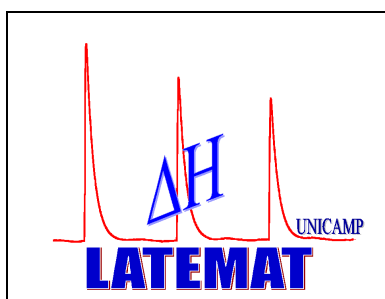




**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

*Laboratório de Termoquímica de Materiais*



**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DA  
CELULOSE MODIFICADA COM ANIDRIDOS ORGÂNICOS –  
ADSORÇÃO E TERMODINÂMICA DE INTERAÇÃO COM  
CÁTIONS METÁLICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Autor: Júlio César Perin de Melo  
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas – SP

Fevereiro/2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

D34s De Melo, Júlio César Perin.  
Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica e interação com cátions metálicos /Júlio César Perin De Melo. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Claudio Airoidi.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Química verde. 2. Celulose. 3. Termoquímica de interação. 4. Metais pesados. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Synthesis and characterization of cellulose derivatives modified with organic anhydrides – adsorption and thermodynamic of cation interactions.

**Palavras-chaves em inglês:** Cellulose, organic anhydrides, adsorption, thermodynamic, Green Chemistry, cations.

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Mestre em Química na Área de Química Inorgânica

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Claudio Airoidi (orientador);  
Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil (UFOP - DEQUI)  
Prof. Dr. Fred Yukio Fujiwara (IQ – UNICAMP)

**Data de defesa:** 14/02/2007

Saudade é o sentimento que me vem sempre quando volto pra casa e vejo os belos quadros que meu pai pintou ao longo de sua vida. Compartilho mais esta vitória com você, meu querido pai, Francisco C. de Melo, que nos deixou em 05 de janeiro de 1995.

## *Agradecimento Especial*

*Claudio, talvez uma de minhas poucas qualidades seja a gratidão. E quando fui obrigado a deixar o laboratório de origem você prontamente me acolheu, eu com meus enormes brincos e meus cabelos azuis, sem maiores questionamentos, sem indagações supérfluas e com tamanha serenidade.*

*Sempre estive muito grato e satisfeito aos seus bons tratos, tranquilidade e bom humor. Eu sempre ouvindo música com o volume no máximo, correndo sempre de um lado para outro, falando pelos cotovelos e perturbando-lhe todos os dias. Mesmo assim você pacífico.. Assim, como agradecimento, tentei fazer o melhor que pude e desse empenho, meu e seu, foi possível concluir esta dissertação.*

*Obrigado pela oportunidade de me deixar fazer parte de seu grupo de pesquisa, pelo apoio, pela paciência e pela disponibilidade em carinhosamente sempre me ouvir.*

*Mais uma vez, de coração, MUITO OBRIGADO.*

*Há uma força dentro de mim que me faz fazer tudo, sempre, pois se eu não tivesse feito ninguém teria feito por mim, nada e nem nunca.*

*Reflexões sobre a natureza humana*

*“a inteligência, sem amor, nos faz perversos;  
a justiça, sem amor, nos faz implacáveis;  
a diplomacia, sem amor, nos faz hipócritas;  
o êxito, sem amor, nos faz arrogantes;  
a riqueza, sem amor, nos faz avaros;  
a docilidade, sem amor, nos faz servís;  
a pobreza, sem amor, nos faz orgulhosos;  
a beleza, sem amor, nos faz ridículos;  
a autoridade, sem amor, nos faz tiranos;  
o trabalho, sem amor, nos faz escravos;  
a simplicidade, sem amor, nos faz depreciados;  
a oração, sem amor, nos faz introvertidos;  
a lei, sem amor, nos escraviza;  
a política, sem amor, nos faz fanáticos;”  
a admiração, sem amor, nos faz invejosos;  
a solidão, sem amor, nos enlouquece;  
o amor, sem amor, se faz ódio;  
“a vida sem amor... não faz sentido.”*

*(Madre Teresa)*

*À minha mãe, Rúbia Perin, mulher bonita e com garra, que sempre esteve dedicada aos filhos, ao trabalho, a nossa união e ao nosso bem estar. Menina linda vinda da roça e que hoje, graças a seu trabalho e exemplo, tem três filhos criados e humanos. Mãe, lutadora e perseverante, orgulho de muitos e alvo de inveja de outros tantos, amo você.*

*Fábio e Luísa, irmãos queridos, amo vocês.*

*Laurent, amigo e ex-orientador, irmão, conselheiro, ajudante, pai... amo você.*

*Felipe Rogatto, amo você o gro mais lindo do mundo.*

*Cléo Pires, Rodrigo Paz e Luiz Passador, Ângelo Lana, Rolf Regher e Tânia Márcia, Victor Varandas, Náira Maciel, Viviane Oliveira, Leonardo Rangel, Eduardo Swinga, Carlos Queiroz, Leandro Karnal, amo vocês.*

*Mario Lepore, te vogliobene assai*

*Agradecimentos*

- ★ *Ao Prof.Dr. Claudio Airoidi;*
- ★ *A Claudia Longo: pelo carinho, pelos conselhos e puxões de orelha, pela atenção e disponibilidade.Obrigado de coração;*
- ★ *Aos professores e novamente a Claudia Longo, Fred Fujiwara e Pedro Volpe, por participarem da qualificação;*
- ★ *Aos professores Ulf Schuchardt, Inês Joeques e Tereza Atvars;*
- ★ *Aos funcionários sempre muito gentis, pacientes e disponíveis;*
- ★ *À Vivi (Maga - Ovelha Negra) pela acolhida e amizade;*
- ★ *Ao Nilton Jr. (Tião-graveto), pela segurança, amizade e apoio;*
- ★ *Ao Fernando Volpi e à Andréa Sales, por toda ajuda em desvendar os mistérios do laboratório, da calorimetria, da batelada e pela amizade;*
- ★ *Ao cangaceiro Edson Filho, por toda ajuda científica, discussões, bate-papos, brincadeiras, ajudas em síntese e análises de resultados;*
- ★ *Eduardo e André, almoços fervidíssimos, bafos, amizade, carinho...;*
- ★ *A todos do lab. A 100-110, foram heróis em me agüentarem;*
- ★ *À Neusa pelo apoio técnico, carinho e amizade.*
- ★ *Ao Instituto de Química e à coordenadoria de pós-graduação: Bel, Rodrigo e Rafael pela cordialidade, apoio, ajuda e paciência;*
- ★ *À minha família puxa-saco;*
- ★ *A muitos da moradia estudantil, por tudo...*
- ★ *Aos outros tantos que suportaram meu humor: do ácido ao cáustico, mas sempre corrosivo.*

"No mundo das lagartas até os deuses são lagartas, mas as borboletas diriam: que tolice"



## CURRÍCULO

---

### 1. Dados pessoais

---

**Nome:** Júlio César Perin de Melo

**Data de nascimento:** 09/11/82

**Estado civil:** Solteiro

**Nacionalidade:** Brasileiro

**Endereço profissional:** Universidade Estadual de Campinas  
Cidade Universitária "Zeferino Vaz"  
Barão Geraldo - Campinas/SP Caixa Postal 6154  
Tel: 19-35213109

**E-mail:** julioperin@iqm.unicamp.br

### 2. Formação Acadêmica

---

2001-2005 Bacharelado em química com habilitação em indústria  
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

### 3. Produção científica

---

#### 3.1. Iniciação científica

3.1.1. Projeto: Modificação química do bagaço de cana usando poliaminas. Uso destes materiais na adsorção de íons cobre, cádmio e chumbo. Laboratório de Química Orgânica e Meio Ambiente. Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil. Instituição Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Período: 03/2004-02/2005. CEX 85156/02 UFOP

3.1.2 Projeto: Modificação Química da Medula de bagaço de cana. Aplicação à descontaminação de águas poluídas por metais pesados. Laboratório de Química Orgânica e Meio Ambiente. Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil. Instituição Financiadora: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Período: 05/2003-02/2004. CEX 85156/02 UFOP

3.1.3 Estágio voluntário no laboratório de Química Ambiental e Análise de Águas e Resíduos do Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho. Projeto: desenvolvimento e aprimoramento de uma técnica colorimétrica de dosagem de fosfato em água; Período: 10/2002 a 04/2003

### 3.2. Comunicações apresentadas em congresso

- 3.2.1 OLIVEIRA, Andrea Sales de; DE MELO, Júlio César Perin; AIROLDI, Claudio. NH<sub>2</sub>,SH-BIFUNCTIONALIZED PHYLLOSILICATE: AIMING APPLICATION IN ILED 'S In: 13<sup>th</sup> BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2006, Fortaleza. 2006.
- 3.2.2 DE MELO, Júlio César Perin; DA SILVA FILHO, Edson Cavalcante; AIROLDI, Claudio. SOLVENT FREE MODIFIED CELLULOSE FOR HEAVY METAL ADSORPTION STUDY. In: 13<sup>th</sup> BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2006, Fortaleza. 2006.
- 3.2.3 DA SILVA FILHO, Edson Cavalcante; DE MELO, Júlio César Perin; AIROLDI, Claudio. MODIFIED CELLULOSE WITH ETHYLENEDIAMINE MOLECULE FOR CATIONS REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTION. In: 13<sup>th</sup> BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2006, Fortaleza. 2006.
- 3.2.4 DA SILVA FILHO, Edson Cavalcante; DE MELO, Júlio César Perin; AIROLDI, Claudio. CALORIMETRIC INVESTIGATIONS OF CATIONS ADSORPTION ON 6-ETHANE-1,2-DIAMINE-6-DEOXYCELLULOSE. In: 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CALORIMETRY AND CHEMICAL THERMODYNAMICS, 2006, São Pedro. 2006.
- 3.2.5 MELO, Julio Cesar Perin de; TOLEDO, Thalita França de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frédéric. ESTUDO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> PELO BAGACO DE CANA MODIFICADO COM ETILENODIAMINA. In: XLIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2004, Fortaleza. 2004.
- 3.2.6 TOLEDO, Thalita França de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; MELO, Julio Cesar Perin de; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frédéric. ESTUDO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> PELO BAGACO DE CANA MODIFICADA COM ANIDRIDO SUCCÍNICO. In: XLIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2004, Fortaleza. 2004.
- 3.2.7 KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; TOLEDO, Thalita França de; MELO, Júlio César Perin de; GURGEL, Leandro Vinicius Alves; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frederic. ESTUDO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS CU<sup>2+</sup>, CD<sup>2+</sup> E PB<sup>2+</sup> PELA CELULOSE MODIFICADA QUÍMICAMENTE COM ANIDRIDO SUCCÍNICO. In: XVIII ENCONTRO REGIONAL DA SBQ/MG, 2004, Lavras. 2004.
- 3.2.8 MELO, Júlio César Perin de; TOLEDO, Thalita França de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Laurent Frederic. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> pelo bagaço de cana modificado com etilenodiamina. In: XVIII ENCONTRO REGIONAL DA SBQ/MG, 2004, Lavras. 2004.
- 3.2.9 GIL, Laurent Frederic; MELO, Júlio César Perin de. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA USANDO POLIAMINAS. USO DESTES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE, CÁDMIO E CHUMBO. In: XII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFOP, 2004, Ouro Preto. 2004.

- 3.2.10 TOLEDO, Thalita França de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; MELO, Julio Cesar Perin de; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frédéric. ESTUDO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS  $\text{Cu}^{2+}$  PELA MEDULA DE BAGAÇO DE CANA MODIFICADA QUIMICAMENTE COM ANIDRIDO SUCCÍNICO. In: XVII ENCONTRO REGIONAL DA SBQ/MG, 2003, Juiz de Fora. 2003.
- 3.2.11 CASTRO, Patricia de Padua; TOLEDO, Thalita França de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; MELO, Julio Cesar Perin de; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frédéric. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA MEDULA DE BAGAÇO DE CANA USANDO POLIAMINAS. APLICAÇÃO À DESCONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POLUÍDAS POR METAIS PESADOS. In: XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2003, Ouro Preto. 2003.

### 3.3.Publicação

#### 3.3.1. Artigo publicado:

DA SILVA FILHO, Edson Cavalcante; DE MELO, Júlio César Perin; AIROLDI, Claudio. PREPARATION OF THYLENEDIAMINE-ANCHORED CELLULOSE AND DETERMINATION OF THERMOCHEMICAL DATA FOR THE INTERACTION BETWEEN CATIONS AND BASIC CENTERS AT THE SOLID/LIQUID INTERFACE. Carbohydrate Research, 341, **2006**, 2842.

KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; GURGEL, Leandro Vinicius Alves; DE MELO, Júlio César Perin; BOTARO, Vagner Roberto; MELO, Tânia Márcia Sacramento; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frédéric. ADSORPTION OF HEAVY METAL ION FROM AQUEOUS SINGLE METAL SOLUTION BY CHEMICALLY MODIFIED SUGARCANE BAGASSE. Bioresource Technology, 98, **2007**, 1145.

TOLEDO, Thalita França de; MELO, Júlio César Perin de; KARNITZ JUNIOR, Osvaldo; BOTARO, Vagner Roberto; GIL, Rossimiriam Pereira de Freitas; GIL, Laurent Frederic. MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE USANDO ANIDRIDO SUCCÍNICO. ESTUDO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DE ÍONS  $\text{Cu}^{2+}$  EM SOLUÇÃO AQUOSA PELO MATERIAL OBTIDO. Revista da Pesquisa e Pós Graduação da Ufop, **2004**.

