



Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química



Talita Perez

Desenvolvimento de Nanocompósito Formado por Nanopartícula
Magnética e Lignina Modificada para Remoção do Corante Azul de Metileno

Uberaba

2017

Talita Perez

Desenvolvimento de Nanocompósito Formado por Nanopartícula Magnética e Lignina Modificada para Remoção do Corante Azul de Metileno

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Minas Gerais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte do requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira.

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Uberaba

2017

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

P516d Perez, Talita Perez
Desenvolvimento de nanocompósito formado por nanopartícula magnética e lignina modificada para remoção de corante azul de metileno / Talita Perez. -- 2017.
85 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2017

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Morais

1. Nanotecnologia. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Lignina. 4. Adsorção. 5. Corantes. I. Cerqueira, Daniel Alves. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

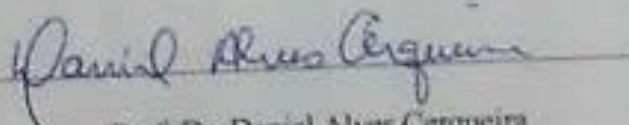
TALITA PEREZ

Desenvolvimento de nanocompósito formado por nanopartícula magnética e lignina modificada para remoção do corante azul de metileno

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Físico-Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

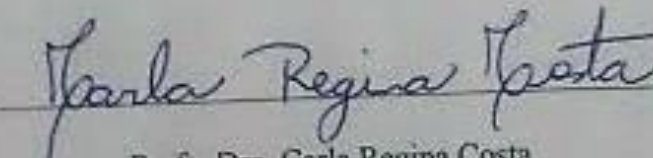
Uberaba, 10 de Novembro de 2017.

Banca examinadora



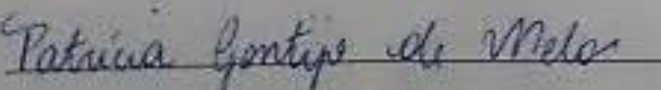
Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Carla Regina Costa

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Profa. Dra. Patrícia Gontijo de Melo

Instituto Federal do Triângulo Mineiro

*Aos meus pais: Ulisses e Ivani Perez;
E ao meu noivo Arthur Tadeu.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo seu grande amor, poder e sabedoria que tem me conduzido até aqui.

Aos meus pais Ulisses e Ivani, que sempre investiram seu tempo, amor, carinho e dedicação a mim. Ao meu irmão, Filipe, pelas longas conversas, que me alegra com suas brincadeiras e histórias. Ao meu noivo, Arthur Tadeu, pelo seu companheirismo, amizade, amor e compreensão. Também as minhas amigas, Letícia e Loane, pelas conversas, desabafos e orações.

Agradeço muito ao meu orientador, Prof. Daniel Cerqueira, por sua amizade, dedicação e muita paciência. Ao meu co-orientador, Prof. Luís Carlos, por sua ajuda, conselhos e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini do Instituto de Química da UFU em Uberlândia-MG, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e análises Termogravimétricas.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química e a Rede Mineira de Química.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

MUITO OBRIGADA!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

O presente trabalho visa estudar a remoção do corante azul de metileno (AZM) de soluções aquosas usando nanopartículas magnéticas (NPM) do tipo $MnFe_2O_4$ e compósitos dessas partículas modificadas superficialmente com lignina de Pinus e alguns de seus derivados químicos (carboximetil lignina, hidroximetil lignina e carboximetil hidroximetil lignina). O resíduo da madeira de pinus é um material disponível e de baixo custo, que pode ser utilizado para remoção do corante AZM. A análise de difração de raios-X mostrou que a dimensão do núcleo magnético da nanopartícula magnética é de aproximadamente 45nm. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram avaliar que quando as ligninas modificadas quimicamente são inseridas nas superfícies das NPM, elas ocasionam modificações morfológicas que dependem do tipo de lignina nas superfícies das NPM's. Em soluções de 200 ppm de azul de metileno, ele foi praticamente removido em sua totalidade das amostras com a lignina modificada, independente do pH analisado. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados aos dados experimentais para descrever o processo de adsorção. Para a amostra de NPM o modelo de Freundlich se adaptou melhor ao processo em análise, já as demais amostras se adequaram melhor ao modelo de isoterma de adsorção de Sips.

Palavras-chave: Lignina, carboximetilação, hidroximetilação, nanopartículas magnéticas, adsorção, corante, azul de metileno.

ABSTRACT

This work aims at studying the removal of methylene blue (AZM) from aqueous solutions using MnFe_2O_4 magnetic nanoparticles (NPM), as well as composites containing these particles modified at the surface with lignin from *Pinus* and some of its chemical derivatives (carboxymethyl lignin, hydroxymethyl lignin and carboxymethyl hydroxymethyl lignin). The pine wood residue is an available and low cost material that can be used to remove the AZM dye. The X ray diffraction analysis showed that the size of the magnetic nucleus of the particles is around 45 nm. Scanning electron microscopy (SEM) of the samples indicate that the chemical modification on the structure of the lignin affects the modified nanoparticle aggregation. Finally, it was shown that for all materials tested there was almost the complete removal of the initial concentration (200 ppm) of methylene blue, independently of the analyzed pH. The Langmuir, Freundlich and Sips isotherms models were applied to experimental data to describe the adsorption process. For the NPM sample, the Freundlich model was better adapted to the process under analysis, since the other samples were better suited to the Sips adsorption isotherm model.

Keywords: Lignin, carboxymethylation, hydroxymethylation, magnetic nanoparticles, adsorption, dye, methylene blue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno.....	20
Figura 2 – Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e gênero em 2015.....	21
Figura 3 – Plantação da floresta de (a) eucalipto e (b) pinus.....	22
Figura 4 – Composição da área de árvores plantadas por segmento no Brasil no ano de 2015.....	23
Figura 5 – Tipos de resíduos agroindustriais nas regiões do Brasil.....	25
Figura 6 – Produção de resíduos da madeira de Pinus os estados brasileiros.....	27
Figura 7 – Geração de resíduos na cadeia de florestas plantadas.....	28
Figura 8 – Produção primária energética no Brasil.....	29
Figura 9 – Tipos de biomassa para geração de energia no Brasil.....	30
Figura 10 – Estrutura de uma fibra lignocelulósica.....	31
Figura 11 – Estrutura da Celulose.....	32
Figura 12 – Açúcares que compõe a hemicelulose.....	33
Figura 13 – Unidades estruturais da lignina: (G) guaiacila, (S) siringila, (H) p-hidroxifenila.....	35
Figura 14 – Modelo estrutural da macromolécula de lignina de madeiras.....	35
Figura 15 – Efeito de um campo magnético externo.....	37
Figura 16 – Mecanismo de reação envolvido na hidroximetilação do fenol da lignina.....	43
Figura 17 – Esquema de reação envolvendo a condensação de unidades de fenóis da lignina substituída.....	44
Figura 18 – Reação de carboximetilação da lignina.....	45
Figura 19 – Esquema dos passos envolvidos desde a modificação das NPM's até a remoção do corante AZM em água.....	47
Figura 20 – Difratoograma do porta amostra.....	52
Figura 21 – Difração de raios-X da amostra NPM $MnFe_2O_4$	53
Figura 22 – Difratoograma de raios-X típico das nanopartículas magnéticas, ferrida de manganês.....	53
Figura 23 – Espectro de infravermelho da nanopartícula, $MnFe_2O_4$	54
Figura 24 – Espectros de infravermelho no modo ATR das amostras de NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-ligMET, NPM-LigMETCM.....	56
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras antes do contato com azul de metileno (a) NPM, (b) NPM-Lig, (c) NPM-LigMET, (d) NPM-LigCM e (d) NPM-LigMETCM. As imagens a.1, b.1, c.1, d.1 e e.1 são as amostras após o contato com o corante.....	58

Figura 26 – Termograma das amostras NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM (a) antes e (b) após o contato com azul de metileno 2000ppm.	64
Figura 27 – Solução do corante azul de metileno 2000 ppm e soluções após o processo de adsorção no tempo de 4h em pH 7,0 a 25°C.....	67
Figura 28 – Curva de calibração.....	68
Figura 29 – Curvas de linhas descontínuas se referem a concentração de AZM de 200 ppm nos valores de pH iguais a 3, 5, 7, 9 e 11, antes do contato com NPM-Lignina. Curvas com linhas contínuas são para as respectivas amostras após contato com NPM-Lignina. Figura em dimensão menor é uma ampliação das curvas de absorvância após contato da solução de [AZM] com o nanocompósito.....	69
Figura 30 – Modelos de Isotermas de adsorção na remoção do corante AZM com NPM, NPM-Lig, NPM-LigMET, NPM-LigCM, NPM-LigMETCM.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição típica da madeira dos gêneros Pinus e Eucalipto.....	24
Tabela 2 – Reagentes utilizados nesse trabalho.....	42
Tabela 3 – Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das nanopartículas magnéticas.....	55
Tabela 4 – Possíveis atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho por ATR das amostras NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET, NPM-LigMETCM.....	57
Tabela 5 – Perdas de massa (%) e intervalo da temperatura (°C) das amostras, antes e após o contato com azul de metileno, nas três fases da decomposição.....	66
Tabela 6 – Concentrações finais das soluções de AZM antes e após o contato com as nanopartículas magnéticas e a porcentagem de remoção.....	67
Tabela 7 – Concentração do corante AZM inicial e após adsorção e a porcentagem de remoção para os diferentes valores de pH.....	70
Tabela 8 – Parâmetros das Isotermas de adsorção do corante AZM com NPM, NPM-Lig, NPM-LigMET, NPM-LigCM, NPM-LigMETCM.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

AZM – Azul de metileno

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MnFe₂O₄ – Ferrita de manganês

NPM – Nanopartícula magnética

NPM-Lig – Nanopartícula magnética com lignina

NPM-LigCM – Nanopartícula magnética com lignina carboximetilada

NPM-LigMET – Nanopartícula magnética com lignina hidroximetilada

NPM-LigMETCM – Nanopartícula magnética com lignina hidroximetilada e carboximetilada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES	18
2.2	CORANTE AZUL DE METILENO	20
2.3	SILVICULTURA NO BRASIL	20
2.4	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	24
2.5	RESÍDUOS MADEIREIROS	26
2.6	GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA	29
2.7	BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	31
2.8	CELULOSE	32
2.9	HEMICELULOSES	32
2.10	LIGNINA	34
2.11	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	36
2.12	PROCESSOS DE ADSORÇÃO	38
2.12	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
3	OBJETIVOS	41
3.1	OBJETIVO GERAL	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4	METODOLOGIA	42
4.1	MATERIAIS	42
4.2	MÉTODOS	42
	4.2.1 Extração da Lignina	42
	4.2.2 Reação de Hidroximetilação	43
	4.2.3 Reação de Carboximetilação	44
	4.2.4 Síntese das Nanopartículas Magnéticas	46
	4.2.5 Preparação dos Nanocompósitos Magnéticos	46
	4.2.6 Análises de Raios-X	47
	4.2.7 Análises de Infravermelho	48
	4.2.8 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	48
	4.2.9 Análises Termogravimétricas	49
	4.2.10 Curva de Calibração	49
	4.2.11 Estudo da Remoção de Azul de Metileno em função do pH	49
	4.2.12 Estudo de Isotermas	50

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	52
5.1.1	Raios-X.....	52
5.1.1	Infravermelho.....	54
5.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	57
5.1.1	Análises Termogravimétricas	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO	68
5.2.1	Curva de Calibração e Otimização do pH ideal.....	68
5.2.1	Estudo de Isotermas.....	70
6	CONCLUSÕES	74
7	FONTES DE RECURSOS.....	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
	ANEXO	81

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros possuem um papel muito importante na sociedade moderna, estando presentes em vários setores, tais como: medicina, construção civil, produção de embalagens, aparelhos eletrodomésticos, agricultura, entre outros. O petróleo é a principal matéria-prima para a produção desses polímeros. A crescente preocupação com meio ambiente estimula pesquisas com novos materiais, sendo biodegradáveis e de fontes renováveis, assim a biomassa tem sido uma das fontes de busca para esta potencialidade. Os resíduos agroindustriais são uma parte da biomassa após uma atividade, que seja, denominada como principal, mais precisamente as atividades na agricultura, pecuária, aquicultura e silvicultura.

De acordo com o levantamento de SOUZA (2002) o Brasil produz aproximadamente 250 milhões de toneladas por ano de resíduos agroindustriais. Parte desse material é utilizada ainda no setor agropecuário como fertilizantes ou proteção para o solo. Esses resíduos são ainda utilizados na geração de energia, em setores industriais como produção de celulose e derivados celulósicos, extração de substâncias de alto valor agregado (óleos, ceras ou outros extrativos). Apesar disso, uma grande parcela do resíduo gerado ainda é desperdiçado ou subutilizado.

Uma das alternativas para a utilização desses materiais é a produção de etanol de segunda geração. Diversos resíduos agroindustriais, tais como madeiras, palhas, fibras, cascas e outros rejeitos orgânicos contêm em sua composição carboidratos tais como a celulose, hemicelulose e pectina, os quais podem ser convertidos em carboidratos mais simples e passíveis de fermentação. Mas mesmo assim, ainda há um volume considerável de biomassa para atender outras aplicações, como a descontaminação do meio ambiente.

A biomassa também tem sido objeto de investigação e tem mostrado a sua importância como fonte em potencial para oferecimento de recursos renováveis e abundantes que podem ser utilizados para a produção de vários componentes de baixo custo, como a lignina, celulose e quitosina, usados para a descontaminação de sistemas hídricos.

CRUZ et. al. (2007) descreve vários tipos de resíduos madeireiros para remoção de corantes iônicos (linuron, alacloro, metalaxil e clorpirifos) e não-iônicos (paraquat e

dicamba), evidenciando que resíduos madeireiros com maior teor de lignina são melhores para remoção desses tipos de corantes. As isotermas usadas para estudar a remoção do pesticida dicama mostram que a faixa de remoção variou de 0,29 a 2,37 $\mu\text{.g}^{-1}$.

O uso de partículas magnéticas tem se mostrado um método muito promissor aliado à técnica de adsorção, pois devido ao magnetismo as partículas podem ser facilmente separadas do meio. As mesmas podem ser combinadas com polímeros naturais ou sintéticos para obtenção de propriedades de adsorção seletiva, gerando assim nanocompósitos poliméricos magnetizados.

O desenvolvimento de compósitos baseados em constituintes de origem natural é considerado primordial, tanto pela aplicação tecnológica em potencial, como pela diminuição dos impactos ambientais resultantes da aplicação desses materiais. As propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pelas propriedades dos seus constituintes, pelas suas distribuições e pela interação existente entre eles. A finalidade de combinações é para promover características específicas para o material resultante, para cada tipo de aplicação desejada.

Nesse trabalho pretende agregar um maior valor aos resíduos da madeira de pinus, extraíndo a lignina, reagindo com grupo carboximetil e hidroximetil, para produção de nanocompósitos da lignina modificada com nanopartículas magnéticas do tipo MnFe_2O_4 . Esses nanocompósitos magnéticos produzidos serão utilizados para remoção dos cátions do corante azul de metileno em água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

Há uma grande preocupação com a contaminação do meio ambiente, principalmente com a água, pois é uma fonte essencial para a sobrevivência do ser humano, sendo utilizada pelo homem para satisfazer suas necessidades metabólicas em quase todas as suas atividades. A contaminação ocorre em toda parte do mundo, a todo tempo, mesmo nos procedimentos mais simples como o ato de lavar a louça ou na lavagem de roupa. A contaminação é a presença de seres patogênicos, que provocam doenças, ou substâncias nocivas ao ser humano. Já a poluição da água é a alteração da qualidade ambiental de tal forma que a comunidade exposta não consegue neutralizar os efeitos negativos e algum tipo de risco é identificado (ROCHA et. al., 2009).

ALVES FILHO (2012) descreve que muitas das capitais do Brasil fornecem água contaminada para a população. Sendo assim, existe uma preocupação para um tratamento adequado da água no Brasil. Há plantas aquáticas com elevado potencial para remoção de poluentes nesse meio. O uso de aguapé ou também conhecido como jacinto d'água (*Eichhornia crassipes*) estudado por SMOLYAKOV (2012) para remoção de íons de Zn^{II} , Cu^{II} , Pb^{II} e Cd^{II} .

O desenvolvimento da atividade industrial resultou em uma série de produtos de primeira necessidade que fizeram essencial o seu papel na sociedade atual, como por exemplo, os métodos de tingimento utilizados nas indústrias têxteis. A utilização de corantes é um processo milenar, utilizando originalmente substâncias de origem natural, provenientes de vegetais, moluscos e minerais (CARDOSO, 2012). Mais recentemente, com o desenvolvimento da química orgânica, diversos corantes sintéticos foram desenvolvidos.

Com o crescimento na utilização dos corantes pelas indústrias, ocorre a geração de um grande volume de efluentes contaminados durante os processos de tingimento. A contaminação se dá pelas perdas ocorridas durante os processos de fixação da tintura às fibras e nas lavagens para retirar o excesso do corante. Pela sua própria natureza, são facilmente detectados ao olho nu, podendo causar drásticas mudanças de coloração nas águas. Assim uma pequena quantidade de corantes lançada em efluentes aquáticos, pode

comprometer o sistema aquático (GUARATINI; ZANONI, 2000). Quando são lançados como resíduos industriais em água, os corantes, por serem muito solúveis em água, podem ser absorvidos e/ou adsorvidos pelos tecidos animais e vegetais, prejudicando o meio ambiente e trazendo contaminação não apenas para água, mas também para os animais e vegetais, ou seja, contaminando praticamente todo o ciclo da cadeia alimentar (NEUMANN et al., 2000). A presença de corantes na água reduz a penetração da luz, interferindo nos processos de fotossíntese da flora aquática. Alguns corantes também podem apresentar atividade citotóxica, podendo causar danos ao equilíbrio ambiental quando descartados de forma inadequada (ROCHA et. al., 2009).

Os corantes são aplicados em vários segmentos industriais, dentre eles a indústria de cosméticos, que utiliza para colorir produtos de higiene pessoal, maquiagens e perfumes, o setor alimentício, para colorir molhos, geléias, biscoitos, temperos, refrigerantes e alimentos em geral, e a indústria têxtil, que os utiliza para colorir fibras e tecidos (CARDOSO, 2012).

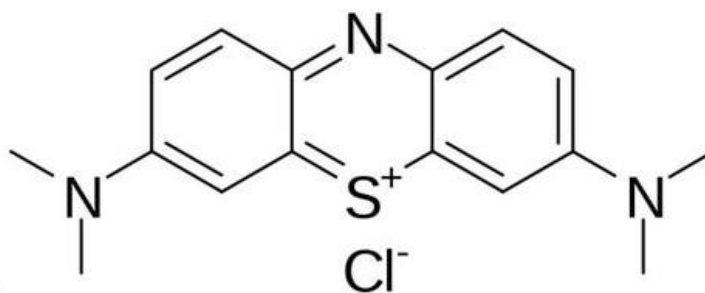
Pesquisadores do Laboratório de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental Prof. Dr. Abílio Lopes (LEAL) estão utilizando organismos aquáticos para detectar os impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo. Através de testes ecotoxicológicos demonstram que alguns corantes são bastante tóxicos, pois causam efeitos danosos, mesmo em pequenas concentrações. Aproximadamente 100 µg de corante por litro de água já são suficientes para provocar danos ambientais, como, a morte de pulgas d'água, um microcrustáceo, que constituem um grupo primariamente aquária com grande representatividade em corpos de águas lênticos, e também inibem o crescimento de algas de água doce, sendo os dois de alta importância em muitas cadeias alimentares, que são consumidores primário e produtores da cadeia alimentar desse ecossistema respectivamente (ALVES FILHO, 2012).

Corantes quando são absorvidos pelo corpo humano podem trazer grandes complicações à saúde do homem. Algumas pesquisas têm mostrado que algumas classes de corantes podem causar irritação na pele, nas vias aéreas e, se ingeridos, podem gerar substâncias com propriedades e mutagênicas, como, por exemplo, toluidinas, benzidinas e radicais livres. Alguns casos de câncer em órgãos como rins, bexiga e fígado foram relatados em trabalhadores de indústria de corantes (CARDOSO, 2012).

2.2 CORANTE AZUL DE METILENO

O azul de metileno (Figura 1) é um corante orgânico catiônico utilizado como, desinfetante e antisséptico, é empregado na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos, também é utilizado como fotossensibilizador e como traçador de águas contaminadas, trata-se da utilização do azul de metileno como indicador da presença de substâncias orgânicas em corpos de água. Através da decomposição aeróbica destas substâncias, o azul de metileno na qualidade de agente redutor perde sua coloração, indicando o grau de poluição por material orgânico. A redução do azul de metileno pode-se verificar o índice de poluição de um curso de água pelo excesso de matéria orgânica. (LEAL, 2012).

Figura 1 – Estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: Do Autor

O azul de metileno é uma das substâncias mais utilizadas para tingir algodão, madeira e seda. Esse corante pode causar queimação nos olhos, podendo causar danos permanentes aos olhos humanos e animais. Além disso, pode ocasionar dificuldade de respiração caso inalado. Caso ingerido pode produzir uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômitos, sudorese profunda e confusão mental (RAFATULLAH et. al., 2010). Assim o tratamento de resíduos de corantes possui elevada importância devido aos seus impactos nocivos sobre as águas receptoras.

2.3 SILVICULTURA NO BRASIL

O Brasil possui uma grande cobertura florestal, a segunda maior cobertura florestal do mundo, ficando apenas atrás da Rússia. O ministério do Meio Ambiente estima que 69% dessa cobertura tenham potencial produtivo. Assim o Brasil

desenvolveu uma estrutura produtiva no setor florestal, incluindo as florestas plantadas, especialmente com Pinus e Eucalipto e suas relações com produtores de equipamentos, insumos e projetos de engenharia. Estima-se que o setor florestal é responsável por 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB de 2007) do Brasil e por 7,3% de exportações totais do país, sendo o setor de celulose responsável por cerca de 40%. E ainda o setor é responsável por gerar sete milhões de empregos (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS - SNIF).

A introdução de espécies florestais em outro continente nas mesmas condições climáticas do continente nativo tem permitido o desenvolvimento da cultura em larga escala e de forma satisfatória, tendo em vista o distanciamento de pragas e doenças naturais existentes no ambiente original. Dentre os principais gêneros florestais não nativos no Brasil, pode-se afirmar que o Pinus e Eucalipto são os mais plantados, como mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Áreas de árvores plantadas no Brasil por estado e gênero em 2015.

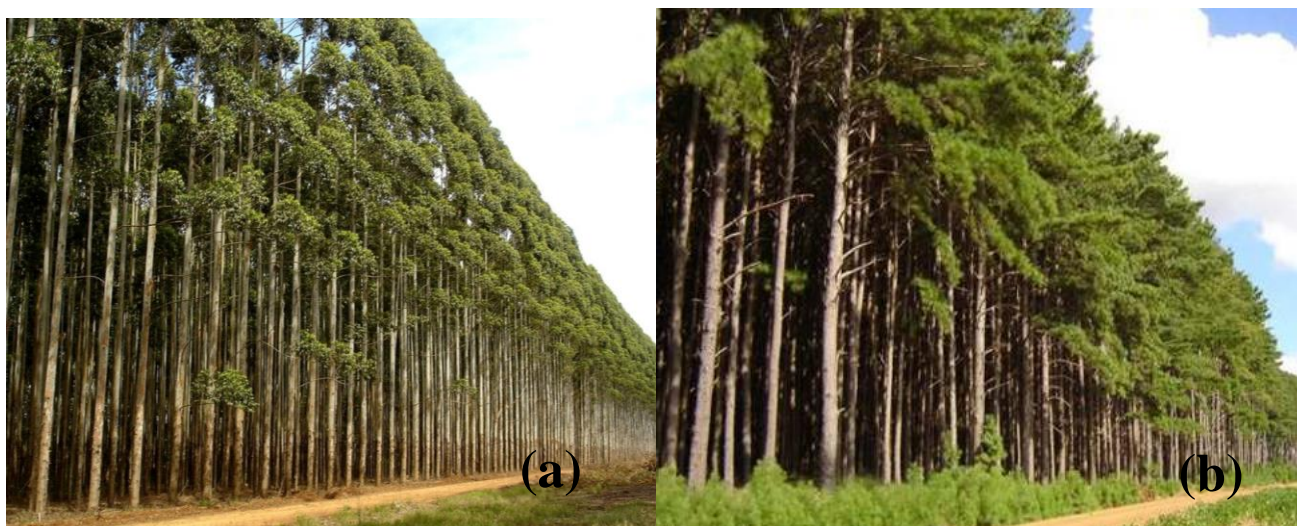


Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016.

A área total de árvores plantadas no Brasil no ano de 2015 foi de 7,8 milhões de hectares. Os plantios de Eucalipto ocupam 5,6 milhões de hectares de área plantada, principalmente, em Minas Gerais (24%), em São Paulo (17%) e no Mato Grosso do Sul (15%). Os plantios de Pinus ocupam 1,6 milhões hectares e concentram-se no Paraná (42%) e em Santa Catarina (34%).

No Brasil, os plantios de florestas começaram há mais de um século. Em 1904, o pioneiro Edmundo Navarro de Andrade trouxe mudas de Eucalipto (*Eucalyptus spp.*) (Figura 3a) para plantios que produziriam madeira para dormentes das estradas de ferro. O eucalipto é um gênero arbóreo pertencente à família de Mirtáceas (angiospérmicas), sendo nativo, principalmente, da Austrália. A madeira de Eucalipto é utilizada para os mais variados fins, como celulose e papel, óleos essenciais, produtos de higiene e limpeza, móveis, construção civil, postes, mourões, chapas de fibras, laminados, compensados, MDF, carvão e lenha. Em 1947 o Pinus (*Pinus spp.*) (Figura 3b), originário das Américas do Norte e Central, foi trazido ao Brasil, tendo sido inicialmente plantado na região sul. A madeira de Pinus pertence a espécie de coníferas. As principais utilizações da madeira são para serrados, construção civil, celulose e papel, laminados e MDF (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS - SNIF).

