

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO
QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DO
BENEFICIAMENTO DO CAFÉ PARA
PRODUÇÃO DE NOVOS MATERIAIS**

SARAH SILVA BRUM

2007

SARAH SILVA BRUM

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DO BENEFICIAMENTO DO CAFÉ PARA PRODUÇÃO DE
NOVOS MATERIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Brum, Sarah Silva

Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do
beneficiamento do café para produção de novos materiais / Sarah Silva

Brum. -- Lavras : UFLA, 2007.

138 p. : il.

Orientadora: Maria Lucia Bianchi.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Resíduo de café. 2. Material lignocelulósico. 3. Modificação química. 4.
Hidrofobicidade. 5. Carvão ativado. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-628.44
-628.746

SARAH SILVA BRUM

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS
SÓLIDOS DO BENEFICIAMENTO DO CAFÉ PARA PRODUÇÃO DE
NOVOS MATERIAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADO em 16 de Fevereiro de 2007

Profa. Dra Maria Lucia Bianchi - UFLA/DQI

Prof. Dr Matheus Puggina de Freitas - UFLA/DQI

Profa. Dra. Priscila Bernar - EEL-USP/DEQUI

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS- BRASIL

DEDICO A

Quem foi pra mim a mais pura ternura
Quem me ensinou a admirar as estrelas nas noites de dúvidas
Quem compartilhou comigo as dores e as tristezas
Quem dividiu comigo todas suas alegrias
Quem me deu força para realizar meus projetos e acolheu todos os meus sonhos
Quem me fez sentir a pessoa mais especial do mundo
Quem me ensinou a ser mulher.
Quem foi todas as minhas poesias e minha melhor amiga
Quem me amou, e me ensinou a amar e a ser tudo que sou hoje.
Ao maior amor da minha vida, que partiu, mas não para longe de mim, porque
estará pra sempre dentro do meu coração. A minha eterna “NENA”, minha Mãe,
Marília Silva Brum (*in memoriam*).

“É preciso amar as pessoas como se não houvesse o amanhã, porque se você parar, pra pensar, na verdade não há”. “Renato Russo”

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado força pra continuar e chegar até aqui.

Ao meu pai, Iracildo, pelo seu amor e carinho, pela minha formação, por permitir que esse sonho virasse realidade e por abrir mão da minha presença em uma hora tão difícil para nossa família.

Ao meu irmão Marcel que representa um exemplo de força e determinação. Que esteve presente em todos os momentos que precisei e por sempre se preocupar com meu futuro. Por me ajudar a decidir todos os passos da minha vida. Pelo seu colo nos momentos de desespero e por você ser o que é para nossa família. Você foi determinante para que esse sonho acontecesse. **TE AMO MUITO, IRMÃO.**

A minha “**IRMÃE**” Marília, que é o meu amor, que cuida de mim como filha, que é minha melhor amiga. Pelo seu amor incondicional que me dá força para estar aqui, por estar sempre do meu lado, por me amar tanto e demonstrar isso todos os dias. Por me escutar a falar durante horas e ser a minha luz. Pela sua presença em todos os momentos importantes da minha vida, por ajudar que meus sonhos virem realidade, como esse que também não poderia ter sido realizado sem o seu apoio. **TE AMO MUITO.**

Ao meu irmão Christiano, pelas horas de conversas, por diversas vezes acalmar e confortar meu coração, pelo carinho e amizade, por me ensinar a pensar as coisas de uma forma melhor. Pela nossa história, juntinhos desde pequenos....pela Capoeira e por tudo...Te amo **UM TANTO BEM GRANDE.**

Ao **meu** Matheus, que, no início desta etapa era meu namorado, passou para noivo e agora é meu maridinho do coração. Pela nossa nova família “Brum dos Reis”, pelo seu carinho e dedicação. Por seu colo, nas horas de desespero em que eu acreditava que não daria mais, pelo seu eterno amor e compreensão. Por ser meu grande amor e tornar a minha vida muito mais feliz...Vida, se não fosse por você aqui todos os dias, incansavelmente do meu lado, eu não teria conseguido. Você é a coisa mais linda da minha vida. Te amo mais que tudo e pra vida inteira.

A minha irmã Lia, pelo carinho e conselhos e pelas nossas risadas. Por ter ficado do meu lado na hora mais difícil das nossas vidas. Amo muito você.

A minha irmã Susane por tudo que passamos juntas, pelo seu amor e incentivo.

A minha irmã Iramar pelo seu carinho e por estar sempre de “portas abertas”.

Ao Meu Irmão Iracildo do coração, pelo seu amor e carinho, pela nossa história com a nossa mãe e por tudo que vivemos.

A todos os meus sobrinhos, que são meus amores e alegram a minha vida.

A minha sogra Ana Dulce e ao meu sogro sr Juca, pelo carinho e atenção, por poder contar sempre com vocês e por terem me dado o amor da minha vida.

As minhas cunhadas Cristiana, Claudia, Camila e Lívia, pelo carinho e amizade.

A minha orientadora do coração, Maria Lucia Bianchi, pelos ensinamentos, por me permitir crescer como profissional e como pessoa. Por me acalmar tantas vezes e ser tão acessível. Por ter a honra de ser sua **primeira** orientada pelo Departamento de Química, pela amizade e carinho.

Ao meu co-orientador, por quem tenho uma imensa admiração, professor Mário César Guerreiro, pela amizade, pelos ensinamentos e conselhos, por ser um exemplo de pessoa e profissional.

Ao professor Luiz Oliveira pelas sugestões, conselhos e amizade. Por ser um exemplo de pesquisador. Ao professor Teodorico, pela ajuda no trabalho, muito obrigada.

Aos membros da banca examinadora, Matheus Puggina e Priscila Benar, pelas valiosas sugestões e por contribuírem para o aperfeiçoamento do trabalho. E a professora Adelir pela sua disponibilidade e atenção.

A eterna amiga Sabrina, por tudo que passamos juntas e por estar presente em todos os momentos que precisei. Por me escutar falando durante horas...pela sua paciência, seu incentivo, carinho e amizade. Te adoro muito, muito!!!

As “DOIDAS” do Laboratório: Fabiana, Iara, Kele, Cinthia, Fabiane, Aline, Fran, Ester, Ana P., Lílían....., por todos os momentos. Principalmente a Ana Cristina, pelo seu esforço, dedicação e pela ajuda nos trabalhos. E à todos do CAPQ.

As amigas Maraísa e Diana, pela nossa convivência, pelas nossas festas, pelos conselhos, apoio e amizade.

Ao meu amigo Marcos, pelo carinho, pelas nossas noites de estudos e por tudo que passamos juntos.

A minha amiga do coração TAL, minha “sócia”, que fez Lavras mais feliz depois de sua chegada, que esteve presente em todos os momentos que precisei. Pelas nossas festas, pelo seu carinho, amizade e conselhos...Te Adoro muiiito.

A minha amiga Vanézia “SARAIVA”, que o mundo deu voltas e nos tornou grandes amigas e parceiras de trabalho, pela sua amizade.

Ao Departamento de Ciências Florestais, principalmente ao professor Paulo Fernando Trugilho, pelas análises no Laboratório de Tecnologia da Madeira.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA), principalmente ao Departamento de Química por possibilitar a realização do mestrado.

E a todos que, de alguma forma, participaram desse trabalho. Muito Obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
CAPÍTULO 1.....	1
CARACTERIZAÇÃO DA POLPA E PERGAMINHO (RESÍDUOS GERADOS PELA DESPOLPA ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ).....	1
RESUMO.....	2
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO.....	4
2 REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1 A estrutura dos materiais lignocelulósicos	6
2.2 Constituição química dos materiais lignocelulósicos	7
2.3 Resíduos do café	14
2.4 Aproveitamento dos resíduos agrícolas	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Amostragem.....	19
3.2 Análise do material lignocelulósico.....	19
3.2.1 Umidade.....	19
3.2.2 Holocelulose	19
3.2.3 Celulose	20
3.2.4 Hemiceluloses.....	20
3.2.5 Lignina Klason.....	20
3.2.6 Extraíveis	22
3.2.7 Cinzas	22
3.2.8 Teores de macro e micronutrientes.....	22
3.2.9 Análise de tanino condensado (TC).....	23
3.2.10 Avaliação experimental	24
3.2.11 Espectroscopia na região do infravermelho.....	24

3.2.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
3.2.13 Análise de raios-X / cristalinidade da celulose	24
3.2.14 Análise elementar	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Constituição química da polpa (casca e polpa) e pergaminho	26
4.2 Análise elementar (CHN)	28
4.3 Espectroscopia na região do infravermelho	29
4.4 Análise da cristalinidade	30
4.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura	32
5 CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
CAPÍTULO 2.....	39
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS GERADO PELA DESPOLPA ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ.....	39
RESUMO.....	40
ABSTRACT	42
1 INTRODUÇÃO	44
2 REFERENCIAL TEÓRICO	46
2.1 Modificação química dos materiais lignocelulósicos	46
2.2 Celulose	49
2.2.1 Acessibilidade e ambiente de reação	50
2.2.2 Reatividade dos acoplamentos glicosídicos.....	50
2.2.3 Reatividade dos grupos terminais	52
2.2.4 Reatividade dos grupos hidroxílicos.....	52
2.2.4.1 Esterificação.....	52
2.2.4.2 Eterificação	53
2.3 Hemiceluloses.....	54
2.3.1 Reatividade do grupo hidroxila.....	55

2.3.1.1 Esterificação.....	55
2.3.1.2. Eterificação	55
2.4 Lignina.....	56
2.4.1. Acessibilidade.....	56
2.4.2 Reatividade das ligações éter.....	56
2.4.2.1 Hidrólise.....	56
2.4.3. Reatividade dos grupos hidroxila.....	57
2.4.3.1 Eterificação	57
2.4.3.2 Esterificação.....	58
2.4.3.3 Oxidação	58
2.4.3.4 Sulfonação	58
2.4.3.5 Condensação	59
2.5 Acetilação de material lignocelulósico	59
2.6 Adsorção	63
2.6.1 Isoterma de adsorção	65
2.6.1.1 Modelo Langmuir	67
2.6.1.2 Modelo Freundlich.....	68
2.6.1.3 Modelo BET	69
3 MATERIAL E MÉTODOS	71
3.1 Pré-tratamentos	71
3.1.1 Remoção dos extraíveis	71
3.1.2 Tratamentos ácido ou básico.....	71
3.2 Esterificação dos materiais	71
3.3 Análise dos materiais esterificados.....	72
3.3.1 Ganho em massa	72
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	72
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	72
3.3.4 Análise elementar (CHN)	73

3.3.5 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)	73
3.3.6 Teste de hidrofobicidade.....	73
3.3.7 Análise de raios-X / cristalinidade da celulose	74
3.4 Capacidade de adsorção dos materiais esterificados – adsorção de azul de metileno (AM).....	74
3.5 Cálculos teóricos.....	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 Ocorrência da modificação química	76
4.1.1 Ganho de massa após a acetilação	76
4.2 Análises por FTIR.....	80
4.3 Hidrofobicidade	85
4.4 Análise por micrografia eletrônica de varredura (MEV).....	87
4.5 Cristalinidade da celulose	91
4.6 Análise de CHN	92
4.7 Análises termogravimétricas.....	94
4.8 Adsorção de azul de metileno.....	97
4.9 Cálculo teórico das energias de ativação	100
5 CONCLUSÃO	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
CAPÍTULO 3.....	112
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO PERGAMINHO (RESÍDUO GERADO PELA DESPOLPA ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ)	112
RESUMO.....	113
ABSTRACT	114
1 INTRODUÇÃO	115
2 REFERENCIAL TEÓRICO	117

2.1 Carvão ativado	117
2.2 Produção de CA	117
2.2.1 Precursores	117
2.2.2 Processos de ativação	118
2.3 Porosidade	119
3 MATERIAL E MÉTODOS	124
3.1 Amostragem	124
3.2 Caracterização do pergaminho	124
3.3 Processo de ativação	124
3.3.1 Caracterização do carvão ativado do pergaminho (CAP)	125
3.4 Teste de adsorção	125
3.4.1 Estudo da cinética de adsorção de AM em CAP	126
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
4.1 Composição do pergaminho e CAP (carvão ativado de pergaminho)	127
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho	127
4.3 Microscopia eletrônica de varredura	128
4.4 Área BET e porosidade	129
4.5 Adsorção do azul de metileno	131
5. CONCLUSÕES	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
b	Capacidade de adsorção máxima
CA	Carvão ativado
CAP	Carvão ativado do pergaminho
Ceq	Concentração de equilíbrio
DMAP	4-Dimetilaminopiridina
GC	Ganho de carbono
K_L	Constante de Langmuir
MLC	Materiais lignocelulósicos
NBS	N-Bromossuccinimida
PM	Pergaminho
PO	Polpa
PY	Piridina
Qeq	quantidade adsorvida em equilíbrio
SE	Sem extrativos
TC	Tanino condensado
WPG	Ganho de massa

CAPÍTULO 1
CARACTERIZAÇÃO DA POLPA E PERGAMINHO (RESÍDUOS
GERADOS PELA DESPOLPA ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ)

RESUMO

BRUM, Sarah Silva. Caracterização da polpa e pergaminho (resíduos gerados pela despolpa úmida dos grãos de café). In:____. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. 2007.** Cap. 1, p. 1-38. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Na região Sul de Minas Gerais, a cafeicultura dá origem a um volume elevado de resíduos (aproximadamente 2,4 milhões de toneladas, somente em 2007). Um estudo mais detalhado desses resíduos possibilitaria determinar o potencial deste material e sugerir um aproveitamento adequado. O presente estudo teve como objetivo estudar a composição e a estrutura química e morfológica de dois diferentes tipos de resíduos gerados pela despolpa úmida de café, a polpa e o pergaminho. O pergaminho apresentou valores significativamente maiores de celulose, hemiceluloses e lignina, enquanto a polpa apresentou maiores valores de extrativos e cinzas. Os espectros de FTIR indicam a presença de lignina do tipo guaiacólica no pergaminho. Baseado nos resultados de CHN, o pergaminho apresentou uma relação carbono/nitrogênio (C/N) alta, sugerindo que a prática de adubação com esse resíduo após a colheita pode ser prejudicial, limitando a quantidade de nitrogênio presente no solo. O índice de cristalinidade relativa do pergaminho foi de 51,8% enquanto a polpa mostrou a metade desse valor, 25,3%.

¹ Comitê Orientador: Maria Lúcia Bianchi (Orientador); Mário César Guerreiro – UFLA (Co-orientador).

ABSTRACT

BRUM, Sarah Silva. Characterization of pulp and parchment (residues from wet processing of coffee). In: ____ **Characterization and chemical modification of coffee processing solid residues for production of new materials.** 2007. Cap. 1, p. 1-38. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG²

In the south region of Minas Gerais state, the coffee plantation gives origin to a high volume of residues (approximately 2,4 million tons, only in 2007). The wet processing of coffee results in two types of residues, pulp and parchment. In order to access the potential of utilization and suggest an adequate destination, a detailed study of these residues is required. The present study aimed to access the composition, chemical structure and morphology of the pulp and the parchment. The parchment presented significantly higher values of cellulose, hemiceluloses and lignin, while the pulp presented greater contents of extractives and ash. FTIR analyses indicate the presence of mainly guaiacylic lignin in the parchment. The results of CHN analysis showed that the parchment presented a high carbon/nitrogen ratio (C/N), indicating that the practical of fertilization with this residue can be harmful, limiting the amount of nitrogen in the soil. The relative crystallinity determined by X-ray diffraction was of 51,8% for parchment and 25,3% for pulp.

² Guidance Committee: Maria Lúcia Bianchi – UFLA (Adviser); Mario César Guerreiro –UFLA (Co-advisor)

1 INTRODUÇÃO

O Brasil deve colher 40,62 milhões de sacas de café na safra 2006/2007, o que representa um crescimento na produção de 23,3%, ou 7,67 milhões de sacas a mais, em relação à safra passada (Conab, 2006).

Com o aumento da produção de café, conseqüentemente, a quantidade de resíduos agroindustriais também cresce. Estes são fontes reconhecidas de poluição e, dispostos inadequadamente, podem causar a contaminação de solos e águas. Na região sul de Minas Gerais, a cafeicultura dá origem a um volume elevado de resíduos, cuja utilidade tem sido objeto de diversos estudos (Vegro & Carvalho, 1994).

A polpa, a mucilagem, a casca e o pergaminho são resíduos oriundos do beneficiamento do café, que pode ser feito por despolpa seca ou úmida. A quantidade de resíduo gerado no processo de beneficiamento ocorre na proporção de 1:1 em relação à produção, ou seja, a cada safra a quantidade de café beneficiado é igual à quantidade de resíduo gerado pelo seu beneficiamento.

Os resíduos sólidos da cafeicultura são materiais lignocelulósicos, constituídos basicamente de celulose, hemiceluloses e lignina. No entanto, a quantidade e a constituição química destes materiais pode variar amplamente de acordo com o tipo de resíduo (casca, polpa ou pergaminho), proporcionando-lhes características diferentes.

Na prática, esses resíduos são utilizados como adubos orgânicos para sua própria cultura ou inseridos em rações animais, o que, de acordo com a literatura, não é vantajoso, além de consumir somente de 5% a 10% do montante de resíduo gerado (Venturim, 2002).

Um estudo mais detalhado dos resíduos sólidos do beneficiamento do café seria de grande interesse não só para a região, mas também para o país. O

aproveitamento adequado desses resíduos pode: diminuir o impacto ambiental causado pelo seu descarte, conferir valor econômico ao resíduo (que deixa de ser resíduo e passa a ser matéria-prima), aumentar a renda do produtor, desenvolver as regiões onde sua disponibilidade é grande, etc. Os estudos possibilitariam determinar o potencial de cada resíduo e sugerir um aproveitamento adequado.

Desse modo, o objetivo do trabalho foi estudar a composição e a estrutura química e morfológica de dois diferentes tipos de resíduos gerados pela despolpa úmida de café: a polpa e o pergaminho. Para isso, foram utilizadas técnicas como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (IV), difratometria de raios-X, análise elementar (CHN) e análise térmica (TG), além de várias análises por via úmida.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 A estrutura dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente pelos compostos estruturais ou celulares (celulose, lignina, polioses) e constituintes menores. Estes incluem compostos orgânicos também chamados de extraíveis (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente.). As proporções entre os constituintes dependem do material (Sjöström, 1981; Tsoumis, 1991; Lewin & Goldstein, 1991).

A parede celular dos materiais lignocelulósicos é formada por arranjos concêntricos divididos em camadas com diferente composição química e orientação dos elementos estruturais. Estas camadas recebem o nome de lamela média (LM), parede primária (PP) e parede secundária (PS) que, por sua vez, é subdividida em três camadas, S1, S2 e S3 (Fengel & Wegener, 1989) (Figura 1).

O ângulo de deposição das microfibrilas é mostrado pelas linhas oblíquas na parede primária e camadas S1 (externa), S2 (central) e S3 (interna) na parede secundária.

A lamela média é uma camada fina (0,2 a 1 μm) que une as células entre si para formar o tecido e possui grandes quantidades de lignina (Sjöström, 1981; Fengel & Wegener, 1989).

A parede primária é a camada depositada durante o aparecimento da célula, onde as fibrilas de celuloses formam arranjos com aspectos de redes. Além da celulose, as polioses (hemiceluloses), as pectinas e as proteínas também estão presentes na PP, envolvidos pela lignina (Sjöström, 1981; Fengel & Wegener, 1989).

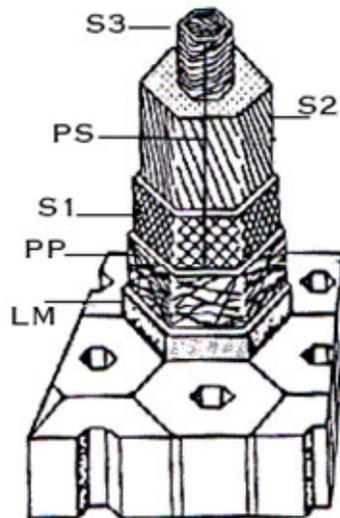


FIGURA 1. Diagrama da estrutura em camadas da parede de uma fibra.

A parede secundária é uma camada espessa depositada na parede primária. A porcentagem de celulose na PS está em torno 90% ou mais, resultando em um arranjo denso e paralelo de fibrilas. A camada S1 é mais lignificada, apresentando maior resistência ao ataque de fungos (Barrichelo & Britto, 1989).

A camada S2 forma a porção principal da célula com espessura variando entre 1 a 9 μm . Finalmente, a camada S3 possui uma maior quantidade de constituintes não estruturais, conferindo a essa uma aparência mais lisa (Fengel & Wegener, 1989; Barrichelo & Britto, 1989).

2.2 Constituição química dos materiais lignocelulósicos

A celulose é, provavelmente, o polímero natural mais abundante e amplamente utilizado no mundo, responsável pela formação da estrutura permanente da parede celular das plantas. É um polissacarídeo pertencente ao

grupo dos carboidratos, que apresenta como unidade monomérica a β -D-glucose, unida por ligações glicosídicas do tipo 1-4, dando origem a um biopolímeros linear. Nessa sucessão de resíduos de glucose, os anéis são ligados nos grupos terminais OH. A união se dá com a perda de uma molécula de água e a unidade da cadeia é chamada de celobiose ou unidade anidroglicosídica. A união de várias unidades de celobiose dará origem à cadeia de celulose (Sjöström, 1981) (Figura 2).

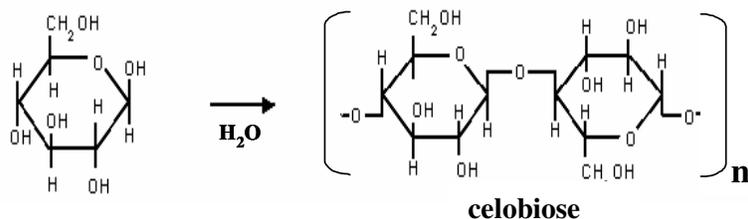


FIGURA 2. Formação da cadeia de celulose.

O comprimento das cadeias de celulose pode variar de 1.000 a 15.000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação durante o processo de isolamento (Fengel & Wegener, 1989).

Estudos obtidos na área de espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear e difratometria de raios-X verificaram que a molécula de celulose tem uma forte tendência a formar ligações de hidrogênio (Sjöström, 1981, Lakabi, 1990). Dois principais tipos de ligações intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) podem ocorrer: o primeiro entre o próton C3-OH e o átomo de oxigênio (O5) do anel da glicose adjacente, e o segundo entre o C2-OH e o oxigênio do carbono C6 do resíduo de glicose

vizinho. Estas ligações são, em parte, responsáveis pela forte e rígida natureza da molécula da celulose na estrutura da fibra vegetal (Fengel & Wegener, 1991; Meshitsuka & Isogai, 1996).

O principal tipo de ligações de hidrogênio intermoleculares (entre moléculas de glicoses adjacentes) ocorre entre o C6-OH e o oxigênio do C3, ao longo da cadeia de celulose (Lai, 1996), fazendo com que as moléculas se alinhem, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas, que se ordenam para formar as paredes celulares (Fengel & Wegener, 1991) (Figura 3).

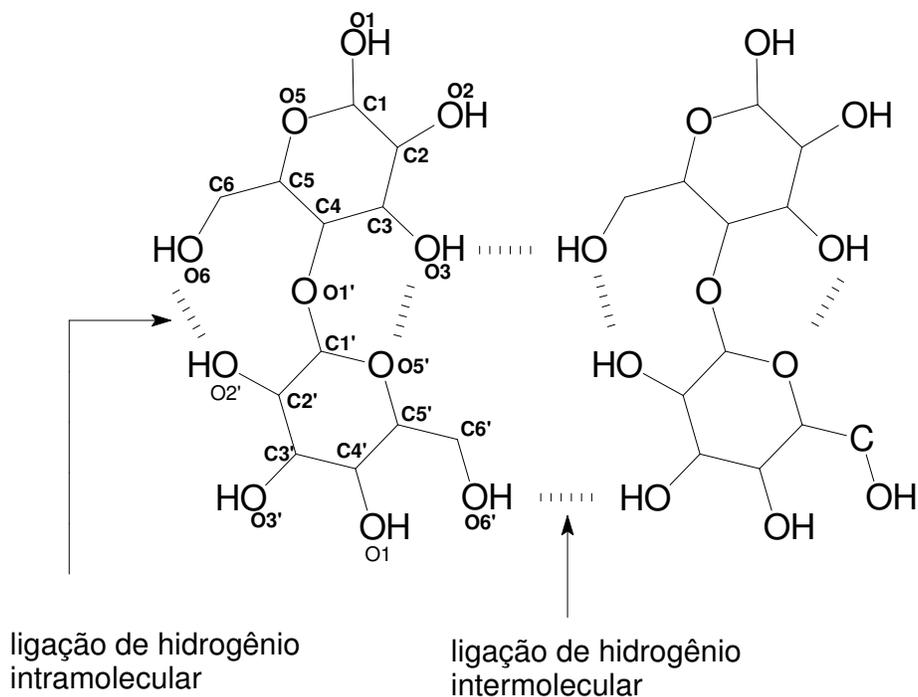


FIGURA 3. Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes na celulose (Hon & Shiraishi, 1991).

Como resultado das ligações de hidrogênio, as moléculas de celulose podem formar regiões cristalinas e amorfas (Bristow & Kolseth, 1986; Mitra & Mukherjee, 1980). As regiões cristalinas apresentam um arranjo ordenado das cadeias moleculares, que resulta de espaçamentos interatômicos que se repetem tridimensionalmente e que difratam raios-X (Sjöström, 1981; Lakabi, 1990).

Entre essas regiões se encontram as regiões amorfas ou desordenadas, em que as cadeias podem ser deformadas e assumir formas encurvadas. No entanto, supõe-se que não existam limites bem definidos entre essas regiões e, sim, transições contínuas entre elas, podendo existir nas regiões desordenadas cadeias mais ou menos paralelas até completamente aleatórias (Koga, 1988) (Figura 4).

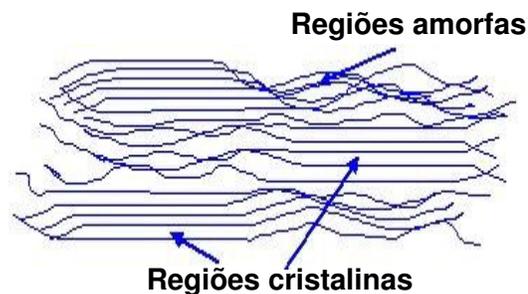


FIGURA 4. Regiões cristalinas e amorfas formadas pelas cadeias de celulose.

Uma das substâncias orgânicas poliméricas naturais mais abundantes da Terra é a lignina, que ocupa cerca de 30% dos carbonos da biosfera (Fengel & Wegener, 1984). Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e, assim, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e

mecânicos aos tecidos vegetais, além de participar do sistema de transporte interno de água, nutrientes e metabólitos (Koga, 1988).

As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais fenilpropanóidicas formadas pela polimerização dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Bristow & Kolseth, 1986; Fengel & Wegener, 1989b).

A proporção destes três compostos resulta em diferentes tipos de ligninas, as formadas pela combinação dos álcoois coniferílico e p-cumarílico apresentam estruturas mais complexas do que as formadas pelos álcoois coniferílico e sinapílico (Fengel & Wegener, 1989; Abreu & Oertel, 1999). Sua estrutura é bastante heterogênea e consiste em uma rede de anéis aromáticos unidos, principalmente por ligações alquil-aryl-éter, formando um arranjo amorfo com grandes quantidades de ligações cruzadas entre os anéis aromáticos (Argyropoulos & Menachem, 1997) (Figura 5).