## 4. Outros

---

- 4.1.** Programa de Estágio Docência (PED); Disciplina QF952 – Físico Química Experimental. Coordenador: Fred Yukio Fujiwara. Período 08/2006-12/2006. Departamento de Físico Química. Instituto de Química – UNICAMP
- 4.2.** Curso: FILMS DELGADOS SOL-GEL: SINTESIS Y APLICACIONES. Carga horária: 16 horas. Prof.a. Dra. Cláudia Longo (UNICAMP) e Prof. Dr. Galo Soler-Illia (Universidad de Buenos Aires). UNICAMP, Campinas, 2006
- 4.3.** Estágio no laboratório de Hidrometalurgia do Prof. Dr. Versiane Albis Leão. Título: ESTUDO DA REMOÇÃO DE SULFATO DE ÁGUAS ÁCIDAS DE MINAS E DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO POR PRECIPITAÇÃO COM  $\text{Fe}^{3+}$  OU POR ADSORÇÃO EM GOETHITA NATURAL; Período:

07/2004 – 01/2005); Escola de Minas – UFOP

**4.4.**Curso: A QUÍMICA DOS PESTICIDAS. XXIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Carga horária: 08 horas. São Carlos, 2004

## RESUMO

**Título:** Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos.

**Aluno:** Júlio César Perin de Melo

**Orientador:** Prof. Dr. Claudio Airoidi

**Palavras-chaves:** Celulose; anidridos orgânicos; Química Verde; termoquímica; adsorção; cátions.

A celulose é um biopolímero abundante que apresenta considerável inércia química. A modificação deste polissacarídeo baseia-se nas reações de suas hidroxilas, as quais determinam a química e a estrutura deste carboidrato.

A celulose foi quimicamente modificada por um procedimento ainda não descrito na literatura, no qual a celulose é adicionada ao anidrido fundido sem o uso de solventes.

O grau de modificação dos derivados foram analisados por análise elementar de CHN e pela titulação dos grupos ácidos, obtendo-se  $2,82 \pm 0,05$ ,  $3,07 \pm 0,05$  e  $2,99 \pm 0,07$  mmol g<sup>-1</sup> para CelX [X = anidrido malêico (AM), anidrido succínico (AS) e anidrido ftálico (AF), respectivamente]. A banda em 1717 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento de ácido carboxílico comprovando o sucesso das reações. Através da técnica de ressonância magnética nuclear de carbono-13 no estado sólido comprovou-se a presença de ácido e éster nos materiais pelo sinal em torno de 170 ppm. As curvas, termogravimétricas bem como suas derivadas, mostraram as resistências térmicas dos materiais até 530 K; o material CelAF apresenta a perda de um grupo ácido benzóico no intervalo de 459 a 489 K. Os difratogramas de raios x mostraram a permanência da estrutura cristalina da celulose, sugerindo que as reações ocorrem nas regiões de baixa cristalinidade, regiões superficiais e regiões mais internas.

Os materiais foram testados frente a capacidade de adsorção de metais e os valores foram: para cobalto 1,75, 2,46 e 2,43 mmol g<sup>-1</sup> e para níquel 2,40, 2,46 e 2,26 mmol g<sup>-1</sup> para CelAM, CelAS e CelAF, respectivamente. Os efeitos interativos metal/centro básico foram determinados através de titulações calorimétricas cujos

resultados permitiram a obtenção das grandezas termodinâmicas. Os valores entálpicos são baixos e endotérmicos, com valores entrópicos positivos, mostrando a espontaneidade da reação através dos valores de energia livre de Gibbs.

Os materiais foram preparados por um procedimento fácil, rápido e sem o uso de solventes. Estes são pré-requisitos básicos na indústria e assim, estes biopolímeros modificados quimicamente, apresentam-se como candidatos no emprego de remoção de metais em efluentes.

## ABSTRACT

**Title:** Synthesis and characterization of cellulose derivatives modified with organic anhydrides – adsorption and thermodynamic of cations interaction.

**Author:** Júlio César Perin de Melo

**Supervisor:** Claudio Airoidi

**Keywords:** Cellulose, organic anhydrides, adsorption, thermodynamic, Green Chemistry, cations.

Cellulose is a widely available biopolymer in nature and its draws considerable chemical interest due its various useful applications. The polysaccharide modification is primarily based on their hydroxyl group reactivity, which determines the carbohydrate chemistry and their related structures.

The chemical modification of cellulose was carried out in a solvent-free procedure in which the cellulose was added to the molten anhydride. This procedure has not been previously reported in the literature.

The degree of substitution was calculated from elemental C,H,N analysis results and acid group titration process and the results were  $2.82\pm 0.05$ ,  $3.07\pm 0.05$  and  $2.99\pm 0.07$  mmol g<sup>-1</sup> for CelX (X=maleic anhydride (MA), succinic anhydride (SA) and phthalic anhydride (PA), respectively. The FTIR spectra of the materials showed band at 1717 cm<sup>-1</sup> assigned to carbonyl stretching frequencies of carboxyl and ester groups. Additionally, <sup>13</sup>C NMR spectra of the materials showed peaks around 170 ppm related to the presence of carbonyl carbon, thus confirming the successful completion of reactions by adopted synthesis procedure. Analysis of TG and its derivative curve showed the relative thermal stabilities of materials up to 530 K. CelPA was degradable in the temperature range 459 – 489 K with loss of benzoic acid. X-ray diffraction pattern of the materials indicated the cellulose structure remained intact under the rigorous reaction condition, which suggests the occurrence of reactions mainly at low crystalline and superficial regions.

Meal adsorption capacities were for Co:1.75, 2.46, 2.43 and for Ni: 2.40, 2.46 2.26 mmol g<sup>-1</sup>, respectively, for CelMA, CelSA, and CelPA, respectively. Interactions of

metal-basic centers were determined in a calorimetric titration process. The interaction resulted in an endothermic process with low enthalpy values. The positive entropy and the calculated Gibb's free energy value indicated the spontaneity of the reaction process.

In conclusion, all materials were prepared adopting an easy, rapid and solvent-free procedure, which confirms the requirements of a cost effective and industrial viable process. In addition, the method supports the principles of green-chemistry.



## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	XV
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	XIX
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Celulose.....	1
1.2. Adsorção.....	17
1.3. Calorimetria .....	20
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	22
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	23
3.1. Reagentes e solventes.....	23
3.2. Preparações.....	23
3.3. Secagem da celulose.....	23
3.4. Modificação de celulose com solventes.....	24
3.4.1 em DMF.....	24
3.4.2 em DMA.....	25
3.4.3 em Py.....	25
3.5. Modificações de celulose sem solventes.....	26
3.5.1. síntese com anidrido malêico.....	26
3.5.2. síntese com anidrido succínico.....	27
3.5.3. síntese com anidrido ftálico.....	28
3.6. Caracterização.....	29
3.6.1. Análise elementar.....	29
3.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	30
3.6.3. Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C e <sup>29</sup> Si aplicada a sólidos...30	30
3.6.4. Termogravimetria.....	30
3.6.5. Difratomia de raios-X.....	30
3.7. Adsorção.....	30
3.8. Titulações Calorimétricas.....	31
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33

4.1. Titulação dos grupos ácidos carboxílicos.....	33
4.2 Caracterização através de análise elementar.....	35
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....	38
4.4. Ressonância magnética nuclear de carbono.....	44
4.5. Termogravimetria.....	48
4.6. Difratometria de raios X.....	50
4.7. Adsorção.....	53
4.8. Titulações calorimétricas.....	55
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Principais formas de obtenção da celulose.....	2
Figura 2 – Estrutura molecular da celulose. n = DP, grau de polimerização.....	6
Figura 3 – Prováveis ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares nas cadeias de celulose.....	8
Figura 4 – Estruturas dos cristais de celulose I $\beta$ e celulose II: a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I) e ao plano 010 (celulose II).....	9
Figura 5 – Esquema de possíveis reações radicalares em sínteses de derivados de celulose.....	14
Figura 6 – Esquema da reação da celulose com N,N-Dimetilformamida.....	24
Figura 7 – Esquema da reação de modificação da celulose com AM utilizando solvente.....	26
Figura 8 – Síntese da reação de hidrólise do anidrido malêico aos ácidos fumárico e malêico.....	26
Figura 9 – Esquema da reação da celulose com anidrido malêico.....	27
Figura 10 – da reação de hidrólise do anidrido succínico a ácido succínico.....	28
Figura 11 – Esquema da reação da celulose com anidrido succínico .....	28
Figura 12 - Esquema da reação de hidrólise do anidrido ftálico a ácido ftálico.....	29
Figura 13 – da reação da celulose com anidrido ftálico .....	29
Figura 14 – Formação de reações cruzadas nos derivados CelX (X = AM, AS e AF)..	34
Figura 15 – Estruturas nas quais foram baseados os cálculos de VE e DS por análise elementar de CHN.....	36
Figura 16 – Espectrograma na região do infravermelho da CMC seca.....	38
Figura 17 – Espectro a) da celulose b) celulose modificada com anidrido malêico.....	40
Figura 18 – Detalhe do espectro de a) celulose b) celulose modificada com Anidrido Malêico.....	41
Figura 19 – Espectro a) da celulose b) celulose modificada com anidrido succínico....	42
Figura 20 – Espectro a) da celulose b) celulose modificada com anidrido ftálico.....	43

Figura 21 - Espectrogramas na região do infravermelho dos derivados de celulose em: a) DMA, b) DMF e c) Py.....	44
Figura 22 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da celulose microcristalina.....	45
Figura 23 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da celulose modificada com anidrido malêico.....	46
Figura 24 – Estruturas relacionadas aos derivados CelX (X = AM, AM2, AM2') com as respectivas numerações dos átomos de carbono.....	46
Figura 25 – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da celulose modificada com anidrido succínico..	47
Figura 26 – Espectro de RMN de <sup>13</sup> C da celulose modificada com anidrido ftálico.....	47
Figura 27 – Curvas termogravimétricas da CMC (a), CelAM (b), CelAS (c) e CelAF.....	48
Figura 28 – Derivadas das curvas termogravimétricas da CMC (a), CelAM (b), CelAS (c) e CelAF.....	48
Figura 29 – Esquema da reação de decomposição térmica do derivado CelAF.....	49
Figura 30 – Difratoograma de Raios X da CMC.....	50
Figura 31 – Difratoogramas de Raios X da CMC (a) e CelAM (b).....	51
Figura 32 – Difratoogramas de Raios X da CMC (a) e CelAS (b).....	51
Figura 33 – Difratoogramas de Raios X da CMC (a) e CelAF (b).....	52
Figura 34 – Isotermas de adsorção de íons cobalto nas matrizes CelAM (■), CelAS (●) e CelAF (▲).....	53
Figura 35 – Isotermas de adsorção de íons níquel nas matrizes CelAM (■), CelAS (●) e CelAF(▲).....	53
Figura 36 – Esquema das prováveis formas de adsorção dos metais pelos materiais...54	
Figura 37 –Isotermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAM. Para cada uma das Figuras tem-se (■) entalpia de interação metal/centro básico, (●) entalpia de diluição e (▲) subtração da entalpia metal/centro básico pela entalpia de diluição.....	55
Figura 38 – Isotermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAS. Para cada uma das Figuras tem-se (■) entalpia de interação metal/centro básico, (●) entalpia de diluição e (▲) subtração da entalpia metal/centro básico pela entalpia de diluição.....	55

Figura 39 – Isotermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAF. Para cada uma das Figuras tem-se (■) entalpia de interação metal/centro básico, (●) entalpia de diluição e (▲) subtração da entalpia metal/centro básico pela entalpia de diluição.....	56
Figura 40 – Isoterma de Langmuir para adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAM .....	57
Figura 41 – Isoterma de Langmuir para adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAS.....	57
Figura 42 – Isoterma de Langmuir para adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAF.....	57

## ÍNDICE DE TABELAS

Esquema 1 – Reações para obtenção dos principais ésteres comerciais.....	4
Esquema 2 – Reações para obtenção dos principais éteres comerciais.....	4

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de ésteres e éteres de celulose produzidos comercialmente.....	3
Tabela 2 – Produtos obtidos pela oxidação de Baeyer-Villiger no estado sólido e em $\text{CHCl}_3$ .....	16
Tabela 3 – Determinação dos grupos ácidos ( <b>n</b> ) para CelAX, envolvendo as funções $\text{COOH}$ .....	34
Tabela 4 – Percentuais determinados para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), calculado para oxigênio (O), obtidos através de análise elementar, valores esperados (VE), grau de substituição (DS) e concentração dos grupos imobilizados (N).....	36
Tabela 5 – Percentuais de perdas de massa ( $\Delta m$ ) e respectivos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) para cada matriz de celulose e celulose modificadas.....	49
Tabela 6 - Valores de variação de entalpia ( $\Delta H$ ), variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ) para as celulosas modificadas CelXC (X = AM, AS e AF; C = $\text{Co}^{2+}$ e $\text{Ni}^{2+}$ ).....	58

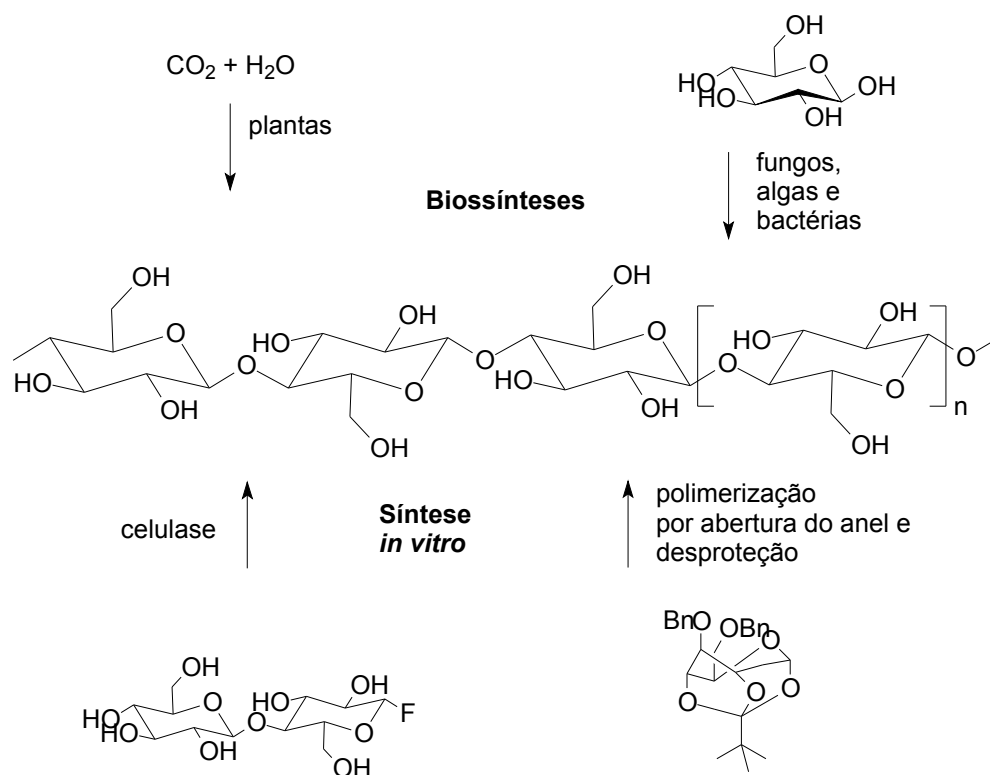
## 1. Introdução

Em 1838 o químico francês Anselme Payen descreveu sobre uma fibra sólida surgida após o tratamento de tecidos de plantas com ácido ou amônia e posterior extração com água, álcool e éter [1,2]. Ele determinou a fórmula molecular, por análise elementar, como sendo  $C_6H_{10}O_5$  e observou o isomerismo com o amido. O termo “celulose”, para este constituinte de plantas, foi empregado pela primeira vez em 1839 em um relato, à academia francesa, pelo trabalho desse Payen [3]

