

Luiza Carolina Pomaroli

Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos magnetizados pela técnica de  
Eletrofiação visando estudos de remoção de chumbo (II) em água

Uberaba

2016

Luiza Carolina Pomarolli

Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos magnetizados pela técnica de Eletrofiação visando estudos de remoção de chumbo (II) em água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Uberaba

2016

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

P844d Pomarolli, Luiza Carolina  
Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos magnetizados pela  
técnica de eletrofição visando estudos de remoção de chumbo (II) em  
água / Luiza Carolina Pomarolli. – 2016.  
75f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016  
Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira  
Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

1. Nanotecnologia. 2. Acetato de celulose. 3. Adsorção. 4. Chumbo. 5. Ferro. 6. Manganês. I. Cerqueira, Daniel Alves. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 620.3

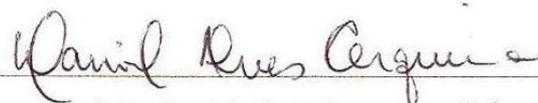
LUIZA CAROLINA POMAROLLI

“Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos magnetizados pela técnica de eletrofição visando estudos de remoção de chumbo em água”.

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.

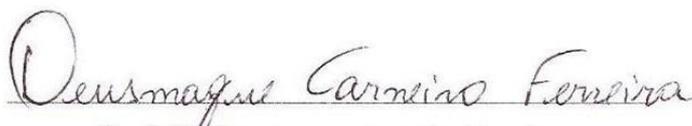
Uberaba, 24 de Agosto de 2016.

Banca examinadora:



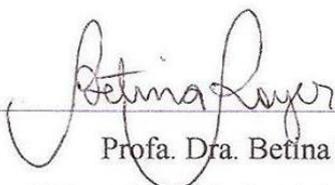
Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira - Orientador

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dra. Belfina Royer

Universidade Federal de Uberlândia

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.  
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

Aos meus pais: Cleuza e Eráclito

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus. Ele que foi meu alicerce nessa jornada. “O coração do homem planeja o seu caminho, mas o Senhor lhe dirige os passos.” (Provérbios 16:9)

Aos meus pais, Cleuza e Eráclito, pelo esforço, incentivo e dedicação. Ao Lucas por todo carinho e compreensão.

Aos meus amigos, por todo apoio mesmo distantes.

Aos meus orientadores Daniel Cerqueira e Luís Carlos pelos ensinamentos, paciência e dedicação. Ao laboratório Cafeína e colegas da UFTM pelas caronas, amizade e pelos dias “regados” a café.

Agradeço ao laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e a Betina Royer pelas análises termogravimétricas, Infravermelho e Difração de raios-X. Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelas análises.

Agradeço ao Laboratório de Bioprocessos do PMPIT de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro e a professora Mônica Hitomi Okura, pela utilização do agitador orbital.

Agradeço ao Laboratório de Espectroscopia Aplicada (LEA) Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e ao Diego Pessoa Rocha pelas análises de Absorção Atômica.

Agradeço a Empresa LABFÉRTIL e ao Alexandre Faria Lima pelas análises de Absorção Atômica.

Agradeço ao Programa de pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (448746/2014-0), à Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) (CEX-APQ-00757-13) pelo suporte financeiro e à Rede Mineira de Química (RQ-MG) financiada pela FAPEMIG (CEX - RED-00010-14)

Agradeço aos integrantes da banca examinadora pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo. O reconhecimento é extensivo a todos que de alguma forma me ajudaram durante a realização deste trabalho.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura da Celulose .....	17
Figura 2- Níveis morfológicos da celulose .....	18
Figura 3- Estrutura do Acetato de celulose .....	19
Figura 4- Esquema da reação de produção do triacetato .....	20
Figura 5- Esquema de eletrofiação, usando uma placa estática como coletor.....	23
Figura 6- Esquema do funcionamento das nanopartículas magnéticas para a remoção de contaminantes .....	25
Figura 7- Representação da estrutura cristalina espinélio do $Fe_2O_4$ . a) Sítio tetraédrico, b) Sítio octaédrico, c) célula unitária. ....	26
Figura 8- (A) Abaixo da Temperatura de Curie, os spins magnéticos vizinhos são alinhados como ferromagnéticos na ausência de um campo magnético requerido. (B) Acima da Temperatura de Curie, os spins magnéticos são alinhados aleatoriamente como paramagnéticos até que um campo magnético é requerido.....	27
Figura 9- Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo em temperatura ambiente .....	28
Figura10- Representação da difração de raios-X por um cristal.....	32
Figura 11- Representação do efeito do tamanho de cristalito na largura de linha de um difratograma de raios-X. a) Largura de linha de um pico do padrão externo de calibração e b) largura de linha de um pico da amostra. ....	33
Figura12- Ilustração de possíveis transições eletrônicas .....	34
Figura 13- Fotografia da aparelhagem de eletrofiação na produção de fibras de acetato de celulose.....	41
Figura 14- Fotografia do sistema utilizado no tratamento térmico.....	41
Figura 15- Espectro de infravermelho de nanopartícula magnética, ferrita de manganês $MnFe_2O_4$ .....	44
Figura 16- Espectro na região de infravermelho obtidos pela técnica de eletrofiação (A) diacetato de celulose sem tratamento térmico ( $DAC_F$ ), (B) diacetato de celulose com nanopartículas sem tratamento térmico ( $DAC+NPM_F$ ), (C) diacetato de celulose com tratamento térmico ( $DAC_F T$ ), (D) diacetato de celulose com nanopartículas com tratamento térmico ( $DAC+NPM_F T$ ). ....	46
Figura 17- Termograma do diacetato de celulose sem tratamento térmico obtido através da técnica de eletrofiação ( $DAC_F$ ). ....	49
Figura 18- Termograma do diacetato de celulose com nanopartículas magnéticas sem tratamento térmico obtido através da técnica de eletrofiação ( $DAC+NPM_F$ ). ....	50

Figura 19- Termograma das nanopartículas magnéticas, ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ).....	51
Figura 20- Difratoograma de raios-X típico do acetato de celulose da Rhodia .....	52
Figura 21- Difratoograma de raios-X do Diacetato de celulose nanofiado sem ( $DAC_F$ ) e com o tratamento térmico ( $DAC_{FT}$ ).....	53
Figura 22- Difratoograma do porta amostra .....	54
Figura 23- Difratoograma de raios-X típico das nanopartículas magnéticas, ferrita de manganês .....	55
Figura 24- Difratoograma de raios-X do diacetato de celulose com nanopartículas magnéticas sem e com o tratamento térmico .....	56
Figura 25- Difração de raios-X das amostras $MnFe_2O_4$ .....	56
Figura 28- MEV da nanopartícula magnética (NPM). a) 1.00 KX e b) 5.00 KX.....	63
Figura 29- MEV das membranas de diacetato de celulose obtidas pela técnica de eletrofição com tratamento térmico, 100X. a) sem e b) com nanopartículas magnéticas.....	64

## ÍNDICE DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1- Limites máximos de chumbo permitidos para alimentos pela portaria do ministério da saúde (RDC 42/2013).....	30
Quadro 2- Reagentes utilizados no presente trabalho.....	39
Tabela 1- Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das nanopartículas magnéticas .....	45
Tabela 2- Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das membranas de acetato de celulose obtidas por eletrofiação.....	47
Tabela 3- Intensidade relativa dos picos .....	48
Tabela 4- Temperaturas iniciais e finais comparando os termogramas dos diacetatos de celulose com e sem NPM.....	51
Tabela 5- O tamanho das partículas ( $D_{XRD}$ ) e espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) das nanopartículas determinadas nos raios-X. ....	57
Tabela 6- Diâmetro das fibras de diacetato de celulose com/ sem NPM obtidas por eletrofiação.....	62
Tabela 7- A adsorção do $Pb^{2+}$ em diferentes valores de pH com tempo de agitação de 4 h....	65
Tabela 8- Concentrações, em triplicatas, relacionando a adsorção do $Pb^{2+}$ em diferentes valores de pH com tempo de agitação de 4 h.....	75

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_{\text{exp}}$	Espaçamento Interplanar
$\text{DAC}_F$	Membrana de diacetato de celulose obtida pela técnica de eletrofiliação
$\text{DAC}+\text{NPM}_F$	Membrana de diacetato de celulose contendo nanopartículas magnéticas obtidas por eletrofiliação
$\text{DAC}_F T$	Membrana de diacetato de celulose obtida por eletrofiliação e submetida a tratamento térmico
$\text{DAC}+\text{NPM}_F T$	Membrana de diacetato de celulose contendo nanopartículas magnéticas obtidas por eletrofiliação e submetida a tratamento térmico
$D_{\text{XRD}}$	Tamanho NPM Ferrita de Manganês
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Nanopartículas magnéticas
NPM	Íons chumbo bivalentes presentes em solução aquosa
$\text{Pb}^{2+}$	

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica
AC	Acetato de Celulose
CMC	Carboximetilcelulose
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DSC	Calorímetro Diferencia de Varredura
EPA	Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
GS	Grau de substituição. Substituição do(s) hidrogênio(s) do(s) grupo(s) hidroxila(s) da unidade glicosídica pelo grupo acetila.
MC	Metilcelulose
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
2.1 ACETATO DE CELULOSE (AC) .....	19
2.1.1 OBTENÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE .....	19
2.1.2 GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE.....	20
2.2 MEMBRANAS .....	21
2.2.1 MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO .....	22
2.3 ELETROFIAÇÃO.....	23
2.4 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	24
2.4.1 ÓXIDOS DE FERRO .....	25
2.4.2 FERRITAS .....	25
2.5 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO.....	26
2.6 TÉCNICA DE ADSORÇÃO .....	28
2.7 NANO-ADSORVENTE .....	29
2.8 O POTENCIAL NOCIVO DOS ÍONS CHUMBO .....	29
2.9 MÉTODOS DE ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS .....	31
2.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	31
2.9.2 ESPECTROSCOPIA ATÔMICA .....	33
2.9.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	36
2.9.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	37
2.9.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	37
3 OBJETIVOS .....	38
3.1 OBJETIVOS GERAIS .....	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
4 METODOLOGIA.....	38
4.1 REAGENTES.....	38

4.2 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS .....	39
4.3 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE DIACETATO DE CELULOSE POR ELETROFIAÇÃO.....	40
4.4 TRATAMENTO TÉRMICO DOS NANOCOMPÓSITOS MAGNETIZADOS.....	41
4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS MAGNETIZADOS .....	42
4.5.1 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO .....	42
4.5.2 ANÁLISES TÉRMICAS.....	42
4.5.4 ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ....	43
4.5.5 QUANTIFICAÇÃO DO Pb <sup>2+</sup> .....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS MAGNETIZADOS .....	44
5.1.1 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO .....	44
5.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS.....	49
5.1.3 ANÁLISES DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	52
5.1.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
6 CONCLUSÕES .....	67
7 FONTES DE RECURSOS .....	68
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS POSTERIORES .....	68
REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO.....	75

## RESUMO

Neste trabalho, diferentes materiais foram avaliados como adsorventes para íons chumbo ( $Pb^{2+}$ ) presentes em solução aquosa: nanopartículas magnéticas compostas por ferrita de manganês, membranas de diacetato de celulose produzidas por eletrofiação e compósitos desses materiais. Também foram testados esses mesmos materiais após tratamento térmico em atmosfera inerte. Os experimentos de adsorção foram realizados em diferentes valores de pH de solução para avaliar possíveis interferências na capacidade de adsorção dos adsorventes. Os materiais produzidos foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, difração de raios-X e espectroscopia de absorção atômica. Os testes realizados em pH 7,0 apresentaram melhores resultados de adsorção quando comparado aos valores de pH 3,0 e 5,0. Os melhores resultados de remoção de íons  $Pb^{2+}$  foram obtidos para as membranas de diacetato de celulose que passaram por tratamento térmico, com e sem nanopartículas magnéticas, porém, a presença das nanopartículas magnéticas é justificada pela facilidade de remoção do adsorvente do meio reacional.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acetato de celulose, eletrofiação, nanopartículas magnéticas, adsorção de chumbo (II), tratamento térmico, ferrita de manganês.

## ABSTRACT

In this work, different materials were evaluated as adsorbent for lead ions ( $\text{Pb}^{2+}$ ) present in aqueous solution: magnetic nanoparticles composed by manganese ferrite, cellulose diacetate membranes produced by electrospinning and composites of these materials. These materials were also tested after thermal treatment in inert atmosphere. Adsorption essays were carried out in solutions presenting different pH values in order to evaluate eventual interference in the adsorption capacity of the adsorbents. The produced materials were characterized by Fourier transformed infrared spectrometry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and atomic absorption spectrometry. Considering solution pH, the experiments carried out in pH 7.0 presented the best adsorption results when compared to those carried out in pH 3.0 and 5.0. The best results of  $\text{Pb}^{2+}$  removal were obtained for cellulose diacetate membranes that received thermal treatment, as well as the composite containing magnetic nanoparticles obtained by the same methodology. However, the presence of magnetic nanoparticles is justified due to the ease of removing the adsorbent from the system.

**Keywords:** Cellulose acetate, electrospinning, magnetic nanoparticles, lead (II) adsorption, thermal treatment, manganese ferrite

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação por íons metálicos é um dos grandes problemas ambientais enfrentados na atualidade. Além de afetarem a fauna e flora, diversas espécies metálicas possuem alta toxicidade ao ser humano, podendo causar diversas doenças e distúrbios. A tolerância ambiental é estabelecida para cada íon pelo Conselho Nacional de Meio-Ambiente, (CONAMA). A emissão desses rejeitos é uma realidade que tem evoluído com o decorrer dos anos devido ao aumento das atividades industriais (JANEGITZ *et al.*, 2007).

A remoção desses íons de metais tóxicos<sup>1</sup> é um desafio tecnológico, onde muitos processos foram desenvolvidos para reduzir essa poluição, tais como: a precipitação química, extração com solventes, adsorção e métodos biológicos. Ultimamente, um dos métodos que tem recebido um maior foco é a adsorção, por ser um método simples, de baixo custo e muito eficaz na remoção de íons de metais tóxicos em águas residuais. Além disto, este tipo de material permite a aplicação cíclica, isto é, adsorção (para remoção) e dessorção (para liberação) do adsorbato (material adsorvido). Isso garante o reuso do adsorvente em processo de ciclagem permitindo a retirada de contaminantes de um meio e liberação em outro meio para armazenamento ou tratamento (JANEGITZ *et al.*, 2007; BANERGEE *et al.*, 2007 ).

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 (BANERGEE *et al.*, 2007).

Por conseguinte, com o intuito de reduzir o problema da contaminação por íons  $Pb^{2+}$ , o atual estudo tem como finalidade o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos magnetizados, visando à remoção do  $Pb^{2+}$  em água.

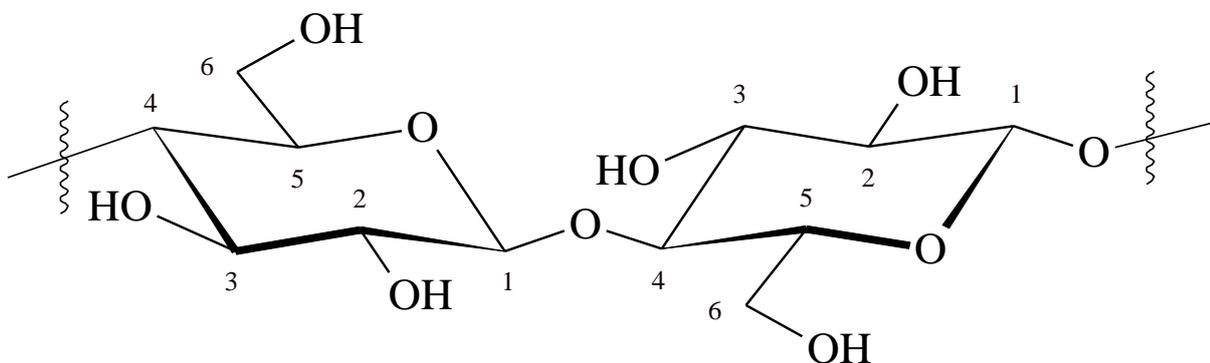
---

<sup>1</sup> Os metais tóxicos em contato com o organismo se ligam às membranas celulares, dificultando o transporte de nutrientes.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

A biomassa lignocelulósica é um dos recursos biológicos mais abundantes e renováveis do planeta. Conhecida também como biomassa vegetal, a mesma é constituída por três principais compostos macromoleculares: celulose, hemicelulose e lignina. Destas, a celulose é o constituinte mais abundante, além disto, é um dos mais importantes biopolímeros naturais existentes, pois é um material atóxico, biodegradável, de baixo custo e possui grande estabilidade química e capacidade de renovação. A celulose é um polissacarídeo<sup>2</sup> linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, sendo formada por unidades de monossacarídeos D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear (Figura 1). Devido à disponibilidade de três grupos hidroxilas livres, ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula), as quais são extremamente importantes para suas características físicas e químicas (MEIRELES, 2007; VIEIRA, 2009).

Figura 1- Estrutura da Celulose



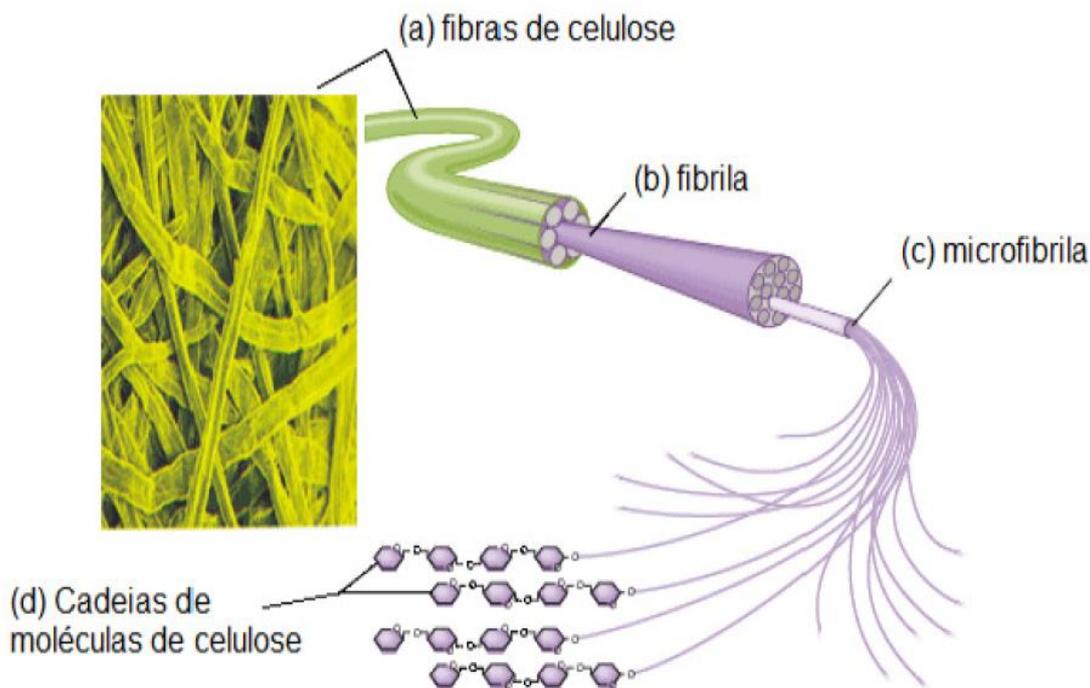
Fonte: Autora, 2016.

A formação de ligações de hidrogênio é o principal fator que influencia nas propriedades físicas e químicas da celulose, tais como solubilidade, reatividade e cristalinidade. Enquanto as ligações intramoleculares proporcionam à celulose uma significativa rigidez, as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, seis a oito moléculas de celulose se alinham paralelamente formando as microfibrilas, as

<sup>2</sup> polissacarídeos: são macromoléculas formados pela união de muitos monossacarídeos (açúcares simples).

quais se reorganizam para formação de fibrilas, que por sua vez se ordenam para formar sucessivas paredes celulares da fibra, as fibras celulósicas (Figura 2), eliminando moléculas de água, tornando as microfibrilas extremamente longas e resistentes (SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 2- Níveis morfológicos da celulose



Fonte: VIEIRA, 2012.

