,02	5,15	0,00	30,2	4,0 ± 0,1
CM 3 (25°)	38,80	0,09	5,97	0,13	6,07	0,01	33,6	2,8 ± 0,0
CM 5	37,75	0,74	5,83	0,29	4,61	0,21	92,4	2,3 ± 0,0
B	43,98	0,00	6,02	0,00	0,13	0,00	-	-
BM	41,12	0,10	5,79	0,03	0,20	0,04	-	-
BMM	38,49	0,01	5,80	0,21	0,21	0,01	-	-
B 3	44,25	0,20	5,74	0,04	5,59	0,11	14,8	1,7 ± 0,0
BMM 3	40,62	0,80	5,12	0,51	5,80	0,12	19,9	2,0 ± 0,0
BMM 5	36,13	1,45	4,64	0,07	4,44	0,20	57,1	2,1 ± 0,1

Considerando os materiais sintetizados a partir da celulose (C) e da celulose mercerizada (CM) as maiores porcentagens de nitrogênio foram obtidas para os materiais que tiveram como material de partida a celulose mercerizada (CM). Para os materiais sintetizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar (B) e do bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes (BMM) as maiores porcentagens de nitrogênio também foram obtidas para os materiais que tiveram como material de partida o bagaço de cana-de-açúcar mercerizado duas vezes (BMM), o que comprova a eficiência da mercerização na preparação de materiais quelantes. Os materiais preparados a partir da rota alternativa de amidação CM 5 e BMM 5 tiveram

porcentagem de nitrogênio abaixo dos demais como esperado, mas mesmo assim têm bom conteúdo de nitrogênio de acordo com o método de preparação usado. Portanto, o método alternativo que baseia-se na amidação através da formação de anidrido interno mostrou-se relativamente eficaz e bem mais econômico em relação ao método de amidação que usa o reagente de acoplamento DIC.

4.9.2. Caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

4.9.2.1. Caracterização da C 1 e da CM 1

A caracterização dos produtos de succinilação C 1 e CM 1 foi realizada por FTIR.

A Figura 4.17 apresenta o espectro de FTIR da C e C 1 (a) e da CM e CM 1 (b).

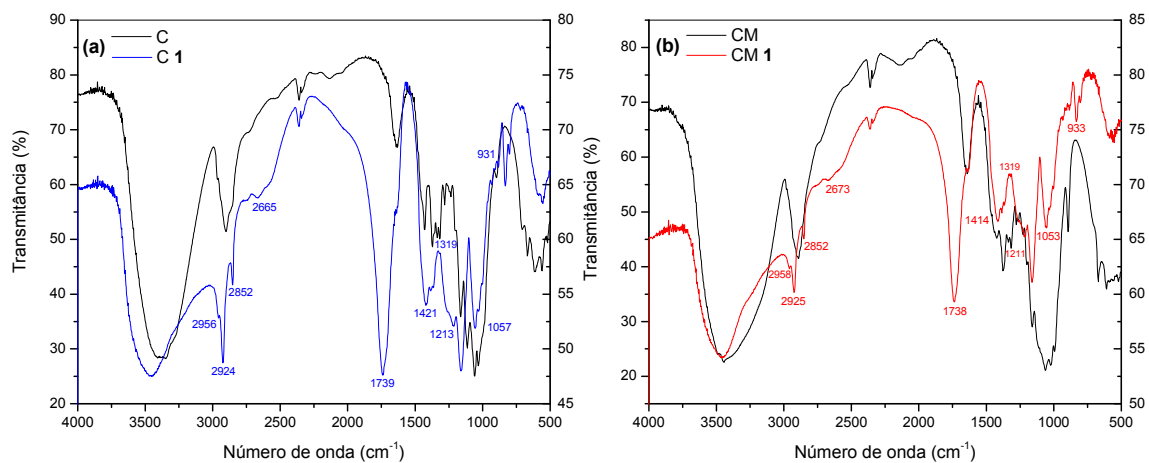


Figura 4.17 – (a) Espectros de FTIR da C e C 1; (b) Espectros de FTIR da CM e CM 1

Como descrito na Figura 4.17, as maiores mudanças que podem ser observadas nos dois espectros de FTIR são: (1) a intensificação e o aparecimento das bandas em 2956, 2924 e 2852 cm⁻¹ para a C 1 e das bandas em 2958, 2925 e 2852 cm⁻¹ para a CM 1 que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos metilênicos (CH₂) e em 1319

cm^{-1} para a C 1 e a CM 1 que corresponde à deformação de grupos CH_2 (rocking) devido à introdução do grupo succinil; (2) o aparecimento das bandas em 2665, 1421, 1213, 931 e 2673, 1414, 1211, 933 cm^{-1} para a C 1 e a CM 1 respectivamente que correspondem à deformação de grupos OH e ao estiramento de grupos C-O de dímero de ácido carboxílico, sendo que as bandas em 931 e 933 cm^{-1} correspondem à deformação de grupos OH de dímero de ácido carboxílico fora do plano; (3) e a intensificação das bandas em 1057 e 1053 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos éster C-O-C, principal sinal da ligação β -1,4 glucosídica dos carboidratos e polissacarídeos e o aparecimento de duas bandas fortes em 1739 e 1738 cm^{-1} para a C 1 e a CM 1 devido ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos éster devido à introdução do grupo succinil, comprovando os grandes valores de ganho de massa e concentração de funções ácido carboxílico encontrados na caracterização da C 1 e da CM 1.

4.9.2.2. Caracterização do B 1 e do BMM 1

A caracterização dos produtos de succinilação B 1 e BMM 1 foi realizada por FTIR. A Figura 4.18 apresenta o espectro de FTIR do B e B 1 (a) e do BMM e BMM 1 (b).

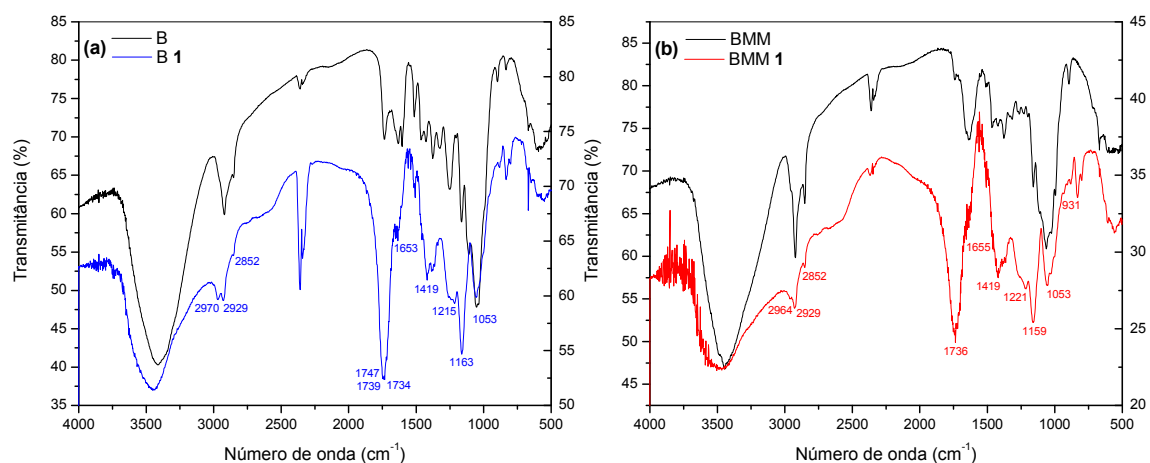


Figura 4.18 – (a) Espectro de FTIR do B e B 1; (b) Espectro de FTIR do BMM e BMM 1

Como apresentado na Figura 4.18, as maiores mudanças que podem ser relacionadas à modificação desses materiais com anidrido succínico nos espectros de FTIR são: (1) a intensificação e o aparecimento das bandas em 2970, 2929 e 2852 cm^{-1} para o B 1 e das bandas em 2964, 2929 e 2852 cm^{-1} para o BMM 1, que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH_2 , devido à introdução do grupo succinil; (2) o aparecimento das bandas em 1429 e 1215 cm^{-1} para o B 1 e em 1419 e 1221 cm^{-1} para o BMM 1 que correspondem à deformação de grupos OH e estiramento de grupos C-O de dímero de ácido carboxílico. O BMM 1 apresentou também uma banda em 931 cm^{-1} que corresponde à deformação de grupos OH de dímero de ácido carboxílico fora do plano; (3) o aparecimento de duas bandas fortes, a primeira para o B 1 que apresentou três picos em 1747, 1739 e 1734 cm^{-1} e a segunda para o BMM 1 em 1736 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos éster devido à introdução do grupo succinil. As bandas em 1747, 1739 e 1734 cm^{-1} para o B 1 provavelmente são fruto de ésteres em ambientes químicos distintos, como em lignina, hemicelulose e celulose. As bandas em 1653 e 1655 cm^{-1} para o B 1 e o BMM 1 correspondem a estiramentos do grupo C=O. A banda em 1653 cm^{-1} presente na lignina do B foi intensificada pela succinilação deste. As bandas em 1653 e 1655 cm^{-1} aparecem quase sobrepostas pelas fortes bandas de R-O-C=O-R' também devido ao alto grau de succinilação desses materiais.

4.9.2.3. Caracterização da C 3 e da CM 3

A caracterização dos produtos de amidação C 3 e CM 3 foi realizada por FTIR. A Figura 4.19 apresenta o espectro de FTIR da C 1 e C 3 (a) e da CM 1 e CM 3 (b).

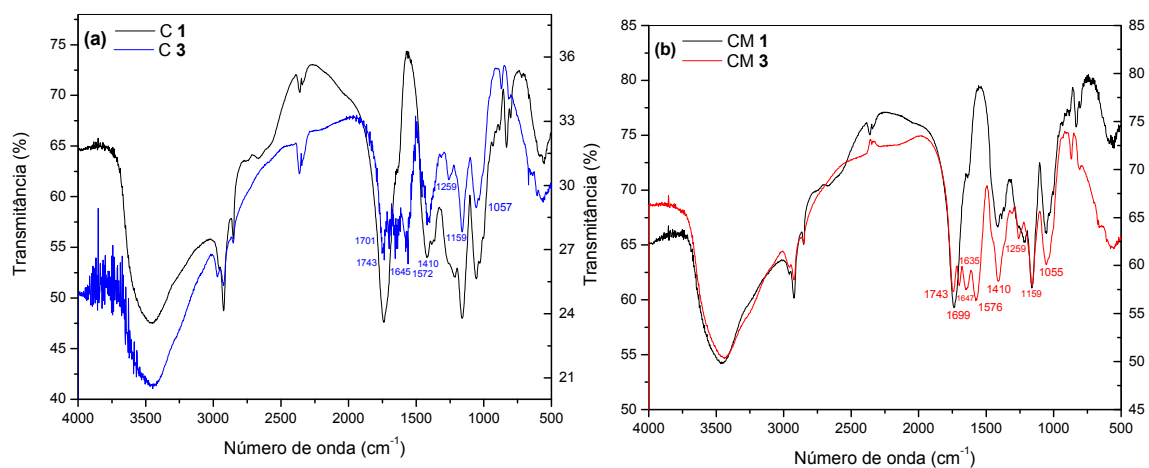


Figura 4.19 – (a) Espectro de FTIR da C 1 e C 3; (b) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 3

Como descrito na Figura 4.19, as maiores mudanças que podem ser observadas nos dois espectros de FTIR são o aparecimento das bandas em 1701, 1645, 1572, 1410, 1259, 1159 e 1057 cm^{-1} para a C 3 e em 1699, 1647, 1635, 1576, 1410, 1259, 1159 e 1055 cm^{-1} para a CM 3. As bandas em 1701, 1645, 1699 e 1647 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo carbonil (C=O) de amida primária (amida I). A banda em 1635 cm^{-1} da CM 3 corresponde a deformação de $-\text{NH}_x$ no plano. As bandas em 1572 e 1576 cm^{-1} para a C 3 e a CM 3 correspondem à deformação de grupos $-\text{NH}-$ de aminas. As bandas em 1410, 1259 e 1057 cm^{-1} para a C 3 e em 1410, 1259 e 1159 cm^{-1} para a CM 3 correspondem a vibrações de estiramento de C-N e as bandas em 1057 e 1055 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico de C-N-C.

A banda em 1743 cm^{-1} corresponde ao estiramento de C=O do grupo succinil, que serve como meio para o ancoramento da trietilenotetramina nos materiais.

4.9.2.4. Caracterização do B 3 e do BMM 3

A caracterização dos produtos de amidação B 3 e BMM 3 foi realizada por FTIR.

A Figura 4.20 apresenta o espectro de FTIR do B 1 e B 3 (a) e do BMM 1 e BMM 3 (b).

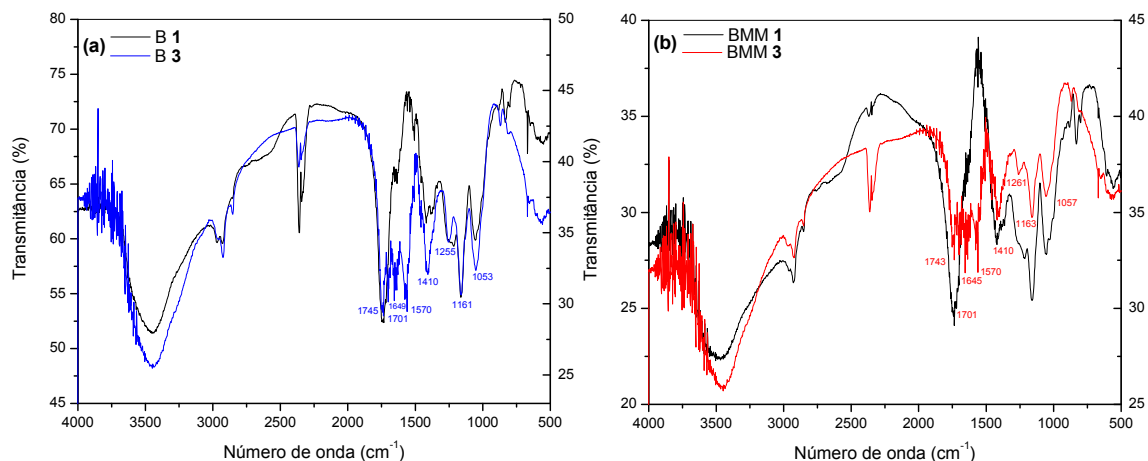


Figura 4.20 – (a) Espectro de FTIR do B 1 e B 3; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 3

Como apresentado na Figura 4.20 as principais modificações que podem ser observadas nos espectros são o aparecimento das bandas em 1701, 1649, 1570, 1410, 1255, 1161 e 1053 cm^{-1} para o B 3 e em 1701, 1645, 1570, 1410, 1261, 1163 e 1057 cm^{-1} para o BMM 3. Com pequenas variações no número de onda devido à composição dos materiais de partida e o ambiente químico onde os grupos estão inseridos, as bandas citadas na caracterização do B 3 e do BMM 3 recebem as mesmas atribuições das bandas citadas na caracterização da C 3 e da CM 3, o que comprova o ancoramento da trietilenotetramina no B 3 e no BMM 3.