Figura 3 – Plantação da floresta de (a) eucalipto e (b) pinus.

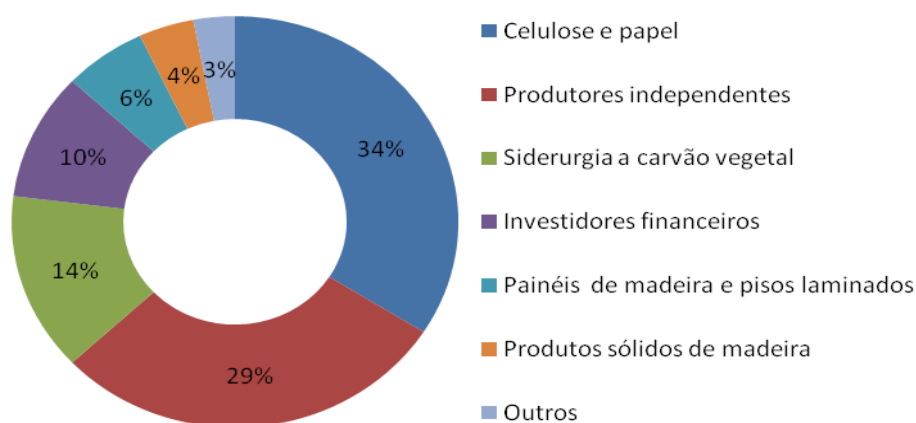


Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016.

Os plantios florestais apresentam-se em sua maior parte em sistema de monocultura. As pesquisas tem avançado na área de sistemas agroflorestais que tem demonstrado resultados positivos nos aspectos econômicos, ambientais e sociais. As funções mais importantes das florestas plantadas são: a diminuição da pressão sobre florestas nativas; o reaproveitamento de terras degradadas pela agricultura; sequestro de carbono; proteção do solo e da água; ciclos de rotação mais curtos em relação aos países com clima temperado e maior homogeneidade dos produtos, facilitando a adequação de máquinas nas indústrias (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016).

A madeira é uma das matérias-primas utilizadas mais antiga do mundo. A utilização da madeira em alta escala se deve à razão entre a sua resistência e o seu peso que são altos, por isso é um excelente material para construção. A madeira também é uma das principais matérias-primas da indústria do papel (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS - SNIF). Na figura 4 mostra a composição da área de árvores plantadas por segmento no Brasil no ano de 2015 (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016).

Figura 4 - Composição da área de árvores plantadas por segmento no Brasil no ano de 2015.



Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016.

Da área total de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil em 2015, 34% pertence às empresas do segmento de celulose e papel. Em segundo lugar, 29% encontram-se proprietários independentes e fomentados, que investem em plantios florestais para comercialização da madeira *in natura*. Na sequência, com 14%, aparece siderurgia a carvão vegetal. Os investidores financeiros detêm 10% dos plantios de árvores plantadas. Os segmentos de painéis de madeira e pisos laminados (6%), de

produtos sólidos de madeira (4%) e outros (3%) complementam a distribuição das áreas de árvores plantadas.

No Brasil 100% da produção industrial da celulose e papel tem como origem as florestas plantadas das espécies de Pinus e Eucalipto. O emprego de uma ou de outra, aliado ao processo adequado de polpação, determina as características da polpa celulósica e, conseqüentemente, o tipo de papel obtido. A constituição química da madeira (Tabela 1) é composta principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina (BORGES; QUIRINO, 2004).

Tabela 1 – Composição típica da madeira dos gêneros Pinus e Eucalipto.

Componentes (%)	Eucalipto	Pinus
Celulose	34 – 48	40 – 45
Hemicelulose	20 – 25	10 – 13
Lignina	20 – 29	26 – 34

Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016.

O papel pode ser obtido a partir de celulose de muitas variedades, podendo a celulose ser classificada em duas categorias, fibras curtas e fibras longas. O eucalipto é considerado uma madeira dura, contendo a celulose de fibras curtas, de menor resistência, alta maciez e boa adsorção. Essas fibras são ideais para a produção de papéis como os de imprimir e escrever, de fins sanitários (papel higiênico, toalhas de papel e guardanapos) entre outros. Já o Pinus é considerado uma madeira mole, contendo a celulose de fibras longas, conferindo elevada resistência físico-mecânica ao papel, ideal para a produção de embalagens, papel cartão, papéis de imprensa e especiais, entre outros tipos (CNI, 2010).

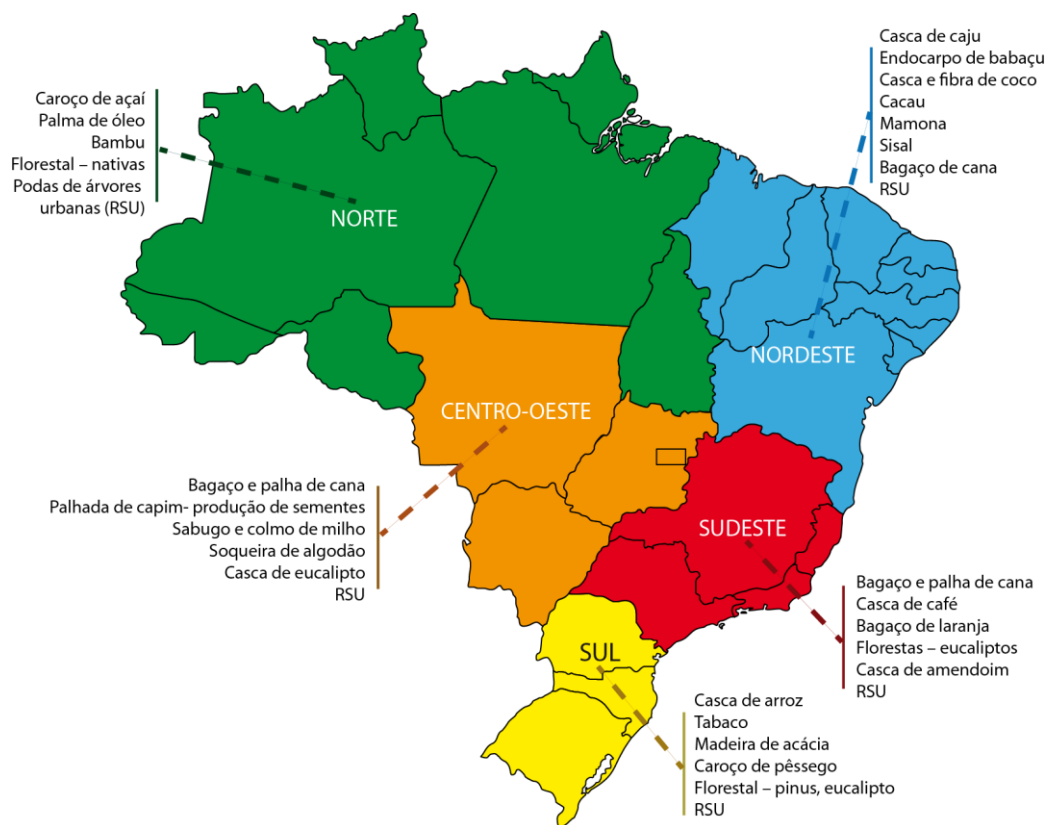
2.4 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os resíduos gerados nas atividades industriais e agrícolas podem gerar grandes danos ambientais se não forem definitivamente tratados. O aumento da produção de resíduos vem provocando impactos ambientais, pois sua taxa de geração é maior que sua taxa de decomposição. Assim há uma necessidade de reduzir, reciclar e reaproveitar os resíduos produzidos pelo homem (BORTOLIN, et. al., 2012).

A agroindústria é um dos segmentos mais importantes da economia brasileira, com importância tanto no abastecimento interno e também na exportação de alimentos. Porém a considerável produção de resíduos sólidos e líquidos, desde a etapa de extração da matéria prima estendendo-se durante todas as etapas do processo industrial que em alguns casos são dispostos em aterros sanitários, reduzindo sua vida útil, ou simplesmente estocada próximos às áreas de produção, sem uma alternativa de destino final definida, o que pode gerar problemas sanitários e ambientais (DIAS, et. al., 2012).

Na maioria das vezes estes resíduos podem ser transformados em insumo agrícola e utilizados como um condicionador de solo de boa qualidade e de baixo custo. Na figura 5 mostra um mapa sobre a localização de alguns resíduos agroindustriais nas regiões no Brasil.

Figura 5 – Tipos de resíduos agroindustriais nas regiões do Brasil.



Fonte: DIAS et. al, 2012.

De acordo com o levantamento de SOUZA (2002) o Brasil produz aproximadamente 250 milhões de toneladas/ano de resíduos agroindustriais, cujo potencial é enorme se aplicados à produção energética ou gerar produtos de aplicação na indústria farmacêutica e de alimentos. Embora grande parte dos resíduos

agroindustriais já apresente aplicação corrente, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é subutilizada no país. Na maioria das vezes é deixada para decomposição natural no solo, sem aproveitamento da energia nela contida e gerando passivos ambientais importantes, não apenas pela produção de gás carbônico, mas também pela formação de metano.

A geração de resíduos está associada no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia agroindustrial, não possuem valor econômico evidente. Estima-se que, em média, de 20% a 30% da safra de grãos, de frutas e de hortaliças colhidas no Brasil sejam desperdiçados no caminho entre a lavoura e o consumidor. Os dados sobre o tipo e o volume de resíduos gerados no agronegócio mundial sem valor agregado são escassos (BORTOLIN, et. al., 2012).

Resíduos podem representar perda da biomassa e de nutrientes, além de aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos quando da lixiviação de compostos, acarreta problemas de saúde pública. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final. Atenção especial tem sido voltada à minimização ou reuso de resíduos e ao estabelecimento de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis (DIAS, et. al., 2012).

2.5 RESÍDUOS MADEIREIROS

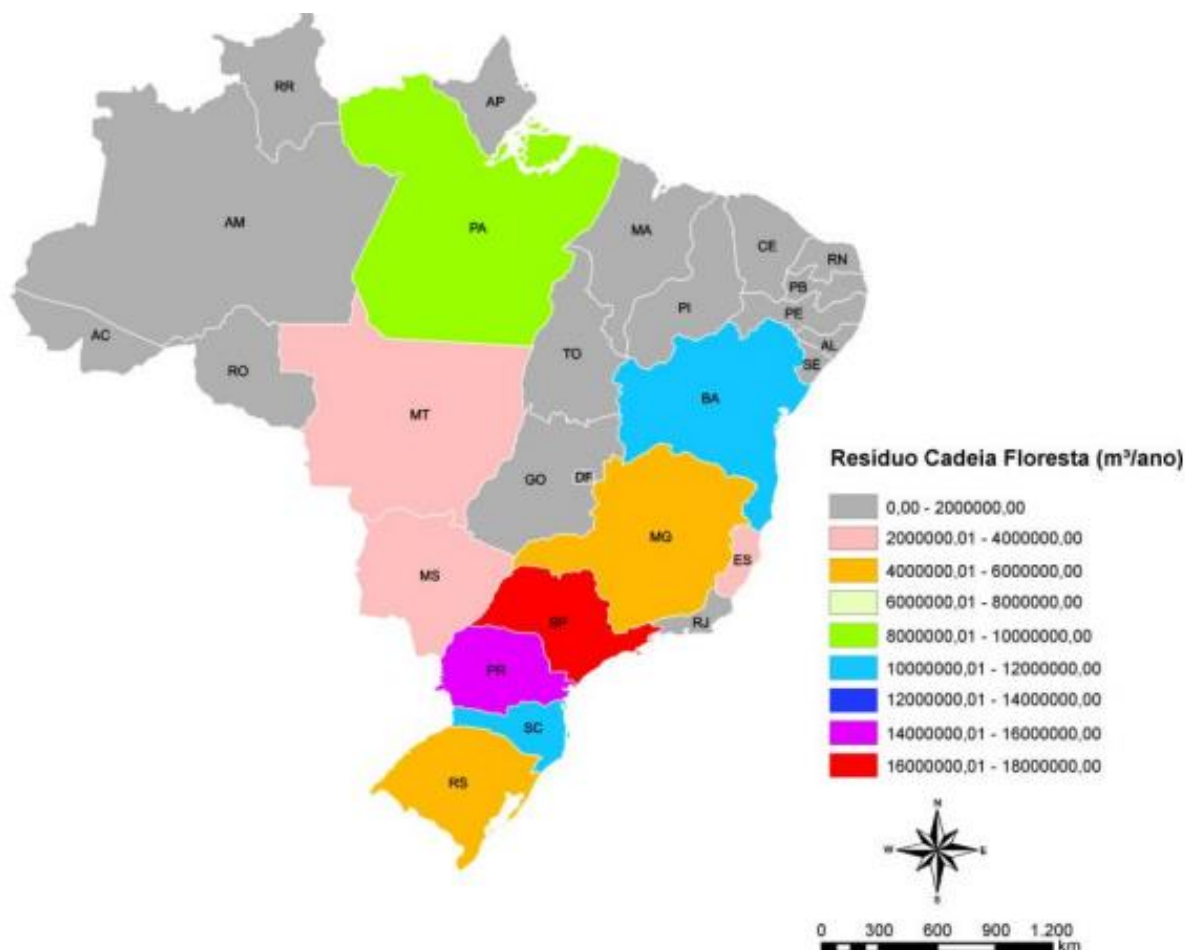
Com a crescente demanda de madeira serrada nos últimos anos, o estudo da cadeia produtiva do segmento passou a receber uma atenção especial. Os produtos oriundos de base florestal são os mais variados, podendo ser divididos em oito cadeias produtivas principais: chapas e compensados; óleos e resinas; fármacos; cosméticos; alimentos; carvão, lenha e energia; papel e celulose; madeira e móveis.

Em 2015, o setor gerou 46,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo que desse total, 33 milhões (70,5%) foram gerados pelas atividades florestais e 13,8 (29,5%) pelas industriais. Na atividade florestal, 99,7% dos resíduos sólidos, principalmente cascas, galhos e folhas, são mantidos no campo para proteção e fertilização do solo. Na indústria, 65,9% dos resíduos são destinados à geração de energia por meio da queima

em caldeiras, que geram vapor e, eventualmente, energia elétrica para o processo produtivo (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016).

O processamento da madeira de Pinus no Brasil na indústria madeireira aumentou nos últimos anos em razão ao reflorestamento com incentivos fiscais. Assim a geração de resíduos é uma consequência natural do processo de transformação da madeira e, se não tratada corretamente, pode comprometer o ecossistemas locais e regionais. Na Figura 6 é possível verificar a produção de resíduos da madeira de Pinus no Brasil.

Figura 6 – Produção de resíduos da madeira de Pinus os estados brasileiros.



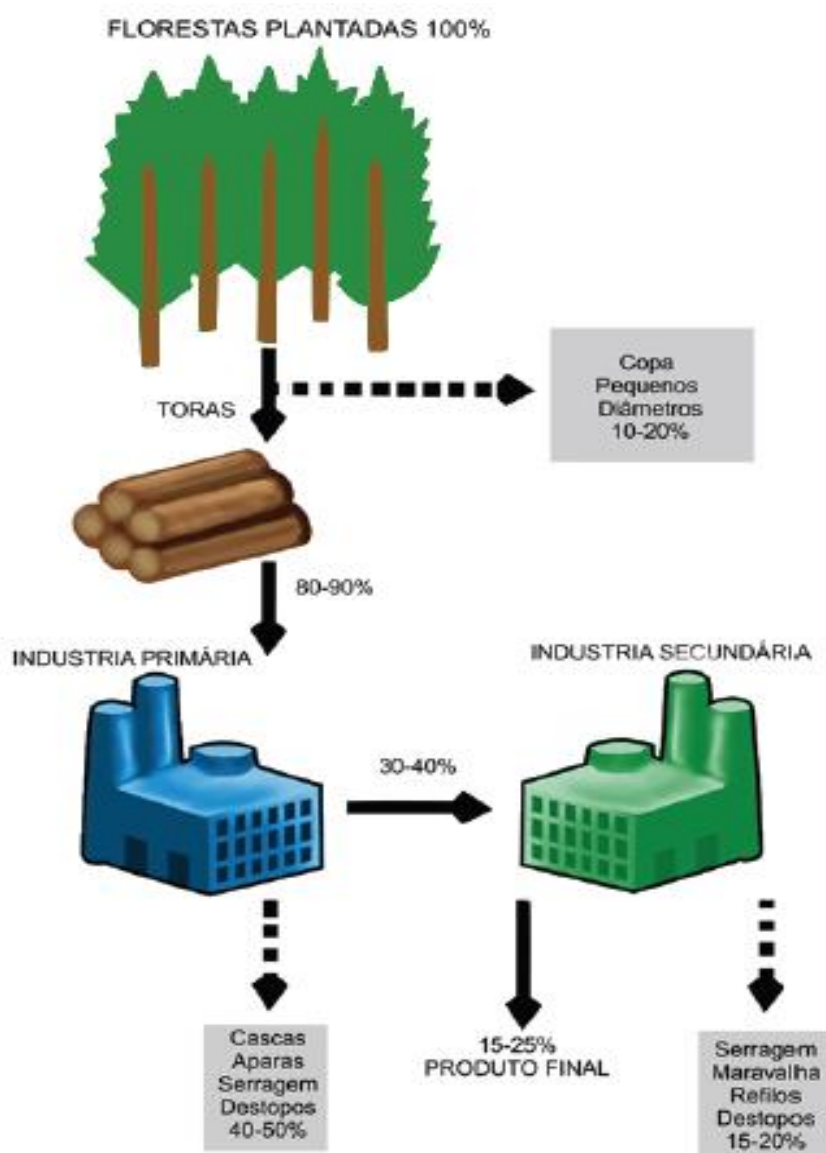
Fonte: INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ, 2016.

De acordo com o gráfico o estado com a maior produção de resíduos da madeira é o estado de São Paulo. E o Paraná é o segundo estado com mais produção de resíduos da madeira de Pinus no Brasil, isso ocorre devido ser o estado com a maior plantação da espécie.

A geração de resíduos de madeira está ilustrada na Figura 7. Na cadeia de florestas plantadas, são gerados entre 75% e 90% de resíduos em todo o processo produtivo (DIAS, et. al., 2012).

Independentemente do tipo de indústria madeireira, a geração de resíduos é consequência direta do processamento primário ou secundário da madeira sólida. A maioria dos resíduos da cadeia produtiva madeireira é gerado no processamento primário. A questão do resíduo florestal na indústria é muito discutida, pois o volume de perdas e o não aproveitamento são considerados grandes, mesmo em marcenarias e pequenas serrarias.

Figura 7 – Geração de resíduos na cadeia de florestas plantadas.



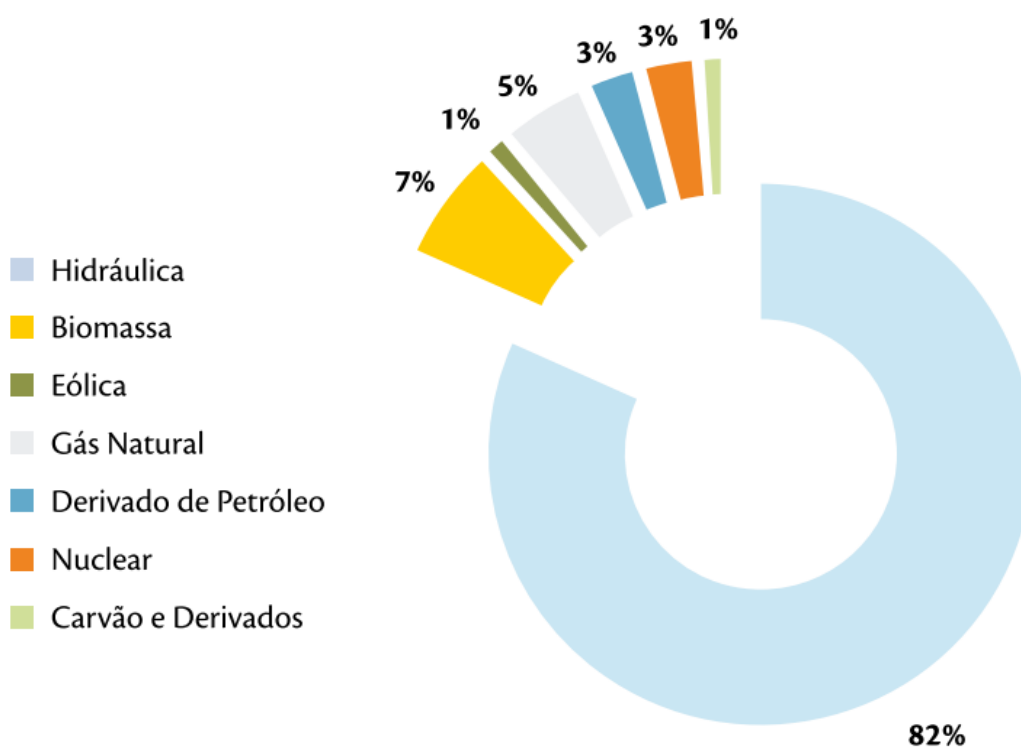
Fonte: DIAS et. al., 2012.

2.6 GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DA BIOMASSA

A biomassa é uma das fontes para a produção de energia com maior potencial de crescimento nos próximos anos. Tanto no mercado internacional, como no mercado interno, ela é considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética e a consequente redução da dependência dos combustíveis fósseis.

A Figura 8 apresenta a estrutura da oferta interna de eletricidade no Brasil em 2014.

Figura 8 – Produção primária energética no Brasil.



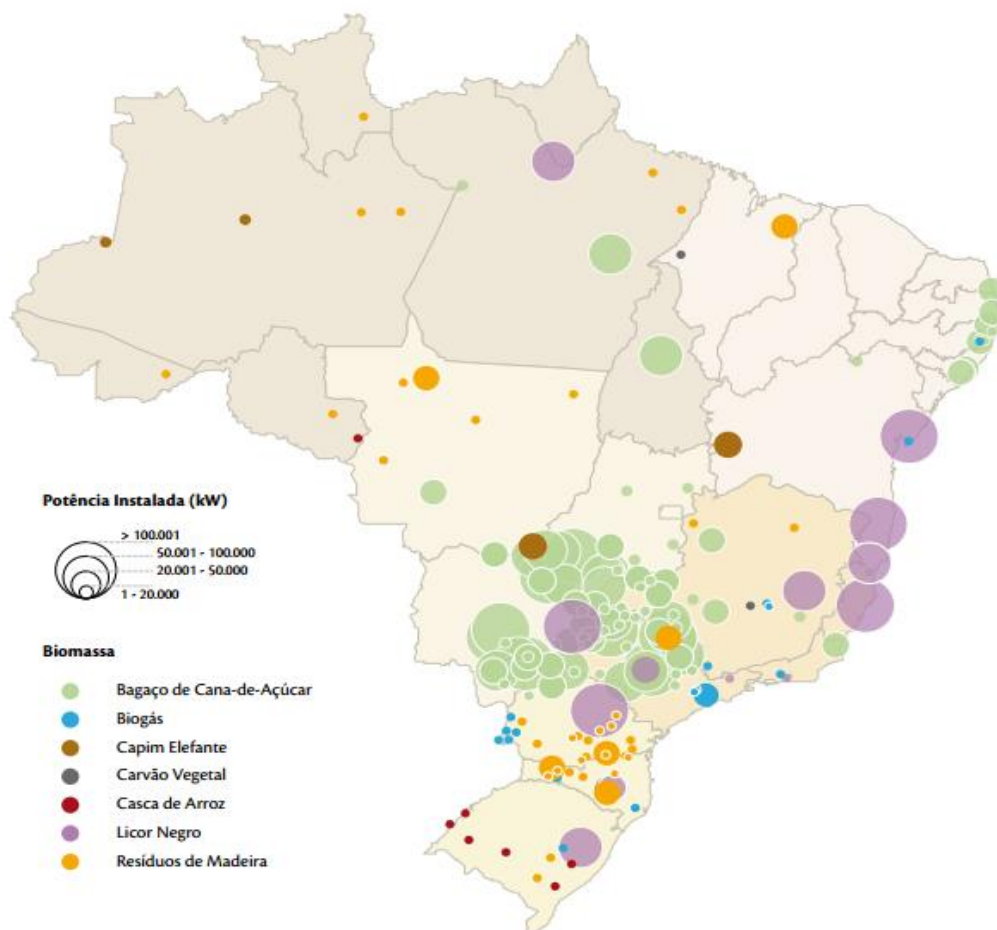
Fonte: BRASIL, Ministério de Minas e Energia, 2015.

O Brasil dispõe de uma matriz elétrica de origem predominantemente renovável, com destaque para a geração hidráulica que responde a 82% da oferta interna. A biomassa é a segunda fonte mais utilizada para a produção de energia primária no Brasil. As fontes renováveis representam 96% da oferta interna de eletricidade no Brasil (EPE, 2015).

A utilização da biomassa como fonte de energia elétrica tem sido crescente no Brasil, principalmente em sistemas de co-geração, pela qual é possível obter energia térmica e elétrica, dos setores industriais e de serviços.

Na Figura 9 é possível observar no mapa a geração de biomassa em cada região do Brasil.

Figura 9 – Tipos de biomassa para geração de energia no Brasil.