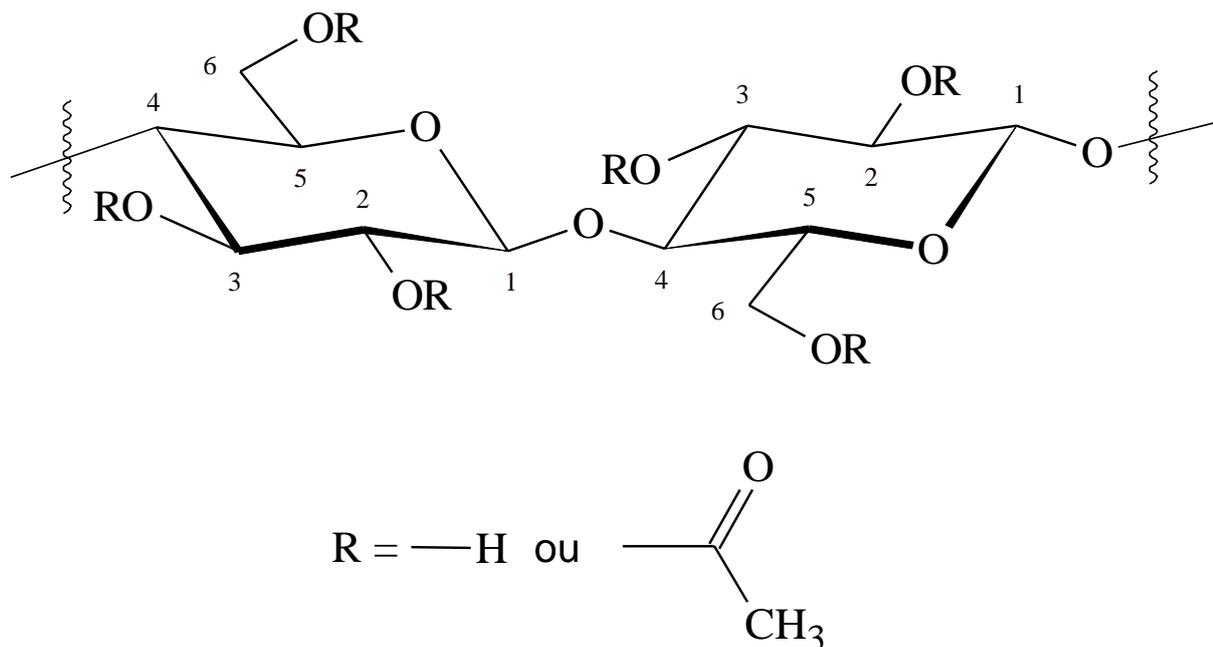
Dentro dessas microfibrilas, existem duas fases distintas: a fase cristalina, com grande ordenamento das moléculas e a que possui um baixo ordenamento, denominada porção amorfa. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção de solvente) (CERQUEIRA, 2010; VIEIRA, 2012).

A modificação química da celulose gera derivados celulósicos, os quais apresentam propriedades distintas da celulose original. Essas propriedades dependem do processo de modificação química, de fatores como o grau de substituição e da uniformidade de distribuição dos grupos substituintes na cadeia celulósica. Os derivados de maior importância comercial são a carboximetilcelulose (CMC), a metilcelulose (MC) e o acetato de celulose (AC), derivado utilizado no presente estudo (AUTORA, 2016).

## 2.1 ACETATO DE CELULOSE (AC)

Um dos derivados celulósicos que possui grande importância comercial é o acetato de celulose, (Figura 3), um polímero neutro que apresenta capacidade de formação de filmes transparentes, baixo custo e uma larga aplicação na indústria, sendo utilizado, por exemplo, na produção de fibras, plásticos e filtros para cigarros (MEIRELES *et al.*, 2010).

Figura 3- Estrutura do Acetato de celulose



Fonte: Autora, 2016.

Também é possível produzir membranas a partir de acetato de celulose, as quais podem ser utilizadas em processos de separação como, por exemplo, osmose inversa, (KHULBE *et al.*, 2002) hemodiálise, (MENESES *et al.*, 2014) e liberação controlada de fármacos (NARCISO *et al.*, 2012).

### 2.1.1 OBTENÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos através de dois diferentes tipos de reações de acetilação: homogênea e heterogênea. Ambas as reações ocorrem geralmente através do uso de um solvente, usualmente o ácido acético, de um agente acetilante, anidrido acético, e de um catalisador, normalmente, ácidos sulfúrico ou perclórico. O acetato é produzido pela substituição dos hidrogênios dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Assim, pode se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS). O GS (número médio de grupos acetila por unidades glicosídicas) pode variar de zero, para a celulose, até três para um

triacetato de celulose. A principal diferença entre os dois métodos é que na acetilação heterogênea utiliza-se um agente não inchante, como o tolueno, que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Já na acetilação homogênea não se utiliza o tolueno e a celulose é solubilizada no meio reacional, o que causa mudanças na morfologia das fibras de celulose (CERQUEIRA *et al.*, 2010).

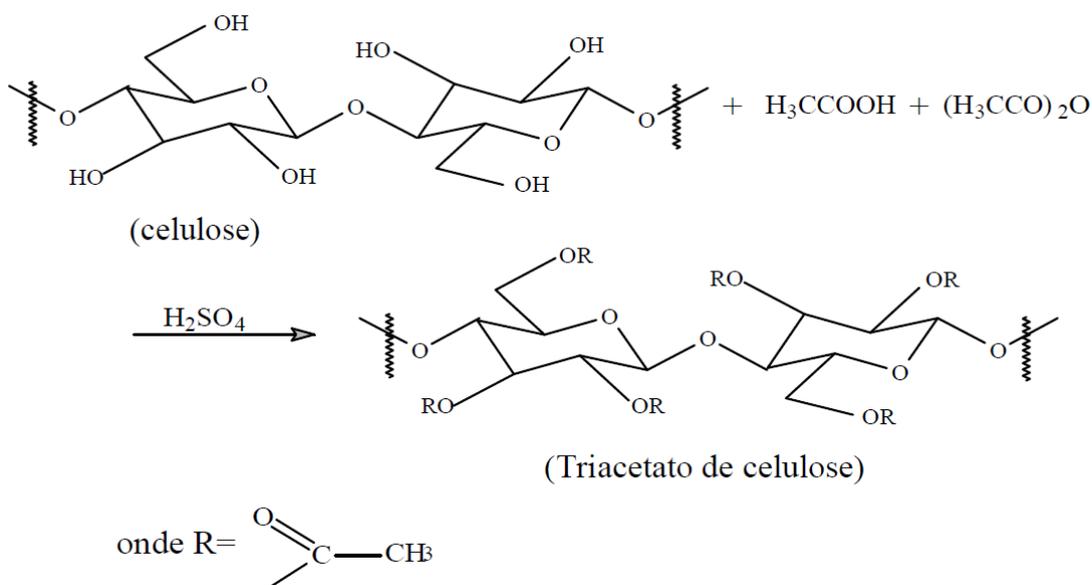
### 2.1.2 GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE

O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta as propriedades físicas do polímero, tal como: cristalinidade, potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes. Ao se incorporar grupos acetatos à cadeia celulósica, modificando-a quimicamente, há uma alteração no GS do polímero e essas propriedades alteram, gerando assim, acetato de celulose com diferentes GS.

A celulose que possui GS=0 é insolúvel na maioria dos solventes, já um acetato de celulose com grau de substituição (GS) próximo a 1 pode ser solúvel em água. Aumentando-se o grau de substituição para valores entre 2 e 2,5 o acetato de celulose é solúvel em tetraidrofurano, acetona e clorofórmio. Se o grau de substituição for próximo a três, o acetato de celulose continua solúvel em clorofórmio e torna-se solúvel em diclorometano (CERQUEIRA *et al.*, 2010). Assim, a determinação do GS está relacionada à alteração da polaridade do acetato de celulose, que por sua vez, é importante para que se defina sua utilização.

A Figura 4 apresenta o esquema da reação de acetilação homogênea da produção do triacetato de celulose.

Figura 4- Esquema da reação de produção do triacetato



Fonte: Autora, 2016.

### 2.1.3 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ACETATO DE CELULOSE

No caso da acetilação da celulose, os três sítios reativos mais usados para a modificação química são os grupos hidroxilas (OH) ligados aos carbonos 2, 3 e 6 da celulose (Figura 1). A fim de obter acetatos de celulose, os hidrogênios desses grupos hidroxilas são substituídos por grupos acetato, através de reações de acetilação da celulose, ocasionando assim, diferentes graus de substituição (GS) como visto na sessão 2.1.2.

BARUD *et al.* (2008) estudaram a degradação térmica de amostras de acetato de celulose obtidos a partir de celulose bacteriana. Através de análises termogravimétricas (TGA) e Calorímetro Diferencia de Varredura (DSC), observou-se que o aumento do GS e, conseqüentemente, o aumento da regularidade de distribuição de grupos acetato através da cadeia polimérica, estão relacionados ao aumento na temperatura de decomposição dos acetatos. MADORSKY *et al.* (1958) estudaram o tratamento térmico do triacetato de celulose em uma faixa de temperatura de 25°C a 465°C. Os gases liberados durante o processo foram analisados por espectrometria de massas. Observou-se que o principal gás liberado foi o ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), e outros gases em baixas concentrações CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO, CH e COCH<sub>3</sub>.

O tratamento térmico foi realizado no presente estudo para alterar a morfologia e modificar a estrutura química do polímero, de tal forma que essas mudanças poderiam melhorar a remoção de íon Pb<sup>2+</sup>.

Segundo MADORSKY *et al.* (1958), o tratamento térmico faz com que o material se torne mais quebradiço de modo a diminuir sua densidade e aumentar sua dispersão em meio reacional. Já o material sem o tratamento térmico se aglomera e fica exposto a superfície. Desta forma, não obteríamos um resultado homogêneo e satisfatório.

## 2.2 MEMBRANAS

As membranas são barreiras semipermeáveis, cuja passagem do soluto está relacionada ao tamanho dos poros e das espécies em solução a serem retidas. As mesmas devem apresentar alta seletividade, baixo custo, alto fluxo, vida útil longa e boa resistência química e mecânica (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2011).

As membranas são classificadas como simétricas e assimétricas, dependendo da existência de uma estrutura homogênea em toda a espessura da membrana. As membranas simétricas tanto podem ser porosas, com poros de tamanho de forma uniforme em toda a sua espessura, ou densas, sem poros. Já as membranas assimétricas podem ter um gradiente de porosidade ao longo da estrutura ou podem ser formadas por uma camada fina, denominada

pele, responsável pela separação, a qual é suportada por uma camada porosa que proporciona resistência mecânica (RODRIGUES FILHO *et al.*, 2011; BATISTA *et al.*, 2010).

O transporte dos íons, através das membranas, é caracterizado pela existência de interações fortes entre as espécies permeáveis e a estrutura molecular do polímero (RIBEIRO *et al.*, 2014; BATISTA *et al.*, 2010).

Dependendo de suas características, as membranas podem ser utilizadas nos mais diferentes processos, tais como osmose reversa (PETERSEN, 1993), microfiltração (GEKAS *et al.*, 1990), e separação de gases (VOS *et al.*, 1999).

### 2.2.1 MEMBRANAS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

A técnica de eletrofiliação, inicialmente proposta em 1938 por Formhal, produz nanomateriais os quais são de grande interesse científico e tecnológico por possuir um grande potencial de aplicação em diversas áreas, tais como na biotecnologia, engenharia ambiental, dentre outras áreas (COSTA *et al.*, 2012).

Essa técnica produz membranas pela sobreposição de conjuntos de nanofibras<sup>3</sup>. Essas membranas possuem uma estrutura porosa devido à elevada relação entre sua área e seu volume, a interconectividade de suas fibras e a existência de espaço intersticial (ÁVILA JUNIOR, 2010). Estas membranas foram utilizadas no presente trabalho, e são, frequentemente, produzidas através da técnica de eletrofiliação que será abordada na sessão 2.3.

---

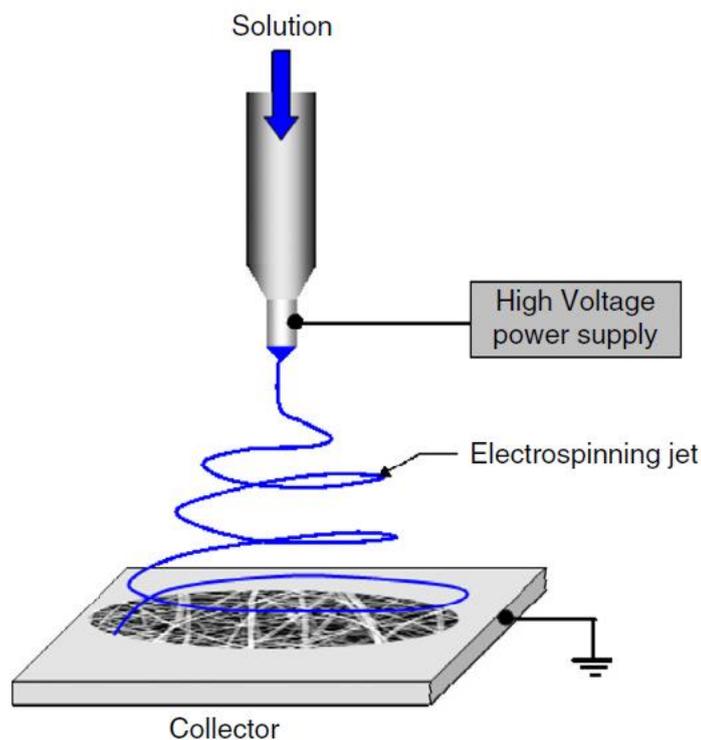
<sup>3</sup>Nanofibras são nanomateriais lineares de estado sólido, que possuem boa flexibilidade e comprimentos maiores que mil vezes seus diâmetros e representam um ramo muito importante da nanotecnologia.

## 2.3 ELETROFIAÇÃO

Em 1938, a técnica de eletrofiação foi proposta por Formhal, porém, somente no início do século XXI foi redescoberta por Reneker e Doshi. A eletrofiação é uma técnica que possui a capacidade de produzir fibras contínuas e de diâmetro reduzido pela aplicação de um campo elétrico às soluções poliméricas. Esse processo apresenta grande potencial na produção de conjunto de nanofibras e nanofios, os quais possuem uma enorme área de superfície em relação ao volume, além de possuir flexibilidade, versatilidade (RAMAKRISHNA *et al.*, 2006).

A Figura 5 demonstra um esquema da produção de membranas de nanofibras obtido pela técnica de eletrofiação, composto por uma fonte de alimentação de alta tensão, uma seringa, uma agulha de ponta plana e um coletor.

Figura 5- Esquema de eletrofiação, usando uma placa estática como coletor.



Fonte: RAMAKRISHNA *et al.*, 2006

Para a produção das fibras é aplicada uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor, sendo que o polo positivo é conectado na agulha e o polo negativo no coletor o qual está aterrado. Desta forma, um jato da solução de polímero é impulsionado a migrar da região de mais alta polarização para a região mais baixa polarização. A evaporação do solvente ocorre rapidamente, devido a superfície do coletor ser elevada em relação ao volume

do jato eletrofiado, resultando assim em fibras finas que são formadas aleatoriamente (MOON *et al.*, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2009).

A produção destes nanomateriais pela técnica de eletrofiação depende de diversos fatores, tais como a massa molecular do polímero, a concentração, a viscosidade, a densidade e a tensão superficial da solução, taxa de alimentação da solução, volatilidade do solvente e distância da ponta da agulha ao coletor (MORGRET *et al.*, 2005).

A eletrofiação é capaz de fabricar nanofibras contínuas a partir de uma enorme gama de materiais, tais como polímeros (MORE *et al.*, 2015), compósitos (RAMAKRISHNA *et al.*, 2006), semicondutores (PANT *et al.*, 2013) e materiais cerâmicos (TARARAM *et al.*, 2014).

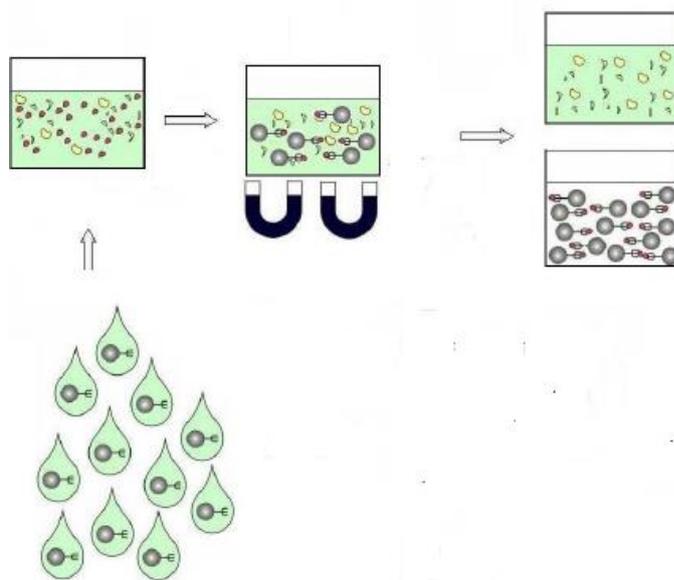
## 2.4 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As nanopartículas magnéticas podem exibir propriedades superparamagnéticas, isto é, apresentam magnetização somente em 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).

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

CAMILO (2006) descreve um sistema, mostrado na Figura 6, em que partículas magnéticas envolvidas por uma camada polimérica, são introduzidas em um recipiente contendo íons de metais em baixas concentrações. Os íons metálicos são adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas magnéticas e podem ser removidos quando um campo magnético é aplicado. A solução resultante isenta dos íons metálicos pode ser reutilizada ou descartada no ambiente, sem qualquer problema, já os íons metálicos adsorvidos em sua superfície podem ser imobilizados e armazenados como rejeito.

Figura 6- Esquema do funcionamento das nanopartículas magnéticas para a remoção de contaminantes



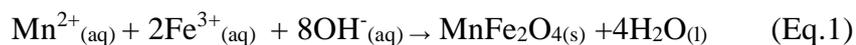
Fonte: CAMILO, 2006

#### 2.4.1 ÓXIDOS DE FERRO

São reconhecidos universalmente como óxidos de ferro aqueles compostos formados pelos elementos químicos Fe e O. Na maioria das combinações o ferro apresenta valência três,  $Fe^{3+}$ , e somente três compostos,  $FeO$ ,  $Fe(OH)_2$  e  $Fe_3O_4$ , apresentam o estado de valência dois,  $Fe^{2+}$ . A formação estrutural dos óxidos de ferro consiste de arranjos cúbicos compactos (ou hexagonais compactos) dos ânions, nos quais os interstícios são parcialmente ocupados com  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , com coordenação predominantemente octaédrica, embora em alguns casos seja encontrada também a tetraédrica (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

#### 2.4.2 FERRITAS

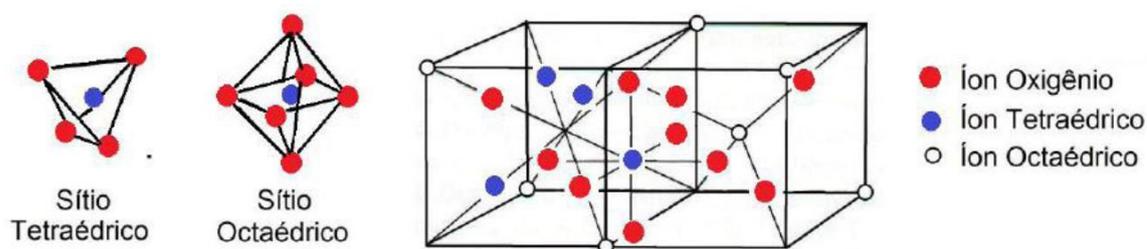
As ferritas são uma mistura de óxido de ferro combinado com óxido de outros metais. A co-precipitação da ferrita de manganês (Eq.1), utilizado no presente estudo, ocorre em meio alcalino para a formação de um óxido anfótero<sup>4</sup>, como descrito na equação química a seguir:



<sup>4</sup> Óxido Anfótero: possui comportamento ambíguo. Na presença de um ácido forte se comporta como um óxido básico e na presença de uma base forte se comporta como um óxido ácido.