Milhares de anos antes da descoberta do “açúcar da parede celular de plantas”, a celulose foi usada na forma de madeira, algodão e outras fibras de plantas como fonte de energia, em materiais de construção e em vestimentas. Desde o papiro egípcio, uma parte considerável da cultura humana tem sido adaptar materiais de celulose [4]. Como matéria-prima química, a celulose tem sido usada por cerca de 150 anos. A formação do nitrato de celulose pela reação com ácido nítrico e a correspondente técnica sintética do primeiro material polimérico termoplástico, chamado *celulóide* (sendo a cânfora usada como agente plastizante), pela *Hyatt Manufacturing Company* em 1870, demonstrou que novos materiais poderiam ser produzidos em escala industrial pela modificação química da celulose. Desses conhecimentos veio um aumento do uso de fibras sintéticas, provenientes da celulose da madeira, ao invés das fibras de celulose natural, em produtos têxteis e técnicos. O primeiro exemplo é a produção de filamentos de celulose regenerada, através da dispersão centrífuga em alta velocidade de uma solução de celulose, em uma mistura de hidróxido de cobre (II) e amônia aquosa, no qual o hidróxido de tetraaminocobre (II) (hidróxido cuproamônio),  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , é formado seguido pelo corrente e mais importante processo técnico, em larga escala, na produção de fibras, o processo de fabricação da viscose. Neste processo, a celulose é transformada em xantogenato de celulose seguido da dispersão centrífuga em alta velocidade dessa solução em hidróxido de sódio, o que origina a denominada viscose. [4]

A celulose é o polímero orgânico mais comum e representa cerca de  $1,5 \times 10^{12}$  toneladas da produção total de biomassa por ano e é considerada uma fonte de matéria prima quase inesgotável, no aumento da demanda por produtos ambientalmente seguros e biocompatíveis [4]

As quatro rotas diferentes pelas quais a celulose é obtida atualmente é mostrado na **Figura 1**. Como brevemente descrito, a rota predominante é a de produção de celulose a partir de plantas. Na semente e na polpa do algodão, a celulose está disponível numa forma quase pura, representa 91% de celulose. Em contraste, a celulose da madeira forma materiais compostos naturais com lignina e outros polissacarídeos (hemiceluloses) das quais é, por processos em larga escala, isolada quimicamente, separada e purificada.



**Figura 1:** Principais formas de obtenção da celulose.

Como se nota na **Figura 1**, além das plantas, certas bactérias, algas e fungos também produzem celulose. Devido às suas estruturas supramoleculares específicas, estas formas de celulose são freqüentemente usadas como substâncias molde para posterior pesquisa em aspectos estruturais, cristalinidade e reatividade, assim como no desenvolvimento de novos materiais e biomateriais. Assim, a biosíntese da celulose tem sido investigada com detalhes por muitas décadas [5,6]. Portanto, é conhecido que a biossíntese da celulose tem sido parte do ciclo de vida de cianobactérias por mais de



3,5 bilhões de anos. A síntese de celulose *in vitro* deve ser adicionalmente destacada com importante desenvolvimento na atualidade [7].

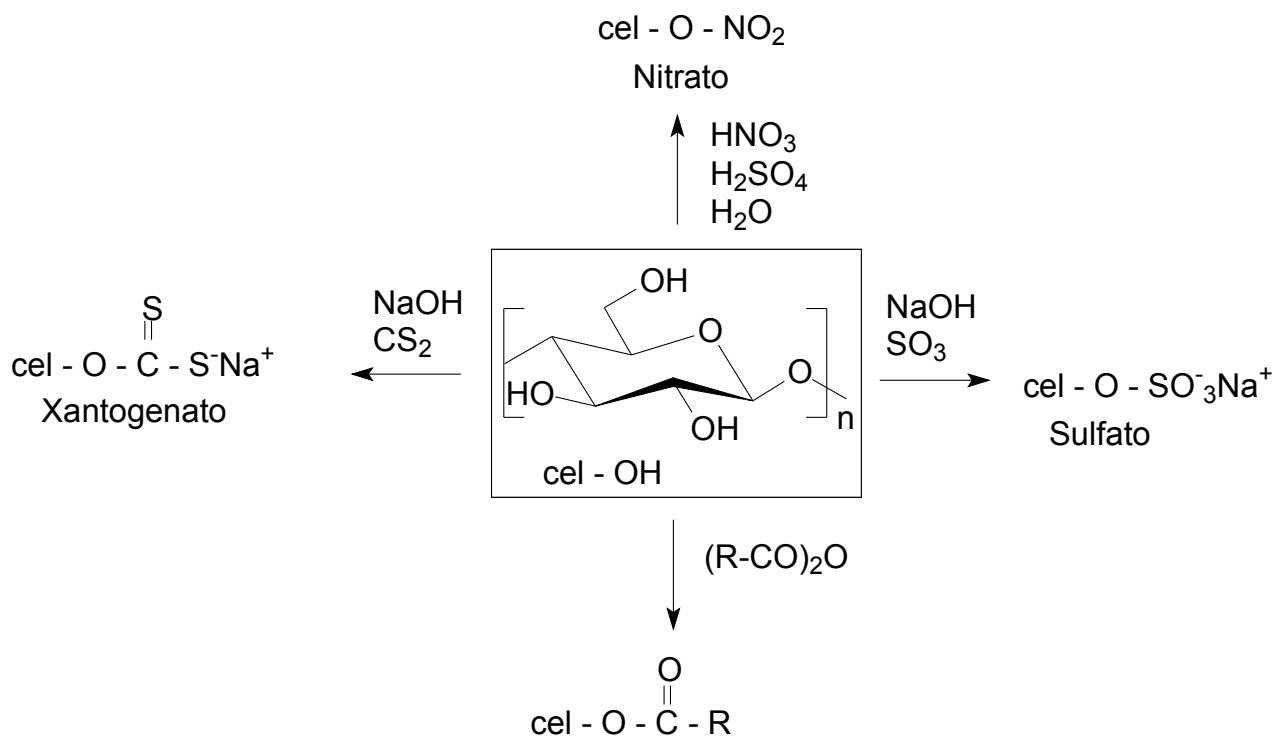
O primeiro relato da formação de celulose catalisado por celulase foi baseado no fluoreto de celobiosil [8] e a primeira quimiosíntese foi realizada através da polimerização de D-glucose substituídas e com anéis abertos “coroados” seguido por desproteção [9].

A polpa de madeira continua sendo a mais importante fonte de matéria prima na produção de celulose, a qual grande parte será destinada à produção de papel e papelão. Aproximadamente 2% da celulose produzida, que corresponde a 3,2 toneladas, foram usadas na produção de fibras e filmes de celulose regenerada, assim como na síntese de um grande número de ésteres e éteres. Tais derivados de celulose, produzidos em escala industrial encontram-se listados na **Tabela 1**. Como mostram os **Esquemas 1 e 2**, são usados em cobrimentos, laminados, filmes ópticos e meios de adsorção, bem como em aditivos em materiais de construção e bricolagem, produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos.

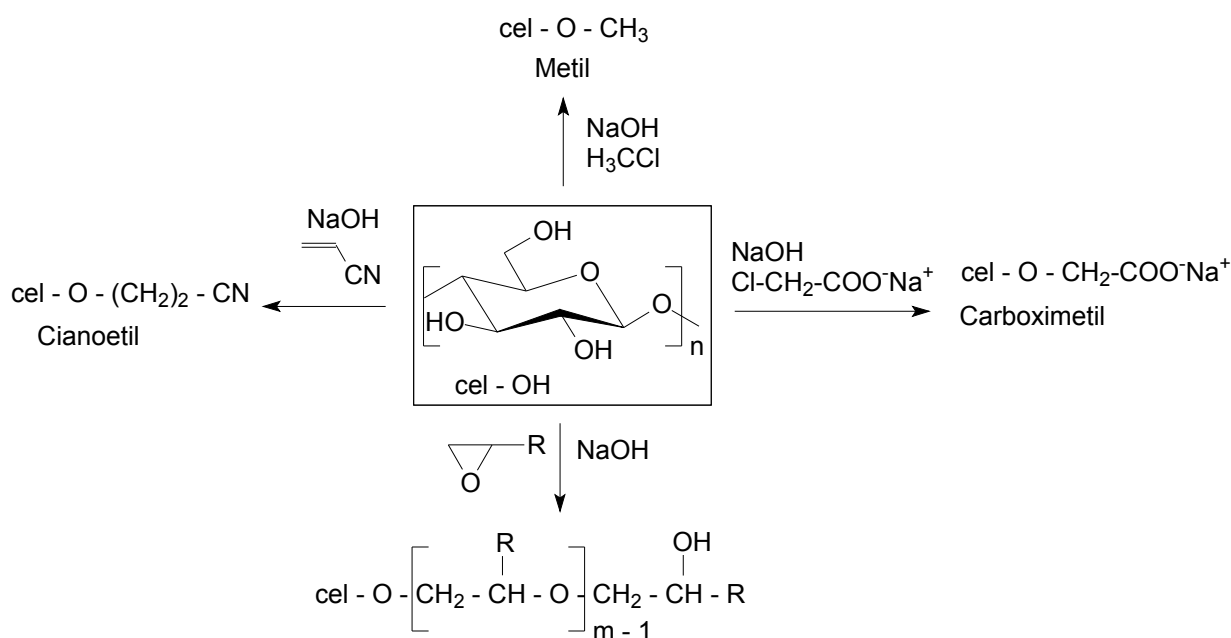
**Tabela 1:** Exemplos de ésteres e éteres de celulose produzidos comercialmente.

Produto	Produção anual / t/ano	Grupo funcional	Grau de funcionalização	Solubilidade
Acetato	900.000	-C(O)CH <sub>3</sub>	0,6 – 0,9	Água,
			1,2 – 1,8	2-metoxi etanol,
			2,2 – 2,7	Acetona,
			2,8 – 3,0	Clorofórmio
acetopropionato	-	-C(O)CH <sub>3</sub>	2,4	Acetona Acetato de Etila
		-C(O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,2	
Acetobutirato	-	-C(O)CH <sub>3</sub>	0,2	Acetona
		C(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2,7	Diisobutil cetona

Nitrato	200.000	-NO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0	Etanol Metanol acetona, metil-etil cetona
			2,0 – 2,3	
Xantato	3.200.000	-C(S)SNa	0,5 – 0,6	NaOH Águaso
Metil	150.000	-CH <sub>3</sub>	0,4 - 2,6	NaOH 4%
			1,3 – 2,6	Água fria
			2,5 – 3,0	Solventes orgânicos
Carboximetil	300.000	-CH <sub>2</sub> COONa	0,5 -2,9	Água
Etil	4.000	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,5 – 0,7	NaOH 4%
			0,8 – 1,7	Água fria
Hidroxietil	50.000	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,1 – 0,5	NaOH 4%
			0,6 – 1,5	água



**Esquema 1:** Reações para obtenção dos principais ésteres comerciais. R = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> e (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.



**Esquema 2:** Reações para obtenção dos principais éteres comerciais. R = H (hidroximetil), CH<sub>3</sub> (hidroxipropil) e m = 1, 2, 3...

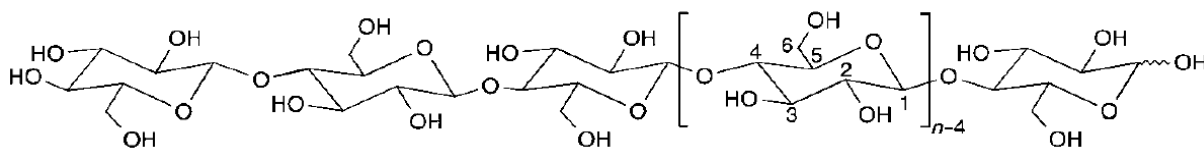
No campo das fibras sintéticas, o processo Lyocell foi um marco industrial como processo ambientalmente seguro alternativo na produção de viscose [10]. Numerosas novas aplicações da celulose mostram vantagens das suas biocompatibilidade e quiralidade como na imobilização de proteínas [11], anticorpos [12], na separação de moléculas enantioméricas [13] assim como na formação de misturas entre polímeros sintéticos e biopolímeros [14]

A fusão de ambas a Química de polímeros e de carboidratos em uma macromolécula composta por unidades de glicose repetidas gera surpreendente especificidade impressionantes e diferentes arquiteturas, reatividades e funções. Em contraste aos carboidratos de baixa massa molar, as reações e propriedades são determinadas por reações cruzadas, comprimento de cadeias, distribuição de comprimentos de cadeias e pela distribuição dos grupos funcionais nas unidades que se repetem ao longo da cadeia do polímero.