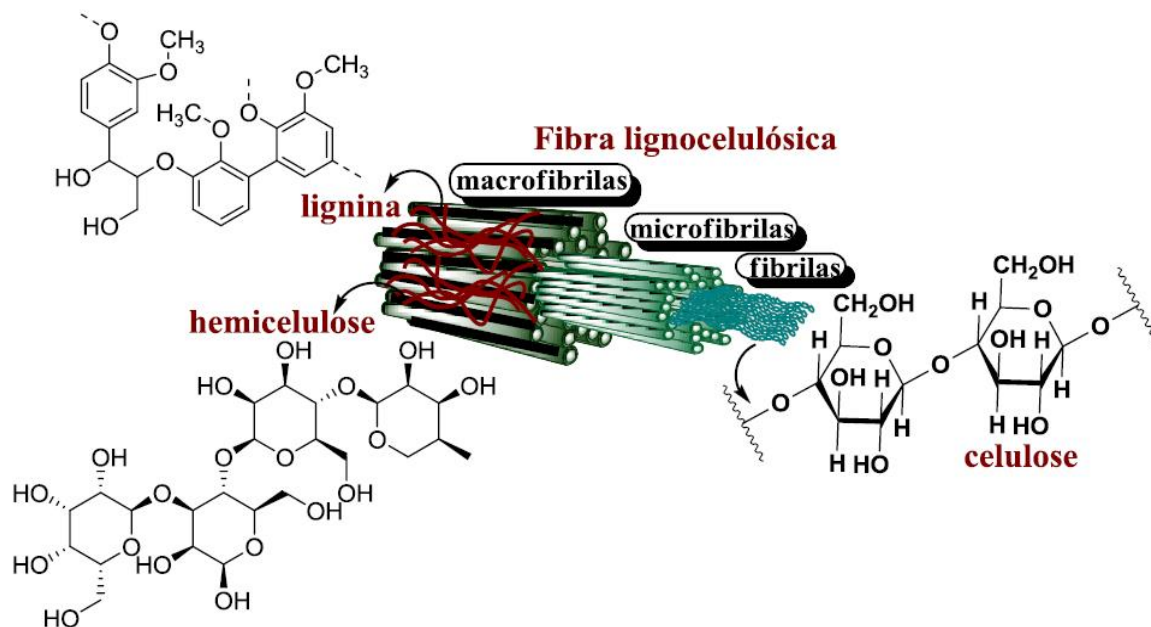
Fonte: BRASIL, Ministério de Minas e Energia, 2015.

Nos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Goiás e no Triângulo Mineiro é predominante a utilização do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de energia. O licor negro (também denominado lixívia, é uma solução complexa formada durante o processo de polpação da indústria de papel e celulose) tem uma grande utilização na produção de energia no Brasil. Já os resíduos de madeira possuem uma predominância na região Sul, onde normalmente são cultivados (BRASIL, Ministério de Minas e Energia, 2015).

2.7 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa lignocelulósica é a matéria-prima que se origina principalmente pelas atividades agrícolas, tornando-se a mais abundante do mundo. Essa biomassa pode ser dividida em três categorias: biomassa virgem (inclui todas as plantas de ocorrência natural, como: árvores, sisal), resíduos de biomassa (incluem todos os subprodutos de baixo valor em setores agroindustriais, palha de milho, bagaço da cana-de-açúcar) e cultivos geradores de energia (inclui culturas com alto rendimento para produções de biocombustíveis de segunda geração, como: madeira, milho). O esquema de estrutura de um material lignocelulósico é mostrado na Figura 10 (RODRIGUES, 2014).

Figura 10 – Estrutura de uma fibra lignocelulósica.



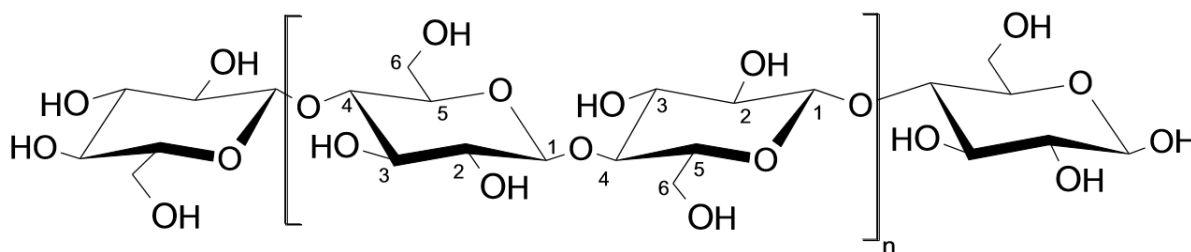
Fonte: RODRIGUES, 2014.

Fibras vegetais podem ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (junça, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi); do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros. Devido a isso, elas diferem consideravelmente uma das outras, mas possuem em comum o fato de serem constituídas basicamente por três componentes: celulose, lignina e hemicelulose (RODRIGUES, 2014).

2.8 CELULOSE

A celulose é o constituinte principal do tecido vegetal, e um dos biopolímeros mais abundantes. Na celulose ocorrem interações entre os grupos de hidroxila que participam de ligações de hidrogênio intramoleculares (entre moléculas de anidroglicose da mesma cadeia macromolecular), responsável pela rigidez e intermoleculares (entre moléculas anidroglicose de cadeias de macromoléculas adjacentes), responsáveis pela formação da fibra vegetal. A celulose é um polímero de estrutura linear (Figura 11) e apresenta caráter semicristalino (MORAIS; CAMPANA FILHO, 1999).

Figura 11 – Estrutura da Celulose.



Fonte: CERQUEIRA, 2009.

A celulose é um polímero consistindo em unidades de glicose que estão unidas por ligações glicosídicas $\beta(1,4)$ onde cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente.

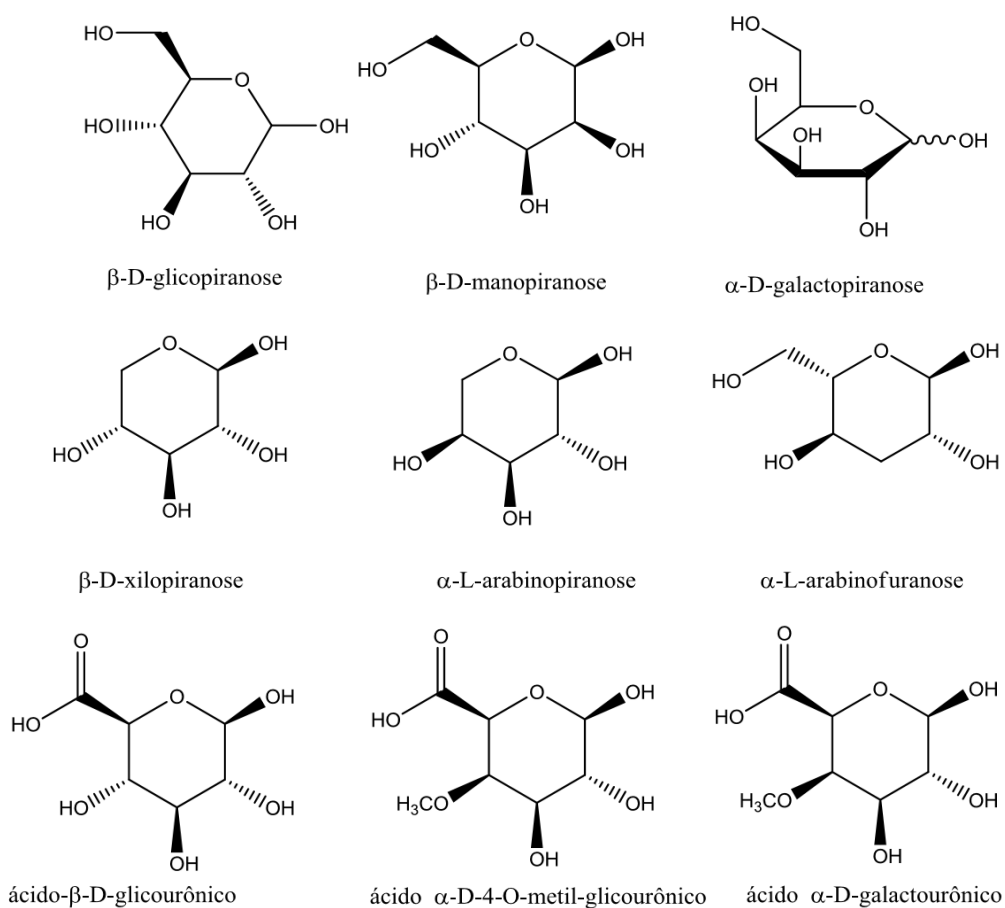
2.9 HEMICELULOSES

Hemiceluloses são polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas. O termo hemiceluloses não define um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo características próprias. Apesar da celulose e das hemiceluloses sofrerem reações semelhantes, há diferenças importantes entre suas reatividades. Estas diferenças são devidas muito mais à estrutura física do que à estrutura química, e são mais bem caracterizadas como diferenças em acessibilidade. As hemiceluloses, ao contrário da celulose, apresentam estruturas amorfas; possuem configuração irregular e ramificada e não formam arranjo

fibroso, logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose (CERQUEIRA, 2009).

Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glicose como unidade fundamental, as hemiceluloses são polímeros, em cuja composição podem parecer condensadas em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcares: β -D-glicopirranose, β -D-manopirranose, α -D-galactopirranose, β -D-xilopirranose, α -L-arabinopirranose, α -L-arabinofuranose, ácido β -D-glicourônico, ácido α -D-4-O-metil-glicourônico, ácido α -D-galactourônico. As estruturas dos principais açúcares estão mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Açúcares que compõe a hemicelulose.



Fonte: Do autor.

Madeiras de folhosas e coníferas diferem não apenas pela porcentagem do total de hemiceluloses, mas também na porcentagem individual de cada açúcar que compõem as hemiceluloses.

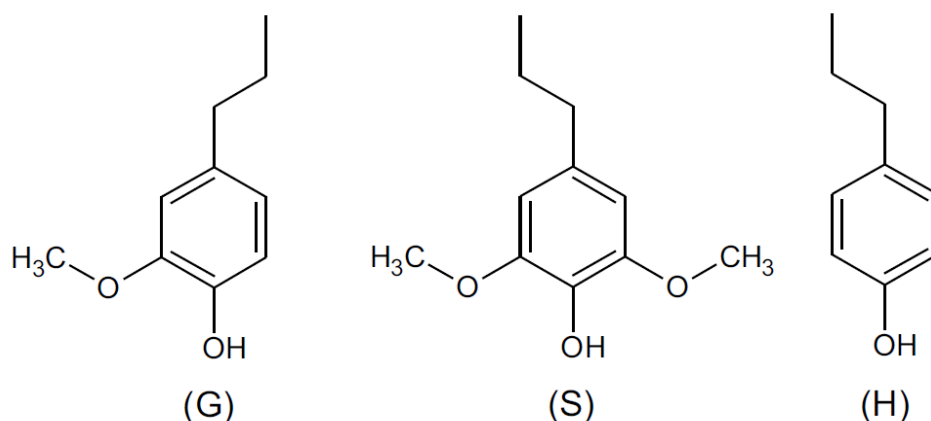
2.10 LIGNINA

A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal. A lignina é uma das fontes renováveis, biodegradável e abundante, razão pela qual tem despertado o interesse de pesquisadores e algumas indústrias, mas a lignina ainda não compete com os polímeros provenientes do petróleo, principalmente em por causa dos custos, certas propriedades e processamentos. A lignina não possui estrutura constituída por unidades repetidas, ou seja, corresponde a uma biomacromolécula que não pode ser classificada como polímero. Por não ser um polímero, algumas propriedades típicas de macromoléculas são comprometidas, dificultando o emprego desse biocomponente. Para que haja maior interesse na indústria de biomacromoléculas é necessário que haja novas tecnologias, envolvendo aspectos ambientais e econômicos.

A principal utilização da lignina nos dias atuais ainda é como fonte de energia. A maior parte da lignina obtida no processo de Kraft é utilizada para geração de energia, pois os processos químicos de recuperação estão baseados na incineração do licor negro obtido ao final do processo de polpação, sendo assim, um importante fator econômico. A sua utilização é geralmente baseada nas propriedades dispersantes e adesivas, sendo aplicados como dispersante para pigmentos, produtos cerâmicos, pesticidas, como emulsificante de óleos e látex, aditivo de concreto e cimento. Uma das principais razões para a lignina ainda ser utilizada, em sua maior parte, como fonte de energia está associada à sua estrutura química complexa (LIN; DENCE, 1992).

A lignina é um dos principais componentes da biomassa vegetal, possuindo natureza aromática e muito complexa. Estão presentes em muitas espécies vegetais com teores que variam de 15% a 36%, e não possuem a mesma estrutura química em todas elas. A macromolécula é derivado de unidades de fenilpropânicas (unidades C-9) que tem sua origem na polimerização desidrogenativa dos alcoóis: coniferílico (unidade guaiacila), sinapílico (unidade siringila) e cumarílico (unidade p-hidroxifenila) (Figura 13) (MORAIS; CAMPANA FILHO, 1999).

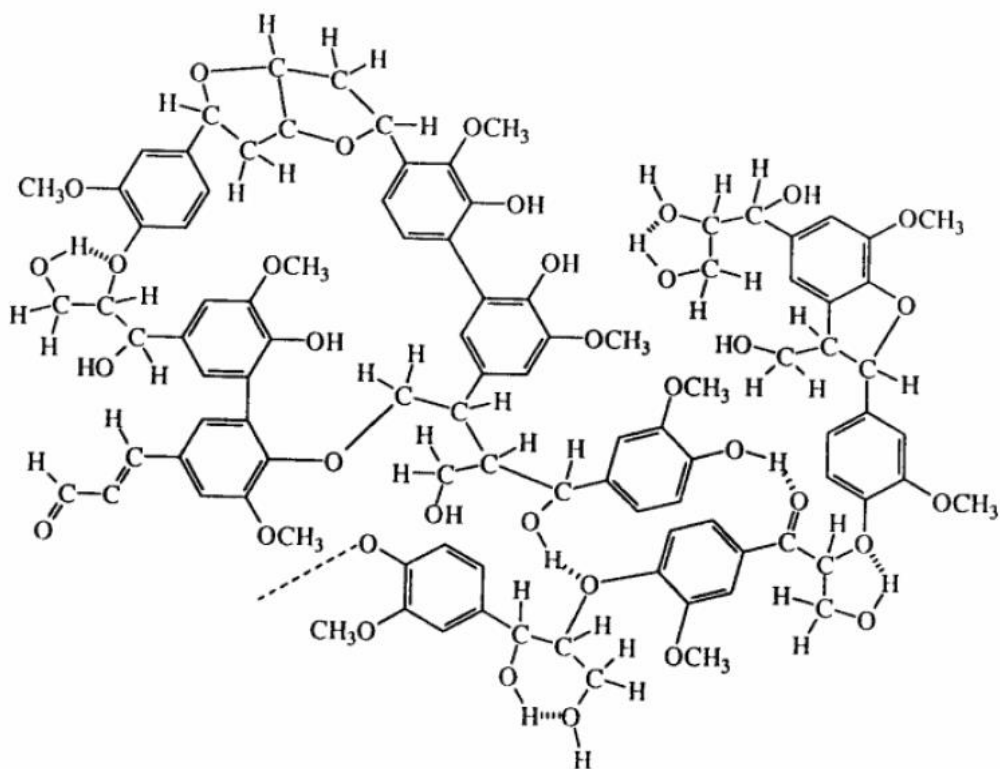
Figura 13 – Unidades estruturais da lignina: (G) guaiacila, (S) siringila, (H) p-hidroxifenila.



Fonte: CERQUEIRA, 2009.

O comportamento químico da lignina é governado, principalmente, pela presença de diferentes grupos funcionais encontrados na macromolécula. A Figura 14 relewa a presença de éteres (alifáticos e aromáticos), alcoóis alifáticos e benzílicos, fenóis e em menor proporção grupos carbonila (aldeídos, cetonas e ésteres).

Figura 14 – Modelo estrutural da macromolécula de lignina de madeiras.



Fonte: SOUZA, 2006

A lignina é um material hidrofóbico, altamente ramificado. É uma substância química que confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra (LIN; DENCE, 1992).

A presença de diferentes unidades precursoras e o elevado número de combinações possíveis entre as unidades precursoras faz com a estrutura da macromolécula de lignina seja bem mais complexa que a apresentada pela celulose e hemicelulose. Uma das classificações possíveis para a lignina é estabelecida em função das espécies vegetais e dos padrões aromáticos de substituição (CERQUEIRA, 2009).

A lignina presente em espécies coníferas são mais homogêneas, contendo quase que exclusivamente unidades de guaiacila. Já a lignina presente em espécies folhosas apresenta quantidades equivalentes de grupos guaiacila e siringila, e pequenas unidades de p-hidroxifenila (LIN; DENCE, 1992).

Segundo SRIVASTAVA et. al. (1994) a lignina também pode ser aplicada visando a remoção de íons Zn (II) e Pb (II). A capacidade de remoção da lignina foi de 1587 mg.g⁻¹ de Pb(II) e 73 mg.g⁻¹ de Zn (II) na temperatura de 25°C. CRIST et. al (2002) evidenciou que o processo entre metal e lignina não segue apenas um processo de adsorção e sim um elaborado processo de deslocamento de prótons ou metais ligados com as suas respectivas constantes de equilíbrio.

2.11 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas magnéticas podem exibir propriedades superparamagnéticas, isto é, apresentam magnetização na presença de campo magnético sem permanecerem magnéticas quando o mesmo é removido. As nanopartículas possuem inúmeras aplicações em diferentes campos, como, por exemplo, biomedicina (ANTAL et. al., 2015), bioquímica (KLEM et. al., 2005), catálise (PHAN et. al., 2006) e biossensores (FUENTES et. al., 2005). Na figura 15 observa-se o efeito de um campo magnético externo na nanopartícula magnética.

Figura 15 – Efeito de um campo magnético externo.



Fonte: PHAN, 2006.

Ferritas são óxidos duplos de ferro em conjunto com outro metal. Suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. A ferrita utilizada no presente estudo possui estrutura molecular geral $MnFe_2O_4$, mas em tamanho nanômetros, sendo nanopartículas magnéticas do tipo $MnFe_2O_4$.

Nos últimos anos, a utilização de nanopartículas magnéticas como solução para problemas ambientais tem aumentado devido a estas atuarem como adsorventes de contaminantes aquosos ou gasosos que, após adsorção, são separadas por meio de um processo magnético simples (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

Diversos trabalhos discutem a eficiência das nanopartículas magnéticas como removedores de metais tóxicos e íons diversos em água. HUA et. al. (2012) descreve que nanopartículas de óxidos metálicos, *e.g.*, óxidos de ferro, alumínio e de manganês, apresentaram uma boa eficiência para a remoção de íons metálicos em água. A eficiência observada levou em consideração o fato de a remoção ser rápida, com alta capacidade de remoção e preferência de sorção por íons metálicos. CONCEIÇÃO et. al. (2007) discutiu o uso de nanopartículas magnéticas para remoção de poluentes em água e verificou que hidrotalcitas modificadas apresentaram alta capacidade de adsorção de ânions em solução, semelhante às hidrotalcitas de partida. PEREZ (2014) apresentou a inserção de carboximetil celulose e carboximetil amido na superfície de nanopartículas magnéticas, do tipo $MnFe_2O_4$, visando remoção de íons de chumbo (II). Em apenas um minuto de exposição as NPM's modificadas com carboximetil celulose removeu cerca de 74% de íons de chumbo (II) de uma solução de 30ppm. Os estudos também mostram

que nessa concentração, a exposição das NPM's em 30 minutos e após 180 minutos permitiu remover praticamente 100% deste poluente.

GONÇALVES et. al. (2009) utilizou carvão com partículas de óxidos de ferro do tipo Fe_2O_3 , finamente dispersa na superfície para a remoção do corante de azul de metileno, obteve uma eficiência de 80% na remoção da coloração.

2.12 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido (adsorvente) é exposta a um gás ou líquido (adsorvato). Mais precisamente pode definir-se adsorção como o enriquecimento de um dado fluido, ou aumento da densidade desse fluido na vizinhança da interface (ATKINS, 2003).

A adsorção em fase sólida explora a capacidade que certos sólidos tem de agrupar em sua superfície substâncias específicas que estejam presentes em soluções aquosas. O fenômeno de adsorção sólido/líquido consiste na transferência de massa de um soluto, presente em uma fase líquida, para uma superfície porosa de uma fase sólida. A adsorção é um processo de interfaces no qual se cria um filme do adsorvato na superfície do material adsorvente (ATKINS, 2003).

A natureza da interação adsorvente/adsorvato depende das espécies envolvidas. O processo de adsorção é classificado em: adsorção física (fissorção) e adsorção química (quimissorção) (CARDOSO, 2011). Na quimissorção, as forças de atração químicas, geralmente ligações covalentes, agem entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Por outro lado, na fissorção, as forças físicas como forças de Van der Waals ou eletrostáticas atuam entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Embora essa distinção seja conceitualmente útil, existem muitos casos intermediários em que nem sempre é possível classificar um determinado sistema de forma evidente.

A remoção da cor de efluente é resultante dos mecanismos de adsorção e de troca iônica (sítios com cargas no adsorvente) e é influenciada por uma série de fatores, tais como tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho dos poros do adsorvente, tamanho de partícula, temperatura em que ocorre o processo, acidez do meio (solução do adsorvato) e o tempo de contato entre as fases (CALVETE, 2010).

2.13 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura.

Existem muitas equações para analisar os dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Nesse trabalho foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

A equação modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916) é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. A isoterma de Langmuir está baseada nas seguintes suposições:

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios tem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 1, representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_L \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde: q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_L é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e K_L é a constante da energia livre de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a questionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada.

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energia adsorptivas (FREUNDLICH, 1906). O modelo de isoterma de Freundlich é representado na equação 2:

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n_F} \quad (2)$$

onde: K_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e n_F é o fator de heterogeneidade (adimensional).

O modelo de isoterma de Sips é a combinação das isotermas de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Sips (UMPLEBY, et. al. 2001), tem a seguinte equação:

$$q_e = \frac{Q_S \cdot K_S \cdot c_e^{n_S}}{1 + K_S \cdot c_e^{n_S}} \quad (3)$$

onde: Q_S é a capacidade máxima de adsorção para Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_S constante de equilíbrio de adsorção de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e n_S é o expoente de Sips (adimensional).

Em baixas concentrações de adsorvato, esse modelo assume a forma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, assume a forma de adsorção de Langmuir em monocamadas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir nanocompósitos magnéticos, a partir de nanopartículas magnéticas do tipo MnFe_2O_4 modificadas quimicamente na superfície com lignina (NPM-Lig), lignina carboximetilada (NPM-LigCM), lignina hidroximetilada (NPM-LigMET) e lignina hidroximetilada-carboximetilada (NPM-LigMETCM) para o estudo da remoção de corante de azul de metileno em água.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair a lignina a partir de resíduos da madeira de pinus;
- Modificar quimicamente a estrutura da lignina com a carboximetilação e hidroximetilação;
- Sintetizar as nanopartículas magnéticas do tipo MnFe_2O_4 ;
- Produzir os nanocompósitos magnéticos com lignina e derivados modificados quimicamente com MnFe_2O_4 ;
- Caracterizar as amostras de partidas, modificadas quimicamente e os nanocompósitos magnéticos produzidos pelas técnicas de: raios-X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (TGA);
- Quantificar a remoção do corante de azul de metileno nanocompósitos poliméricos magnetizados em soluções com diferentes concentrações pela técnica de Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-vis);
- Aplicar modelos de isothermas para entender o processo de adsorção de AZM sobre a superfície dos nanocompósitos magnéticos.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (P.A) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio, sendo sua procedência e suas respectivas purezas descritas na Tabela 2. Para pesagem das massas utilizou-se uma balança (SHIMADZU modelo AY220), com precisão de quatro algarismos significativos.

Tabela 2 – Reagentes utilizados nesse trabalho.

Reagente Químico	Fórmula Química	Título ou Pureza(%)	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Marca
Acetona	C ₃ H ₆ O	99,5	58,08	Dinâmica
Ácido Clorídrico	HCl	37	36,46	Fluka
Ácido Monocloroacético	C ₂ H ₃ ClO ₂	99	95,50	Vetec
Ácido Nítrico	HNO ₃	65	63,01	Fluka
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95	98,08	Synth
Álcool Etilico Absoluto	C ₂ H ₆ O	99,5	46,07	Synth
Álcool Isopropílico	C ₃ H ₇ OH	99,5	60,10	Synth
Azul de Metilenoide	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	99	319,85	Dinâmica
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	99,5	105,99	Synth
Cloreto de Ferro (III)	FeCl ₃	98	162,20	Sigma
Cloreto de Manganês (II)	MnCl ₂ .4H ₂ O	98	125,84	Sigma
Formaldeído	CH ₂ O	98	30,03	Synth
Hidrogenocarbonato de sódio	NaHCO ₃	99	84,01	Sigma
Hidróxido de Sódio	NaOH	97	40,00	Synth

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extração da Lignina

A extração da lignina foi realizada pelo ataque da serragem de madeira de Pinus com a solução aquosa de ácido sulfúrico (72%) durante 60 minutos em sistema de

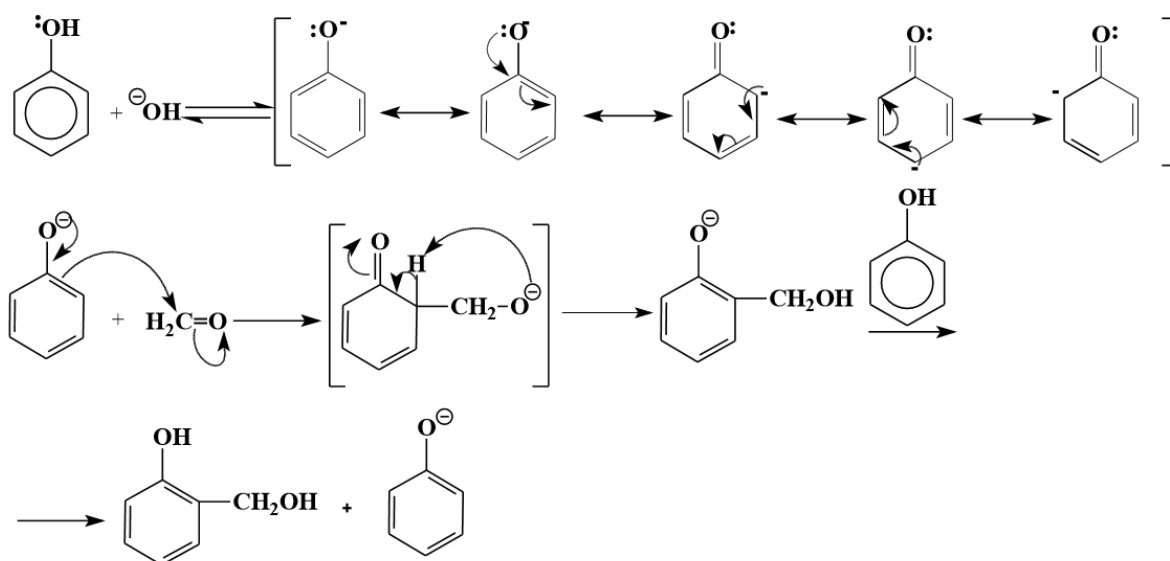
refluxo, depois diluiu-se com água destilada para 2%. Após esse tempo o meio foi neutralizado e o sólido residual foi lavado em abundância com água destilada em sistema de soxhlet e depois a amostra foi levada para secagem em estufa à 80°C. A serragem de madeira de Pinus foi disponibilizada pela marcenaria LIGHT HAUS AMBIENTES.