4.9.2.5. Caracterização da CM 4 e CM 5 e do BMM 4 e BMM 5

Os anidridos mostram duas bandas de estiramento na região carbonil. As duas bandas resultam dos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C=O. Anidridos

acíclicos saturados absorvem perto de 1818 e 1750 cm^{-1} . Normalmente a separação das bandas é de 60 cm^{-1} , mas esta pode diferir de 35 a 90 cm^{-1} de acordo com o tipo. A Figura 4.21 apresenta os espectros de FTIR dos materiais de partida, CM 1 e BMM 1, e dos respectivos anidridos formados a partir das funções ácido carboxílico contidas nesses materiais.

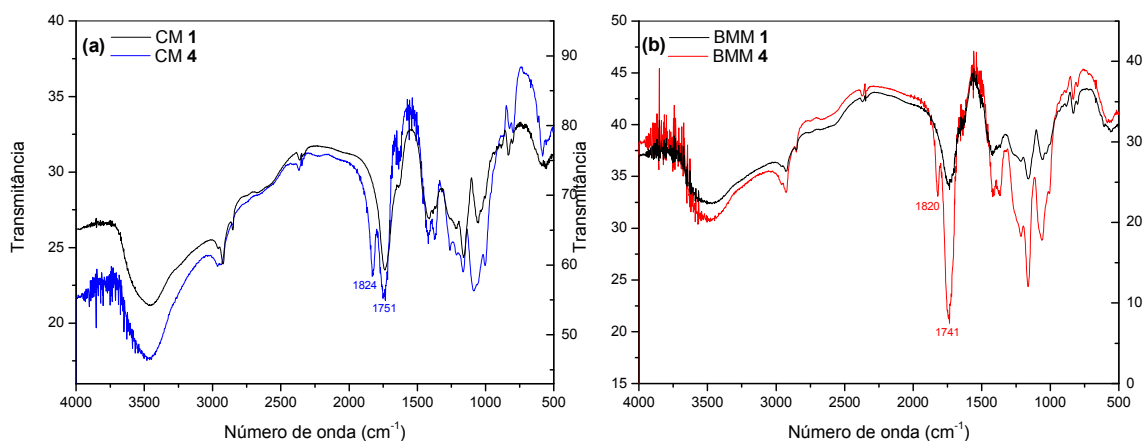


Figura 4.21 – (a) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 4; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 4

Como descrito na Figura 4.21, as maiores mudanças que podem ser observadas nos dois espectros de FTIR são o aparecimento das bandas em 1824 e 1751 cm^{-1} para o CM 4 e em 1820 e 1741 cm^{-1} para o BMM 4. Essas bandas apresentam uma separação de 73 e 79 cm^{-1} , portanto, estão dentro da faixa de separação mencionada na literatura para anidridos (Nakanishi, 1977) e o número de onda também está muito próximo do mencionado para anidridos acíclicos saturados, o que nos leva a concluir que a formação do anidrido interno da CM 1 (CM 4) e do BMM 1 (BMM 4) foi realizada com êxito.

A Figura 4.22 apresenta os espectros de FTIR da CM 5 e do BMM 5. Esses materiais contendo grupos amida e amina foram preparados a partir da abertura dos anidridos da CM 1 e do BMM 1 com trietilenotetramina.

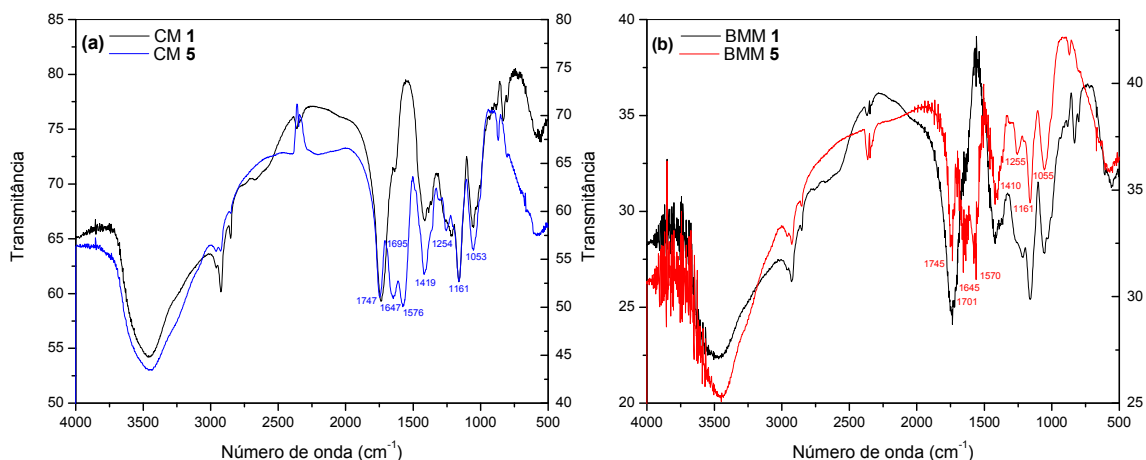


Figura 4.22 – (a) Espectro de FTIR da CM 1 e CM 5; (b) Espectro de FTIR do BMM 1 e BMM 5

Como descrito na Figura 4.22, as maiores mudanças que podem ser observadas nos dois espectros de FTIR são o aparecimento das bandas em 1695, 1647, 1576, 1419, 1254, 1161 e 1053 cm⁻¹ para a CM 5 e em 1701, 1645, 1570, 1410, 1255, 1161 e 1055 cm⁻¹ para o BMM 5. As bandas em 1695 e 1701 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento do grupo carbonil (C=O) de amida primária (amida I) diminuíram de intensidade em relação aos materiais preparados com o uso de reagente de acoplamento (DIC). Isto significa que houve menor formação de ligações amida e conseqüentemente um menor número de ligações cruzadas possivelmente foram formadas, liberando mais grupos amina.

Com pequenas variações no número de onda devido à nova rota de introdução da trietilenotetramina e o ambiente químico onde os grupos estão inseridos, as bandas citadas na caracterização da CM 5 e do BMM 5 recebem as mesmas atribuições das bandas citadas na caracterização da CM 3 e do BMM 3, o que comprova o sucesso da preparação e abertura do anidrido desses materiais pela trietilenotetramina proporcionando uma economia significativa na preparação destes materiais contendo ligantes amina.

4.9.2.5. Caracterização da CM 6

A Figura 4.23 apresenta o espectro de FTIR da CM 6, preparada a partir da metilação dos grupos amina da CM 3.

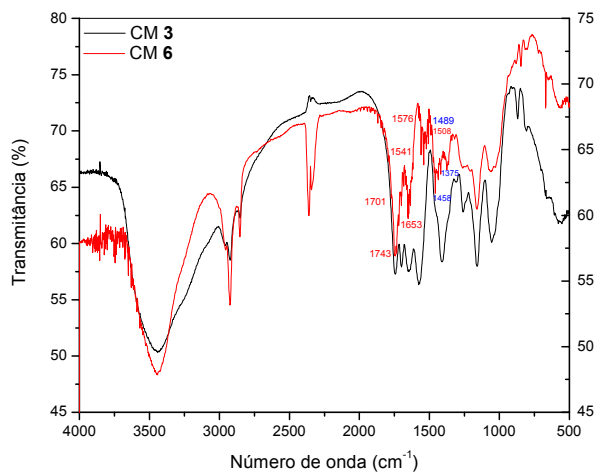


Figura 4.23 – Espectro de FTIR para a CM 3 e a CM 6

Como descrito na Figura 4.23, as maiores mudanças que podem ser observadas no espectro de FTIR da CM 6 são o aparecimento das bandas em 1576, 1508, 1489, 1458 e 1375 cm^{-1} . As bandas em 1576 e 1508 cm^{-1} correspondem à deformação assimétrica e simétrica de $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$. As bandas assinaladas em azul são as bandas que estão presentes em espectro de FTIR de Iodeto de tetrametilamônio e também na CM 6, que contém grupos dimetil e trimetilamônio. Portanto, essas bandas em 1489 e 1458 cm^{-1} correspondem a deformação assimétrica de $-\text{CH}_3$ e a banda de 1375 cm^{-1} corresponde a deformação simétrica de $-\text{CH}_3$.

4.9.3. Caracterização por análise térmica (TGA-DTA)

4.9.3.1. Caracterização da C 1, CM 1, C 3, CM 3 e CM 6

A Figura 4.24 apresenta as curvas TG da C 1 e CM 1 (a) e da C 3 e CM 3 (b).

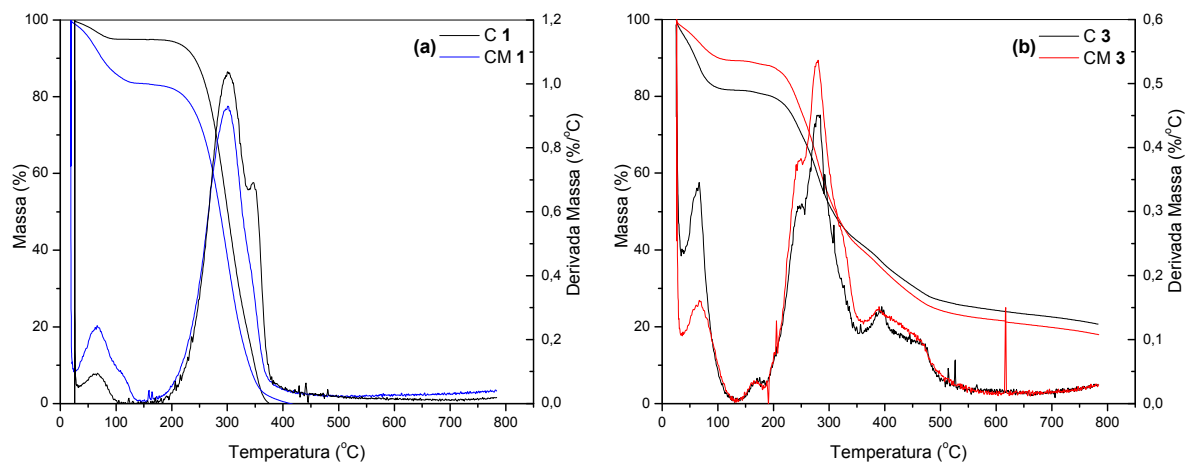


Figura 4.24 – (a) TGA-DTA da C 1 e CM 1; (b) TGA-DTA da C 3 e CM 3

A Tabela 4.24 apresenta os resultados das análises termogravimétricas dos materiais.

Tabela 4.24 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais

Parâmetro	C	C 1	CM	CM 1	C 3	CM 3
T_{D1} (°C)	52,0	63,3	56	64,9	66,4	67,1
Perda de massa (1) (%)	4,2	5,1	5,2	16,6	18,4	10,7
T_{D2} (°C)	364	301,9	369	299,9	280,6	280,1
Perda de massa (2) (%)	-	94,9	85	83,4	22,6	26,5
T_{D3} (°C)	378	346,5	-	-	394,5	389,8
Perda de massa (3) (%)	86,0	-	-	-	38,3	44,9

Nota: T_{D1} , T_{D2} e T_{D3} são as temperaturas principais dos eventos de decomposição

Os resultados das análises termogravimétricas mostram que os ésteres de celulose são menos estáveis termicamente do que a celulose e a celulose mercerizada. Observações similares têm sido informadas por McCormick; Dawsey, 1997 *apud* Sairam *et al.*, 2003. Isto se deve ao fato de que as ligações éster presentes na C 1 e na CM 1 devido a introdução do grupo succinil são menos estáveis do que as ligações C-C, C-O e C-O-C presentes na C e na CM e, portanto, precisam de menor energia para serem rompidas.

Os materiais contendo grupos amina C 3 e CM 3 são menos estáveis termicamente do que os ésteres de celulose a partir dos quais foram sintetizados, C 1 e CM 1. Isto pode ser explicado pelo fato das ligações amida presentes na C 3 e CM 3 serem menos estáveis do que as ligações éster presentes na C 1 e na CM 1 e, portanto, precisam de menor energia para serem rompidas.

O comportamento geral observado é que na medida em que a celulose e a celulose mercerizada são modificadas obtêm-se compostos menos estáveis termicamente. Isto se deve a introdução de ligações de menor estabilidade térmica, ou seja, ligações que precisam de menor energia para serem rompidas, como ligações éster e amida.

A Figura 4.25 apresenta os termogramas da CM 3 e da CM 6.

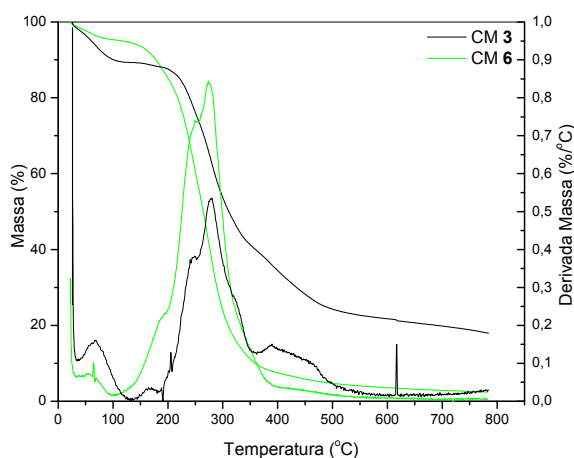


Figura 4.25 – TGA-DTA da CM 3 e da CM 6

A Tabela 4.25 apresenta os resultados das análises termogravimétricas da CM 3 e CM 6.

Tabela 4.25 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais

Parâmetro	CM 3	CM 6
T _{D1} (°C)	66,4	64,4
Perda de massa (1) (%)	18,4	4,7
T _{D2} (°C)	280,6	249,8
Perda de massa (2) (%)	22,6	92,9
T _{D3} (°C)	394,5	273,9
Perda de massa (3) (%)	38,3	-

Nota: T_{D1}, T_{D2} e T_{D3} são as temperaturas principais dos eventos de decomposição

A CM 6 segue o comportamento observado anteriormente, em que quanto maior a modificação da celulose e de seus derivados, menor é a estabilidade térmica dos produtos obtidos. A diminuição da temperatura principal de decomposição, com conseqüente mudança do comportamento térmico e dos eventos de decomposição da CM 6 em relação à CM 3 comprova que os grupos amina realmente foram quaternizados.

4.9.3.2. Caracterização do B 1, BMM 1, B 3, BMM 3

A Figura 4.26 apresenta as curvas TG do B 1 e BMM 1 (a) e do B 3 e BMM 3 (b).