A celulose difere-se dos polímeros sintéticos em virtude de sua polifuncionalidade distinta, sua alta robustez das cadeias, e por sua sensibilidade frente às hidrólises e oxidação dos grupos acetais, que determinam sua química e sua manipulação [4].

A elucidação da estrutura polimérica da celulose deu-se pelo trabalho pioneiro de Hermann Staudinger [4]. Através de acetilação e desacetilação, ele reconheceu que as estruturas não consistiam meramente de uma agregação de unidade D-glicose. Ao invés, as unidades glicosídicas foram descobertas por estarem ligadas uma a outra covalentemente formando longas cadeias moleculares. Daí por diante, com a pesquisa de Staudinger com outras cadeias moleculares, marcou a descoberta do estado polimérico de moléculas e das reações correspondentes, que são únicas aos polímeros e representam a origem da ciência dos polímeros.

A **Figura 2** mostra a estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição  $\beta$ -D-glucopirranose, as quais estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo OH equatorial do átomo de carbono-4 (C4) e o átomo de carbono-1 (C1), daí a denominação  $\beta$ -1,4-glucano, que é, em princípio, a maneira na qual a celulose é biogeneticamente formada. Como resultado, a celulose é um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose – AGU, molécula enumerada entre colchetes na **Figura 2**, presentes numa conformação termodinamicamente preferida,  $4C_1$  – ligação entre o carbono 4 e o carbono 1.



**Figura 2:** Estrutura molecular da celulose com grau de polimerização (DP) n.

Para acomodar os ângulos de ligação preferidos pelos grupos acetais em pontes de oxigênio, todo segundo anel AGU é rodado em  $180^\circ$  no plano. Dessa forma, duas unidades estruturais adjacentes definem o dissacarídeo celobiose.

O comprimento da cadeia de celulose, expresso em número de constituintes AGU, com grau de polimerização (DP), varia com a origem e com o tratamento da matéria prima. No caso da polpa de madeira, os valores são geralmente de 300 a 1700. No caso do algodão e outras plantas fibrosas os valores de DP estão na faixa de 800-

10.000, dependendo do tratamento; valores similares de DP são observados em celulose bacteriana. As fibras regeneradas de celulose contêm de 250 a 500 unidades por cadeia. Através de hidrólises catalisadas por ácido ou pela celulase, a celulose pode ser quantitativamente decomposta em unidades D-glucose.

A degradação parcial das cadeias produz celulose pulverizada, substrato da celulose do tipo microcristalina com valores de DP entre 150 e 300. [15]. Um glucano  $\beta$ -1,4 com a repetição de 20 a 30 unidades oferece todas as propriedades da celulose [16].

A celulose microcristalina (CMC) é uma celulose purificada e parcialmente despolimerizada, preparada pelo tratamento de celulose de alta qualidade com ácido clorídrico a ponto de diminuir o grau de polimerização. Representa um novo estado físico de celulose comercial. A CMC se apresenta na forma de pó cristalino, branco e sem cheiro. Consiste de partículas escorregadias e não fibrosas que podem ser comprimidas a formar pastilhas, as quais se desintegram rapidamente em água. Em suspensões aquosas coloidais, as partículas apresentam textura suave, lembrando manteiga descorada e propriedades pseudo-plásticas, incluindo viscosidade estável, além de uma ampla faixa de temperatura. A CMC é insolúvel em água, em meios ácidos ou básicos e em solventes orgânicos comuns.

Na indústria farmacêutica, a CMC é usada como agente de empastilhamento, devido sua estabilidade frente à maioria dos fármacos, garantindo a rápida entrega do fármaco. Quando apropriadamente dispersa em água forma géis coloidais estáveis bem como dispersões. É ainda utilizada na preparação de suspensões sólidas e cremosas em produtos farmacêuticos e cosméticos. Na indústria alimentícia, é utilizada na preparação de sorvetes *lights*, condimentos, e produtos como maionese. Não obstante, é empregada como estabilizante em “espumas”, comestíveis ou não, sobremesas com baixo teor de gordura e óleo. É amplamente utilizada em agentes para dietas por ser não-calórico e não-nutritivo [17].

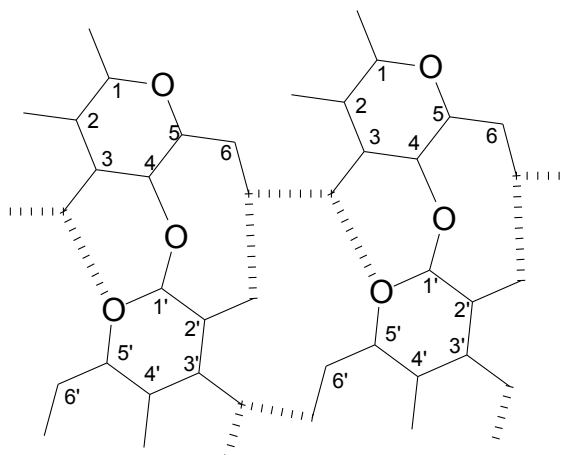
A cadeia da celulose consiste de uma terminação de uma unidade D-glucose com um grupo OH original C4 (terminação não-redutora), ver numeração na **Figura 2**, a outra terminação é finalizada com um grupo OH original C1, o qual está em equilíbrio com a estrutura de aldeído (terminação redutora). A celulose técnica, como a polpa de madeira branqueada, contém grupos carbonílico e carboxílicos adicionais como

resultado do processo de isolamento e purificação, mostrando importante função no processamento da celulose [4].

A estrutura molecular confere à celulose propriedades como: hidrofília, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos OH. É também base para extensa rede de ligações de hidrogênio, conferindo à celulose muitas estruturas e morfologias parcialmente cristalinas. As propriedades são, entretanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida pelas estrutura e organização supramoleculares.

A estrutura hierárquica da celulose, formada pelas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas, como mostrado na **Figura 3**, tem sido tema de intensa pesquisa por mais de 100 anos, marcado com muita controvérsia sobre os resultados e iluminando novas perspectivas [<sup>18,19</sup>]. O progresso esteve ligado à introdução e contínuo desenvolvimento de métodos de análise de estrutura, tais como difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de alta resolução para sólidos e análise de difração de nêutrons. Uma análise detalhada e a modelagem de vários níveis de estruturas da celulose é essencial para procedimentos de reações sintéticas e para o controle da estrutura formada, além das propriedades dos produtos químicos baseados em celulose, celulósicos feitos pelo homem.

Conforme mostrado na **Figura 2**, os grupos hidroxila da celulose β-1,4-glucano estão dispostos nas posições C2 (carbono 2) e C3 (carbono 3), que são secundários e equatoriais assim como C6 (primário). O grupo lateral –CH<sub>2</sub>OH está arranjado em uma posição trans-gauche (tg) relativa às ligações O5 – C5 (O5 = oxigênio do anel pirano) e C4 – C5. Como resultado da estrutura supramolecular da celulose, o estado sólido é representado por áreas de ambas, alta ordem (cristalina) e baixa ordem (amorfa).

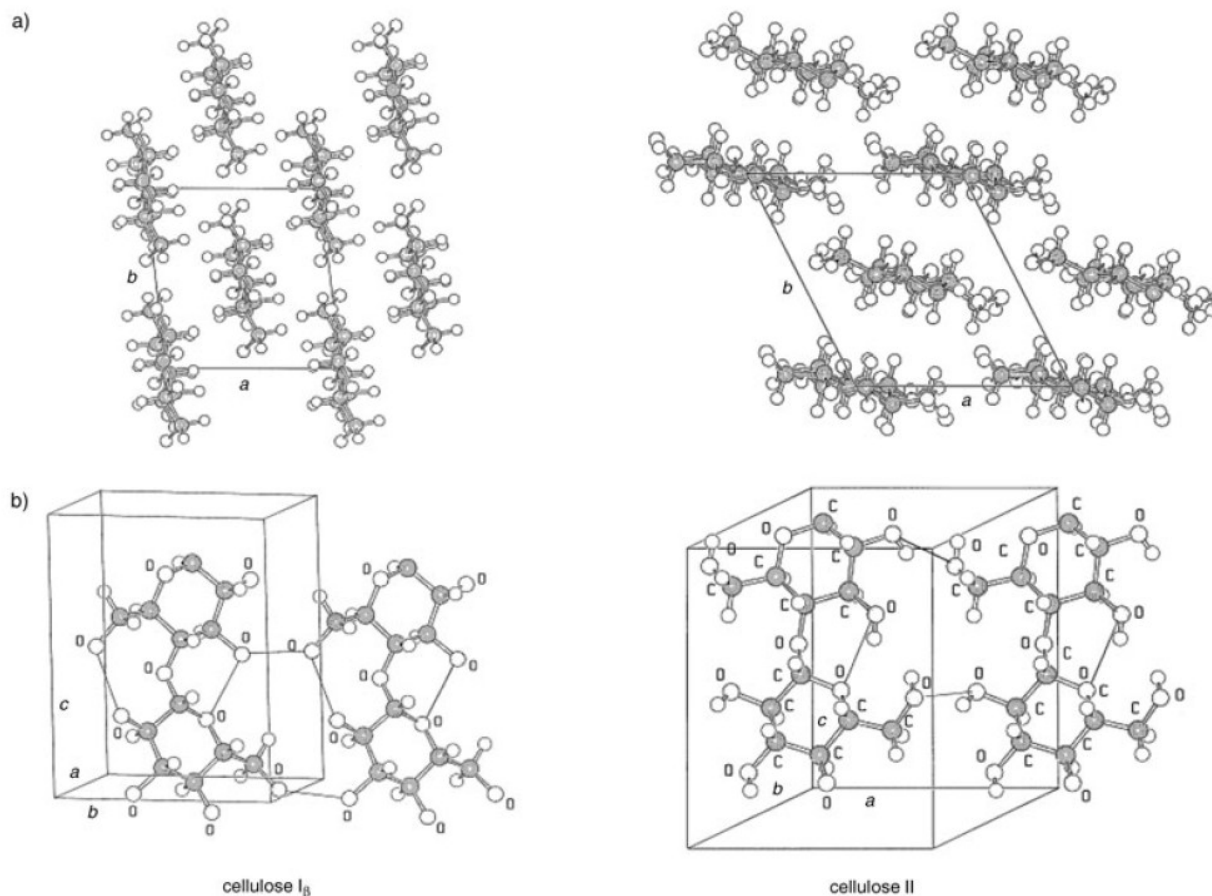


**Figura 3:** Prováveis ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares nas cadeias de celulose.

Numa primeira aproximação, a estrutura do cristal da celulose (celulose I) determinada por difração de raios X pode ser descrita por uma unidade de cela monoclinica, o qual contém duas cadeias de celulose em orientação paralela com duas torções no eixo [20]. Em 1980, a espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foi usada na descoberta de que a celulose natural apresentar duas modificações diferentes para a forma cristalina I ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ), as quais podem ser encontradas ao longo uma da outra; a razão  $I\alpha/I\beta$  depende da origem da celulose. As investigações com difração de microfeixe de elétrons e com difração combinada de raios X e nêutrons revelou as correspondentes estruturas cristalinas apresentando unidades de cela triclinica ( $I\alpha$ ) e monoclinica ( $I\beta$ ). Uma representação esquemática da estrutura do cristal  $I\beta$  é mostrada na **Figura 4**. Na parte b, pela visão lateral do centro das cadeias da cela unitária, são reveladas duas fortes ligações de hidrogênio intramoleculares [4].

Notavelmente, um dos mais recentes relatos sobre a estrutura  $I\beta$  descreve diferentes conformações para as cadeias vizinhas, assim como, diferentes sistemas de ligações de hidrogênio dentro de camadas moleculares vizinhas [21].

Deixando de lado a forma menos estável termodinamicamente, a celulose I, a celulose pode ocorrer ainda em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II (**Figura 4**) é a estrutura mais estável e de maior relevância técnica. A celulose II pode ser formada a partir do tratamento da celulose I com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou pela dissolução da celulose e subsequente precipitação/regeneração, como é feito para a formação de filmes de fibras.



**Figura 4:** Estruturas dos cristais de celulose I $\beta$  e celulose II: a) projeção da cela unitária ao longo do plano a-b; b) projeção da cela unitária paralela ao plano 100 (celulose I) e ao plano 010 (celulose II).

A estrutura monoclinica cristalina [22] com duas cadeias antiparalelas na cela unitária é caracterizada pela específica geometria da cela unitária com específica geometria de cela unitária com um sistema de ligações de hidrogênio (ligações-H) modificado. A alcalinização da celulose é de importância considerável na produção de celulose em escala industrial como método para se aumentar a reatividade (ativação) das subseqüentes reações, assim como para a mercerização do algodão. Dependendo da concentração da solução de lixívia, da temperatura, e do carregamento, é possível converter celulose I em várias outras formas alcalinas cristalinas, cada uma com uma estrutura cristalina diferente [23]. Todas as formas serão convertidas então em hidrato de celulose cristalino (celulose aquosa) durante a lavagem e à celulose II através da



secagem. Ainda não se entende como o arranjo das cadeias paralelas da celulose I sofre transição ao arranjo antiparalelo da celulose II, sem uma dispersão intermediária das moléculas de celulose. Hoje ainda há poucos relatos sobre estrutura não cristalina aleatória dos segmentos de cadeia da celulose [4]

A insolubilidade da celulose em água e na maioria dos outros solventes orgânicos devido à sua estrutura supramolecular é a razão por detrás do fato que todos os produtos comercialmente disponíveis são geralmente produzidos por reações de celulose no estado sólido ou mais ou menos dissolvido (reações heterogêneas) [24].

Devido às unidades que se repetem terem três grupos hidroxilas disponíveis para reagir e a estabilidade dos grupos acetais formadores da cadeia ser limitada frente a vários reagentes, questões adicionais surgem quanto à distribuição dos substituintes no produto e sobre a degradação da cadeia durante a síntese [4].