4.2.2 Reação de Hidroximetilação

A lignina foi hidroximetilada de acordo com as condições descritas por Morais (2003). Aproximadamente 10 g de lignina foram dissolvidos em 23 g de hidróxido de sódio (6,7%) (m/m). Esta solução foi mantida a 80°C por 90 minutos e depois resfriada para 60°C. O pH da solução foi ajustado em 10,5; pela adição de uma solução de NaHCO₃. Foi adicionado cerca de 4,15 g de solução de formaldeído (38,5%) e manteve a solução sob agitação por 90 minutos. Após o término da reação a mistura reacional foi resfriada até a temperatura ambiente. Foi adicionada a solução ácido clorídrico concentrado, por gotejamento, até a precipitação da lignina. A amostra foi lavada repetidamente até que a solução estivesse neutra. Em seguida a amostra foi colocada para secagem a 50°C durante 24 horas e 105°C por 2 horas.

Na reação de hidroximetilação (-CH₂OH) (Figura 13) são introduzidos grupos de hidroximetil na macromolécula de lignina, resultando na lignina hidroximetilada.

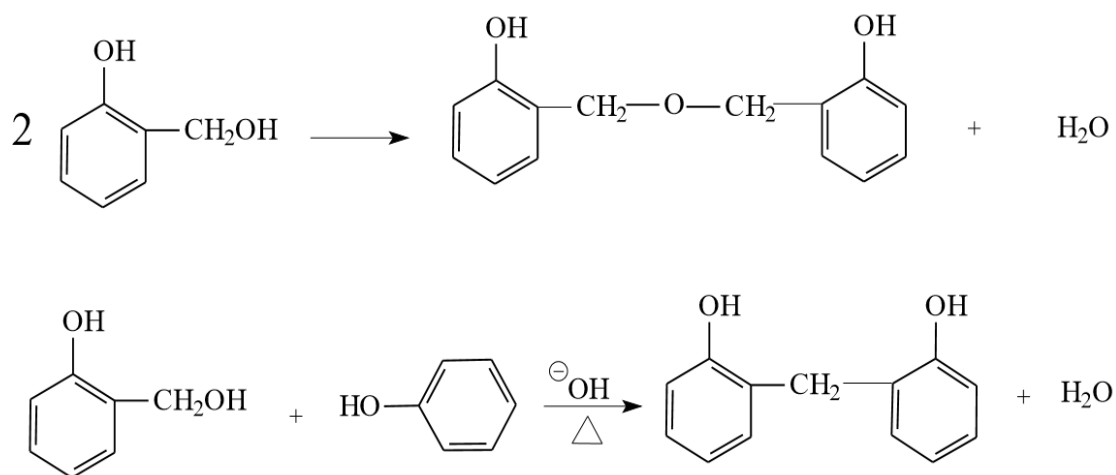
Figura 16 – Mecanismo de reação envolvido na hidroximetilação do fenol da lignina.



Fonte: MORAIS, 2003.

A lignina reage com o formaldeído, através de ataque eletrofílico ocupando as posições orto e para do anel aromático da macromolécula. Na segunda etapa da síntese, ocorre a condensação, os monômeros reagem entre si formando oligômeros em solução (Figura 14).

Figura 17 – Esquema de reação envolvendo a condensação de unidades de fenóis da lignina substituída.



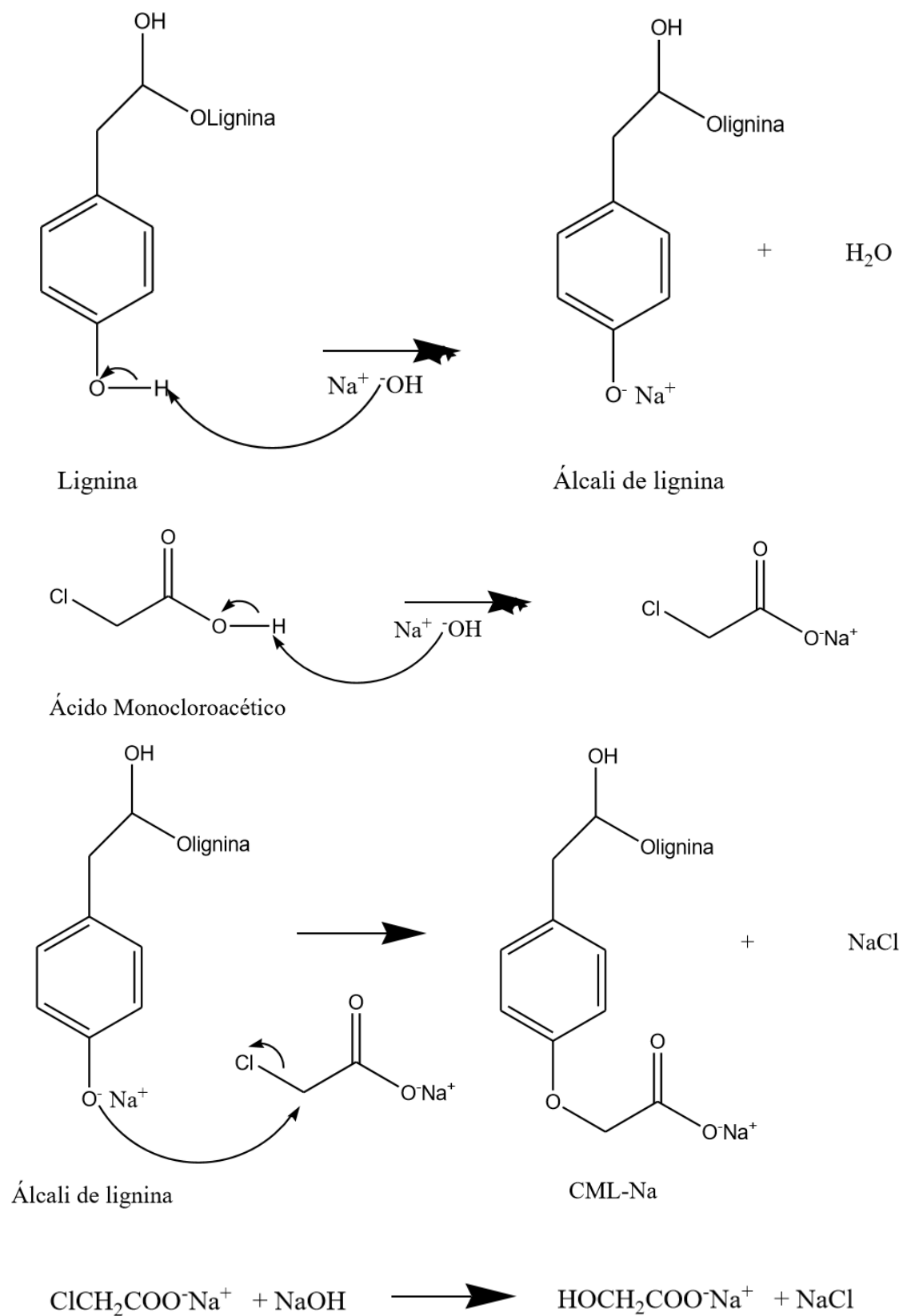
Fonte: MORAIS, 2003.

4.2.3 Reação de Carboximetilação

A lignina foi carboximetilada de acordo com as condições descritas por MORAIS e CAMPANA (1999). Cerca de 8,5 g de amostra (lignina e lignina hidroximetilada) foram adicionadas a uma mistura de isopropanol com água, na proporção de 8:1 (v:v), sob uma agitação vigorosa, para obter uma boa dispersão. Em seguida foi adicionado NaOH na mistura numa proporção de 27:5 (mol:mol). Após a alcalinização do meio, a mistura foi deixada sob agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado ácido monocloroacético numa relação de 8,8:1 (mol:mol), a temperatura do sistema foi ajustado para 80 °C e a mistura foi mantida sob agitação por quatro horas. No final deste período, o produto foi filtrado e purificado por meio de lavagens consecutivas com 300 mL de 80%, 90%, e 95% de soluções aquosas de metanol. Em seguida a amostra foi colocada estufa de secagem a 75 °C durante 24 horas e 105°C por 3 horas.

Na reação de carboximetilação (-CH₂COOH) (Figura 15) são introduzidos grupos de carboximetil na macromolécula de lignina, resultando na lignina carboximetilada.

Figura 18 – Reação de carboximetilação da lignina.



Fonte: CERRUTTI, 2010.

A reação de carboximetilação que deve ocorrer preferencialmente nos grupos fenolatos devido à sua maior acidez. A reação de modificação da lignina para a obtenção da lignina carboximetilada ocorre em duas etapas: ativação das hidroxilas fenólicas e alifáticas com nucleófilos, pela ação do NaOH. Na segunda etapa o agente eterificante ácido monocloroacético, é adicionado, ocorrendo à substituição nucleofílica (CERRUTTI, 2010).

4.2.4 Síntese das Nanopartículas Magnéticas

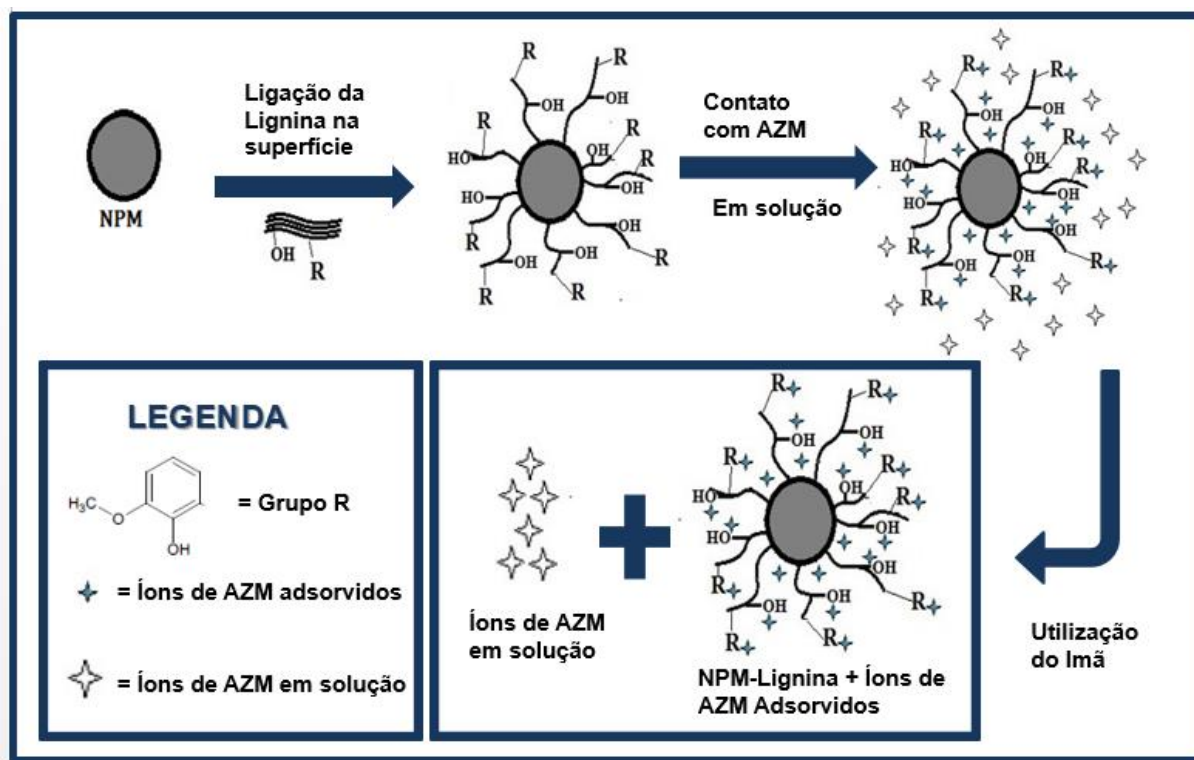
O procedimento foi realizado de acordo com o descrito por BARERJEE e CHEN (2007), que consistiu na preparação de nanopartículas magnéticas através de precipitação, usando NaOH 1,0 mol.L⁻¹ sob condições hidrotérmicas com uma mistura de sais de cloreto de Fe (III) e Mn (II). Estes sais foram dissolvidos em água sob constante agitação e em seguida gotejou-se uma solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ até atingir pH 13 na temperatura ambiente. A mistura foi aquecida a 80°C durante 30 minutos e neutralizou-se com HCl 0,25 mol.L⁻¹. Quando necessário foi adicionado carbonato de sódio para ajustar o pH. Por fim, as nanopartículas magnéticas foram lavadas com solução aquosa de etanol 80% e secou à amostra a 105°C durante 2 horas. As nanopartículas resultantes foram identificadas como MnFe₂O₄.

4.2.5 Preparação dos Nanocompósitos Magnéticos

As superfícies de NPM foram modificadas com lignina (NPM-Lig), lignina carboximetilada (NPM-LigCM), lignina hidroximetilada (NPM-LigMET) e lignina hidroximetilada e carboximetilada (NPM-LigMETCM) como descrito a seguir. 1,0 g de NPM foi pesado e colocado em 250 mL de HCl 1,0 mol.L⁻¹, em banho de ultrassom durante 60 minutos. Um ímã foi usado para separar as NPM modificadas do líquido. Em seguida, 1,0 g de lignina modificadas quimicamente pré-tratadas com ácido clorídrico (0,5 mol.L⁻¹) foram adicionados em um frasco e deixados por 15 minutos, após este tempo a temperatura foi aumentada para 60°C e deixada por agitação durante 30 minutos. Após isso, as NPM foram lavadas por varias vezes com 300 mL de água destilada e depois em 100 mL de acetona. A preparação dos nanocompósitos foi concluída através da adição dos compostos em um banho de ultrassom durante 60 minutos. As amostras foram centrifugadas em 4000 rpm por 15 minutos e depois foram

levadas para secagem na estufa a 60°C durante 4 horas e em seguida a 105°C por 2 horas. O esquema foi demonstrado na figura 19.

Figura 19 – Esquema dos passos envolvidos desde a modificação das NPM's até a remoção do corante AZM em água.



Fonte: do autor.

4.2.6 Análises de Raios-X

A fim de se determinar as estruturas de cristais e as dimensões médias dos cristais de nanopartículas sintetizadas e modificadas quimicamente, os experimentos de difração de raios-X foram realizados em amostras na forma de pó, previamente seco. O difratograma de raios-X da nanopartículas $MnFe_2O_4$ foi obtida à temperatura ambiente, com variação angular 2θ de 5 a 80 graus e com velocidade de 2 graus.min^{-1} . O equipamento (Shimadzu Lab XRD-6000) previamente calibrado com uma amostra de silício puro fornecido pelo fabricante. O tamanho médio da partícula foi determinado a partir da largura total e a meia altura pela equação de Debye-Scherrer (equação 4) (HAMMOND, 2009):

$$D_{XRD} = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (4)$$

onde: D_{XRD} é o tamanho do grão (nm); β é a metade da largura da linha de difração do máximo de intensidade medidos, em radianos; λ é o comprimento de onda de raios-X de Cu K=0,154nm e θ é o ângulo de Bragg.

Além disso, os espaçamentos interplanares (d_{hkl}) das nanopartículas foram calculados usando a Lei de Bragg (equação 5):

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sen\theta \quad (5)$$

onde: n é o número inteiro e hkl são os planos da rede de espaçamentos.

A partir do uso das equações foi possível fazer os cálculos de dimensão de cristalito e espaçamentos interplanares.

4.2.7 Análises de Infravermelho

Os espectros de infravermelho (modelo Agilent Model 640, no modo ATR) foram obtidos na faixa de 4000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Uma quantidade da amostra em pó seco (MnFe_2O_4 , $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Lig}$ ou $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LigCM}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LigMET}$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-LigMETCM}$) foi colocada sob um cristal de ZnS em compartimento de leitura do sistema de infravermelho. O sistema foi fechado, de modo que o pó foi ligeiramente comprimido na região de leitura. Os experimentos foram realizados na Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

4.2.8 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias das nanopartículas (NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET, NPM-LigMETCM) foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura em um microscópio modelo. A amostra foi colocada numa fita condutiva a base de carbono e depois foi revestida com ouro, e em seguida aplicou-se uma tensão até 10 kV para obtenção das imagens. Este experimento foi realizado no laboratório multiusuário IQUFU da Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia-MG.

4.2.9 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizados em um equipamento Shimadzu DTG 60H. Para as análises, foram utilizados cerca de 11 mg de amostra em cadinho de platina em atmosfera oxidativa. Para os experimentos, variou-se a temperatura desde a temperatura ambiente até 700°, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Os experimentos foram realizados no laboratório multiusuário IQUFU da Universidade Federal de Uberlândia em Uberlândia-MG.

4.2.10 Curva de Calibração

A curva de calibração foi feita usando o espectrofotômetro UV-VIS modelo Fentom com varredura de 190 nm a 1100 nm para obtenção dos valores de absorbância em função das respectivas concentrações de AZM, obedecendo-se a Lei de Lambert-Beer (equação 6). As soluções foram deixadas em contato de AZM livre em solução.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (6)$$

onde: **A** é a absorbância; ϵ é o coeficiente de absorção molar [L.(mol.cm)⁻¹]; **l** é o caminho óptico (cm) e **c** é a concentração do material em estudo (mol.L⁻¹).

As concentrações utilizadas para a elaboração da curva de calibração foram de 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm e 7 ppm em pH 7,0 a 25°C.

4.2.11 Estudo da Remoção de Azul de Metileno em função do pH

A solução do corante azul de metileno foi preparado usando uma proporção de 30 mg de amostra seca de NPM MnFe₂O₄-Lig por mililitro de solução de AZM. As amostras em forma de grânulos foram, previamente, passadas em peneira de análise granulométrica laboratorial (A BRONZINOX abertura de 500 µm Malha 35). Aferiu-se os valores de pH das soluções para 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0 com o auxílio de um pHmetro (HAYDNIH Modelo FCTP 905). Em seguida as amostras foram adicionadas e deixadas em sistema de agitação orbital (MARQ LABOR Modelo CFW 08) por 4 horas na temperatura de 25°C. Nessas condições, a concentração de AZM foi de 200 ppm, e assim, utilizou-se frascos Erlenmeyers de 50mL de capacidade contendo 25 mL de solução (análise feita em triplicata).

4.2.12 Estudo de Isotermas

Experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados em triplicata, no pH 7 à 25°C, sob agitação constante, em sistema de agitação orbital (MARQ LABOR Modelo CFW 08), com tempos de coleta após 4 horas nas seguintes concentrações de AZM: 5, 47, 102, 134, 337, 666, 1050, 1423, 2176, 2514, 3161 e 3965 ppm. Em cada solução foi colocada uma quantidade de 2 mg de nanopartícula por mililitro de solução AZM. Após o final de cada experimento foi usado um imã para separar a parte sólida, que é formada de NPM e AZM, da parte líquida resultante, sendo essa fração resultante analisada para determinação do teor de AZM remanescente.

Para avaliar o processo de adsorção dos cátions pelos nanocompósitos adsorventes utilizou três modelos de isoterma, de Langmuir, Freundlich e de SIPS.

Para quantificação do processo de adsorção utilizou-se como modelo inicial a isoterma de Langmuir. O modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916) é mostrado pela equação 1:

$$q_e = \frac{Q_L \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

onde: q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); C_e é a concentração da solução de AZM no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_L é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e K_L é a constante da energia livre de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Em seguida utilizou o modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906), esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela equação 2:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

onde: K_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e n_F é o fator de heterogeneidade (adimensional).

A fim de avaliar o processo de adsorção fora das condições de idealidade, o modelo de Sips foi empregado nesse trabalho, (UMPLEBY, et. al. 2001), e é mostrado na equação 3 a seguir:

$$q_e = \frac{Q_S \cdot K_S \cdot C_e^{n_S}}{1 + K_S \cdot C_e^{n_S}} \quad (3)$$

onde: Q_s é a capacidade máxima de adsorção para Sips (mg.g^{-1}); K_s constante de equilíbrio de adsorção de Sips (L.mg^{-1}) e n_s é o expoente de Sips (adimensional).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

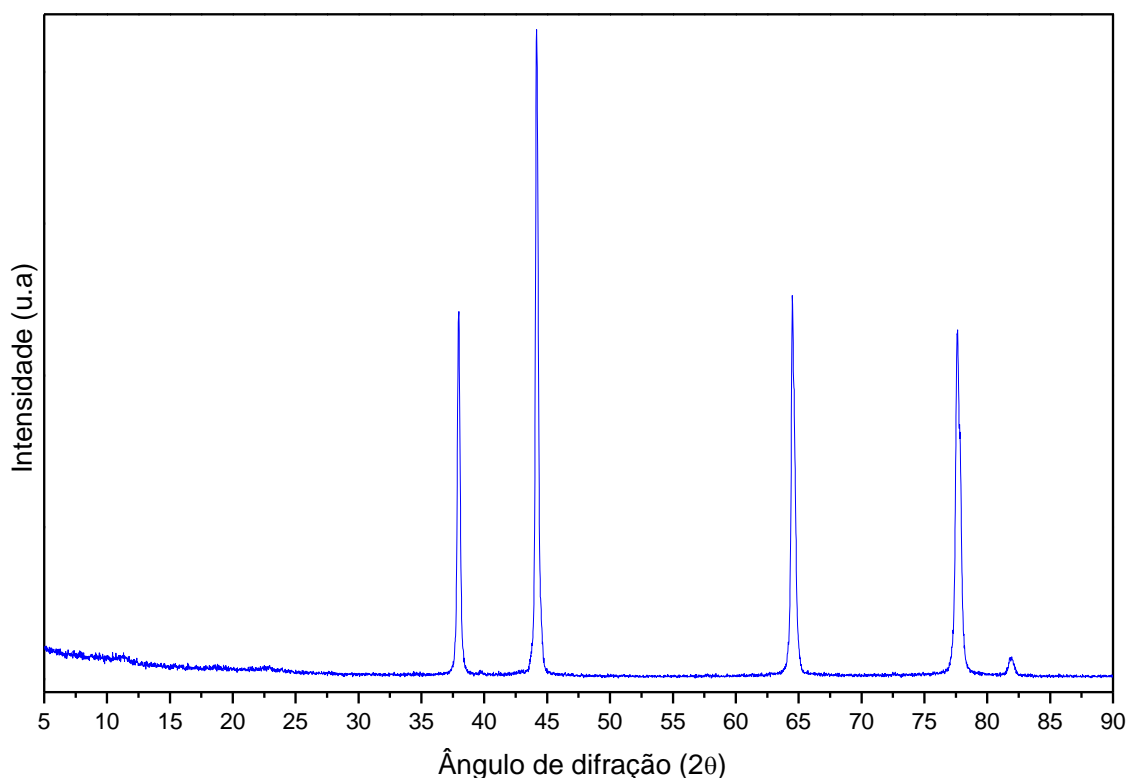
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1.1 Raios-X

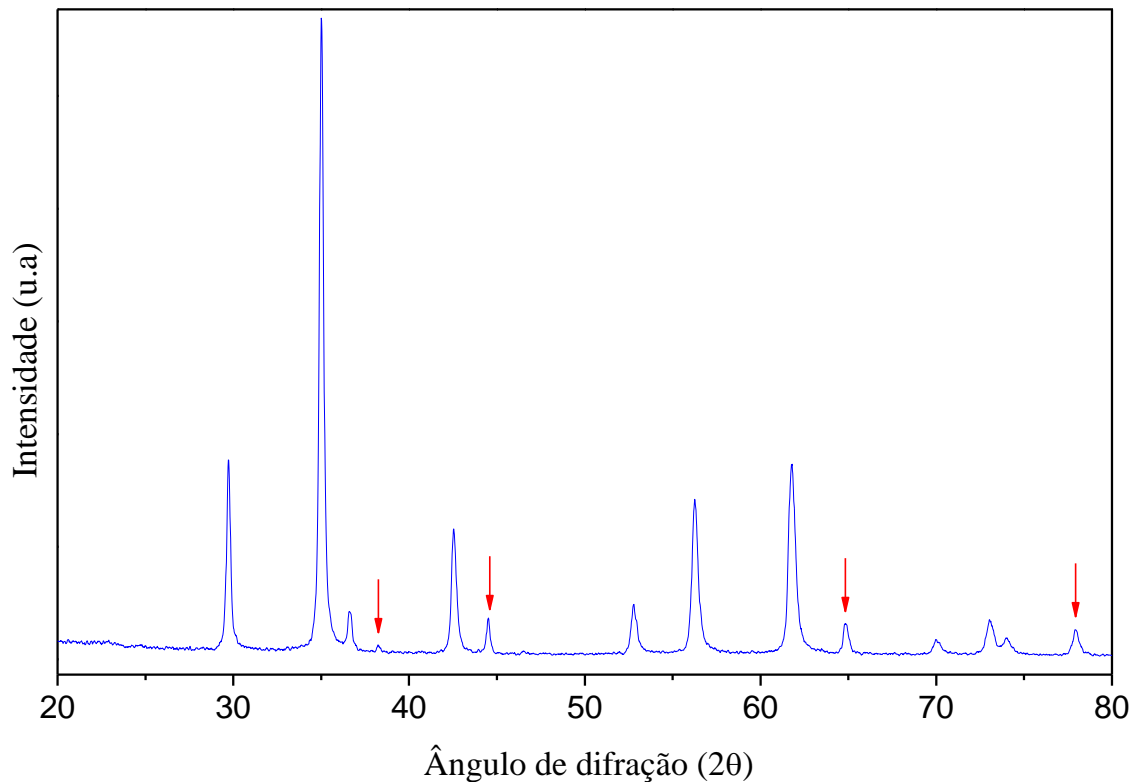
Essa análise baseia-se no fato de que os comprimentos de onda destes raios são comparáveis às distâncias interplanares dos cristais, ocasionando interações e os consequentes efeitos de interferência. Quando a estrutura é ordenada, material cristalino, as interferências são acentuadas, podendo ser diferenciadas das estruturas desordenadas. (MORGADO, 2009).