Apresentam estrutura cristalina e são divididas cristalograficamente em quatro sub-grupos: espinélio, magnetoplumbita, granadas e perovskita. Além de ser um sólido cristalino, possuem caráter fortemente magnético. A ferrita utilizada no presente estudo é do tipo espinélio, e possui 08 sítios tetraédricos ocupados por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e os 16 sítios octaédricos ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$ , e os íons  $\text{O}^{2-}$  formam um arranjo cúbico denso de face centrada gerando dois tipos de sítios de coordenação, o primeiro, tetraédrico formado por quatro íons de oxigênio (Figura 8a), e o segundo, octaédrico (Figura 8b) formado por seis íons de oxigênio, gerando assim, uma célula unitária (Figura 8c) como visto na Figura 7 (SIQUEIRA, 2014).

Figura 7- Representação da estrutura cristalina espinélio do  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ . a) Sítio tetraédrico, b) Sítio octaédrico, c) célula unitária.



Fonte: SIQUEIRA, 2014

Suas propriedades magnéticas estão relacionadas com os íons magnéticos que elas contêm. A ferrita utilizada no presente estudo possui fórmula molecular geral e possui temperatura de Curie de  $713^\circ\text{C}$  (CULLITY *et al.*, 2009 ).

## 2.5 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

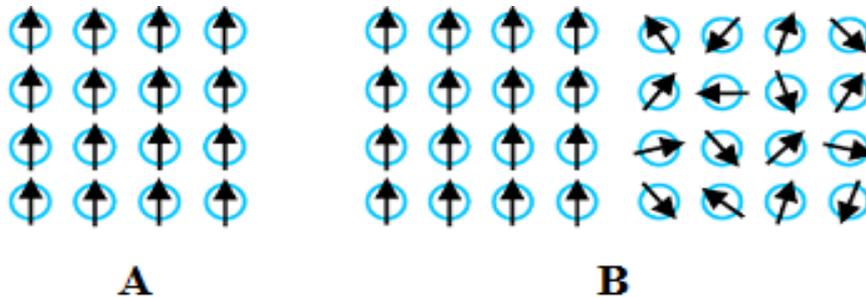
O magnetismo é um fenômeno físico associado à atração de certos materiais. Em geral, o magnetismo tem uma natureza dipolar, coexistindo sempre dois polos ou centros magnéticos num campo magnético, separados por uma certa distância. A maioria dos materiais exibem magnetismo reduzido, e somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que são classificados em relação ao seu tipo de interação e alinhamento entre seus momentos de dipolo magnéticos (CAMILO, 2006).

Os materiais paramagnéticos (os dipolos não interagem entre si, estão orientados ao acaso, porém na presença de um campo magnético externo alinham-se em direção e sentido do campo aplicado) e diamagnéticos (os átomos não possuem magnetização, porém, na presença de um campo magnético externo alinham-se no sentido oposto ao campo aplicado) não possuem magnetização espontânea, ao contrário dos ferromagnéticos e

ferrimagnéticos que possuem magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (FILHO GOMES, 2014).

A temperatura de Curie é a temperatura na qual o magnetismo permanente de um material se torna um magnetismo induzido. Acima desta temperatura as forças de acoplamento de spins mútuos são completamente destruídas, por isso, tanto os ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos se tornam paramagnéticos (Figura 8) (CAMILO, 2006; FILHO GOMES, 2014).

Figura 8- (A) Abaixo da Temperatura de Curie, os spins magnéticos vizinhos são alinhados como ferromagnéticos na ausência de um campo magnético requerido. (B) Acima da Temperatura de Curie, os spins magnéticos são alinhados aleatoriamente como paramagnéticos até que um campo magnético é requerido.

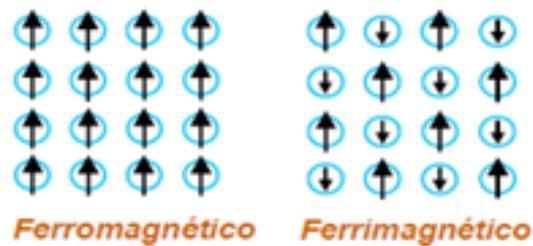


Fonte: Autora, 2016

Os materiais ferromagnéticos, como dito anteriormente, possuem certa espontaneidade magnética e com isso, os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si resultando em um alinhamento paralelo e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, que só desaparece acima da temperatura de Curie. Exemplos desses materiais são: ligas de elementos ferromagnéticos e metais de transição como: Fe, Co, Ni (CULLITY *et al.*, 2009).

Já os materiais ferrimagnéticos, os átomos também possuem momentos de dipolo permanente que interagem entre si, porém essa interação causa um alinhamento antiparalelo e desigual, e na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado. Como exemplo desses materiais tem-se as ferritas, utilizadas no presente estudo,  $M^{2+}O Fe_2O_3$  onde  $M^{2+}$  pode ser Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg (CULLITY *et al.*, 2009). A Figura 9 mostra a orientação dos dipolos magnéticos dos materiais ferrimagnético e ferromagnético na ausência de um campo magnético em temperatura ambiente.

Figura 9- Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo em temperatura ambiente



Fonte: CAMILO, 2006

## 2.6 TÉCNICA DE ADSORÇÃO

Dentre as técnicas físico-químicas de tratamento de efluentes, o processo de adsorção sólido/líquido é um dos mais favoráveis na remoção de metais tóxicos. A adsorção pode ser definida como a remoção seletiva de um componente ou de uma impureza em solução. (GUPTA *et al.*, 2009) O material adsorvido é conhecido como adsorbato e a interface sólida, onde ocorre a retenção superficial, é chamado de adsorvente. Existem duas formas de ligação entre os átomos e uma superfície sólida: adsorção física, também chamada de fisissorção, e a adsorção química, conhecida como quimissorção (ATKINS , 2008).

Na adsorção física, há uma interação de van de Waals entre o adsorbato e o adsorvente. A energia liberada no processo de adsorção física é insuficiente para romper ligações químicas, por isso a molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade. Na adsorção química, ligações químicas acontecem entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Os sítios de adsorção propiciam o maior número de coordenação possível com a superfície do adsorvente e a entalpia neste caso é muito maior que na adsorção física (ATKINS, 2008).

## 2.7 NANO-ADSORVENTE

O prefixo nano, origem grega *anão*, representada pela letra n, é utilizado na nanociência para designar um bilionésimo da unidade de referência, portanto, um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de metro ( $10^{-9}$  m). Desde então, novas ferramentas de pesquisa vem crescendo em ritmo acelerado em escala nanométrica, ocasionando assim, novos produtos conhecidos como nanomateriais. Essa nanociência pode indicar um grande avanço na tecnologia, a fim de oferecer oportunidades científicas e industriais (CAMILO, 2006). Sua essência é a capacidade de fabricar materiais de tamanhos nanométricos, os quais por muitas vezes possuem propriedades diferentes dos materiais em maior escala, embora apresentem a mesma composição. Dentre essas propriedades destaca-se a alta área superficial frente ao tamanho das partículas. Essa propriedade tende a proporcionar melhores resultados em processos de adsorção. No entanto, para tal aplicação, é necessário utilizar um método de purificação que não gera resíduos secundários e envolve materiais que podem ser reciclados e facilmente usado em escala industrial (JANEGITZ *et al.*, 2007).

A adsorção por sua vez é uma técnica físico-química muito eficiente, pois remove as impurezas em solução, por contato do fluido com uma superfície sólida (GUPTA *et al.*, 2009).

O elemento analisado no presente estudo foi o cátion metálico  $Pb^{2+}$ , que por sua vez é cumulativo quando incorporado, através da água, solo, particulados da atmosfera por qualquer espécie, seja ela humana, animal ou até mesmo vegetal (CUNHA, 2003).

## 2.8 O POTENCIAL NOCIVO DOS ÍONS CHUMBO

O chumbo (Pb) é um elemento químico que ocorre naturalmente, na crosta terrestre em baixas concentrações, disperso através dos processos de intemperismo químico das rochas e em decorrência de atividades vulcânicas. Naturalmente encontrado sob a forma de sulfatos, carbonatos, óxidos e de silicatos de chumbo. Durante o intemperismo, as espécies de chumbo se oxidam lentamente e ficam disponíveis, podendo ser incorporados aos minerais de argila, óxidos de ferro e manganês e matéria orgânica. Os estados de oxidação do chumbo são (0), (I), (II) e (IV), porém nos ambientes naturais é encontrado, predominantemente, sob a forma  $Pb^{2+}$ , que é a forma mais tóxica e mais estável (CUNHA, 2003).

As atividades antrópicas, como as indústrias e a mineração, podem liberar chumbo em rios, atmosfera e solos, contribuindo para o acúmulo desse metal no meio ambiente (CUNHA, 2003).

A Resolução nº 20 do CONAMA, de 18 de junho de 1986, estabelece que o chumbo, em águas destinadas ao abastecimento doméstico, natação e mergulho e irrigação à agricultura de espécies destinadas à alimentação humana, apresentem teor máximo de  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ . Em 2000, o Ministério da Saúde reduziu o limite tolerado para o chumbo para  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  de água para consumo. Este limite foi mantido na Portaria Nº 518 de 25 de março de 2004, que estabeleceu os atuais padrões de portabilidade para água (CONAMA, 1986).

Em 1974, nos Estados Unidos, o Congresso aprovou a “Lei da Água Potável”. Esta lei exige que a Agência de Proteção Ambiental (EPA) determine o nível de contaminantes na água potável. Os que possuem possíveis riscos a saúde, como no caso do chumbo, foi estabelecido que o nível para este tipo de contaminantes seja igual a zero, pois, justificam que não há nível seguro à exposição a esse elemento (EPA, 1974).

O Diário oficial da união, nº 168, 30 de agosto de 2013, regulamentou os limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos por padrões estabelecidos pelo Ministério da Saúde. O Quadro 1 expressa os limites de alguns dos alimentos estipulados.

Quadro 1- Limites máximos de chumbo permitidos para alimentos pela portaria do ministério da saúde (RDC 42/2013)

<b>Categorias</b>	<b>Teor máximo de Chumbo (mg/kg)</b>
Óleos e Gorduras comestíveis de origem vegetal e ou animal (incluindo margarina)	0,10
Açúcares	0,10
Arroz e seus derivados exceto óleo	0,20
Café torrado em grãos e pó	0,50
Hortaliças de folha	0,30
Bebidas alcoólicas fermentadas e fermento-destiladas	0,20

Fonte: Diário oficial da união, 2013

O chumbo mesmo com baixa disponibilidade pode ser suficientemente absorvido pelo organismo humano e causar sérios problemas à saúde. Isso acontece por inalação de poeiras, ingestão de água e alimentos. Uma vez absorvido, o chumbo é distribuído no organismo através do sangue, chegando até aos órgãos de tecidos moles (fígado, rins, pulmão, cérebro e baço), se acumula nos tecidos mineralizados (ossos e dentes), e é excretado pelos rins e trato gastrointestinal. Em adultos, cerca de 10% do chumbo ingerido é absorvido pelo organismo, enquanto as crianças absorvem de 40 a 55%. Também pode afetar o sistema nervoso central com efeitos irreversíveis, dificuldades motoras, distúrbios na aprendizagem e até encefalopatias<sup>5</sup>, quando os teores de chumbo no sangue estão na ordem de 100 a 120  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , em adultos, e 80 a 100  $\mu\text{g dL}^{-1}$ , em crianças (CAPITANI et al., 2009).

Neste presente estudo, a solução de íon chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) foi analisada através da técnica de espectroscopia de absorção atômica, a qual será abordada na próxima sessão.

## 2.9 MÉTODOS DE ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

### 2.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (DRX) ocorre quando ondas passam através de fendas cuja separação é comparável ao comprimento de onda  $\lambda$  da radiação. Basicamente podemos dizer que a técnica de medida da difração de raios-X é baseada na interação da radiação eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$  com planos de átomos do sólido cristalino (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

A Figura 10 apresenta o diagrama esquemático mostrando que sempre que o ângulo  $\theta_B$  (ângulo de Bragg) for tal que a diferença de caminho ótico entre os feixes incidentes e difratados, for igual a um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$  haverá interferência construtiva. Esta condição define a lei de Bragg. Assim é possível então relacionar os espaçamentos de rede  $d_{hkl}$  com a distância entre as camadas pela equação de Bragg (Eq.2) (HAMMOND, 2009):

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

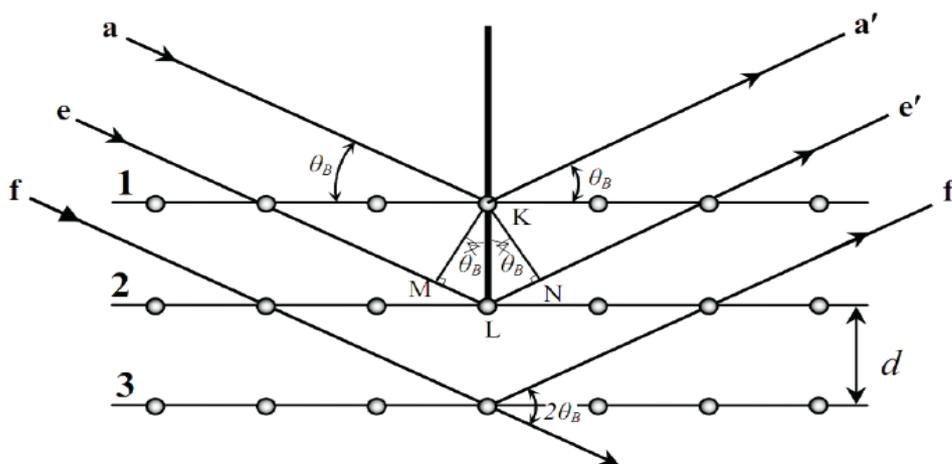
onde:  $n$  é o número de inteiro e  $hkl$  são os planos da rede de espaçamentos.

---

<sup>5</sup>Encefalopatias: alteração patológica com sinais inflamatórios relacionadas ao encéfalo (centro do sistema nervoso).

A lei de Bragg prevê as condições em que é possível que feixes de raios-X sejam difratados por um cristal. Um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios espalhados se fortalecendo mutuamente. Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, ele penetra no cristal e a difração resultante ocorre não a partir de um único plano, mas de uma série de planos, cada um deles contribuindo um pouco para a difração total (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

Figura10- Representação da difração de raios-X por um cristal



Fonte: SCHETTINO JUNIOR, 2009

Um padrão de difração de raios-X de um monocristal perfeito com infinitos planos atômicos resulta em picos intensos cuja largura de linha a meia altura está associada à incerteza do comprimento de onda  $\lambda$  (dentre outros fatores instrumentais). Por outro lado, o padrão de raios-X de um cristal com reduzido número de planos, ou ordem cristalina de curto alcance, mostra um alargamento da linha de difração. Pode-se relacionar o tamanho médio dos cristalitos com a largura de linha através da equação Debye-Scherrer (Eq.3) (HAMMOND, 2009):

$$D_{xrd} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.3})$$

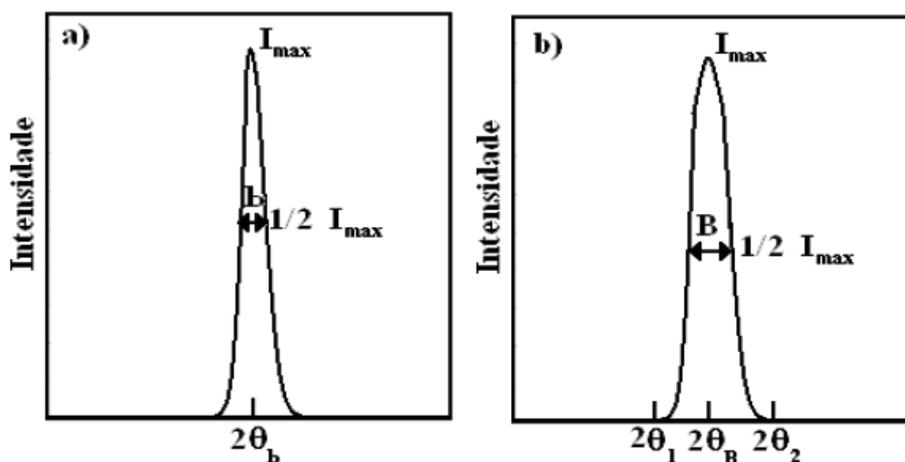
onde:  $D_{XRD}$  é o tamanho do cristal (nm),  $\beta$  é a metade da largura da linha de difração do máximo de intensidade medidos, em radianos,  $\lambda$  é o comprimento de onda de raios-X de Cu  $K=0,154\text{nm}$ , e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (HAMMOND, 2009).

No entanto, na largura a meia altura do pico de difração da amostra está presente à largura de linha instrumental, que deve ser descontada utilizando a largura de linha do difratograma de um composto padrão de alta cristalinidade da seguinte forma (SCHETTINO JUNIOR, 2009):

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (\text{Eq.4})$$

onde  $b$  é a largura a meia altura do pico observado no difratograma de raios-X obtido para a amostra analisada (Figura 11a) e  $B$  é a largura a meia altura de um pico correspondente à amostra padrão (Figura 11b) (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

Figura 11- Representação do efeito do tamanho de cristalito na largura de linha de um difratograma de raios-X.  
a) Largura de linha de um pico do padrão externo de calibração e b) largura de linha de um pico da amostra.



Fonte: SCHETTINO JUNIOR, 2009

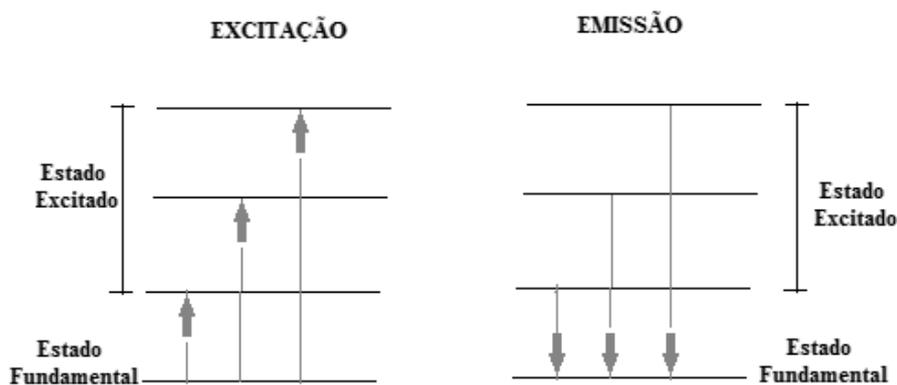
## 2.9.2 ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O estudo espectrofotométrico através da aplicação da radiação ultravioleta ou visível só é possível se os átomos se encontrarem no estado gasoso, onde os átomos ou íons se encontram bem separados uns dos outros. Na espectroscopia atômica a amostra é volatilizada, através de um atomizador, e decomposta de forma a produzir um gás composto por átomos. (CANEVAROLO JUNIOR, 2007).