No caso de reações heterogêneas, a acessibilidade e reatividade dos grupos OH são claramente determinadas pela etapa de ativação por ruptura das ligações-H [24] e pela interação com o meio reacional (molhamento) [24]. Assim, a transferência linear de reações tipicamente orgânicas à celulose nem sempre é facilmente realizada. Entretanto, o controle da ativação da celulose e do tipo de reação heterogênea, permite uma síntese efetiva de produtos de celulose com desejável grau de reação, modelos de substituição reprodutíveis, e propriedades fixadas em ambas escalas laboratorial e industrial. Há em aberto importantes aspectos quanto ao procedimento de síntese que ainda são parcialmente compreendidos. Portanto, nas sínteses com celulose experiência e perspicácia são ainda requisitos de grande valia.

Através do uso de solventes específicos que rompem as ligações-H e assim dissolvem os adutos formados, a influência da estrutura supramolecular da celulose no procedimento reacional é eliminado quase completamente. Neste contexto, LiCl em N,N-dimetilacetamida é um dos solventes mais eficazes na dissolução da celulose para sínteses orgânicas, assim como para propostas analíticas, a estrutura desse meio binário, o mecanismo de dissolução, a influência da água na atividade de dissolução e o estado de dissolução da celulose foram investigados com detalhes [25].

Há pouco tempo vem sendo demonstrado que o fluoreto de tetrabutílamônio trihidratado em dimetilsulfóxido (TBAF/DMSO) efetivamente dissolve a celulose e é muito utilizado em sínteses homogêneas [26].

Nos últimos 20 anos, novos tipos de derivados de celulose têm sido sintetizados e o conhecimento dos mecanismos das reações, controle da reação, relação propriedade-estrutura como solubilidade, formação de filmes e membranas, estabilidade, e análise das estruturas têm aumentado [24]. Até agora, não foi possível transferir as reações homogêneas para escala industrial devido a manipulação do meio aprótico dipolar e serem obstáculos os componentes salinos.

É claro, que derivados de celulose solúveis parcialmente substituídos são também bons substratos para reações sob condições homogêneas [4]

Os éteres de celulose têm se mostrado úteis como intermediários e como grupos protetores regioseletivos [27, 28, 29].

A degradação limitada da cadeia pode ser aceita em muitas reações da celulose sem a perda das propriedades dos produtos, se não são obtidos o comprimento da cadeia, além da faixa de convergência dos parâmetros do material. A transformação da celulose com fenilisocianato e com agentes sililantes ocorre sem degradação da cadeia polimérica [4].

Dentre as vigentes linhas de pesquisa incluem derivados de celulose especificamente modificados para aplicação em enantioseletividade cromatográfica [30] e biomateriais [31], como são os novos tipos de produtos de celulose produzidos por acilise e retróssíntese [32]. Existem relatos sobre a mudança da estrutura e modificação da celulose em sais fusíveis/iônico a baixas temperaturas [33], análise da estrutura da celulose e dos derivados substituídos da celulose [34, 35] e a determinação das dinâmicas do polímero de derivados de celulose em solução por espectroscopia de relaxação dielétrica [36]. As propriedades viscoelásticas e reópticas dos derivados de celulose solúveis definidas têm sido investigadas em água e sua degradação sob ultrassom em unidades menores com massas molares bem definidas [37].

O problema imposto sobre seletividade de reações em OH específicos sempre foi e ainda é um problema na química de polissacarídeos, contudo vem sendo também alvo de estudos [38].

A diferença na reatividade entre os grupos hidroxila primário no C6, são altamente acessíveis e grupos hidroxilas secundários no C2, mais ácidos e próximos a funções acetais, é explorada para reações seletivas da celulose, mas é obscurecida pelas redes de ligações-H. Ainda, as AGUs podem ser ativadas ao longo das cadeias

de celulose de modo a favorecer reações preferencialmente em certos segmentos da cadeia (“microestruturas reativas”). Em escala laboratorial, as sínteses regioseletivas dos produtos celulósicos são particularmente sucedidas com a técnica de grupos protetores e com seletivo envolvimento dos grupos OH nos estados de solvatação e ativação discretos, por específicas reações por transformações enzimáticas dos derivados de celulose e pela síntese química com glucose funcionalizada como material de partida.

Os derivados de celulose altamente funcionalizados são importantes não somente para comparação com celulosas modificadas estatisticamente, mas são particularmente importantes como produtos com novas propriedades e aplicações. Sua importância também é salientada quanto às questões que permanecem abertas sobre a estrutura dos derivados de celulose em solução e para o estabelecimento de novas arquiteturas supramoleculares.

Durante a década passada, os sulfatos de celulose foram intensamente investigados [24]. Como seus sais de sódio são solúveis em água e oferecem excelentes propriedades reológicas e na formação de géis, os quais têm aumentado sua importância quanto à formação de materiais na forma de filmes, polieletrólitos aniônicos e polímeros biologicamente ativos. Uma prioridade destes produtos tem sido em sínteses de sulfatos de celulose com distribuição regioseletiva dos substituintes, o que é possível pela sulfonação de ésteres de celulose e intermediários éteres, incluindo grupos protetores [4,<sup>39</sup>,<sup>40</sup>].

Em vista do comportamento termoplástico e da auto-montagem, têm sido sistematicamente estudados os ésteres de celulose de ácidos carboxílicos de cadeia longa [4,<sup>41</sup>]. Neste contexto compósitos e nanocompósitos de celulose e seus derivados com lignina [<sup>42</sup>] assim como arquiteturas supramoleculares desempenham importante função como materiais substitutos aos compósitos naturais como a madeira [4,<sup>41</sup>]. Os ésteres de celulose alifáticos, aromáticos e funcionalizados com ácidos carboxílicos podem ser obtidos com alto grau de funcionalização e propriedades interessantes como bioatividade e comportamentos térmico e de dissolução [<sup>43</sup>,<sup>44</sup>].

A silanização dos grupos próticos polares tais como os OH levam a sililésteres que são caracterizados pelo aumento acentuado na estabilidade térmica, comportamento lipofílico e falta de ligações-H. A silanização da celulose tem sido

estudada há quase 50 anos [45]. Durante a última década, foram encontradas novas rotas de silanização e a arquitetura de novas supraestruturas além da demonstração de que a silanização e a dessilanização não comprometem a cadeia polimérica [24,<sup>46</sup>,<sup>47</sup>]

O termo aminocelulose se refere aos derivados amino-desoxi que possuem a função nitrogenada diretamente ligada ao esqueleto da celulose, em contraste com os ésteres aminoácidos e os éteres aminos. Para este tipo de síntese têm em geral como material de partida derivados halogenados ou sulfonados [<sup>48</sup>,<sup>49</sup>,<sup>50</sup>].

Com o intuito em proteger materiais como plásticos, metais, madeira, papel e couro, pode-se recobri-los com polímeros. Nessa direção, o acetato (CA), o propionato acetato (CAP) e o butirato acetato de celuloses (CAB) são os mais importantes ésteres clássicos utilizados na indústria de revestimento (com uso de solventes).

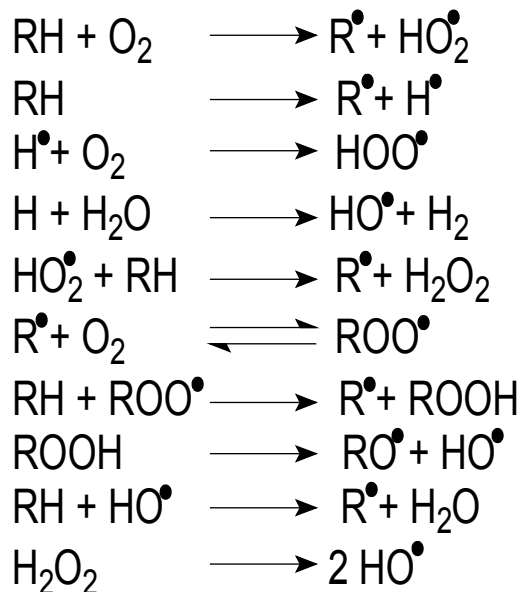
A diminuição na quantidade de solventes orgânicos utilizados em sistemas de revestimento tem sido buscada, surgindo os revestimentos com altos teores de sólidos, revestimentos com base em água, revestimentos por sólidos pulverizados e polímeros curados por radiação como elementos chave das novas tecnologias.

Vários conceitos foram buscados no desenvolvimento de revestimento por ésteres de celulose tendo água como solvente. Notáveis exemplos incluem a introdução de grupos carboxílicos por enxerto de copolimerização radicalar [24], acilação com anidridos de diácidos carboxílicos [42,<sup>51</sup>] e a esterificação da carboximetilcelulose. Como as estruturas complexas dos produtos comerciais, em muitos casos, não podem ser caracterizadas completamente, os grupos funcionais são listados sem informação sobre sua distribuição ao longo da cadeia polimérica. Os valores dos graus de substituição (DS) dos vários resíduos são usados para descrição dos produtos. Um succinato butirato acetato de celulose é caracterizado por  $DS_{\text{acetato}} = 0,09$ ,  $DS_{\text{butirato}} = 1,94$ ,  $DS_{\text{OH}} = 0,58$  e  $DS_{\text{succinato}} = 0,38$ , por exemplo [<sup>52</sup>].

Atualmente, os ésteres de celulose são usados em todas as técnicas de separação. Suas aplicações concernem fornecimento de água, processamento de alimentos e bebidas assim como aplicações na medicina e em pesquisas biológicas. Cobrem toda gama de filtração desde a filtração de partículas, micropartículas e ultrafiltração até nano e hiperfiltração (osmose reversa). Os superabsorventes também

são uma forma de meio de adsorção no mais amplo sentido, caracterizado pelo seu alto poder de inchamento e capacidade de retenção de água e insolubilidade [53].

Durante os processos de modificação da celulose, a água residual, o oxigênio, as altas temperaturas e pressões podem dar origem a processos de degradação da celulose *via* reações radiculares em cadeia, catalisadas ou não. A **Figura 5** mostra as possíveis reações [54].



**Figura 5:** Possíveis reações radiculares em sínteses de derivados de celulose.

No ramo das indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, a carboximetil celulose é usada como estabilizante em bebidas. Nos laticínios é usada para aumentar a textura, a consistência e a qualidade de estocagem assegurando que os sólidos adicionados sejam mantidos em suspensão [4].

Dizer qual solvente será escolhido à realização de um trabalho eficaz e economicamente viável, geralmente é possível escolhendo dentre pequena lista dos solventes que funcionarão sem requerer um grande trabalho experimental provido de livros-referências, mostrando as propriedades dos solventes comumente usados. Quase sempre a escolha tenderá a um solvente que já esteja sendo usado no local, ou a um que o pesquisador tenha experiência. Hoje, entretanto, há outros critérios além da dissolução e volatilidade que devem ser considerados. Os regulamentos cobrem a exposição dos trabalhadores e usuários aos vapores do solvente, se comparado ao passado.

Os efeitos dos solventes, em alto ou baixo nível na atmosfera, pelas reações que nesta podem provocar, hoje são inaceitáveis; embora não seja visível pelo público em geral que os solventes contribuam em grande parte para os compostos orgânicos voláteis (VOC) em países industriais, tanto quanto o simples uso nos transportes. Isso tem uma influência significativa na escolha do solvente, desde que evapore durante operações industriais tendo também de ser recapturado ou destruído antes que chegue inalterado na atmosfera. Em termos econômicos, a escolha por um solvente caro, mas que pode ser usado muitas vezes, ao invés de um solvente barato que pode ser usado uma única vez, é possível devido à possibilidade de purificação e reciclagem deste solvente mais caro. Um solvente de baixo custo pode ser difícil de ser destruído por incineração de forma ambientalmente aceitável, talvez devido à presença de moléculas componentes como cloro, nitrogênio ou enxofre nas moléculas, daí um gasto adicional é envolvido quando se fizer necessário dispô-los como resíduos.

Um outro fator de importância considerável é a necessidade de se evitar mudanças de solventes em um processo. Isso até mesmo aplica aos primórdios estágios do desenvolvimento de produtos desde a tentação de se escolher um solvente que se apresente bem em escala laboratorial. Quando no desenvolvimento em laboratório, toxicidade, perigos ambientais e quaisquer fatores econômicos não são considerados em detalhes, a aplicação em escala industrial de um solvente por outro é visto como grande empecilho.

Uma vez iniciada a produção e difíceis negociações com os corpos reguladores, que em geral precisam reaprovar uma mudança no processo, uma mudança de solvente, por exemplo, é quase impossível.

Todas estas considerações fazem com que a escolha ótima por um solvente seja a chave de um processo que requeira um solvente. Felizmente, muitas informações estão disponíveis na literatura concernindo propriedades de antigos solventes, como benzeno e tetracloreto de carbono, e dos solventes mais atuais, como o tetraidrofurano e a dimetilacetamida [55].

*E quando o uso de solventes não é de suma importância?*

As uvas amassadas fornecem o vinho pela fermentação, mas as passas não resultam em vinho. Entretanto, o leite azeda e pode-se fazer o queijo, enquanto que o leite em pó pode ser mantido inalterado. Similarmente a carne quando seca pode ser estocada por um longo tempo, ao passo que a carne não-seca apodrece rapidamente.

Pela observação desses fenômenos, pode-se notar que a conversão de um material em outro ocorre no estado líquido, mas não no estado sólido.

Um dos mais famosos filósofos da Grécia antiga, Aristóteles, resumiu estas observações concluindo “*No Coopora nisi Fluida*”, que significa “Não ocorrem reações na ausência de solvente”. Tais filósofos tiveram grande influência na evolução das ciências modernas européias, e isso provê uma razão histórica para a maioria das reações orgânicas serem estudadas em solução [56].

Não obstante, é notável que os químicos ainda realizem suas reações em solução, até mesmo quando um motivo especial para o uso de solventes não seja encontrado.

Muitas reações ocorrem eficientemente no estado sólido. Na verdade, em muitos casos, reações orgânicas no estado sólido ocorrem mais eficientemente no estado sólido e muito mais seletivamente que quando em solução.

Além do mais, reações no estado sólido, ou reações sem solventes, têm muitas vantagens: poluição reduzida, baixos custos e simplicidade no processamento e manipulação. Estes fatores são especialmente importantes na indústria.