Na Figura 20 é mostrado o padrão do porta amostra. Assim, os sinais que aparecem nesse difratogramas devem ser ignorados ao analisar os demais difratogramas.

Figura 20 – Difratograma do porta amostra.

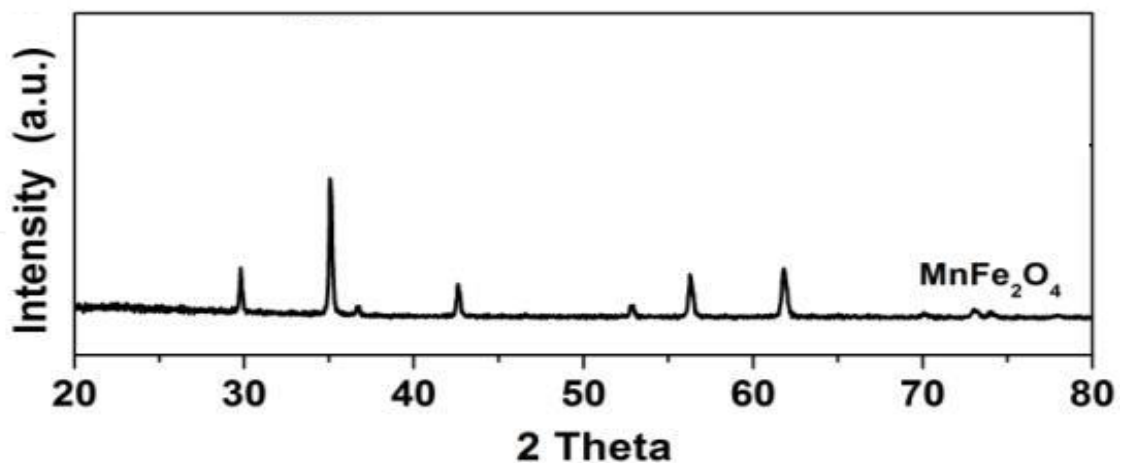


A fim de conhecer informações referentes aos domínios cristalinos da NPM do tipo MnFe_2O_4 análises por difração de raios-X foram feitas e os resultados são mostrados na Figura 21.

Figura 21 – Difração de raios-X da amostra NPM MnFe_2O_4 .

A nanopartícula magnética é um material inorgânico e possui uma maior cristalinidade. Usando a lei de Bragg várias linhas características podem ser definidas que correspondem ao espaçamento interplanar em (220), (331), (222), (400), (422), (511) e (440), as quais confirmam a estrutura da ferrida de manganês, MnFe_2O_4 , com cristais monofásicos com uma estrutura cúbica de face centrada, semelhante àqueles relatados por (HAMMOND, 2009; NASERI, 2011; ZHENG 1998) mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Difratoograma de raios-X típico das nanopartículas magnéticas, ferrida de manganês.



Fonte: HAMMOND, 2009

O tamanho médio das nanopartículas foi determinado a partir da largura na meia altura do pico de difração em [311] sendo utilizada para isso a equação de Debye-Scherrer. E o espaçamento interplanar da nanopartícula foi calculado usando a lei de Bragg (HAMMOND, 2009).

Usando a equação de Scherrer, o tamanho da partícula está relacionado com a largura dos feixes difratados, e utilizando a largura total à meia altura do pico mais intenso de raios-X (correspondente ao plano [311]), calcula-se o diâmetro da nanopartícula magnética. O tamanho calculado da NPM MnFe_2O_4 é de 45nm. Esse valor de dimensão obtido nesse trabalho a partir de medidas de difrações de raios-X corresponde à metade dos valores obtidos por Verma (2011).

5.1.2 Infravermelho

O espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas é mostrado na Figura 23 e as principais atribuições para esse espectros são mostrados na Tabela 3.

Figura 23 – Espectro de infravermelho da nanopartícula, MnFe_2O_4 .

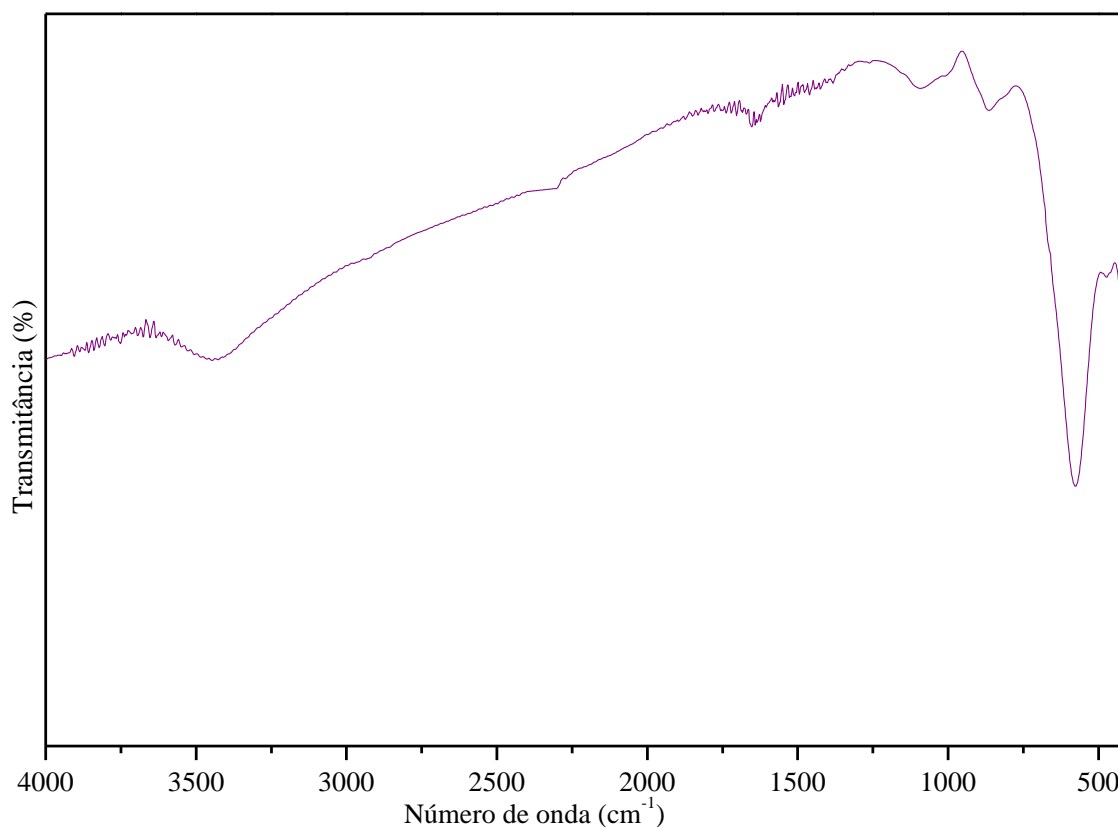


Tabela 3 – Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das nanopartículas magnéticas.

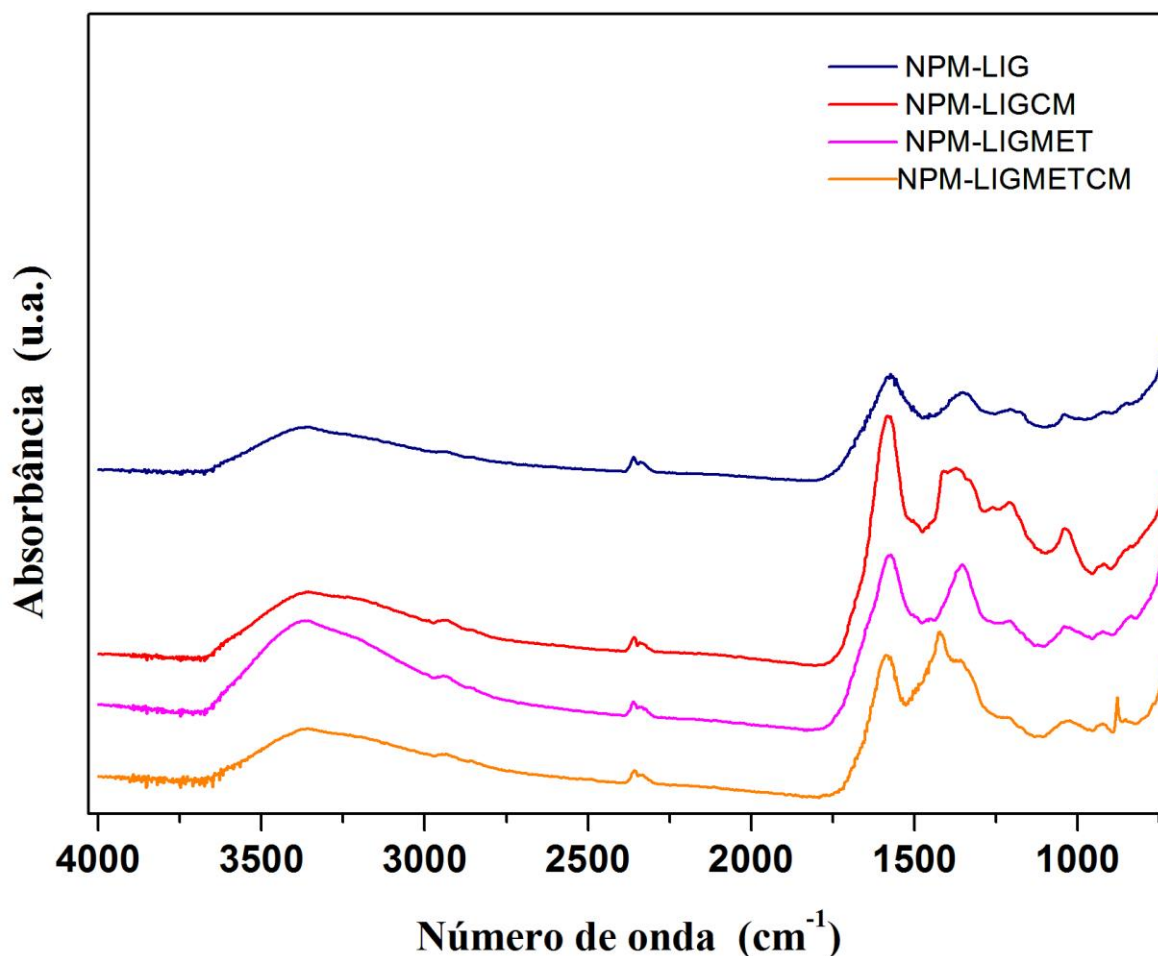
Posição das bandas (cm ⁻¹)	Possíveis atribuições
3430	Deformação axial simétrica O-H
1640	Deformação angular simétrica CO ₃ ²⁻
1090	Vibrações O-H
871	Formação de Fe-O
583	Formação Mn-O

Analisando o espectro de infravermelho mostrado na Figura 23, verificou-se a presença de uma banda pouco intensa na região de 3430 cm⁻¹ que corresponde à banda de absorção da vibração do grupo OH referente à água de hidratação do material. Confirmada no vestígio de uma banda de absorção em 1090 cm⁻¹. O estiramento no comprimento de onda 1640 cm⁻¹ é atribuído à absorção de CO₂. As bandas de adsorção que aparecem em 871 cm⁻¹ e 583 cm⁻¹ fornecem evidências da formação de oxigênio-metal na estrutura, Fe-O e Mn-O. (DIEGUES *et al.*, 2006; NASERI *et al.*, 2011).

O objetivo em obter espectros na região do infravermelho foi investigar se ocorreu a modificação química por meio da reação de carboximetilação e/ou hidroximetilação e se também ocorreu modificação superficial das NPM's com as amostras modificadas.

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de lignina carboximetilada, lignina hidroximetilada e lignina carboximetilado e hidroximetilada são mostrados na Figura 20 e as possíveis atribuições na Tabela 4.

Figura 24 – Espectros de infravermelho no modo ATR das amostras de NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-ligMET, NPM-LigMETCM.



A Figura 20 mostra os principais modos de vibrações entre os intervalos de 4000 cm^{-1} a 850 cm^{-1} presentes nas amostras. As principais bandas referentes à lignina aparecem em 1574 cm^{-1} são referentes a vibrações do anel aromático, as vibrações da estrutura aromática e deformação de C-H no plano em 1470 cm^{-1} , a deformação angular de O-H no plano em 1356 cm^{-1} , a deformação de C-O-C em 1196 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} deformações no plano C-H aromáticos (guaiacilas) e alcoóis primários.

Em 862 cm^{-1} o sinal representa características de ligações de ésteres alifáticos, coincidentes com o fato de hidroximetilação pode proporcionar este tipo de ligação quando ocorre a formação de ligações cruzadas.

Os espectros de infravermelho revela bandas típicas do íon carboxilato em 1508 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} referentes a deformações axiais assimétricas e simétricas de C-O respectivamente. Mostra também a deformação axial de C-O de alcoóis e fenóis em 1204 cm^{-1} .

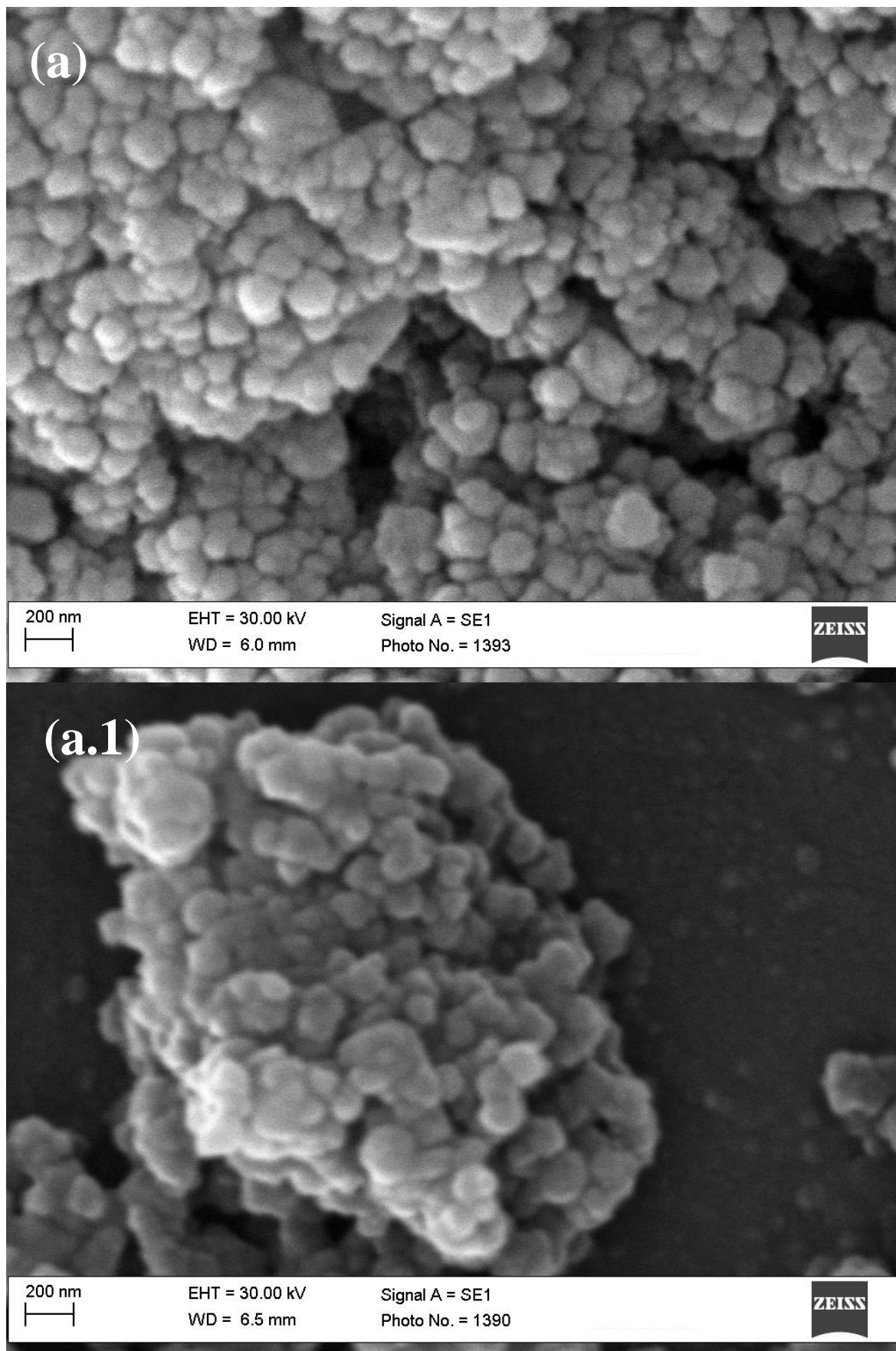
Tabela 4 – Possíveis atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho por ATR das amostras NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET, NPM-LigMETCM.

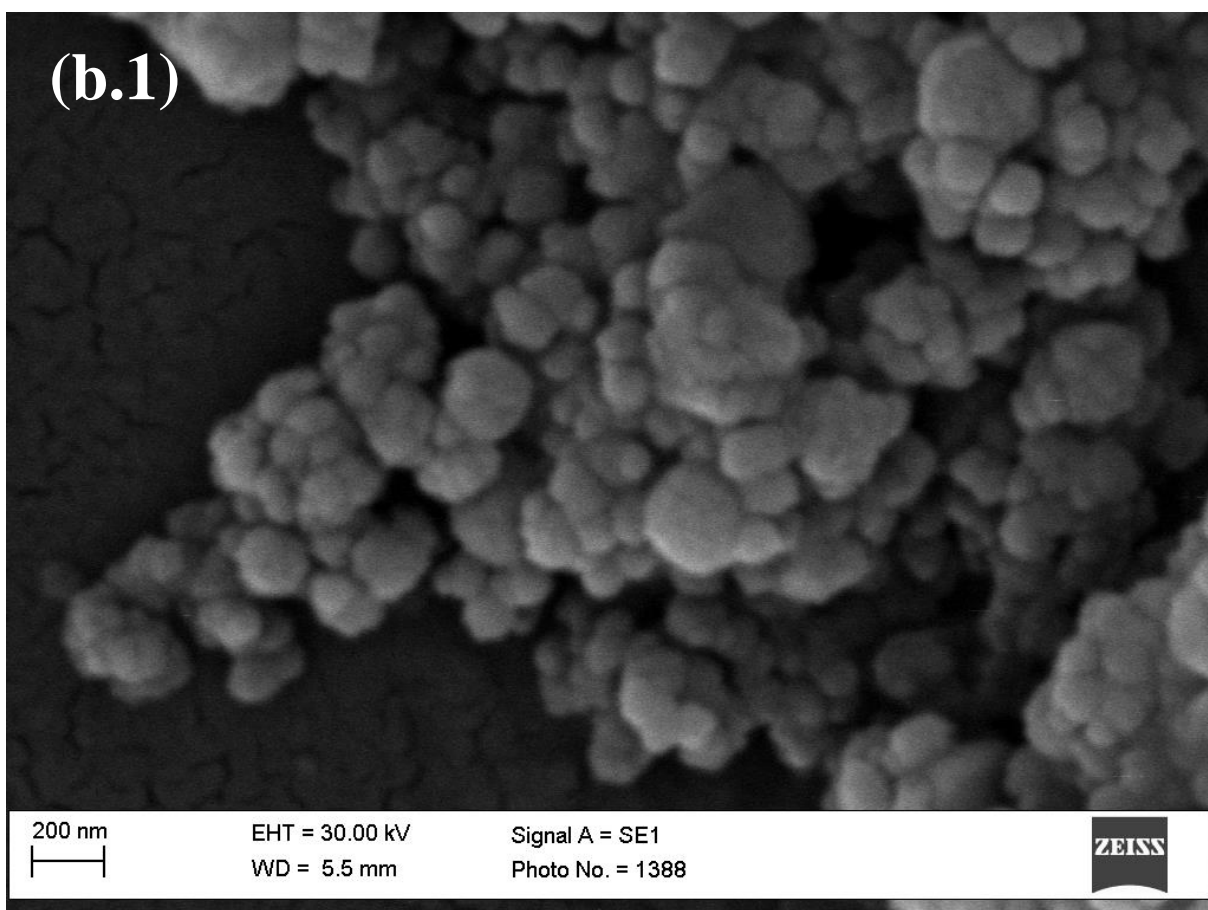
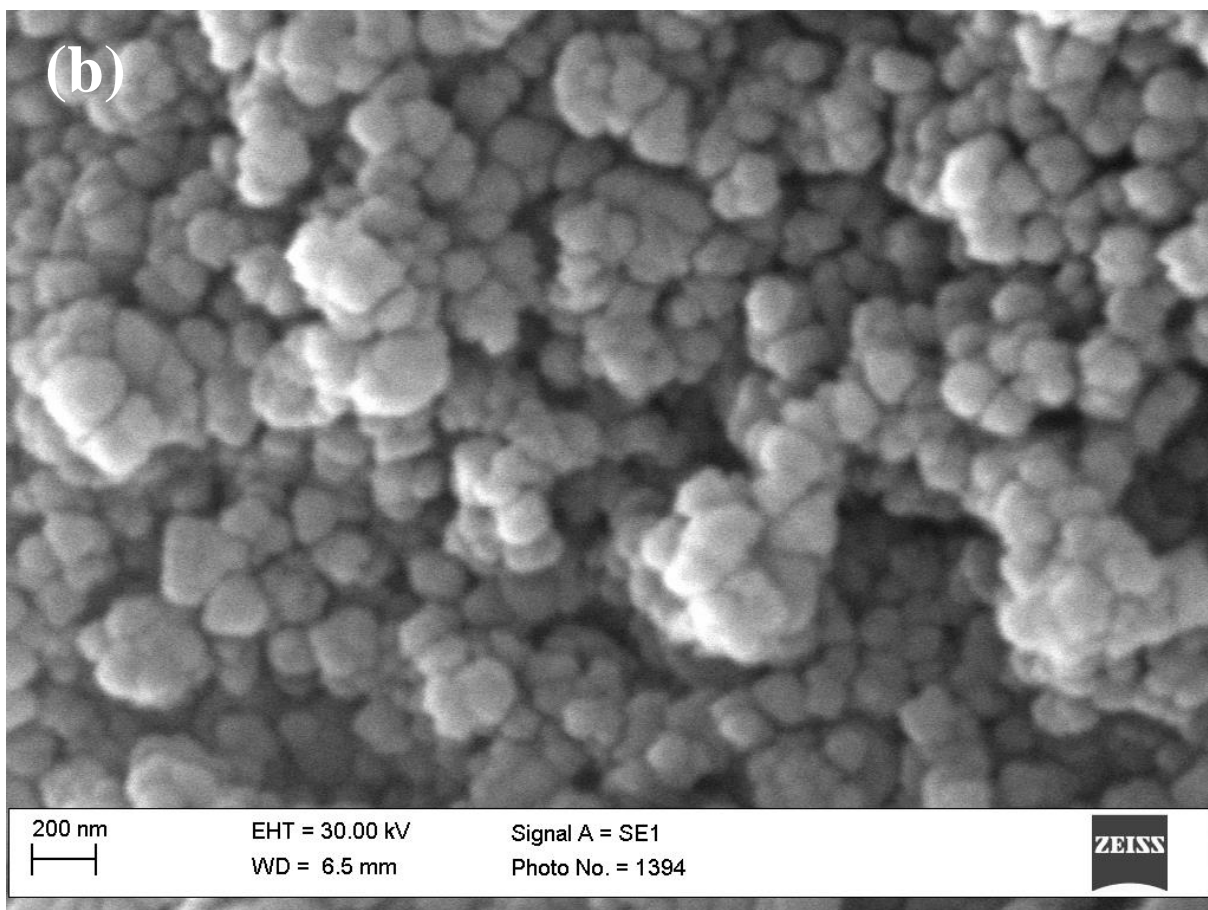
Posição das bandas (cm ⁻¹)				Possíveis atribuições
NPM Lig	NPM LigCM	NPM LigMET	NPM LigMETCM	
3368	3362	3370	3359	Estiramento de OH
1575	1580	1574	1586	Vibrações anel aromático
1470	1479	1479	1528	Deformação angular simétrica de C-H e vibrações do anel aromático
-	1415	-	1508	Deformação axial C-O assimétricas e simétricas
1356	1366	1367	1365	Deformação angular de O-H no plano
1349	1369	1353	1425	Deformação de ligação éter em anel aromático de guaiacila
-	-	1203	1204	Deformação axial de C-O de alcoóis e fenóis
1196	1207	1205	1207	Deformação de C-O-C
1182	-	1210	1201	Deformação no plano C-H aromáticos (siringila); alcoóis secundários
1044	1039	1039	1030	Deformações no plano C-H aromáticos (guaiacila); alcoóis primários
-	-	862	873	Deformação C-O em alcoóis secundários e éteres alifáticos

