cbecimat26
26° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
22 a 26 de novembro de 2026
Costão do Santinho
Florianópolis-SC

Influência do grau de substituição no comportamento de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas de hemiceluloses catiônicas

Lícia T. C. Oliveira[1] (PG); Ana G. Tomé[2] (PG); Melissa M. Costa[1] (G); Sheila C. Canobre[1] (PQ); Miriam M. Resende[1] (PQ); Daniel Pasquini[1] (PQ); Fábio A. Amaral[1] (PQ)
1 Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG
2 Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia

Introdução

Técnicas Eletroanalíticas (potenciométrica e condutimétrica) acompanham processos químicos e caracterizam **materiais macromoleculares**. Sua aplicação simultânea fornece informações complementares essenciais para **polímeros naturais modificados**.

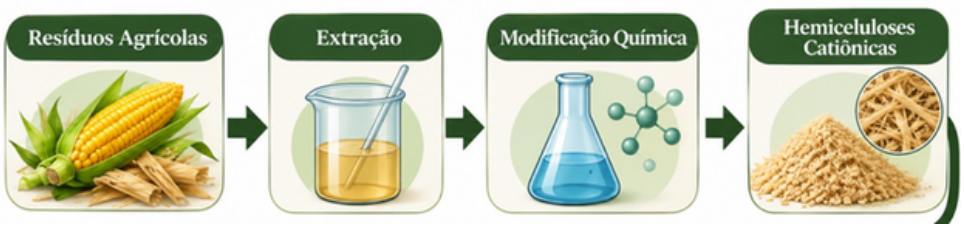


Figura 1.Fluxograma esquemático das etapas de obtenção e modificação de polímeros naturais a partir de resíduo agroindustrial: sabugo de milho.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi **sintetizar hemiceluloses catiônicas (HC)** a partir do sabugo de milho com diferentes Graus de Substituição (GS = 0,08; 0,25;0,59 e 0,81), bem como investigar **a influência do GS nos perfis eletroquímicos**, no comportamento de carga e na mobilidade iônica dessas amostras por meio de titulações potenciométrica e condutimétrica simultâneas.

Metodologia

Pedido de Patente BR102024006492-5 (2024)

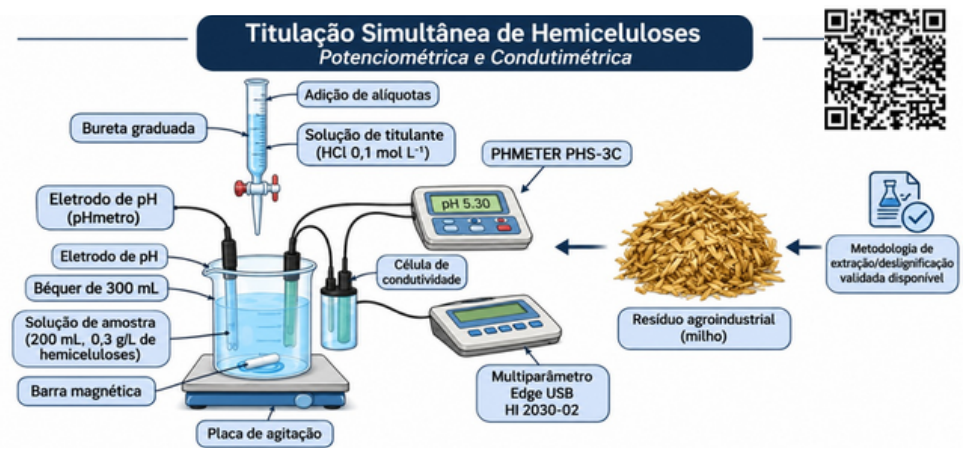


Figura 2. Ilustração do preparo e aparato experimental utilizado na caracterização eletroquímica das hemiceluloses extraídas do resíduo agroindustrial de milho conduzida por meio de titulações potenciométrica e condutimérica simultâneas.