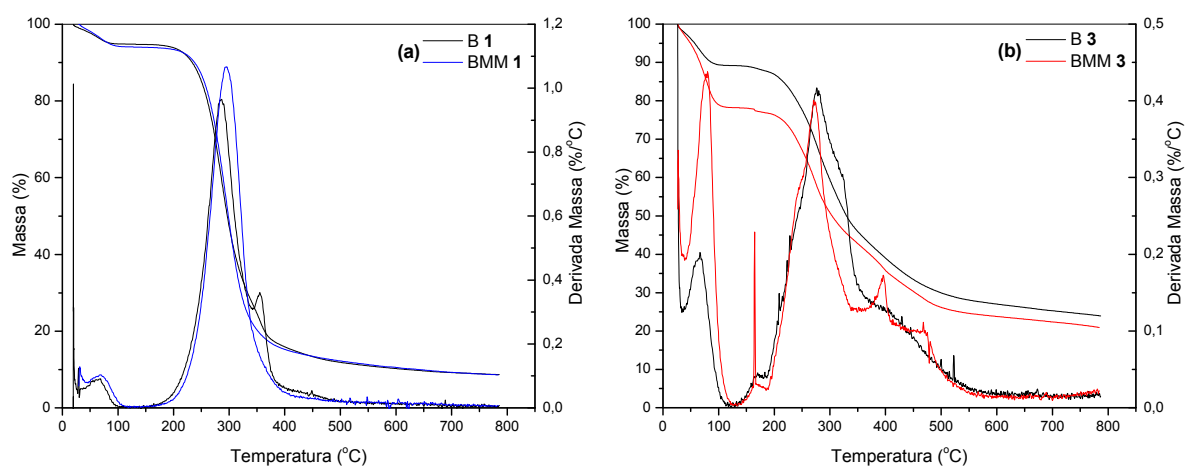


Figura 4.26 – (a) TGA-DTA do B 1 e do BMM 1; (b) TGA-DTA do B 3 e do BMM 3

A Tabela 4.26 apresenta os resultados das análises termogravimétricas dos materiais.

Tabela 4.26 – Resultados das análises termogravimétricas dos materiais

Parâmetro	B	B 1	BMM	BMM 1	B 3	BMM 3
T _{D1} (°C)	70	67,0	81	68,2	66,4	80,2
Perda de massa (1) (%)	6,3	5,2	3,4	6,0	10,8	21,8
T _{D2} (°C)	320	286,1	376	294,5	277,7	272,5
Perda de massa (2) (%)	-	86,1	89	85,4	65,4	57,3
T _{D3} (°C)	376	354,7	-	-	-	395,8
Perda de massa (3) (%)	83	-	-	-	-	39,8

Nota: T_{D1}, T_{D2} e T_{D3} são as temperaturas principais dos eventos de decomposição

Os resultados das análises termogravimétricas mostram que os ésteres do bagaço de cana são menos estáveis do que o B e o BMM. Isto se deve a introdução do grupo succinil através da formação de ligações éster no B 1 e no BMM 1. Estas ligações são menos estáveis termicamente do que as ligações presentes no B e no BMM. Os materiais contendo grupos amina B 3 e BMM 3 são por sua vez menos estáveis termicamente do que os ésteres a partir dos quais foram sintetizados, B 1 e BMM 1. Isto também se deve a introdução de ligações amida que são menos estáveis termicamente do que as ligações éster presentes no B 1 e no BMM 1. Este mesmo comportamento também foi observado para os materiais modificados a partir de celulose pura.

4.10. Estudo das propriedades de adsorção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ pela C 2, CM 2, CM 3 e CM 5

As propriedades de adsorção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ pela C 2, CM 2, CM 3 e CM 5 foram investigadas. Os estudos foram divididos em etapas sendo realizados estudos em

função do tempo de contato para determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, estudos em função do pH do meio para a determinação do pH ideal para a máxima remoção dos íons metálicos e estudos em função da concentração de cada um dos íons metálicos para a obtenção das isotermas de Langmuir (ver página 50).

4.10.1. Efeito do tempo de contato

4.10.1.1. C 2 e CM 2

As quantidades máximas adsorvidas de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela C 2 e pela CM 2 como uma função do tempo de contato são apresentadas nas Figuras 4.27a e 4.27b. Os estudos em função do tempo de contato foram realizados em pH natural (ver página 77). Os resultados apresentados nas Figuras 4.27a e 4.27b mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção já havia sido alcançado quando este começou a ser monitorado em 10 minutos para a C 2 e a CM 2. De 10 a 40 minutos a quantidade adsorvida permaneceu praticamente constante. Um período de 30 minutos foi escolhido como um tempo de contato satisfatório para a realização dos estudos em função do pH e da concentração dos íons metálicos.

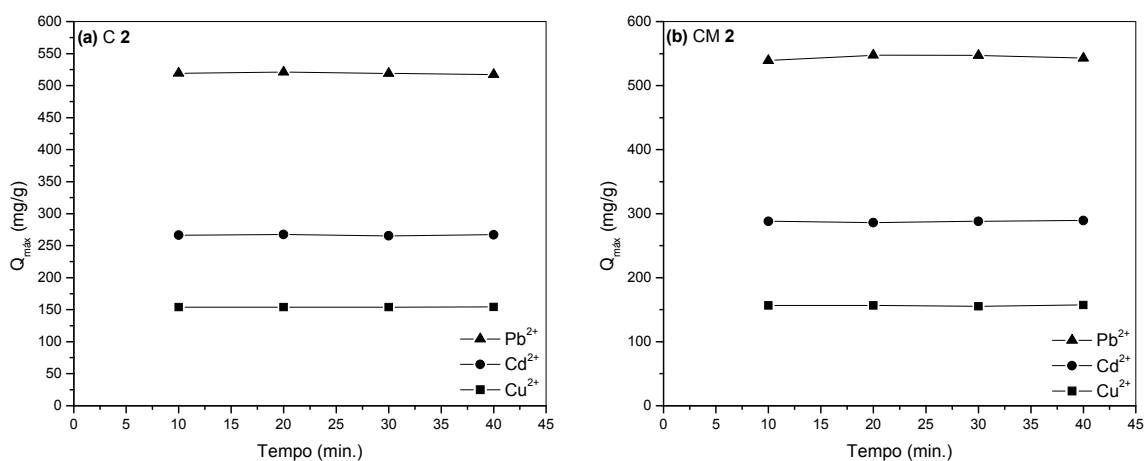


Figura 4.27 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) C 2 e (b) CM 2

4.10.1.2. CM 3 e CM 5

As quantidades máximas adsorvidas de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela CM 3 e pela CM 5 como uma função do tempo de contato são apresentadas nas Figuras 4.28a e 4.28b. Os estudos em função do tempo de contato foram realizados em pH natural (ver página 80). Os resultados apresentados nas Figuras 4.28a e 4.28b mostraram que entre 10 e 20 minutos houve uma pequena variação da quantidade adsorvida pela CM 3 e pela CM 5 e de 20 a 40 minutos a quantidade adsorvida permaneceu praticamente constante, sendo, portanto, o tempo de equilíbrio de adsorção alcançado com 20 minutos de contato. Um período de 30 minutos foi escolhido como um tempo de contato satisfatório para a realização dos estudos em função do pH e da concentração dos íons metálicos.

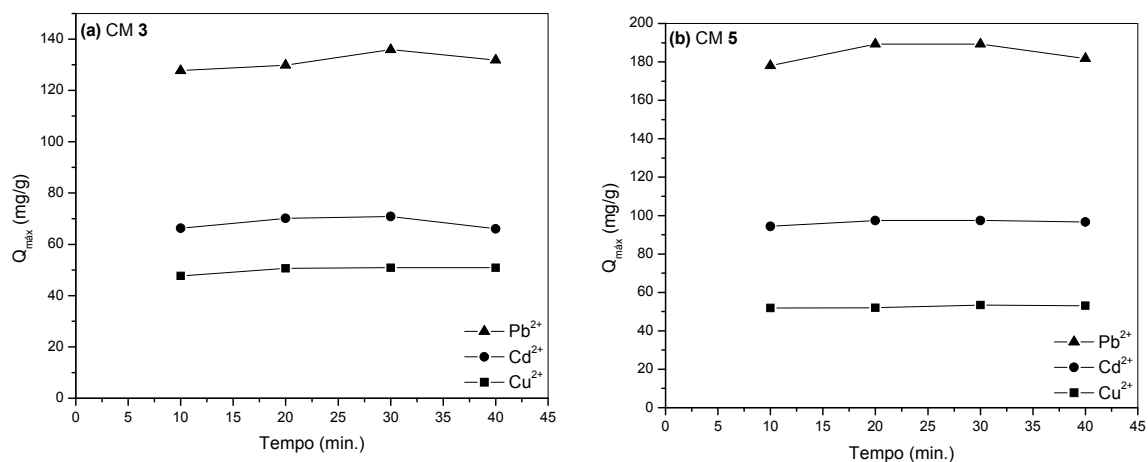


Figura 4.28 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) CM 3 e (b) CM 5

4.10.2. Estudo em função do pH

4.10.2.1. C 2 e CM 2

O pH da solução aquosa é um importante parâmetro de controle no processo de adsorção. A remoção de íons metálicos da solução aquosa por adsorção é dependente do pH

da solução e de como ele afeta a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização dos grupos funcionais, e as espécies de adsorbato (Karnitz *et al.*, 2007). O efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela C 2 e pela CM 2 é apresentado na Figura 4.29.

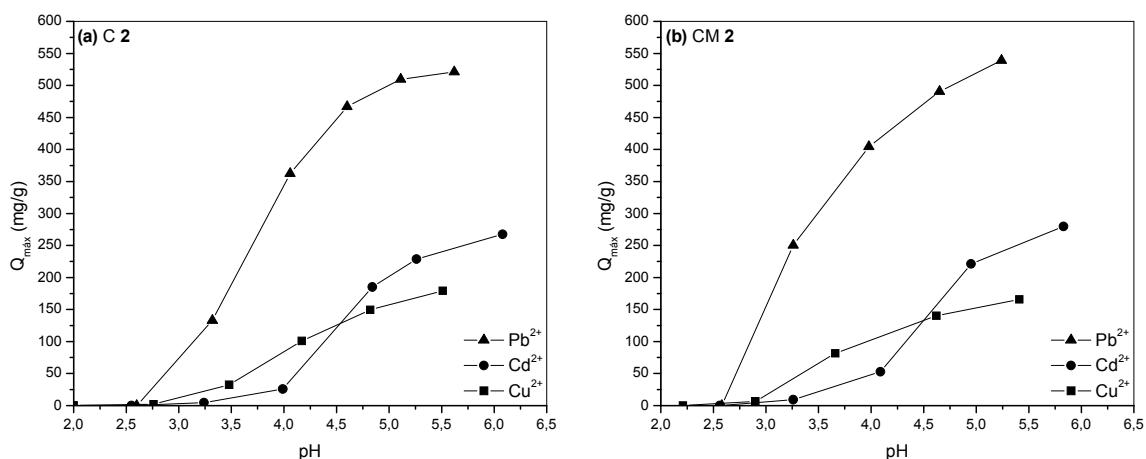
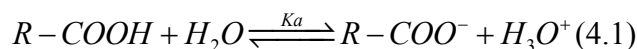


Figura 4.29 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) C 2 e (b) CM 2

O efeito do pH pode ser explicado considerando as funções ácido carboxílico presentes na C 1 e na CM 1. O comportamento dessas funções ácidas em meio aquoso é representado abaixo pela equação (4.1).



onde K_a é constante de dissociação ácida dos grupos ácido carboxílico.

Essas funções ácido carboxílico foram liberadas pela reação de anidrido succínico com a C e a CM, formando a C 1 e a CM 1. Portanto, o grupo ácido liberado nessa reação pode ser comparado com os grupos ácidos contidos no ácido succínico que apresenta pK_{a1} e pK_{a2} igual a 3,5 e 4,5, portanto, é considerado um ácido fraco.

Segundo Henderson-Hasselbach *apud* Harris, 2001, um ácido fraco e sua base conjugada em meio aquoso seguem a seguinte relação descrita na equação (4.2).

$$pKa = pH + \log \frac{[R-COOH]}{[R-COO^-]} \quad (4.2)$$

onde pKa é o logaritmo do inverso da constante de dissociação Ka e R-COOH e R-COO⁻ são as formas das funções do adsorvente de acordo com o pH.

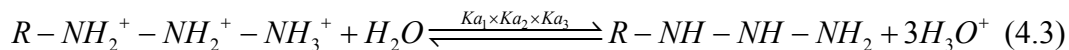
Portanto, em pKa igual a pH as quantidades de R-COOH e R-COO⁻ são iguais, em pH menor do que pKa, R-COOH prevalece sobre R-COO⁻ e em pH maior do que pKa, R-COO⁻ prevalece sobre R-COOH.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.29a e 4.29b mostraram que em pHs abaixo de 2,5 devido à alta concentração de íons H⁺, os grupos funcionais presentes no adsorvente encontram-se protonados e a quantidade absorvida é praticamente nula. Com o aumento do pH ocorre a liberação de grupos carboxilato (R-COO⁻), que têm capacidade quelante, e a quantidade de íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ adsorvida aumenta. Em pHs bem acima do pka com a presença somente de grupos carboxilato, observa-se uma grande capacidade de adsorção para os íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ e a tendência de formação de um patamar, o que indica que a capacidade de adsorção máxima dos materiais foi alcançada. Em pHs acima de 6-6,5 onde, a concentração de íons OH⁻ aumenta, as reações preponderantes são entre essa espécie e os íons metálicos, com conseqüente formação de espécies do tipo M(OH)⁺ e M(OH)₂, onde M pode ser Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺, provocando a precipitação dos respectivos hidróxidos metálicos.

4.10.2.2. CM 3 e CM 5

O efeito do pH na adsorção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Cu²⁺ pela CM 3 e pela CM 5 é apresentado na Figura 4.30. O efeito do pH pode ser explicado considerando as funções amina

presentes na CM 3 e na CM 5. O comportamento dessas funções básicas em meio aquoso é representado abaixo pela equação (4.3).



onde K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} são as constantes de dissociação ácida dos grupos amina.

Essas funções amina foram liberadas pela reação da trietilenotetramina com a CM 1 e a CM 4, formando a CM 3 e a CM 5. Portanto, os grupos amina liberados nessa reação podem ser comparados com os grupos amina da trietilenotetramina que apresenta pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} e pK_{a4} igual a 3,32, 6,67, 9,20 e 9,92 respectivamente, portanto, é considerada um ácido fraco.