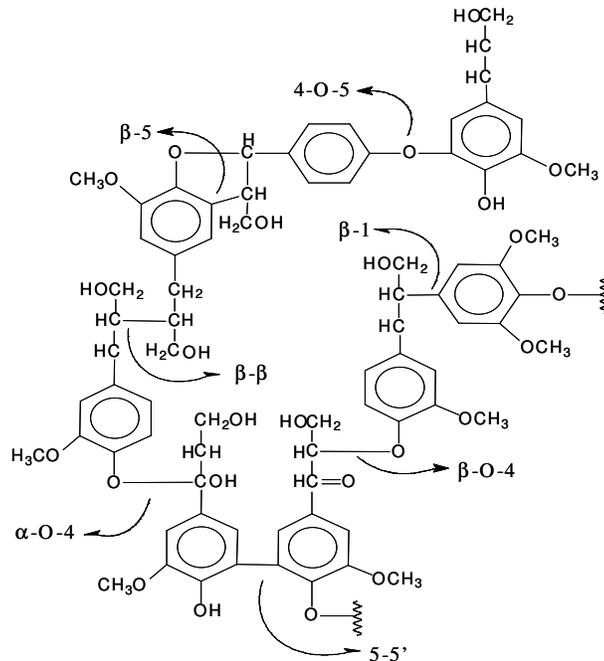


FIGURA 5. Principais ligações presentes na macromolécula de lignina (Fengel & Wegener, 1989).

Outro componente essencial na parede celular das plantas são as hemiceluloses. Elas estão intimamente ligadas à celulose, definindo propriedades à parede celular e desempenhando funções de regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (Fengel & Wegener, 1989; Lima, 2002).

As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares pertencentes aos grupos das pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e deoxiexoses (Figura 6).

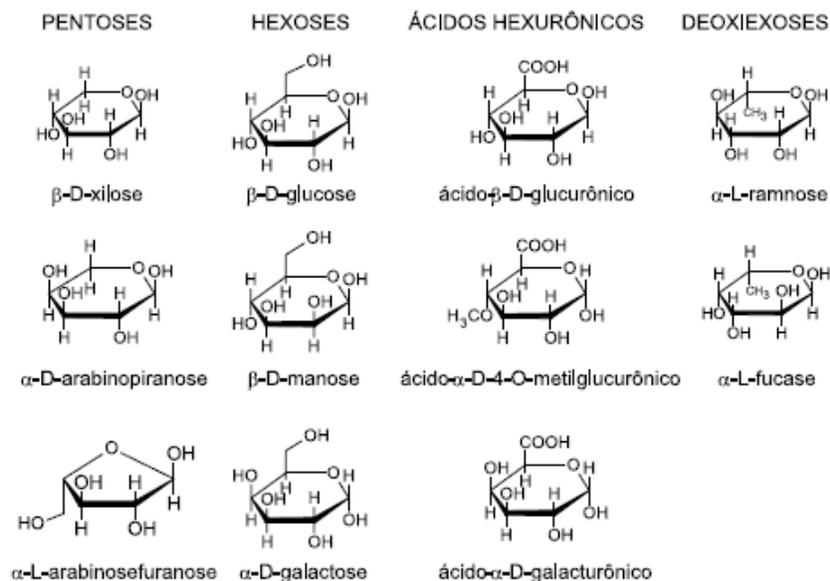


FIGURA 6. Unidades de açúcares que compõem as poliozes.

As hemiceluloses, diferentemente da celulose, é formada por cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas, dando origem somente a arranjos amorfos e, portanto, menos resistentes ao ataque de reagentes químicos (Browing, 1963).

Existem outros tipos de substâncias presentes na parede celular, os chamados constituintes menores. Esses podem ser divididos em dois grupos: os compostos orgânicos e os inorgânicos (cinzas). Dos compostos orgânicos, a porção que é extraída por solventes orgânicos ou água é também chamada de extraíveis (Hillis, 1972).

Das principais classes de compostos orgânicos que compõem os extraíveis, estão presentes os compostos fenólicos (taninos, lignanas,

flavonóides e seus derivados) que proporcionam propriedades fungicidas (protegendo contra a biodegradação) e coloração; terpenos, responsáveis pelo odor característico, e compostos alifáticos (álcoois, alcanos, ésteres de glicerol, entre outros) (Fengel & Wegener, 1991).

Os constituintes inorgânicos, apesar de se apresentarem em pequenas quantidades nos materiais lignocelulósicos, exercem funções importantes no metabolismo da planta e são essenciais para seu crescimento e desenvolvimento. Os cátions mais encontrados são: potássio, cálcio, magnésio, manganês, sódio, fósforo e cloro, e os ânions carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfonatos (Fengel & Wegener, 1989).

2.3 Resíduos do café

O café é um dos produtos agroindustriais mais importantes do mundo. Basta dizer que ele é a bebida mais popular depois da água, ficando atrás somente do petróleo em termos de dólares comercializados (aproximadamente 10 bilhões de dólares em exportação). O Brasil é o maior produtor mundial de café, com uma safra prevista para 2006/2007 de 2,4 milhões de toneladas, sendo Minas Gerais responsável por mais de 42% da produção do país (Conab, 2006).

A palha ou o resíduo gerado durante o beneficiamento de café é composto de epicarpo (casca), mesocarpo (polpa ou mucilagem), endocarpo (pergaminho) e película prateada (Matielo, 1991). A Figura 7 ilustra, adequadamente, a estrutura de um grão de café, neste caso, a espécie *Coffee arábica*.



FIGURA 7. Estrutura do grão de café.

O beneficiamento do café é um processo feito, preferencialmente, pouco tempo antes da comercialização do produto e tem por finalidade separar o grão da polpa e deixá-lo pronto para ser comercializado. A despolpa do café pode ser feita de duas formas, gerando diferentes resíduos (Matielo, 1991). Na despolpa por via seca, os frutos são secos integralmente e se obtém, como resíduo, a casca, juntamente com a polpa e o pergaminho. Este resíduo geralmente é chamado apenas de casca e constitui, aproximadamente, 50% do fruto seco colhido (Bartholo et al., 1989). Quando a despolpa é feita por *via* úmida, na primeira etapa retiram-se somente a casca e a polpa, e o resíduo gerado (casca + polpa) recebe o nome de polpa; o grão é colocado para secar, juntamente com o pergaminho. A segunda etapa é a retirada do pergaminho do grão de café, que constitui 12% do fruto seco colhido.

No processo de beneficiamento dos grãos de café, cerca de 50% em massa destes são considerados resíduos (Brahan & Bressani, 1978), ou seja, para se obter 1 quilo de grãos beneficiados, são necessários 2 quilos de café em coco. Assim, com o aumento da produtividade, crescem também as preocupações com a quantidade de resíduos agroindustriais produzidos anualmente. Em 2007,

estima-se que serão gerados, somente do beneficiamento do café, cerca de 2,4 milhões de toneladas de resíduos que, dispostos inadequadamente, podem causar poluição de solos e águas (Venturim, 2002).

2.4 Aproveitamento dos resíduos agrícolas

Resíduos agrícolas são aqueles provenientes de atividades agrícolas, florestais, agroindustriais e pecuárias, e que não são utilizados posteriormente na própria exploração. A América Latina produz mais de 500 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais e o Brasil é responsável por mais da metade dessa produção (Souza & Santos, 2006).

O uso de matérias-primas renováveis vem se constituindo, nos últimos anos, uma alternativa viável, podendo se tornar, no futuro, uma das principais fontes fornecedoras de insumos para a indústria química. Isso possibilitaria, além da diminuição do impacto ambiental, um aumento considerável de renda para os produtores (Venturim, 2002).

Os resíduos agrícolas são fontes ricas de materiais lignocelulósicos que podem ser utilizados na geração de diferentes produtos, como papel e celulose, painéis, aglomerados, compósitos, adsorventes, absorventes, insumos para indústrias químicas e farmacêuticas, carvões ativados (utilizados nas indústrias alimentícias e petroquímicas, em tratamento de efluentes, como suporte para catalisador), etc. (Pandey et al., 2000; Annunziato et al., 2005; Stavropoulos & Zabaniotou, 2005).

Desta maneira vários estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar os resíduos agrícolas na produção de materiais de maior valor agregado.

Bianchi (1995) trabalhando com processo alternativo de polpação de palha de milho, sugeriu que a implantação de pequenas unidades de produção de polpa em locais onde a quantidade de resíduos agrícolas fosse grande poderia suprir parte da demanda regional de papel e papelão. As polpas obtidas

poderiam ser utilizadas na fabricação de embalagens para transporte da produção hortifrutigranjeira.

Chatveera & Nimityongskul (1992) relataram aumentos da durabilidade de compósitos preparados com fibras de sisal e matriz composta por 70% (m/m) de cimento portland comum e 30% de cinzas de casca de arroz.

Muitos estudos têm abordado a produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos. Um parâmetro importante a se observar é o teor de lignina do precursor, pois uma biomassa com alto teor de lignina oferecerá um maior rendimento de carvão durante o processo de pirólise (Seye et al., 2000).

Stavropoulos & Zabaniotou (2005) produziram carvões ativados de caroço de azeitona e obtiveram áreas superficiais comparadas a carvões comerciais e com grande poder de adsorção de corantes em fase aquosa.

Outra utilização dos resíduos agroindustriais está na produção de polímeros naturais para a adsorção de poluentes. No entanto, há a necessidade de modificá-los quimicamente, visto que fibras lignocelulósicas são hidrofílicas, enquanto os polímeros usualmente utilizados como matrizes são hidrofóbicos (Sun et al, 2004).

Segundo Sun et al. (2004), a modificação da palha de trigo para a produção de materiais hidrofóbicos pode vir a ser uma alternativa aos adsorventes sintéticos, com capacidade de adsorção de óleo 1,2 a 2,9 vezes elevada que esses.

Os resíduos do beneficiamento do café também apresentam grande potencial para serem utilizados como substratos em bioprocessos. Estudos recentes têm mostrado aplicabilidade na preparação de vários produtos, como enzimas, substâncias de aroma, substratos na produção de cogumelos, etc. (Pandey et al., 2000).

Ribeiro Filho et al. (2000), em estudos feitos com novilhos mestiços holandês-Zebu, na fase de recria, observaram que é viável substituir o milho

desintegrado com palha e sabugo (MDPS) pela casca de café, até o nível de 30% no concentrado composto por: MDPS, casca de café, milho moído, farelo de trigo, farelo de soja, calcário calcítico e mistura mineral.

Boonamnuayvitaya et al. (2004) estudaram a utilização dos resíduos do café associados à argila para a produção de um material adsorvente de metais pesados. Eles observaram uma alta recuperação dos metais (88%-92%) pelo adsorvente.

A maioria das pesquisas realizadas com o resíduo de café foi feita com a polpa, e, em um número muito menor, com o pergaminho (Caielli, 1984 citado por Ribeiro Filho et al., 2000). Dentre alguns trabalhos com a casca e a polpa, está sua utilização como substrato para crescimento de microrganismos, ração para animais, combustível (gerando aproximadamente 3.500 kcal/kg), adubo orgânico, etc. (Barcelos et al., 1992; Vegro & Carvalho, 1994).

O aproveitamento do pergaminho é pouco estudado, segundo Bharan & Bressani (1978); devido à sua estrutura e composição química, ele apresenta poucas alternativas de aproveitamento. Os altos teores de lignina, silício e baixos teores de nitrogênio limitam sua utilização na alimentação animal e como adubo orgânico.

A polpa e o pergaminho apresentam características químicas diferentes. Logo, uma avaliação comparativa entre as diferentes biomassas geradas pelo beneficiamento do café permitiria descobrir as potencialidades de cada material e como eles poderiam ser utilizados na geração de produtos de maior valor econômico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram utilizados resíduos do beneficiamento do café (polpa e pergaminho), obtidos da colheita do final de julho e início de agosto de 2005, das fazendas da EPAMIG (Machado, MG).

3.2 Análise do material lignocelulósico

Os resíduos foram secos e moídos. Para as análises químicas foi utilizado o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na de 60 mesh (granulometria entre 2,5 e 4,2 mm). Todas as análises foram feitas em triplicata.

3.2.1 Umidade

Para a determinação do teor de umidade, cerca de 1 g (com precisão de 0,1 mg) do material foi colocado em um cadinho previamente tarado e levado a uma estufa, a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

3.2.2 Holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento descrito por Browing (1963): 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco a 105°C foi colocado em um Erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O Erlenmeyer foi tampado com um outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostatizado, a $70 \pm 5^\circ\text{C}$. A cada 45 minutos repetiu-se a adição de clorito de sódio e ácido acético, totalizando 5 vezes. A mistura foi resfriada até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa

porosa previamente tarado. A holocelulose resultante foi lavada exaustivamente com água fria e uma vez com metanol, e posteriormente, seca em estufa a 105°C, até peso constante.

3.2.3 Celulose

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy et al. (1987). A uma cápsula de porcelana (Φ 150 mm) foram adicionados cerca de 1g de holocelulose seca (pesada com precisão de 0,1 mg) obtida no item 3.2.2 e 15 mL de solução de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação por 15 horas à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido resultante foi lavado com duas porções de ácido acético 1% e água destilada até a neutralidade do filtrado e, por último, com etanol. A celulose foi, então, seca em estufa, a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, até peso constante.

3.2.4 Hemiceluloses

As hemiceluloses foi determinada pelo método da diferença, isto é, considerando a soma da celulose mais hemiceluloses igual à quantidade de holocelulose.

3.2.5 Lignina Klason

O teor de lignina Klason foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986) e o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado por meio da espectrofotometria no UV/visível, tendo sido utilizada a equação descrita por Goldchimid (1971).

Para a determinação do teor de lignina, 0,3 g de amostra foram pesadas com precisão de 0,1 mg e colocadas em um tubo de ensaio de 30 mL, com 3,0 mL de H₂SO₄ 72%. O recipiente foi colocado em um banho termostatizado a 30

$\pm 2^\circ\text{C}$ sob constante agitação com um bastão de vidro. Após 60 minutos o conteúdo do tubo de ensaio foi transferido para um tubo de 100mL, juntamente com 84 mL de água destilada. O tubo foi selado e aquecido, a 120°C , por 60 minutos. Depois, seu conteúdo foi filtrado em cadinho de vidro com placa porosa forrada com fibra de óxido de alumínio, previamente tarado.

A fração insolúvel foi lavada exaustivamente com água fervente. Em seguida à secagem a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, a porcentagem de lignina insolúvel (lignina Klason) foi calculada.

O filtrado foi coletado e colocado em um balão volumétrico de 1000 mL e o volume ajustado com água destilada.

Uma alíquota da solução do filtrado foi lida em um espectrofotômetro UV/VIS (Biosystems SP-2000) utilizando-se uma solução de H_2SO_4 $0,024 \text{ molL}^{-1}$ como referência. A porcentagem de lignina solúvel foi calculada pela equação:

$$L_{\text{Solúvel}} = \frac{4,53(A_{215} - A_{280})}{300 \cdot \text{Massa}_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: $L_{\text{solúvel}}$ é a porcentagem de lignina solúvel

A_{215} o valor da absorbância a 215 nm

A_{280} o valor da absorbância a 280 nm

Esta equação foi obtida pela resolução simultânea de:

$$A_{215} = 0,15C_d + 70C_l \quad (\text{Equação 2})$$

$$A_{280} = 0,68C_d + 18C_l \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: 0,15 e 0,68 são as absorvidades ($\text{Lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$) dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm, respectivamente e 70 e 18 as absorvidades da lignina a 215 e 280 nm, respectivamente; C_d a concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em gL^{-1} . A partir do valor de C_l ,

calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem no material.

3.2.6 Extraíveis

O teor de extrativos totais foi determinado conforme a Norma M 3/89(ABTCP, 1974). Cerca de 2 g de amostra, pesados com 0,1 mg de precisão em um cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado, foram extraídos durante, aproximadamente, 8 horas em um Soxhlet, utilizando uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após esse período, a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O resíduo sólido foi lavado com água fervente até que o filtrado ficasse incolor. O material foi seco em estufa, a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, por 8 horas, para a determinação da porcentagem de extraíveis por diferença.

3.2.7 Cinzas

O teor de cinzas ou minerais foi feito conforme a Norma M 11/77 (ABTCP, 1974).

Cerca de 1 g do material pesado com precisão de 0,1 mg foi colocado em um cadinho de porcelana previamente tarado e calcinado em uma mufla a 600°C , durante 3 horas. O resíduo foi pesado e a porcentagem de cinzas determinada.

3.2.8 Teores de macro e micronutrientes

Os teores dos macro e micronutrientes (P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Mn, Zn, Fe) foram determinados no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de Química da UFLA. Para a determinação dos teores dos elementos, a abertura da amostra foi feita por digestão nítrico-perclórico. Somente para o B utilizou-se a digestão por via seca (incineração). Os teores de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn

foram determinados por absorção atômica em um aparelho Espectra A 110 (Varian INE). O teor de K foi determinado por fotometria de chama (emissão) em um aparelho Micronal B262.

Para os demais elementos, foram utilizados os métodos colorimétricos: colorimétrica do metavanadato fósforo total (P), turbidimetria do sulfato de bário (S) e colorimétrica da curumins (B). Os teores dos elementos foram determinados por um espectrofotômetro de UV/visível Shimadzu UV-1601PC. A determinação do N total foi feita pelo método Kjeldahl. Para todas as análises utilizaram-se os procedimentos descritos por Malavolta et al. (1989).

3.2.9 Análise de tanino condensado (TC)

Oito gramas de amostra, pesados com 0,1 mg de precisão, foram colocados em um polytron com 60 mL de acetona:água 70% (v/v) e triturada por 3 minutos. O extrato foi filtrado em papel de filtro quantitativo. A quantificação de TC foi feita pelo método butanol-HCl, descrito por Porter et al. (1985). Em um tubo de rosca de 10 mL, foram adicionados 1 mL do extrato da amostra, 6 mL de uma solução de reagente de butanol:ácido clorídrico 95% (v/v) e 0,2 mL de uma solução de sulfato ferroso (2% de sulfato ferroso amoniacal em 2 molL⁻¹ de HCl). Os tubos foram agitados e então, levados a um banho termostaticado, a 95°C, por 10 minutos. O TC presente nas amostras foi quantificado utilizando um espectrofotômetro UV/VIS (SP-2000), no comprimento de onda de 550 nm.

Para a construção da curva analítica, utilizou-se o padrão de TC extraído da planta quebracho, purificado em Sephadex LH-20 e liofilizado, segundo a técnica descrita por Terrill et al. (1990).

3.2.10 Avaliação experimental

A avaliação experimental foi realizada utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado com três repetições, envolvendo as seguintes variáveis: macro e micronutrientes (P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Mn, Zn, Fe), cinza, extraíveis, celulose, lignina, holocelulose e matéria seca.

Todas as análises foram realizadas utilizando-se o aplicativo computacional *Procedure analyses of variance* (PROC ANOVA) do SAS[®] (SAS, 2001). As médias dos tratamentos foram comparadas utilizando-se o teste Tukey Studentized.

3.2.11 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do pergaminho e da polpa de café foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur, utilizando pastilhas de KBr (resolução de 4 cm^{-1} com 8 acumulações). Foram utilizados aproximadamente 3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr.

3.2.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras, polpa e pergaminho, foram analisadas por MEV para análise da área superficial e estrutura fibrilar. Para se obter as micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*), com uma fita de carbono dupla face colocadas sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro (evaporador Balzers SCD 050) e observadas em um microscópio eletrônico de varredura Leo Evo 40XVP.

3.2.13 Análise de raios-X / cristalinidade da celulose

Os difratogramas de raios-X do pergaminho e da polpa foram obtidos utilizando-se um difratômetro da Phillips, com variação angular (2θ) de 5° a 30° , empregando radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$).

A cristalinidade da celulose foi encontrada de acordo com um método empírico desenvolvido por Segal et al. (1959), no qual, por meio das medidas das intensidades I_{002} da reflexão (002), (2θ entre 22 e 23°), e da amorfa I_{am} , medida em $2\theta = 18^\circ$, foi definido um índice de cristalinidade K dado por:

$$K = \frac{I(\sim 22/23^\circ) - I(18^\circ)}{I(\sim 22/23^\circ)} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

3.2.14 Análise elementar

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H e N, em um aparelho Perkin Elmer PE 2400. As análises foram feitas em duplicata. O teor de oxigênio foi obtido por diferença

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Constituição química da polpa (casca e polpa) e pergaminho

Na Tabela 1 são mostrados os teores dos constituintes celulares (celulose, lignina e hemiceluloses) e de alguns constituintes menores (compostos orgânicos e inorgânicos) da polpa e pergaminho.

TABELA 1. Teores dos constituintes da polpa e pergaminho, em porcentagem (%) e em mg/kg (ppm). Dados baseados nos teores de matéria seca (MS)

COMPOSIÇÃO	Pergaminho	Polpa
Holocelulose (%)	(75,97 ± 1,37) ^a	52,50 ± 0,30 ^b
Celulose (%)	41,20 ± 1,15 ^a	25,90 ± 0,30 ^b
Lignina insolúvel(%)	20,49 ± 0,27 ^a	16,48 ± 0,16 ^b
Lignina solúvel (%)	1,50 ± 0,27	1,07 ± 0,18 ^b
Hemiceluloses (%)	34,77 ± 1,25 ^a	26,60 ± 0,30 ^b
Extrativos (%)	7,00 ± 0,00 ^b	26,00 ± 1,00 ^a
Cinza (%)	1,37 ± 0,01 ^b	9,65 ± 0,03 ^a
Matéria seca (MS) (%)	93,00 ± 0,13 ^a	89,31 ± 0,04 ^b
Tanino condensado (%)	0,70 ± 0,01 ^b	3,90 ± 0,08 ^b
Nitrogênio (%)	0,59 ± 0,00 ^b	1,85 ± 0,06 ^a
P (%)	0,020 ± 0,00 ^b	0,16 ± 0,00 ^a
K (%)	0,38 ± 0,02 ^b	3,65 ± 0,06 ^a
Ca (%)	0,14 ± 0,015 ^b	0,30 ± 0,00 ^a
Mg (%)	0,03 ± 0,00 ^b	0,07 ± 0,00 ^a
S (%)	0,06 ± 0,01 ^b	0,18 ± 0,01 ^a
B (ppm)	3,90 ± 0,10 ^b	33,20 ± 0,4 ^a
Cu (ppm)	7,00 ± 0,00 ^b	13,55 ± 0,35 ^a
Mn (ppm)	17,50 ± 0,00 ^b	32,95 ± 0,05 ^a
Zn (ppm)	7,10 ± 0,10 ^b	9,25 ± 0,25 ^a
Fe (ppm)	137,60 ± 0,50 ^a	172,30 ± 5,9 ^b

-Valores indicados por letras diferentes, na mesma linha, diferem entre si, com 95% de probabilidade.

Com base nas análises estatísticas da constituição química do pergaminho e da polpa, foi possível observar que o pergaminho apresentou valores significativamente maiores ($P < 0,01$) para as variáveis: celulose, lignina, hemiceluloses e matéria seca. Valores significativamente menores foram encontrados para extrativos e cinzas. A quantidade de macro e micronutrientes na polpa foi significativamente maior que a quantidade dos nutrientes no pergaminho.

Os resultados de composição do pergaminho, obtidos neste trabalho estão de acordo com Brahan & Bressani (1978) que obtiveram 92,8% de matéria seca, 45,9% de celulose, 24,5% de lignina, 0,39% de nitrogênio, 0,15% de cálcio e 0,03% de fósforo. Os valores de cinzas e de hemiceluloses foram maiores do que o mostrado por eles, que eram de 0,5% e 20,30%, respectivamente. Para os demais constituintes, não existem dados na literatura. Brahan & Bressani, no mesmo trabalho estudaram a polpa de café e apresentou valores semelhantes de MS (87,4%), nitrogênio (1,80%) e cinzas (8,3%).

Para a polpa, os resultados de MS, cinzas, hemiceluloses, Ca, P, e Mg são semelhantes aos obtidos por Barcelos et al. (2001) que foram de 88,69%; 8,5%; 23,63%; 0,37%, 0,17% e 0,07% respectivamente, mas inferiores aos de celulose (36,68%) e Zn (21,3 ppm).

Barcelos et al. (1997a) e (1997b) encontraram teores de tanino de 1,83% e 1,29%, mas, segundo Brahan & Bressani (1978) esses valores podem variar na polpa de café entre 1,8% e 8,56% e o valor de 3,9%, obtido aqui para a polpa, está dentro desse intervalo. O valor de tanino encontrado para o pergaminho (0,7%) foi aproximadamente 5 vezes menor do que o encontrado para polpa.

4.2 Análise elementar (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, encontrados para o pergaminho e polpa por meio da análise elementar são mostrados na Tabela 2. A porcentagem de oxigênio foi obtida por diferença.

TABELA 2. Porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio para o pergaminho, polpa e outros materiais lignocelulósicos.

	C	H	N	O	Referência
Polpa	38,7	5,4	1,6	54,3	-
Pergaminho	44,0	5,4	0,7	49,9	-
Bagaço de cana	46,7	5,9	0,9	46,5	Seye et al. (2000)
Palha de cana	43,4	5,7	1,2	49,6	Seye et al. (2000)
Madeira	48,1	6,0	0,7	51,8	Seye et al. (2000)
Palha de milho	45,8	4,5	0,8	48,9	Bianchi (1995)

Como se pode observar pelos dados da Tabela 2, as porcentagens de CHNO encontradas para o pergaminho são comparáveis às encontradas em outros materiais lignocelulósicos. No entanto, a polpa apresentou valores menores de C e maiores de O.

Certamente, deve-se levar em conta que a constituição química desses materiais depende de vários fatores, como constituição do solo, clima, época da colheita, infecções e pragas, método de plantio, entre outros, fazendo com que mesmo as plantas de mesma espécie apresentem composições diferentes.

Embora sejam relatadas algumas pesquisas sobre o aproveitamento dos resíduos do beneficiamento do café, a prática mais empregada tem sido a

utilização da grande quantidade de pergaminho, casca e polpa como adubo. O resultado mostra uma relação carbono/nitrogênio (C/N) 24, porém, para o pergaminho, essa relação é de 65,7. Segundo Kiehl (1998), se o composto apresentar relação C/N acima de 30, os microrganismos irão imobilizar o nitrogênio disponível no solo. Sendo assim, a prática de adubação com esses resíduos após a colheita é, do ponto de vista do manejo nutricional, prejudicial por limitar a quantidade de nitrogênio em uma fase de alta exigência desse nutriente no ciclo da cultura.

4.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 8 estão comparados os espectros de infravermelho do pergaminho e da polpa.

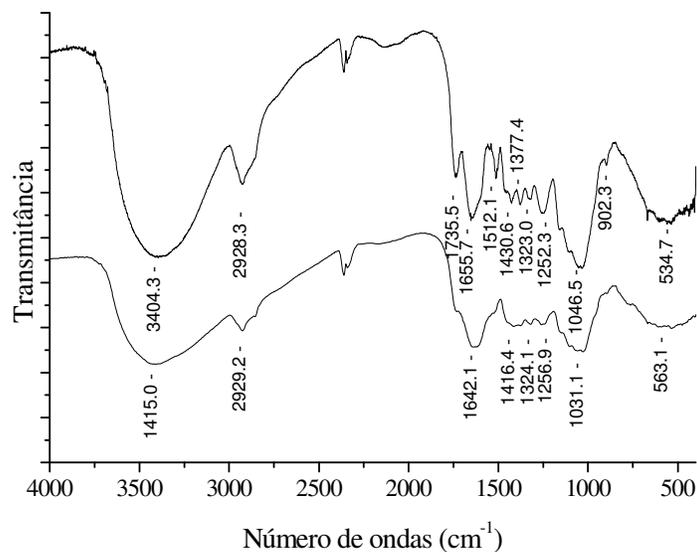


FIGURA 8. Espectros na região do infravermelho: (a) pergaminho e (b) polpa.