Quando grande seletividade for requerida em reações no estado sólido, as técnicas químicas de “hóspede-hospedeiro” podem ser aplicadas eficazmente.

As reações sem solventes na presença de aquecimento são importantes para processos sintéticos práticos na indústria. A ocorrência de reações eficientes no estado sólido mostra que as moléculas reagindo são capazes de se movimentarem no estado sólido. De fato, as reações no estado sólido podem ser facilmente obtidas simplesmente pela mistura e moagem dos reagentes [56]. Um exemplo de reação no estado sólido está apresentado na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Produtos obtidos pela oxidação de Baeyer-Villiger no estado sólido e em  $\text{CHCl}_3$ .

Cetona	Tempo de reação	Produto	Rendimento		
			Estado sólido	CHCl <sub>3</sub>	
	30 min		95	94	
	5 dias		64	50	
PhCOCH <sub>2</sub> Ph	24 h	PhCOOCH <sub>2</sub> Ph	97	46	
PhCOPh	24 h	PhCOOPh	85	13	
	24 h		50	12	
	4 dias	 	1 : 1	39	6

A adsorção é a incorporação de uma espécie, também denominada de adsorbato, o qual se fixa a uma superfície com função adsorvente. Os processos de adsorção podem ser classificados de acordo com as fases que constituem a interface: líquido/gás, sólido/gás, sólido/líquido e líquido/líquido. De acordo com os tipos de interações que acontecem na superfície tem-se os processos físicos (fisissorção), químicos (quimissorção) e os de troca iônica [57].

A adsorção química é caracterizada pela associação química entre íons ou moléculas em fase sólida, contendo grupos que possuam átomos coordenantes como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e cátions metálicos em soluções aquosas e não aquosas [58, 59]. Estas interações estão associadas à formação de complexos



envolvendo os centros básicos coordenantes e os cátions metálicos que atuam como ácidos.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, as quais são equações matemáticas empregadas para se descrever a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. A adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente [60].

Considerando-se  $C_s$  a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) e  $N_f$  a quantidade de material adsorvido ( $\text{mmol g}^{-1}$  de adsorvente), os gráficos de  $N_f$  em função de  $C_s$  são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida (solução) e a concentração nas partículas adsorventes, a temperatura constante [60].

As isotermas podem ser representadas por equações que relacionam diretamente a quantidade de soluto adsorvida em função da concentração de equilíbrio do soluto e as mais utilizadas na modelagem da adsorção são: Langmuir, Freundlich e Brunauer, Emmett, Teller (BET) [61].

No presente trabalho empregou-se o modelo de Langmuir para ajustar os dados experimentais.

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos [57], considerando:

- as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos;
- a adsorção ocorre em monocamada em superfície homogênea e se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- cada sítio pode acomodar exclusivamente uma entidade adsorvida;

- a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Lagmuir está representada na **equação 1**:

$$N_f = \frac{bN_s C_s}{1 + bC_s} \quad (1)$$

em que  $N_f$  corresponde à quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente;  $C_s$  concentração de equilíbrio do soluto;  $b$  é uma constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto;  $N_s$  é uma constante que representa a cobertura do adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível, quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida.

Os parâmetros  $b$  e  $N_s$  são determinados a partir de dados experimentais. É feito um ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir, a partir da qual se pode obter a linearização da curva, **equação 2**:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad (2)$$

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$  fornecerá uma reta. Assim, o gráfico linear de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$  confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo.

Como o modelo para a isoterma de Langmuir é bastante teórico e envolve um conjunto de sítios de adsorção uniformes, em vista da não uniformidade das superfícies reais, muitos casos de adsorção não se ajustam a esta isoterma. Assim, a isoterma falha devido à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros específicos, sendo o restante do material diferente.

Assim, a heterogeneidade e a interação superficial são fatores de importância considerável na química de superfície e, portanto, somente a experiência poderá dizer se um sistema se ajusta ao modelo proposto por Langmuir. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem, aos dados experimentais de muitos sistemas [60,<sup>62</sup>,<sup>63</sup>,<sup>64</sup>,<sup>65</sup>].

A calorimetria é uma ferramenta fundamental para o conhecimento da termodinâmica química. Muitas propriedades termodinâmicas das soluções líquidas de eletrólitos e de não eletrólitos são obtidas através de titulações calorimétricas [60,61]. A técnica é também apropriada para se estudar os efeitos interativos que ocorrem na interface sólido/líquido.

Vários trabalhos de adsorção têm sido realizados utilizando métodos calorimétricos [<sup>66</sup>,<sup>67</sup>]. Porém, poucos trabalhos estão disponíveis na literatura a cerca de parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A interpretação desses dados de interação que ocorrem na interface sólido/líquido, que caracteriza o sistema heterogêneo, é complexo, pois vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de adsorção. As interações que ocorrem entre um grupo imobilizado e uma espécie em solução são diferentes daquelas que são realizadas em solução em meio homogêneo. Essas diferenças podem ser atribuídas a fatores como: efeitos de solvatação, efeitos de dipolos e impedimento estérico. O efeito interativo resultante depende da reatividade e da disponibilidade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes em solução [67].

No presente trabalho explorou-se a síntese de derivados de celulose com centros ativos com diferentes basicidades. Estes derivados possuem centros coordenantes distintos, porém oxigenados. As superfícies obtidas apresentaram capacidade de extração de metais em solução, cujos efeitos interativos foram monitorados por calorimetria.

## **2. OBJETIVO**

Os objetivos deste trabalho são:

- a) desenvolver uma nova rota de síntese para modificar celulose com anidridos de ácidos carboxílicos na ausência de solventes;
- b) estudar a capacidade de adsorção de cobalto e níquel nas três superfícies sintetizadas pela metodologia sem o uso de solventes;
- c) determinar as grandezas termodinâmicas da interação cátion/centro básico na interface sólido/líquido.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e Solventes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os reagentes: anidrido succínico (AS) (Aldrich), anidrido malêico (AM) (RP), anidrido ftálico (AF) (RIEDEL), álcool etílico (Synth), ácido clorídrico (Synth), hidróxido de sódio (Nuclear), nitratos de cobalto e de níquel (Vetec); todos utilizados sem purificação prévia. A água destilada foi utilizada nos experimentos inclusive na batelada, exceto a água desionizada, usada nos experimentos calorimétricos.

A celulose utilizada foi microcristalina (Aldrich) (20 micron) a qual foi seca em estufa a 383 K por 24 h antes de ser usada em cada experimento.

Os solventes N,N-dimetilformamida (DMF) (Synth), N,N-dimetilacetamida (DMA) (Synth) e piridina (Py) (Synth) foram destilados antes do uso.

O biftalato de potássio (Aldrich) utilizado como padrão primário à padronização da solução de NaOH foi seco em estufa a 423 K por 2 h.

#### 3.2 Preparações

As soluções padronizadas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio foram feitas pela simples diluição dos reagentes em água destilada. As soluções foram utilizadas após preparadas. As padronizações foram realizadas como de rotina em um laboratório [68].

As soluções metálicas foram feitas pela diluição dos sais metálicos em água destilada, para obter a concentração desejada.

#### 3.3 Secagem da celulose

A celulose por se tratar de um polissacarídeo possui uma enorme quantidade de grupos hidroxilas formadores de ligação de hidrogênio, daí ser um polímero higroscópico. Disto vem à necessidade em se secar a celulose antes de cada síntese.

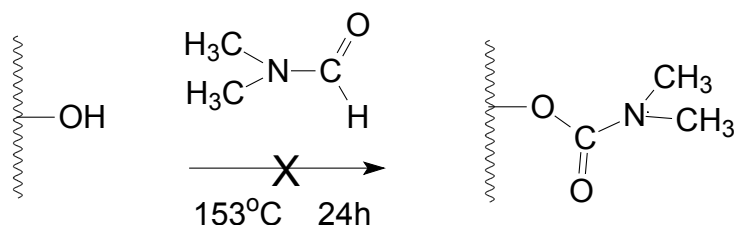
Como exposto anteriormente, a celulose foi seca em estufa a 383 K por 24 h e então estocada em um dessecador com sílica gel seca. A partir das curvas termogravimétricas pode-se afirmar que nenhuma mudança considerável ocorre nesta temperatura, como será mostrado adiante.

### 3.4 Modificações de celulose com solventes

Antes dos estudos de modificação da celulose sem o uso de solventes no meio reacional, foco central deste trabalho, as modificações da celulose, com **anidrido malêico**, foram realizadas nos solventes: DMF, DMA e Py.

#### 3.4.1 Modificação de celulose em DMF

Com o intuito em se escolher um solvente para as reações, o primeiro solvente a ser testado foi a N,N-dimetilformamida. A celulose foi deixada sob refluxo em DMF ( $T_{E_{DMF}} = 426$  K) por 24 h. Este tratamento prévio foi realizado devido à possibilidade de reação da celulose (|-OH) com a DMF, o que não aconteceu, mas a **Figura 6** mostra como poderia reagir.



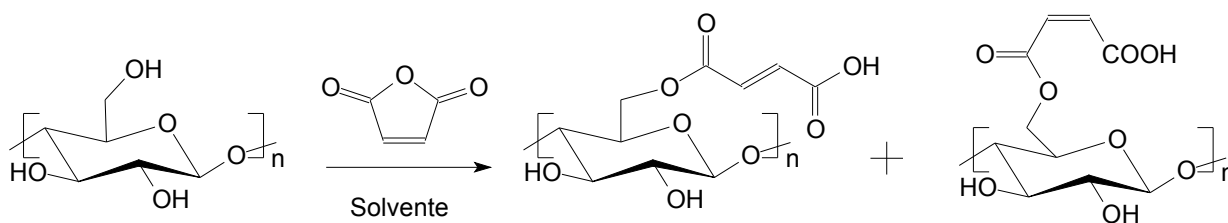
**Figura 6:** Possível reação da celulose com N,N-Dimetilformamida.

Visto que a reação não procedeu, fez-se então a modificação da celulose com anidrido malêico nesse solvente.

As quantidades a serem reagidas foram calculadas a partir da consideração da celulose como sendo uma unidade anidroglicano ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) de massa molar  $162,14$  g  $\text{mol}^{-1}$ . A quantidade de anidrido a ser usada foi calculada em termos da razão molar e

finalmente a quantidade de solvente empregada foi calculada em termos de concentração, mg de anidrido por  $\text{cm}^3$  de solvente.

Para a reação utilizou-se um balão de reação, adaptado a um condensador com proteção de umidade, foram adicionados 5,0 g de celulose microcristalina seca ( $M_n = 162,14 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $87,5 \text{ cm}^3$  de DMF seca ( $C_{AM/DMF} = 70 \text{ mg cm}^{-3}$ ) e 6,128 g de AM (0,060 moles). A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 h à temperatura de ebulição da DMF. Ao final das 24 h de reação o material preparado foi filtrado, e lavado com  $2 \text{ dm}^3$  de água destilada. Em seguida, fez-se uma lavagem do material por um sistema Soxhlet, tendo etanol como solvente por 72 h, até que não houvesse mais coloração a ser lixiviada. Secou-se o material em vácuo sob aquecimento de 393 K por 24 h. O material produzido por nesta síntese foi nomeado CelAMDMF. A **Figura 7** apresenta a seqüência de reação proposta.



**Figura 7:** Esquema da reação proposta de modificação da celulose com AM utilizando solvente.

### 3.4.2 Modificação de celulose em DMA e Py

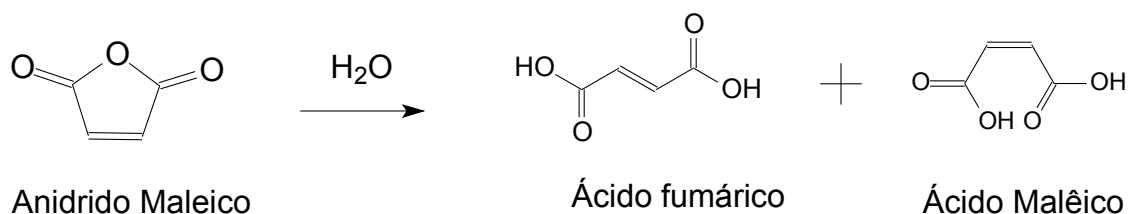
Em um balão de reação foram adicionados 5,0 g de celulose microcristalina seca,  $87,5 \text{ cm}^3$  de DMA ou Py seca e 6,128 g de AM. A mistura foi deixada sob agitação mecânica por 24 h à temperatura de ebulição dos solventes DMA 437 a 438 K e Py 388 K. Ao final das 24 h de reação o material preparado foi filtrado, e lavado com  $2 \text{ dm}^3$  de água destilada. Em seguida, fez-se uma limpeza do material por um sistema Soxhlet, tendo álcool como solvente, por 72 h até que não houvesse mais coloração a ser lixiviada. Secou-se o material em vácuo sob aquecimento brando a 393 K por 24 h. O material produzido foi nomeado CelAMDMA e CelAMPy, respectivamente. A **Figura 7** apresenta a reação proposta.

### 3.5 Modificações de celulose sem solventes

Os experimentos realizados, para se conseguir modificar a celulose sem o uso de solventes, foram todos conseguidos da mesma forma, quanto à montagem do experimento, ou seja, em um banho de areia previamente aquecido a uma temperatura um pouco acima do ponto de fusão do anidrido; um balão de reação imerso na areia; um tubo secante de sílica gel para se garantir pressão constante dentro do balão de reação; agitador magnético posto dentro do balão de reação.

#### 3.5.1. Modificação de celulose com anidrido maléico: síntese de CelAM

O maleato de celulose foi preparado *via* uma metodologia ainda não descrita na literatura. No balão de reação, imerso em areia a 388 K, adicionou-se 60 g (razão molar anidrido/celulose 10:1) de AM com PF = 324 a 329 K; o sistema foi tampado com a torre de sílica para se evitar hidrólise do anidrido ao ácido correspondente, como mostra a reação na **Figura 8**. Aguardou-se a total fusão do AM e, sob agitação, adicionou-se 10 g de celulose; fechou-se novamente o balão com a torre de sílica e deixou-se reagir por 18 h.