Um ácido fraco e sua base conjugada em meio aquoso seguem a relação descrita na equação (4.4).

$$pK_{a1} + pK_{a2} + pK_{a3} = 3 \times pH + \log \frac{[R-NH_2^+ - NH_2^+ - NH_3^+]}{[R-NH - NH - NH_2]} \quad (4.4)$$

onde pK_{a1} , pK_{a2} e pK_{a3} são os logaritmos do inverso das constantes de dissociação K_{a1} , K_{a2} e K_{a3} e $R-NH_2^+-NH_2^+-NH_3^+$ e $R-NH-NH-NH_2$ são as formas das funções do adsorvente de acordo com o pH.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.30a e 4.30b mostraram que em pHs abaixo de 2,0 devido a alta concentração de íons H^+ , os grupos funcionais amina presentes no adsorvente encontram-se protonados e a quantidade absorvida é praticamente nula. Com o aumento do pH ocorre à desprotonação destes grupos amina, e a quantidade de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} adsorvida aumenta gradativamente. Na medida em que o pH aumenta, a concentração de íons H^+ diminui, e observa-se uma maior capacidade de adsorção para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} devido à desprotonação dos grupos amina e a tendência de formação de

um patamar, o que indica que a capacidade de adsorção máxima dos materiais está próxima de ser alcançada. Em pHs acima de 6-6,5, onde a concentração de íons OH^- aumenta, provavelmente ainda temos desprotonação de grupamentos amina, mas esta reação compete com as reações entre os íons metálicos e íons OH^- , formando de espécies do tipo $\text{M}(\text{OH})^+$ e $\text{M}(\text{OH})_2$, onde M pode ser Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , provocando a precipitação dos respectivos hidróxidos metálicos. Nesta situação também pode ocorrer a adsorção de íons metálicos na forma de $\text{M}(\text{OH})^+$.

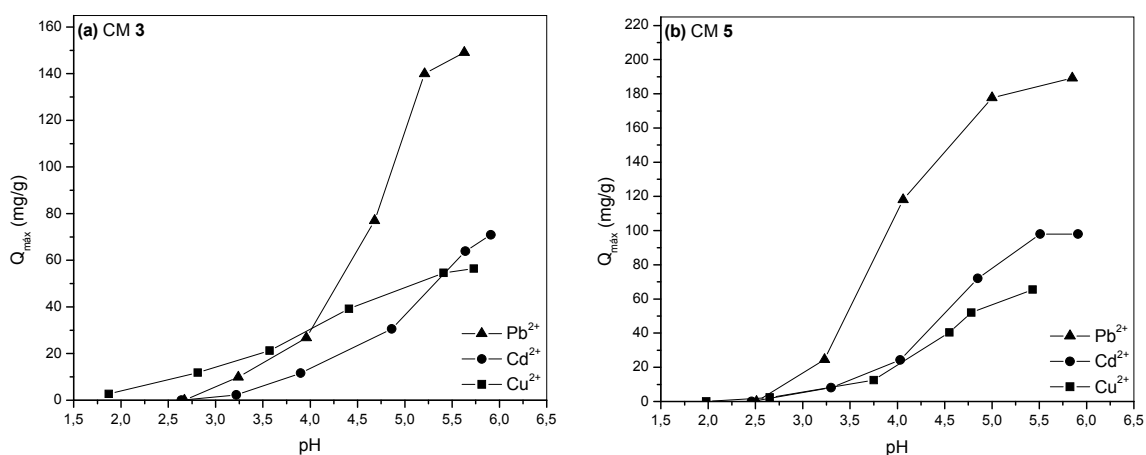


Figura 4.30 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) CM 3 e (b) CM 5

Em relação aos materiais contendo ligantes carboxilato, os materiais contendo ligantes amina apresentaram menor capacidade de adsorção. Isto pode ser atribuído ao efeito de quelação múltipla do ligante polidentado, trietilenotetramina, que é capaz de coordenar um íon metálico utilizando mais de um grupo amina, o que diminui a capacidade de adsorção, mas promove a formação de complexos com constantes de estabilidade maiores.

4.10.3. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes e são importantes na otimização do processo de adsorção. A isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) tem sido aplicada com sucesso em muitos processos que envolvem adsorção, incluindo os que envolvem metais pesados. O estudo da isoterma de adsorção é útil na determinação da capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorbato por um dado adsorvente e na avaliação da espontaneidade do processo, ou seja, se ele é termodinamicamente favorável ou não.

Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para a C 2, CM 2, CM 3 e CM 5 são apresentadas nas Figuras 4.31 e 4.32. Os parâmetros de adsorção obtidos através das isotermas de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e o fator de separação são apresentados nas Tabelas 4.27 e 4.28 respectivamente.

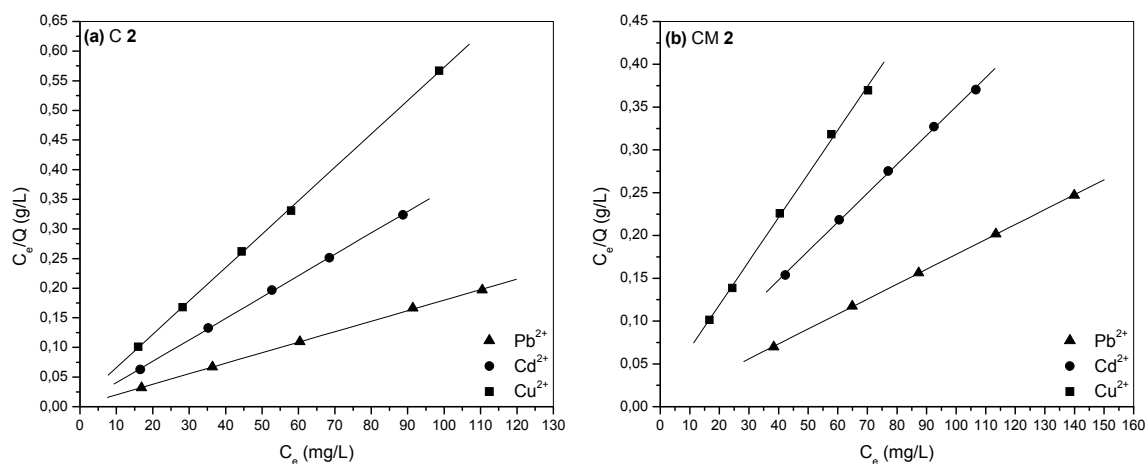


Figura 4.31 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) C 2 e (b) CM 2

Tabela 4.27 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação

Íon	Material	Langmuir			NC	ΔG° (kJ/mol)	R_L
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2			
Pb^{2+}	C 2	555,6	0,750	0,9997	2,46	-29,37	0,002
	CM 2	588,2	0,459	0,9999	2,47	-28,26	0,004-0,003
Cd^{2+}	C 2	277,8	0,773	0,9998	2,67	-26,58	0,005-0,003
	CM 2	294,1	0,378	0,9993	2,68	-24,99	0,009-0,007
Cu^{2+}	C 2	178,6	0,583	0,9997	2,35	-28,70	0,010-0,006
	CM 2	196,1	0,298	0,9983	2,27	-24,11	0,018-0,011

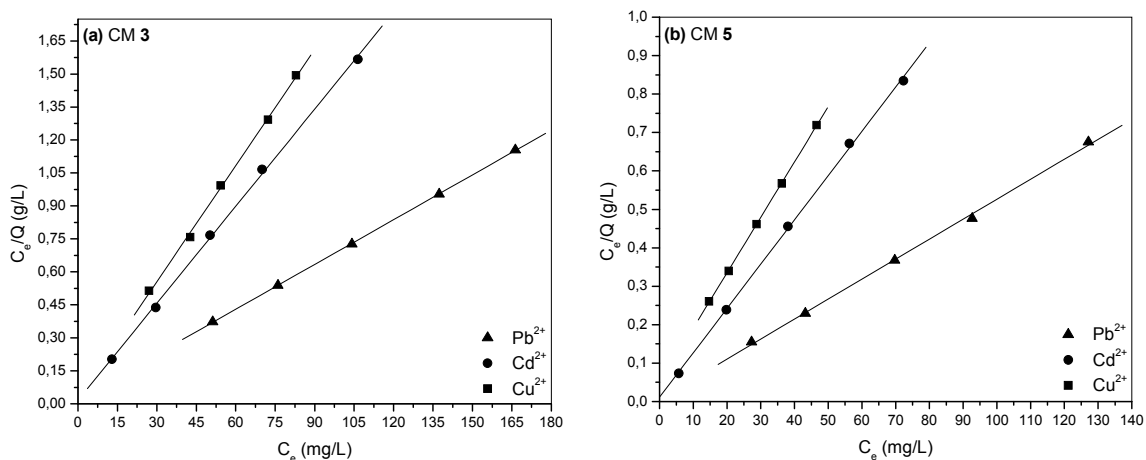


Figura 4.32 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) CM 3 e (b) CM 5

Tabela 4.28 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação

Íon	Material	Langmuir			NC	ΔG° (kJ/mol)	R_L
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2			
Pb^{2+}	CM 3	147,1	0,360	0,9999	3,94	-24,31	0,017-0,009
	CM 5	192,3	0,776	0,9984	2,49	-29,90	0,007-0,004
Cd^{2+}	CM 3	68,0	0,930	0,9992	4,63	-26,95	0,014-0,006
	CM 5	87,0	1,027	0,9993	2,97	-27,65	0,011-0,005
Cu^{2+}	CM 3	56,8	0,652	0,9988	3,13	-26,08	0,021-0,012
	CM 5	69,4	0,310	0,9999	2,11	-24,25	0,043-0,026

Os altos coeficientes de correlação obtidos pela equação linearizada de Langmuir indicam que este modelo pode explicar muito bem a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela C 2, CM 2, CM 3 e CM 5.

Como apresentado na Tabela 4.27, a CM 2 apresentou maior capacidade de adsorção máxima ($Q_{\text{máx}}$) para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} do que a C 2. Essa maior capacidade de adsorção da CM 2 pode ser explicada pelo fato dela apresentar maior concentração de funções ácido carboxílico do que a C 2. No entanto esse aumento da capacidade de adsorção máxima dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} apresentado pela CM 2 em relação à C 2 provocou uma redução da energia livre superficial.

Como apresentado na Tabela 4.28, a CM 5 apresentou uma maior capacidade de adsorção máxima ($Q_{\text{máx}}$) do que a CM 3. Isto provavelmente é devido à maior presença de funções ácido carboxílico que não foram modificadas com trietilnotetramina na CM 5 do que na CM 3. Essas funções auxiliam na adsorção e interferem no efeito de quelção múltipla, aumentando a capacidade de adsorção da CM 5, o que pode ser comprovado pelas grandes diferenças nos números de coordenação apresentados por esses materiais. Os NCs da CM 3 são bem maiores do que os da CM 5, indicando que a CM 3 utiliza mais funções para quelar um íon metálico do que a CM 5. Ao utilizar mais funções para quelar um íon metálico a CM 3 tem sua capacidade de adsorção diminuída em relação à CM 5.

A CM 5 apresentou maiores valores de energia de ligação (b) do que a CM 3 para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e menor somente para o Cu^{2+} . Isto pode ser explicado pelo fato da CM 5 possuir funções amina que são capazes de coordenar íons metálicos formando ligações com seu par de elétrons livre e funções carboxilato que possuem carga negativa capaz de neutralizar as cargas positivas do cátion adsorvido sem necessidade de ânions de fonte externa. Portanto, a CM 5 possui grupos portadores de cargas capazes de satisfazerem o estado de

oxidação do metal (valência primária) e grupos ligantes capazes de satisfazerem o metal em termos de número de coordenação (valência secundária) sem a necessidade de contar com ânions externos, o que provavelmente acontece com a CM 3, e isso possibilita uma maior energia de ligação entre o metal e esses sítios contendo funções amina e carboxilato no CM 5.

Os números de coordenação apresentados para a C 2 e para a CM 2 indicam a relação entre a concentração de funções ácido carboxílico e a quantidade de cada íon adsorvida. Com pequenas variações, o NC manteve-se praticamente o mesmo para a C 2 e para a CM 2, indicando que a quantidade adsorvida acompanhou o aumento da concentração de funções ácidas, o que demonstra que o fato da CM 2 apresentar maior capacidade de adsorção é realmente devido a esta possuir mais funções quelantes do que a C 2.

O ΔG° indica o grau de espontaneidade do processo de adsorção, e quanto mais alto (em módulo) forem esses valores, mais energeticamente favorável é a reação de adsorção. Os valores de ΔG° apresentados na Tabela 4.27 para a C 2 e para a CM 2 e na Tabela 4.28 para a CM 3 e para a CM 5 demonstram que a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} por esses materiais foi espontânea e é um processo termodinamicamente favorável. O estudo das isotermas de adsorção química está baseado primordialmente no modelo da monocamada proposto por Langmuir. Portanto, com os altos coeficientes de correlação obtidos para a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela C 2, CM 2, CM 3 e CM 5 podemos concluir que a natureza do processo de adsorção é química (quimiossorção), onde ligações químicas entre as valências dos grupos carboxilato, par de elétrons livres dos grupos amina e os íons metálicos são formadas.

Os valores de R_L para a C 2 e a CM 2, e para a CM 3 e a CM 5 indicam que o processo é favorável ($0 < R_L < 1$) e por estarem muito próximos a zero ($R_L = 0$) indicam também que o processo de adsorção está próximo de ser irreversível.

4.11. Estudo das propriedades de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5

As propriedades de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5 foram investigadas. Os estudos foram divididos em etapas sendo realizados estudos em função do tempo de contato para determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, estudos em função do pH do meio para a determinação do pH ideal para a máxima remoção dos íons metálicos e estudos em função da concentração de cada um dos íons metálicos para a obtenção das isothermas de Langmuir (ver página 50).

4.11.1. Efeito do tempo de contato

4.11.1.1. B 2 e BMM 2

As Figuras 4.33a e 4.33b apresentam o efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2 e pelo BMM 2 respectivamente. Os estudos em função do tempo de contato foram realizados em pH natural (ver página 77).

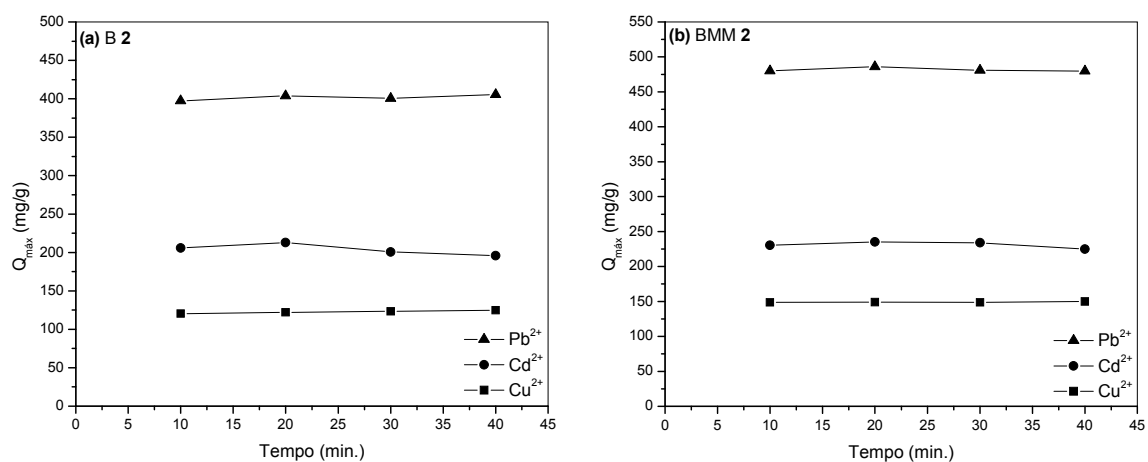


Figura 4.33 – Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo (a) B 2 e (b) BMM 2

Os resultados apresentados nas Figuras 4.33a e 4.33b mostraram que o tempo de equilíbrio de adsorção já havia sido alcançado quando este começou a ser monitorado em 10 minutos para o B 2 e o BMM 2. De 10 a 40 minutos a quantidade máxima adsorvida ($Q_{\text{máx}}$) permanece praticamente constante, demonstrando que o equilíbrio já havia sido realmente alcançado. Um tempo de contato de 30 minutos foi escolhido como sendo satisfatório para a realização dos demais estudos.