As bandas que aparecem na região de 3.400 cm^{-1} indicam a presença de grupos hidroxilas nos espectros do pergaminho e da polpa. Uma outra banda que pode ser observada em ambos os espectros está na região $2.929\text{-}2.928\text{ cm}^{-1}$ atribuída a estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 (Castro, 2003).

Observa-se uma banda entre $1.730\text{-}1.740\text{ cm}^{-1}$ correspondente a estiramento axial de grupos carboxílicos da estrutura da lignina, visto mais intensamente no espectro do pergaminho.

Tanto no espectro do pergaminho quanto no da polpa, pode-se observar uma banda intensa entre $1.000\text{-}1.050\text{ cm}^{-1}$ devido aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose.

As bandas em 1.512 e 1.430 cm^{-1} , que aparecem no espectro do pergaminho estão relacionadas às vibrações do anel aromático de ligninas e são específicas de anéis do tipo guaiacílicos (Hergert, 1971). Os sinais entre 1.320 e 1.330 cm^{-1} se referem a vibrações do anel guaiacil-siringílico e as bandas entre 1.250 e 1.270 cm^{-1} de anéis guaiacílicos (Abreu e Oertel, 1999).

No espectro da polpa, as bandas na região entre $1.400\text{-}1.250\text{ cm}^{-1}$ não são bem definidas. Isso ocorre porque esta é uma região de impressão digital e sobreposições de bandas de diferentes grupos podem estar ocorrendo.

Em 903 cm^{-1} , no espectro do pergaminho, observa-se o aparecimento de uma banda com baixa intensidade, que está relacionada à celulose. As bandas observadas abaixo de 1.000 cm^{-1} são, geralmente, associadas à absorção de grupos hidroxílicos da celulose (Castro, 2003).

4.4 Análise da cristalinidade

A análise dos difratogramas de raios-X do pergaminho e da polpa (Figura 9) mostra a presença de uma banda larga centrada a ângulo de Bragg a $2\theta = 22^\circ$, indicando a existência de regiões cristalinas.

O grau de cristalinidade do pergaminho e da polpa foram obtidos pelos difratogramas de raios-X, por meio da Equação 4 (item 3.2.12) e são, respectivamente, 51,8% e 25,53% . O pergaminho apresenta o dobro do índice de cristalinidade da polpa. Esse índice é alto comparado a outros materiais como palha de milho (40%) (Bianchi, 1995), mas inferior aos índices encontrados para madeira (63% a 68%) e algodão (72%) (Fengel & Wegener, 1989).

As regiões cristalinas, geralmente, são responsáveis por maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção do solvente) e representam uma parcela da celulose menos acessível aos agentes químicos devido às fortes interações de hidrogênio entre as microfibrilas, fazendo com que haja poucos grupos OH livres para serem modificados (Lai, 1996).

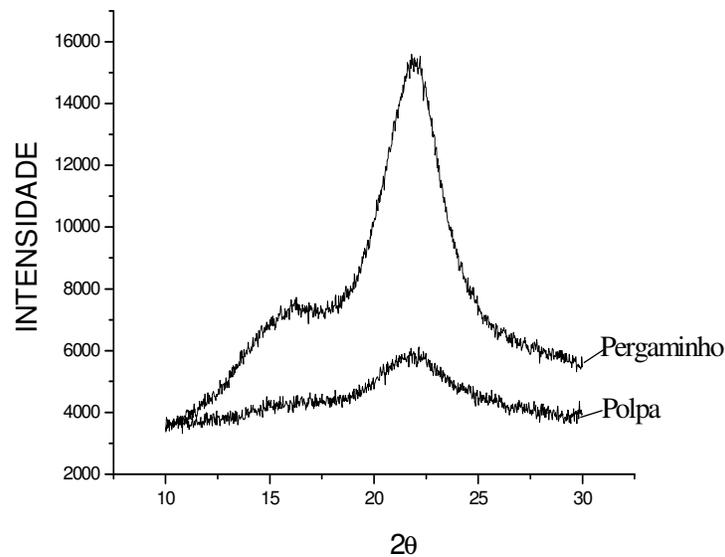


FIGURA 9: Difratogramas de raios-X do pergaminho e da polpa

4.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura

A micrografia do pergaminho (Figura 10a) mostra uma superfície bastante uniforme, com poucas irregularidades, diferente da polpa (Figura 10b), na qual podem ser observadas as fibras características de materiais lignocelulósicos, formando um arranjo regular.

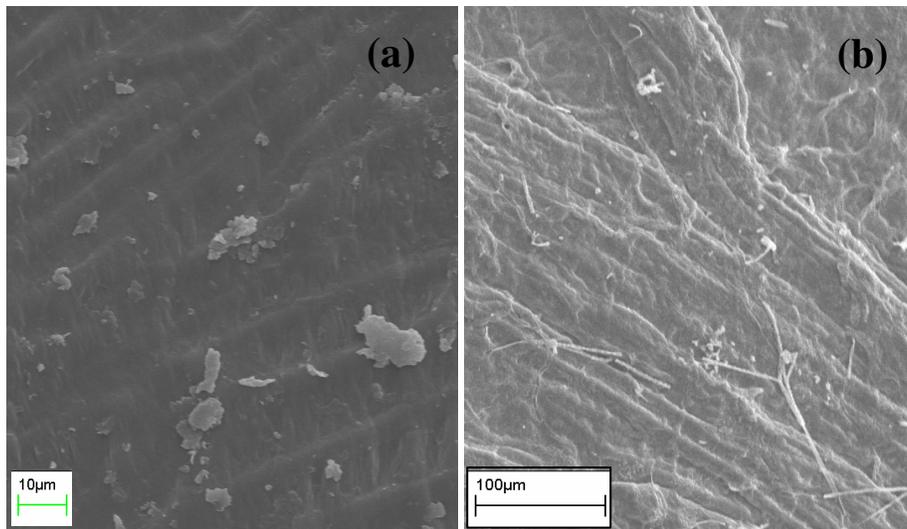


FIGURA 10. Micrografia (a) pergaminho (b) polpa

5 CONCLUSÕES

O pergaminho apresentou valores significativamente maiores de celulose, hemiceluloses e lignina, e valores menores de extrativos e cinzas, comparados aos valores obtidos para a polpa. O alto teor de extrativos na polpa pode limitar seu uso *in natura*, porém, um estudo sobre a composição desses extrativos seria de interesse.

Os resultados das análises de CHN mostram que o pergaminho apresenta uma relação C/N alta, sugerindo que a prática de adubação com esse resíduo após a colheita pode ser prejudicial, limitando a quantidade de nitrogênio presente no solo.

Os espectros de IV obtidos para o pergaminho e para a polpa mostram algumas bandas específicas de anéis do tipo guaiacila e guaiacila-siringila, presentes na lignina desses materiais.

O pergaminho apresentou um índice de cristalinidade (51,8%) duas vezes maior que o da polpa (25,53%). Isso sugere que o pergaminho seja um material mais resistente a agentes químicos que a polpa.

No processo de aproveitamento desses resíduos (tendo em vista o uso dos constituintes celulares—celulose, lignina e hemiceluloses), o pergaminho mostra maior potencial, por apresentar maiores rendimentos em relação à polpa. Os teores de lignina encontrados na polpa e pergaminho são comparáveis aos de madeira, indicando a possibilidade de produção de carvões ativados a partir desses materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H.S.; OERTEL, A.C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, Viçosa, v.5, n.1, p.52-60, 1999.

ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v.50, p.1340–1346, 2005.

ARGYROPOULOS, D.S.; MENACHEM, S.B. Lignin. **Advances in Biochemical engineering Biotechnology**, Eriksson, v.57, p.127-158, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas ABCP**. São Paulo, 1974.

BARCELOS, A.F. et al. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados. **Circular Técnica**, Lavras, v.25, 1-3, dez. 1992.

BARCELOS, A.F. et al. Avaliação da casca e da polpa desidratada de café (*Coffea arabica* L.) pela técnica de degradabilidade *in vitro* de produção de gás. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.30, n.6, p.1829-1836, 2001.

BARCELOS, A.F.; ANDRADE, I.F.; TIESENHAUSEN, I.M.E.V. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados. I - Resultados do primeiro ano. **Revista Brasileira Zootecnia**, v.26, n.6, p.1208-1214, 1997a.

BARCELOS, A.F.; ANDRADE, I.F.; TIESENHAUSEN, I.M.E.V. Aproveitamento da casca de café na alimentação de novilhos confinados. II - Resultados do segundo ano. **Revista Brasileira Zootecnia**, v.26, n.6, p.1215-1221, 1997b.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITTO, J.O. **Química da madeira**: manual didático. Piracicaba: USP Centro Acadêmico “Luiz de Queiróz”, 1989.

BARTHOLO, G.F. et al. Cuidados na colheita, no preparo e no armazenamento do café. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.14, n.162, p.33-44, 1989.

BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. 1995. 76p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; CHAIYA, C.; TANTHAPANICHAKOON, W.; JARUDILOKKUL, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Separation and Purification Technology**, v.35, n.1, p.11-22, 2004.

BRAHAN J.E.; BRESSANI, R. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: ELIAS, L.G. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.

BRISTOW, J.A.; KOLSETH, E.P. **Paper, structure and properties**. New York: M. Dekker, 1986 (a) p. 6-23.

BROWING, B.L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574p.

CAIELLI, E.L. Uso da palha de café na alimentação de ruminantes. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.10, n.119, p.36-38, 1984.

CASTRO, G.R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57p. Dissertação de (Mestrado)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

CHATVEERA, B.; NIMITYONGSKUL, P. Mechanical properties of sisal fiber-mortar composites containing rice husk ash. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FIBRE REINFORCED CEMENT AND CONCRETE, 4., 1992, Sheffield. **Proceedings...** London: E& FN Spon, 1992. p.1056-1072.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Destaque: levantamento de café safra 2006/2007 <<http://www.conab.gov.br>> Acesso em: 10 nov. 2006.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. p.167-181.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York, p.183-200, 1991.

GOLSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reations**. New York: J. Wiley, 1971. p.241-266.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, E.B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8, p.36-38, 1986.

HERGERT, H.L. **Lignins: occurrence, formation, structure and reations**. New York: J. Wiley, 1971. p.267-297.

HILLIS, W. E. Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry. **Appita**. Carton.v. 26, n. 2, p. 113-122. 1972.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, E.N. **Wood and cellulosic chemistry**. New York, 1991.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties**, Ellis Horwood, 1987.1130 p.

KIEHL, E.J. Papel dos microrganismos na compostagem. **Ação Ambiental**, v.1, n.1, p.17-20, 1998.

KOGA, M.E.T. **Celulose e papel**. São Paulo. SP: IPT/SENAI. 1988. v.1. p.49-95

LAI, Y.Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker. 1996. p.35-96.

LAKABI, L. **Estudos da cristalinidade e mecanismo de sorção de água em biopolímeros**. 1990. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I.S. **Wood structure and composition**. New York: Marcel Dekker, 1991. 488p.

LIMA, D.U. **Interação molecular entre celulose e hemiceluloses e suas implicações biológicas e tecnológicas**. 2002. Tese (Doutorado em Biologia)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1989. p.201.

MATIELO, J.B. **O café do cultivo ao consumo**. São Paulo: Globo, 1991. p.320.

MESHITSUKA, G.; ISOGAI, A. Chemical Structures of cellulose, hemicellulose, and lignin. In: HON. D.N.S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996. p.11-34.

MITRA, G.B.; MUKHERJEE, E.P.S. X-ray diffraction study of fibrous polymers. I. Degree of paracrystallinity—a new parameter for characterizing fibrous polymers. **Polymer**, v.21, n.12, p.1403, 1980.

PANDEY, A. et al. Biotchnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, v.6, p.153-162, 2000.

PORTER, L.J.; HRSTICH, L.N.; CHAN, B.G. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin **Phytochemistry**, v.25, p.223, 1985.

RIBEIRO FILHO, E. et al. Efeito da casca de café (Coffea arabic, L.) no desempenho de novilhos mestiços de Holandês-zebu na fase de recria. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.24, n.1, p.225-232, 2000.

SAS INSTITUTE. **SAS: user's guide statistical: version 8.0**. Cary, NC, 2000.

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Res. Journal**, v.29, p.786, 1959.

SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL (AGRENER), 3., 2000, Campinas. **Anais...** Campinas: Agrener, 2000.

SJÖSTRÖM, E. Wood polysaccharides. In: _____. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York Academic, 1981. 51p.

SOUZA, O.; SANTOS, E.D. **Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes**. Disponível em: <<http://www.cpatc.embrapa.br/index>>. Acesso em: 10 nov. 2006.

STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Thessaloniki, v.82, p.79-85, 2005.

SUN, C.R. et al. Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials. **C. R. Chimie**, v.7, p.125-134, 2004.

TERRIL, T.H. et al. Condensed tannin concentration in *Sericea lespedeza* as influenced preservation method. **Crop Science**, v.30, p.219-224, 1990.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991. p.309-339.

VEGRO, C.L.R.; CARVALHO, F.C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. **Informações Econômicas**, São Paulo, v.24, n.1, p.9-16, 1994.

VENTURIM, J.B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. 2002.102 p. Tese (Doutorado em Engenharia da Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.

CAPÍTULO 2
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS SÓLIDOS GERADO PELA
DESPOLPA ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ

RESUMO

BRUM, Sarah Silva. Modificação química de resíduos sólidos gerados pela despolpa úmida dos grãos de café. In:____. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. Cap. 2, p. 39-111. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras³

Atualmente, existe um grande interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente resíduos agroindustriais. Estes materiais apresentam vantagens, como baixo custo, serem renováveis e degradáveis. No entanto, devido a sua natureza hidrofílica, essa utilização tem sido restrita, visto que a hidrofilicidade proporciona a esses materiais instabilidade em suas propriedades físicas. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de materiais hidrofóbicos, verificando o efeito de diferentes catalisadores e pré-tratamentos no processo de esterificação da polpa e do pergaminho do café. Os materiais com e sem pré-tratamentos foram esterificados com anidrido acético, na presença de diferentes concentrações dos catalisadores: piridina, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e N-bromossuccinamida (NBS), à temperatura de 120°C por 4 horas. Um ganho de massa após a esterificação foi observado para todas as amostras de pergaminho. No entanto, para a polpa, somente nos materiais que foram previamente tratados para retirada dos extraíveis. Pela análise de raios-X observou-se que a esterificação diminuiu a cristalinidade do pergaminho e aumentou a da polpa. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que as modificações alteram as superfícies da fibra. Após a esterificação as porcentagens de hidrofobicidade dos materiais variaram em torno de 80% a 96% para os diferentes tratamentos. Espectros de infravermelho (FTIR) mostraram bandas referentes a grupos acetil após a modificação, evidenciando a troca de grupos OH por grupos ésteres na parede celular do material. A análise termogravimétrica (TG) mostrou três zonas de perda de massa, sendo a primeira pela perda de água (~100°C) a segunda pela conversão da celulose e hemiceluloses (~330°C) e a terceira pela conversão da lignina (~450°C). Um aumento na porcentagem de perda em 330°C foi observado para os materiais modificados. As análises de FTIR e TG mostraram que os pré-tratamentos das amostras não melhoram a eficiência da esterificação. No entanto, com base na análise de MEV, concluiu-se que os pré-tratamentos causam uma alteração na superfície dos materiais. Os testes de adsorção do

³ Comitê Orientador: Maria Lúcia Bianchi - UFLA (Orientador); Mário César Guerreiro – UFLA (Co-orientador).

corante catiônico azul de metileno (AM), feitos com os materiais modificados, mostraram que a capacidade de remoção do AM diminuiu com a esterificação. Cálculos teóricos mostraram que, para a formação do intermediário entre o anidrido acético e o catalisador, a reação com NBS foi a que apresentou uma menor energia de ativação. Com base nos resultados obtidos pelos diferentes algoritmos, uma classificação em ordem crescente de eficiência no processo de esterificação pode ser vista para NBS > DMAP > piridina, que concorda com os resultados experimentais observados.

ABSTRACT

BRUM, Sarah Silva. Chemical modification of solid residues from wet processing of the coffee. In:____. **Characterization and chemical modification of coffee processing solid residues for production of new materials**. 2007. Cap. 2, p. 39-111. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.⁴

The interest for lignocellulosic materials has risen up, mainly from agro industry residues because of some advantages as low cost, renewable and degradable. Nevertheless, owing your hydrophilic nature, the utilization of these materials has been restrict, once that this hydrophilic condition is responsible for instability in mechanics, physics and dimension properties. The objective of this study was to obtain hydrophobic materials, verifying the effect of different catalyst and pre-treatment in the pulp and parchment esterification process. The materials with and without pre-treatment were submitted to esterification process with acetic anhydride in the presence of different catalysts [pyridine, dimethylaminopyridine (DMAP) and N-bromosuccinimide (NBS)] concentrations at a temperature of 120°C for 4 hours. A mass increase after esterification process for all parchment samples was observed; however only pulp pre-treated for extractives removal presented mass increase. The X-ray analysis indicate that esterification process diminish parchment crystallinity and increase pulp crystallinity. The hydrophobicity varied all over treatments on a range from 80 to 96% after the esterification process. The fourier transform infrared (FTIR) data showed bands referred to acetyl groups after the process, evidencing changes of hydroxyl groups by ester groups on the material cell wall. The thermo gravimetric (TG) analysis indicate three zones of mass loss, first for water loss (~100°C), second cellulose and hemicellulose conversion (~330°C), and third lignin conversion (~450°C). An increase of loss in 330°C was observed to modified materials. The FTIR and TG analysis showed that samples pre-treated does not improve the efficiency of the esterification process, although the scanning electronic microscopy (SEM) revealed modifications over fiber surface. The tests of cationic dye methylene blue (MB) absorption using the modified materials evidenced that removal capacity of MB diminish with esterification process. Theoretical calculations showed that a lower activation energy for the intermediate between acetic anhydride and catalyst was reached when NBS is used. Based on results from different

⁴ Guidance Committee: Maria Lúcia Bianchi – UFLA (Adviser); Mario César Guerreiro – UFLA (Co-advisor)

techniques, an increasing order classification regarding the efficiency of the esterification process can be achieved to NBS > DMAP > Pyridine.

1 INTRODUÇÃO

Preocupações ambientais têm levado ao aumento de estudos sobre as potencialidades e possibilidades de aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos gerados pela agricultura. A aplicação desses resíduos nas indústrias, por um lado, fornece uma alternativa de baixo custo e, por outro, auxilia na diminuição do impacto ambiental. Os resíduos agroindustriais representam uma fonte abundante, barata e prontamente disponível de biomassa.

As desvantagens associadas à utilização desses materiais estão ligadas à sua natureza hidrofílica, devido aos grupos hidroxílicos da celulose, hemiceluloses e lignina. Essa característica proporciona a esses materiais instabilidade em suas propriedades mecânicas, físicas e dimensionais, além da diminuição da resistência a ataques bióticos e abióticos. No entanto, é possível mudar a estrutura química dos polímeros presentes na parede celular e, conseqüentemente, alterar as características dos materiais lignocelulósicos, tornando-os mais adequados a um determinado uso final (Rowell, 1996a).

Dentre as reações de modificação química dos materiais lignocelulósicos, o tipo de reação mais importante é aquele que envolve a substituição dos grupos hidroxílicos, por grupos mais hidrofóbicos. Nesse sentido, a esterificação de materiais lignocelulósicos vem sendo bastante estudada.

Nos processos de modificação química, dois fatores são importantes: a reatividade e a acessibilidade dos reagentes ao sítio da fibra. A utilização da piridina como catalisador em reações de esterificação da madeira foi o procedimento padrão durante muito tempo, porém, suas desvantagens, como a toxicidade e o odor, fizeram com que novos catalisadores fossem testados, como o 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

Vários resíduos, como palha de arroz, sabugo de milho, palha de trigo bagaço de cana-de-açúcar, vêm sendo utilizados para a produção de novos materiais (mais hidrofóbicos), por meio da esterificação.

O objetivo deste trabalho foi a utilização de resíduos (polpa e pergaminho) gerados pelo beneficiamento do café por via úmida em reações de esterificação, conduzidas com e sem a utilização de catalisador, para a produção de materiais hidrofóbicos. A eficiência de três diferentes catalisadores (piridina, 4-dimetilaminopiridina e N-bromossuccinamida) foi avaliada.

Para verificar a ocorrência da reação de esterificação, foram utilizados os parâmetros ganho de massa (WPG), porcentagem de hidrofobicidade, adsorção de azul de metileno (AM), cristalinidade (raios-X), presença de grupos acetil (FTIR) e técnicas de MEV, análise elementar (CHN) e TG.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Modificação química dos materiais lignocelulósicos

A modificação química dos materiais lignocelulósicos pode ser definida como uma reação química entre uma parte reativa desse componente e um reagente químico, com ou sem catalisador, para formar uma ligação entre as duas. Conseqüentemente, essas ligações químicas, ou grupos que foram adicionados, alteram as características dos materiais de partida (Rowell, 1983).

As reações de modificação química exercem um papel importante na melhoria da qualidade do material lignocelulósico. Essas modificações podem incluir pré-tratamentos suaves com alcalóides ou sulfitos (produção de fibras de polpa mecânica), eterificações, esterificações e processos de copolimerização (Kennedy et al., 1993).

Dois fatores têm grande importância no processo de modificação química dos materiais lignocelulósicos: reatividade, que é influenciada pela natureza química e física do material e das moléculas dos reagentes envolvidos e a acessibilidade, que é influenciada pela estrutura das macromoléculas e suas interações, tamanho da molécula do reagente e cristalinidade relativa da celulose (Rowland & Bertoniere, 1985; Lai, 1996).

Um esquema dos tipos de ligações que podem ocorrer entre os grupos hidroxílicos e o reagente é mostrado na Figura (Norimoto, 1996). Na Figura 1-a está esquematizada uma fibra não modificada, na qual x refere-se ao núcleo cristalino das microfibrilas de celulose ou uma parte da parede celular dos materiais lignocelulósicos que não é afetada pela água. Os círculos abertos representam grupos hidroxílicos que estão nas periferias das microfibrilas e disponíveis para se ligarem com a água, criando zonas de união entre as cadeias vizinhas. A absorção de água pela célula pode causar dois efeitos: no primeiro, a

ocorrência de uma variação no volume da matriz, causada por forças laterais entre as cadeias representadas na Figura **a1** e **a2**. O segundo efeito é um enfraquecimento entre as conexões das cadeias, podendo ocorrer um deslizamento entre elas, indicado pelas setas nas Figuras **a1** e **a2** (Norimoto, 1996).

A Figura 1-**b** esquematiza uma ligação cruzada entre os grupos hidroxílicos, indisponibilizando esses sítios para se ligarem com a água, não havendo variação no volume da parede celular. Entretanto, se esta ligação tiver sido estabelecida em presença de água, após a secagem do material ela pode se afrouxar, como representado pela linha curvada na Figura 1-**b1**. Na Figura 1-**c**, os grupos hidroxílicos foram trocados por grupos hidrofóbicos. No caso da troca por grupos acetatos, a variação do volume é a mesma causada pela entrada de água, criando um novo sítio de sorção. Nas figuras **d** e **e**, é possível observar um “bulking” (aumento) causado pela entrada de uma molécula hidrofóbica e outra hidrofílica, respectivamente. Em **d**, o constituinte hidrofóbico não interage com os grupos hidroxílicos e nem com a água; já em **e**, extensivas ligações de hidrogênio podem ser estabelecidas, no entanto, não estáveis. Finalmente, na Figura 1-**f**, tem-se a formação de um polímero, no caso de epóxidos, ou altos ganhos em massa, no caso de isocianetos, podendo causar o rompimento das microfibrilas (Norimoto, 1996).

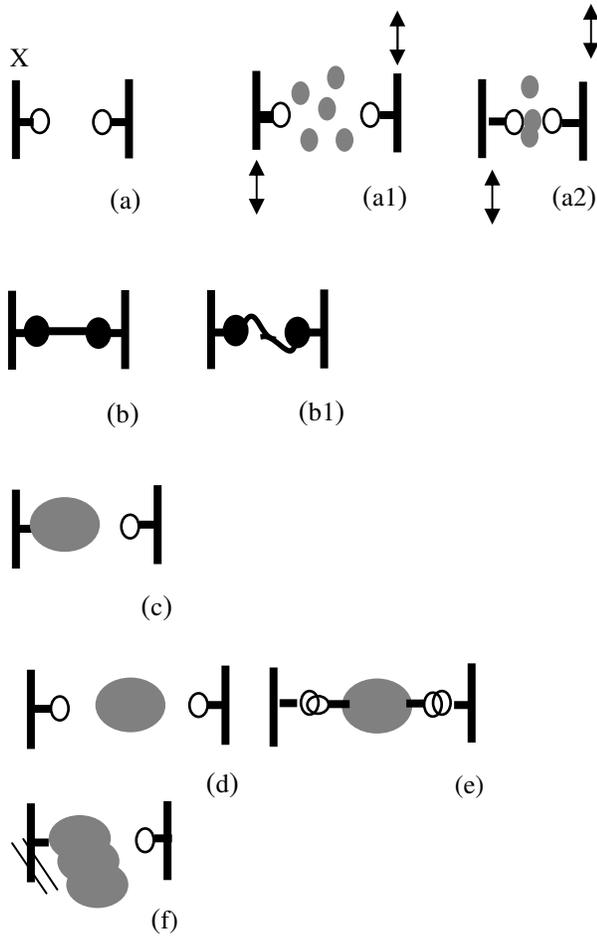


FIGURA 1. Esquemas dos tipos de ligações que podem ocorrer nos tratamentos de modificação química. Em **(a)** a parede celular não tratada, em **(a1)** e **(a2)** a variação do volume causada pela entrada de água na parede celular não tratada; **b** e **(b1)** mostram ligações cruzadas entre os grupos hidroxílicos sem e com a presença de água; em **(d)** e **(e)** um bulking devido a entrada de grupos hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente; em **(f)** formação de polímero ou elevada massa adquirida na parede celular.

2.2 Celulose

A celulose pode sofrer modificações químicas por meio do uso, principalmente, das funções hidroxilas primárias presentes em suas moléculas. Modificações químicas de materiais como a celulose são normalmente realizadas para criar polímeros de celulose com diferentes propriedades físico-químicas (Corti et al., 2004). Existem diversos tipos de celulose modificada que são produzidas em escalas comerciais e utilizadas em diferentes tipos de indústrias, tais como alimentos e cosméticos (carboximetilcelulose, CMC), têxtil (acetato de celulose), farmacêutica, adesivos, materiais de construção (celulose acetato butirato, CAB; hidroxietilcelulose, HEC), etc (Norimoto, 1996). Os principais sítios, nos quais podem ocorrer as modificações químicas na cadeia da celulose, são mostrados na figura 2.