Resultados e Discussão

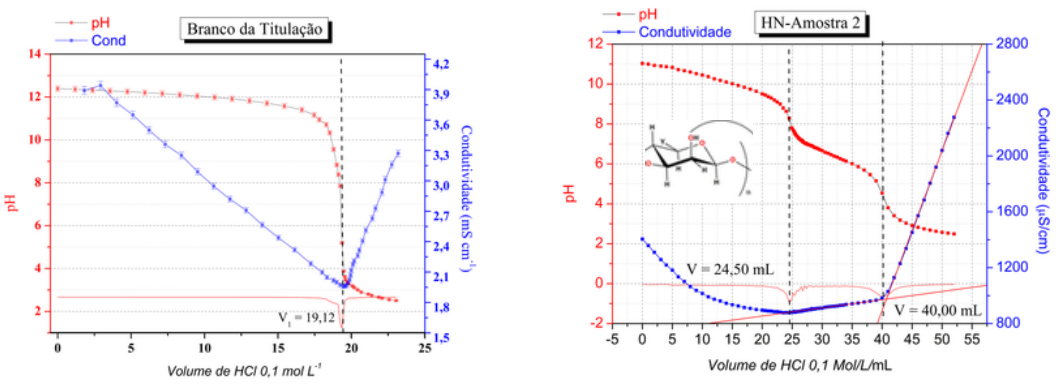


Figura 3. Perfis de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneas do branco de titulação e da amostra de hemicelulose.