4.11.1.2. BMM 3 e BMM 5

As quantidades de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} adsorvidas pelo BMM 3 e pelo BMM 5 como uma função do tempo de contato são apresentadas nas Figuras 4.34a e 4.34b. Os estudos em função do tempo de contato foram realizados em pH natural (ver página 80). As Figuras 4.34a e 4.34b mostraram que pequenas oscilações na quantidade máxima adsorvida ($Q_{\text{máx}}$) ocorreram no intervalo de 10 a 40 minutos.

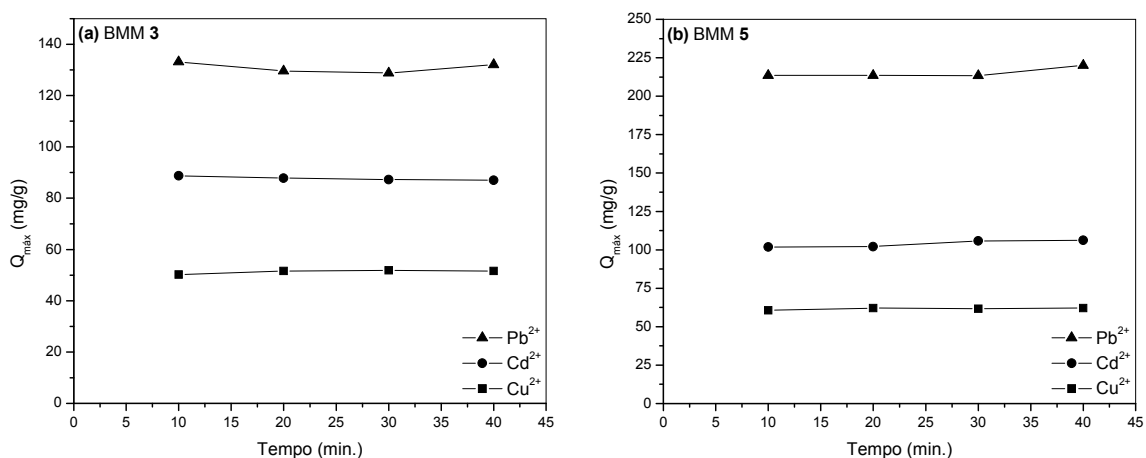


Figura 4.34 - Efeito do tempo de contato na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) BMM 3 e (b) BMM 5

Em termos práticos essas variações podem ser desprezadas e um tempo de contato de 30 minutos foi escolhido como sendo satisfatório para a realização dos demais estudos.

4.11.2. Estudo em função do pH

4.11.2.1. B 2 e BMM 2

O efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2 e pelo BMM 2 é apresentado nas Figuras 4.35a e 4.35b respectivamente.

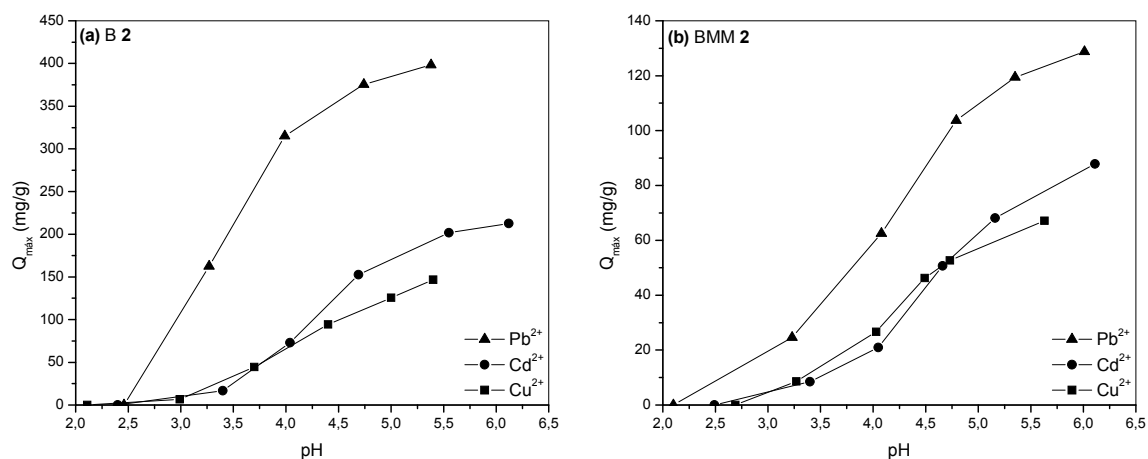


Figura 4.35 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) B 2 e (b) BMM 2

Os resultados apresentados nas Figuras 4.35a e 4.35b demonstraram que em pHs menores do que 2,0-2,5 a quantidade adsorvida dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2 e pelo BMM 2 é praticamente nula. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que em pHs 2,0-2,5 a concentração de íons H^+ no meio é alta e os grupos quelantes carboxilato encontram-se protonados. A partir de pHs 3,0-3,5 observa-se um aumento da capacidade de adsorção dos materiais, que provavelmente está aliado ao surgimento de grupos carboxilato provindos da desprotonação dos grupos ácido carboxílico presentes nos materiais. Em pHs acima de 4,5 observa-se um aumento significativo da quantidade máxima adsorvida ($Q_{máx}$), e em pHs entre 5,5-6,0, observa-se uma tendência de surgimento de um patamar indicando a saturação dos sítios de adsorção. Em pHs maiores do que 4,5, provavelmente a maioria dos grupos

funcionais presentes no B 2 e no BMM 2 encontram-se na forma de carboxilato, e esses materiais demonstram uma capacidade de adsorção maior.

Em pHs acima de 6,0, onde a concentração de íons OH^- aumenta, provavelmente ainda ocorre a liberação de grupos carboxilato, mas também ocorrem reações entre os íons OH^- e os íons metálicos, com conseqüente formação de espécies do tipo $\text{M}(\text{OH})^+$ e $\text{M}(\text{OH})_2$, onde M pode ser Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , provocando a precipitação dos respectivos hidróxidos metálicos.

4.11.2.2. BMM 3 e BMM 5

O efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo BMM 3 e pelo BMM 5 é apresentado nas Figuras 4.36a e 4.36b respectivamente.

Com a mudança do tipo de grupo quelante de carboxilato para amina observam-se duas mudanças principais no comportamento da adsorção dos íons metálicos pelo BMM 3 e pelo BMM 5. A primeira mudança é que os materiais aumentam um pouco a capacidade de adsorção em pHs mais ácidos. Esta mudança está diretamente ligada à presença de grupos amina com par de elétrons livre ($-\text{NH}_x$) em pH mais ácido, fruto do menor pKa desses grupos em relação aos grupos ácido carboxílico, o que permite que metais sejam quelados em pHs mais ácidos. A segunda mudança é a diminuição da quantidade máxima adsorvida ($Q_{\text{máx}}$) mesmo em pHs maiores. Isto se deve ao fato da trietilenotetramina ser um ligante polidentado que apresenta o efeito de quelação múltipla. Ligantes desse tipo são capazes de formar complexos com constantes de estabilidade maiores. Portanto, cada íon metálico provavelmente está sendo quelado por mais de um grupo amina, o que fatalmente diminui a capacidade de adsorção dos materiais.

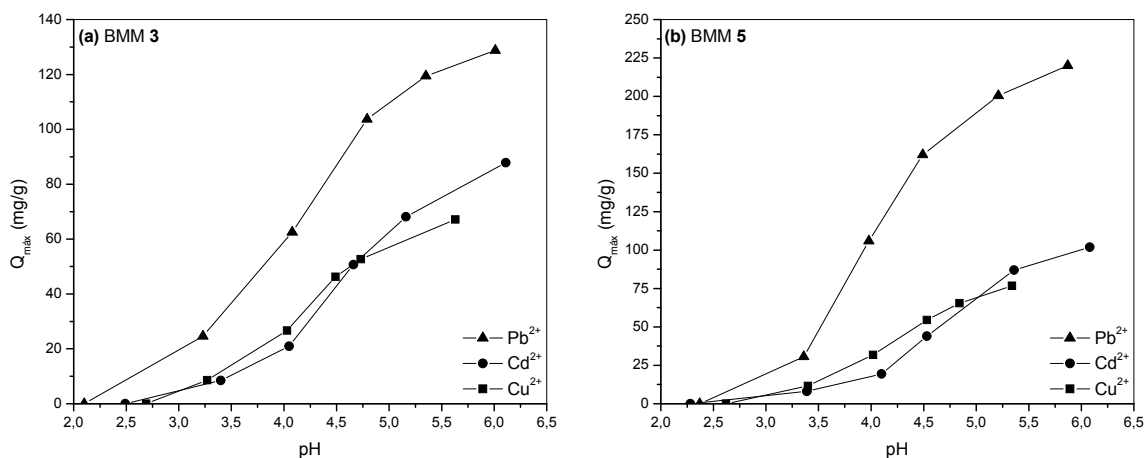


Figura 4.36 – Efeito do pH na adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pela (a) BMM 3 e (b) BMM 5

4.11.3. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para o B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5 são apresentadas nas Figuras 4.37 e 4.38. Os parâmetros de adsorção obtidos através das isotermas de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e o fator de separação são apresentados nas Tabelas 4.29 e 4.30 respectivamente.

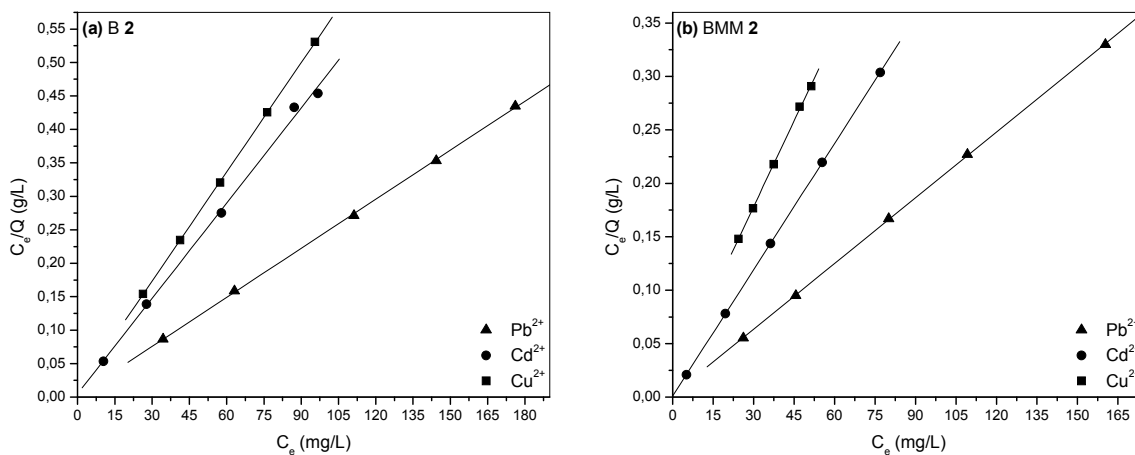


Figura 4.37 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) B 2 e (b) BMM 2

Tabela 4.29 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação

Íon	Material	Langmuir			NC	ΔG° (kJ/mol)	R_L
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2			
Pb^{2+}	B 2	416,7	1,000	0,9997	2,69	-29,92	0,002
	BMM 2	500,00	0,952	0,9999	2,69	-30,11	0,002
Cd^{2+}	B 2	212,8	0,94	0,9972	2,85	-26,88	0,005-0,003
	BMM 2	256,4	1,700	0,9998	2,85	-28,43	0,002
Cu^{2+}	B 2	185,2	0,540	0,9999	1,85	-28,32	0,012-0,007
	BMM 2	185,2	0,307	0,9994	2,23	-24,27	0,018-0,014

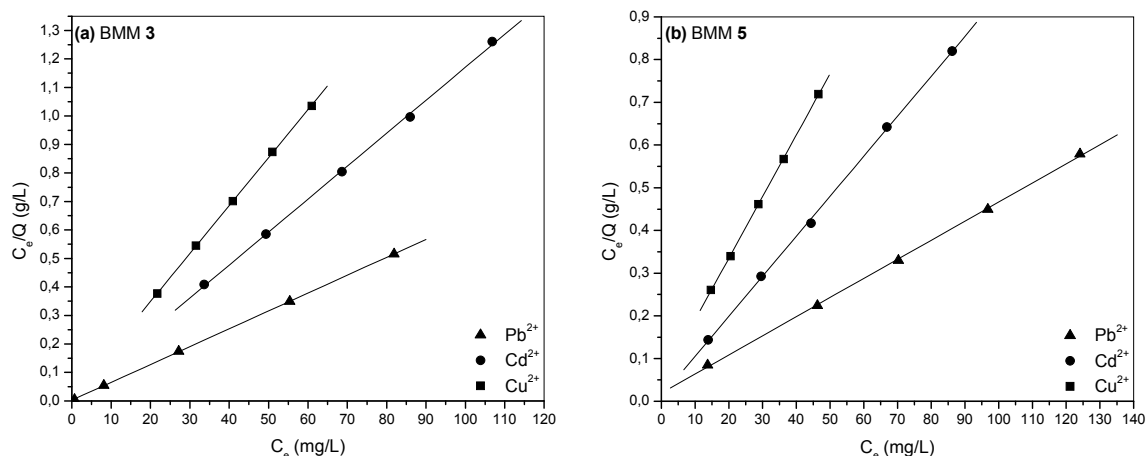


Figura 4.38 – Isotermas de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} para (a) BMM 3 e (b) BMM 5

Tabela 4.30 – Íon metálico, tipo de material, parâmetros de adsorção de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e fator de separação

Íon	Material	Langmuir			NC	ΔG° (kJ/mol)	R_L
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2			
Pb^{2+}	BMM 3	158,7	2,520	1,0000	2,61	-29,59	0,003-0,001
	BMM 5	222,2	0,236	0,9996	1,95	-23,62	0,019-0,011
Cd^{2+}	BMM 3	86,2	0,835	0,9993	2,61	-27,04	0,012-0,006
	BMM 5	106,4	0,817	0,9995	2,22	-26,68	0,011-0,006
Cu^{2+}	BMM 3	59,5	1,366	0,9999	2,14	-28,22	0,010-0,006
	BMM 5	69,4	0,310	0,9999	1,92	-24,25	0,043-0,026

Os altos coeficientes de correlação obtidos pela equação linearizada de Langmuir indicam que este modelo pode explicar muito bem a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5.