A espectrofotometria atômica é um método que conjuga três técnicas com aplicação analítica: a emissão atômica, a absorção atômica e a fluorescência atômica. Para perceber a relação entre estas técnicas é necessário entender o próprio átomo e o processo atômico envolvido em cada uma das técnicas (MUSTRA, 2009).

O átomo é constituído por um núcleo rodeado de elétrons. Cada elemento tem um número específico de elétrons que está associado ao núcleo atômico e organizado sob a forma de uma estrutura orbital característica de cada elemento. Os elétrons ocupam as orbitais de uma forma ordenada e previsível. O estado mais baixo de energia, ou seja, a configuração eletrônica mais estável do átomo conhecido como o estado fundamental, é a configuração orbital normal para o átomo. Se for transmitida ao átomo uma determinada quantidade de energia, esta será absorvida pelo átomo e um elétron do orbital vai ser promovido para uma orbital superior de energia, originando uma configuração eletrônica menos estável, o chamado estado excitado. Dada à instabilidade desta configuração, o átomo irá regressar ao seu estado fundamental de forma imediata e espontânea. O elétron ao regressar à sua posição estável no orbital, irá emitir radiação com energia equivalente à inicialmente absorvida no processo de excitação (Figura12) (MUSTRA, 2009).

Figura12- Ilustração de possíveis transições eletrônicas



Fonte: Autora, 2016.

### 2.9.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta técnica permite determinar quantitativamente, com sensibilidade suficiente, mais de 60 elementos. Na absorção atômica a grandeza que interessa medir é a quantidade de radiação que é absorvida de um determinado elemento, após atravessar uma nuvem de átomos. À medida que o número de átomos existentes no caminho que a luz atravessa aumenta a quantidade de luz absorvida também aumenta de uma forma possível de prever, de acordo com os princípios da lei de Beer<sup>6</sup>. Medindo a quantidade de radiação absorvida, torna-se possível a determinação quantitativa do elemento presente (BEATY *et al.*, 1993).

A nuvem atômica necessária às medições em absorção atômica é produzida através do fornecimento de energia térmica suficiente à amostra, de forma a permitir a dissociação dos compostos químicos, moléculas em átomos livres. O aparelho aspira a solução contendo a amostra e lança-a numa chama devidamente alinhada ao feixe de luz e desta forma geram-se os dados de absorbância (MUSTRA, 2009).

Comparado às orbitas dos planetas do sistema solar, onde cada elétron possui a sua própria órbita e com quantidades de energia já determinadas, Bohr organizou os elétrons em níveis de energia (camadas), e propôs que cada elétron possui a sua energia. Quando um elétron salta de uma camada menos energética para uma com um nível energético mais elevado, ele absorve energia e quando ele retorna para um nível menor, o elétron emite uma radiação em forma de luz, como vista na sessão 2.9.2 (BEATY *et al.*, 1993).

---

<sup>6</sup>A Lei de Lambert-Beer enuncia que a absorbância é diretamente proporcional a concentração das espécies responsáveis pelo processo de absorção, em determinadas condições experimentais:  $A=a.b.c$ , onde “A” é a absorbância, “a” é o absorvidade molar, uma constante que é característica das espécies absorventes e do comprimento de onda, “b” é o comprimento do caminho percorrido pela luz na célula de absorção, e “c” é a concentração das espécies absorventes.

### 2.9.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 400 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$  (PAVIA, 2001).

A radiação infravermelha quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (PAVIA, 2001).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ( $T$ ) ou absorbância ( $A$ ). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, isto é,  $T=I/I_0$  (Lei de Lambert-Beer, descrita na sessão anterior). A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log_{10} (1/T)$  (ALISKE, 2010).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Tais modos vibracionais podem ser simétricos ou assimétricos. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Somente as vibrações que levam à alteração rítmica do momento de dipolo da molécula são observadas no infravermelho convencional. As bandas características de grupamentos químicos úteis para a identificação da estrutura molecular envolvem frequentemente vibrações acopladas. Interações de acoplamento ocorrem entre deformações axiais, entre deformações angulares, ou entre deformações axiais e angulares (SILVERSTEIN, 2005).

#### 2.9.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura. Para tal a amostra é submetida a uma variação controlada da temperatura em uma atmosfera específica (PAVIA, 2001).

A análise Termogravimetria (TGA) é muito utilizada para caracterizar o perfil de degradação de um material. Nesta técnica, a amostra é colocada em uma termobalança ou em um analisador termogravimétrico e sua massa é medida enquanto a temperatura é variada sob uma taxa predeterminada. Os dados gerados são apresentados através de um gráfico do percentual de perda de massa pela temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG) é um arranjo matemático no qual a derivada da variação da massa em relação à temperatura é registrada em função da temperatura ou tempo. Ou seja, a DTG é a derivada primeira da TGA (AZEVEDO, 2010).

#### 2.9.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca (SILVERSTEIN, 2005).

O dualismo onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande e elétrons de comprimento de onda extremamente curto, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia de uma amostra sólida (AZEVEDO, 2010).

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

Produzir nanocompósitos poliméricos magnetizados a partir de misturas de polímeros sintéticos, pelo uso de técnica de eletrofição visando estudos de remoção de chumbo em água com testes de bancada feitos em laboratório.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar nanopartículas magnéticas do tipo  $MnFe_2O_4$ ;
- Dispersar as nanopartículas magnéticas em dispersões de acetato de celulose;
- Usar a técnica de eletrofição para produzir nanocompósitos na forma de nanofibras poliméricas magnetizadas;
- Caracterizar as amostras de partida, as modificadas quimicamente através do tratamento térmico e os nanocompósitos;
- Avaliar a eficiência dos nanocompósitos poliméricos magnetizados na remoção  $Pb^{2+}$  da solução.

### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 REAGENTES**

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 no Quadro 2. Para pesagem das massas utilizou-se uma balança (SHIMADZU modelo AY220), com precisão de quatro algarismos significativos.

Quadro 2- Reagentes utilizados no presente trabalho

Reagentes Químicos	Formula Química	Pureza (%)	Marca
Acetato de Celulose	$[C_6H_7O_5(H_3-GS)(C_2H_3O)_{GS}]_n$	99,5	Sigma-Aldrich
Acetona	$CH_3COCH_3$	99,5	Dinâmica
Ácido Clorídrico	HCl	37	Fluka
Ácido Nítrico	$HNO_3$	65	Fluka
Álcool Étilico Absoluto	$CH_3CH_2OH$	99,5	Synth
Cloreto de Ferro (III)	$FeCl_3$ anidro	98	Sigma-Aldrich
Cloreto de Manganês	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	98	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	97	Synth
Nitrato de Chumbo	$Pb(NO_3)_2$	99	Proquimios

GS=grau de substituição (2,4); n=quantidade de unidade glicosídica

Fonte: Autora, 2016

#### 4.2 PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

A preparação de nanopartículas magnéticas foi realizada através da co-precipitação de sais de cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês, de acordo com o procedimento descrito por Barerjee e Chen (2007). Estes sais foram dissolvidos em HCl 1,0 mol/L sob constante agitação (NOVA Modelo NI 1103), em seguida, com o auxílio de um dispersor (ZIPPETTE Range Modelo JENCONS) adicionou-se gota a gota da solução de NaOH 2,0 mol/L até que se atingisse pH=11 em temperatura ambiente. Durante a adição da solução de NaOH foi realizado o borbulhamento de gás nitrogênio ( $N_2$ ) para o fortalecimento do magnetismo. A mistura foi aquecida a 80°C durante 1 hora e neutralizou-se com  $HNO_3$  0,5 mol/L. Com auxílio de um ímã, as nanopartículas magnéticas foram lavadas com água deionizada (Deionizador Permutation), e a amostra foi seca em uma estufa (HIPPER QUÍMICA Modelo SX450DTME) a 105°C por 2 horas. As nanopartículas resultantes foram identificadas através da técnica difração de raios-X como  $MnFe_2O_4$ .

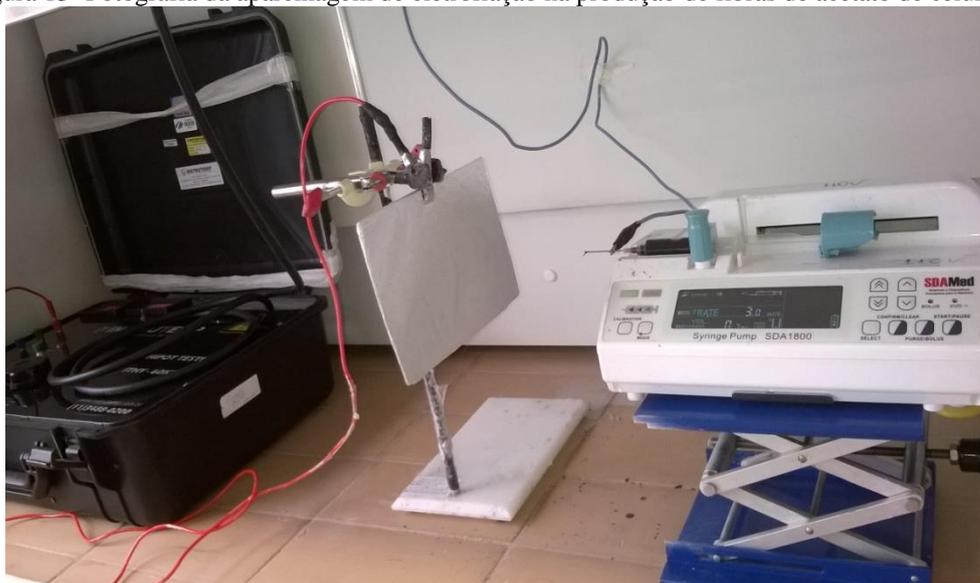
### 4.3 PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS DE DIACETATO DE CELULOSE POR ELETROFIAÇÃO

Realizou-se um estudo prévio onde foram preparadas soluções de diacetato de celulose com e sem surfactantes, como triton X-100, lauril sulfato de sódio e dodecilbenzenosulfônico. Porém, em todos os casos a adição dos mesmos resultou em uma solução menos viscosa e com isso não se obteve uma boa fiação quando comparado ao material fiado sem estes aditivos. Outro teste realizado foi à quantidade de nanopartículas magnéticas (NPM) adicionada à solução, o qual, a massa da mesma (1%, 3% e 5%) foi calculada a partir da massa do polímero. A massa contendo 3% de NPM obteve-se melhor dispersão ao longo da membrana.

Foram preparadas soluções de diacetato de celulose 6% (m/v) para técnica de eletrofiação. O compósito polimérico magnetizado foi preparado a partir do diacetato de celulose 6% (m/v) incorporado a nanopartículas magnéticas, ferrita de manganês, 3% (m/m) a partir da concentração da massa seca de amostra. Logo após, a solução polimérica foi adicionada a uma seringa de vidro de capacidade 20 mL com ponta metálica com diâmetro na ordem de 1,2mm. A seringa foi devidamente acoplada a uma bomba de fluxo (Bomba de seringa SDAMED Modelo SDA1800) com uma taxa de 3,0 mL/h e na ponta da agulha metálica foi colocado um fio elétrico ligado a uma fonte de voltagem (Instrutep Modelo ITHY HyPot 60 KVCC) de aproximadamente 10,0 kilovolts (kV) para a amostra de acetato de celulose. Numa distância de aproximadamente 5,0 cm colocou-se uma superfície metálica coletora. A fonte foi ligada e os filamentos poliméricos produzidos foram coletados na superfície metálica coletora (Figura 13).

Para a obtenção de aproximadamente 4,0 g do material fiado foram necessários 2 meses de duração do experimento.

Figura 13- Fotografia da aparelhagem de eletrofiação na produção de fibras de acetato de celulose.



Fonte: Autora, 2016

#### 4.4 TRATAMENTO TÉRMICO DOS NANOCOMPÓSITOS MAGNETIZADOS

Um estudo prévio de análises térmicas foi feito em equipamento de análise termogravimétrica (TGA) (SHIMADZU Modelo DTG-60H) visando conhecer a faixa de temperatura que a degradação do material ocorresse (Sessão 6.1.2). Após este estudo preliminar, as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana e expostas a um sistema à alto vácuo, em um forno mufla (NOVUS Modelo N480D) acoplada a um cilindro de gás nitrogênio a uma vazão de 6L/min, com duração de 1 hora, a uma temperatura de 257°C (Figura 14).

Figura 14- Fotografia do sistema utilizado no tratamento térmico



Fonte: Autora, 2016

## 4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS MAGNETIZADOS

### 4.5.1 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho (SHIMADZU Modelo IRPrestige-21) foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a partir de pastilhas preparadas usando-se cerca de 0,2 mg de amostra por 110 mg de KBr . Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Uberlândia.

### 4.5.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Na análise por termogravimetria (SHIMADZU Modelo DTG-60H) cerca de 5 mg da amostra foram colocadas em cadinho de alumínio. Foi realizada uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até cerca de 600  $^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As análises foram realizadas em atmosfera inerte, utilizando gás nitrogênio, com uma vazão de 50 mL/min, a fim de avaliar a degradação térmica ocorrida com o aumento de temperatura.

Essas análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia.

### 4.5.3 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras, antes e após o tratamento térmico, foram caracterizadas por difração de raios-X (SHIMADZU Modelo XRD-6000). Foi utilizada fonte radiante de cobre, sendo aplicada uma voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA, a uma taxa de varredura de 4 $^{\circ}$  por minuto. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia.

Os espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) das nanopartículas foram calculados usando a Lei de Bragg (Eq.2), como descrito na sessão 1.11.1 (HAMMOND, 2009):

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

Usando a equação de Debye-Scherrer (Eq.3) (descrita na sessão 1.11.1), o tamanho da partícula foi 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], sessão 6.1.3.2), calculou-se os diâmetros das nanopartículas:

$$D_{\text{xrd}} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq.3})$$

#### 4.5.4 ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura EVO MA 10 (Carl Zeiss). Para realização das análises, as amostras foram recobertas por ouro em um dispositivo de pulverização catódica EM SCD050 (Leica). As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia.

#### 4.5.5 QUANTIFICAÇÃO DO $Pb^{2+}$

O íon chumbo ( $Pb^{2+}$ ) foi adsorvido pelas amostras de nanopartículas magnéticas, compósito polimérico tratado termicamente e não tratado termicamente. A próxima etapa foi quantificar o processo de remoção desse íon em função do valor de pH.

Inicialmente, foram preparadas soluções do íon  $Pb^{2+}$ , com concentração de  $180\text{ mg.L}^{-1}$ , a partir do nitrato de chumbo,  $Pb(NO_3)_2(s)$ . O qual se aferiu os pH para 3,0; 5,0 e 7,0, com o auxílio de um pHmetro (HAYDNIH Modelo FCTP 905). Essa faixa de pH foi definida a partir da constante do produto solubilidade ( $K_{ps} = 5,0 \times 10^{-16}$ ) do hidróxido de chumbo,  $Pb(OH)_2$ , de modo que não ocorresse a precipitação do íon chumbo ( $Pb^{2+}$ ) na forma de  $Pb(OH)_2$ . Na sequência, adicionou-se 20 mL destas soluções em frascos de erlenmeyers, a respectiva análise foi feita em triplicata, contendo  $3,0\text{ mg.mL}^{-1}$  das amostras citadas acima. As amostras em forma de grânulos (submetidas ao tratamento térmico) foram, previamente, passadas em peneira de análise granulométrica laboratorial (A BRONZINOX abertura de  $500\text{ }\mu\text{m}$  Malha 35).

Em seguida, as amostras foram adicionadas e deixadas em sistema de agitação orbital (MARQ LABOR Modelo CFW 08) por 4 horas. Ao final, separou-se o material adsorvente do meio reacional e as análises foram realizadas a partir dos sobrenadantes e quantificadas pela técnica de espectroscopia de absorção atômica (FIA-HG VARIAN VGA 76 Modelo OS 20LX).

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia e pela empresa LABFÉRTIL em Uberaba.

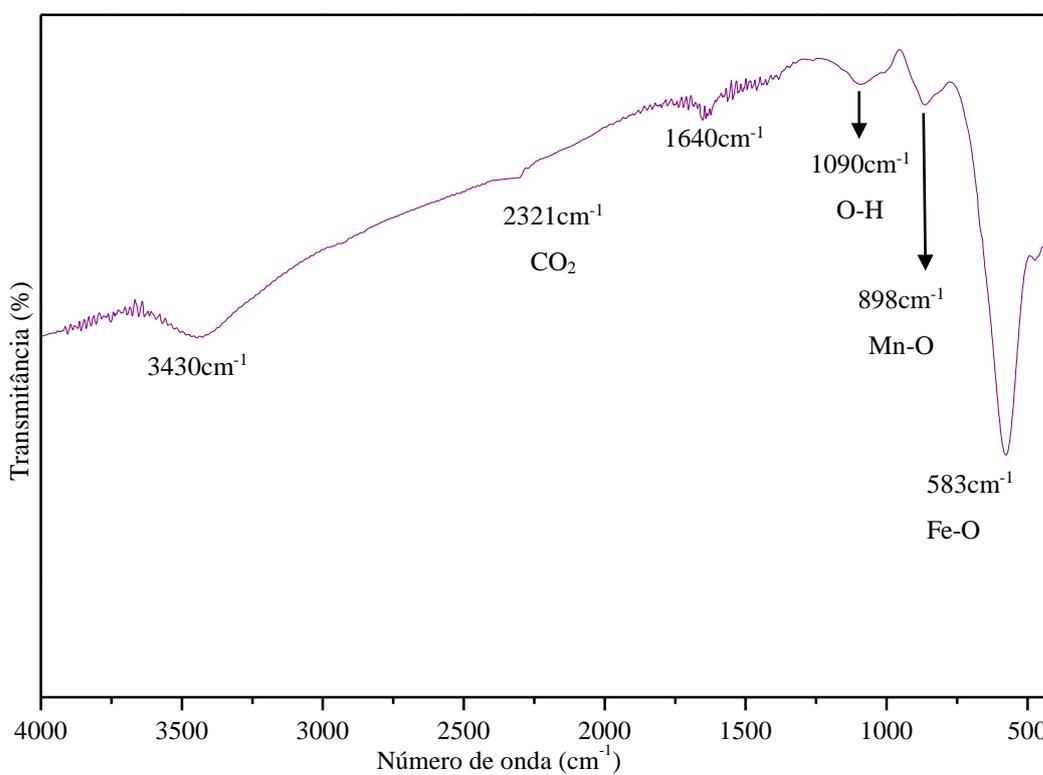
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS MAGNETIZADOS

#### 5.1.1 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas é mostrado na Figura 15 e as principais atribuições de bandas para esse espectro são mostradas na Tabela 1.

Figura 15- Espectro de infravermelho de nanopartícula magnética, ferrita de manganês  $MnFe_2O_4$ .



Fonte: Autora, 2016.