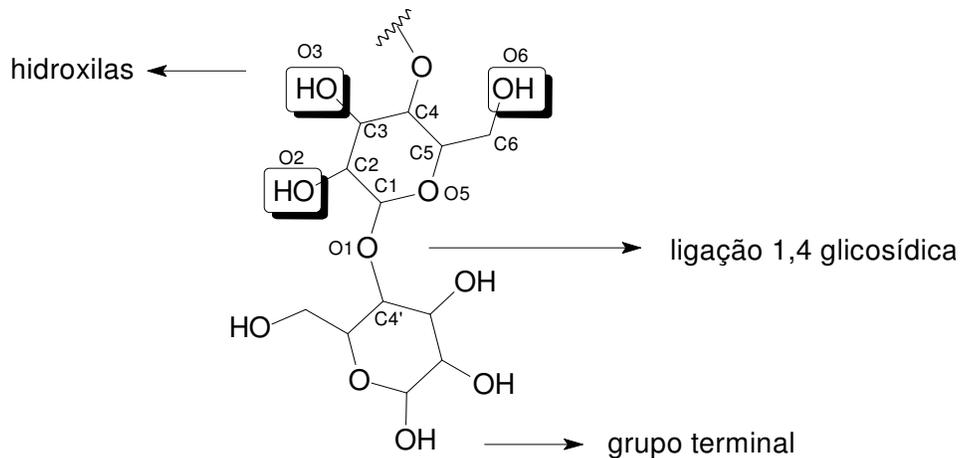


FIGURA 2: Esquema de um fragmento de celulose, indicando os principais sítios susceptíveis de modificação.

2.2.1 Acessibilidade e ambiente de reação

Como a estrutura das fibras celulósicas é heterogênea, espera-se que existam regiões com diferentes tipos de acessibilidade aos reagentes químicos. Os principais parâmetros que influenciam a acessibilidade são a natureza das moléculas do reagente, o tamanho de poro, a área superficial para a difusão dos reagentes e a cristalinidade relativa da celulose (Lai, 1996).

Jeffries et al. (1968), medindo a acessibilidade da celulose por diferentes métodos químicos e físicos, puderam observar que o índice de acessibilidade não é inteiramente igual à porcentagem de regiões não cristalinas (amorfas), no entanto tende a aumentar com a diminuição da cristalinidade.

Rowland & Bertoniere (1985), trabalhando com o algodão nativo observaram que a acessibilidade dos reagentes aos grupos hidroxila era inversamente proporcional ao seu peso molecular, sendo a acessibilidade da água 37%, com MM = 18 > N,N-dietilaziridiniumclorídrico 20%, com MM = 135 > Difenil vermelho 5BL 3%, MM = 676.

2.2.2 Reatividade dos acoplamentos glicosídicos

As reações de ligações glicosídicas podem ser divididas em degradação hidrolítica, degradação por compostos oxidantes e degradação por microrganismos (Lai, 1996).

Na degradação hidrolítica ocorre a quebra da ligação acetal da cadeia de celulose pela ação de um ácido ou uma base, como mostrado na Figura 3.

Dependendo da base ou do ácido utilizado e de suas proporções, a celulose será totalmente degradada, caracterizando uma hidrólise homogênea em que o produto final é a D-glucose, ou parcialmente degradada, na hidrólise heterogênea. Nesse caso, a celulose mantém sua estrutura fibrosa, ocorrendo, primeiramente, o ataque e a quebra da celulose das regiões amorfas (10% a 12%) e, em seguida, a degradação das regiões cristalinas (Klock et al., 2005).

A degradação oxidativa consiste na introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições da glicose da cadeia de celulose. Após a introdução desses grupos, as ligações glicosídicas passam a estar mais suscetíveis à degradação em meio básico ou ácido. Logo, à degradação oxidativa consiste em uma oxidação seguida de uma degradação hidrolítica (Kiguchi, 1996).

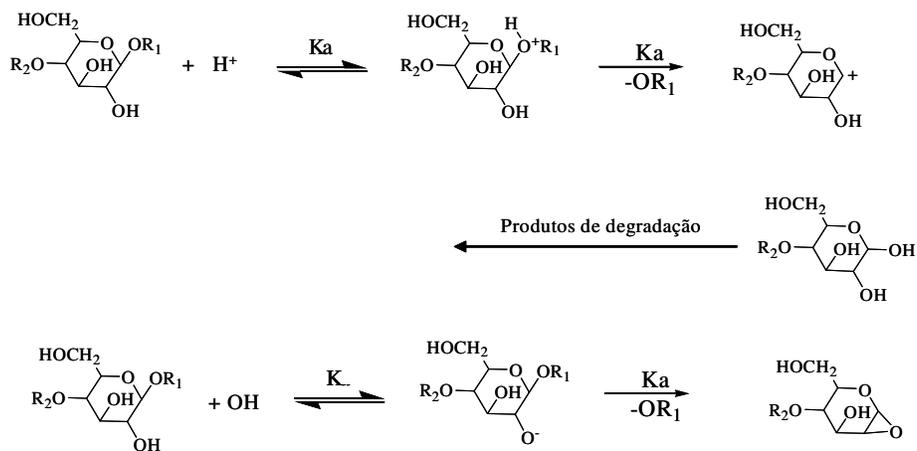


FIGURA 3: Mecanismo de hidrólise ácida e básica dos acoplamentos glicosídicos (Lai, 1996).

Outro tipo de degradação que ocorre com a celulose é pela ação de microrganismos, como por exemplo, por meio de uma enzima chamada celulase. A degradação enzimática se assemelha à hidrolítica, no entanto, pelo fato das moléculas das enzimas serem grandes, logo, menos acessíveis, o ataque é mais localizado, não ocorrendo grandes perdas de massa e grau de polimerização (Rowell, 1990)

2.2.3 Reatividade dos grupos terminais

O grupo final redutor da celulose é o hemicetal e pode ser convertido parcialmente, causando abertura da cadeia, gerando grupos aldeídos. A redução com boroidreto de sódio é frequentemente usada para estimar a quantidade desses grupos. Vários outros agentes oxidantes podem ser utilizados, no entanto, a análise não é quantitativa. Estudos mostram que, na celulose fibrosa, 12% dos grupos finais eram inacessíveis, enquanto que na região amorfa, eram totalmente acessíveis. Assim, a concentração desses grupos é, provavelmente, maior nos componentes amorfos que nos cristalinos (Lai, 1996, Barrichelo & Britto, 1989).

2.2.4 Reatividade dos grupos hidroxílicos

Sem dúvida, os grupos mais reativos dos materiais lignocelulósicos são os grupos hidroxílicos da celulose, hemiceluloses e lignina e são o alvo da maioria das modificações químicas (Rowell, 1983). A reatividade dos grupos hidroxílicos varia com o tipo e a condição de modificação e é afetada pelo fator acessibilidade.

Entre as principais reações que ocorrem com os grupos hidroxílicos estão a eterificação e esterificação para produzir diversos tipos de celulose.

2.2.4.1 Esterificação

A celulose pode ser esterificada por reação com ácidos minerais, cloreto de ácidos, anidridos ou com agentes não saturados como CS₂, isocianatos e uréia, formando ésteres inorgânicos e orgânicos (Kumor & Agarwal 1982).

Entre os principais ésteres inorgânicos estão os nitratos de celulose, que são obtidos tratando-se a celulose com uma mistura nitrante (22% HNO₃, 66% H₂SO₄ e 12% H₂O), sob condições padronizadas e rigorosamente controladas. Dentre os ésteres orgânicos (formiatos, acetatos, butiratos e estearatos), os mais importantes são os acetatos, geralmente obtidos tratando-se a celulose com

anidrido acético na presença de ácido sulfúrico, que funciona como catalisador (Klock et al., 2005).

Na esterificação de glicosídeos simples em sistemas homogêneos, os grupos hidroxílicos C6-OH (Figura 2) são citados como mais reativos que os grupos secundários. A reatividade dos grupos hidroxila C2-OH e C3-OH depende apreciavelmente do reagente usado e da natureza dos glicosídeos.

Estudos mostraram que a acetilação com ácido acético ocorre, principalmente, nos grupos C2-OH e na reação com anidrido, no grupo C3-OH. A acetilação de α -D glucopiranosose utilizando a piridina como catalisador não apresentou diferença em relação ao grau de substituição para as hidroxilas dos carbonos C2, C3 e C4, no entanto, o grau de substituição do C6 foi relativamente maior (Garegg, 2004).

Na benzilação de uma série de α -D-glucopiranosose, manose e galactose, o grupo C6-OH foi o mais reativo e o C4 o menos. Por outro lado, quando a benzilação foi feita em glicosídeos e galactosídeos, o mais reativo foi o C2-OH e o menos o C6-OH (Williams & Richardson, 1967).

Embora a morfologia da celulose seja bastante conhecida, o mecanismo detalhado envolvido no processo de modificação ainda não é bem definido. As regiões amorfas são citadas como as mais reativas e acessíveis às modificações químicas da celulose, no entanto, uma reação heterogênea, geralmente, é controlada pela difusão dos reagentes nas fibras. (Lai, 1996).

2.2.4.2 Eterificação

Ao contrário da esterificação, os éteres de celulose são formados na presença de álcalis, utilizando haletos ou sulfato de alquila ou arila. Dentre os principais agentes e produtos de eterificação da celulose estão o cloreto de metila (metilcelulose), o cloreto de etila (etilcelulose), o ácido monocloroacético

ou o seu sal de sódio (carboximetil-celulose), o óxido de etileno (hidroxietil-celulose) e o acrilonitrilo (cianoetil-celulose) (Klock et al., 2005).

Grupos glicosídeos simples também foram usados para demonstrar a reatividade dos grupos hidroxila. Diversas tendências mostram que o grupo C3-OH é o menos reativo na eterificação, entretanto, a reatividade dos grupos C2-OH e C6-OH varia com a basicidade do meio. Em meio fortemente básico, o C6-OH é observado como o mais reativo, enquanto que, em meio fracamente básico, o grupo C2-OH é o mais reativo (Haines, 1976).

A extensão da eterificação também é influenciada pela estrutura morfológica da celulose e pelo ambiente de reação. A cristalinidade da celulose foi considerada um fator significativo neste processo de modificação (Rowell, 1996b).

2.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses apresentam, além da glicose, uma variedade de outras unidades de açúcares com diferentes reatividades. São, geralmente, mais reativas que a celulose, não só pela sua estrutura química, mas pela diferença na acessibilidade (Glasser, 2000).

As hemiceluloses não apresentam regiões cristalinas e, por isso, são mais atingidas pelos reagentes químicos. Porém, como a celulose, são capazes de formar fortes ligações de hidrogênio, com uma tendência a cristalizar-se após a perda de algum constituinte da cadeia (Lai, 1996).

A degradação química das hemiceluloses é similar à da celulose, mas ocorre muito mais prontamente e extensivamente por causa da sua acessibilidade mais elevada (Hon & Shiraishi, 1991 e Koga, 1988).

2.3.1 Reatividade do grupo hidroxila

Poucos derivados de hemiceluloses de madeira foram relatados na literatura. A maioria dos trabalhos relata reações de modificação para estudos estruturais ou na designação e separação de biomassas.

2.3.1.1 Esterificação

Os ésteres orgânicos de hemiceluloses são preparados por uma dissolução em formamida anidra e, em seguida, pela adição de um agente acilante. Phillip et al. (1989) estudaram a sulfatação de xilanas dissolvidas em uma solução de N_2O_4 -DMF e observaram pouca diferença na reatividade dos grupos C2-OH e C3-OH.

Estudos recentes mostraram que a modificação de hemiceluloses por meio de esterificação origina diferentes produtos com capacidades termoplásticas. A modificação de hemiceluloses com cloretos de acila promove resistência à água; por outro lado, quando modificada com anidrido succinâmico, o material se torna hidrofílico, com alta capacidade de adsorção de metais (Sun et al., 2003).

2.3.1.2. Eterificação

Segundo Croon & Timell (1960), a metilação de 4-O-glucuranoxilano com dimetil sulfato mostrou que o grupo C2-OH foi mais reativo que o grupo C3-OH. Uma série de carboximetiléteres (CM) foi preparada com xilana obtida de madeira por Schmorak & Adams (1957). Eles observaram que o grau de substituição variou de 0,13 a 0,92, em que nenhuma xilana foi substituída por mais de um grupo CM. Sjöström (1981) observou que, na carboximetilação de polpas de madeira dura (angiosperma), o grau de substituição das hemiceluloses era maior que o da celulose e que o grupo C2-OH era mais reativo que o C3-OH.

2.4 Lignina

As reações da lignina têm sido estudadas a fim de elucidar sua estrutura química e explicar os fenômenos que ocorrem no processo de polpação e branqueamento da celulose. Entretanto, a lignina também pode ser modificada gerando diferentes produtos, como resinas asfálticas, trocadores de íons, fonte para a obtenção de fenóis e vanilina, combustíveis sólidos, entre outros (Meister, 1996).

2.4.1. Acessibilidade

A lignina é um composto sólido amorfo, mas, como a celulose e as hemiceluloses, apresenta uma tendência elevada para formar ligações de hidrogênio, preferencialmente intramolecular.

2.4.2 Reatividade das ligações éter

2.4.2.1 Hidrólise

A lignina é bastante resistente à hidrólise ácida, porém, quando aquecida em meio ácido, sob condições específicas, pode sofrer hidrólise, principalmente nas ligações éter (Saliba et al. 2001).

A degradação ácida da lignina é iniciada pela protonação do oxigênio do benzil, seguida pela eliminação de um α -éter, gerando, como intermediário, um íon benzílico (carbocátion) (Hon, 1991a).

Na hidrólise alcalina (Figura 4) da lignina, em temperaturas elevadas, podem ocorrer rupturas nas ligações éter, formando grupos fenólicos responsáveis por sua solubilização (Saliba et al., 2001).

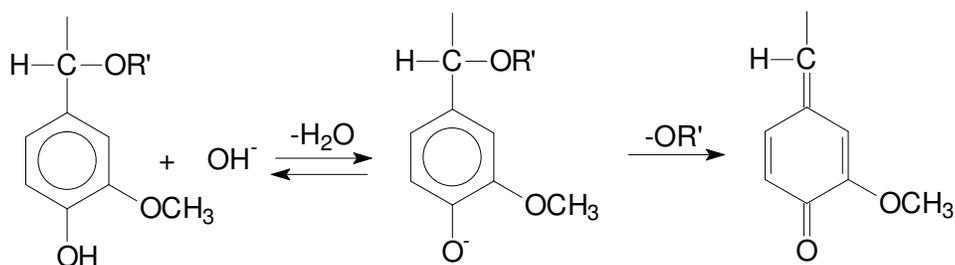


FIGURA 4: Hidrólise alcalina de unidades fenólicas da lignina

A reação das unidades fenólicas é iniciada por um íon fenóxido para render um intermediário quinonametino com a eliminação de uma unidade α -eter. Este intermediário formado pode participar de diversas reações, dependendo do meio alcalino (Lai, 1996).

A hidrólise alcalina é empregada durante o cozimento para a obtenção da celulose industrial. O processo soda, usado na produção de celulose, utiliza soluções de NaOH e temperaturas em torno de 160°C (Klock et al., 2005)

2.4.3. Reatividade dos grupos hidroxila

A lignina apresenta três tipos de grupos hidroxila e, dentre esses, a hidroxila fenólica é a mais ativa nas reações catalisadas por base. O grupo α -hidroxila, sob circunstâncias ácidas, é transformado em cátions benzílicos que podem se submeter a uma variedade de adições e transformações. O grupo γ -carbonil, quando presente na unidade fenólica é, geralmente, liberado como formaldeído em meio reacional ácido (Lai, 1996).

2.4.3.1 Eterificação

No processo de eterificação de moléculas modelos de lignina, tanto na alquilação, hidroximetilação quanto na carboximetilação, a hidroxila fenólica

mostrou-se a mais reativa. A metilação com diazometano é limitada a este grupo, mas a ocorrência da metilação nos demais grupos foi observada quando se utilizou dimetilsulfato em meio básico. Na hidroximetilação com óxido de metileno, o guaiacol reagiu, aproximadamente, 35 vezes mais rápido do que o glicerol. O mesmo aconteceu na reação com ácido cianúrico, onde o guaiacol reagiu completamente em pH 10,5, enquanto o n-propanol não (Lai, 1996).

2.4.3.2 Esterificação

Månsson (1983) demonstrou que os grupos hidroxílicos fenólicos da lignina são mais reativos frente à acetilação. Esses grupos também se mostraram mais reativos na reação com ácido clorídrico. Por outro lado, os grupos hidroxílicos benzílicos se mostraram mais reativos do que os grupos hidroxílicos fenólicos, quando a reação é com o diisocianato.

2.4.3.3 Oxidação

Vários agentes oxidantes atuam sobre a lignina, entre eles os mais utilizados são: hipoclorito de sódio e cálcio, clorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, sódio e ozônio. A ação desses agentes oxidantes consiste, basicamente, na formação de compostos solúveis. De maneira geral, os processos de oxidação são empregados no branqueamento da celulose, gerando, como produtos, aldeídos e ácidos carboxílicos fenólicos. Alguns desses produtos apresentam aplicações em diversas áreas da indústria, como a vanilina, utilizada na indústria alimentícia, derivados utilizados na preparação de filtro solar, etc. (Van Soest e Wine, 1968; Collings 1978; Meister, 1996).

2.4.3.4 Sulfonação

Quando a lignina é tratada com bissulfitos metálicos e ácidos sulfurosos são formados produtos denominados ácidos lignossulfônicos ou

lignossulfonados, os quais são solúveis. Os lignossulfonatos são produzidos em grande quantidade no processo de obtenção da celulose pela polpação sulfito, no entanto, esse processo é predominante na Europa e pouco utilizado no Brasil, onde se utiliza na maioria das vezes o processo Kraft.

2.4.3.5 Condensação

Os componentes hidrolisáveis da lignina podem unir-se a outros componentes químicos ou entre si mesmo, revertendo a hidrólise e a solubilização da lignina. Este tipo de reação recebe o nome de reação de condensação que, em alguns casos, gera produtos com peso molecular maior que o da lignina original (Klock et al., 2005).

2.5 Acetilação de material lignocelulósico

A modificação química dos materiais lignocelulósicos é realizada com o objetivo de alterar algumas propriedades indesejadas desses compostos. Dentre as reações utilizadas, as mais estudadas são aquelas que envolvem a substituição dos grupos hidroxílicos da celulose, hemiceluloses e lignina (Rowell, 1996a).

Para a eficiência do processo, a acessibilidade do reagente aos locais de reação é uma das principais considerações. Além disso, necessita-se, quase sempre, do uso de um catalisador.

As principais características de um catalisador para a modificação dos materiais lignocelulósicos são: não degradar o material, possuir baixa toxicidade e serem eficientes em baixas temperaturas para evitar a degradação da fibra (Rowell, 2001).

A presença de água no ambiente de reação deve ser controlada. Por um lado a água é capaz de romper as ligações de hidrogênio presentes na estrutura da celulose, facilitando a penetração dos reagentes. Por outro, por apresentar

grupos hidroxílicos mais reativos, facilita a hidrólise dos reagentes em vez da substituição durante a reação (Rowell, 1990).

As ligações químicas formadas entre o reagente e os componentes lignocelulósicos devem ser suficientemente estáveis para suportar lavagens. Em ordem de estabilidade, temos as ligações éter>acetal>ésteres. O componente químico adicionado não deve aumentar a hidrofiliabilidade do material, a menos que essa propriedade seja desejada. O aumento da hidrofiliabilidade facilita a proliferação de microrganismos (Rowell, 1996b).

A modificação química da madeira foi pesquisada durante muitas décadas (Hill et al., 1998; Karr & Sun, 2000), a fim de aumentar sua durabilidade, tornando-a mais resistente à ação de fatores bióticos e abióticos. A madeira era submetida à reação de acetilação, substituindo os grupos hidroxila por acetila.

A acetilação é uma reação simples, na qual o anidrido acético reage com os grupos hidroxílicos dos diferentes constituintes da madeira, gerando como subproduto, o ácido acético. (Figura 5).

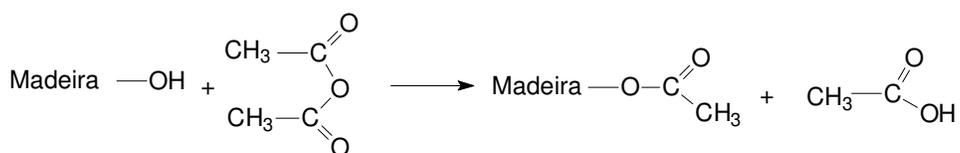


FIGURA 5. Esquema de reação de acetilação da madeira com anidrido acético.

Esses grupos são mais hidrofóbicos que os grupos hidroxilas, diminuindo a absorção de umidade pela madeira e, por apresentarem maiores dimensões, causam uma expansão permanente na parede celular. Entretanto, o

aumento da parede celular causa a estabilidade dimensional da madeira acetilada, dificultando a remoção posterior de subprodutos que não reagiram (Karr & Sun, 2000).

Okino et al. (1996) observaram que, por meio da acetilação das partículas tipo “flakes” de pinus e eucalipto, as chapas aglomeradas eram mais resistentes à absorção de água.

Diversos métodos de acetilação da madeira foram empregados com ou sem a utilização de catalisadores. Vários catalisadores foram testados para examinar a aceleração e a eficiência do processo. A acetilação utilizando a piridina como catalisador foi tida como o procedimento padrão durante alguns anos, facilitando a entrada do reagente por uma reação nucleofílica (Hofle et al., 1978). Porém, tem a desvantagem de ser tóxica, possuir odor desagradável e ser imprópria para a produção em grande escala.

A 4-dimetilaminopiridina (DMAP) também foi amplamente utilizada como catalisador na acetilação da madeira, sendo mais de 100 vezes mais eficiente que a piridina. A limitação do uso deste catalisador está no seu elevado custo e na indisponibilidade comercial, dificultando seu uso industrial, apesar de ser ainda utilizado (Adebajo e Frost, 2004).

Recentemente, o DMAP foi testado para a acetilação do algodão. A reação foi desenvolvida utilizando-se anidrido acético, variando apenas o tempo de reação e as concentrações de DMAP. O grau de acetilação foi calculado pelo ganho em massa, pesando-se as amostras antes e depois da acetilação (Sun et al., 2002).

Na acetilação da palha de arroz, foi testado um sistema reacional livre de solventes, utilizando-se vários catalisadores diferentes (piridina, DMAP, N-metilpirolidina e N-metilpirolidinona). Observou-se um ganho em massa máximo quando a reação foi submetida a um aquecimento de 120°C, por 0,5 horas, utilizando-se 0,4% (m/m) de DMAP:anidrido acético. (Sun et al., 2002).

O mesmo foi feito com a palha de trigo e o maior ganho em massa obtido foi de 19,6% quando a reação foi conduzida a 120°C, por 40 minutos e 0,3% de DMAP (Sun et al., 2004a).

Baseado em estudos de Karimi e Seradj (2001), que relataram o uso de N-bromosuccinimida (NBS) na acetilação de álcoois, como um catalisador altamente eficaz, de baixo custo e comercialmente disponível, Sun et al. (2004b) realizaram um trabalho de acetilação do bagaço de cana-de-açúcar com NBS como catalisador. Os autores observaram que, com o uso de 1% de NBS, na temperatura de 120°C, durante 1 hora de aquecimento, o material apresentou 24,7% de ganho em massa, enquanto a reação desenvolvida nas mesmas condições sem uso de NBS obteve apenas 5,1% de ganho em massa.

O caráter eletrofílico do halogênio nas *N*-haloimidaz, no caso o NBS, é acentuado porque o nitrogênio está ligado a duas carbonilas, tornando-o mais eletronegativo e, conseqüentemente, a ligação N-X é mais polar, aumentando sua reatividade frente aos grupos hidroxílicos dos materiais lignocelulósicos (Souza et al., 2006).

O mecanismo de ação do NBS no processo de acetilação de materiais lignocelulósicos ainda necessita de mais estudos, visto que sua utilização tem sido eficiente no processo de modificação.

Outro fator positivo do NBS é o seu custo, que chega a ser 170 vezes menor que o do DMAP. Sua utilização é viável, do ponto de vista econômico, pois o custo dos reagentes utilizados é uma consideração importante, já que, em análises laboratoriais este fator não é limitante, no entanto, para produção em escala, o custo final do produto é de extrema relevância (Sun et al., 2003).

Para verificar a ocorrência das modificações, algumas técnicas como FT-IR (infravermelho), CP-MAS, RMN (ressonância magnética nuclear de sólido), ¹³C-RMN (ressonância magnética nuclear de carbono 13), TG (termogravimetria) e DSC (calorimetria de exploração diferencial) têm sido

utilizadas. Uma outra forma de se caracterizar modificações ocorridas na superfície de um material pode ser por meio de teste de adsorções de moléculas modelos, como iodo, fenol e azul de metileno.

Análises comparativas nos materiais são feitas antes e depois da modificação, servindo para confirmar a ocorrência da acetilação ou de outra alteração química do material.

2.6 Adsorção

Existem duas categorias de fenômenos de sorção: a absorção e a adsorção. Elas podem ser diferenciadas pelo grau a que a molécula do sorbato interage com a fase do sorvente e sua liberdade para migrar dentro do sorvente. A absorção é um processo em que o soluto transferido de uma fase à outra interpenetra a fase do absorvente ao menos por alguns nanômetros. Na adsorção, a acumulação do soluto está, em geral, restrita à superfície ou à relação entre a solução e o adsorvente. Assim, a adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se, espontaneamente, sobre uma superfície sólida (Foust et al., 1982; Annunciado et al., 2005).

A adsorção é um dos processos mais utilizados para tratamentos de água, purificação de substâncias, remoção de cor e impureza, visto que, na maioria das vezes, ela é reversível. Uma modificação na temperatura e ou pressão pode facilmente provocar a remoção do soluto adsorvido no sólido (Foust et al., 1982).

Dependendo das interações existentes entre o soluto e o solvente, a adsorção pode ser física ou química (quimiossorção).

A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do

próprio soluto, não ocorrendo transferência de elétrons. Na adsorção química ocorrem ligações químicas entre adsorvente e o adsorbato. A distinção entre os dois processos nem sempre é possível, visto que há casos em que os dois tipos de adsorção podem estar ocorrendo. As principais diferenças entre elas estão mostradas na Tabela 1 (Mc Bride, 1994; Martinez, 1990).

TABELA 1. Principais diferenças entre adsorção física e química (Teixeira et al., 2001).

Adsorção física	Adsorção química
Força de van der Waals	Forças eletrostáticas e ligação química
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo à temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

2.6.1 Isoterma de adsorção

A capacidade de adsorção de um determinado adsorvente é função da pressão ou da concentração e temperatura. Quando o estudo deste fenômeno é feito com o objetivo de se obter informações a respeito da área superficial, estrutura porosa e mecanismo de adsorção de um determinado sólido, a construção de curvas, denominadas isotermas de adsorção, é de fundamental importância. As isotermas de adsorção são expressas em relação à quantidade de gás adsorvido ou desorvido por um sólido, à temperatura constante, em função da pressão do gás (Giles et al., 1960; Teixeira et al., 2001).

As isotermas de adsorção não apresentam sempre a mesma forma, já que existem diferenças entre os calores de adsorção e tipo de porosidade existentes entre diferentes adsorventes e adsorbatos. Uma classificação dos diferentes tipos de isotermas universalmente empregada é a classificação de Brunauer, recomendada pela IUPAC, apresentada na Figura 6.