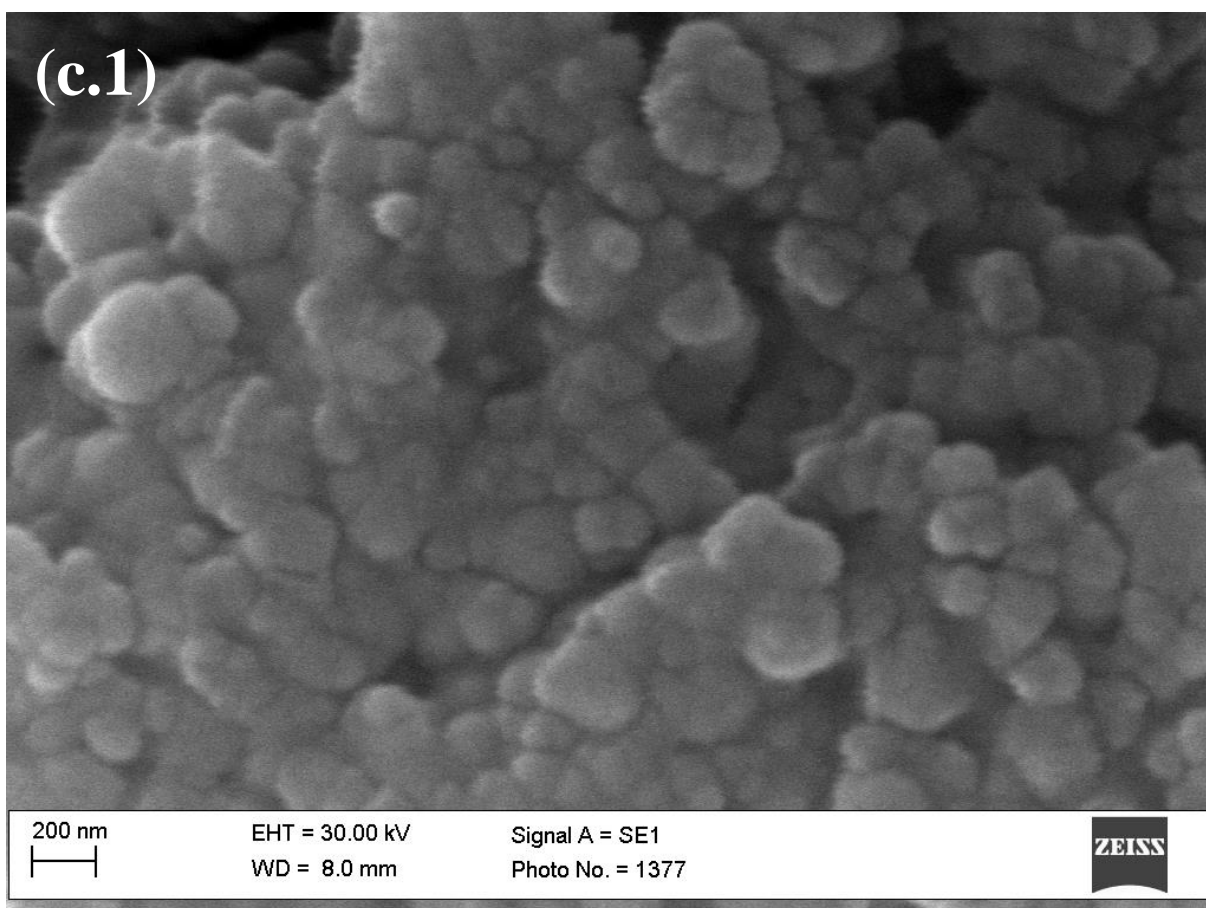
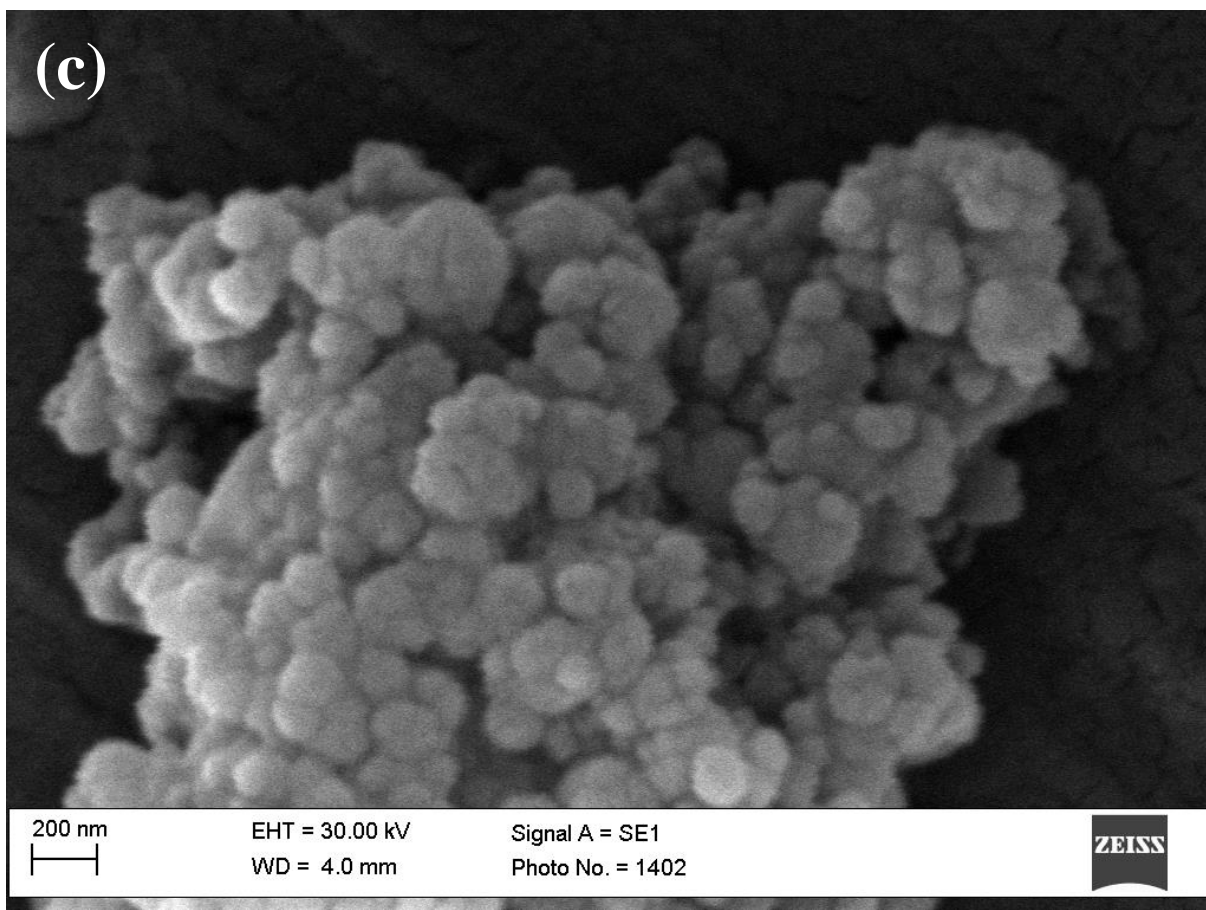
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

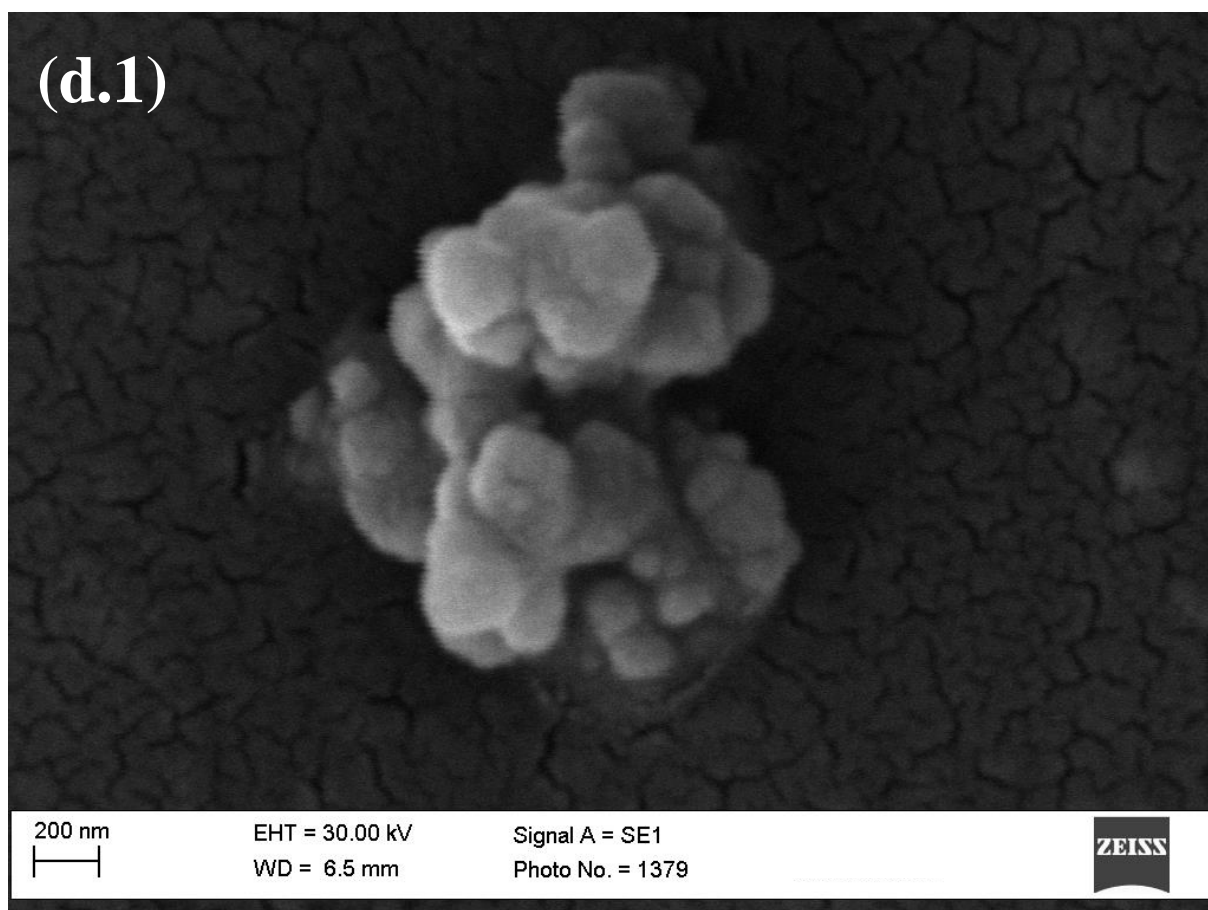
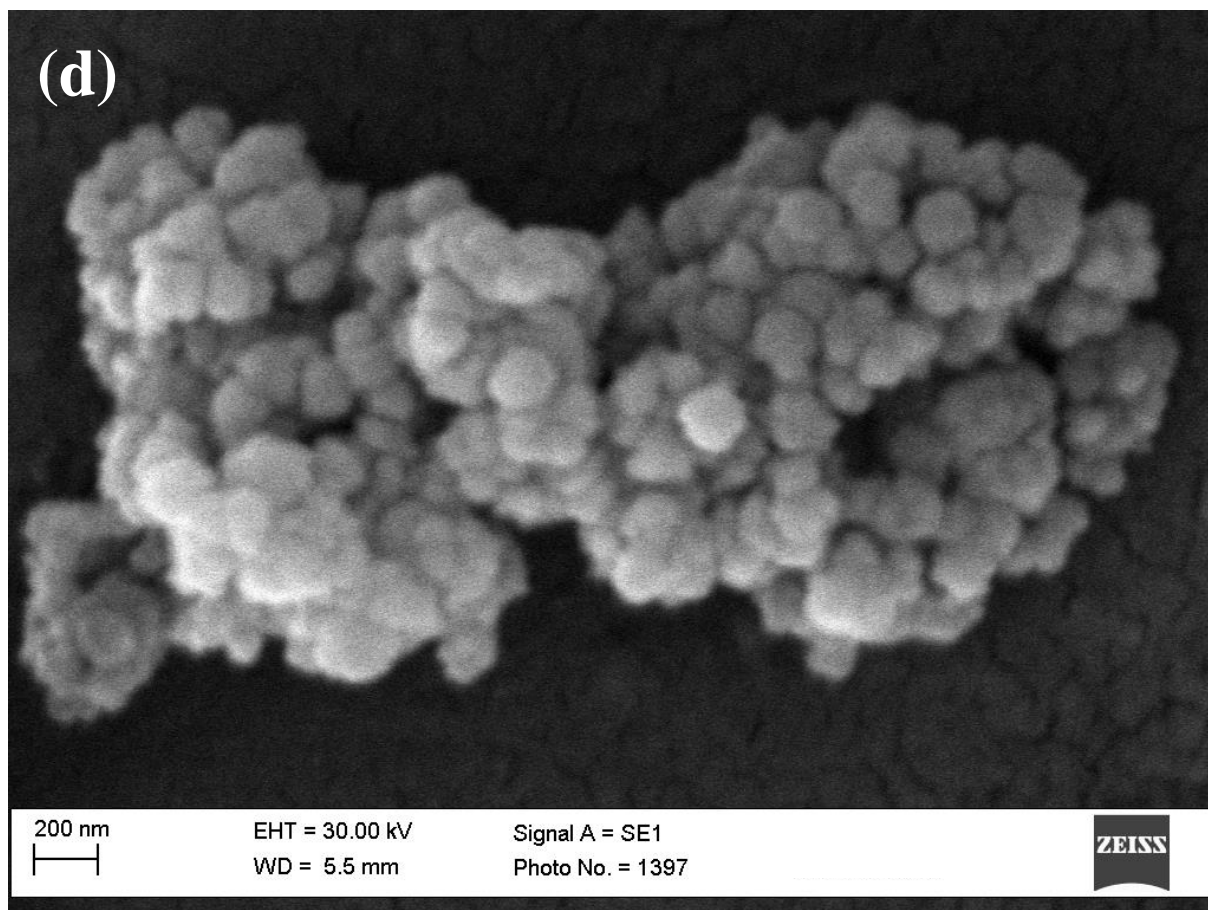
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiram identificar que o processo de secagem induz a uma forte agregação das nanopartículas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras antes do contato e após o contato de azul de metileno 2000 ppm são mostradas na Figura 25.

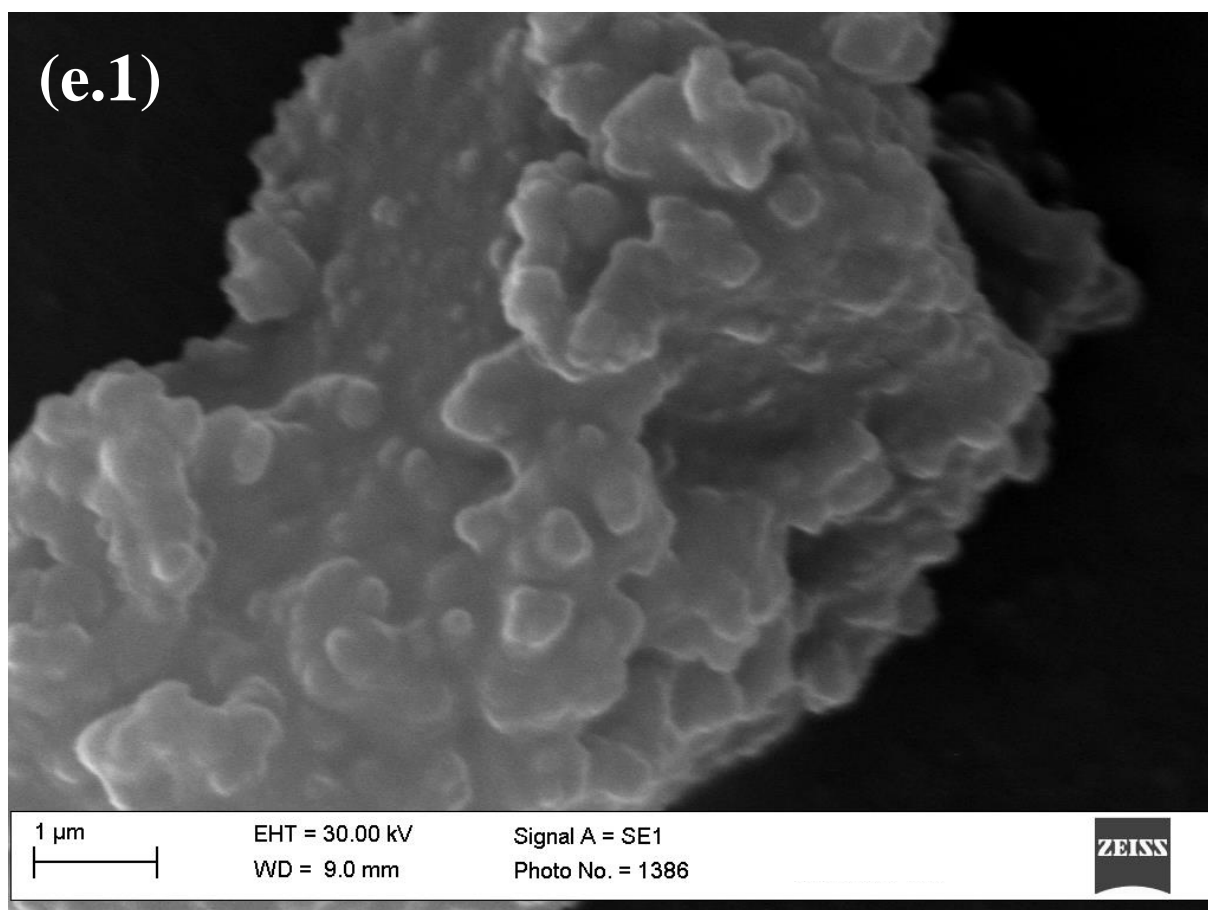
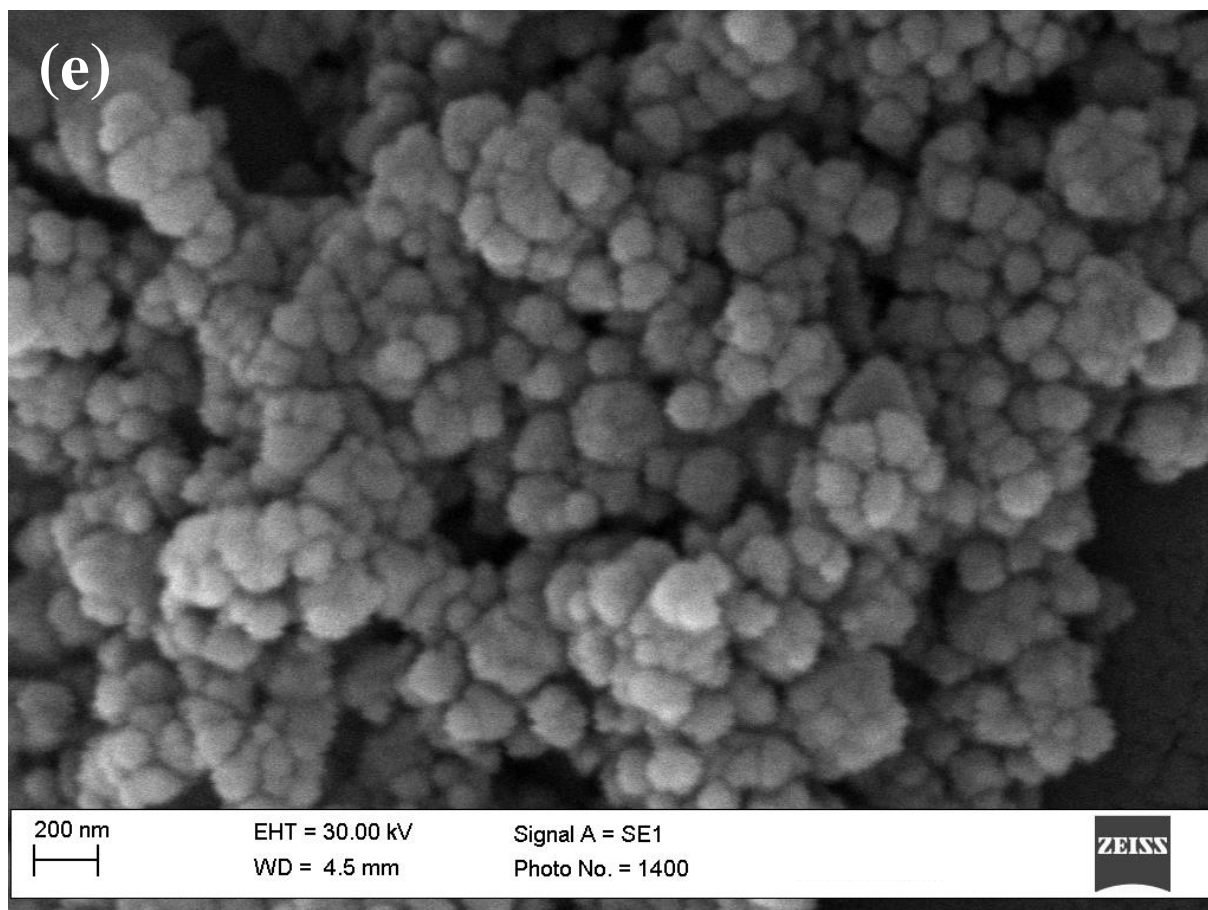
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras antes do contato com azul de metileno (a) NPM, (b) NPM-Lig, (c) NPM-LigMET, (d) NPM-LigCM e (d) NPM-LigMETCM. As imagens a.1, b.1, c.1, d.1 e e.1 são as amostras após o contato com o corante.











As imagens por MEV permitiram evidenciar que após a formação do nanocompósito não houve mudança significativa na morfologia. As dimensões médias das partículas se encontram abaixo de 200 nm, mas pode-se inferir que são ainda menores, uma vez que se agregaram e a resolução por MEV não é suficiente para uma determinação mais precisa de dimensão. Outras técnicas podem dar melhores informações, como a microscopia de força atômica (AFM) que permite explorar um domínio de superfície em escala menor. Que também pode inferir que o MEV não atingiu o nível de ampliação necessária para perceber outras possíveis alterações nas morfologias dos nanocompósitos, necessitando assim que outras técnicas devam ser usadas, como a microscopia de transmissão (TEM).

Pelas imagens foi possível constatar que em todos os casos, após o contato com AZM ocorreu uma mudança nas dimensões médias das NPM's e também nas rugosidades superficiais. A maior mudança ocorreu para a amostra NPM-LIGMETCM, que justamente é a amostra que contém a maior modificação de etapas de reações químicas com a lignina pré-extraída.

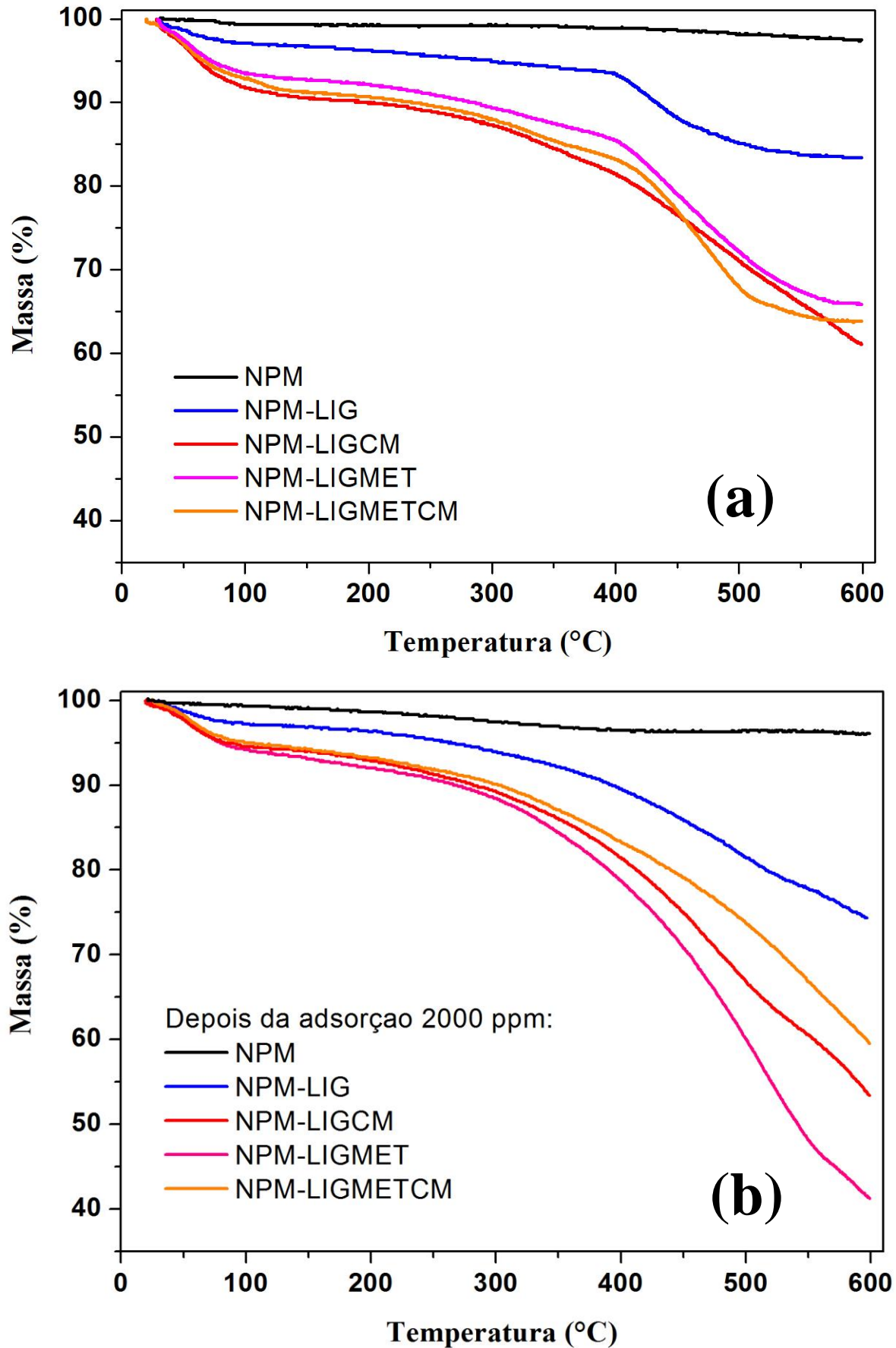
5.1.4 Análises Termogravimétricas

Neste trabalho, as estabilidades térmicas das nanopartículas magnéticas com lignina modificadas foram investigadas por meio da análise termogravimétrica, a fim de investigar a estabilidade térmica das amostras, sua composição e estabilidade dos compostos intermediários.

Na figura 22 apresenta as curvas de análises termogravimétrica das amostras NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM antes e após o contato com azul de metileno na concentração de 2000 ppm.