Tabela 1- Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das nanopartículas magnéticas

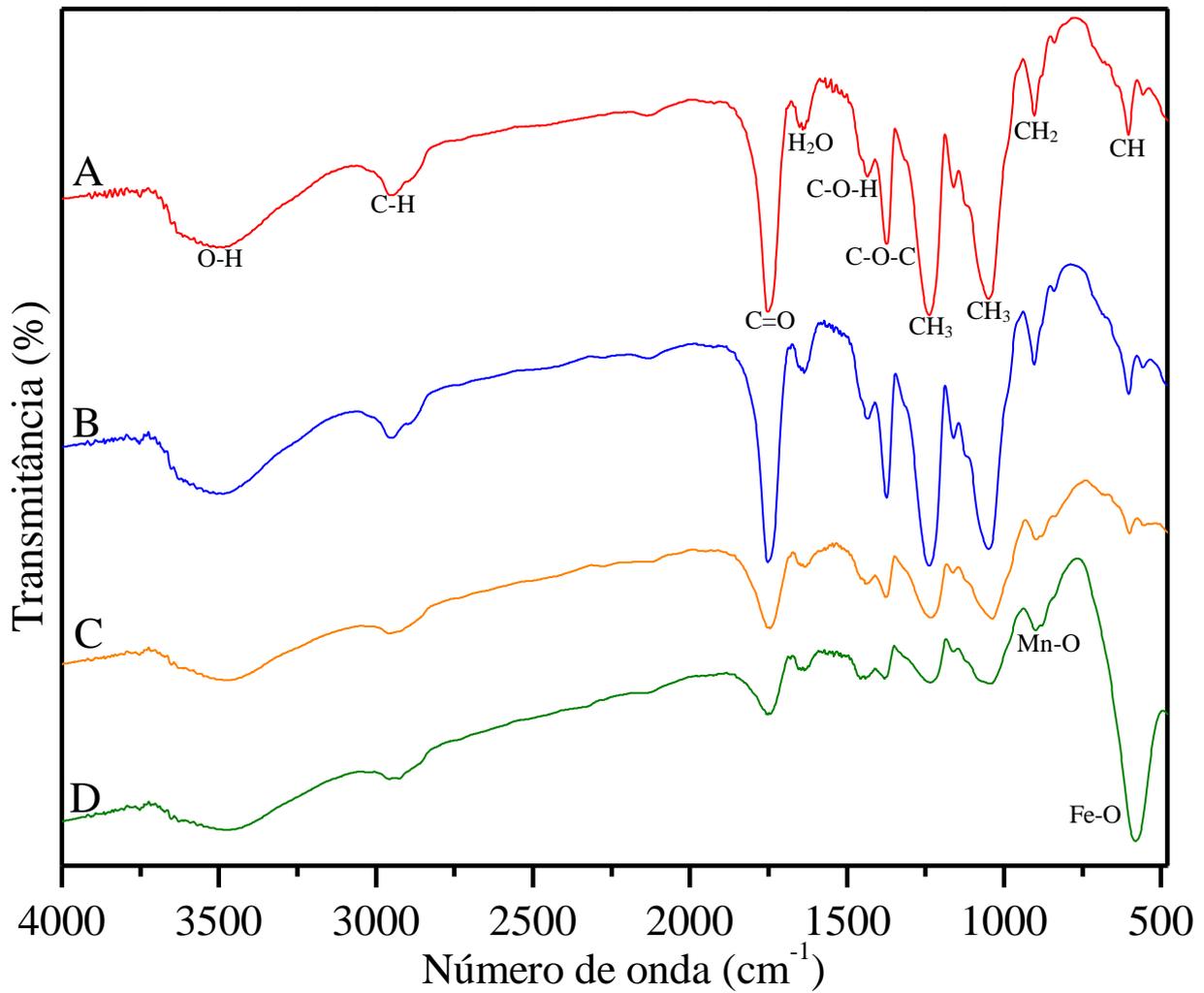
<b>Posição das Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Possíveis Atribuições</b>
3430	Deformação axial simétrica O-H
2321	Deformação angular simétrica CO <sub>2</sub>
1640	Deformação angular da H <sub>2</sub> O
1090	Vibrações O-H
898	Deformação Mn-O
583	Deformação Fe-O

Fonte: Autora, 2016

Analisando o espectro de infravermelho mostrado na Figura 15, verificou-se a presença de uma banda pouco intensa na região de 3430 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. Em 2321cm<sup>-1</sup> referente a deformação angular simétrica absorção CO<sub>2</sub>. A deformação angular do comprimento de onda 1640 cm<sup>-1</sup> é atribuída à deformação angular da H<sub>2</sub>O. As bandas de adsorção que aparecem em 871cm<sup>-1</sup> e 583cm<sup>-1</sup> fornecem evidências da formação de oxigênio-metal na estrutura, Mn-O e Fe-O respectivamente (DIEGUES *et al.*, 2006; NASERI *et al.*, 2011).

Os espectros de infravermelho dos materiais acetatos de celulose, obtidos por eletrofiação, com e sem nanopartículas magnéticas, que passaram por tratamento térmico e que não passaram por tratamento térmico, indicam bandas de absorção características. As principais bandas de absorção em número de onda estão mostradas nas Figuras 15 e 16 e nas Tabelas 1 e 2.

Figura 16- Espectro na região de infravermelho obtidos pela técnica de eletrofiliação (A) diacetato de celulose sem tratamento térmico ( $\text{DAC}_F$ ), (B) diacetato de celulose com nanopartículas sem tratamento térmico ( $\text{DAC+NPM}_F$ ), (C) diacetato de celulose com tratamento térmico ( $\text{DAC}_F T$ ), (D) diacetato de celulose com nanopartículas com tratamento térmico ( $\text{DAC+NPM}_F T$ ).



Fonte: Autora, 2016.

Tabela 2- Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho das membranas de acetato de celulose obtidas por eletrofiliação

Posição das Bandas (cm <sup>-1</sup> )				Possíveis Atribuições
DAC <sub>F</sub>	DAC <sub>F</sub> T	DAC+NPM <sub>F</sub>	DAC+NPM <sub>F</sub> T	
3527	3469	3527	3469	Deformação axial O-H
2943	2913	2943	2913	Deformação axial C-H
1750	1752	1750	1752	Deformações axiais C=O (Éster)
1640	1641	1640	1641	Deformações angulares simétricas no plano da água
1430	1430	1430	1430	Deformação axial assimétrica C-O-H
1377	1378	1377	1378	Deformação axial assimétrica C-O-C
1236	1237	1236	1237	Deformação angular simétrica CH <sub>3</sub>
1041	1042	1041	1042	Deformação angular simétrica CH <sub>3</sub>
902	899	902	899	Deformações angulares fora do plano CH <sub>2</sub> e Deformação Mn-O
583	584	583	584	Deformações angulares fora do plano C-H e Deformação Fe-O

Fonte: Autora, 2016.

A banda de deformação axial da ligação O-H característica da celulose está ainda presente no espectro de acetato de celulose, uma vez que se trata de um acetato parcialmente substituído (dissubstituído), e também devido à sobreposição da molécula de água. Pode-se observar também bandas características da carbonila referente ao grupo acetato que correspondem a deformação axial próximo a região de 1750 cm<sup>-1</sup>. As vibrações na região 1430 cm<sup>-1</sup>, estão à sobreposição C-O-H. Em 1377cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento C-O-C de éter refere-se aos carbonos 1 e 4, cuja as ligações acontecem entre os monômeros. As duas bandas de mesma intensidade em torno de 1236-1042 cm<sup>-1</sup> são vibrações do grupo metila. As bandas de absorção em 899 cm<sup>-1</sup> referem-se às deformações angulares fora do plano CH<sub>2</sub> dos respectivos materiais que não possuem nanopartículas magnéticas (A e C) e a sobreposição da banda de deformações Mn-O referente a nanopartículas magnéticas para os materiais B e D. Em 584 cm<sup>-1</sup> as bandas são referentes às deformações Deformações angulares fora do plano C-H para os materiais A e C e a contribuição da banda de Fe-O respectivamente presentes nas nanopartículas magnéticas, nos materiais B e D. Pode ser observado também que a banda em 584cm<sup>-1</sup> (referente ao material D) aumentou no espectro, devido ao enriquecimento das nanopartículas magnéticas após o tratamento térmico. A concentração e a absorbância são proporcionais, o qual pode ser comprovado pela lei de Beer.

Na Tabela 3, são mostrados os valores de intensidade das bandas relativas aos grupos carbonila  $1750\text{ cm}^{-1}$  e hidroxila  $3527\text{ cm}^{-1}$ , os quais foram medidos em relação à linha de base (traçou-se uma linha vertical, referentes aos valores de números de onda e horizontalmente valores referentes à transmitância) para cada um dos materiais. De acordo com a lei de Beer, as intensidades das bandas estão relacionadas à absorvidade molar de cada grupo, bem como à concentração da substância nas pastilhas de KBr e também do caminho ótico das amostras (SKOOG, 2006). Assim, não é possível tirar conclusões baseando-se apenas nas intensidades individuais de cada banda devido às variações experimentais que ocorrem ao se preparar as pastilhas. No caso de amostras de acetato de celulose, à medida que o grau de substituição aumenta há uma conseqüente redução na quantidade grupos hidroxilas. Assim, a relação entre as bandas referentes aos grupos carbonila e hidroxila pode oferecer informações importantes a respeito das alterações do grau de substituição das amostras. Observa-se que os materiais que passaram apenas pelo processo de fiação apresentam um valor mais alto para a relação entre as intensidades das bandas relativas aos grupos carbonila e hidroxila em relação às amostras que passaram pelo tratamento térmico. Dessa forma, pode-se inferir que o tratamento térmico, além da desidratação do material, levou a uma redução no grau de substituição do acetato de celulose, como descrito por MADORSKY *et al.* (1958) e BARUD *et al.* (2008) na sessão 2.1.3.

Tabela 3- Intensidade relativa dos picos

<b>Amostras</b>	<b>Intensidade C=O (%)</b>	<b>Intensidade O-H (%)</b>	<b>Relação entre a intensidade das bandas CO/OH</b>
<b>DAC<sub>F</sub></b>	19	5	3,80
<b>DAC<sub>F</sub>T</b>	8	4	1,00
<b>DAC+NPM<sub>F</sub></b>	21	6	3,50
<b>DAC+NPM<sub>F</sub>T</b>	4	4	2,00

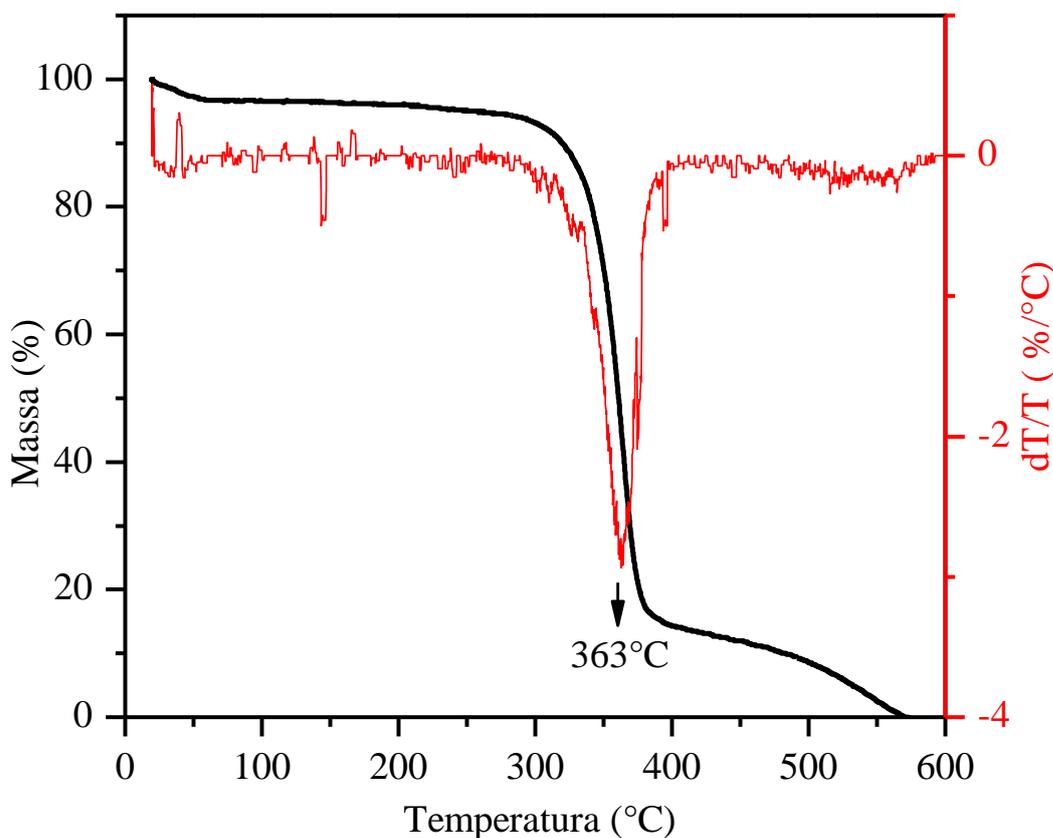
Fonte: Autora, 2016.

### 5.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Previamente, uma análise de TGA foi realizada para avaliar as condições de degradação térmica e, depois, esses dados foram usados para se estabelecer um ponto inicial para os estudos do tratamento térmico. Segundo ALMEIDA (2009), a temperatura de degradação do material que possui GS=2,2 inicia-se em torno de 250°C, onde a máxima degradação acontece em 381°C.

A curva de decomposição térmica do material fiado, diacetato de celulose (GS=2,4) (Figura 17), demonstra que inicialmente uma redução de 10% da massa, devido à saída de água residual do material higroscópico. Logo após, nota-se que o processo de decomposição acontece em dois estágios, o principal consome praticamente 80% do material, que ocorre entre 220°C a 416°C, segundo MADORSKY *et al.* (1958) é composto por ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) na forma gasosa, e outros gases em baixas concentrações  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}$  e  $\text{COCH}_3$ . E observa-se, pela primeira derivada, que o material se degrada a uma temperatura média de 363°C. E acima de 510°C ocorre à segunda degradação, a qual consome o restante dos 20% do material o qual é composto exclusivamente por carvão.

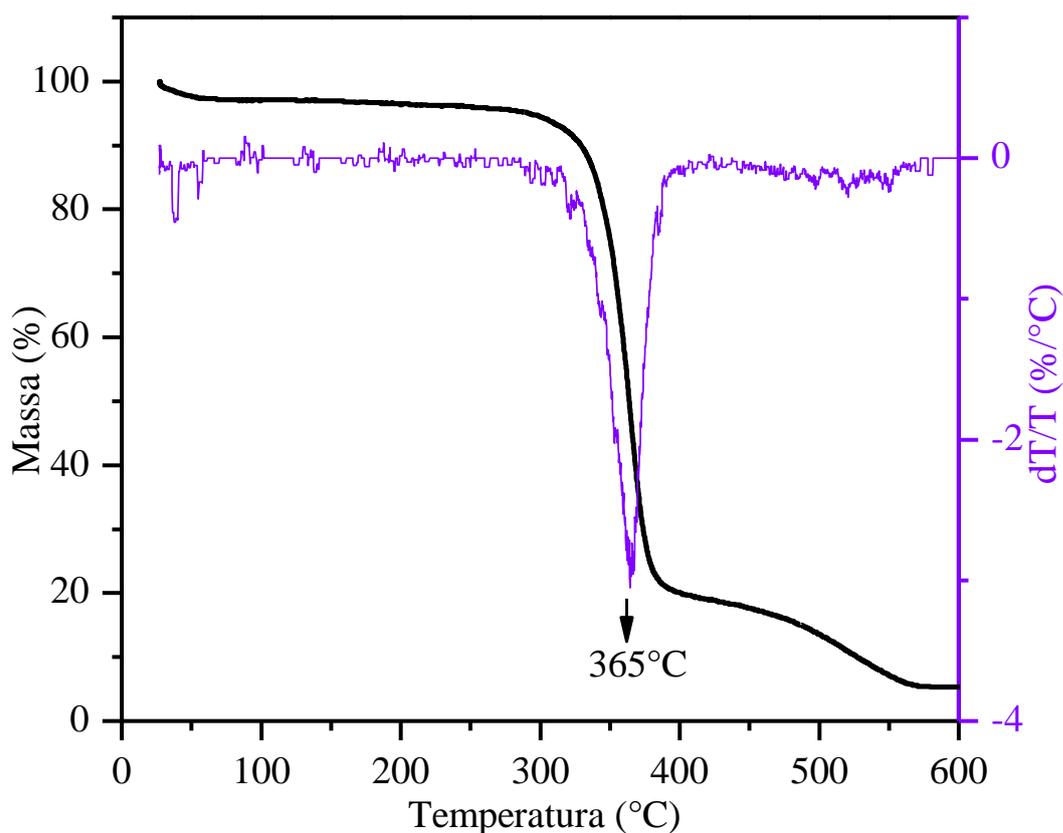
Figura 17- Termograma do diacetato de celulose sem tratamento térmico obtido através da técnica de eletrofiação (DAC<sub>F</sub>).



Fonte: Autora, 2016

O mesmo acontece com o material fiado contendo nanopartículas magnéticas sem tratamento térmico (Figura 18), o qual também possui perda de massa em relação à evaporação da água e a decomposição do material ocorre entre 252°C a 556°C, onde o ponto central da curva de decomposição é de 365°C. Portanto, nota-se que o material inorgânico,  $MnFe_2O_4$ , não altera muito o perfil de degradação do acetato de celulose.

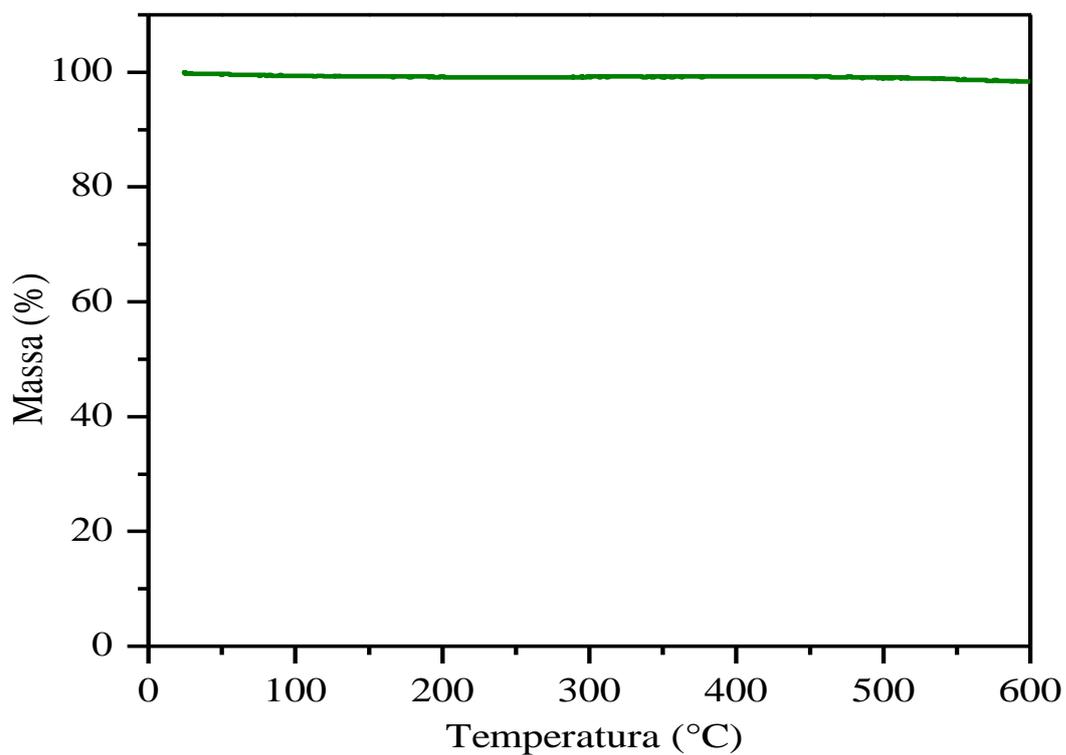
Figura 18- Termograma do diacetato de celulose com nanopartículas magnéticas sem tratamento térmico obtido através da técnica de eletrofição (DAC+NPM<sub>F</sub>).



Fonte: Autora, 2016.

A Figura 19 mostra que o material inorgânico quando exposto a uma variação de temperatura não sofre alteração de massa, indicando assim a estabilidade térmica desse composto. E restando os 3% m/m da amostra seca.

Figura 19- Termograma das nanopartículas magnéticas, ferrita de manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



Fonte: Autora, 2016.

A Tabela 4 mostra as temperaturas iniciais e finais comparando os termogramas dos diacetatos de celulose, com e sem nanopartículas magnéticas, obtidos através das técnicas eletrofiação.