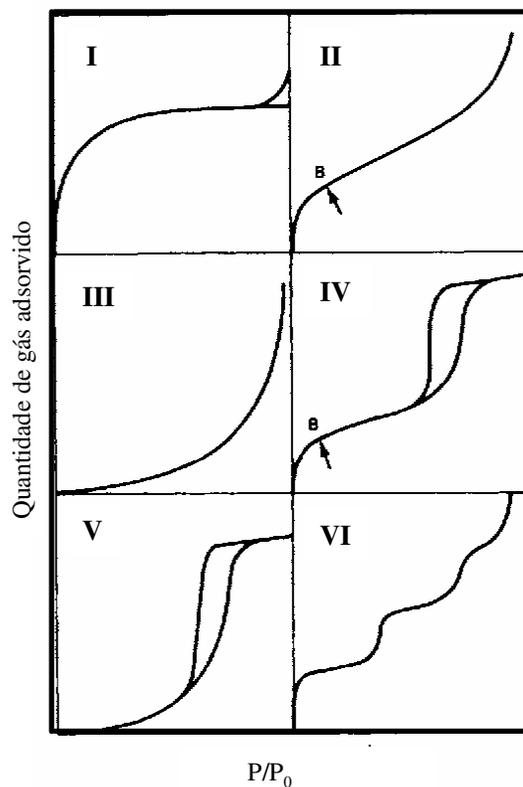


FIGURA 6. Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.

A isoterma do tipo I, também chamada de tipo Langmuir, é característica de sólidos microporosos, caso típico da maioria dos carvões ativados (CA). Como se pode observar, esta isoterma apresenta uma parte quase vertical na primeira região da curva o que se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outra região em que a adsorção seja significativa. A curva mostra uma região

constante que volta a crescer devido ao processo de condensação (Giles et al., 1960; Teixeira et al., 2001).

A isoterma do tipo II é característica de processos de adsorção em sólidos não porosos ou macroporos, ocorrendo adsorção em multicamadas. A isoterma do tipo III é típica de sólidos não porosos ou mesoporosos, em que interações muito fracas ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato. A isoterma do tipo IV se assemelha com a do tipo II, no entanto, nesta ocorre o fenômeno da histerese, que é a não sobreposição da curva de adsorção e dessorção, devido à diferença no processo de evaporação e condensação. A isoterma do tipo V é pouco comum e se assemelha à do tipo IV, mas com interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato. Por último, a isoterma do tipo VI é típica de adsorção em multicamadas em superfícies altamente uniformes (Giles et al., 1960; Martinez, 1990).

As isotermas de adsorção podem ser expressas por modelos de isotermas, sendo que as mais utilizadas são as de Langmuir, Freundlich e BET (Giles et al., 1960).

2.6.1.1 Modelo Langmuir

O modelo Langmuir foi inicialmente criado para explicar adsorções de gases em sólidos, baseando-se em três suposições: (1) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície; (2) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto e (3) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. As equações 1 e 2 descrevem o comportamento da isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{(K_L \cdot C_{eq} \cdot b)}{(1 + K_L \cdot C_{eq})} \quad (\text{Equação 1})$$

Após linearização:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{(K_L \cdot b)} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: q_{eq} é quantidade adsorvida, C_{eq} é a concentração de equilíbrio, b é a capacidade de adsorção máxima e K_L é a constante de adsorção de Langmuir. Ambos (b e K_L) podem ser determinados através do gráfico de C_{eq}/q_{eq} versus C_{eq} . (Mc Bride, 1994)

Por meio do K_L , obtido da equação de Langmuir, é possível determinar os parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) (Equações 3 e 4)

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (\text{Equação 3})$$

$$\ln K_L = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{Equação 4})$$

Em que T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e R é a constante universal dos gases (8,314J/mol.K). K_L é a constante de adsorção de Langmuir e ΔH° e ΔS° a inclinação e o intercepto de um gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$, respectivamente.

2.6.1.2 Modelo Freundlich

A equação 5 representa o modelo Freundlich, que é totalmente empírico:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que q_{eq} = é a quantidade adsorvida, C_{eq} a concentração de equilíbrio, K_F e n são as constantes de Freundlich.

A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida em que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto deve-se à heterogeneidade da superfície (Giles et al., 1960).

2.6.1.3 Modelo BET

O modelo mais utilizado para avaliação de áreas superficiais totais de sólido é o modelo BET. Esse modelo obedece às seguintes restrições descritas:

- _ a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- _ o equilíbrio é alcançado para cada camada;
- _ além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (Peruch, 1997).

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela Equação 6:

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot \left\langle \frac{x}{M} \right\rangle} = \left\langle \frac{1}{B \cdot q} \right\rangle + \left\langle \frac{B-1}{B \cdot q} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{C}{C_s} \right\rangle \quad (\text{Equação 6})$$

Em que: x/M = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio (mg.L^{-1});

C_s = concentração de saturação do soluto (mg.L^{-1});

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg.L^{-1});

B = constante expressiva da energia de interação com a superfície.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Pré-tratamentos

3.1.1 Remoção dos extraíveis

Foram realizadas esterificações com os resíduos do beneficiamento do café (polpa e pergaminho) livres de extraíveis. A remoção dos extraíveis foi feita pela técnica descrita anteriormente (Capítulo 1, item 3.2.6.).

3.1.2 Tratamentos ácido ou básico

A polpa e o pergaminho foram tratados com ácido ou base antes das reações de modificações químicas. Para o tratamento ácido, em um béquer de 1.000 mL foram colocados aproximadamente, 20 g de material, juntamente com 500 mL de uma solução de HCl (pH 2), sob agitação mecânica, durante 2 horas. Em seguida, a amostra foi filtrada e seca à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). O tratamento com base foi feito da mesma forma, utilizando-se uma solução de NaOH (pH 12).

3.2 Esterificação dos materiais

Para as reações de esterificação, aproximadamente 5 g de material (polpa ou pergaminho) foram colocados em um balão de fundo redondo de 500 mL, juntamente com 200 mL de anidrido acético e catalisador. O conjunto foi acoplado a um condensador e aquecido em um banho de óleo, a 120°C, por 4 horas. Após esse tempo, o conteúdo do balão foi filtrado e lavado exaustivamente com álcool etílico e acetona, para a remoção do excesso de anidrido acético e ácido acético.

Os catalisadores utilizados foram piridina (PY), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) e N-bromossuccinamida (NBS). As concentrações para cada catalisador em relação à massa de anidrido acético foram: piridina 5% (m/m), DMAP, 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 e 0,5% (m/m) e NBS 0,5% (m/m).

3.3 Análise dos materiais esterificados

3.3.1 Ganho em massa

O material foi pesado antes e após a reação de modificação química e o ganho em massa (WPG) calculado de acordo com a Equação 7.

$$WPG (\%) = \left(\frac{m_{\text{material tratado}} - m_{\text{material não tratado}}}{m_{\text{material não tratado}}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As amostras esterificadas foram analisadas por FT-IR, na região do infravermelho médio (450 a 4440 cm^{-1}), com uma resolução de 4 cm^{-1} e fazendo-se 8 acumulações. Os espectros do pergaminho e da polpa de café esterificados foram obtidos em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur, utilizando-se pastilhas de KBr, (aproximadamente 3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras esterificadas foram analisadas por MEV. As micrografias foram obtidas pelo procedimento descrito anteriormente (Capítulo 1, item 3.2.12).

3.3.4 Análise elementar (CHN)

As amostras foram analisadas quanto aos teores de C, H e N em um aparelho Perkin Elmer PE 2400. As análises foram feitas em duplicata. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.3.5 Análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG)

As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu-TMA50. As amostras foram aquecida a 10°C/min, com fluxo de ar, de 25° a 750°C.

3.3.6 Teste de hidrofobicidade

As porcentagens de hidrofobicidade do pergaminho e da polpa, em duas diferentes granulometrias (1,7-0,840 e 0,420-0,075 mm), foram determinadas de acordo com Ribeiro et al (2003), testando a partição dos materiais entre uma fase aquosa e fase de hexano. Neste experimento, uma amostra de aproximadamente 1,0 g pesada com precisão de 0,1 mg, foi colocada em um funil de separação, com 20 ml de água. Em seguida, o hexano foi adicionado e o funil agitado por 3 minutos.

A mistura foi, então, deixada em repouso por 5 minutos, o tempo necessário para a separação das fases. A quantidade de material transferida para a fase orgânica foi determinada por filtração, secagem e pesagem, subsequente. Os resultados foram expressos em termos da proporção de material transferido à fase orgânica. Estes valores são estimativas do grau de hidrofobicidade (ou lipofilicidade) dos materiais.

3.3.7 Análise de raios-X / cristalinidade da celulose

Os difratogramas de raios-X do pergaminho e da polpa esterificados foram obtidos, utilizando-se um difratômetro da Phillips, com variação angular (2θ) 5° a 30° empregando-se radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O grau de cristalinidade foi obtido conforme descrito anteriormente (Capítulo 1, item 3.2.13).

3.4 Capacidade de adsorção dos materiais esterificados – adsorção de azul de metileno (AM)

Para os ensaios de adsorção na fase líquida, foi utilizado, como adsorbato, o corante azul de metileno (AM) da Merck. Para os testes, 10 mg de pergaminho (modificado e não modificado) foram colocados em contato com 10 mL de soluções de AM, em diferentes concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 ppm), por 24 h à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Em seguida, a concentração da solução foi avaliada em um espectrofotômetro de UV/VIS (SP-2000) no comprimento de onda de 645 nm.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção dos materiais esterificados, a isoterma de adsorção foi conduzida analisando-se os dados de adsorção por meio do modelo de Langmuir: $C_{eq}/q_{eq} = (1/K_L \cdot b) + [(1/b) \cdot C_{eq}]$ (Equação 2) (Giles et al., 1960).

3.5 Cálculos teóricos

Para avaliar os efeitos eletrônicos na conformação dos intermediários da reação de esterificação utilizando diferentes catalisadores, cálculos de otimização foram feitos pelos métodos semi-empírico AM1 (Stewart, 1989). O critério de convergência foi de $0,001 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$, utilizando-se os seguintes algoritmos de minimização: “steepest descent”, “conjugate gradient” e “quasi Newton-Raphson” (Jensen, 1999; Chesnut, 1996). O arquivo de entrada para os

cálculos de otimização, foram construídos na interface do programa Spartam Pro (Spartan, 2000). Depois de cada otimização foi calculado a constante de força para verificar se as estruturas otimizadas foram na verdade local mínima (frequências não imaginária) ou estado de transição (uma frequência imaginária).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ocorrência da modificação química

Para comprovar a modificação química ocorrida após a esterificação, os materiais modificados foram avaliados quanto ao ganho de massa após a acetilação, teor de hidrofobicidade e analisados por diferentes técnicas, como: FTIR, raios-X, TG, MEV e CHN.

4.1.1 Ganho de massa após a acetilação

Na esterificação dos materiais lignocelulósicos com anidrido acético, alguns hidrogênios de grupos hidroxílicos da parede celular são substituídos por grupos acetil. Logo, apresentam um maior peso molecular. Sendo assim, após a modificação, o material acetilado deve apresentar maior massa que o material não acetilado. De maneira geral, quanto maior o aumento de massa do material acetilado, maior a taxa de acetilação. O efeito de diferentes catalisadores e suas proporções na modificação do pergaminho e da polpa em diferentes granulometrias são mostrados na Tabela 2. Para a polpa sem a retirada dos extrativos, verifica-se uma diminuição da massa (WPG negativo) após a esterificação com ou sem catalisador (reações 1 e 3). Este fato não era esperado, já que, após a acetilação, as amostras devem apresentar um ganho de massa. Esses resultados foram atribuídos à grande quantidade de extrativos presentes na polpa de café (26 %), que devem estar sendo extraídos no processo de esterificação e lavagem do material com álcool e acetona. Comparando-se as reações 3 e 5, observa-se que, quanto menor a granulometria do material, maior a perda de massa após a acetilação. Uma diminuição no tamanho das partículas causa um aumento da área superficial do material, aumentando a acessibilidade dos reagentes e acentuando a retirada dos extrativos.

TABELA 2. Porcentagem de ganho de massa (WPG) após a acetilação por diferentes catalisadores (Piridina, DMAP e NBS) (120°C, 4h).

Reação	Resíduo	Gran. (mm)	Cat.	Cat (%)	Pré- Trat.	WPG (%)
1	PO	>1,70	--	--	--	-0,08
2	PO	>1,70	--	--	SE	6,00
3	PO	>1,70	PY	5	--	-0,02
4	PO	>1,70	PY	5	SE	2,90
5	PO	1,70-0,840	PY	5	--	-8,20
6	PM	1,70-0,840	--	--	--	9,30
7	PM	1,70-0,840	PY	5	--	14,70
8	PM	1,70-0,840	PY	5	SE	13,70
9	PM	1,70-0,840	PY	5	BASE	22,50
10	PM	1,70-0,840	PY	5	ÁCIDO	20,80
11	PM	1,70-0,840	DMAP	0,05	--	8,14
12	PM	1,70-0,840	DMAP	0,10	--	7,81
13	PM	1,70-0,840	DMAP	0,15	--	9,46
14	PM	1,70-0,840	DMAP	0,20	--	
15	PM	1,70-0,840	DMAP	0,50	--	14,80
16	PM	1,70-0,840	DMAP	0,50	BASE	16,40
17	PM	1,70-0,840	DMAP	0,50	ÁCIDO	13,80
18	PM	0,420-0,075	DMAP	0,50	--	12,20
19	PM	0,420-0,075	NBS	0,50	--	15,40

WPG=ganho em massa; Gran.=granulometria; Cat=catalisador; PO=polpa; PM=pergaminho; PY=piridina; DMAP=dimetilaminopiridina; NBS=N-bromosuccinamida; SE.=sem extrativos.

Para verificar a ocorrência da modificação química na polpa e do ganho de massa, os extrativos foram retirados pelo procedimento descrito no Cap1, item 3.2.6. e o material acetilado posteriormente (reações 2 e 4). Um pequeno ganho de massa foi observado, tendo a esterificação sem catalisador (reação 2) gerado um melhor resultado (6,00 %). Para o pergaminho, a presença ou não de extrativos não altera significativamente o ganho de massa. Comparando-se os materiais de partida, o WPG para a polpa foi inferior aos obtidos sem e com a

presença de catalisador para o pergaminho (9,3% e 14,7%, respectivamente – reações 6 e 7).

A variação do grau de acetilação entre a polpa e o pergaminho (reações 5 e 7) pode ser atribuída às diferenças nas proporções de celulose, lignina, hemiceluloses e, principalmente, aos teores de cinzas e extrativos. O grau de acetilação da amostra também depende extensamente do tipo de grupos hidroxílicos presentes, podendo ser fenólicos, benzílicos ou alcoólicos para a lignina e alcoólicos primário ou secundário para hemiceluloses e celulose (Hill et al., 1998).

Segundo Rowell et al. (1987), a reatividade da lignina é maior que a das hemiceluloses, que é maior que a da holocelulose (celulose + hemiceluloses) e a celulose não reage com o anidrido acético na ausência de um catalisador.

Pode-se observar que o maior ganho de massa (WPG) ocorreu quando o pergaminho foi tratado com base ou com ácido antes de ser modificado (reações 7, 9 e 10). O tratamento aumentou a eficiência da acetilação quando foi utilizado como catalisador a piridina. No entanto, somente uma pequena diferença ocorreu quando o material foi previamente tratado com ácido ou com base e depois acetilado, utilizando como catalisador o DMAP (reações 15, 16 e 17).

Comparando-se as reações 7 e 15 (PM piridina e PM DMAP), ambas com a mesma granulometria, pode-se observar que não houve diferença entre os valores de WPG, quando se utilizou 5% de piridina ou 0,5 % de DMAP, sugerindo que o DMAP pode ser até dez vezes mais ativo que a piridina na acetilação do pergaminho. O mesmo foi observado por Sun et al. (2004a), para a acetilação da palha de trigo. Os pesquisadores, utilizando anidrido acético e DMAP de acetilação da palha, encontraram valores de WPG semelhantes aos encontrados neste trabalho.

Os WPGs obtidos utilizando-se concentrações menores que 0,2% de DMAP (reações 11, 12, 13 e 14) foram similares ao da acetilação sem a presença

de catalisador (reação 6). Por outro lado, a utilização de 0,5% (DMAP) nas mesmas condições (reação 15) aumentou em 60% o WPG em comparação com a reação sem o uso de catalisador.

Segundo Sun et al. (2002), um aumento nas proporções de catalisadores nem sempre melhora seu desempenho. Na modificação da palha de arroz, foi observado que a variação de 0,3% para 0,4% na concentração de DMAP não alterou os valores de WPG. Para Rowell (1996a), isso ocorre porque a taxa de difusão dos reagentes na parede celular dos materiais lignocelulósicos é limitada. Segundo ele, os níveis mais avançados de reação são observados na camada secundária (WPG baixo) e os mais altos WPG, que indicam maior grau de substituição, ocorrem na lamela média (onde existe uma maior quantidade de lignina).

Com a diminuição da granulometria do material de partida (reações 15 e 18), não se observou uma mudança significativa nos valores de WPG.

O catalisador NBS foi o que mostrou melhor resultado no processo de modificação do pergaminho, sendo 26% mais eficiente que o DMAP (reações 18 e 19). O papel do NBS nas reações de esterificação ainda não está bem esclarecido. No entanto, sugere-se que esse catalisador aja como uma fonte de Br^+ que ativa, por sua vez, os grupos carbonilas do anidrido acético para produzir um agente acetilante altamente reativo (Figura 7, I). O catalisador é regenerado no final do ciclo, liberando CH_3COOH (Figura 7, 3) (Karimi & Seradj, 2001). Este agente acetilante reage com os grupos hidroxílicos dos materiais lignocelulósicos que, com a eliminação do NBS, produz um material acetilado. O mecanismo proposto é mostrado na Figura 7.

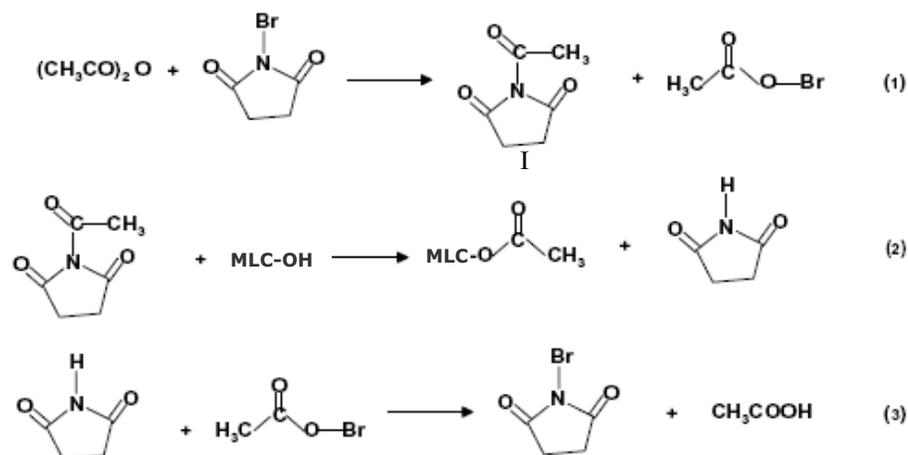


FIGURA 7. Acetilação de materiais lignocelulósicos (MLC-OH), catalisada por NBS (Sun et al., 2004b).

Apesar do ganho de massa evidenciar a troca dos grupos hidroxílicos por grupos acetatos (mais pesados), segundo Rowell (1996a), este resultado não confirma a presença de ligação química entre o composto e a parede celular e outras análises devem ser feitas para confirmar a ligação.

4.2 Análises por FTIR

Os resultados obtidos pelos espectros de FTIR são importantes, pois, segundo Chauchan et al. (2001), eles evidenciam a reação entre o anidrido acético e os grupos hidroxílicos da parede celular da amostra.

Na Figura 8 são mostrados os espectros de FTIR do pergaminho não modificado e modificado utilizando-se diferentes catalisadores. Observa-se a acetilação em todos os tratamentos, independente do catalisador utilizado, pela presença de três bandas características de ligações ésteres: uma em $\sim 1.749\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento de grupos carbonil ($\text{C}=\text{O}$); uma em $\sim 1.374\text{ cm}^{-1}$, referente às ligações C-H do grupo CH_3 do acetil e uma em 1.237 cm^{-1} , referente

à ligação C-O do grupo $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$. Apesar da ocorrência da acetilação nas amostras não é possível observar a diminuição da banda de OH ligado em 3.448 cm^{-1} . Isso se deve à grande quantidade de OH presente no interior da fibra e não acessíveis à modificação química.

Diversos autores, estudando modificações químicas de materiais lignocelulósicos, observaram as mesmas transformações ocorridas nos espectros de amostras não acetiladas e acetiladas. Adebajo & Frost (2004), trabalhando com amostras de algodão, observaram que, após a acetilação com anidrido acético e DMAP, ocorre um aumento de intensidade nas bandas de grupos acetila, 1.742 , 1.368 e 1.220 cm^{-1} . O mesmo foi observado por Sun et al. (2004b) na acetilação de bagaço de cana de açúcar com anidrido acético e NBS.

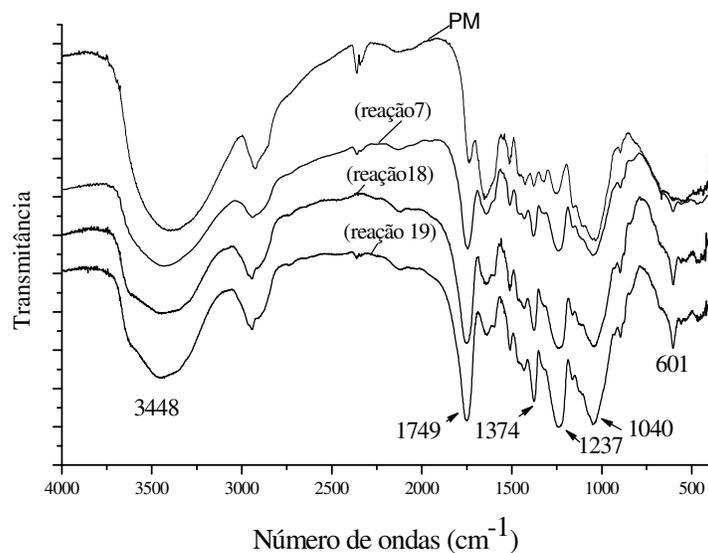


FIGURA 8. Espectros de FTIR. PM-pergamimho não modificado (PM) e dos produtos de reação de esterificação: PM PY (reação 7), PM DMAP (reação 18) e PM NBS (reação 19) (Tabela 2)

A ausência de bandas em 1.840-1.760 cm^{-1} e em 1.700 cm^{-1} indica que o produto está livre de anidrido acético e de subprodutos da acetilação, como o ácido acético.

Na Figura 9 são comparados os espectros dos produtos das reações de esterificação do pergaminho acetilado sem a presença de catalisador (reação 6) e com 0,5% de NBS (reação 19). Os espectros apresentam um mesmo perfil, no entanto, pode-se observar que as bandas relativas aos estiramentos ésteres (1.749, 1.374 e 1.237 cm^{-1}) são mais intensas para o material modificado com NBS, estando de acordo com um WPG de 15,4%, em comparação a 9,3% para o material modificado sem catalisador.

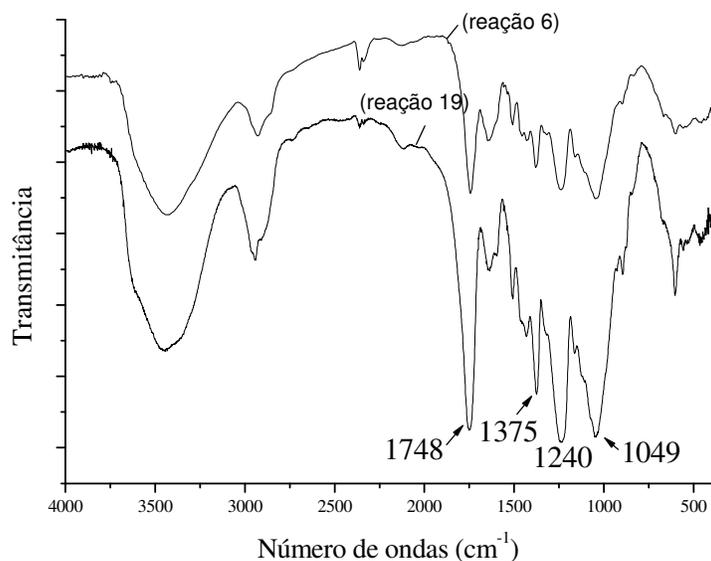


FIGURA 9. Espectros de FTIR - PM sem catalisador (reação 6) e 4- PM NBS (reação 19).

Os materiais que foram tratados previamente com ácido ou base (reações 16 e 17) e posteriormente acetilados com piridina foram os que alcançaram maiores valores de WPG (20,8% e 22,5%, respectivamente). Na Figura 10 são comparados os espectros obtidos desses materiais com o material acetilado utilizando-se 0,5% de NBS. Pode-se observar que não houve diferenças significativas entre as intensidades das bandas relativas aos estiramentos ésteres.

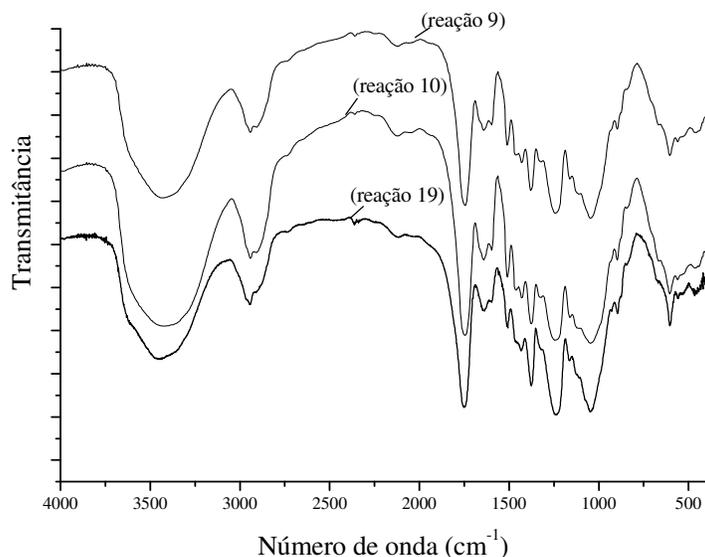


FIGURA 10. Espectros de FTIR dos produtos das reações de esterificação obtidos nas reações: PM PY base (reação 9), PM PY ácido (reação 10) e PM NBS (reação 19).

Na Figura 11 são mostrados os espectros obtidos da polpa não modificada e modificada pelos diferentes tratamentos. Pode-se observar que ocorreu a acetilação em todas as amostras, independente da presença do catalisador ou do extrativo. Dentre elas, a que apresentou uma menor intensidade das bandas relativa aos estiramentos ésteres e maior da banda de OH foi a amostra relativa a reação 4 (2,9% de WPG). Para todas as outras, espectros similares foram observados, com intensidades muito próximas, mostrando que, apesar de as reações 1 e 3 não apresentarem aumento de WPG, não significa a não ocorrência de esterificação.