É possível notar que as nanopartículas magnéticas (NPM), antes do contato com o azul de metileno como depois, quando expostas a uma variação de temperatura não sofreram alteração de massa, indicando assim a estabilidade térmica desse composto.

Figura 26 – Termograma das amostras NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM (a) antes e (b) após o contato com azul de metileno 2000ppm.



A decomposição da lignina é um mecanismo complexo que envolve diversas reações que competem entre si. Durante as reações, dentro da macromolécula várias ligações são quebradas e a degradação da lignina ocorre com base na energia de ligação entre os átomos da macromolécula. A degradação da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura que pode ser explicada pelo fato de que a lignina apresenta uma estrutura complexa constituída por grupos hidroxilas, fenólicos, benzílicos e carbonila, que são conectados por ligações diretas entre esses grupos.

A lignina se decompõe termicamente sobre uma ampla gama de temperaturas, porque vários grupos funcionais de oxigênio da sua estrutura têm estabilidade térmica diferentes, tendo a sua cisão ocorrendo a diferentes temperaturas. A degradação térmica da lignina é geralmente influenciada pelos processos de transferência de calor e massa, que afetam significativamente a energia de ativação do processo e o fator pré-exponencial. (BREBU, M; VASILE, C, 2010).

As amostras que possuem a lignina quimicamente modificada, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM, apresentam maior conteúdo de água comparado com NPM-Lig. A desidratação é um dos mecanismos de degradação da lignina, que conduz à formação de cadeias insaturadas laterais, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A água é o produto mais abundante, devido à alta quantidade de grupos hidroxilas e metoxilas na estrutura de lignina, seguido pela presença de metano que é produzido a partir dos grupos metoxilas.

A curva de decomposição térmica das nanopartículas magnéticas modificadas observa que há basicamente três etapas de decomposição. O primeiro estágio corresponde ao fenômeno desidratação física das amostras, ou seja, é atribuída a perda de umidade absorvida/adsorvida. Na segunda ocorre o início da degradação da lignina e a decomposição dos grupos adicionados na lignina (carboximetil e hidroximetil). Já na terceira fase ocorre a decomposição da lignina. Na tabela 5 são encontradas as descrições dos parâmetros obtidos a partir das análises das curvas de TG.

O terceiro intervalo de decomposição é em virtude da decomposição do esqueleto aromático da lignina, sendo que a lignina apresenta um largo intervalo de decomposição entre 200 a 600°C. A lignina é uma macromolécula tridimensional constituído por unidades de fenilpropanol interligadas uma às outras por ligações: éter, ésteres e/ou carbono-carbono, explicando a lenta decomposição da lignina (MÜLLER, 2003).

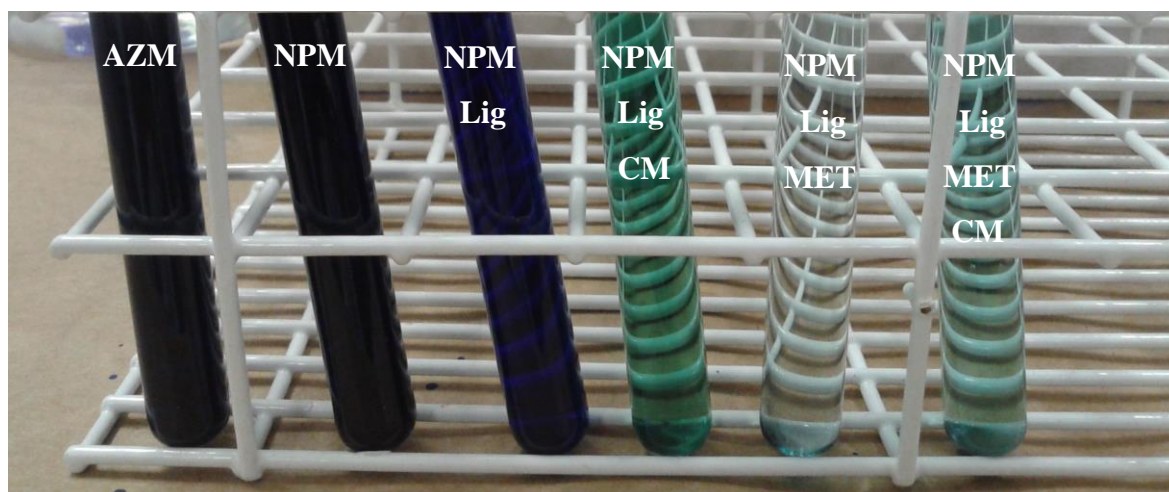
Tabela 5 – Perdas de massa (%) e intervalo da temperatura (°C) das amostras, antes e após o contato com azul de metileno, nas três fases da decomposição.

		AMOSTRAS				
			NPM-Lig	NPM-LigCM	NPM-LigMET	NPM-LigMETCM
ANTES DO CONTATO	1 ^a	%	3%	7%	9%	8%
	Etapa	°C	28-90	28-100	28-102	21-109
	2 ^a	%	10%	8%	11%	10%
	Etapa	°C	90-397	100-402	102-394	109-410
	3 ^a	%	10%	19%	20%	19%
	Etapa	°C	397-598	402-597	394-597	410-596
APÓS O CONTATO	1 ^a	%	3%	6%	6%	6%
	Etapa	°C	20-88	20-88	20-88	20-88
	2 ^a	%	6%	9%	12%	8%
	Etapa	°C	88-299	88-217	88-228	88-217
	3 ^a	%	17%	29%	41%	27%
	Etapa	°C	299-596	217-599	228-599	217-598

O terceiro intervalo de decomposição é em virtude da decomposição do esqueleto aromático da lignina, sendo que a lignina apresenta um largo intervalo de decomposição entre 200 a 600°C. A lignina é uma macromolécula tridimensional constituído por unidades de fenilpropanol interligadas uma às outras por ligações: éter, ésteres e/ou carbono-carbono, explicando a lenta decomposição da lignina (MÜLLER, 2003).

As perdas totais de massa da NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET, NPM-LigMETCM quando aquecidas até 600°C foram de 3, 17, 35, 40, 37%, respectivamente. Já as perdas totais de massa NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET, NPM-LigMETCM após o contato com azul de metileno foram de 4, 26, 47, 59, 41%, respectivamente. Após o contato das amostras com o corante aumentou a porcentagem da perda de massa, isso pode ser explicado pela adsorção do corante azul de metileno nas nanopartículas. A NPM-LigMET foi a amostra que houve uma maior perda de massa comparado as outras amostras, isso acontece porque essa amostra adsorveu uma maior quantidade de corante na solução (Figura 27).

Figura 27 – Solução do corante azul de metileno 2000 ppm e soluções após o processo de adsorção no tempo de 4h em pH 7,0 a 25°C.



Na figura 27 é possível observar a solução de azul de metileno com a concentração do corante de 2000 ppm em pH 7,0 a 25°C e também as soluções restantes após o contato com as amostras (NPM, NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM), os valores das concentrações das soluções do corante AZM é representado na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações finais das soluções de AZM antes e após o contato com as nanopartículas magnéticas e a porcentagem de remoção.

CONCENTRAÇÕES DE AZM (ppm)						
	AZM	NPM	NPM-Lig	NPM-LigCM	NPM-LigMET	NPM-LigMETCM
[]	2176,3	2174,0	1954,3	1343,8	440,4	748,1
%remoção	-	0,01	10,2	38,3	79,8	65,6

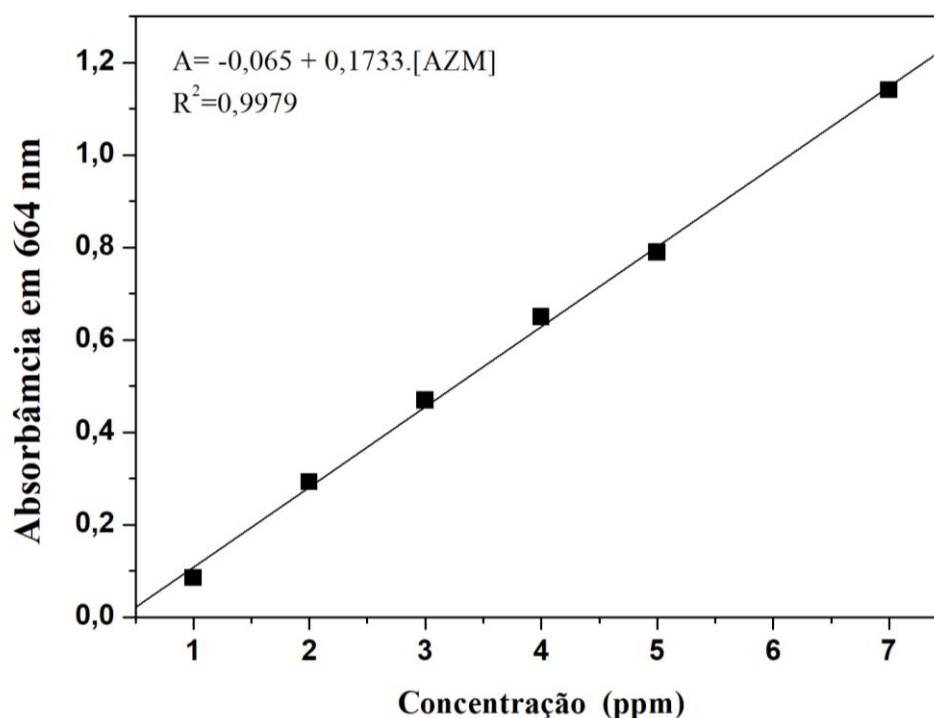
Visualmente e através da análise das soluções após o processo de adsorção foi possível verificar que a amostra NPM-LIGMET foi à amostra que mais adsorveu o corante AZM. O processo de adsorção do AZM com as amostras NPM's obteve diferentes resultados da quantidade de remoção do corante. A amostra NPM removeu 0,1% do corante azul de metileno, a NPM-Lig 10,2%, a NPM-LigCM 38,3%, a NPM-LigMET 79,8% e a NPM-LigMETCM 65,6%. Com esses resultados verifica que houve relevância na incorporação da estrutura da lignina na NPM e nas reações de modificações na lignina.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO

5.2.1 Curva de Calibração e otimização do pH

Após o contato das soluções de AZM com o nanocompósito NPM-Lignina, usou-se a curva de calibração mostrada na Figura 28 para quantificar o corante removido, visto a seguir:

Figura 28 – Curva de calibração.



Através do gráfico da curva de calibração foi possível chegar na equação (7), que será usada para quantificar o corante removido.

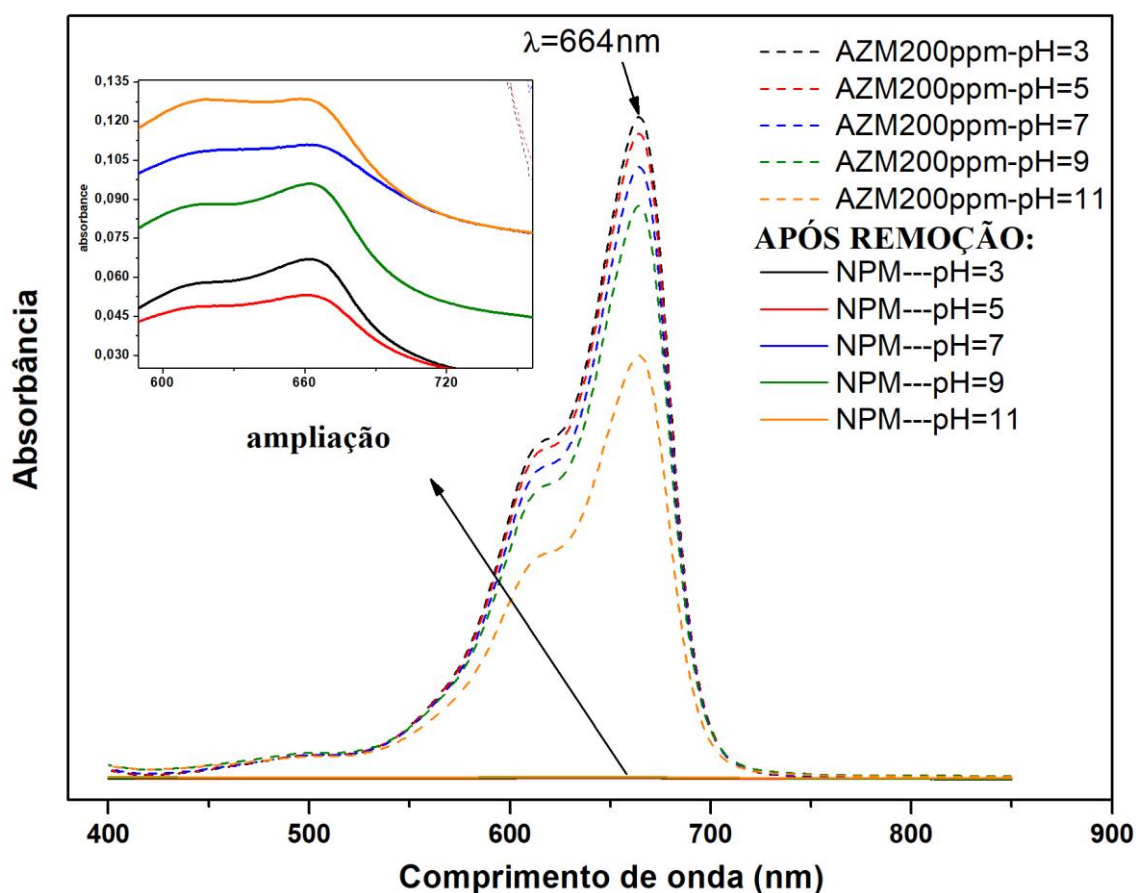
$$A = -0,065 + 0,1733.[AZM] \quad (7)$$

onde: A é absorbância, [AZM] é a concentração de azul de metileno em ppm. Até uma concentração de 7 ppm foi observado que a absorbância se mantém dentro da Lei de Beer.

A partir da equação (7), com $R^2 = 0,9979$, foi possível calcular as concentrações finais de AZM que restaram na fase aquosa após o contato com o nanocompósito NPM-Lignina. Inicialmente, na concentração de 200 ppm de AZM foi feito um estudo, antes e após o contato com NPM-Lignina, de absorbância em função da variação de pH.

A figura 29 representa o espectro de absorção molar obtido para o corante azul de metileno nos seguintes valores de pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 11,0.

Figura 29 – Curvas de linhas descontinúas se referem a concentração de AZM de 200 ppm nos valores de pH iguais a 3, 5, 7, 9 e 11, antes do contato com NPM-Lignina. Curvas com linhas contínuas são para as respectivas amostras após contato com NPM-Lignina. Figura em dimensão menor é uma ampliação das curvas de absorbância após contato da solução de [AZM] com o nanocompósito.



É possível observar que em valores com a diminuição do pH as curvas apresentam um comportamento semelhante, no entanto observou-se uma melhor sensibilidade para análise do AZM, ou seja, houve um aumento de energia das bandas.

Pela figura 29 pode ser visto que o máximo de absorção nos diferentes valores de pH estudados foi em 664 nm e que as variações são pequenas. Ao colocar as soluções 200 ppm de AZM em contato com o nanocompósito NPM-Lignina foram observadas que independentemente do pH praticamente ocorreu quase a totalidade da remoção do corante. Na tabela 7 é possível observar a concentração de AZM inicial e após o processo de adsorção, calculado a partir da equação (7).

Tabela 7 – Concentração do corante AZM inicial e após adsorção e a porcentagem de remoção para os diferentes valores de pH.

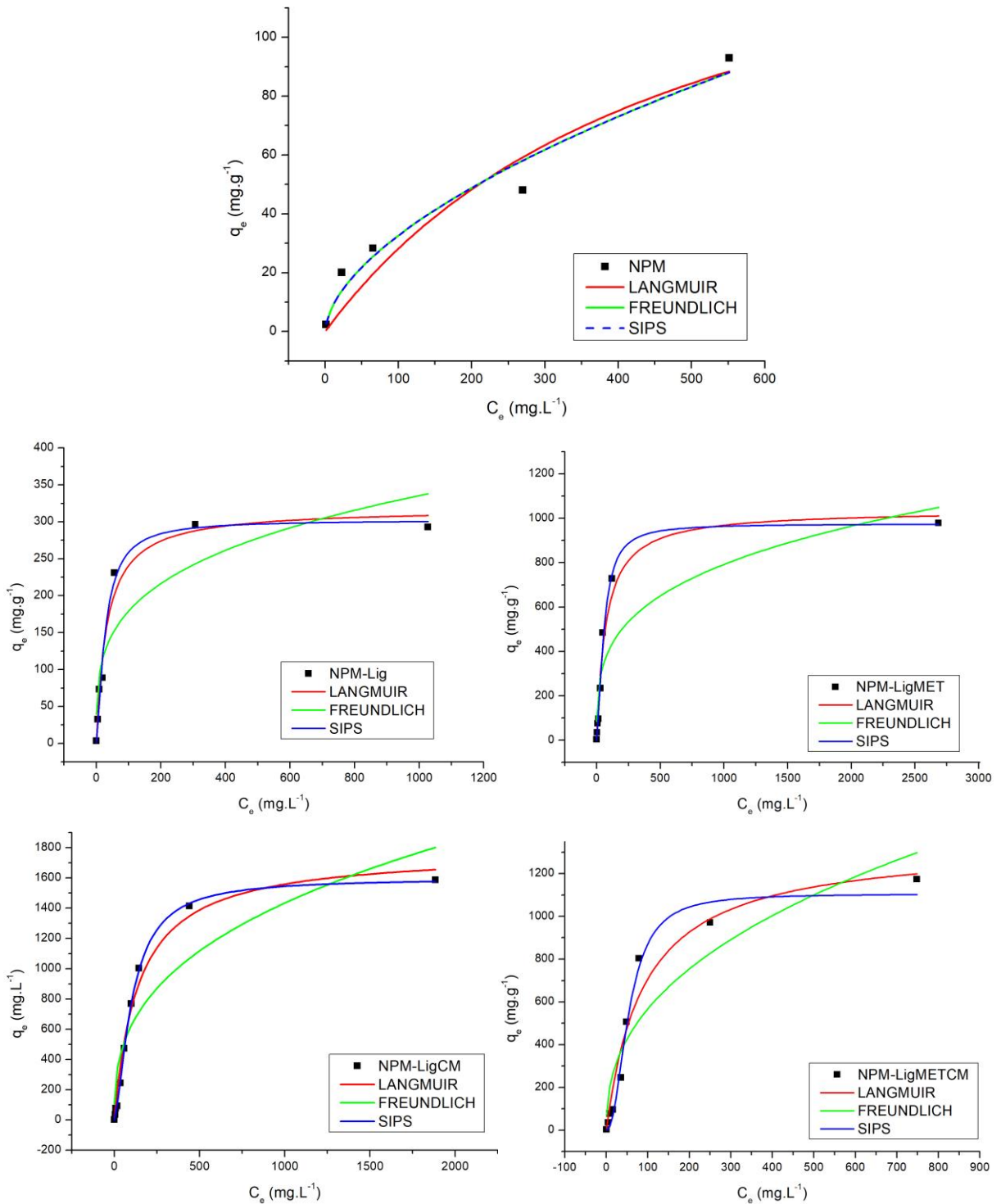
NPM-Lig			
	[AZM] INICIAL	[AZM] FINAL	
pH	(ppm)	(ppm)	% Remoção
3,0	188,3	0,8	99,6
5,0	183,4	0,7	99,6
7,0	173,9	1,0	99,4
9,0	162,8	0,9	99,4
11,0	120,5	1,1	99,1

Dessa forma optou-se por trabalhar com o pH 7,0 para os próximos ensaios experimentais, uma vez que é preciso evitar a formação de hidróxidos nas superfícies das nanopartículas magnéticas, devido a presença de íons Fe (III) e Mn (II).

5.2.2 Estudo de Isotermas

A isoterma de adsorção relata a relação que existe entre a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente (q_e) e a concentração final de adsorvato em solução após o equilíbrio ser atingido (C_e), a uma temperatura constante. As informações sobre o mecanismo de adsorção, propriedades de superfície e afinidade da NPM com o corante AZM, são fornecidas pelos parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção. Assim, testou três modelos de isotermas foram empregados sendo os resultados na Figura 30. As isotermas empregadas foram a de Langmuir, Freundlich e Sips, os parâmetros obtidos para cada modelo são representados na Tabela 8.

Figura 30 – Modelos de Isotermas de adsorção na remoção do corante AZM com NPM, NPM-Lig, NPM-LigMET, NPM-LigCM, NPM-LigMETCM.



Os parâmetros listados na Tabela 8 mostram que houve diferença na adsorção do corante AZM. O melhor modelo de isoterma de adsorção para a amostra NPM foi o de Freundlich, visto que foi o maior R^2 (0,9517) encontrado em relação aos modelos de

Langmuir e Sips. A constante de Freundlich (K_F), que corresponde a capacidade relativa de adsorção, o valor obtido foi de 2,2562 mg/ g de NPM.

Para as amostras de nanopartículas que foram adicionadas lignina, lignina hidroximetilada, lignina carboximetilada e a lignina hidroximetilada e carboximetilada os parâmetros mostram que o modelo de isoterma que mais se adequou foi o modelo de Sips, que apresentou R^2 maior que 0,9785. O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, ou seja, em baixas concentrações do adsorvato é efetivamente reduzida para isoterma de Freundlich, não obedecendo à lei de Henry. Em altas concentrações do adsorvato, o modelo prevê uma capacidade de adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

Considerando que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de Sips, as capacidades máximas (Q_s) de adsorção foram 203,53; 975,56; 1596,8; 1105,9 mg.g⁻¹ para a NPM-Lig, NPM-LigMET, NPM-LigCM e NPM-LigMETCM, respectivamente.

O valor de n_s do modelo de Sips pode ser usado como um indicador da heterogeneidade de superfície. Esse parâmetro (n_s) diminui com o aumento dessa heterogeneidade. O valor de n_s maior que 1 sugere que sua superfície tornou-se mais homogênea, o que pode ser afirmado pelo melhor ajuste do modelo de Langmuir do que o de Freundlich.

Os valores de K_s encontrados refletem que há uma boa afinidade entre os sítios adsorventes e o adsorvato, isto é, os grupos OH e COO⁻ presentes nas NPM's com o AZM.

Tabela 8 – Parâmetros das Isotermas de adsorção do corante AZM com NPM, NPM-Lig, NPM-LigMET, NPM-LigCM, NPM-LigMETCM. Condições: 4 horas de tempo de contato; pH 7,0; 30 mg de massa adsorvente.

	MODELOS DE ISOTERMAS									
	LANGMUIR			FREUNDLICH			SIPS			
	Q_L (mg.g⁻¹)	K_L (L.mg⁻¹)	R²	K_F (mg.g⁻¹)	n_F	R²	Q_s (mg.g¹)	K_s (L.mg⁻¹)	ns	R²
NPM	167,60	0,0020	0,8924	2,2562	1,7766	0,9517	65709,5	0,0001	0,5810	0,9275
NPM-Lig	318,18	0,0311	0,9743	51,172	3,6737	0,8031	203,53	0,0106	1,3737	0,9820
NPM-LigMET	1036,9	0,0142	0,9681	111,12	3,5171	0,7770	975,56	0,0012	1,5313	0,9900
NPM-LigCM	1777,7	0,0071	0,9829	119,15	2,7764	0,8436	1596,8	0,0009	1,4991	0,9987
NPM-LigMETCM	1342,1	0,0112	0,9535	85,321	2,4306	0,8522	1105,9	0,0002	2,1755	0,9785

5 CONCLUSÕES

A lignina extraída de resíduos da madeira de pinus foi objeto de investigação e mostrou a sua importância como fonte em potencial para oferecimento de recursos renováveis e abundantes e foram utilizado para produção de componentes de baixo custo usado para descontaminação de sistema hídrico.

A capacidade de adsorção de resíduos da madeira de pinus para corante de azul de metileno pode ser melhorado com as modificações químicas na estrutura de lignina.

Os difratogramas de raios-X das nanopartículas magnéticas produzidas confirmaram a produção de partículas do tipo $MnFe_2O_4$ e pode verificar que nanopartícula magnética possui uma dimensão do núcleo magnético de 45 nm.

Foi verificado por infravermelho no modo ATR a presença dos grupos químicos referentes à lignina e seus derivados químicos e o que confirmou as modificações químicas por reações de carboximetilação e hidroximetilação com as nanopartículas magnéticas, evidenciando assim a formação dos nanocompósitos magnéticos.

Por MEV foi possível avaliar que o efeito de modificação química na estrutura da lignina afeta o modo de agregação entre as nanopartículas magnéticas, e também no aumento da nanopartícula após o contato com o corante de metileno.

Através do TGA analisou uma maior perda de massa após o contato do azul de metileno, isso foi devido à adsorção do azul de metileno nas amostras. A amostra NPM-LigMET foi a amostra que deve uma perda mais significativa, o que se deve a uma maior adsorção do corante.

Através da curva de calibração obtida, com $R^2 = 0,9979$, foi possível calcular a quantidade de corante restante na solução. Independente do pH estudado (3,0; 5,0; 7,0; 9,0. 11,0), isto é, ácido ou básico, a remoção foi bem semelhante, o que fez com que optasse em definir o pH 7 como o mais adequado para realizar os estudos. Sendo que em uma solução de 200 ppm a remoção do corante foi praticamente 100%.

O corante interagiu com ambas as amostras na interface sólido/líquido. O modelo de isoterma de adsorção que melhor se adaptou a amostra de NPM foi o modelo de Freundlich, com a capacidade de adsorção de $2,2562 \text{ mg.g}^{-1}$.

As isotermas de equilíbrio do AZM foram obtidas e melhor se ajustaram ao modelo de Sips, para as amostras de NPM's modificadas. Assim o valor de n_s foi maior que 1, o modelo de Sips tende ao de Langmuir. E também o valor de n_s está em concordância com o fato de que há pouca heterogeneidade nas amostras, ela existe, porém, não é discrepante. A capacidade de adsorção obtidas foram 203,53; 975,56; 1596,8; 1105,9 mg.g^{-1} para a NPM-Lig, NPM-LigCM, NPM-LigMET e NPM-LigMETCM, respectivamente.