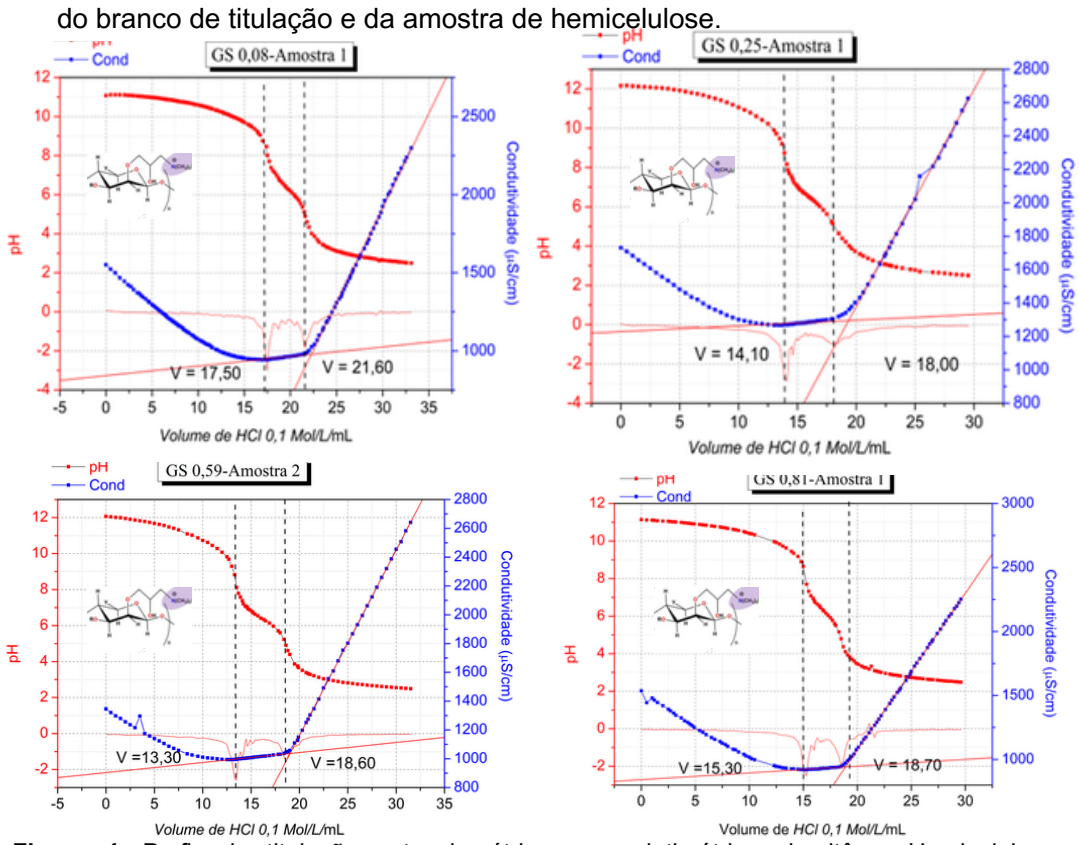


Figura 4. Perfis de titulação potenciométrica e condutimétrica simultâneasHemiceluloses catiônicas com diferentes Graus de Substituição (GS).

Região 1: pH inicial básico decresce pela neutralização de íons hidroxila.
Primeiro Ponto de Equivalência ("HN"=25,0" mL" e "HC"=15,0" mL"): indica a neutralização de espécies majoritárias nas HCs.
Segundo Ponto de Equivalência ("HN"=40,0" mL" e "HC"=18,40" mL"): representa a neutralização completa de grupos secundários.
Excesso de Titulante ("HN">40,0" mL" e "HC">18,40" mL"): transição rápida que indica menor concentração de grupos reativos em "HC".
Região 1: Substituição por íons do sal reduz a condutividade até o primeiro ponto de inflexão.
Região 2: A condutividade permanece estável com o consumo gradual dos grupos ionizáveis.
Região 3: Ocorre aumento linear da condutividade devido ao excesso de íons livres H+.

Resultados e Discussão

Tabela 1 - Pares ordenados de pontos de equivalência experimentais e parâmetros físico-químicos calculados (pKa1, pKa2 e pI) para as amostras de hemicelulose.

Material	peq1.1 V/mL; (pH)	peq1.2 V/mL; (pH)	V/mL (pH)1 / pEq1	Vol. pKa1 (mL) pKa1	peq2.1 V/mL; (pH)	peq2.2 V/mL; (pH)	Vol. pKa2 (mL) pKa2	pI
HN	24,80; (8,29)	24,50; (8,11)	24,65; (8,20)	**12,33 (10,35)**	40,50; (4,54)	40,00; (4,70)	**32,45 (6,25)**	**8,30**
GS 0,08	17,50; (7,90)	17,70; (8,01)	17,60; (7,96)	**8,80 (10,75)**	21,60; (4,50)	21,50; (4,90)	**19,58 (6,45)**	**8,60**
GS 0,25	14,10; (8,12)	15,00; (8,41)	14,55; (8,27)	**7,28 (11,55)**	18,00; (4,50)	18,50; (4,51)	**16,40 (6,35)**	**8,95**
GS 0,59	8,50; (8,02)	13,30; (7,56)	10,90; (7,79)	**5,45 (11,70)**	18,60; (4,95)	18,60; (4,60)	**14,75 (6,90)**	**9,30**
GS 0,81	15,30; (7,70)	15,40; (7,76)	15,35; (7,73)	**7,68 (10,75)**	18,70; (4,79)	18,40; (4,98)	**16,95 (6,35)**	**8,55**

Nota: Os valores destacados em negrito vermelho indicam os volumes de meia-equivalência (Vol. pKa1 = V_pEq1 / 2; Vol. pKa2 = [V_pEq1 + V_pEq2] / 2), os respectivos valores de pKa extraídos das curvas potenciométricas e o ponto isoelétrico calculado por pI = (pKa1 + pKa2) / 2.