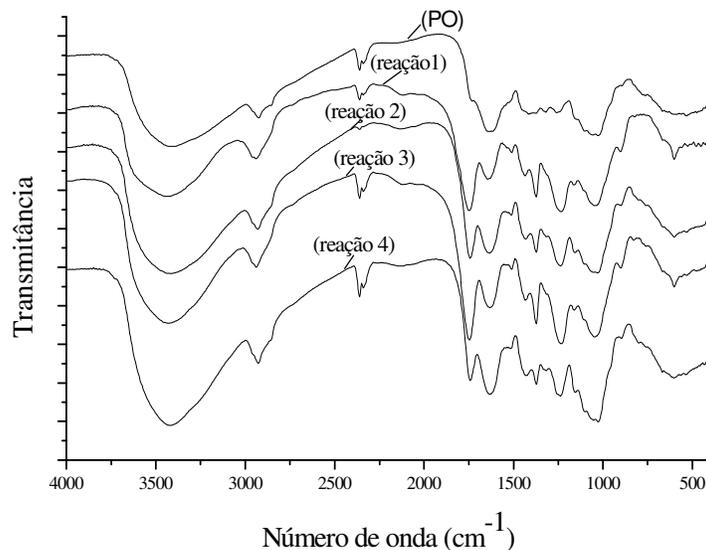


FIGURA 11. Espectros de FTIR da PO - polpa não modificada (PO) e dos produtos de esterificação obtidos nas reações: PO sem catalisador (reação 1), PO sem catalisador e SE (reação 2), PO PY (reação 3) e PO PY SE (reação 4)

Esse resultado corrobora a hipótese de que os materiais, dos quais não foram previamente retirados os extrativos podem perder massa por extração, durante a reação de esterificação.

4.3 Hidrofobicidade

A hidrofobicidade dos materiais lignocelulósicos está diretamente ligada aos grupos hidroxilas da celulose, lignina e hemiceluloses. Esses grupos conferem aos materiais características hidrofílicas. A modificação química, como a esterificação, possibilitaria a formação de grupos menos polares, com características hidrofóbicas ou lipofílicas. Este tipo de modificação é bastante utilizado quando o interesse é adsorção de óleos, fabricação de compósitos, etc.

O grau de hidrofobicidade (ou de lipofilicidade) dos materiais, antes e após a modificação foi estimado correlacionando-se a quantidade de material transferida para a fase orgânica. O teste foi aplicado para o pergaminho (PM) não modificado e para o PM modificado por diferentes processos. Devido à grande perda de extrativos durante o processo de partição entre a fase aquosa e de hexano, o grau de hidrofobicidade da polpa não pôde ser estimado. Os resultados obtidos para o pergaminho se encontram na Tabela 3.

TABELA 3. Porcentagem de hidrofobicidade para o pergaminho antes e após a modificação.

Reação	Amostras	Granulometria	% de hidrofobicidade
---	PM	1,70-0,840	44,2 ± 1,8
---	PM	0,420-0,075	44,6 ± 2,9
6	PM s/ cat	1,70-0,840	80,4 ± 0,4
7	PM PY	1,70-0,840	90,2 ± 0,1
9	PM PY base	1,70-0,840	95,0 ± 1,0
10	PM PY ácido	1,70-0,840	93,8 ± 0,8
15	PM DMAP	1,70-0,840	94,1 ± 0,3
16	PM DMAP base	1,70-0,840	94,4 ± 0,2
17	PM DMAP ácido	1,70-0,840	96,4 ± 1,2
18	PM DMAP	0,420-0,075	94,2 ± 0,2
19	PM NBS	0,420-0,075	93,6 ± 0,6

PM = pergaminho, PY = piridina, DMAP (4-dimetilaminopiridina) e NBS (N-bromossuccinamida).

Não houve diferença na porcentagem de hidrofobicidade, nas diferentes granulometrias. O pergaminho apresentou 44,6% para o material entre 0,420-0,075 mm e 44,2% para 1,70-0,840 mm. Os teores de hidrofobicidade nos materiais lignocelulósicos variam amplamente. O sisal, por exemplo, apresenta 0% de hidrofobicidade, ou seja, é totalmente hidrofílico. As porcentagens

encontradas para a fibra de coco e serragem se assemelham com a do pergaminho e são, respectivamente, 38,6% e 56,5%. Outros materiais, como resíduos de folhas e algumas espécies de plantas aquáticas (*Salvinia* sp.) chegam a ter de 90% a 95% de hidrofobicidade (Ribeiro et al., 2003; Annunciado et al., 2005).

Pode-se observar que todos os materiais modificados aumentaram a porcentagem de hidrofobicidade. O PM sem catalisador (reação 6) mostrou um menor grau de hidrofobicidade (80,4%), confirmando que a utilização de catalisador na modificação química do pergaminho melhora os resultados. Todos os outros materiais adquiriram um grau de hidrofobicidade bastante satisfatório, acima de 90%.

Os dados da Tabela 3 mostram que somente o valor de WPG não é um indicativo da eficiência da reação de esterificação. Comparando-se as reações 10 e 18, observa-se que um aumento de 10 pontos percentuais no WPG não altera significativamente a porcentagem de hidrofobicidade.

4.4 Análise por micrografia eletrônica de varredura (MEV)

Para verificar o efeito morfológico dos diversos tipos de tratamentos, realizaram-se micrografias eletrônicas, algumas das quais são apresentadas nas Figuras 12, 13 e 14. Na Figura 12 estão apresentadas as micrografias da polpa não modificada (a) e acetilada com 5% de piridina (b), (c) e (d) (reação 5).

Pode-se observar o entrelaçamento tridimensional das fibras (Figura 12a) e as transformações ocorridas após o processo de modificação. Na Figura 12b, observa-se uma superfície desorganizada e rugosa, que evidencia o processo de modificação.

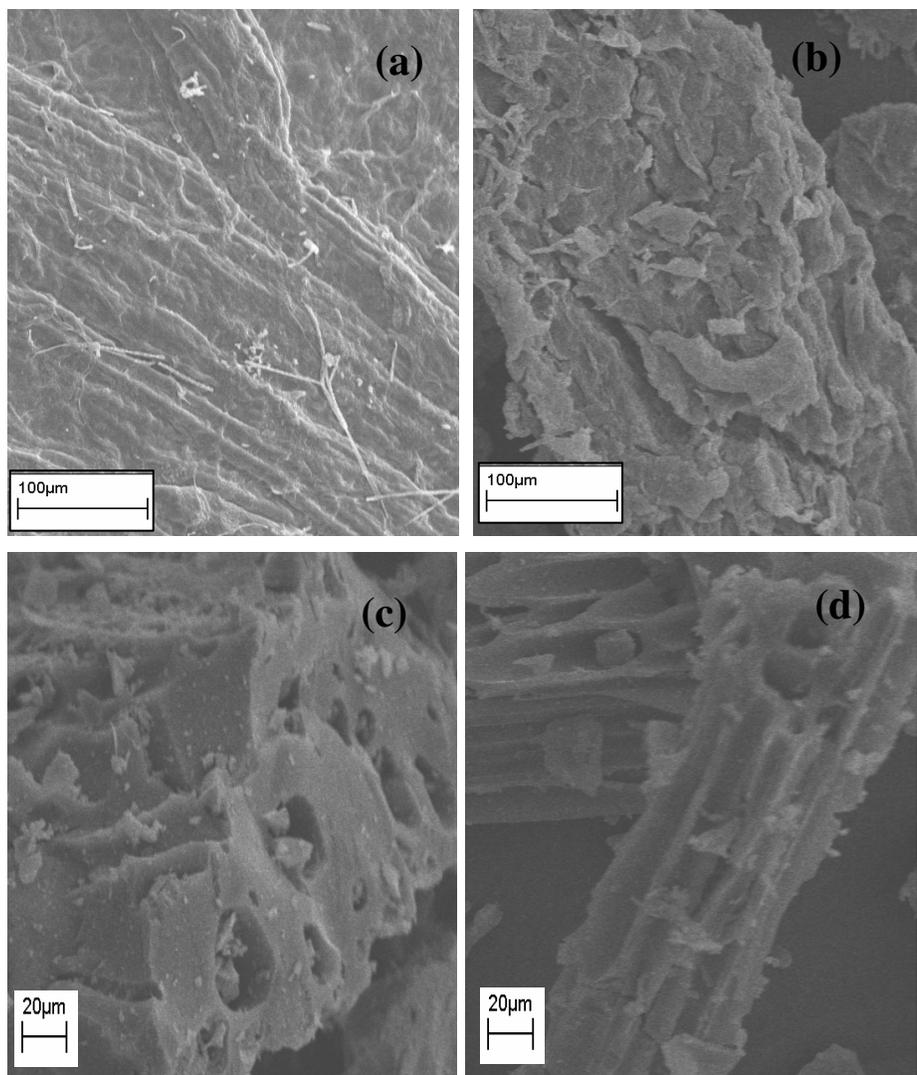


FIGURA 12. Micrografias da polpa não modificada (a), e modificada com piridina (b), (c) e (d) (reação 5).

Algumas micrografias do pergaminho não modificado e modificados na presença de diferentes catalisadores podem ser vistas na Figura 13.

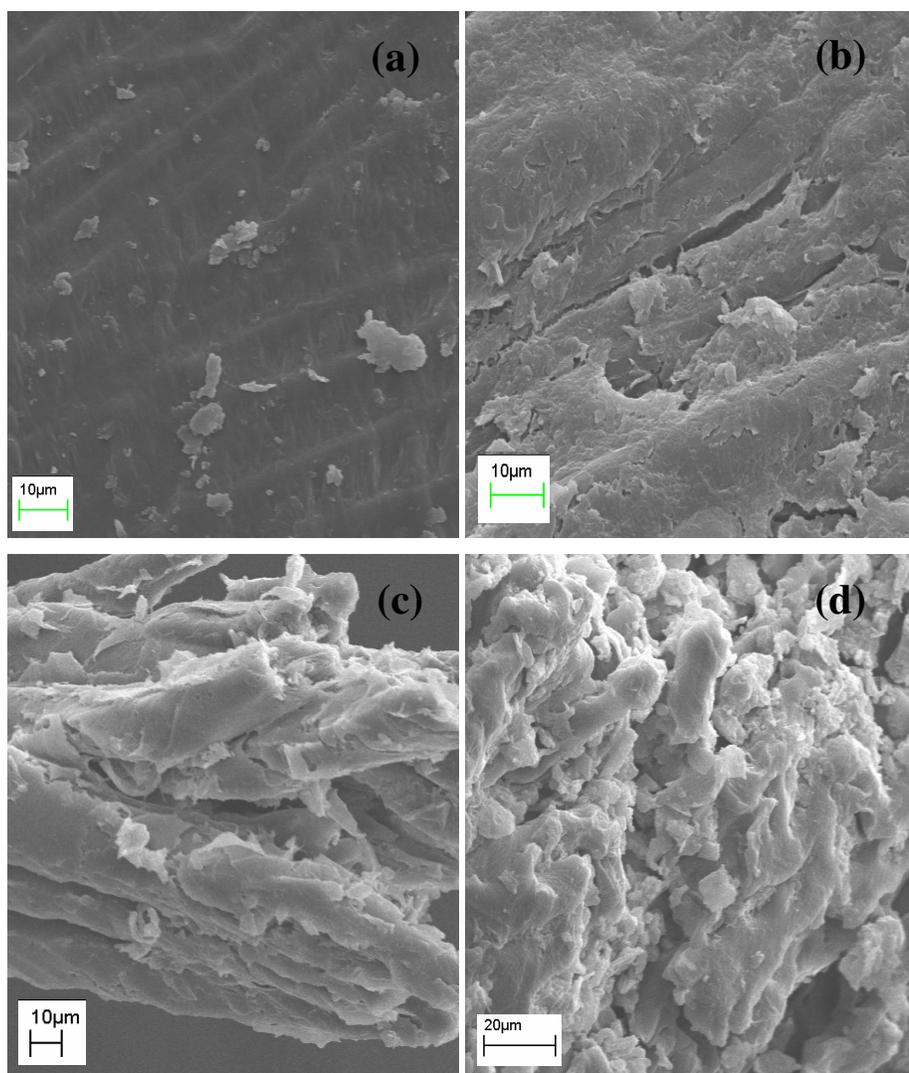


FIGURA 13. Micrografia do PM (a), PM - PY (b) (reação 7), PM DMAP (c) (reação 18) e PM NBS (d) (reação 19).

Comparando-se a superfície do PM (13a) e do PM piridina (13b), observa-se o aparecimento de fissuras e esfoliações causadas pela modificação. No entanto, a superfície (13b) parece menos atingida que as modificadas com DMAP (13c) e NBS (13d), onde uma maior desorganização parece ocorrer. Na

Figura 13d parece que toda a camada mais externa das fibras foi modificada, criando fissuras e canais bem mais profundos e revelando uma estrutura fibrilar mais interna, modificada.

De modo geral, é possível observar que, do ponto de vista morfológico, os processos de modificação afetam a superfície do pergaminho e da polpa similarmente.

Um aspecto diferente é observado na superfície, quando o pergaminho é submetido aos tratamentos com ácido ou base (Figura 14). No PM-PY ácido (14a) a estrutura fibrilar característica de fibras lignocelulósicas aparece, juntamente com algumas fissuras. Na micrografia (14b), o aspecto liso e espelhado da superfície do PM (Figura 13a) parece ser mantido, no entanto fissuras em toda a superfície são observadas de modo bem homogêneo. Provavelmente, as hemiceluloses, por serem mais reativas, são removidas durante os tratamentos com ácido e base.

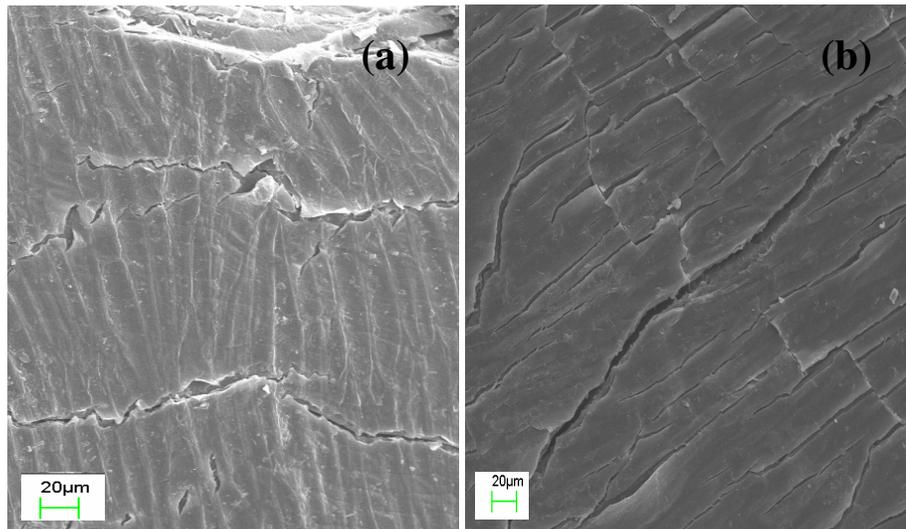


FIGURA 14. Micrografia do PM – PY ácido, (a) e PM – PY base (b).

4.5 Cristalinidade da celulose

O grau de cristalinidade determinado para o pergaminho não modificado (PM) e para os materiais modificados por diferentes catalisadores está mostrado na Tabela 4. É possível observar, para todas as amostras de pergaminho, uma diminuição na cristalinidade após o processo de modificação, com ou sem a presença do catalisador e independentemente do catalisador utilizado.

TABELA 4. Valores de porcentagens de cristalinidade relativas para o pergaminho e polpa.

Reação	Amostra	Granulometria	% de cristalinidade
---	PO	1,70-0,840	25,53
5	PO PY	1,70-0,840	32,00
---	PM	1,70-0,840	51,81
6	PM s/ cat.	1,70-0,840	45,07
7	PM PY	1,70-0,840	44,82
14	PM NBS	0,420-0,075	31,43
15	PM DMAP	1,70-0,840	36,29
16	PM DMAP base	1,70-0,840	37,76
17	PM DMAP ácido	1,70-0,840	38,62
18	PM DMAP	0,420-0,075	38,00

PM = pergaminho, PO = polpa, PY = piridina, DMAP = dimetilaminopiridina e NBS = N- bromossuccinamida

Para o pergaminho, as reações de modificação sem catalisador e utilizando piridina como catalisador (reações 6 e 7) promoveram uma diminuição de, aproximadamente, 7 pontos percentuais na cristalinidade. Para o DMAP, independente do pré-tratamento e granulometria, a cristalinidade ficou em torno de 37% a 38% (diminuindo, aproximadamente 14 pontos percentuais).

A maior alteração na cristalinidade da celulose foi quando se utilizou o catalisador NBS, em que uma redução de mais de 20 pontos percentuais foi observada. A diminuição da cristalinidade após o processo de modificação mostra que grupos ésteres estão sendo introduzidos, causando alterações no arranjo ordenado da celulose e que a modificação está sendo efetiva, visto que as regiões cristalinas são menos acessíveis aos reagentes por causa das fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

Por meio deste dado, pode-se inferir que a modificação com o NBS foi mais efetiva que com a piridina, já que, no processo de modificação, utilizaram-se 5% de piridina e 0,5% de NBS, respectivamente.

Um efeito inverso é observado para a polpa acetilada; a cristalinidade aumentou depois da modificação. Isso ocorreu, possivelmente, devido ao aumento da remoção de constituintes amorfos durante o tratamento. Parte das hemiceluloses poderia ser solubilizada e, por serem amorfas, quando extraídas causam um aumento da cristalinidade relativa dos materiais (Bianchi, 1995).

4.6 Análise de CHN

As análises de CHN do pergaminho e da polpa não modificados e modificados foram feitas para se observar o ganho de carbono após a acetilação, já que, no processo, grupos hidroxílicos estão sendo trocados por grupos acetil. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5. Análise de CHN do material não modificado e modificado por diferentes reações.

Reação	Amostras	% C	% H	% N	% O	% GC
-	PO	38,7	5,4	1,6	54,3	-
5	PO PY	45,8	5,5	1,3	47,4	18,3 ± 0,03
-	PM	44,0	5,4	0,7	49,9	-
7	PM PY	48,5	-	-	-	10,2 ± 0,01
9	PM PY base	48,7	5,1	0,3	46,0	10,7 ± 0,01
10	PM PY ácido	49,0	5,1	0,3	45,7	11,4 ± 0,02
15	PM DMAP	49,2	4,9	0,2	45,7	11,6 ± 0,00
16	PM DMAP base	49,7	4,9	0,1	45,4	12,9 ± 0,00
17	PM DMAP ácido	49,8	4,9	0,1	45,2	13,2 ± 0,01
19	PM NBS	48,1	5,7	0,3	45,9	9,3 ± 0,01

GC = ganho de carbono após a modificação PO = polpa, PM = pergaminho, PY = piridina, DMAP = 4 - dimetilaminopiridina e NBS = N-bromossuccinamida

Os cálculos de % de ganho de carbono foram feitos pela Equação 7.

$$\%GC = \left[\frac{(\%CPM_{cat} - \%CPM)}{\%CPM} \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Em que: %GC é ganho de carbono após a modificação, %CPM é o conteúdo de carbono no pergaminho não modificado e % de CPM_{cat.} é o conteúdo de carbono nos pergaminho acetilados pela ação de diferentes catalisadores .

Pode-se observar um aumento de 18% na porcentagem de carbono para a polpa acetilada, oito pontos percentuais acima das demais amostras acetiladas (Tabela 5). Esse resultado foi atribuído à perda de extrativos, compostos com

relação carbono/oxigênio baixa, aumentando relativamente a porcentagem de carbono na polpa acetilada.

Não houve diferença significativa de %C entre os produtos de diferentes reações, variando o ganho de carbono entre 9,3% e 13,2 %. Esses dados permitem inferir que, aproximadamente, a cada sete carbonos presentes no material, um é adicionado pela modificação.

Esses resultados demonstram que, independente da reação, o limite máximo de esterificações de grupos hidroxílicos na parede celular deve ter sido alcançado.

4.7 Análises termogravimétricas

As curvas termogravimétricas direta (TG) e diferencial (DTG) do pergaminho não modificado (PM) e modificado utilizando piridina e DMAP (reações 7 e 15, Tabela 2), podem ser vistas nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

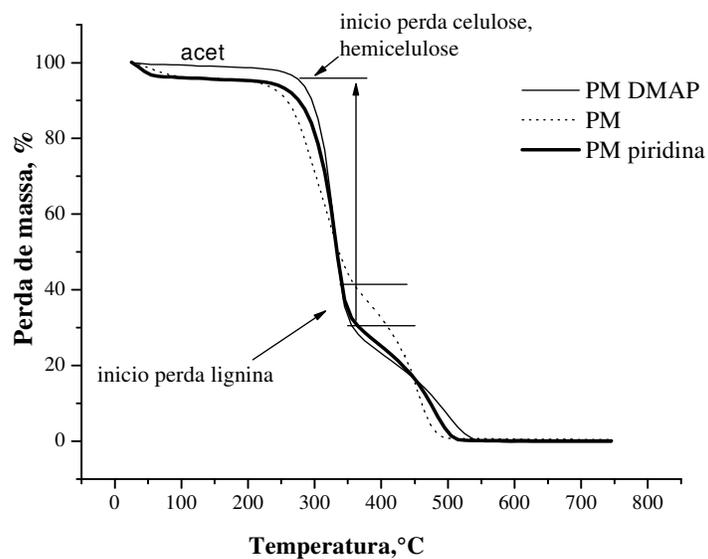


FIGURA 15. Curvas de TG das amostras de pergaminho não modificado PM, PM DMAP (reação 15) e PM piridina (reação 7).

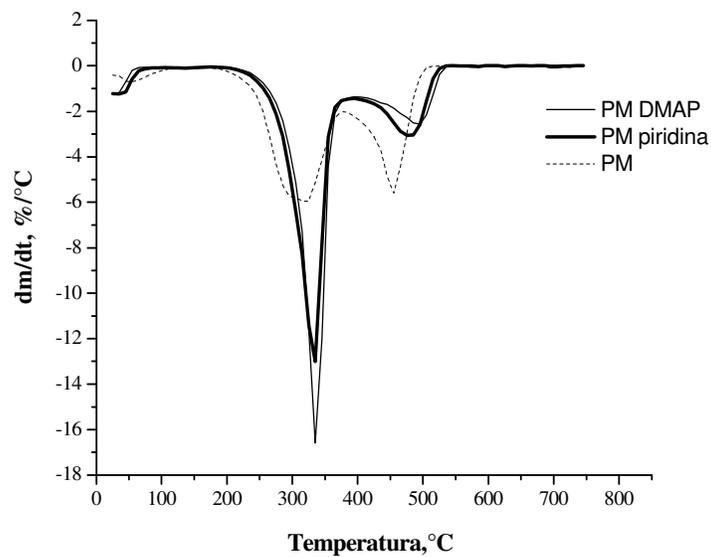


FIGURA 16. Curvas de DTG das amostras de pergaminho não modificado PM, PM DMAP (reação 15) e PM piridina (reação 7)

Três zonas de perda de massa podem ser observadas: a primeira em ~ 50°C, devido a uma pequena perda de água, enquanto a segunda e a terceira são devidas aos processos de termoconversões dos materiais. Dentre os três biopolímeros presentes nos materiais lignocelulósicos (celulose, hemiceluloses e lignina), as hemiceluloses são menos resistentes à degradação térmica, seguidas pela celulose e lignina (Seye et al., 2000). Logo, a segunda zona de conversão ocorrida entre 300°C a 330°C, pode ser atribuída às hemiceluloses e à celulose e a terceira, entre 450°C a 490°C, à lignina.

Nas Figuras 15 e 16 pode-se verificar que há uma diferença de perda de massa na termoconversão ocorrida entre 300°C e 330°C. Para os três materiais a maior perda massa foi observada para o PM DMAP (71%), seguido pela PM PY (66%) e PM (53%). Esses resultados sugerem que deve estar ocorrendo uma maior acetilação dos materiais celulósicos para o PM DMAP do que PM PY. Já para a termoconversão ocorrida entre 450°C e 490°C também observa-se uma variação de massa, porém a ordem observada é inversa, o que contribui para a hipótese de que o catalisador DMAP é mais eficiente na acetilação dos materiais celulósicos, uma vez que todos os sistemas devem ter eficiência semelhante na acetilação das ligninas.

A DTG dos pergaminhos: PM DMAP, PBM DMAP e PAM DMAP (reações 15, 16 e 17 da Tabela 2) é mostrada na Figura 17.

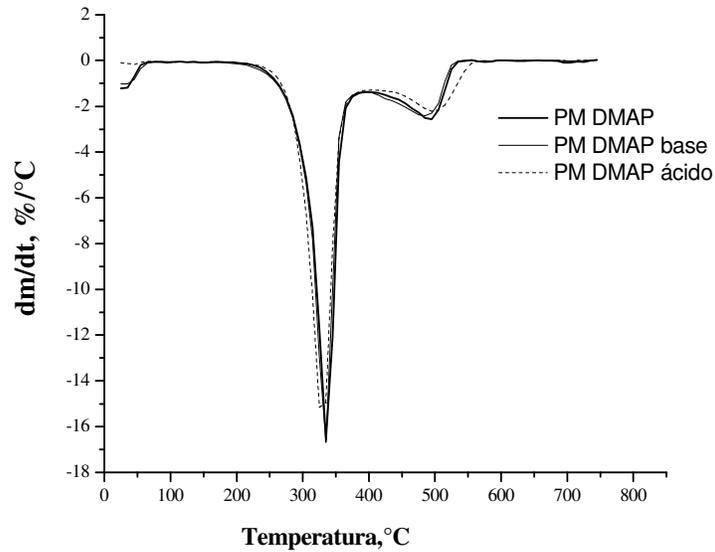


FIGURA 17. Curvas de DTG das amostras de PM DMAP, PM DMAP ácido e PM DMAP base.

Pode-se observar que não houve diferença para as amostras que sofreram tratamentos ácidos e básicos antes da modificação com DMAP. Esse resultado sugere que deve ter ocorrido a acetilação máxima dos grupos OH disponíveis.

4.8 Adsorção de azul de metileno

As isotermas de adsorção de azul de metileno (AM) nas amostras de pergaminho, antes e após a modificação, são mostradas na Figura 18 e relacionam a quantidade adsorvida de AM por massa de material (q_{eq}) e as concentrações restantes de AM (C_{eq}) nas soluções aquosas.

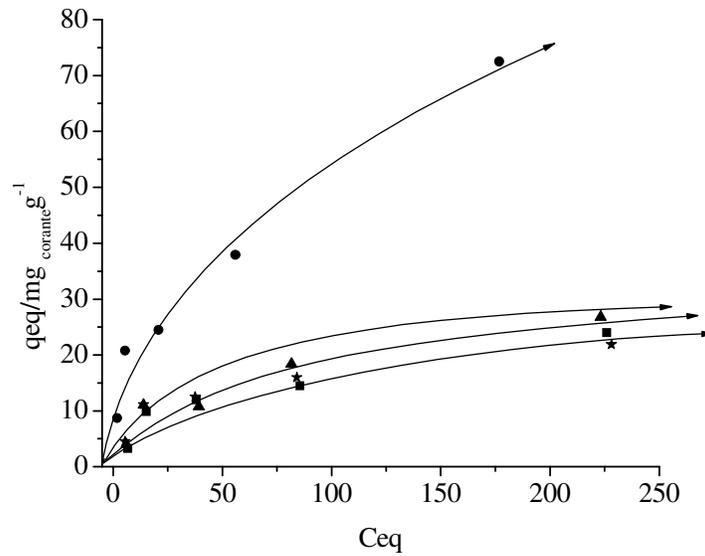


FIGURA 18. Adsorção de azul de metileno ● PM, ▲PM DMAP, ■ PM PY, ★ PM NBS

As isotermas podem ser classificadas de acordo com a IUPAC, como do tipo I. O modelo de adsorção de Langmuir foi adotado para calcular a capacidade máxima de adsorção de AM (Tabela 6).

TABELA 6. Adsorções máximas de azul de metileno.