Como apresentado na Tabela 4.29, o BMM 2 apresentou maior capacidade de adsorção máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} do que o B 2. A explicação para este fato está provavelmente na remoção de grande parte da lignina do BMM promovida pelos dois tratamentos com solução aquosa de NaOH 20% e na maior concentração de funções ácido carboxílico apresentada pelo BMM 2 em relação ao B 2. Comparando o NC para a adsorção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} para o BMM 2 e o B 2 vemos que $Q_{m\acute{a}x}$ é proporcional a concentração de funções ácido carboxílico, enquanto que para a adsorção de Cu^{2+} para o BMM 2 e o B 2 o mesmo comportamento não é observado.

A lignina presente no B 2 possui grupos ligantes do tipo R-OH (hidroxilas fenólicas, álcoois alílicos e de cadeia insaturada) que são classificados como bases duras e que preferem complexar ácidos duros formando então complexos de maior constante de estabilidade. Portanto, a presença de lignina não favorece a adsorção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} que são classificados como ácidos moles, justificando a menor capacidade de adsorção dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} apresentada pelo B 2 em relação ao BMM 2.

O B 2 e o BMM 2 apresentaram igual capacidade de adsorção máxima para o íon Cu^{2+} . A explicação para este fato também está nos grupos ligantes do tipo R-OH presentes na lignina. Como dito anteriormente eles são classificados como bases duras e, portanto, preferem complexar ácidos duros ou de caráter intermediário como o Cu^{2+} para formar complexos de maior constante de estabilidade, o que justifica a igual capacidade de adsorção máxima apresentada pelo B 2 em relação ao BMM 2.

Como apresentado na Tabela 4.30, o BMM 5 apresentou maior capacidade de adsorção máxima ($Q_{\text{máx}}$) do que o BMM 3. Isto pode ser atribuído ao fato do BMM 5 apresentar basicamente dois tipos de função quelante, grupos carboxilato e amina. Como discutido para a CM 5 os grupos carboxílicos suprem o estado de oxidação do metal e os ligantes amina completam o número de coordenação, isto aumenta a capacidade de adsorção do BMM 5 em relação ao BMM 3 que apresenta maior número de grupos amina. O BMM 3 apresenta maior energia de ligação (b) do que o BMM 5, isso é devido ao fato do BMM 3 apresentar maior número de coordenação, ou seja, mais grupos funcionais estão ligados a um íon metálico, portanto, é natural que este tipo de material apresente maior energia de ligação do que o BMM 5 que usa menos grupos funcionais para quelar o mesmo íon metálico.

Os valores de ΔG° apresentados na Tabela 4.29 para o B 2 e o BMM 2 e na Tabela 4.30 para o BMM 3 e o BMM 5 demonstram que a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} por esses materiais foi espontânea e é um processo termodinamicamente favorável. O estudo das isotermas de adsorção química está baseado primordialmente no modelo da monocamada proposto por Langmuir. Portanto, com os altos coeficientes de correlação obtidos para a adsorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} pelo B 2, BMM 2, BMM 3 e BMM 5 podemos concluir que a natureza do processo de adsorção é química (quimiossorção), onde ligações químicas entre as valências dos grupos carboxilato, par de elétrons livres dos grupos amina e os íons metálicos são formadas.

Os valores de R_L para o B 2 e o BMM 2, e para o BMM 3 e o BMM 5 indicam que o processo é favorável ($0 < R_L < 1$) e por estarem muito próximos a zero ($R_L = 0$) indicam também que o processo de adsorção está próximo da irreversibilidade.

4.12. Estudo das propriedades de adsorção de Cr (VI) pela CM 6

4.12.1. Efeito do tempo de contato

O tempo de equilíbrio de adsorção foi determinado mantendo-se o pH das soluções em 3,1. Os resultados são apresentados na Figura 4.39, que mostra que o equilíbrio é alcançado em aproximadamente 180 minutos de contato. Não existe nenhuma mudança significativa na concentração de equilíbrio de 180 a 1440 minutos.

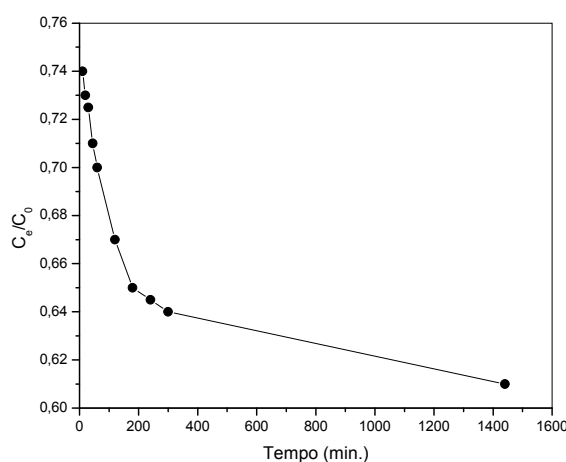


Figura 4.39 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Cr (VI) pela CM 6

4.12.1.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção de íons cromo pela CM 6 e esta taxa controla o tempo de equilíbrio. A cinética de adsorção de Cr (VI) pela CM 6 foi analisada pelo modelo de pseudo-segunda-ordem. Os dados obtidos no estudo do efeito do tempo de contato foram usados para determinar os parâmetros desse modelo. A Figura 4.40 apresenta o ajuste linear proposto por este modelo. A Tabela 4.31 apresenta os parâmetros calculados a partir dele.

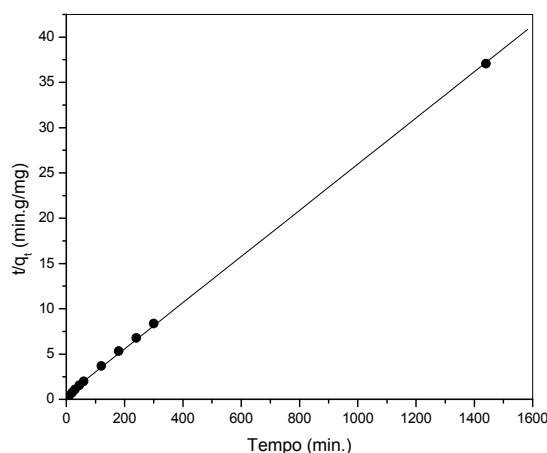


Figura 4.40 – Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para a adsorção de Cr (VI) pela CM 6

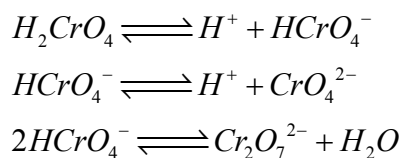
Tabela 4.31 – Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem, q_e calculado, q_e experimental, desvio padrão, velocidade de adsorção inicial e o coeficiente de correlação para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem

Parâmetros do modelo de pseudo-segunda-ordem					
$K_{2,ads}$ (g/mg.min)	$q_{e,cal.}$ (mg/g)	$q_{e,exp.}$ (mg/g)	σ (%)	h (mg/g.min.)	R^2
$1,39 \times 10^{-3}$	39,2	43,1	9,9	2,13	0,9996

A equação de pseudo-segunda-ordem mostrou uma boa correlação dos resultados experimentais com a forma linearizada. Os resultados indicam que o comportamento cinético da adsorção de cromo hexavalente pela CM 6 pode ser explicado satisfatoriamente pelo modelo de sorção de pseudo-segunda-ordem. A quantidade adsorvida no equilíbrio calculada por este modelo apresentou um desvio padrão de 9,9% em relação à calculada experimentalmente. Este valor está dentro do que geralmente é relatado para a adsorção de espécies de Cr (VI) na literatura.

4.12.2. Estudo em função do pH

Para este estudo foi usado um tempo de equilíbrio de adsorção de 180 minutos. O efeito do pH na adsorção de cromo hexavalente a uma concentração fixa de 100 mg/L é apresentado na Figura 4.41. Na Figura 4.41 podemos observar um crescimento da adsorção máxima até pH 3,1, e então essa decresce com o aumento do pH até um mínimo em pH 10. Observações similares também foram feitas por Parida *et al.*, 1996; Parida *et al.*, 2004 e Balistrieri; Chao, 1997 *apud* Mallick *et al.*, 2006 para a adsorção de espécies aniônicas sobre a superfície de óxidos/hidróxidos de metais e carvão. O efeito do pH na capacidade de adsorção da CM 6 pode ser atribuído a efeitos combinados, como mudança na carga das espécies adsorvidas, e a presença de ácidos e bases usados no ajuste de pH da solução. Em solução aquosa cromo hexavalente existe como ácido crômico (H_2CrO_4) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). Neste processo, o ânion não é um simples ânion monovalente, mas uma série de ânions cromato bastante dependente do pH e da concentração da solução (Sharma; Foster, 1994; Karthikeyan *et al.*, 2005 *apud* Mallick *et al.*, 2006). As espécies de cromo podem ser representadas por várias formas como H_2CrO_4 , CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$ em solução como uma função do pH e da concentração. Em pH 1, cromo existe na forma de H_2CrO_4 , enquanto na faixa de pH de 2-6 diferentes formas do íon cromo como $Cr_2O_7^{2-}$ e $HCrO_4^-$ coexistem, entre as quais $HCrO_4^-$ predomina. Com o aumento do pH esta forma muda para CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$ (Gode *et al.*, 2005 *apud* Mallick *et al.*, 2006). O equilíbrio que existe entre as diferentes espécies iônicas de cromo é:



Como as cargas dos grupos amônio da CM 6 não são pH-dependentes, isto é, são cargas geradas por ligações covalentes, e, portanto, fixas, a quantidade de cromo adsorvida é estritamente dependente das cargas das espécies de cromo presentes no meio, e de quantos átomos de cromo estão presentes em cada íon por carga da espécie.

De acordo com a Figura 4.41 as maiores capacidades de adsorção são observadas na faixa de pH de 2 a 6,5, onde as espécies de cromo predominantes são HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Nessa faixa de pH, independente das espécies adsorvidas a razão átomo de cromo e carga da espécie é sempre um, portanto, cada grupo amônio ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) adsorve um íon cromo na forma de HCrO_4^- e ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Em pH maior do que 7,5 o cromato, CrO_4^{2-} , é a espécie de cromo predominante, mas ocorre uma competição com os íons OH^- pelos sítios de adsorção. Como o CrO_4^{2-} é uma espécie de cromo que contém duas cargas negativas e somente um átomo de cromo, então são necessários dois grupos amônio para adsorver um cromo na forma de CrO_4^{2-} , o que faz com que a capacidade de adsorção caia pela metade. Em pHs mais altos a capacidade de adsorção diminui bastante porque íons OH^- competem fortemente pelos sítios de adsorção com os íons CrO_4^{2-} .

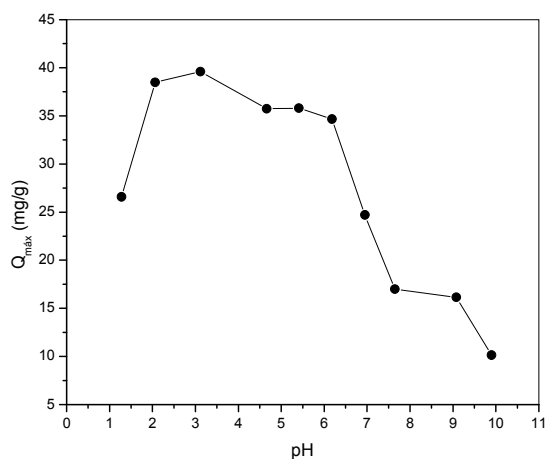


Figura 4.41 – Efeito do pH na adsorção de Cr (VI) pela CM 6

4.12.3. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção de Cr (VI) pela CM 6 é apresentada na Figura 4.42. Os parâmetros de adsorção obtidos através da isoterma de Langmuir, números de coordenação, energia livre padrão de Gibbs e o fator de separação são apresentados na Tabela 4.32.

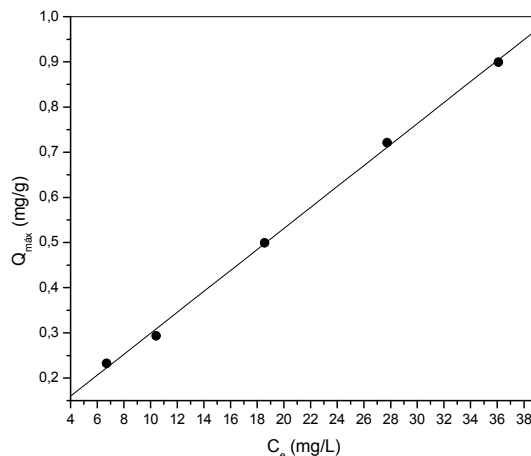


Figura 4.42 – Isoterma de adsorção de Cr (VI) pela CM 6

Tabela 4.32 - Parâmetros de adsorção de Langmuir para Cr (VI), energia livre padrão de Gibbs e o fator de separação

Langmuir			ΔG° (kJ/mol)	R_L
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	b (L/mg)	R^2		
43,1	0,346	0,9985	-26,57	0,075-0,033

O alto coeficiente de correlação indica que o modelo de Langmuir descreve muito bem a adsorção de cromo hexavalente pelo mecanismo de troca-iônica pela CM 6. A capacidade máxima de adsorção para Cr (VI) foi de 43,1 mg/g (0,829 mmol/g) e a energia de ligação entre a(s) espécie(s) de cromo e os sítios de adsorção foi de 0,346 L/mg. A energia livre padrão de Gibbs foi de -26,57 kJ/mol, o que indica que o processo de adsorção é espontâneo. O valor de R_L obtido também indica que o processo de adsorção é favorável.

Com o alto coeficiente de correlação obtido para a adsorção de Cr (VI) pela CM 6 podemos concluir que a natureza do processo de adsorção é química, ou quimiossorção.

4.13. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX)

As análises de EDX foram feitas para os materiais que apresentaram as maiores capacidades de adsorção para os cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} e para o material utilizado na adsorção de espécies Cr (VI). As superfícies foram analisadas após os estudos de adsorção, sendo que os materiais contendo os cátions adsorvidos foram submetidos ao mapeamento superficial de elementos. A Figura 4.43 apresenta o mapeamento da superfície da CM 2 contendo íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} adsorvidos. A Figura 4.44 apresenta o mapeamento da superfície da CM 6 contendo íons Cr^{6+} adsorvidos. A Figura 4.45 apresenta o mapeamento da superfície do BMM 2 contendo íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} adsorvidos. Nas Figuras da esquerda temos um plano de fundo onde podemos observar os materiais adsorvedores e na superfície destes os cátions adsorvidos. Nas Figuras da direita temos um panorama da distribuição dos cátions sobre a superfície dos materiais, indicando os graus de recobrimento.