Tabela 4- Temperaturas iniciais e finais comparando os termogramas dos diacetatos de celulose com e sem NPM

<b>Amostras</b>	<b>Temperatura Inicial</b>	<b>Temperatura Final</b>
	<b>(°C)</b>	<b>(°C)</b>
DAC <sub>F</sub>	220	510
DAC + NPM <sub>F</sub>	252	556

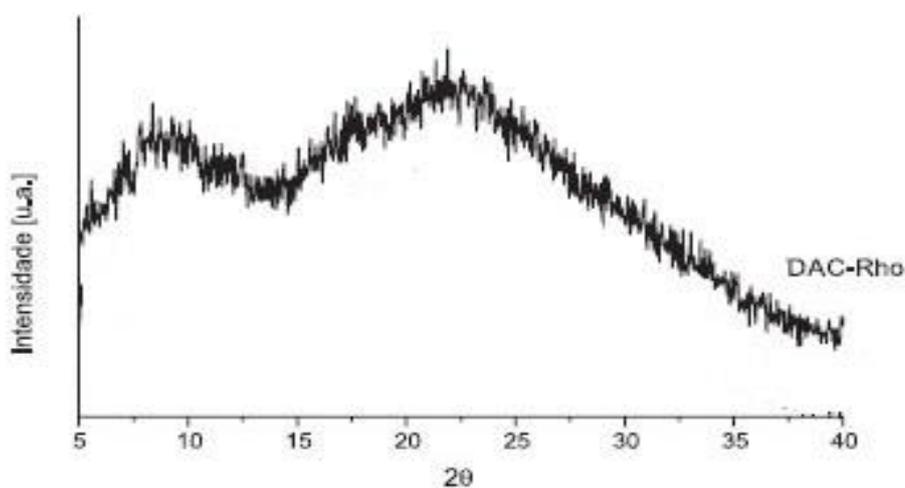
Fonte: Autora, 2016.

### 5.1.3 ANÁLISES DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

#### 5.1.3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

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). O acetato de celulose apresenta um padrão de difração tipicamente amorfo, com algumas regiões ordenadas, conforme mostrado na Figura 20 para uma amostra típica de diacetato de celulose. O difratograma da membrana de diacetato de celulose obtido por eletrofiliação é mostrado na Figura 21, é uma macromolécula que apresenta baixa cristalinidade, cujo padrão de difração característico apresenta dois halos alargados, sendo o primeiro centrado em  $2\theta=11^\circ$ , o qual é atribuído ao espaçamento relacionado à presença de grupos acetato. O segundo halo, em  $2\theta = 20^\circ$ , é conhecido como halo de Van der Waals, e está presente em difratogramas de substâncias amorfas. (RIBEIRO *et al.*, 2014) Para polímeros, este halo tende a localizar-se próximo a  $20^\circ$  e corresponde à distância entre as cadeias poliméricas.

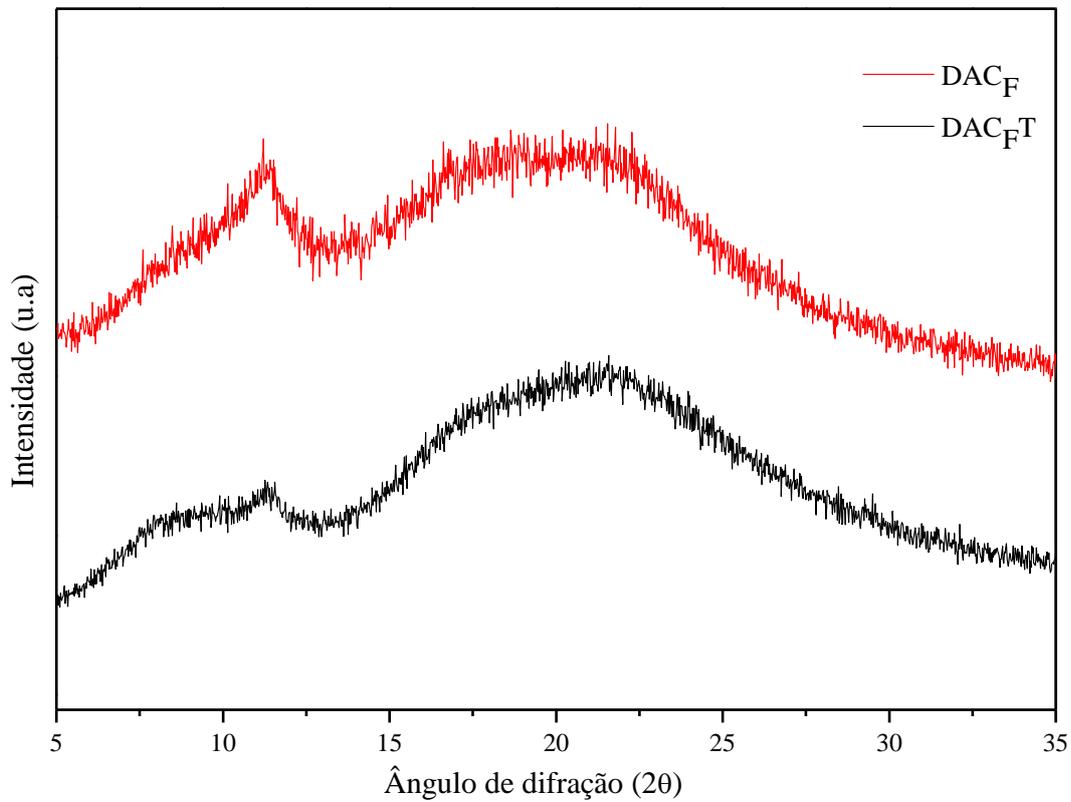
Figura 20- Difratograma de raios-X típico do acetato de celulose da Rhodia



Fonte: RIBEIRO *et al.*, 2014

Na Figura 21, observa-se também que após o tratamento térmico há uma significativa redução no pico em  $11^\circ$ , atribuído à presença de grupos acetato, em relação ao halo de Van der Waals. Essa análise corrobora a interpretação da análise de FTIR, que indicava a redução do grau de substituição do polímero após o tratamento térmico das membranas.

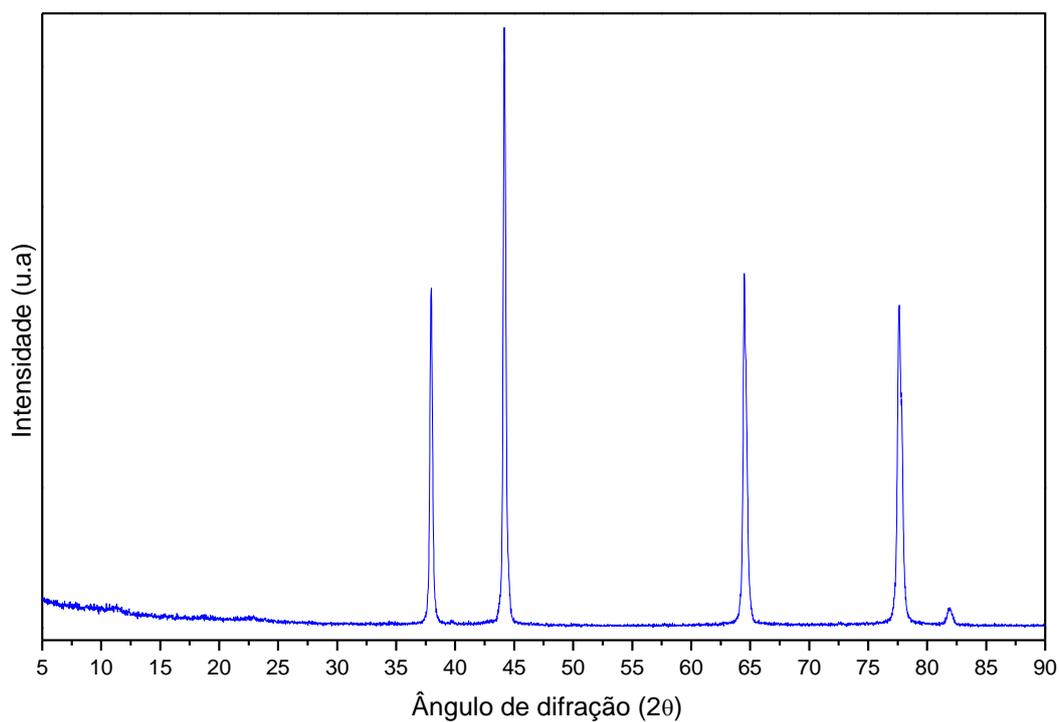
Figura 21- Difratoograma de raios-X do Diacetato de celulose nanofiado sem ( $DAC_F$ ) e com o tratamento térmico ( $DAC_{FT}$ ).



Fonte: Autora, 2016.

Na Figura 22 é mostrado o padrão de difração do porta amostras. Assim, os sinais que aparecem destacados nos difratogramas por setas vermelhas são referentes ao porta amostras e devem ser ignorados ao analisar os demais difratogramas.

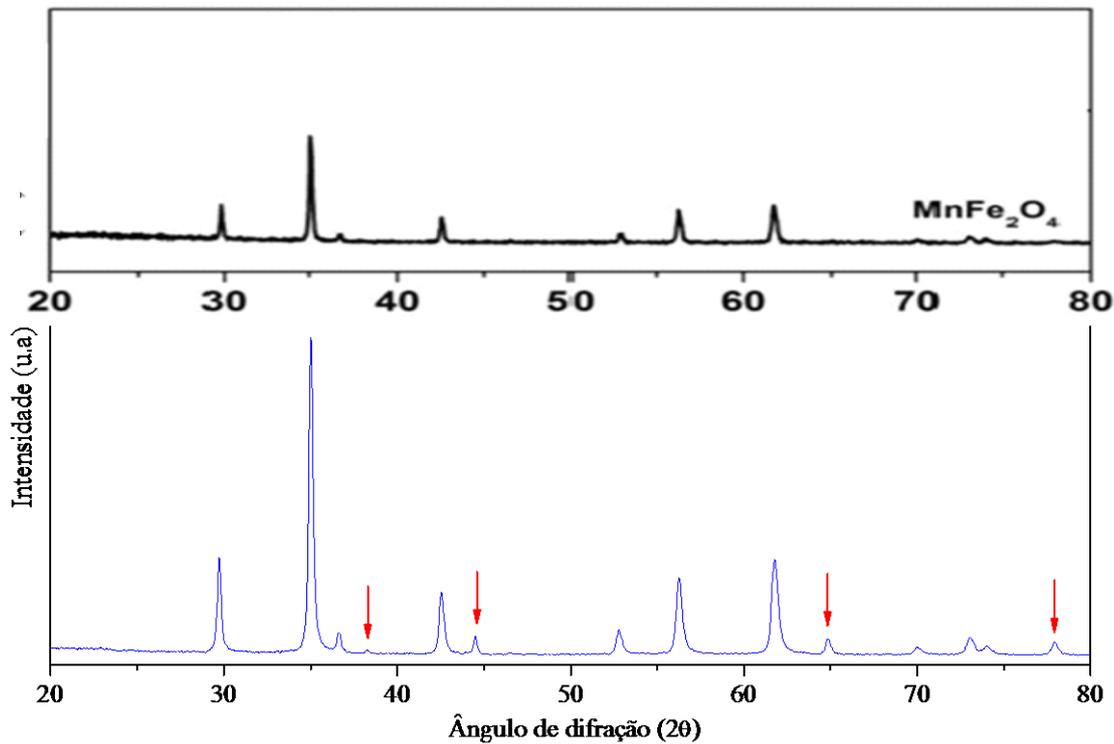
Figura 22- Difratoograma do porta amostra



Fonte: Autora, 2016.

Já as nanopartículas são material inorgânico e possuem uma maior cristalinidade quando comparado ao acetato de celulose. Além disto, possuem padrões de difração característicos de picos agulhas que correspondem ao espaçamento interplanar em (220), (331), (222), (400), (422), (511) e (440), as quais confirmam a presença de  $MnFe_2O_4$  como mostra a Figura 23 (HAMMOND, 2009).

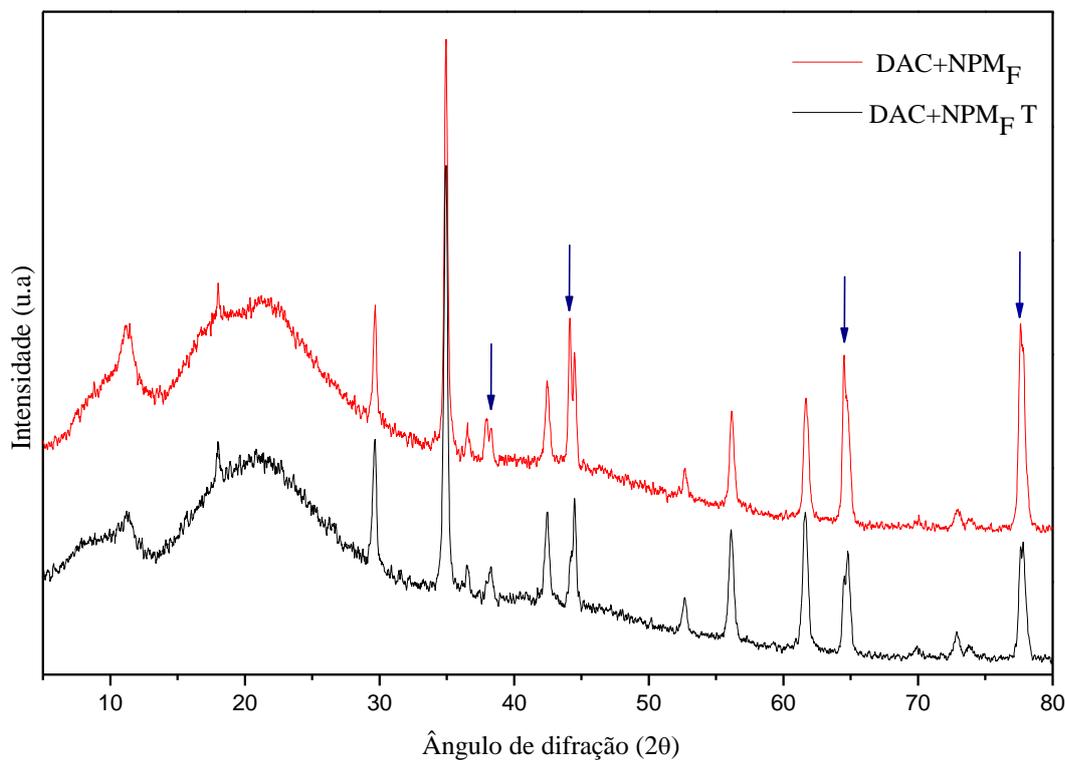
Figura 23- Difratoograma de raios-X típico das nanopartículas magnéticas, ferrita de manganês



Fonte: Adaptado de HAMMOND, 2009; AUTORA, 2016.

O padrão de difração da membrana nanofada de diacetato de celulose contendo nanopartículas magnéticas, sem (DAC+NPM<sub>F</sub>) e com o tratamento térmico (DAC+NPM<sub>FT</sub>), é mostrada na Figura 24. Observa-se um padrão semelhante ao observado apenas para o diacetato de celulose (Figura 21), indicando que não houve alteração significativa na organização do diacetato de celulose devido à incorporação das nanopartículas. Observa-se ainda a presença dos picos característicos da nanopartícula magnética, indicando que não houve alteração significativa destas durante o tratamento térmico.

Figura 24- Difratoograma de raios-X do diacetato de celulose com nanopartículas magnéticas sem e com o tratamento térmico

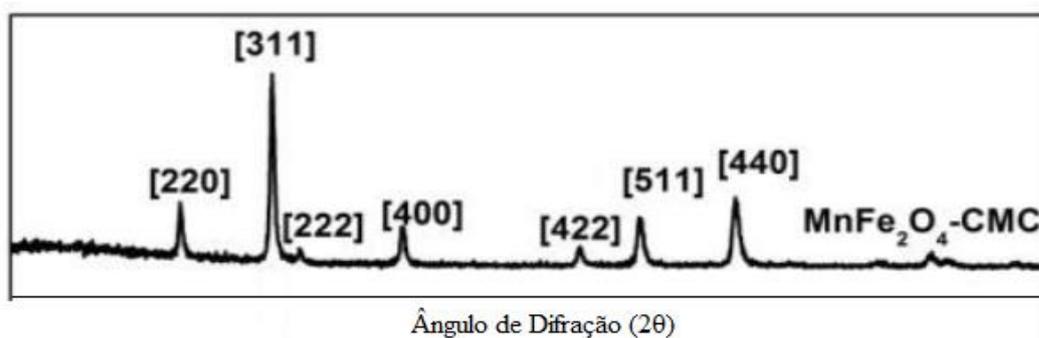


Fonte: Autora, 2016.

### 5.1.3.2 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS NPM'S POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A fim de conhecer informações referentes aos domínios cristalinos das NPM's análises por difração de raios-X dos nanocompósitos magnéticos foram feitas e os resultados são mostrados na Figura 25.

Figura 25- Difração de raios-X das amostras MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Fonte: Adaptado de HAMMOND, 2009; AUTORA, 2016.

Os espaçamentos interplanares ( $d_{hkl}$ ) em [220], [331], [222], [400], [422], [511] e [440], serão definidos através da lei de Bragg, as quais, confirmam que o tipo de ferrita é  $MnFe_2O_4$ , como visto a partir dos picos cristalinos na Figura 23. 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 os diâmetros das nanopartículas, que estão listados na Tabela 5.

Tabela 5- O tamanho das partículas ( $D_{XRD}$ ) e espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) das nanopartículas determinadas nos raios-X.

<b>Amotras</b>	<b><math>D_{XRD}</math> (nm)</b>	<b><math>d_{hkl}</math> (nm)</b>
NPM	30,94	8,493
DAC + NPM F	28,86	8,493
DAC + NPM F T	29,07	8,493

$D_{XRD}$ =Tamanho NPM;  $d_{hkl}$  = Espaçamento Interplanar.

Fonte: Autora, 2016.