Reação	Amostras	Equação de ajuste linear	R ²	Ads. Máx.(mg/g)
---	PM	0,01258 X + 0,2414	0,9900	80 ± 6
5	PM PY	0,03324X + 2,1793	0,9836	30 ± 4
18	PM DMAP	0,03483 X+ 1,3771	0,9945	29 ± 2
19	PM NBS	0,04166 X + 1,1619	0,9934	24 ± 2

PM = pergaminho, PY = piridina, DMAP = dimetilaminopiridina e NBS = N- bromossuccinamida

Todas as amostras de pergaminho modificadas apresentaram diminuições nas adsorções de AM, como mostrado na Tabela 6. A esterificação utilizando a piridina, DMAP e NBS como catalisadores proporcionaram uma queda na adsorção de AM de, aproximadamente, 60%. Os valores de adsorção máxima para os três catalisadores não diferem entre si. Observa-se a ocorrência da hidrofobização pela diminuição da adsorção do AM, porém, com base nesses dados, não é possível afirmar qual o melhor catalisador.

A diminuição da adsorção de AM ocorre porque o processo de adsorção depende de vários aspectos e um deles é a relação entre o tipo de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a polaridade e a hidrofobicidade do adsorbato (Salame e Baandorz, 2003). A troca de grupos hidroxílicos por grupos ésteres no adsorvente torna-o mais hidrofóbico como mostrado na Tabela 3. Logo, sendo o azul de metileno uma molécula catiônica (Figura 19), sua afinidade pelo adsorvente, conseqüentemente, diminui. Sendo assim, quanto menor a adsorção de azul de metileno, mais hidrofóbico deve ser o material adsorvente.

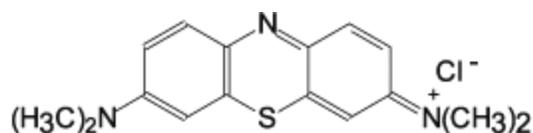


FIGURA 19: Molécula do corante azul de metileno (AM)

4.9 Cálculo teórico das energias de ativação

A obtenção dos parâmetros estruturais e energias do estado de transição e intermediários são fundamentais para a compreensão de sua reatividade química. Com o objetivo de compreender melhor os resultados experimentais, estudos teóricos desses parâmetros foram feitos, utilizando-se o método semi-empírico AM1 (STEWART, 1989). As conformações obtidas da otimização foram submetidas a cálculos do estado de transição e dos intermediários de reação. Para os cálculos, utilizou-se, como molécula análoga, a glicose, substituindo-se os hidrogênios das hidroxilas dos carbonos 1 e 4 por grupos CH_3 , como mostrado na Figura 20.

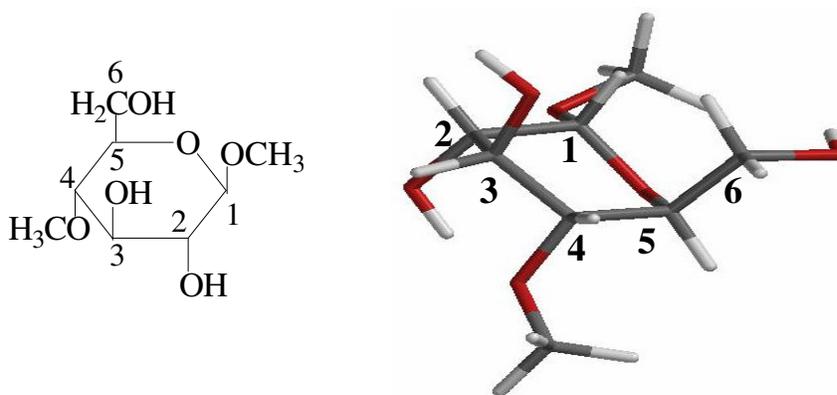


FIGURA 20: Estrutura da molécula análoga utilizada nos cálculos teóricos, indicando os diferentes grupos hidroxílicos.

Propôs-se que a reação entre o catalisador e o anidrido acético ocorresse primeiro, ou seja, que essa etapa é rápida e não limita o processo, formando um intermediário de reação que reagiria, posteriormente, com os diferentes grupos hidroxilaas (Carey, 2000) (Figura 21).

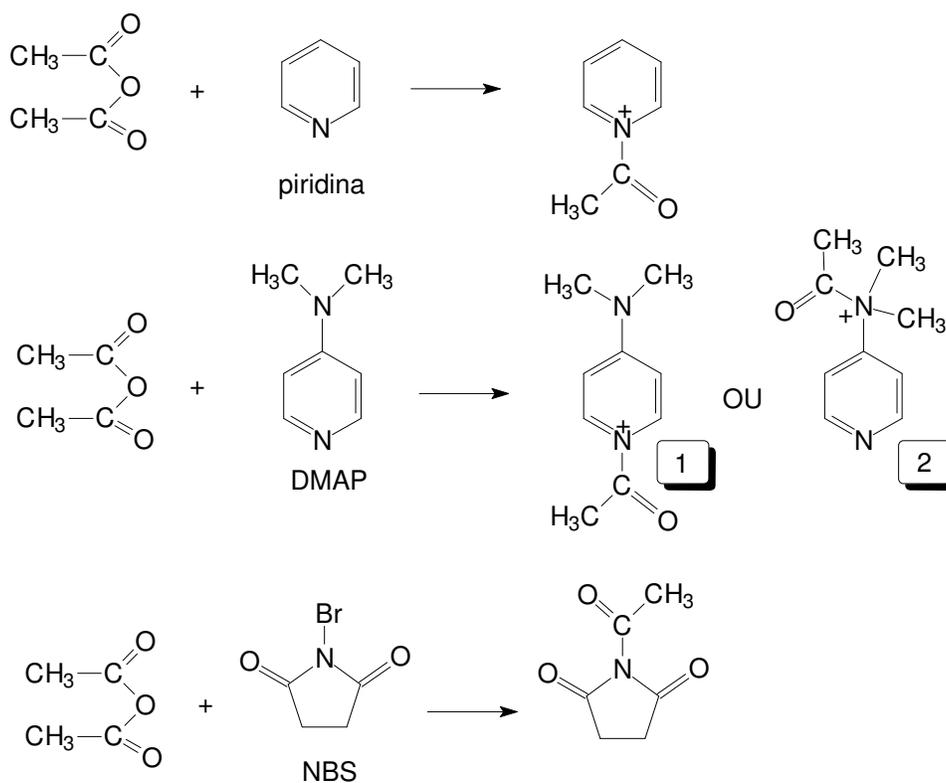


FIGURA 21: Reações entre o anidrido acético e o catalisador para formar os intermediários de reação.

A reação com DMAP forma dois prováveis intermediários de reação que foram testados (DMAP 1 e 2).

Os resultados da energia de ativação da reação entre os intermediários e as hidroxilas dos carbonos 2, 3 e 6 estão na Tabela 7. Observa-se que, com o uso do catalisador NBS, obtêm-se menores valores de energia de ativação, indicando uma maior velocidade da reação de esterificação das polioses pelo anidrido acético. Com a utilização da piridina, obtêm-se os maiores valores de energia de ativação. Devido ao modelo de cálculo utilizado (molécula análoga isolada, no vácuo), não é possível afirmar qual grupo OH (2, 3 ou 6) é mais susceptível ao ataque do intermediário (Tabela 7). Assim, os valores de energia de ativação obtidos para as diferentes hidroxilas não são suficientemente distintos para serem comparados. Entretanto, pode-se afirmar que o NBS é o melhor catalisador para todas as hidroxilas.

TABELA 7. Valores de energia de ativação (kcal/mol^{-1}) da reação entre os diferentes grupos OH da molécula análoga e o intermediário (catalisador).

	OH2	OH3	OH6
NBS	0,19	1,08	1,12
DMAP 1	3,49	1,28	4,67
DMAP 2	0,87	3,82	2,86
Piridina	2,55	4.46	3,80

Os resultados dos cálculos teóricos estão de acordo com os dados experimentais obtidos. Assim uma possível ordem de eficiência do catalisador no processo de acetilação pode ser proposta: NBS>DMAP>PIRIDINA.

O diagrama de energia da reação entre a glicose análoga (hidroxila do carbono 6) e NBS acetilado encontra-se na Figura 22.

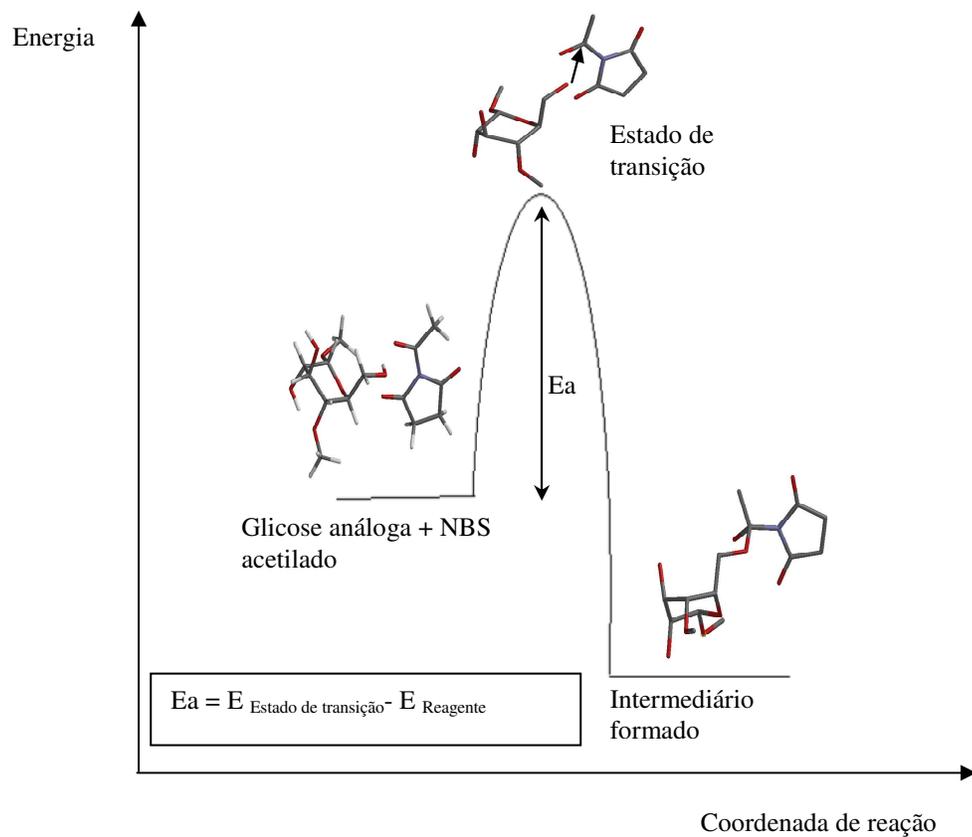


FIGURA 22. Diagrama de energia para a formação do intermediário a partir da glicose análoga + NBS acetilado.

5 CONCLUSÃO

Para ambos os resíduos utilizados, polpa e pergaminho, a presença de catalisadores aumenta, significativamente, a eficiência da acetilação.

Os espectros de FTIR das amostras modificadas apresentam bandas de acetato em ~ 1.740 , 1.370 e 1.230 cm^{-1} , correspondentes às ligações C=O, C-O, e C-H (de $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$). Após a esterificação, o pergaminho apresentou um maior WPG quando foi tratado previamente com base e ácido e, depois, acetilado. No entanto, as análises de FTIR e raios-X mostraram que o pré-tratamento não melhora a eficiência da reação de esterificação.

Os difratogramas de raios-X mostraram que, para o pergaminho, após a modificação química, ocorreu a diminuição da cristalinidade do material, sugerindo que grupos ésteres estão sendo introduzidos, causando alterações no seu arranjo ordenado. A maior diminuição da cristalinidade foi observada quando se utilizou o NBS. Comportamento oposto foi verificado para a polpa, na qual, após a modificação, há um aumento da cristalinidade, provavelmente devido à remoção dos componentes amorfos durante a esterificação.

Testes de adsorção de azul de metileno mostraram que os materiais modificados são mais hidrofóbicos (diminuição do q_{max}), porém, a precisão dos experimentos não permite inferir quantitativamente sobre qual material apresentava maior hidrofobicidade.

Por meio das diferentes técnicas foi possível concluir que a polpa apresentou menores índices de modificação, comparada ao pergaminho.

Os resultados indicam a viabilidade da esterificação e, conseqüentemente, da produção de um material hidrofóbico a partir dos resíduos sólidos gerado pela despolpa úmida dos grãos de café. A reação na presença de

NBS apresenta maior eficiência pelo processo de modificação química com anidrido acético, sendo uma alternativa é piridina e ao DMAP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBAJO, O.M.; FROST, L.R. Acetylation of raw cotton for oil spill cleanup application: an FTIR and ^{13}C MAS NMR spectroscopic investigation. **Spectrochimica Acta part A**, Oxford, v.60, n.1/2, p.2315-2321, 2004.

ANNUNCIADO, T.R.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; AMICO, S.C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v.50, p.1340-1346, 2005.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITTO, J.O. **Química da madeira**: manual didático. Piracicaba: USP Centro Acadêmico “Luiz de Queiróz”, 1989.

BIANCHI, M. L. **Polpação de palha de milho utilizando-se diferentes processos organosolv**. 1995. 76p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAREY, F.A. **Organic chemistry**. 4.ed. Mc Graw-Hill, 2000. 1051p.

CHAUCHAN, S.S. et al. Moisture adsorption behavior of esterified rubber wood (*Hevea basileis*). **Holz als Roh-und Werkstoff**, v.59, n.4, p.250-253, 2001.

CHESNUT, D.B. “**Reviews in computational chemistry**” New York: Verlag Chemie, 1996. v.1, 8, p.245.

COLLINGS, G.F.; YOKOYAMA, M.T.; BERGEN, W.G. Lignin as determined by oxidation with sodium chlorite and a comparison with permanganate lignin. **Journal of Dairy Science, Savoy**, v.61, p.1156, 1978.

CORTI, G.S.; BOTARO, V.R.; GIL, L.F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em soluções aquosas usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.14, n.5, p.313-317, 2004.

CROON, I.; TIMMELL, T.E. Distribution of substituents in a partially methylated xylan. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v.82, n.13, p.3416-3418, 1960.

FOUST, S. A. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

GAREGG, P.J. Synthesis and reactions of glycosides. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, Washington, v.59, p.69-134, 2004.

GILES, C.H. et al. Studies in adsorption .11. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the chemical society**, v.3, p. 406, 1960.

GLASSER, W.G. et al. Isolation options for non-cellulosic heteropolysaccharides (HetPS) Cellulose. **Netherlands**, v.7, p.299–317, 2000.

HAINES, A.H. Relative reactivity of hydroxyl groups in carbohydrates. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, Washington**, v.33, p.11-19, 1976.

HILL, C.A.S. et al. Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. **Holzforschung**, Berlin, v.52, p.623–629, 1998.

HOFLE, E.G.; STEGLICH, W.; VORBRUGGEN, H. 4-Dialkylaminopyridines as highly active acylation catalyst. **Angewandte Chemie International Edition, Germany**, v.17, p.569–583, 1978.

HON, D.N.S.; SHIRAISHI, E.N. **Wood and cellulosic chemistry**. New York, 1991.

JEFFRIES, R. ROBERTS, J.G.; ROBISON, R. N. Accessibility and reaction sites in cotton. **Textile Research Journal**, v.38, n. 3, p. 234, 1968.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. London: J. Wiley, 1999.

KARIMI, B.; SERADJ, H. N-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions. **Synlett**, New York, v.4, p.510–519, 2001.

KARR, G.S.; SUN, X.Z. Strawboard from vapor phase acetylation of wheat straw. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v.11, p.31–41, 2000.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G.O.; WILLIAMS, E. P. A. (Eds). **Cellulosics:** chemical, biochemical and material aspects. Ellis: Horwood, Chichester, 1993.

KIGUCHI, M. Surface modification and activation of wood. In: HON. D. N. S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials.** New York: Marcel Dekker. 1996. p 197-228.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira:** manual didático. 3.ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

KOGA, M.E.T. **Celulose e papel.** 2.ed. São Paulo IPT/SENAI, 1988. v.1, p.46-113.

KUMOR, S.; AGARWAL, S.C. Chemical modification of wood with tioacetic acid. In: _____. **Graft copolymerization of lignocellulosic fibers.** New York: American Chemical Society, 1982. p.303-320.

LAI, Y. Z. Reactivity and accessibility of cellulose, hemicelluloses, and lignins. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials.** New York: M. Dekker, 1996. p.35-96.

MÅNSSON, P. Quantitative-determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. **Holzforschung.** Berlin, v. 37, n. 3, p. 143-146, 1983.

MARTINEZ, J.M.M. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores. In: _____. Adsorción de gases y vapores por carbones. Alicante: Secretariado de publications de la Universidad de Alicante, 1990. p.4-50.

MEISTER, J.J. Chemical modification of lignin. In: HON. D. N. S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials.** New York: Marcel Dekker. 1996. p 129-158.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of solids.** Oxford: Oxford University, 1994. p.3973-3993.

NORIMOTO. M. Viscoelastic properties of chemically modified wood. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials.** New York: M. Dekker, 1996. p.311-330.

OKINO, E.Y.A.; ROWELL, R.M.; LANGE, S.E. Utilization of Eucalyptus grandis and Pinus taeda from Brazilian plantations to make dimensionally stabilized flakeboard. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.48, n.4, p.247–253, 1996.

PERUCH.B.M.G, **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

PHILIPP, B.; WAGENKNECHT, W.; NEHLS, I. In: _____. **Cellulose: structural and fundamental aspects**. Ellis Horwood: Chichester, 1989. p.173.

RIBEIRO, T.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, Great Britain, v.8. n.5-6, p.483–489, 2003.

ROWELL, R.M. Chemical modification of wood. In: HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York: M. Dekker, 1990. p.703-756.

ROWELL, R.M. Performance driven composites from lignocellulosic resources. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE TECHNOLOGY OF COMPOSITE MATERIALS. 2001, Mar del Plata. **Proceedings...** Mar del Plata, 2001. p.29-32.

ROWELL, R.M. Chemical modification of wood: a review. **Commonwealth Forestry Bureau**, Oxford, England, v.6, n.12, p.363-382, 1983.

ROWELL, R.M. et al. Biological resistance of southern pine and aspen akeboards made from acetylated akes. **Journal of Wood Chemical Technology**, v.7, p.427–440, 1987.

ROWELL, R.M. Chemical modification of nonwood lignocellulosics. In: HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker. 1996a. p. 229-246

ROWELL, R.M. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. In: HON, D.N.S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: M. Dekker, 1996b. p.295-310.

ROWLAND, S.P.; BERTONIERE, N.R. Chemical Methods of Studying Supramolecular Structure. In: NEVELL, T.P.; ZERONIAN; S.H. **Cellulose Chemistry and Its Applications**. Ellis Horwood Limited, West Sussex, England, 1985, p. 112

SALAME, I.I.; BAANDORZ, J. T. Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloids and Interface Science**, v.264, p.307-312, 2003.

SALIBA, E.O.S. et al. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química- revisão bibliográfica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SCHMORAK, J.; ADAMS, G. A. Tappi, p.40: 378 1957.

SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000. **Anais...** Campinas: Agrener, 2000.

SJÖSTRÖM, E. **Wood polysaccharides, wood Chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic, 1981.

SOUZA, S.P.L.; SILVA, J.F.M.; MATTOS, M.C.S. *N*-halossacarinas: Reagentes úteis (e alternativos) em síntese orgânica **Química Nova**, v.29, n.5, p.1061-1064, 2006.

SPARTAN, 2000. PC Spartan *Pro*[®] 1.0.5, Wavefunction., 2000.

STEWART, J.J.J. The semi-empirical pmetm. **Journal Computational Chem.**, v.10, p.209, 1989.

SUN, C.R. et al. Effect of tertiary amine catalysts on the acetylation of wheat straw for the production of oil sorption-active materials. **Comptes Rendus Chimie**, v.7, p.125-134, 2004.

SUN, F.X.; SUN, C.R.; SUN, X.J. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalysts under mild reaction conditions for the production of oil sorption- active materials. **Bioresource Techenology**, v.95, p. 343-350, 2004.

SUN, F.X.; SUN, C.R.; SUN, X.J. Acetylation of rice straw with or without catalysts and characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p. 6428-6433, 2002.

SUN, X.F. et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. **Carbohydrate Polymers**, v.53, n. 4, p.483-495, 2003.

TEIXEIRA, G.V; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

VAN SOEST, P.J.; WINE, R.H. The determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, v.51, p.780-785, 1968.

WILLIAMS J.M.; RICHARDSON A.C. Selective acylation of pyranosides—II. Benzoylation of methyl 6-deoxy- α -L-galactopyranoside and methyl 6-deoxy- α -L-mannopyranoside. **Tetrahedron**, v.23, n.4, p.1641-1646, 1967.

CAPÍTULO 3
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DO PERGAMINHO (RESÍDUO GERADO PELA DESPOLPA
ÚMIDA DOS GRÃOS DE CAFÉ)

RESUMO

BRUM, Sarah Silva. Produção e caracterização de carvão ativado a partir do pergaminho (resíduo gerado pela despolpa úmida dos grãos de café). In:____. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais** 2007. Cap. 3, p.112-138. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.⁵

O resíduo do beneficiamento do café (pergaminho) foi empregado como precursor para a produção de carvão ativado (CAP) utilizando o $ZnCl_2$ como agente ativante. O produto foi caracterizado por infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção/dessorção de N_2 77 K. O carvão ativado foi testado como adsorvente para a remoção do corante orgânico, azul de metileno (AM) em solução aquosa. O carvão produzido é composto principalmente de microporos, com área BET de $522\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os espectros de FTIR e micrografias mostraram a ocorrência de pirólise e a modificação na morfologia do material. A capacidade máxima de adsorção do CAP para o corante AM foi de, aproximadamente, 190 mg.g^{-1} , sendo comparável à do carvão ativado comercial (232 mg.g^{-1}).

⁵ Comitê Orientador: Maria Lucia Bianchi - UFLA (Orientador); Mário César Guerreiro - UFLA (Co-orientador).

ABSTRACT

BRUM, Sarah Silva. Production and characterization of activated carbon from parchment (residues from wet processing of coffee). In:____. **Characterization and chemical modification of coffee processing solid residues for production of new materials** 2007. Cap. 3, p. 106-129. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras⁶

The coffee processing residue (parchment) was used as precursor for production of activated carbon with the $ZnCl_2$ active agent. The product was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscopy (SEM) and N_2 adsorption/desorption at 77K. The activated carbon was tested as adsorbent for removal of the organic dye methylene blue from aqueous medium. The activated carbon presented, in most part, microsporous structure, with $522\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ of area BET. The FTIR spectra and SEM micrograph showed occurrence of pyrolysis and morphological modification of the residue. The maximum adsorption capacity of methylene blue dye was $190\text{ mg}.\text{g}^{-1}$.

⁶ Guidance Committee: Maria Lucia Bianchi - UFLA (Adviser); Mário César Guerreiro - UFLA (Co-Adviser).

1 INTRODUÇÃO

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, não menos importante é a contribuição das atividades agrícolas no aumento da quantidade de resíduos produzidos (Freire e Zamora, 2000). No Brasil, somente o beneficiamento do café gera, a cada safra, mais de 2 milhões de toneladas de resíduos sólidos (material lignocelulósico) (Venturim, 2002) que, dispostos inadequadamente, podem causar a poluição de solos e águas.

O pergaminho é parte do resíduo gerado pelo beneficiamento do café, obtido quando a despolpa é feita por via úmida. É conhecido também como “casquinha”, por ser uma película anatômica que envolve o grão. Esse material se caracteriza quimicamente pelo seu alto teor de fibra bruta (celulose, lignina e hemiceluloses) e baixos teores de extrativos e cinzas (Braham e Bressani, 1978). Em anos recentes, vários estudos relataram a produção de carvões ativado a partir de resíduos agroindustriais, tais como semente de fruta (Lussier et al., 1994), bagaço de cana-de-açúcar (Castro et al., 2000), palha do trigo, etc.

O carvão ativado (CA) é um material poroso preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal. Devido à sua estrutura bem desenvolvida de poro, os CAs apresentam diferentes capacidades de adsorção, dependendo da natureza do precursor, do tamanho das partículas (grânulos ou pó) e do processo de produção escolhido.

Os CAs são usados extensamente para a adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte de catalisadores, na purificação de vários compostos, no tratamento de efluentes, etc (Stravropoulos e Zabaniotou, 2005).

Suas propriedades dependem da área superficial e do tipo de poro disponível para a adsorção da espécie molecular desejada. Para a produção de CA, os precursores devem apresentar algumas características, como: ser rico em carbono, ter baixos teores de compostos inorgânicos e não fundir na temperatura de carbonização.

A qualidade dos CAs é avaliada em termos de suas propriedades físicas de adsorção e da área superficial, usando métodos analíticos diferentes para adsorção de fase líquida e gasosa.

Neste trabalho, foi produzido carvão ativado a partir do resíduo do beneficiamento do café (pergaminho). O material produzido foi caracterizado quanto à sua área superficial específica e capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Carvão ativado

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonáceos que se caracterizam pela sua estrutura porosa e área superficial elevada. O CA possui uma vasta aplicação em diversas áreas da indústria, sendo utilizado na purificação de produtos (remoção de cores residuais, odores e contaminantes), nas indústrias alimentícias no processo de descafeinação do café e na remoção de fenóis coloridos de suco, como catalisador e, principalmente, no tratamento de água potável (Coutinho et al., 2006).

Devido à enorme importância do CA para a indústria, nos últimos anos, muitas pesquisas vêm sendo feitas no sentido de outros melhorar seu desempenho para um determinado uso, buscando materiais alternativos para a sua produção.

2.2 Produção de CA

2.2.1 Precursores

As matérias-primas mais empregadas para a produção de CA são madeira, turfa, bagaço de cana e ossos. Além desses, o CA pode ser obtido também a partir de uma variedade muito grande de materiais lignocelulósicos.

Devido ao grande problema ambiental gerado pelo descarte de resíduos agroindustriais, muitos trabalhos têm relatado a utilização de resíduos agroindustriais, como, palha de arroz, palha de trigo e caroço de azeitona, na produção de CA (Stavropoulos e Zabaniotou, 2005).

A escolha do precursor é um fator de extrema importância para a produção de CA, visto que a sua porosidade é condicionada, entre outros fatores,

pela matéria-prima. Stoeckli (1990) mostrou resultados que comprovam que os CA mantêm a estrutura do precursor.

2.2.2 Processos de ativação

O processo de produção de CA ocorre em duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste na pirólise do precursor em atmosfera inerte, à temperatura superior a 200°C. Nesta etapa, componentes voláteis e gases leves são removidos (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária, com poros muito finos e fechados, e uma pequena capacidade de adsorção (Wigmans, 1989).

Para aumentar essa capacidade de adsorção, faz-se a ativação do carvão. Esse processo visa ao aumento da área superficial do carvão e pode ser feita de duas formas: física ou química. Na ativação física, o material é pirolisado a altas temperaturas (acima de 800°C) com vapor d'água, dióxido de carbono ou ar. Este processo consiste na oxidação e na eliminação de CO ou CO + H₂, com a criação da porosidade. A perda de carbono faz com que ocorra um alargamento dos poros (Rodriguez-Reinoso et al., 1995).

Na ativação química, os precursores são impregnados, previamente, com produtos químicos, como, por exemplo, cloreto de zinco, ácido fosfórico e hidróxido de potássio e posteriormente, carbonizados em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400°C e 900°C. Embora ocorram algumas modificações na estrutura do precursor durante a impregnação, é durante o processo da pirólise que o agente ativante atua mais efetivamente (Almansa et al., 2004).