Analisando a superfície dos materiais CM 2, BMM 2 e CM 6 observamos uma distribuição homogênea dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cr^{6+} adsorvidos, o que indica que os sítios de adsorção, isto é, os grupos carboxilato da CM 2 e do BMM 2 e os grupos amônio da CM 6 estão distribuídos uniformemente, e que a modificação química ocorre em toda a extensão dos materiais, em adição a isto, observamos um alto grau de recobrimento dessas superfícies, onde uma espécie de camada contendo os cátions metálicos em questão é formada na superfície do adsorvente, comprovando a alta capacidade de adsorção dos materiais e conseqüentemente o sucesso das modificações propostas.

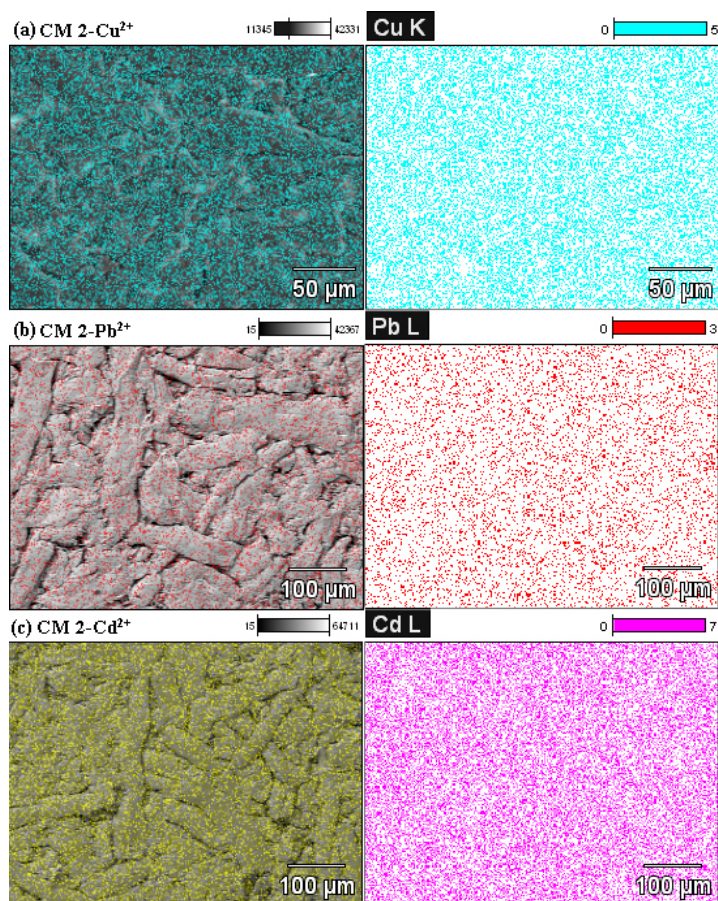


Figura 4.43 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para (a) CM 2-Cu²⁺ (b) CM 2-Pb²⁺ (c) CM 2-Cd²⁺

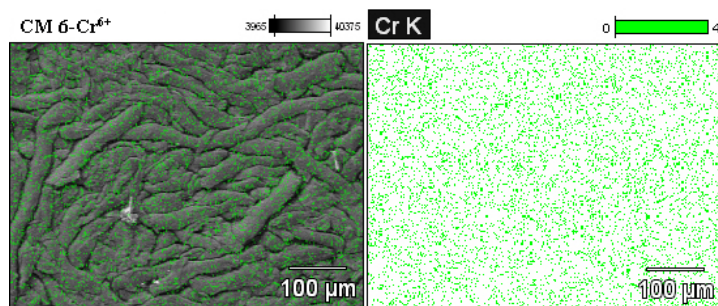


Figura 4.44 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para a CM 6-Cr⁶⁺

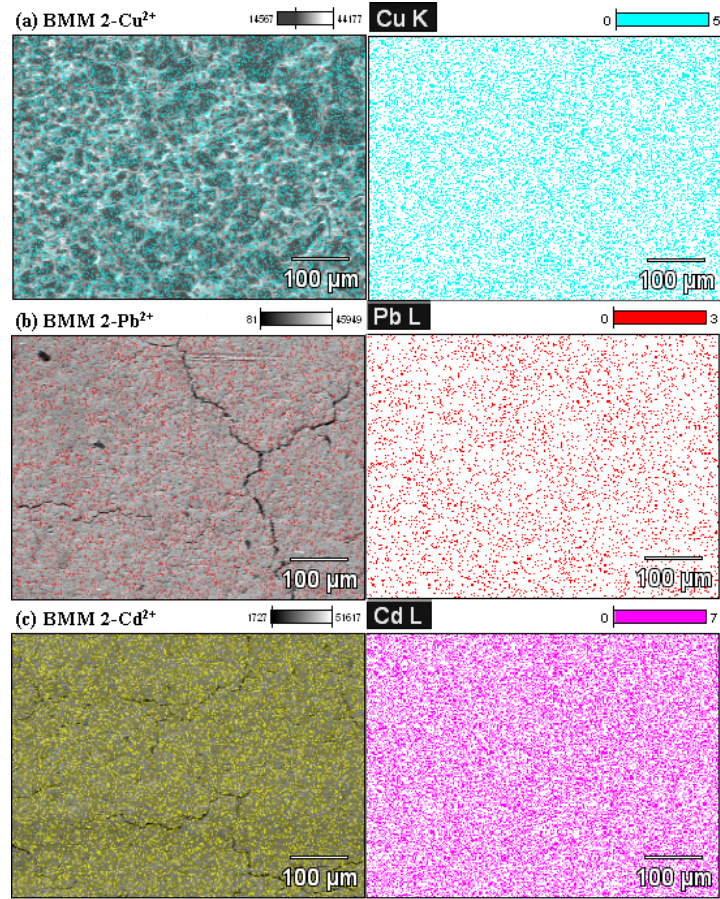


Figura 4.45 – Espectrometria de energia dispersiva de raios-X para (a) BMM 2-Cu²⁺ (b) BMM 2-Pb²⁺ (c) BMM 2-Cd²⁺

Capítulo 5

Conclusão

Os efeitos da mercerização na celulose 3MM e no bagaço de cana-de-açúcar foram amplamente estudados. Análises de difração de raios-X e FTIR mostraram que a celulose contida nesses materiais foi convertida de celulose I em celulose II pelo tratamento deles com solução de NaOH 20%, e houve uma redução do índice de cristalinidade de 7% para a celulose e de 10,9% para o bagaço de cana-de-açúcar. Os dois tratamentos alcalinos do bagaço de cana-de-açúcar promoveram grande remoção de lignina e polioses, com uma perda de massa total de 67,1%.

A modificação química dos materiais mercerizados com anidrido succínico para a introdução de funções ácido carboxílico mostrou melhores rendimentos do que a dos materiais não mercerizados. A CM 1 em relação a C 1 apresentou um aumento de 7,1% no ganho de massa e de 0,4 mmol/g na concentração de funções ácido carboxílico e o BMM 1 em relação ao B 1 apresentou um aumento de 12,1% no ganho de massa e de 0,2 mmol/g de funções ácido carboxílico. Esses melhores rendimentos foram atribuídos aos efeitos da mercerização que aumenta a separação das cadeias de polissacarídeo e reduz a eficiência de empacotamento, portanto, facilita a penetração do anidrido succínico proporcionando grandes graus de succinilação. No caso do bagaço de cana-de-açúcar a remoção de lignina diminuiu muito o tempo de equilíbrio de succinilação devido à maior facilidade de penetração do anidrido succínico no material mercerizado.

Os materiais contendo grupos amina sintetizados a partir de celulose e bagaço de cana-de-açúcar mercerizados e succinilados também obtiveram melhores rendimentos de

síntese do que os materiais contendo grupos amina sintetizados a partir de celulose e bagaço de cana-de-açúcar não mercerizados e succinilados. A CM **3** em relação a C **3** apresentou um aumento no ganho de massa de 13,7% e na concentração de funções amina de 0,8 mmol/g, enquanto o BMM **3** em relação ao B **3** apresentou um aumento de 5,1% no ganho de massa e de 0,3 mmol/g na concentração de funções amina.

A diisopropilcarbodiimida (DIC), um reagente de acoplamento, foi inicialmente usada nas reações de amidação propostas nesse trabalho. Devido ao alto custo e a grande formação de ligações cruzadas proporcionado por este reagente propôs-se a sua substituição na preparação de materiais contendo funções amina. Para isso elaborou-se uma nova rota de síntese em que as funções ácido carboxílico dos materiais foram usadas para a formação de funções anidrido de ácido carboxílico através da reação com anidrido acético e que posteriormente poderiam ser reagidas com a trietilenotetramina. Os materiais preparados através dessa nova rota sintética foram caracterizados e ficou comprovado que a sua preparação foi bem sucedida, o que diminuiu muito o custo e criou novas perspectivas para trabalhos futuros a partir desse novo procedimento.

A CM **3** foi escolhida para a quaternização dos grupos amina por ser o material que apresentou o maior ganho de massa e concentração de funções amina dentre os materiais sintetizados. Após a quaternização obtêve-se um material com capacidade de realizar troca aniônica, a CM **6**. A CM **6** foi caracterizada por FTIR e TGA-DTA e essas técnicas comprovaram o sucesso da quaternização dos grupos amina da CM **3**.

Os materiais contendo funções ácido carboxílico apresentaram altas capacidades de adsorção, sendo que a CM **2** em relação a C **2** apresentou um aumento na capacidade de adsorção de 32,6 mg/g de Pb^{2+} , 16,3 mg/g de Cd^{2+} , 17,5 mg/g de Cu^{2+} , enquanto o BMM **2** em relação ao B **2** apresentou um aumento na capacidade de adsorção de 83,3 mg/g de Pb^{2+} ,

43,6 mg/g de Cd^{2+} , o que comprova a eficiência da mercerização na preparação de materiais com maior poder de adsorção de metais pesados.

A CM 5 e o BMM 5 possuem funções ácido carboxílico e amina. As funções ácido carboxílico diminuem o efeito de quelação múltipla apresentado pelos grupos amina aumentando a capacidade de adsorção dos cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} em relação à CM 3 e ao BMM 3 em 45,2 mg/g de Pb^{2+} , 19,0 mg/g de Cd^{2+} , 12,6 mg/g de Cu^{2+} e 63,5 mg/g de Pb^{2+} , 20,2 mg/g de Cd^{2+} , 9,9 mg/g de Cu^{2+} respectivamente. A Tabela 5.1 apresenta as referências, estruturas e parâmetros de Langmuir dos materiais usados nos estudos de adsorção.

Tabela 5.1 – Referências, estruturas dos materiais adsorventes e parâmetros de Langmuir dos materiais usados nos estudos de adsorção

Referência	Estrutura do material adsorvente	Íon	Parâmetros de Langmuir			
			$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$Q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	b (L/mg)	R^2
C 2 (celulose I)		Pb^{2+}	555,6	2,68	0,750	0,9997
		Cd^{2+}	277,8	2,47	0,773	0,9998
		Cu^{2+}	178,6	2,81	0,583	0,9997
CM 2 (celulose II)		Pb^{2+}	588,2	2,84	0,459	0,9999
		Cd^{2+}	294,1	2,62	0,378	0,9993
		Cu^{2+}	196,1	3,09	0,298	0,9983
B 2 (celulose I)		Pb^{2+}	416,7	2,01	1,000	0,9997
		Cd^{2+}	212,8	1,89	0,94	0,9972
		Cu^{2+}	185,2	2,92	0,540	0,9999
BMM 2 (celulose II)		Pb^{2+}	500,00	2,41	0,952	0,9999
		Cd^{2+}	256,4	2,28	1,700	0,9998
		Cu^{2+}	185,2	2,92	0,307	0,9994
CM 3 (celulose II)		Pb^{2+}	147,1	0,71	0,360	0,9999
		Cd^{2+}	68,0	0,61	0,930	0,9992
		Cu^{2+}	56,8	0,89	0,652	0,9988

Continuação: Tabela 5.1 – Referências, estruturas dos materiais adsorventes e parâmetros de Langmuir dos materiais usados nos estudos de adsorção

Referência	Estrutura do material adsorvente	Íon	Parâmetros de Langmuir			
			$Q_{máx}$ (mg/g)	$Q_{máx}$ (mmol/g)	b (L/mg)	R^2
CM 5 (celulose II)		Pb^{2+}	192,3	0,93	0,776	0,9984
		Cd^{2+}	87,0	0,77	1,027	0,9993
		Cu^{2+}	69,4	1,09	0,310	0,9999
BMM 3 (celulose II)		Pb^{2+}	158,7	0,77	2,520	1,0000
		Cd^{2+}	86,2	0,77	0,835	0,9993
		Cu^{2+}	59,5	0,94	1,366	0,9999
BMM 5 (celulose II)		Pb^{2+}	222,2	1,07	0,236	0,9996
		Cd^{2+}	106,4	0,95	0,817	0,9995
		Cu^{2+}	69,4	1,09	0,310	0,9999
CM 6 (celulose II)		Cr^{6+}	43,1	0,83	0,346	0,9985

A CM 6 apresentou boa capacidade de adsorção de Cr (VI) (43,1 mg/g), demonstrando boas perspectivas futuras para o estudo da adsorção de outros oxiânions como arsenatos, molibdatos e permanganatos.

As perspectivas futuras para este trabalho são: o ancoramento de novos ligantes contendo diferentes átomos doadores como N, O e S aos materiais contendo funções ácido carboxílico, tanto pela metodologia tradicional usando a DIC quanto pela formação e abertura do anidrido de ácido carboxílico, a adsorção de outros cátions metálicos como Al^{3+} , As^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} pelos novos materiais obtidos e o estudo da afinidade e da adsorção competitiva entre eles.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

Atalla, R. H.; VanderHart, D. L. Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms. *Science*, v. 223, n. 4633, p. 283-285, Janeiro 1984.

Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 1ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 642-689, 2001.

Ass, B. A. P.; Belgacem M. N.; Frollini E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. *Carbohydrate Polymers*, v. 63, n. 1, p. 19-29, Janeiro 2006a.

Ass, B. A. P.; Ciacco, G. T.; Frollini, E. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 14, p. 1696-1702, Setembro 2006b.

Benar, Priscila. *Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto*. 1992. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

Bilba, K.; Ouensanga, A. Fourier transform infrared spectroscopy study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 38, n. , p. 61-73, 1996.

Browning, B. L. *Methods of Wood Chemistry*. 2nd ed. New York: John Wiley& Sons, Inc., 1967, pp. 499-500.

Budziak, C.; Maia, C. M. B. F.; Mangrich, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

Busi, S.; Lahtinen, M.; Mansikkamäki, H.; Valkonen, J.; Rissanen, K. Synthesis, characterization and thermal properties of small $R_2R'_2N^+X^-$ type quaternary ammonium halides. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 6, p.1722-1737, Junho 2005.