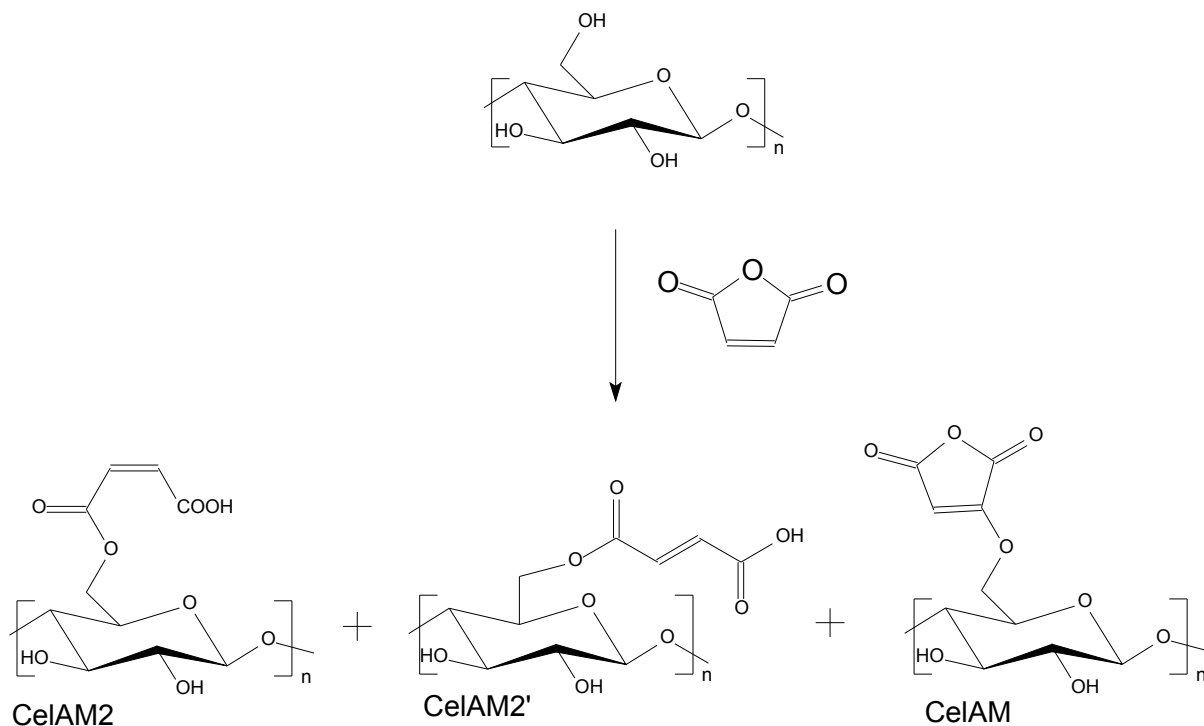


**Figura 8:** Proposta da reação de hidrólise do anidrido maléico aos ácidos fumárico e maléico.

Ao final das 18 h de reação adicionou-se 50 cm<sup>3</sup> de DMA à mistura, devido à re-solidificação do anidrido que não reagiu ao ser resfriado durante a filtração, filtrou-se a quente  $\approx$  373 K; lavou-se então o material obtido com 3 dm<sup>3</sup> de água destilada, a fim de se remover o anidrido não reagido e o solvente. Lavou-se o material com solução de HCl  $\approx$  0,010 mol dm<sup>-3</sup>, para se garantir a protonação de todos os grupos ácidos. Secou-



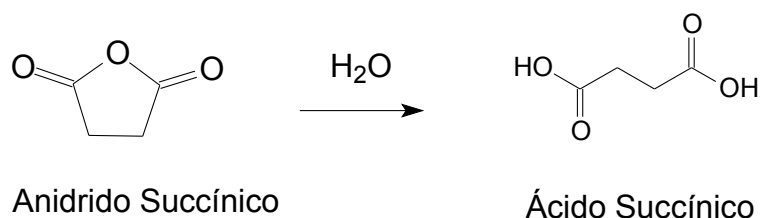
se o material por 24 h a 393 K sob vácuo. Um estudo prévio mostrou desnecessária a etapa de lavagem do material em sistema Soxhlet. As prováveis reações estão mostradas na **Figura 9**.



**Figura 9:** Reação da celulose com anidrido malêico.

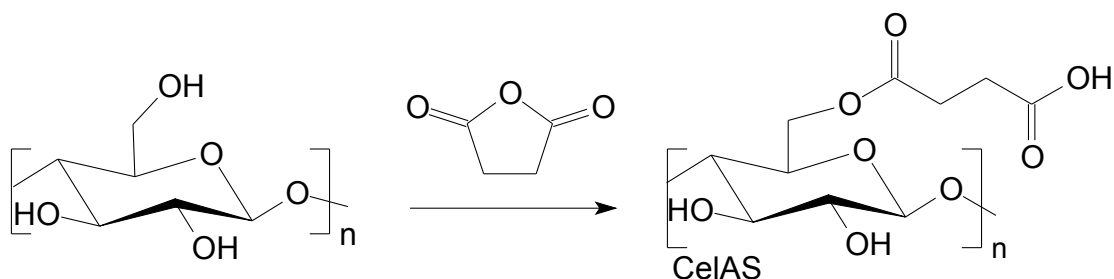
### 3.5.2. Modificação de celulose com anidrido succínico: síntese de CelAS

O succinato de celulose foi preparado *via* uma rota também não descrita na literatura. No balão de reação, imerso em areia a 403 K, adicionou-se 31 g (razão molar 10:1 anidrido:celulose) de AS com PF de 392 a 393 K; o sistema foi tampado com a torre de sílica para se evitar hidrólise do anidrido a ácido succínico, como mostra a **Figura 10**. Aguardou-se a total fusão do AS e, sob agitação, adicionou-se 5 g de celulose; fechou-se novamente o balão com a torre de sílica e deixou-se reagir por 18 h.



**Figura 10:** Reação de hidrólise do anidrido succínico a ácido succínico.

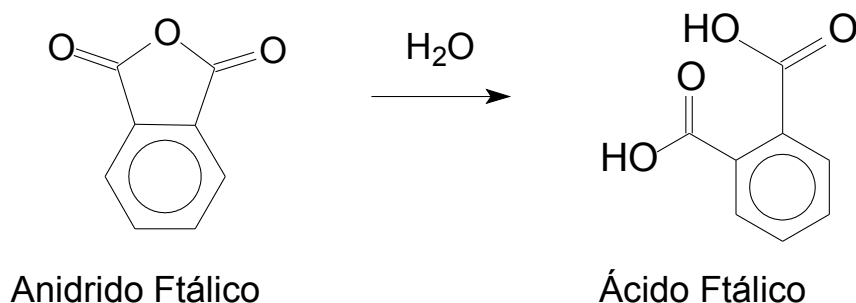
Ao final das 18 h de reação adicionou-se 50 cm<sup>3</sup> de DMA à mistura, devido à re-solidificação do anidrido não-reagido ao ser resfriado durante a filtração, filtrou-se a quente  $\approx 373$  K; lavou-se então o material obtido com 3 dm<sup>3</sup> de água destilada, a fim de se remover o anidrido em excesso e a DMA. Lavou-se o material com solução de HCl 0,010 mol dm<sup>-3</sup>, para se garantir a protonação de todos os grupos ácidos. Secou-se o material por 24 h a 393 K sob vácuo. Um estudo prévio também mostrou desnecessária a etapa de lavagem do material em sistema Soxhlet. A **Figura 11** mostra a provável seqüência de reação.



**Figura 11:** Reação da celulose com anidrido succínico.

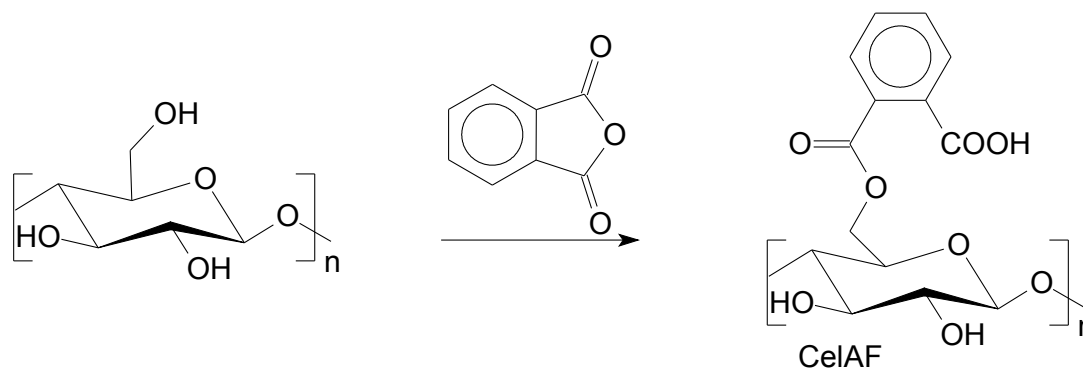
### 3.5.3. Modificação de celulose com anidrido ftálico: síntese de CelAF

Assim como nas sínteses anteriores, o ftalato de celulose foi também preparado *via* uma metodologia não descrita na literatura. No balão de reação, imerso em areia a 413 K, adicionou-se 47 g (10:1 a razão molar anidrido:celulose) de AF PF de 404 a 407 K; o sistema foi tampado com a torre de sílica para se evitar hidrólise do anidrido a ácido ftálico, como mostra a possível reação na **Figura 12**. Aguardou-se a total fusão do AF e, sob agitação, adicionou-se 5 g de celulose; fechou-se novamente o balão com a torre de sílica e deixou-se reagir por 18 h.



**Figura 12:** Reação de hidrólise do anidrido ftálico a ácido ftálico.

Ao final das 18 h de reação adicionou-se 50 cm<sup>3</sup> de DMA à mistura, devido à re-solidificação do anidrido que não reagiu ao ser resfriado durante a filtração, filtrou-se a quente  $\approx 373$  K; lavou-se então o material obtido com 3 cm<sup>3</sup> de água destilada, a fim de se remover o anidrido em excesso e a DMA. Lavou-se o material com solução de HCl  $\approx 0,010$  mol dm<sup>-3</sup>, para se garantir a protonação de todos os grupos ácidos. Secou-se o material por 24 h a 393 K sob vácuo. Um estudo prévio mostrou desnecessária a etapa de lavagem do material em sistema Soxhlet. A **Figura 13** mostra a possível reação.



**Figura 13:** Reação da celulose com anidrido ftálico.

## 3.6 Caracterização

### 3.6.1 Análise elementar

O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado pelas mudanças nas proporções de carbono e hidrogênio entre a celulose pura e os derivados de celulose. As contaminações por solvente podem ser detectados pela quantidade de nitrogênio, devido à presença de nitrogênio nos solventes usados nas sínteses ou nas purificações dos materiais. O instrumento utilizado foi o aparelho de análise elementar modelo 2400, da Perkin Elmer.

### **3.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho dos compostos foram obtidos na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O método utilizado foi por empastilhamento em KBr, em um espectrômetro Bomem – Hartmann & Braun, série MB, com transformada de Fourier, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6.3 Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ aplicada a sólidos**

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos no espectrômetro Bruker AC300, utilizando as técnicas polarização cruzada, rotação do ângulo mágico (CP/MAS), com tempo de contato de 3 ms; o tempo de repetição foi de 3 s. A frequência utilizada foi de  $\approx 4$  KHz e um rotor de 7 mm.

### **3.6.4 Termogravimetria**

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando o aparelho termogravimétrico, modelo 9900 da DuPont na faixa de temperatura ambiente até 773 K a uma razão de aquecimento de 0,17  $\text{K s}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio.

### **3.6.5 Difractometria de raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro da Shimadzu modelo XRD7000. A voltagem utilizada foi de 40 kV, corrente de 30 mA, utilizando a fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 154,06$  pm) e varredura de  $1,4$  a  $70^\circ$ .

### 3.7 Adsorção

As isotermas de adsorção de níquel e cobalto em meio aquoso foram obtidas pelo método de batelada, a partir da agitação orbital de aproximadamente 25 mg das matrizes Cel-AM, Cel-AS e Cel-AF em recipientes plásticos, suspensas em  $10,0 \text{ cm}^3$  de soluções metálicas de concentrações crescentes, de  $1,0 \times 10^{-4}$  a  $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ , a  $293 \pm 1 \text{ K}$ , por no mínimo 3 h; sem ajuste de pH. Em seguida, foram extraídas alíquotas da solução sobrenadante e a quantidade de metal remanescente foi determinada por espectrometria de emissão óptica de plasma induzido (ICP-OES) em um aparelho Perkin-Elmer 3000DV. As quantidades adsorvidas  $N_f$  foram calculadas aplicando a expressão,  $N_f = (N_i - N_s)/m$ , em que  $N_i$  e  $N_s$  são os números de moles de cátions no início e no equilíbrio, respectivamente;  $m$  é a massa do material em gramas. As isotermas obtidas foram ajustadas ao modelo de Langmuir [61].

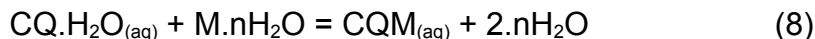
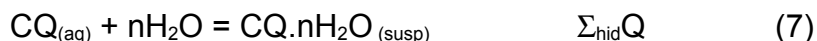
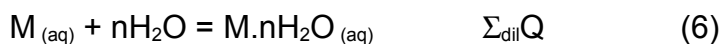
### 3.8 Titulações calorimétricas

A titulação calorimétrica foi realizada em um calorímetro isotérmico LKB 2277. A amostra foi inserida no aparelho através de uma torre de titulação com temperatura estabilizada em  $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$ , por um banho termostatizado. Para cada titulação, uma massa de amostra da celulose modificada quimicamente (CQ) de aproximadamente 20,0 mg foi suspensa em  $2,0 \text{ cm}^3$  de água desionizada em um vaso de aço inoxidável e agitada vigorosamente por uma hélice de ouro. Após atingir o equilíbrio térmico, alíquotas da solução de cátion metálico foram conduzidas, através de uma cânula de ouro ou aço inoxidável conectada a uma microseringa, introduzida na torre de titulação, ao vaso calorimétrico. Para cada adição de solução, o efeito térmico, devido à titulação ( $\sum_{\text{tit}} Q$ ), foi

obtido até atingir a saturação, indicando um efeito térmico constante. Executou-se o mesmo procedimento ao monitoramento do efeito térmico do experimento de diluição da solução metálica em água desionizada ( $\sum_{dil}Q$ ), sem a presença do sólido no vaso calorimétrico. A última operação consiste na adição de água à suspensão aquosa contendo o sólido, sendo o efeito térmico de hidratação ( $\sum_{hid}Q$ ) nulo.