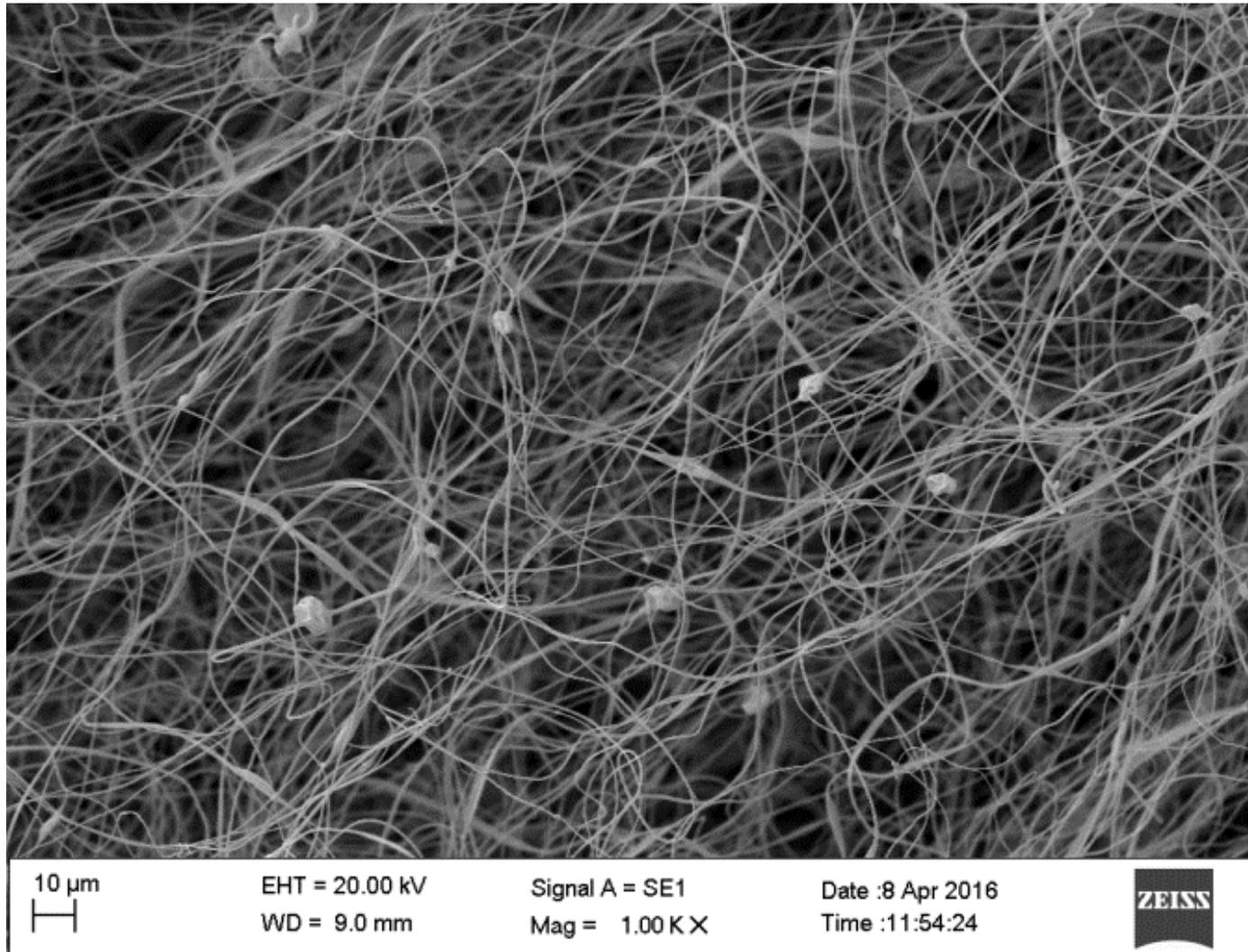
Os dados na Tabela 5 permitem evidenciar que os espaçamentos interplanares permaneceram os mesmos independentemente do tipo de tratamento nas amostras, isto é, nem mesmo o tratamento térmico afetou as distâncias entre os planos cristalográficos. É possível visualizar também que as dimensões das regiões cristalinas das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com DAC, passaram a ser um pouco menor do que as partículas de NPM, podendo ser consideradas uma variação de 6,7% para Dac + NPM F e de 6,0% para Dac + NPM F T. Essas variações podem ser consideradas desprezíveis, pois pela técnica de raios-X, da forma que as dimensões foram obtidas, isto é, a partir do maior pico cristalino, não se determina uma distribuição média de partículas, e apenas é obtido um valor que representa o conjunto de nano partículas. Informações de distribuições obtidas por microscopias de força atômica (AFM) e eletrônica de varredura (MEV), certamente evidenciarão as distribuições médias de tamanhos de partículas.

#### 5.1.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 26a e 26b apresentam a morfologia da superfície das membranas de acetato de celulose obtida pela técnica de eletrofiação e sem tratamento térmico com ampliação de 1.00 e 5.00 KX. É possível observar que a morfologia da superfície possui espaços intersticiais entre os filamentos da membrana, que podem contribuir eficientemente na retenção do íon  $Pb^{2+}$ , essa eficiência pode ser justificada pela maior área superficial do material, uma vez que, a técnica de eletrofiação gera materiais mais uniformes e com menores diâmetros.

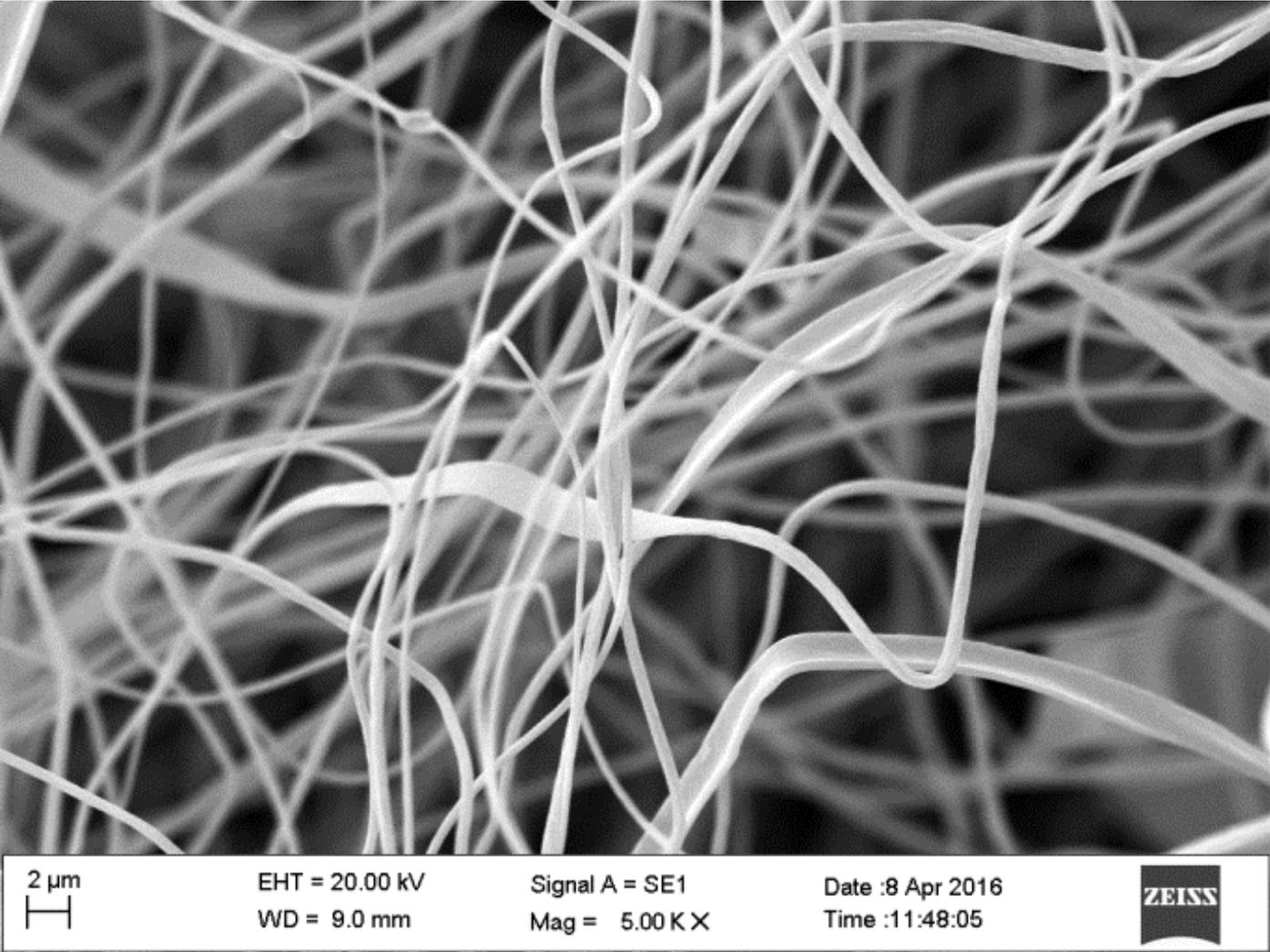
Com a incorporação das nanopartículas magnéticas a estrutura do material não muda morfologicamente, o qual pode ser observado nas Figura 27 e constatado na Tabela 6.

Figura 26a- MEV da membrana de diacetato de celulose obtida pela técnica de eletrofiação sem tratamento térmico. a)1.00 KX.



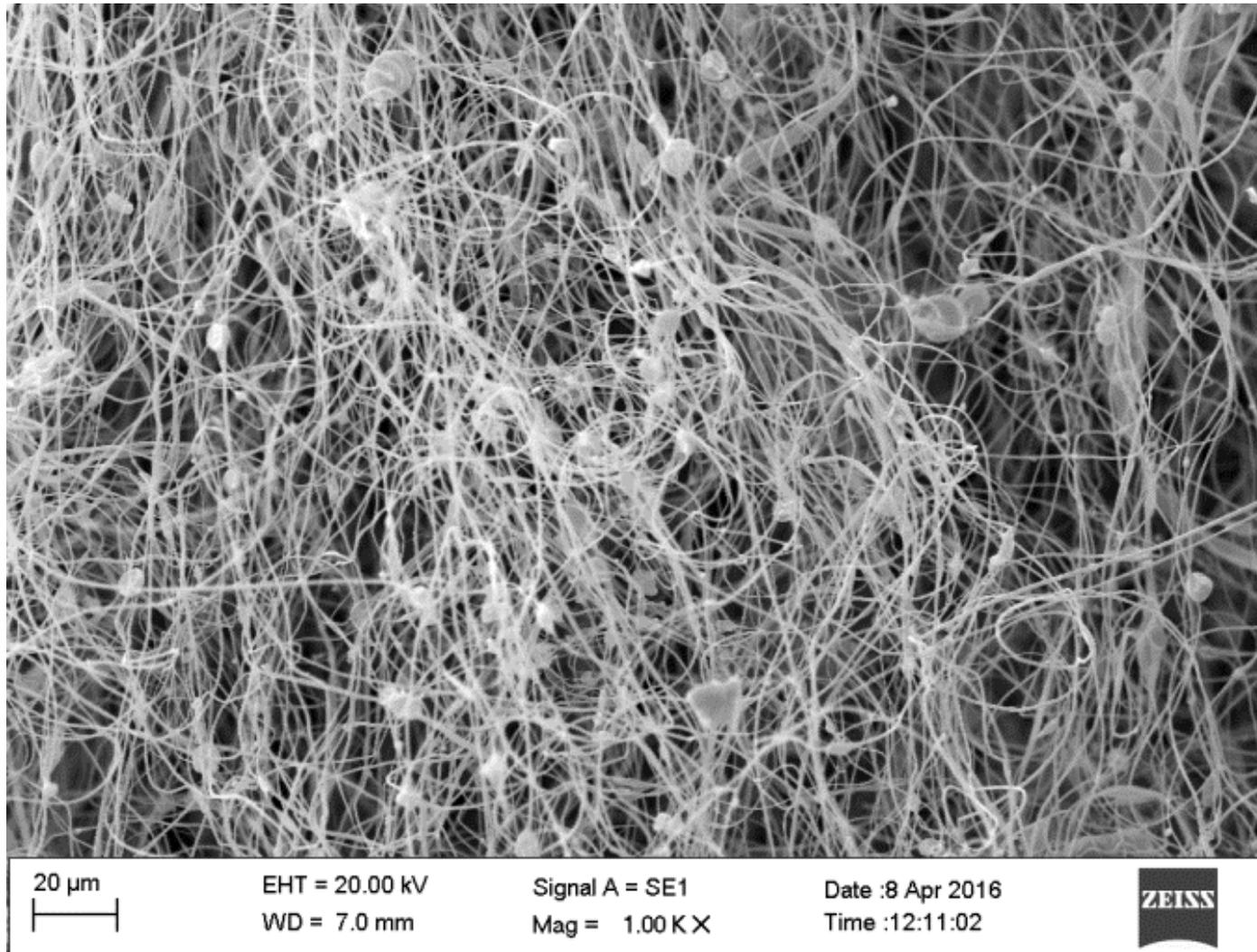
a)

Figura 26b- MEV da membrana de diacetato de celulose obtida pela técnica de eletrofiação sem tratamento térmico 5.00 KX.



b)

Figura 27- MEV da membrana de diacetato de celulose com nanopartícula magnética obtida pela técnica de eletrofição e sem tratamento térmico 1.00 KX



A Tabela 6 demonstra as médias, obtidas por MEV, dos diâmetros das fibras, diacetato de celulose (DAC) com e sem nanopartícula magnética (NPM), obtidas por eletrofiação. Expressas em micrômetro ( $\mu\text{m}$ ) com o respectivo desvio padrão (SD).

Tabela 6– Diâmetro das fibras de diacetato de celulose com/ sem NPM obtidas por eletrofiação

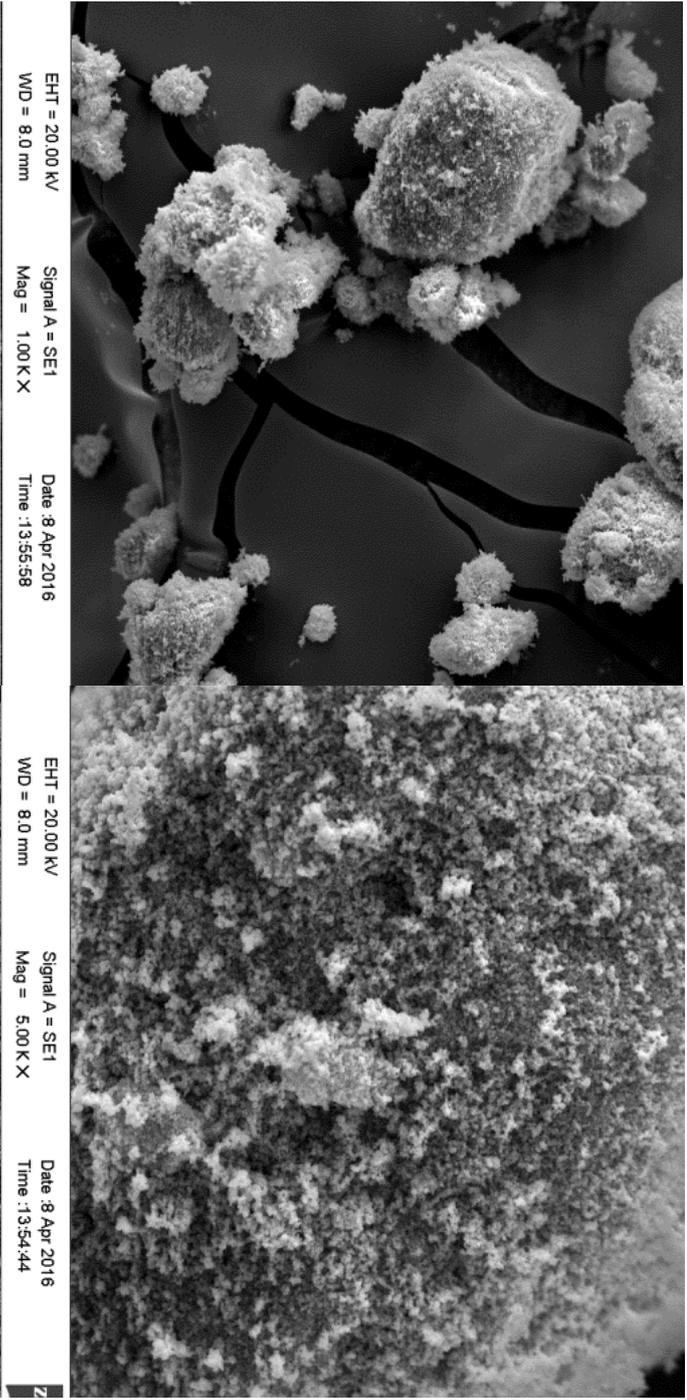
<b>Amostra</b>	<b>Média diâmetro</b>	<b>SD</b>
	<b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	
DAC	0,695	0,258
DAC + NPM	0,709	0,349

SD=Desvio padrão

Observa-se que não há aumento significativo no diâmetro do filamento quando se incorpora nanopartículas magnéticas ao polímero. Portanto, ambos os materiais possuem tamanhos de vacâncias similares e conseqüentemente, mesma capacidade de retenção.

As Figuras 28a e 28b, apresentam a estrutura morfológica da nanopartícula magnética, utilizada neste presente estudo. E as Figuras 29a e 29b mostram a morfologia do diacetato de celulose sem e com nanopartículas magnéticas, após o tratamento térmico. O qual pode ser observado à modificação da estrutura e a degradação parcial do polímero. Observa-se também, que não há diferença estrutural significativa na membrana com a introdução de nanopartículas magnéticas.

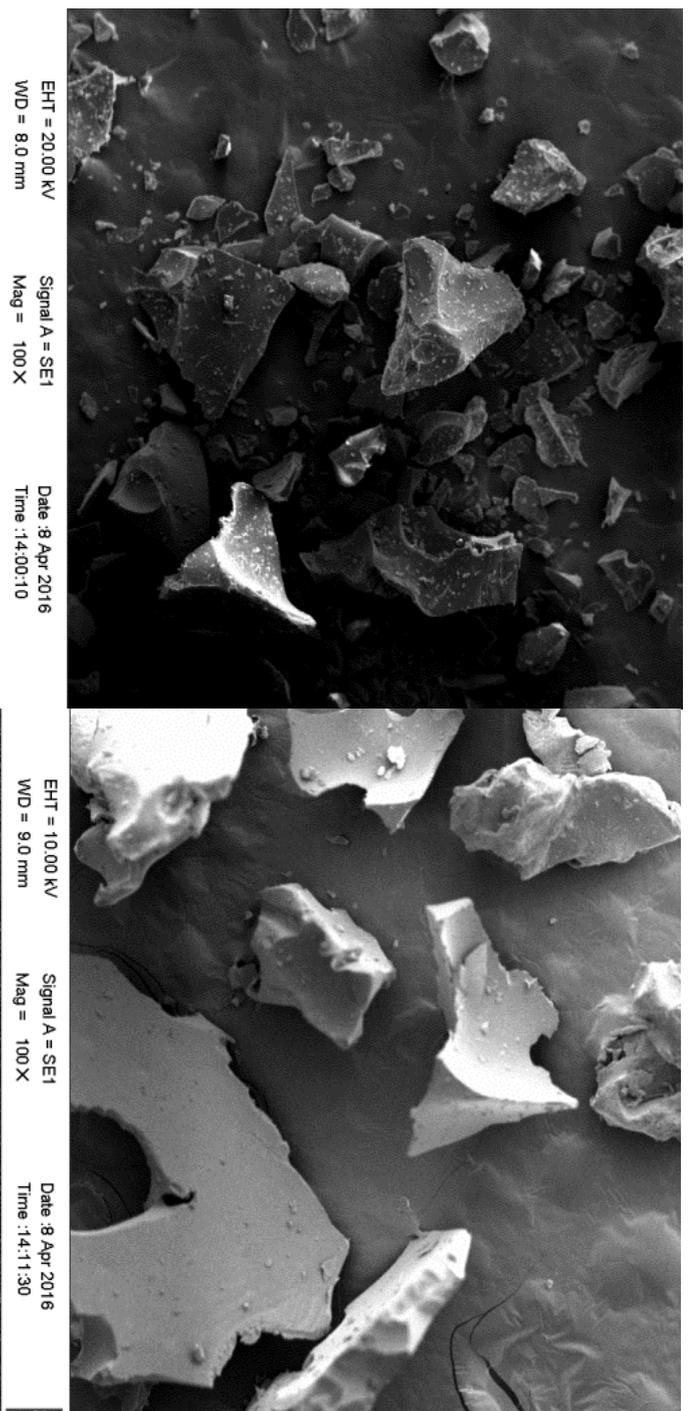
Figura 28- MEV da nanopartícula magnética (NPM). a) 1.00 KX e b) 5.00 KX



a)

b)

Figura 29- MEV das membranas de diacetato de celulose obtidas pela técnica de eletrofição com tratamento térmico, 100X. a) sem e b) com nanopartículas magnéticas



a)

b)

### 5.1.5 QUANTIFICAÇÃO DE METAL REMOVIDO

Na Tabela 7 são apresentados os resultados dos experimentos de adsorção, utilizando 4 horas de agitação, para os diversos adsorventes empregados. Também são mostrados os resultados para diferentes valores de pH testados. Para esses experimentos foram utilizados cerca de 3 mg de adsorvente por mL de solução e a concentração inicial do adsorvato ( $C_i$ ) foi de 180 mg/L. Foi calculado o quociente de remoção ( $q$ ) utilizando a Equação 5 (Eq.5). Os valores de  $q$  apresentados na Tabela 7 são os valores médios obtidos a partir dos experimentos em triplicatas. Na Equação 3,  $C_i$  é concentração inicial de íons  $Pb^{2+}$  em solução (180mg/L);  $C_4$ = concentração de íons  $Pb^{2+}$  após 4 horas de contato entre o adsorvente e a solução, foi tempo suficiente para estabilização do pH;  $V$ = volume total da solução (20 mL). Também são mostrados os valores de desvio padrão amostral ( $s$ ). Os valores de concentrações para cada experimento são fornecidos em ANEXO (Tabela 8).

$$q = \frac{(C_i - C_4)V}{m \text{ adsorvente}} \quad (\text{Eq.5})$$

Tabela 7- A adsorção do  $Pb^{2+}$  em diferentes valores de pH com tempo de agitação de 4 h.