O mecanismo da ação dos agentes químicos no processo de impregnação e pirólise para a formação de micro e mesoporos é bastante discutido. Diversos autores acreditam que o processo de impregnação com ZnCl₂ ocorre pela penetração do reagente no interior das partículas, produzindo uma fragmentação

parcial da celulose, lignina e hemiceluloses. Posteriormente, durante o aquecimento, o $ZnCl_2$ age como um desidratante favorecendo a eliminação de hidrogênio e oxigênio na forma de água, em vez de CO_x ou hidrocarbonetos, aumentando, conseqüentemente, o número de carbonos fixos (Caturla et al., 1991; Lopez et al., 1996). Após a ativação, a lavagem do material deve ser feita para desobstruir os poros formados. A dimensão dos poros formados depende do tamanho da molécula do agente ativante.

2.3 Porosidade

Um dos fatores mais importantes que definem o desempenho e a diferença nas características de adsorção dos CA é a sua porosidade, responsável pela enorme área superficial. Os poros podem ser classificados, segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry*, (IUPAC) em relação à sua forma e dimensão.

Quanto à forma, ele pode ser classificado como: poro aberto, poro fechado, poro de transporte e poro tipo gaiola (Figura 1). O poro fechado não está associado à adsorção de substâncias e permeabilidade de moléculas.

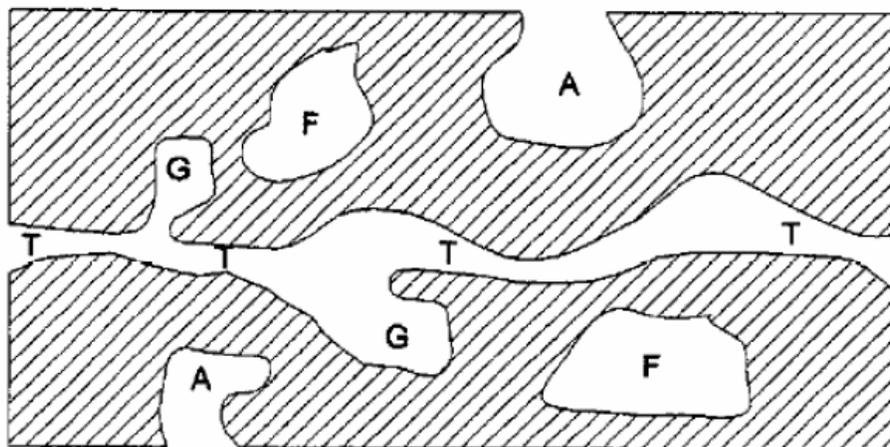


FIGURA 1. Diferentes tipos de poros formados. A- poro aberto, F- poro fechado, T- poro de trasporte e G- poro gaiola.

Quanto à dimensão, os poros podem ser classificados como microporosos, mesoporosos e macroporosos. O diâmetro relacionado a cada um deles é mostrado na Tabela 1.

TABELA 1. Classificação dos poros de acordo com o diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	$\Phi < 20$
Mesoporos	$20 < \Phi < 500$
Macroporos	$\Phi > 500$

Os CA microporosos são eficientes nas adsorções de gases e moléculas pequenas, enquanto CA mesoporosos são utilizados para a adsorção de

moléculas maiores. A função dos macroporos presentes nos CA não está ligada à adsorção, mas, sim, ao transporte de moléculas gasosas (Giles et al., 1994).

A estrutura de poro do CA não depende somente da matéria-prima utilizada, mas também do processo de ativação, variando de acordo com o método e o agente ativante empregado (Deiana et al., 1998).

Tomkov et al. (1977), comparando a ativação com CO₂, O₂ e vapor d'água, observaram que os CA produzidos com vapor de H₂O apresentaram uma área superficial maior, com poros de maior volume. O mesmo foi observado por Rodriguez-Reinoso et al. (1995). Ao contrário, Wigmans (1989) mostrou que o CO₂ aumentou a relação mesoporo/microporo, comparado com o vapor d'água.

Almansa et al. (2004), trabalhando com a produção de CA a partir de caroço de azeitona, observaram que a ativação com ZnCl₂ produziu áreas com valores elevados de microporos. Da mesma forma, a preparação de CA com casca de coco, utilizando ZnCl₂, produziu, preferencialmente, microporos com um grande potencial para aplicações no armazenamento de gás natural (Jaguaribe et al., 2005).

2.4 Área superficial

Dois tipos de área superficial estão presentes em um sólido, externa e interna. A área externa é constituída pelos espaços existentes entre partículas e é maior quanto maiores forem as imperfeições presentes, como sulcos e fissuras. Essas imperfeições apresentam dimensões maiores no comprimento do que na largura. Já a área interna é formada pela parede de sulcos, poros e cavidades mais profundas do que compridas. Esta área representa a maioria da área total dos sólidos (Teixeira et al., 2001).

A área superficial é uma característica importante no processo de adsorção do CA e, na maioria das vezes, é determinada em função da quantidade

de um adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada à superfície de um adsorvente. O método experimental mais importante para determinar área superficial de um adsorvente é o método BET. Este modelo baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões, na temperatura de, aproximadamente, 77 K, empregando-se uma equação (equação 6 cap. 2) que permite obter o volume de nitrogênio necessário (V_m) para formar uma monocamada sobre o material adsorvido (Mc Bried, 1960).

Outra forma de se estimar a área superficial do CA é por meio de moléculas modelo, como iodo ou azul de metileno (AM), de acordo com seus respectivos diâmetros.

A molécula do corante catiônico azul de metileno (Figura 2) é, geralmente, empregada como adsorbato em testes de adsorção em fase líquida.

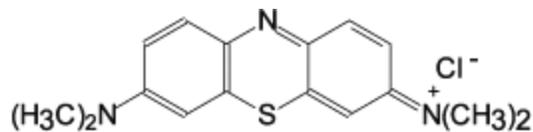


FIGURA 2: Molécula do corante azul de metileno (AM)

Por meio da área superficial do AM é possível estimar a área do CA pela. Equação 1:

$$S_{AM} = 1000.S_{AM}^{\circ} .q_m, \quad (\text{Equação 1})$$

Em que S_{AM} é a área do CA acessível ao azul de metileno, S_{AM}° é a área superficial do AM (1,93 m²/mg) e q_m a capacidade máxima de adsorção de AM no CA (Stavropoulos e Zabaniotou , 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

O pergaminho utilizado para produção de CA foi obtido como descrito no Capítulo 1 (itens 3.1 e 3.2)

3.2 Caracterização do pergaminho

O material foi caracterizado quanto ao teor de enxofre por absorção atômica, utilizando-se um aparelho Spectra A 110 (Varian INE). O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado em um aparelho PE 2400 CHN Elemental Analyzer. Para a determinação do teor de cinzas (minerais) foi utilizada a Norma M 11/77 (ABTCP), apresentada no capítulo. 1.

3.3 Processo de ativação

O pergaminho foi impregnado com $ZnCl_2$, na proporção de 1:1 (m/m), seco a $100^\circ C$, por 24 horas, e ativado a $500^\circ C$, por 3 horas em atmosfera inerte (N_2) em um forno tubular horizontal (Figura 4). O carvão obtido foi lavado sucessivas vezes com HCl/H_2O , até pH neutro.

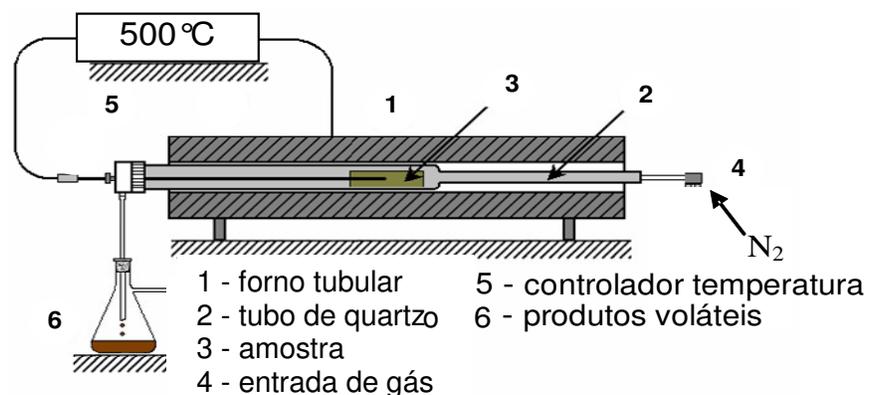


FIGURA 4. Esquema de produção do carvão ativado pela pirólise do pergaminho com $ZnCl_2$

3.3.1 Caracterização do carvão ativado do pergaminho (CAP)

A caracterização do CAP foi realizada a partir das isotermas de adsorção física de N_2 (77 K), em um aparelho Quantachrome, modelo NOVA-1200. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e as porosidades específicas pelo método BJH. A superfície do CAP foi analisada por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur-FT 3000 e microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho Leo Evo 40XVP.

3.4 Teste de adsorção

Para os ensaios de adsorção na fase líquida, foi utilizado, como adsorbato, o corante azul de metileno (AM) da Merck. Para os testes, 10 mg de CAP foram colocados em contato com 10 ml de soluções de AM em várias concentrações (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 ppm), por 24 horas, à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A concentração restante do AM foi avaliada com um espectrofotômetro de UV/VIS (Biosystems SP-2000) no

comprimento de onda de 645 nm. O mesmo procedimento foi realizado com o carvão ativado comercial da marca Merck a fim de comparar as adsorções máximas.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção de CAP, a isoterma de adsorção foi conduzida analisando-se os dados de adsorção por meio do modelo de Langmuir pela Equação 2, (Capítulo 2).

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{(K_L \cdot b)} + \frac{1}{b} \cdot C_{eq}$$

3.4.1 Estudo da cinética de adsorção de AM em CAP

O estudo foi feito para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. Neste experimento, 10 mg de CAP, juntamente com 10 mL de solução de AM 10 ppm foram mantidos em contato por diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 14,0; 24,0 e 48,0 horas) e a concentração de AM restante, após a adsorção, foi determinada por espectrofotometria UV/VIS a 645 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição do pergaminho e CAP (carvão ativado de pergaminho)

A composição do pergaminho é mostrada na Tabela 2. O baixo teor de cinzas (1,37%) no pergaminho é um fator positivo para produção de CA, visto que a matéria mineral causa um efeito deletério sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água devido ao caráter hidrofílico (Castilla, 2004). Para o CAP, pode-se observar o aumento no teor de carbono, devido à eliminação de hidrogênio e de oxigênio no processo de pirólise.

TABELA 2: Composição do pergaminho baseado na porcentagem de matéria seca (MS)

	C (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Cinzas (%)
Pergaminho	44,00	5,41	0,67	49,92	1,37
CAP	62,30	3,36	0,67	33,67	-

* obtido por diferença

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura, é 5 mostrado o espectro do pergaminho (PM) e do carvão ativado (CAP). Comparando-se os espectros do pergaminho é possível observar a diminuição da banda em torno de 3.400 cm^{-1} , características de estiramento vibracional de grupos OH que, após a formação do CAP, ocupam preferencialmente, as bordas das camadas do material (Castilla, 2004). O desaparecimento da banda em 2.929 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos CH, evidencia a ocorrência da pirólise do pergaminho.

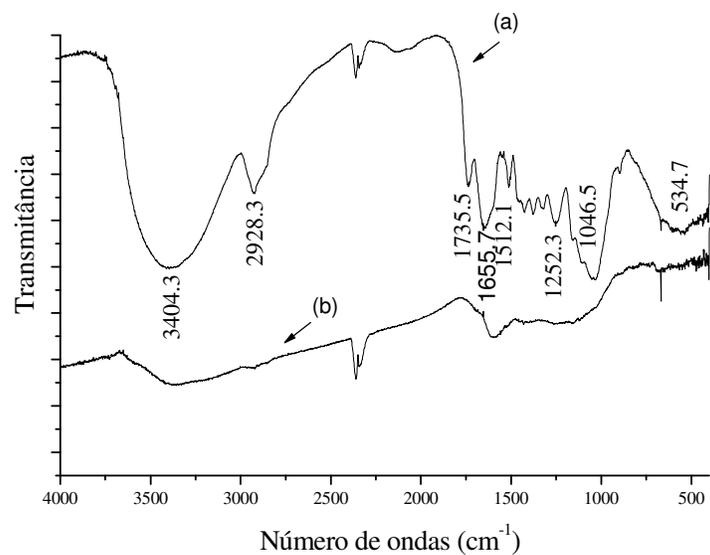


FIGURA 5: Espectros de infravermelho do pergaminho (PM) (a) e do CAP (b).

4.3 Microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 6 são mostradas as micrografias do pergaminho, CAP e carvão ativado comercial (CA). Pode-se observar a modificação da estrutura do precursor após o processo de pirólise e o aparecimento de uma superfície irregular e porosa, que se assemelha ao carvão ativado comercial.

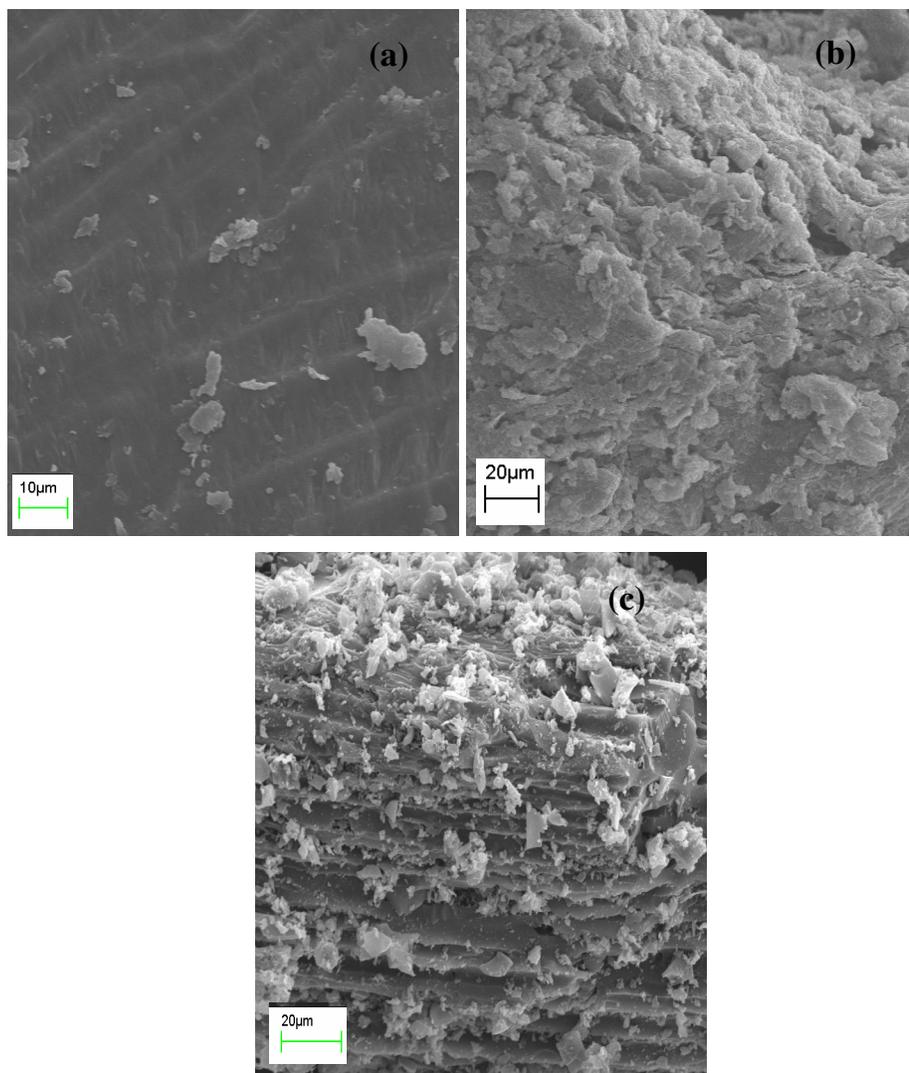


FIGURA 6: Micrografias (a) pergaminho (b) Carvão ativado do pergaminho (CAP) e (c) Carvão ativado comercial (Merck).

4.4 Área BET e porosidade

Na Figura 7 (a), mostram-se as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, a 77 K para o CAP. A forma da isoterma de adsorção pode fornecer

informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão. Por meio da classificação de isotermas propostas por Brunauer e recomendada pela IUPAC (item 2.6.1, Cap. 2), a isoterma representada na Figura 7 é do tipo I. Essa forma é típica de sólidos com microporosidade, tamanho de poro abaixo de 20 Å. A confirmação de que a estrutura do CAP é constituída, na maior parte, por microporos é mostrada na Figura 7 (b). A área total obtida por BET foi de $522 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

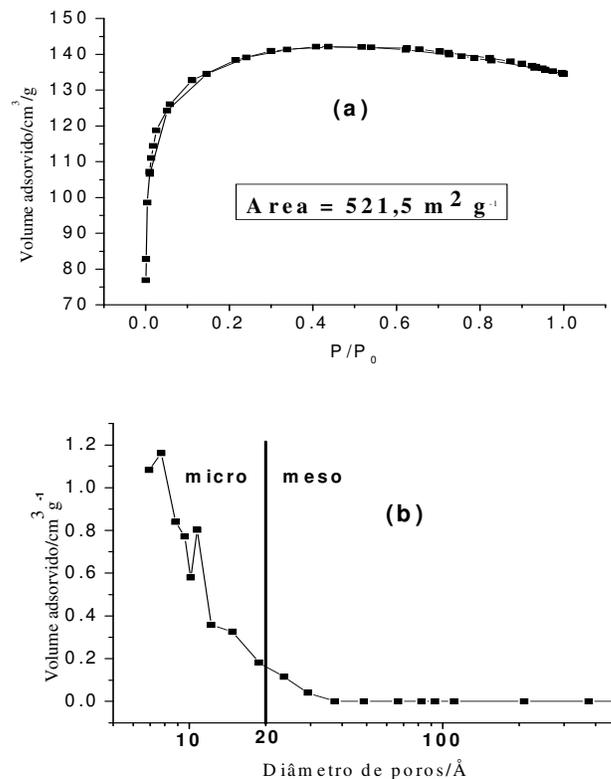


FIGURA 7. (a) Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o CAP (b) Distribuição de tamanho de poros do CAP pelo método BJH.

Pela distribuição do diâmetro do poro do CAP, pode-se concluir que trata-se de um material microporoso, pois a maioria dos poros está abaixo de 20 Å. A área superficial de microporos foi de $377 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ou seja, mais de 70% da área total do CAP. A área superficial mesoporosa do CAP foi encontrada pela diferença da área superficial total e de microporos, sendo de $144 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os CA microporosos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e diversos solventes, já os mesoporos e macroporos são importantes nos processos de adsorção de moléculas grandes, além de servirem como meio de transporte (Giles et al.,1994).

4.5 Adsorção do azul de metileno

A adsorção na fase líquida aplica-se a muitos processos de purificação, sendo o principal tratamento dado à água para separá-la de resíduos. O AM é frequentemente empregado como adsorbato na adsorção em fase líquida. Na Figura 8 é mostrada a intensidade de adsorção de AM no CAP. Após 14 horas de contato a remoção de AM pelo CAP é superior a 97% e, a partir deste tempo, tem-se um equilíbrio, ou seja, a quantidade adsorvida não se altera. A concentração de AM na solução restante após as 14 horas é chamada de concentração de equilíbrio (C_{eq}).

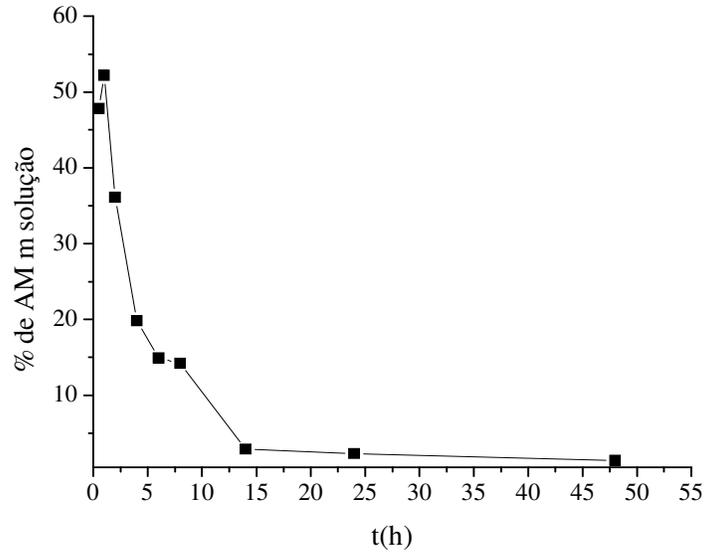


FIGURA 8. Efeito do tempo na adsorção de AM em CAP.

As isotermas de adsorção de AM em CAP e CA comercial são mostradas na Figura 9. O gráfico relaciona a quantidade adsorvida do adsorbato (mg) por massa (g) do CAP (q_{eq}) com as concentrações restantes de AM, nas soluções aquosas (C_{eq}).

As isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo I, freqüentemente chamadas do tipo Langmuir. Essas isotermas exibem um grande aumento na adsorção em baixas concentrações, indicando alta afinidade adsorvente-adsorbato. O modelo de adsorção de Langmuir foi adotado para calcular a capacidade máxima de adsorção de AM.

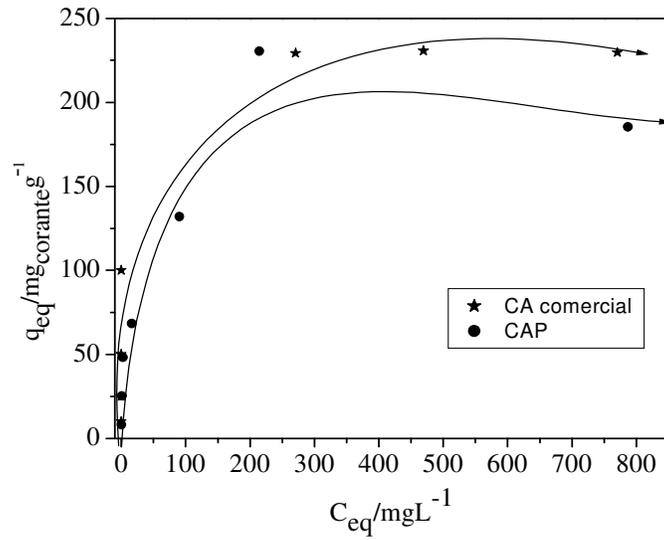


FIGURA 9. Isoterma de adsorção de AM em CAP e CA comercial.

A Tabela 3 mostra que, apesar de o CAP apresentar área superficial e adsorção máxima menores que o carvão comercial, ele adsorveu maior quantidade de corante por metro quadrado.

TABELA 3: Valores de adsorção máxima de AM para o CAP e CA.

	Área (m^2g^{-1})	b (mgg^{-1})	mgm^{-2}
CA	933	232	0,25
CAP	522	190	0,37

A área superficial do CAP estimada a partir da adsorção de AM (S_{AM}) foi obtida pela Equação 1. Os parâmetros para as isotermas de adsorção e a área superficial, S_{AM} , são mostrados na Tabela 4.

A S_{AM} encontrada foi de $364,2\text{m}^2\text{g}^{-1}$, valor muito próximo ao da área de microporos ($S_{\text{microporos}} = 377\text{m}^2/\text{g}$). Este resultado pode estar relacionado ao fato de que os microporos apresentam diâmetros de poro que variam de 0,2-2,0 nm e, segundo Barton (1987), a molécula do corante catiônico, AM, tem uma secção transversal molecular de, aproximadamente, 0,8 nm. Estima-se que o diâmetro mínimo dos poros de um adsorvente no qual esta molécula é acessível seja de 1,3 nm, mas, este resultado não significa que o AM tenha sido adsorvido somente pelos microporos, mas também pelos mesoporos.

A relação S_{AM}/S_{BET} é uma indicação da fração da porosidade acessível ao AM. Para o CAP, as moléculas do corante ocupam, aproximadamente, 70% da porosidade total encontrada pelo BET.

TABELA 4. Características de adsorção de AM em CAP e CA

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporos}}$ (m^2g^{-1})	$S_{\text{mesoporos}}$ (m^2g^{-1})	S_{AM} (m^2g^{-1})	S_{AM}/S_{BET}
CAP	521,6	377,2	144,3	364,2	0,7
CA	933,0		-	466,5	0,5

5. CONCLUSÕES

O pergaminho mostrou-se um bom precursor para a produção de carvão ativado. Sua capacidade máxima de adsorção para a molécula modelo AM foi comparável à do carvão ativado comercial, visto que, apesar do CAP apresentar área superficial menor que o carvão comercial, ele adsorveu maior quantidade de corante por metro quadrado, provavelmente devido ao tamanho de seus poros.

Estes resultados sugerem que a produção de CA a partir de pergaminho pode ser uma alternativa para o aproveitamento desses resíduos. O CAP produzido poderia também ser utilizado no próprio tratamento das águas geradas pelo beneficiamento dos grãos de café por via úmida, as quais são fontes de poluição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMANSA, C.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.
Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs. **Microporous and Mesoporous Materials**, Thessalonik, v.76, n.1-3, p.185, 2004.
- BARTON, S.S. The adsorption of methylene blue by active carbon. **Carbon**, v.25, n.3, p.343, 1987.
- BRAHAM, J.E.; BRESSANI, R. Composición química de la pulpa de café y otros subproductos. In: ELIAS, L.G. (Ed.). **Pulpa de café: composición, tecnología y utilización**. Panamá: INCAP, 1978. p.19-29.
- CASTILLA, M.C. **Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. Granada, España: Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 2004.
- CASTRO, J.B. et al. Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v.39, p.4166, 2000.
- CATURLA, F.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.
Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. **Carbon**, v.29, n.7, p.999-1007, 1991.
- COUTINHO, A.R.; MENDEZ, M.O.A.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E.
Preparation of activated carbons from brazilian biomass by-products. **Biomass and Bioenergy Journal**, v.10, p.111-120, 2006.
- DEIANA, C.; PETKOVIC, L.; NORIEGA, S. Carbón activado a partir de materias primas regionales. **Información Tecnológica**, v.9, n.5, p.89-93, 1998
- FREIRE, S.R.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, p.504, 2000.

GILES, C.H. et al. Studies in adsorption . a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v.3, p.406, 1994.

JAGUARIBE, E.F. et al. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineerin**, v.22, n.1, p.41, 2005.

LOPEZ, M.; LABADY, M.; LAINE, J. Preparation of activated carbon from wood monolith **Carbon**, v.34, n.6, p.825-827, 1996.

LUSSIER, M.G.; SHULL, J.C.; MILLER, D.J. Activated carbon from cherry stones **Carbon**, v.32, n.8, p.1493, 1994.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: University of Oxford, 1960. p.3973-3993.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons **Carbon**, v.33, n.1, p.15-23, 1995.

STAVROPOULOS, G.G.; ZABANIOTOU, A.A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Thessaloniki, v.82, p.79-85, 2005.

STOECKLI, H.S. Microporous carbon and characterization: The present state of the art. **Carbon**, v.28, n.1, p.1-6, 1990.

TEIXEIRA, G.V; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resina à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

TOMKÓW, K. et al. Formation of porous structures in activated brown-coal chars using O₂, CO₂ and H₂O as activating agents **Fuel**, v.56, n.2, p.121-124, 1977.

VENTURIM, J.B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. 2002. 101p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

WIGMANS, T. Industrial aspects of production and use of activated carbons.
Carbon, v.27, n.1, p.13-22, 1989.