As Hemiceluoses possuem **dois pontos de equivalência**, o primeiro em torno de pH 8,0 e o segundo em torno de pH 4,7, que se mantém inalterados quando comparamos as HC com a HN. Já os **volumes gastos** para atingir estes pHs **foram reduzidos em todas as HC** quando comparamos com a HN. Em relação aos **pKa aparentes**, observou-se aumento do pKa_1 de **10,35 (HN) para 11,70 (GS 0,59)**, seguido de redução para **10,75 (GS 0,81)**. O **pKa_2** apresentou a **menor variação**, atingindo seu maior valor (6,90) também para **GS 0,59**. Esses resultados sugerem que a **cationização** influencia diferencialmente os **equilíbrios de ionização das hemiceluloses**, possivelmente em decorrência de alterações nas **interações eletrostáticas** e no **ambiente químico** dos grupos funcionais resultantes.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos e analíticos calculados a partir dos dados experimentais médios das titulações condutimétricas de hemicelulose ($m_{amostra}$ = 0,3 g; C_HCl = 0,1 mol/L).

Material	ΔV (mL)	$C_{grupos\ ionizáveis}$ (mmol/g)	$GS_{Calculado}$ (Aparente)	q (C/g)
HN	16,91	**5,6367**	**1,1054***	**543,85**
GS 0,08	5,13	**1,7100**	**0,2506**	**164,99**
GS 0,25	5,48	**1,8267**	**0,2697**	**176,25**
GS 0,59	9,07	**3,0233**	**0,4839**	**291,71**
GS 0,81	3,82	**1,2733**	**0,1815**	**122,86**

**Nota metodológica: Valores recalculados para m_amostra = 0,3 g (M_u = 132 g/mol; M_mod = 58 g/mol; F = 96.485 C/mol). Para a amostra HN (não modificada), o valor aparente resulta da aplicação formal da equação sobre o total de grupos ionizáveis, servindo apenas como linha de base comparativa.*

Os valores de **condutividade na região 2** permaneceram praticamente inalterados quando comparamos as HC com aqueles obtidos para a HN. Nas HN a variação de volume gasto (v2-v1) relativo a região da **superfície da partícula**, foi **muito maior para a HN** quando comparado com as HC. A hemicelulose natural apresentou **maior concentração de grupos ionizáveis** (5,6367 mmol/g). Entre as amostras catiônicas, **GS = 0,59** apresentou os **maiores valores de concentração de grupos ionizáveis** (3,0233 mmol/g), GS aparente (0,4839) e densidade de carga (291,71 C/g). Esses resultados evidenciam uma relação **não linear entre o GS nominal e os parâmetros eletroquímicos**, sugerindo alterações na disponibilidade e acessibilidade dos grupos ionizáveis após a cationização.

Conclusões

A cationização promoveu alterações nos **equilíbrios de ionização das hemiceluloses**, evidenciadas pela **variação dos pKas aparentes** em função do **grau de substituição (GS)**. A amostra com **GS = 0,59** apresentou os maiores valores de **pKa_1 (11,70)** e **pKa_2 (6,90)**, sugerindo modificações no **ambiente eletrostático dos grupos ionizáveis**. A análise integrada das técnicas potenciométrica e condutimétrica demonstrou sua aplicabilidade na investigação das **propriedades ácido-base** e do **comportamento iônico** de hemiceluloses catiônicas.

Referências e Agradecimentos

- **TOMÉ, A. G.**; et al. Cationic Hemicelluloses Derived from Corn Husk: a Sustainable Natural-Based Flocculant for Raw Water Treatment. 2025.
- **NAGATOMO, S. S. Y**. Hemiceluloses Catiônicas produzidas a partir da palha de milho e utilizadas como coagulante primário no tratamento de água bruta de abastecimento. 2024. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2024.
- **PACHECO, I. S.**; et al. Performance of cationic hemicelluloses arising from peanut shell residue from agroindustry in application as primary coagulant in physical-chemical treatment of dairy wastewater. Journal of Water Process Engineering, v. 47, p. 102661, 2022.

CAPES CNPq FAPEMIG Universidade Federal de Uberlândia PPGMQ Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental Instituto de Química