<b>Amostras</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>S</b>
<b>DAC<sub>F</sub> pH=3</b>	1,88	0,49
<b>DAC<sub>F</sub> pH=5</b>	5,02	0,40
<b>DAC<sub>F</sub> pH=7</b>	15,6	3,13
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> pH=3</b>	3,09	0,43
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> pH=5</b>	6,02	1,41
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> pH=7</b>	16,9	0,77
<b>DAC<sub>F</sub> T pH=3</b>	1,97	1,15
<b>DAC<sub>F</sub> T pH=5</b>	4,86	0,33
<b>DAC<sub>F</sub> T pH=7</b>	18,3	1,14
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> T pH=3</b>	4,89	0,85
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> T pH=5</b>	18,4	0,30
<b>DAC+NPM<sub>F</sub> T pH=7</b>	20,6	3,21
<b>NPM pH=3</b>	12,5	1,79
<b>NPM pH=5</b>	9,76	1,94
<b>NPM pH=7</b>	17,4	3,23

q=quociente de remoção; S=desvio padrão

Fonte: Autora, 2016.

O pH da solução é uma propriedade importante para o estudo da adsorção do íon  $Pb^{2+}$ , uma vez que, o pH pode influenciar no caráter do íon chumbo a ser aprisionado no adsorvente. Segundo FUNGARO *et al.*, (2002), deve-se manter o pH da solução em um nível suficientemente baixo, para evitar o limite de solubilidade do cátion metálico, e suficientemente alto, para minimizar a competição de  $H^+$  por sítios e evitar a precipitação química. De acordo com os dados da Tabela 7, o quociente de remoção (q) dos íons  $Pb^{2+}$  aumenta com a elevação dos valores de pH para as amostras em estudo, observando assim, que o pH=7 foi o que apresentou melhor remoção do íon  $Pb^{2+}$ . Esse resultado pode indicar que ocorre a competição entre os íons  $Pb^{2+}$  e  $H^+$  pelos sítios ativos dos adsorventes.

Observa-se ainda, com os dados da Tabela 7, que o material fiado e submetidos ao tratamento térmico, com (DAC<sub>F+NPM</sub> T) ou sem (DAC<sub>F</sub> T) nanopartículas magnéticas, foi o mais eficiente na remoção de íons  $Pb^{2+}$ , quando comparado aos demais materiais analisados. Presupõe-se que essa maior eficiência pode ter ocorrido devido ao fato do aumento da área superficial do adsorvente, causada pela degradação parcial do material. Além disto, a maior adsorção também poderia ser explicada pela modificação química da estrutura do polímero que pode ter gerado novos grupos funcionais os quais podem ter contribuído na remoção do íon  $Pb^{2+}$ .

PEREZ (2014) demonstrou que as nanopartículas magnéticas na forma de  $MnFe_2O_4$  tinham a capacidade de remoção de  $Pb^{2+}$  em solução. PEREZ (2014) também testou compósitos  $MnFe_2O_4$ /carboximetil celulose e  $MnFe_2O_4$ /Amido de milho comercial, os quais apresentaram uma melhor eficiência na remoção desse íon quando comparado ao  $MnFe_2O_4$  disperso em solução. Assim, neste trabalho também foram testados compósitos dos materiais contendo  $MnFe_2O_4$ .

Observou-se a partir dos dados da Tabela 7 que a presença das nanopartículas magnéticas não resultou em diferenças significativas em relação à adsorção de íons  $Pb^{2+}$  quando comparados aos materiais submetidos ao mesmo tratamento sem nanopartículas. Entretanto, a presença das nanopartículas ainda se justifica pela facilidade da remoção do adsorvente da solução, uma vez que os compósitos são facilmente atraídos pela ação de um campo magnético.

## 6 CONCLUSÕES

A partir das análises de infravermelho observou-se que o tratamento térmico levou a uma redução no grau de substituição do acetato de celulose. Na análise térmica, observou-se que o compósito produzido com a adição de nanopartículas magnéticas ao acetato de celulose apresentou maior estabilidade térmica, entretanto, o perfil de decomposição não se modificou, indicando que não houve alteração significativa nos mecanismos de degradação.

Os difratogramas de raios-X das nanopartículas magnéticas produzidas confirmaram a produção de partículas do tipo  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Os difratogramas dos compósitos de acetato de celulose e nanopartículas magnéticas, antes e após o tratamento térmico, mostram que as partículas não sofreram qualquer tipo de modificação química com o tratamento térmico. Além disso, a análise térmica das nanopartículas magnéticas produzidas indicou que esse material apresenta estabilidade térmica até a temperatura de  $600^\circ\text{C}$ .

Foram realizados testes de adsorção com os diversos materiais produzidos, utilizando uma solução aquosa de íons  $\text{Pb}^{2+}$  com concentração inicial de  $180 \text{ mg.L}^{-1}$ , e o tempo de agitação de 4 horas. Dentre os valores de pH analisados, o  $\text{pH}=7,0$  foi o que apresentou melhores valores de quociente de retenção de íon  $\text{Pb}^{2+}$  para todos os materiais. Os materiais que apresentam melhores resultados foram aqueles constituídos por acetato de celulose com ou sem nanopartículas magnéticas submetidos ao tratamento térmico à temperatura de  $257^\circ\text{C}$  por 1 hora. Embora ambos os materiais apresentaram resultados equivalentes na adsorção do íon chumbo, o material contendo nanopartículas magnéticas tem a vantagem de poder ser facilmente removido do sistema pelo uso de um ímã.

## **7 FONTES DE RECURSOS**

Parte dos materiais e reagentes foram cedidos pela Rede Mineira de Química, financiada pela FAPEMIG (CEX - RED-00010-14). E os materiais utilizados para a produção de membranas e alguns reagentes e vidrarias adquiridos com recursos dos projetos FAPEMIG (CEX-APQ-00757-13) e CNPq (448746/2014-0).

## **8 SUGESTÕES DE TRABALHOS POSTERIORES**

- a) Determinação de Isotermas de adsorção;
- b) Análise por BET para determinar o diâmetro médio de poros e área superficial específica;
- c) Metodologia refeita com um polímero similar como critério comparativo;
- d) Utilizar o adsorvente na remoção de outros adsorbatos, como por exemplo corantes e pesticidas;
- e) Testes com soluções multielementares de íons metálicos;
- f) Determinar o tempo de saturação das membranas.

## REFERÊNCIAS

- ALISKE, M.A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel.** 2010. 100f. Tese (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- ALMEIDA, E.V.R. **Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose.** 2009. 158f. Tese (Doutor em ciências)-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ANTAL, I. KUBOVCIKOVA, M. VLASTA, Z. KONERACKA, M. Magnetic poly(D,L-lactide) nanoparticles loaded with aliskiren: A promising tool for hy pretension treatment. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 380, p.280–284, 2015.
- ÁVILA JUNIOR, J. **Nanomembranas Interlaminares para Compósitos de Alto Desempenho.** 2010. 85f. Tese (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- AZEVEDO, L.M.S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e nióbio metálico.** 2010. 97f. Tese (Mestre em Ciências dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- BATISTA, A.C. BORGES, J.P. FERREIRA, I. Produção de biobaterrias a partir de membranas obtidas pela técnica de eletrofição. Universidade Nova de Lisboa, Portugal. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 22, n.º 1-2, 2010.
- BARUD, H.S., ARAÚJO JÚNIOR, A.M., SANTOS, D.B. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. **Thermochimica Acta**, Vol. 471, p. 61-69, 2008.
- BANERJEE, S.S., CHEN, D.H. Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 147, p.792–799, 2007.
- BEATY R.D, KERBER J.D. Concepts, Instrumentation and Techniques in atomic absorption spectrophotometer. Perkin Elmer Corporation, USA, 1993.
- CAMILO, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2006. 209f. Tese (Doutorado Tecnologia Nuclear)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. Técnicas de caracterização de polímeros, edição única Artliber Editora, 2007.

CAPITANI, E.M. PAOLIELLO, M.M.B. ALMEIDA, G.R.C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. Simpósio: chumbo e a saúde humana, vol. 42, nº3 p.311-8, 2009.

CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry. 3<sup>o</sup>Edition, Copyright, 1983, 1038p.

CERQUEIRA, D. A. RODRIGUES FILHO, G. CARVALHO, R. A. VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por <sup>1</sup>H-RMN. **Polímeros**, Universidade Federal da Bahia, vol. 20, nº 2, p. 85-91, 2010.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 20. Em 18 de junho de 1986. Brasília. 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43>>. Acesso em: 25/02/2015

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. Second Edition. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., p.1-195, 2009.

CUNHA, F.G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 2003. 125f. Tese (Doutor em Ciências)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Resolução-RDC N° 42/2013, ISSN 1677-7042.

DIEGUES, T.G. FELINTO, M.C.F.C. CAMILO, R.L. YAMAMURA, M. 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 Eu<sup>3+</sup>**. São Paulo: Universidade Estadual de São Paulo- USP, 2006.

FILHO GOMES, A.C. **Estudo da estrutura e propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup> dopadas com Nd<sup>3+</sup>**. 2014. 106f. Tese (Doutor em Química)- Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

FORMIGARI, C.A. **Estudo do processo de adsorção dos íons cobre(II), Níquel (II), Cádmio (II), Chumbo (II) e dos corantes azul de metileno e vermelho congo sobre xantato de celulose**. 2003. 101f. Tese (Mestre em Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

FUENTES, M.; MATEO, C.; GUISÁN, J.M.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R. Preparation of inert magnetic nano-particle for the directed immobilization of antibodies. **Biosensors Electronic**, Vol. 20, n° 7, p. 1380-1387, 2005.

FUNGARO, D.A. SILVA, M.G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. **Química Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1081-1085, 2002.

GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for removal-A review. **Journal of Environmental Management**, vol 90, n°8, p.2313, 2009.

HAMMOND, C. The Basics of Crystallography and Diffraction. 3°ed., Oxford University Press Inc., New York, 2009.

IMMICH, A.P.S. **Reticulação de compostos poliméricos para recobrimento de superfícies**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

KHULBE, K. C., MATSUURA, T., FENG, C.Y. Study on cellulose acetate membranes for reverse osmosis and polyethersulfone membranes for ultrafiltration by electron spin resonance technique. **Desalination**. Vol. 148, p. 329-332, 2002.

KLEM, M.T.; YOUNG, M.; DOUGLAS, T. Biomimetic magnetic nanoparticle. **Mater Today**. Vol. 8 n° 9, p. 28-37, 2005.

MADORSKY, S.L. HART, V.E. STRAUS, S. Thermal Degradation of Cellulosic Materials. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Vol. 60, N° 4, 1958.

MEDEIROS, E. S. GLENN, G. M. KLAMCZYNSHKI, P. A. et al. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro and Nanofibers from Polymer Solutions. United States Department of Agriculture, California. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 113, p.2322–2330, 2009.

MEIRELES, C. S. RODRIGUES FILHO, G. FERREIRA, F. M. et al. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed. Federal University of Uberlandia. **Carbohydrate Polymers**, Vol. 80, p.954–961, 2010.

MEIRELES, C.S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados.** 2007. 65f. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

MENESES, A. M. C., SAITO, M. E., GUIMARÃES, C. C., *et al.* Avaliação da biocompatibilidade da membrana de acetato de celulose em cães com insuficiência renal aguda submetidos à hemodiálise. **Revista Brasileira de Medicina Veterinária**, Vol. 36, n 4, p.362-366, 2014.

MORE, D.S. MOLOTO, M.J. MOLOTO, N. MATABOLA, K.P. TOPO-capped silver selenide nanoparticles and their incorporation into olymer nanofibers using electrospinning technique. **Materials Research Bulletin**. Vol. 65, p.14–22, 2015.

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.

MUSTRA, C.J.G.O. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metaloides em amostras biológicas.** 2009. Tese (Mestre em Medicina Legal e Ciencias Forenses)- Universidade de Lisboa, 2009.

NARCISO, G. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 52, 2012, Recife, PE, **Controle da liberação de paracetamol através da membrana de acetato de celulose empregando voltametria.** Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia- UFU, 2012.

NASERI, G.M. SAION, E.B. AHANGAR, H.A. HASHIM, M. SHAARI, A.H. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 323, p. 1745–1749, 2011.

PANT, B. PANT, H.R. NASSER, A.M. PARK, M. JEON, K. CHOI, Y. KIM, H.Y. Carbon nanofibers decorated with binary semiconductor (TiO<sub>2</sub>/ZnO) nanocomposites for the effective removal of organic pollutants and the enhancement fantibacterial activities. **Ceramics International**, vol. 39, p. 7029–7035, 2013.

PAVIA, D.L. LAMPMAM, G.M. KRIZ, G.S. Introduction to spectroscopy, 3<sup>o</sup> edition, Thomson Learning, 2001, 680f.

PEREZ, T. **Desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos do tipo  $M^{2+}Fe_2O_4$  Modificadas com carboidratos para a remoção de Pb(II) em água.** 2014. 38f. Monografia (Graduado em Química)-Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.

PHAN, N.T.S.; JONES, C.W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous sílica catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol. 253, p. 123-131, 2006.

RAMAKRISHNA, S. FUJIHARA, K. TEO, W. E. *et al.* Electrospun nanofibers: solving global issues. National University of Singapore. **Materials Today**, Vol. 9, nº 3, p.40-50, 2006.

RIBEIRO, E. A. M. RODRIGUES FILHO, G. VIEIRA, J. G. *et al.* Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para o uso em ultrafiltração. Universidade Federal de Uberlândia. **Química Nova**, Vol. 37, Nº 3, p. 385-391, 2014.

RODRIGUES FILHO, G., RIBEIRO, S. D. MEIRELES, C. S. *et al.* Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. **Journal of Membrane Science**, Federal University of Uberlandia, Vol. 33 p.566–571, 2000.

RODRIGUES FILHO, G. CRUZ, S. F. PASQUINI, D. *et al.* Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. Federal University of Uberlandia. **Journal of Membrane Science**, nº177, p. 225–231, 2011.

SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H., COLODETTE, S. S. *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Universidade Federal de Viçosa. **Química Nova**, Vol. 35, No. 5, p.1004-1010, 2012.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro.** 2009. 162f. Tese (Doutorado em Física)- Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SILVERSTEIN, R.M. WEBSTER, F.X. KIEMLE, D.J. Spectrometric identification of organic compounds, 7<sup>o</sup> edition, John Wiley e Sons, 2005, 550f.

SIQUEIRA, E.G. **Desenvolvimento de uma nova metodologia para a funcionalização de nanopartículas magnéticas com peptídeos**. 2014. 55f. Tese (Mestrado em Ciência de Materiais)- Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER F.J. Fundamentos de Química Analítica, 8ª edição, Thomson Learning, 2005, 1124p.

TARARAM, R. FOSCHINI, C.R. DESTRO, F.B. SIMÕES, A.Z. LONGO, E. VARELA, J.A. Uniaxially aligned ceramic nanofibers obtained by chemical mechanical Processing. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 604, p.175–180, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA. 1974. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basic-information-about-lead-drinking-water>>. Acesso em: 28/06/2016.

VIEIRA, J. G. **Produção da Metilcelulose a partir da celulose do bagaço da cana-de-açúcar usando dois reagentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, como aplicação como aditivo na formulação de argamassa**. 2012. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

VIEIRA, J. G. **Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil**. 2009. 81f. Tese (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

VILLANOVA, J. C. O. ORÉFICE, R. L. CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 1, p. 51-64, 2010.

VOS, R. M., MAJER, W. F., VERWEIJ, H. Hydrophobic silica membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**. Vol. 158, p. 277–288, 1999.

## ANEXO

Tabela 8- Concentrações, em triplicatas, relacionando a adsorção do  $Pb^{2+}$  em diferentes valores de pH com tempo de agitação de 4 h.

Amostras	C <sub>4</sub> (mg/L)	C <sub>R</sub> (mg/L)	q (mg/g)	Média q(mg/g)	S
DAC <sub>F</sub> pH=3	17,33	0,71	2,21		
DAC <sub>F</sub> pH=3	17,55	0,49	1,53		
DAC <sub>F</sub> pH=3	16,30	1,74	5,52	3,09	2,13
DAC <sub>F</sub> pH=5	17,54	0,50	1,56		
DAC <sub>F</sub> pH=5	16,52	1,52	4,75		
DAC <sub>F</sub> pH=5	16,42	1,62	5,31	3,87	2,02
DAC <sub>F</sub> pH=7	13,88	4,16	13,4		
DAC <sub>F</sub> pH=7	0,71	17,33	55,9		
DAC <sub>F</sub> pH=7	12,24	5,80	17,8	29,0	23,3
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=3	16,95	1,09	3,46		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=3	17,20	0,84	2,62		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=3	17,05	0,99	3,19	3,09	0,42
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=5	15,52	2,52	7,87		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=5	16,10	1,94	5,87		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=5	16,78	1,26	3,81	5,85	2,02
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=7	12,64	5,40	17,1		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=7	12,69	5,35	17,5		
DAC+NPM <sub>F</sub> pH=7	12,90	5,14	16,0	16,9	0,76
DAC <sub>F</sub> T pH=3	17,96	0,08	0,25		
DAC <sub>F</sub> T pH=3	17,46	0,58	1,87		
DAC <sub>F</sub> T pH=3	16,84	1,20	3,80	1,97	1,78
DAC <sub>F</sub> T pH=5	16,65	1,39	4,48		
DAC <sub>F</sub> T pH=5	16,47	1,57	4,98		
DAC <sub>F</sub> T pH=5	16,46	1,58	5,09	4,85	0,32
DAC <sub>F</sub> T pH=7	11,96	6,08	19,9		
DAC <sub>F</sub> T pH=7	12,74	5,30	16,8		
DAC <sub>F</sub> T pH=7	12,36	5,68	18,3	18,3	1,55
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=3	15,75	2,29	7,15		
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=3	16,67	1,37	4,34		

DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=3	17,05	0,99	3,14	4,88	2,05
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=5	14,66	3,38	10,9		
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=5	12,25	5,79	18,6		
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=5	12,38	5,66	18,2	15,9	4,37
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=7	8,78	9,26	29,8		
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=7	14,40	3,64	11,5		
DAC+NPM <sub>F</sub> T pH=7	12,97	5,07	16,0	19,1	9,53
NPM pH=3	15,49	2,55	8,09		
NPM pH=3	14,64	3,40	10,6		
NPM pH=3	12,17	5,87	19,2	12,6	5,84
NPM pH=5	15,07	2,97	9,73		
NPM pH=5	14,11	3,93	12,4		
NPM pH=5	15,91	2,13	6,98	9,73	2,74
NPM pH=7	11,96	6,08	19,0		
NPM pH=7	10,50	7,54	23,5		
NPM pH=7	14,89	3,15	9,84	17,4	6,98

C<sub>i</sub>=Concentração no tempo de 4h; C<sub>R</sub>=Concentração removida; q=quantidade removida (massa adsorbato/massa adsorvente); s=Desvio padrão; DAC<sub>F</sub>=Diacetato de Celulose obtido por eletrofiado; NPM=Nanopartículas magnéticas; T=Tratamento térmico.