Canettieri, Eliana Vieira. *Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto*. 2004. 146 f. Tese (Doutorado em Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

Corti, G. S.; Botaro, V. R.; Gil, L. F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com andrindo succínico e com poliaminas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 5, p. 313-317, 2004.

Corti, Gabriela da Silva. *Modificação química da celulose usando poliaminas: uso dos novos materiais obtidos na adsorção de íons cobre*. 2004. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Núcleo de Pesquisas e Pós-graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th Ed. New York: McGraw-Hill, 1999, p. 88-104.

Da Silva Filho, E. C.; De Melo, J. C. P.; Airoidi, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. *Carbohydrate Research*, In press.

Duffus, J. H. "Heavy metals" – A meaningless term? *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 5, 793-807, 2002.

Fengel, D. Characterization of cellulose by deconvoluting the OH valency range in FTIR spectra. *Holzforschung*, v. 46, n. 4, p. 283-288, 1992.

Fengel, D. Influence of water on the OH valency range in deconvoluted FTIR spectra of cellulose. *Holzforschung*, v. 47, n. 2, p. 103-108, 1993a.

Fengel, D. *In Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects*. Kennedy, J. F., Philips, G. O., Williams, P. A., Eds.; Ellis Horwood: New York, p. 135-140, 1993b.

Fengel, D. and Strobel, C., FTIR spectroscopic studies on the heterogeneous transformation of cellulose I into cellulose II. *Acta Polymerica*, v. 45, n. 4, p. 319-324, Julho 1994.

Garves, K. Rapid esterification of cellulose with dicarboxylic acid anhydrides. *Tappi Journal*, v. 55, n. 2, p. 263, 1972.

Gellerstedt, F.; Gatenholm, P. Surface properties of lignocellulosic fibers bearing carboxylic groups. *Cellulose*, v. 6, n. 2, p. 103-121, Junho 1999.

Gellerstedt, F.; Wågberg, L.; Gatenholm, P. Swelling behavior of succinylated fibers. *Cellulose*, v. 7, n. 1, p. 67-86, Março 2000.

Goldemberg, J. Pesquisa e Desenvolvimento na área de energia. *São Paulo em perspectiva*, v. 14, n. 3, p. 91-97, 2000.

Goyer, R. A.; Clarkson, T. W. *Toxic effects of metals*. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, 2001, p. 811-867.

Guedes, Claudia Dumans. *Coagulação/Floculação de Águas Superficiais de Minerações de Ferro com Turbidez Elevada*. 2004. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais, Área de concentração: Geologia Ambiental e Conservação de Recursos Naturais) – Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001, p. 189-190.

Heinze T.; Liebert, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*, v. 26, n. 9, p. 1689-1762, Novembro 2001.

Ho, Y. S.; McKay, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. B2, p. 183-191, Maio 1998.

Hodgson, E. *A Textbook of Modern Toxicology*. 3rd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 582 p.

Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P., Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, Maio 2005.

Karnitz Júnior, O., Gurgel, L. V. A., Perin de Melo, J. C., Botaro, V. R., Melo, T. M. S., Gil, R. P. F., Gil, L. F., 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous solution single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 6, 1291-1297, 2007.

Krässig, H. A. *In Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity, Polymer Monographs*. V. 11. Gordon and Breach Science Publishers: Yverdon, Switzerland, 1993, pp. 88-90, 100-107, 123-125.

Kroon-Batenburg, L. M. J.; Bouma B.; Kroon J. Stability of Cellulose Studied by MD Simulations. Could Mercerized Cellulose II Be Parallel? *Macromolecules*, v. 29, n. 17, p. 5695-5699, 1996.

Kroon-Batenburg, L. M. J.; Kroon, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, v. 14, n. 5, p. 677-690, Julho 1997.

Liu, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, n. 1-3, p. 34-36, Fevereiro, 2006.

López, R.; Poblano, V. M.; Licea-Claverie, A.; Avalos, M. Alvarez-Castillo, A. Castaño, V. M. Alkaline surface modification of sugar cane bagasse. *Advanced Composite Materials*, v. 9, n. 2, p. 99-108, Junho 2000.

Luner, P.; Zhou, Y. J. Caluwe, P.; Tekin, B. Wet reinforcing of paper and board by novel crosslinking chemicals, *In Products of Papermaking* (C. F. Baker, ed.). Surrey, UK: Pira International, pp. 1045-1072.

Machado, Gilmara de Oliveira. *Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada*. 2000. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

Matsuda, H. Preparing and utilisation of esterified woods bearing carboxylic groups. *Wood Science Technology*, v.21, n. 1, p. 75-88, Março 1987.

Mckay, G.; Blair, H. S.; Gardner, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, n. 8, p. 3043-3057, Agosto 1982.

Mallick, S.; Dash, S. S. Parida, K. M. Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH₃-SO₂ leaching. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, n. 2, p. 419-425, Maio 2006.

Mallon, S.; Hill, C. A. S. Covalent bonding of wood through chemical activation. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 22, n. 6, p. 465-469, 2002.

Manahan, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 993 p.

Nakanishi, K. *Infrared Absorption Spectroscopy: practical*. 2^a ed. San Francisco: Holden-Day, Inc., 1977, p. 17-57.

Navarro, R. R.; Sumi, K.; Fujii, N.; Matsumura, M. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Water Research*, v. 30, n. 10, p. 2488-2494, 1996.

Navarro, R. R.; Sumi, K.; Matsumura, M. Improved metal affinity of chelating adsorbents through graft polymerization. *Water Research*, v. 33, n. 9, p. 2037-2044, 1999.

Navarro, R. R.; Tatsumi, K.; Sumi, K.; Matsumura, M. Role of anions on heavy metal sorption of a cellulose modified with poly(glycidylmethacrylate) and polyethyleneimine. *Water Research*, v. 35, n. 11, p. 2724-2730, 2001.

Nimz, H. Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 13, n. 5, p. 313- 321, 1974.

Nishiyama Y.; Langan, P.; Chanzy, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I_β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 31, p. 9074-9082, 2002.

Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, P. Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I_α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 47, p. 14300-14306, 2003.

Oh, S. Y.; Yoo, D. I.; Shin, Y.; Kim, H. C.; Kim, H. Y.; Chung, Y. S.; Park, W. H.; Youk J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, v. 340, n. 15, p. 2376-2391, Outubro 2005.

Ortiz, Nilce. *Estudo da utilização de Magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução*. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

Ouajai, S.; Shanks, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, n. 2, p. 327-335, Agosto 2005.

Phillip, W. L.; Robert, J. C.; Stephen, R. M. Principles of toxicology: Environmental and Industrial Applications. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 606 p.

Qian, X.; Ding, S.-Y.; Nimlos, M. R.; Johnson D. K.; Himmel M. E. Atomic and Electronic Structures of Molecular Crystalline Cellulose I β : A First-Principles Investigation. *Macromolecules*, v. 38, n. 25, p. 10580-10589, 2005.

Rao, M. M.; Ramesh, A.; Rao, G. P. C.; Seshaiiah, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1-3, p. 123-129, Fevereiro 2006.

Roberts, J. C.; Tatham, J. *Succinylation of pulps*. Paper presented at the Chemistry of Papermaking Conference. Pira International, Manchester, UK.

Sairam, M.; Sreedhar, B.; Mohan Rao, D. V.; Palaniappan, S. Synthesis and Thermal Degradation Kinetics of Cellulose Esters. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 14, n. 7, p. 477-485, Julho 2003.

Saito, T.; Isogai, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, n. 2, p. 183-190, Setembro 2005.

Schwanninger, M.; Rodrigues, J. C.; Pereira, H.; Hinterstoisser, B. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, v. 36, n. 1, p. 23-40, Outubro 2004.

Shibazaki, H.; Kuga, S.; Okano, T. Mercerization and acid hydrolysis of bacterial cellulose. *Cellulose*, v. 4, n. 2, p. 75-87, Junho 1997.

Siqueira, G. A. F. “*Produção e Caracterização de Compósitos Fenólicos com Fibras de Sisal Modificadas*”. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

Sousa, Maria de Fátima Brito. *Separação e identificação dos constituintes do bagaço de cana e sua conversão em insumos químicos pelo processo “organosolv”*. 1984. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

Spinelli, V.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. *Reactive & Functional Polymers*, v. 61, n. 3, p. 347-352, Novembro 2004.

Stipanovic, A. J.; Sarko, A. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. 6. Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose II. *Macromolecules*, v. 9, n. 5, p. 851-857, Setembro 1976.

Torres, J. D.; Faria, E. A.; Prado, A. G. S. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1-3, p. 239-243, Fevereiro 2006.

Üçer, A.; Uyanik, A.; Aygün, Ş. F. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilized activated carbon. *Separation and Purification Technology*, v. 47, n. 3, p. 113-118, Janeiro 2006

VanderHart, D. L.; Atalla, R. H. Studies of Microstructure in Native Celluloses Using Solid-State ^{13}C NMR. *Macromolecules*, v. 17, n. 8, p. 1465-1472, 1984.

Wada, M.; Heux, L.; Sugiyama, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV₁. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 4, p. 1385-1391, 2004.

Wada, M.; Nishiyama Y.; Langan, P. X-ray Structure of Ammonia-Cellulose I: New Insights into the Conversion of Cellulose I to Cellulose III₁. *Macromolecules*, v. 39, n. 8, p. 2947-2952, 2006.

Wartelle, L. H.; Marshall, W. E. Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride. *Water Research*, v. 39, p. 2869-2876, 2005.

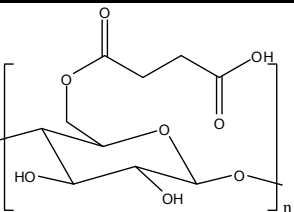
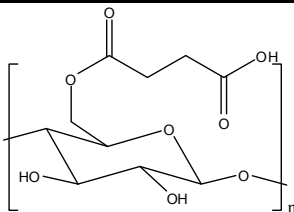
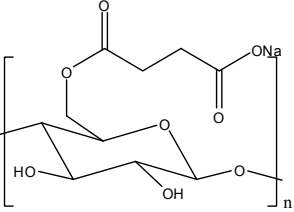
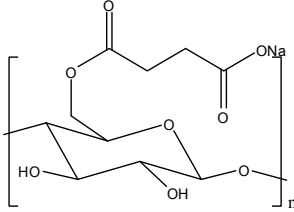
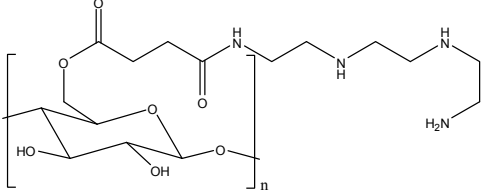
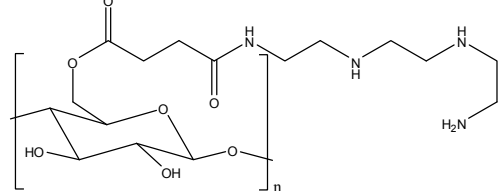
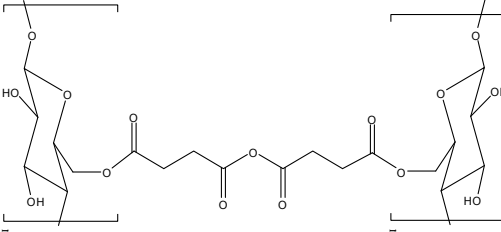
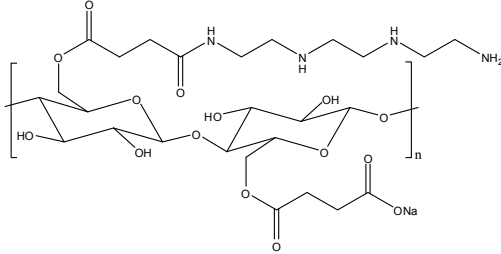
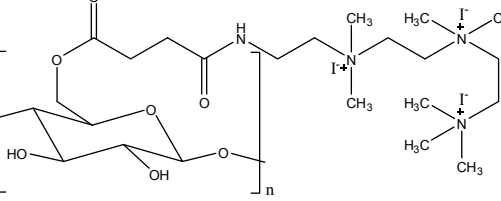
Xiao, B.; Sun, X. F.; Sun, RC. The chemical modification of lignins with succinic anhydride in aqueous systems. *Polymer Degradation and Stability*, v. 71, n. 2, p. 223-231, 2001.

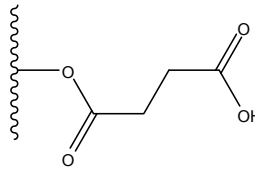
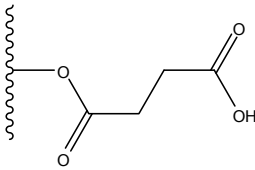
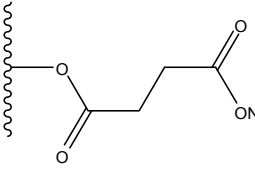
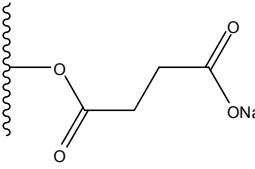
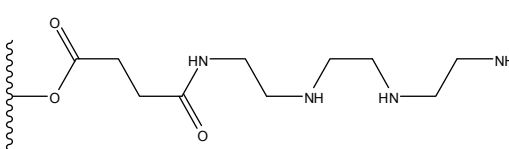
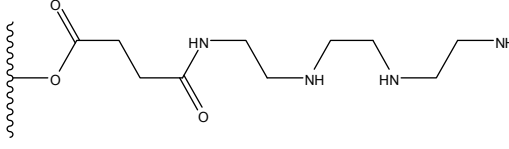
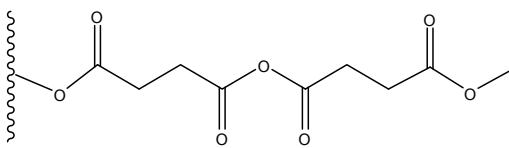
Zhang, Y.; Sjögren, B.; Engstrand, P.; Htun, M. Determination of charged groups in mechanical pulp fibers and their influence on pulp properties. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 14, p. 83-102, 1994.

Zugenmaier, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science*, v. 26, n. 9, p. 1341-1417, Novembre 2001.

Anexos

Anexo I

Referência	Estrutura	Referência	Estrutura
C 1 (celulose I)		CM 1 (celulose II)	
C 2 (celulose I)		CM 2 (celulose II)	
C 3 (celulose I)		CM 3 (celulose II)	
-	-	CM 4 (celulose II)	
-	-	CM 5 (celulose II)	
-	-	CM 6 (celulose II)	

Referência	Estrutura	Referência	Estrutura
B 1 (celulose I)		BMM 1 (celulose II)	
B 2 (celulose I)		BMM 2 (celulose II)	
B 3 (celulose I)		BMM 3 (celulose II)	
-	-	BMM 4 (celulose II)	
-	-	BMM 5 (celulose II)	