A amostra que melhor removeu o corante azul de metileno foi a NPM-LigMET, segundo Sips possui uma capacidade de adsorção de 1596,8 mg.g^{-1} . Em uma solução de 2000 ppm removeu 79,8% do corante AZM.

6 FONTES DE RECURSOS

Parte dos materiais e reagentes foram cedidos pela Rede Mineira de Química e pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Também foi cedida uma bolsa de estudos para o desenvolvimento do projeto pela CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES FILHO, M. Potável, porém contaminada. **Jornal da Unicamp**. Campinas, 21-27 mai. 2012. n. 527.
- ALVES FILHO, M. Organismos aquáticos são usados na detecção de contaminação por corantes. **Jornal da Unicamp**. Campinas, 25 jun-01 jul. 2012. n. 531.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química** : fundamentos. 3 ed. LTC, 2003.
- BERNI, M. D; GORLA, F. D; BAJAY, S. V. **Oportunidades de eficiência energética para a indústria: setor papel e celulose**. Confederação Nacional da Indústria (CNI). Eletrobrás: PROCEL INDÚSTRIA. Brasília, 2010.
- BORGES, L. M; QUIRINO, W. F. **Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribea var. Hondurensis* tratada ermicamente**. Biomassa & Energia, v. 1, n. 2, p. 173-182, 2004.
- BORTOLIN, T. A. et al. **Estimativa da geração de resíduos florestais no Brasil**. III Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, RS, 2012.
- CALVETE, T. et. al. **Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons**. Clean: Air, Soil, Water, v. 38, p. 521-532, 2010.
- CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 120f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- CARDOSO, N. F. **Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16 from aqueous solution**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 56, p. 1857-1868, 2011.
- CERQUEIRA, D. A. et al. **Caracterização de Acetato de Celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN**. Polímeros, v. 20, n. 2, p. 85-91, 2010.
- CERQUEIRA, D. A. **Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose: aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar**. 2009. 80f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- CERRUTTI, B. M. **Biomacromoléculas carboximetiladas: Atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina**. 2010. 139f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- CONCEIÇÃO, L. et. al. **Compósitos Magnéticos Baseados em Hidrotalcitas para a Remoção de Contaminantes Aniônicos em Água**. Química Nova, v. 30, n. 5, 1077-1081, 2007.

- CRUZ, S. R. et al. **Effect of different Wood pretreatments on the sorption-desorption of linuron and metalaxyl by Woods.** J. Agric. Food Chem., v.56, p. 7339-7346, 2007.
- DIAS, J. M. C. S. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.** Embrapa Agroenergia, Brasília, DF, 2012.
- DIEGUES, T.G. et al. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu, PR, **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês dopadas com Eu³⁺.** São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo- USP, 2006.
- DURÃO JÚNIOR, W. A.; WINDOMÖLLER, C. C. **A Questão do Mercúrio em Lâmpadas Fluorescentes.** Química Nova na Escola, n. 28, p. 15-19, mai. 2008
- FAGUNDES, H. A. V. **Produção de madeira serrada e geração de resíduos do processamento de madeira de florestas plantadas no Rio Grande do Sul.** 2003. 173f. Dissertação (Mestrado em engenharia civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- FREUNDLICH, H. M. F. **Over the adsorption in solution.** Z Physys Chem, v.57A, p. 385-470, 1906.
- GONÇALVES, M. T. T. **Processamento da madeira.** Bauru: São Paulo, p. 242, 2000.
- GONÇALVES, M. et al. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água.** Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1723-1226, 2009.
- GUERRA, R. C. **Caracterização e biodegradabilidade de loda de estação de tratamento de água para descarte em aterro sanitário.** 2005. Dissertação (Mestrado em ciências biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.
- GUARATINI, C. I; ZANONI, M. V. B. **Corantes têxteis.** Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
- HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction.** Third ed., by Oxford University Press Inc., New York, 2009.
- HUA, M. et al. **Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review.** Journal of Hazardous Materials, v.211– 212, p. 317– 331, 2012.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **O relatório ibá 2016.** Pöyry Consultoria em Gestão e negócios, editora Studio 113. São Paulo, SP. 2016.
- LANGMUIR, I. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids.** J. Am. Chem. Soc., v. 38, p. 2221-2295, 1916.
- LEAL, P. V. B. et al. **Estudo de adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu.** J. Biotec. Biodivers, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012

- LIN, S. Y; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992.
- KLOCK, H. et al. **Química da madeira**. Curitiba: [s.n], 2005. Apostila elaborada pelos professores Umberto Klock e Graciela I. B. de Muñiz e pelos doutorandos José A. Hernandez e Alan S. de Andrade – Universidade Federal do Paraná.
- MARTÍNEZ, A. T. et al. **Biodegradation of lignocelluloses: microbial, chemical, and enzymatic aspects of the fungal attack of lignin**. Biological Research Center, Madrid, Spain. *International Microbiology*, n. 8, p. 195-204, 2005.
- MORAIS, L. C. **Preparação e caracterização de novos materiais à base de amido e lignina**. 2003. 163f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- MORGADO, D.L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose**. 2009. 304f. Tese (Doutor em ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MÜLLER, M. H. et al. **A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 68, n.1, 2003, p. 231-249.
- NASERI, M.G. et. al. **Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.323, 2011, p.1745–1749.
- NEUMANN, M. G. et al. **Interações entre corantes e argilas**. *Química Nova*, v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.
- PEREZ, T. **Desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos do tipo $M^{2+}Fe_2O_4$ – Modificados com carboitrados para a remoção de Pb (II) em água**. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.
- RAFATULLAH et al. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: review**. *Journal of Hazardous Materials*. v. 177, p. 70-80, 2010.
- RAMIRES, E. C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277f. Tese (Doutorado em ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ROCHA et. al. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre, Bookman, 2009. 256p.
- RODRIGUES, B. V. M. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. 2014. 260 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- SILVA JÚNIOR, F. G. **Utilização múltipla da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* para produção de celulose Kraft**. *Série Técnica IPEF*, v. 9, n. 27, p. 56-62, Piracicaba, 1993.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES FLORESTAIS – SNIF. **Produção Florestal:** cadeia produtiva. Disponível em: <<http://www.florestal.gov.br/snif/>>. Acesso em: 01 set. 2016.

SMOLYAKOV, B. S. Uptake of Zn, Cu, Pb and Cd by water hyacinth in the initial stage of water system remediation. **Applied Geochemistry**, v.27, p. 1214-1219, 2012.

SOUZA, C. S. **Derivação química e caracterização de uma lignina do bagaço de cana-de-açúcar**. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberlândia, 2006.

SOUZA, O; SANTOS, I. E. Importância dos resíduos agropecuários na alimentação animal. **Boletim pecuário**. 2002. Disponível em: <<http://www.boletimpecuario.com.br/artigos/showartigo.php?arquivo=artigo544.txt>> Acesso em : 14 mar. 2017.

SOUZA, S. Sorocaba tem 46 áreas contaminadas. **Jornal Cruzeiro do Sul**, Sorocaba 13 Jun. 2014 p. 004, carderno A.

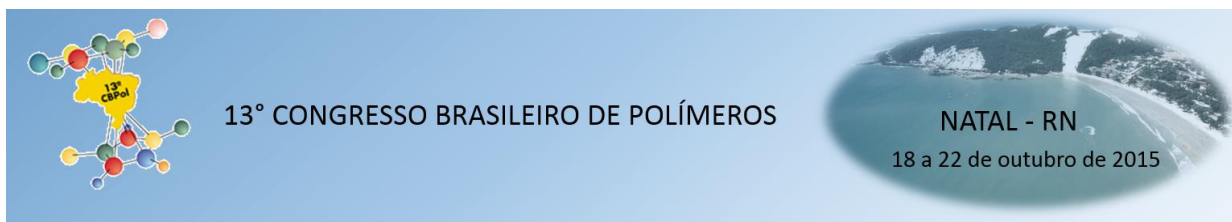
SUN, H; CAO, L; LU, L. **Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants**. Nano Research. v.4, n. 550, 2011.

VERMA, K.C.; SINGH, V.P.; RAM, M.; SHAH, J.; KOTNALA, R.K. **STRUCTURAL. Microstructural and magnetic properties of NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ nanoferrite thin films**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.323, 2011, p.3271–3275

UMPLEBY, R. J. et. al. **Characterization of molecularly imprinted polymeres with the Langmuir-Freundlich isotherm**. Anal Chem., 212(73): 4584, 2001.

WIECHETECK, M. **Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos**. Projeto PNUD BRA 00/20 – Apoio às políticas públicas na área de gestão e controle ambiental. Ministério do Meio Ambiente, Secretária de Biodiversidade e Florestas, Curitiba, 2009.

ZHENG, M.; WU, X.C.; ZOU, B.S.; WANG, Y.J. **Magnetic properties of nanosized MnFe₂O₄ particles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 183, 1998, p.152156.



Desenvolvimento de nano compósito formado por nano partículas magnéticas e Lignina para remoção de corante catiônico em água

Talita Perez¹(M), Luiza C. Pomarolli¹(M), Ana L. Azevedo¹(IC), Bianca T. Ferreira¹(IC),
Thamires Mariano¹(IC), Daniel A. Cerqueira¹(PQ), Daniel Pasquini²(PQ), Luís C. Morais^{1*}(PQ)

1 - Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM, Uberaba – MG, (*)

luismorais@quimica.uftm.edu.br

2 - Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Campus Santa Mônica, Minas Gerais – MG

Resumo:

Nano compósito formado entre nano partícula magnética de $MnFe_2O_4$ e lignina de Pinus foi usado para remover azul de metileno a partir de soluções aquosas em diferentes concentrações. Por análise de espectroscopia no infravermelho no modo de reflectância foi possível identificar grupos funcionais que são característicos da macromolécula de lignina, enquanto que por microscopia eletrônica de varredura constatou-se que não ocorreu drásticas mudanças morfológicas após a inserção da lignina nas nano partículas. Testes de remoção de azul de metileno em diferentes pH foram feitos e foi possível evidenciar que a remoção não teve dependência com o pH. Dessa forma o pH adotado nos experimentos foi igual a 7,0. A maior quantidade removida foi cerca de 20 mg de corante por grama de adsorvente, o que permitiu concluir um bom potencial de remoção frente a outros trabalhos da literatura.

Palavras-chave: nano compósito magnético, Lignina, azul de metileno, corante catiônico, água.

Development of nano composite made of magnetic nano particles and Lignin for cationic dye removal from water

Abstract: Nano composite made of magnetic nano particle $MnFe_2O_4$ and pine lignin has been used to remove methylene blue from aqueous solutions at different concentrations. By spectral analysis infrared reflectance was possible verify the functional groups that are characteristic of lignin

macromolecule, while by scanning electron microscopy it was found that there was no drastic changes in morphology after attachment of lignin in nano particles. Methylene blue removal tests at different pH were performed and it became clear that the removal was not dependent on the pH. Thus; the pH adopted in the experiments was equal to 7.0. The largest amount removed was about 210 mg of dye per gram of adsorbent, which showed good potential in comparison to other papers.

Keywords: magnetic nano composite, Lignin, methylene blue, cationic dye, water.

1. Introdução

Atualmente tem sido uma preocupação mundial a diminuição de água potável, bem como, os níveis alarmantes de contaminação global que aumentam exponencialmente a cada dia. O mais preocupante é quando isso ocorre em um país como o Brasil que detém o maior percentual de reserva de água doce do mundo. A falta de investimentos em diversos setores, como em pesquisas científicas e tecnológicas, é o que contribui para a permanência desses índices negativos. Mas algumas ações têm possibilitado encontrar meios para reverter o grave quadro apresentado, e estas podem ser encontradas na literatura. Vários trabalhos têm se preocupado em mensurar os níveis de contaminação da água [1], em desenvolver ou aprimorar métodos [2] ou produzir novos materiais [3]. Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos que discutem a eficiência das nanopartículas magnéticas como removedores de metais pesados e íons diversos em água, podendo citar [4], corantes [5], hormônios [6], pesticidas [7], dentre outros. Nesse contexto esse projeto visa produzir nano compósitos formados a partir de nanopartículas magnéticas (NPM) e lignina extraída de madeira Pinus e utilizá-lo para a remoção de corante catiônico azul de metileno. Ligninas são macromoléculas amorfas constituídas principalmente por três diferentes tipos de unidades fenilpropânicas em proporções variadas de acordo com as espécies de plantas [8]. Devido à elevada quantidade de grupos diversos que apresentam potencial de interação com o corante azul de metileno, por ser a lignina uma macromolécula que ainda não é muito utilizada e é produzida em abundância, esse trabalho foi proposto.

2. Experimental

2.1 Síntese de NPM

Basicamente a síntese de NPM se dá pela mistura de sais de cloreto de Ferro (III) e de Manganês (II) na proporção estequiométrica de 2mol:1mol. Os sais são dissolvidos em solução aquosa de HCl 1,0 molar e depois adiciona-se solução de NaOH 1,0 molar até que o pH seja igual a 13. Importante manter constante a agitação do

sistema. Ao final coloca-se um ímã magnético para remover a parte sólida e descarta-se a parte líquida. Procede-se com consecutivas lavagens com água destilada até próximo a neutralidade.

2.2 Obtenção da Lignina

A extração da lignina foi feita pelo ataque da serragem de madeira de Pinus com ácido sulfúrico 72% durante 60 minutos em sistema de refluxo, depois dilui-se com água destilada para 2%. Após esse tempo o meio foi neutralizado e o sólido residual foi lavado em abundância com água destilada em sistema de soxhlet e depois foi colocado para secar. Após seco o material é dissolvido em meio alcalino e reagido com formaldeído para formação de resina, na temperatura de 50° C durante duas horas.

2.3 Preparo do compósito NPM-LIGNINA

As nano partículas magnéticas são colocadas em ácido acético sob agitação durante 30min e depois é adicionada a lignina solubilizada em meio alcalino, gota-a-gota, até que se tenha uma relação em massa de 1:1. Deixa-se o sistema agitando por mais 30min na temperatura ambiente e com ajuda de um ímã retira-se a fração sólida e descarta-se a fase líquida. Lava-se várias vezes com água destilada até que o pH fique próximo à neutralidade, depois leva para secagem na estufa a 70°C durante 3 horas e a 105°C durante 2 horas. A amostra foi identificada como NPM-Lignina.

2.3 Dosagem de Azul de Metileno (AZM)

Uma curva de calibração obedecendo-se a Lei de Lambert-Beer foi feita usando espectrofotômetro UV-VIS modelo Fentom com varredura de 190nm a 1100nm para obtenção dos valores de absorvância em função das respectivas concentrações de AZM. As soluções foram deixadas em contato por determinado tempo e depois mediu-se a absorvância da fase aquosa para determinar a concentração de AZM livre em solução.

2.3 Caracterização nano compósito

FTIR-ATR foi usado para verificar as mudanças de superfícies após ligar a lignina na superfície das nano partículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ para formar o nano compósito.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no sentido de avaliar mudanças morfológicas após formação de nano compósitos e dimensão das partículas.

3. Resultados e Discussão

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram identificar que o processo de secagem induz a uma forte agregação das nano partículas.

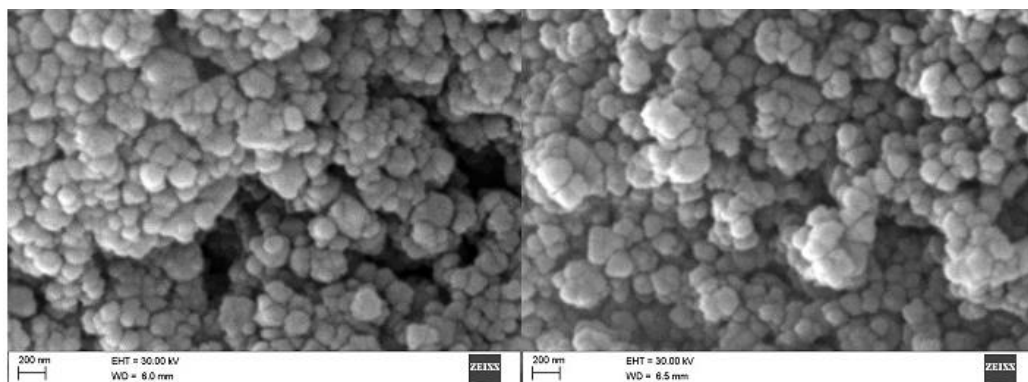


Fig.1. Imagens de MEV com aumento de 80.000 vezes. Imagem da esquerda refere-se às nano partículas magnéticas de $MnFe_2O_4$. Imagem da direita refere-se ao nano composto NPM-Lignina.

As imagens por MEV permitiram evidenciar que após a formação do nano composto não houve mudança significativa na morfologia. As dimensões médias das partículas se encontram abaixo de 200nm, mas pode-se inferir que são ainda menores, uma vez que se agregaram e a resolução por MEV não é suficiente para uma determinação mais precisa de dimensão. Outras técnicas podem dar melhores informações, como a microscopia de força atômica que permite explorar um domínio de superfície em escala menor.

Para avaliar informações de superfície espectros de infravermelho foram obtidos pelo modo ATR, e as informações são mostradas na figura 2.

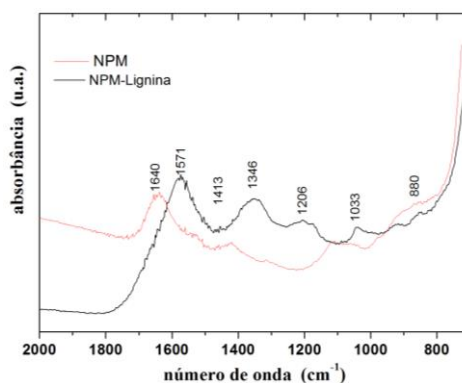


Fig.2. FTIR-ATR das nano partículas magnéticas de $MnFe_2O_4$ (curva preta) e do nano composto NPM-Lignina (curva vermelha), com número de onda variando de 2000 a 800 cm^{-1} .

Por FTIR-ATR foi possível identificar os sinais em: $\sim 1571\text{ cm}^{-1}$ referentes a vibrações de anel aromático, $\sim 1413\text{ cm}^{-1}$ vibrações da estrutura aromática e deformação de C-H no plano, $\sim 1346\text{ cm}^{-1}$ deformação angular de O-H no plano, $\sim 1206\text{ cm}^{-1}$ deformação de C-O-C, $\sim 1033\text{ cm}^{-1}$ deformações no plano de C-H aromáticos (guaiacilas) e álcoois primários e em $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ deformação de C-H fora do plano para unidades siringila e guaiacila [9]. Para as partículas de MnFe_2O_4 foi possível identificar um sinal menos intenso em 1430 cm^{-1} que se refere a presença de CO_2 , possivelmente adsorvido durante etapa de purificação e um sinal em 1640 cm^{-1} de estiramento entre hidrogênio e oxigênio de água adsorvida.

Após o contato das soluções de AZM com o nano compósito NPM-Lignina, usou-se a curva de calibração mostrada na equação (1) para quantificar o corante removido, visto a seguir:

$$\text{Abs} = -0,065 + 0,1733 * [\text{AZM}] \quad (1)$$

onde: Abs = absorvância, [AZM] é a concentração de azul de metileno em ppm.

Até uma concentração de 7ppm foi observado que a absorvância se mantém dentro da Lei de Beer. A partir da eq.(1) foi possível calcular as concentrações finais de AZM que restaram na fase aquosa após o contato com o nano compósito NPM-Lignina. Inicialmente, na concentração de 50 ppm de AZM foi feito um estudo, antes e após o contato com NPM-Lignina, de absorvância em função da variação de pH e os resultados são mostrados na figura 3.

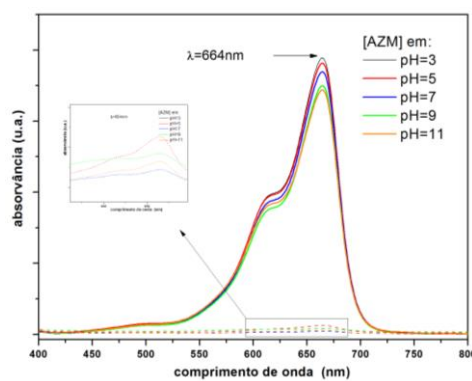


Fig.3. Curvas de linhas contínuas se referem a concentração de AZM de 50 ppm nos pH's iguais a 3, 5, 7, 9 e 11, antes do contato com NPM-Lignina. Curvas com linhas descontínuas são para as respectivas amostras após contato com NPM-Lignina. Figura em dimensão menor é uma ampliação das curvas de absorvância após contato da solução de [AZM] com o nano compósito.

Pela figura 3 pode ser visto que máximo de absorção nos diferentes pH's estudados se dá em 664nm e que as variações são pequenas. Ao colocar as soluções 50 ppm de AZM em contato com o nano compósito NPM-Lignina foram observadas que independentemente do pH praticamente ocorreu quase a totalidade da remoção do corante. Dessa forma optou-se em se trabalhar com o pH=7 para os próximos ensaios experimentais, uma vez que é preciso evitar a formação de hidróxidos nas superfícies das nano partículas magnéticas, devido a presença de íons Fe (III) e Mn (II). Determinado o melhor pH foi feito o estudo em diferentes concentrações de AZM, os resultados são mostrados na figura 4.

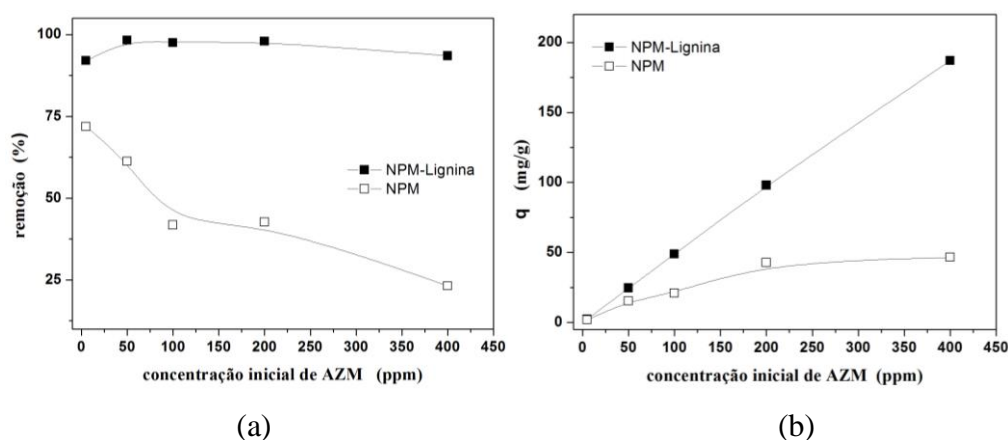


Fig.4. Eficiência de remoção de AZM (a) e relação massa de adsorvato por grama de adsorvente, q (b) com experimentos realizados nas concentrações de 5, 50, 100, 200, 400 ppm em pH=7, com relação de 2mg de NPM-Lignina por mililitro de solução, com tempo de agitação de 4 horas.

Pela figura 4-a foi possível evidenciar que as nano partículas magnéticas apresentam decréscimo no percentual de remoção à medida em que a concentração de AZM aumenta, apresentando quase 75% de eficiência para concentração de 5 ppm, mas que decai até aproximadamente 25% em 400 ppm. Já o nano compósito NPM-Lignina remove acima de 90% em todas as concentrações, evidenciando seu elevado desempenho. Outra medida importante se relaciona com o valor de massa de adsorvato por massa de adsorvente, q .

Pela figura 4-b pode ser visto que as nano partículas magnéticas removem cerca de 50 mg de adsorvato por grama de adsorvente e que a partir de 200 ppm de concentração de AZM ocorre saturação, visto pelo patamar formado. Enquanto que o nano compósito NPM-Lignina remove quase 200 mg/g e não apresenta patamar, o que é uma evidencia que concentrações mais elevadas em AZM poderiam ser exploradas.

Para se ter uma ideia do potencial que o nano compósito magnético com lignina representa, Silva et al (2011) conseguiram remover cerca de 73,6 mg de corante vermelho por grama de adsorvente a base de Lignina até concentração de 200 ppm.

Conclusões

A partir do estudo foi possível concluir que a lignina foi ligada à superfície dos nano compósitos magnéticos de manganês (II) e ferro (III). Independente do pH estudado, isto é, ácido ou básico, a remoção foi bem semelhante, o que fez com que se optasse em definir o pH como o mais adequado para se realizar os estudos. O nano compósito por MEV possui dimensão inferior a 200nm, mas será necessário usar outras técnicas para definir com mais precisão a dimensão das partículas, talvez usar raios-X ou microscopia de força atômica. Foi possível extrair aproximadamente 200mg de corante por grama de adsorvente (nano compósito magnético) e ainda evidenciou-se a falta de um patamar de saturação, o que implica que concentrações superiores a 400 ppm ainda podem ser estudadas. Para o nano compósito magnético percentual de remoção acima de 90% foram observados para todas as concentrações estudadas, revelando um elevado potencial de remoção de corante catiônico. As nano partículas magnéticas sem lignina removeram na maior concentração cerca de 50 mg/g. A remoção do corante aumentou na medida em que a concentração de AZM também aumentou. Para melhor entender essa relação será preciso determinar com precisão os tamanhos de partículas, área superficial e aplicar isoterma de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Rede Mineira de Química e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Queiroz, J.T.M. et al. *Saúde Soc. São Paulo*, 2009, 18, 3, 479.
2. Oliveira, F.M. *Revista Analytica*. Fevereiro/Março, 2007, 27, 80-88.
3. Carvalho, L.H. et al. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, 19, 1, 72.
4. Hu, J. et al. *Water Research*, 2005, 39, 4528.
5. Silva, L.G. et al. Calvete, T. *Chem. Eng. J.*, 2011, 168, 620.
6. Nghiem, L.D. et al. *J. Membr. Sci.*, 2004, 242, 1-2, 37.
7. Fengel, D.; Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*; Walter de Gruyter: Berlin, 1984.
8. Liu, M.H. et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101, 2284.