Portanto, numa titulação calorimétrica três etapas de coletas de dados para esse sistema são necessárias:

- a) titulação da suspensão do material com a solução do metal – **Equação 5**,
- b) diluição da solução do metal divalente (**M**) no próprio solvente – **Equação 6**
- c) adição do solvente sobre as matrizes – **Equação 7**, que conduz a um efeito nulo.



Com a combinação destes experimentos, o efeito térmico resultante da interação pode ser determinado através dos somatórios dos efeitos térmicos da titulação menos os somatórios dos efeitos térmicos da diluição – **Equação 9**.

$$\Sigma_r Q = \Sigma_{tit} Q - \Sigma_{dil} Q \quad (9)$$

Assim, a partir do procedimento de titulações calorimétricas, as informações sobre os processos energéticos envolvidos nos sistemas investigados podem ser obtidas. A entalpia de interação ( $\Delta_{int}h$ ) pode ser calculada usando uma expressão derivada da equação modificada de *Langmuir*, na qual a entalpia ( $\Delta_R h$ ) e as frações molares do cátion em solução estão relacionadas à **Equação 10**:

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{int}h} + \frac{X}{\Delta_{int}h} \quad (10)$$

em que  $X$  é a soma das frações molares dos cátions metálicos remanescentes em solução após a interação, e  $K$  é a constante de proporcionalidade que inclui a constante de equilíbrio [69]. O gráfico de  $X/\Delta_i h$  versus  $X$  resulta nos coeficientes angular e linear, os quais determinam  $\Delta_{int}h$  e  $K$ , respectivamente. A entalpia molar do processo de interação pode ser calculada pela **Equação 11**:

$$\Delta H = \Delta_{int}h / N_s \quad (11)$$

sendo  $N_s$  obtido pela **equação 1**, página 20.

O valor de  $K$  pode ser utilizado para obter a energia livre de Gibbs através da **Equação 12**:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

em que  $T$  é a temperatura em escala absoluta e  $R$  é a constante dos gases ideais, tendo o valor  $8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

A variação de entropia à temperatura de  $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$  é obtida pela **Equação 13**:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (13)$$

Assim, através da calorimetria é possível complementar o estudo do processo de adsorção para se obter as grandezas termodinâmicas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Titulação dos grupos ácidos carboxílicos

Uma maneira eficiente e simples de se comprovar o sucesso das reações da celulose com anidridos é através de titulações de grupos ácidos que se formam durante a reação [42]. Para isso são necessárias soluções padronizadas de base e de ácido [68]. Nessas determinações pesaram-se amostras de aproximadamente 100 mg de cada uma das matrizes sintetizadas, suspendeu-se em 100 cm<sup>3</sup> de solução padronizada NaOH da ordem de 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>, agitou-se, em um agitador mecânico orbital, por 30 min e filtrou-se. Titulou-se alíquotas do sobrenadante com uma solução de HCl cerca de 5,0 x 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Assim, determinou-se a concentração de grupos funcionais ácidos em mmol por mg de derivado de celulose. Os resultados das titulações dos ácidos carboxílicos formados estão apresentados na **Tabela 3**.

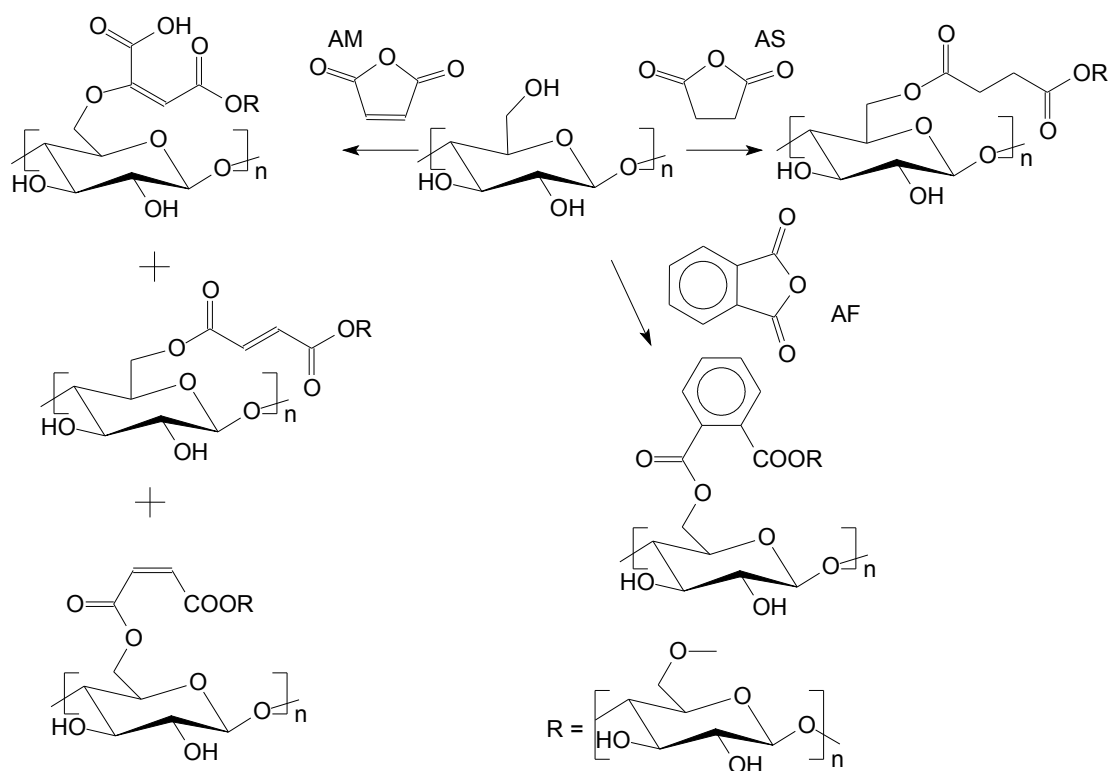
**Tabela 3:** Determinação dos grupos ácidos (n) para CelAX, envolvendo as funções COOH.

X	n / mmol g <sup>-1</sup>
AM	2,82 ± 0,05
AS	3,07 ± 0,05
AF	2,99 ± 0,07

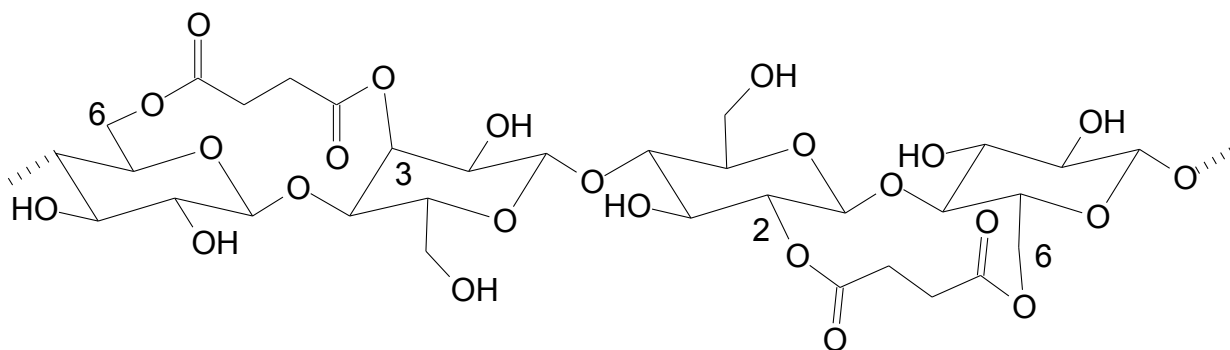
Os resultados dos grupos titulados são confiáveis, entretanto quaisquer reações cruzadas que possam existir [70, 71, 72], faz com que os grupos deixem de ser tituláveis. Uma proposição para esses anidridos pode ser visto nas reações cruzadas da **Figura 14** na formação de grupos éster, porém estas funções oxigenadas são capazes de adsorver metais de soluções devido à presença de pares de elétrons existentes não ligantes nos átomos de oxigênio.

As reações cruzadas são mais prováveis de ocorrerem entre as cadeias poliméricas adjacentes, como mostrado na **Figura 14**, e são propostas acontecerem entre a hidroxila C6 e o ácido carboxílico; reações entre o ácido carboxílico e as hidroxilas dos carbonos 2 ou 3 também seriam possíveis. As reações cruzadas intramoleculares aconteceriam somente entre os ácidos e as hidroxilas dos carbonos 2 e 3, visto que há uma distância grande entre o ácido carboxílico formado e a hidroxila C6 mais próxima.





**Figura 14:** Formação de reações cruzadas nos derivados CelX (X = AM, AS e AF)



**Figura 14: b)** Formação de reações cruzadas intramoleculares no derivado CelAS.

As reações de hidrólise de ésteres são bem conhecidas na literatura [73], assim, é possível hidrolisar o material e então titular os grupos ácidos formados [74], entretanto pela grande funcionalidade apresentada pelos materiais esta hidrólise não foi realizada.

O problema mais provável, quanto à confiança no resultado dos grupos titulados, seria a acidez das hidroxilas alcoólicas, principalmente as hidroxilas C2. A titulação por

retorno de tais grupos, realizado apenas para comprovação, se mostrou irrelevante frente à titulação dos grupos ácidos e sua contribuição foi desprezada.

O outro problema apresentado por esta técnica seria a hidrólise dos grupos ésteres formados ocorrendo, assim a diminuição da funcionalização do material bem como o surgimento de novos grupos ácidos. Esse problema não é de relevância devido ao uso de uma solução básica diluída e o tempo de reação ser diminuto, 30 min. A cinética dessa reação não foi realizada visto que os resultados aqui obtidos são comparáveis àqueles de outros grupos que utilizam desta mesma técnica para a determinação dos grupos funcionais ácidos [42].

#### 4.2 Caracterização através de análise elementar

A análise elementar é uma importante ferramenta no estudo de modificações de polímeros orgânicos. Esta técnica é favorável porque permite quantificar, em relação ao polímero inicial, as mudanças nas proporções C:H e assim avaliar, quantitativamente, o grau de modificação.

Com o resultado dos percentuais dos elementos, no caso hidrogênio e carbono, o grau de modificação pode ser calculado. O percentual de nitrogênio é um indicativo de contaminação por solvente ou nitrogênio gasoso atmosférico, devido à detecção do aparelho.

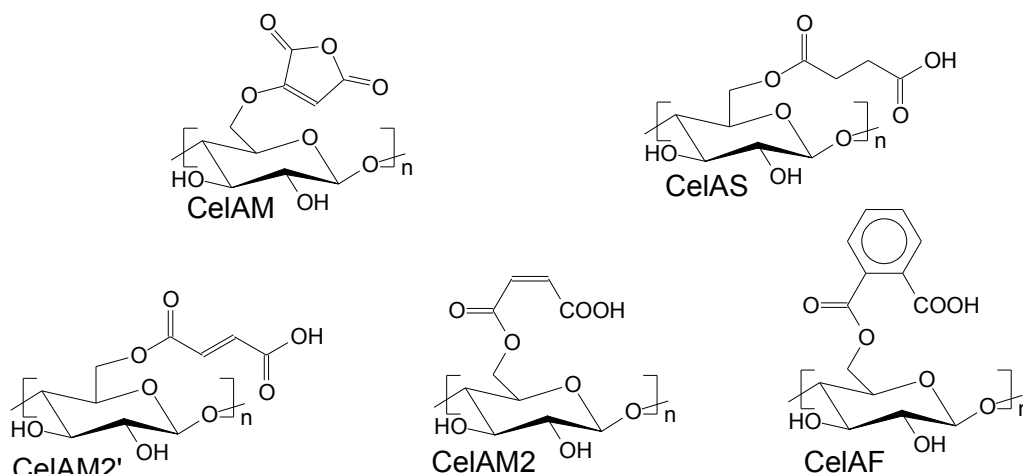
A celulose microcristalina foi caracterizada por essa técnica e os valores foram comparados à fórmula molecular  $C_6H_{10}O_5$ . Os resultados encontram-se na **Tabela 4**. A oxidação da celulose já era esperada [75] apenas confirmando os resultados.

A determinação do grau de substituição e do número de grupos imobilizados dos materiais foram calculados através dos resultados da análise elementar, baseando-se nas correspondentes estruturas formadas, conforme a **Figura 15**. As estruturas de CelAM2 e CelAM2' são isoméricas e por isso considerou-se apenas a primeira nos cálculos.

**Tabela 4:** Percentuais determinados para carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), calculado para oxigênio (O), obtidos através de análise elementar, valores esperados (VE), grau de substituição (DS) e concentração dos grupos imobilizados (N).

Composto	C / %	H / %	N / %	O / %	DS	N/mmolg <sup>-1</sup>
----------	-------	-------	-------	-------	----	-----------------------

CMC	41,95 ± 0,04	6,21 ± 0,08	0,18 ± 0,02	51,66 ± 0,11	-	-
VE	44,45	6,22	0,00	49,33	-	-
CelAM	43,04 ± 0,01	5,80 ± 0,04	0,18 ± 0,05	50,98 ± 0,01	0,99 ± 0,03	2,63 ± 0,03
VE(CelAM)	46,51	3,91	-	49,57	1	2,66
CelAM2	43,04 ± 0,01	5,80 ± 0,04	0,18 ± 0,05	50,98 ± 0,01	0,65 ± 0,03	2,48 ± 0,03
VE(CelAM2)	46,15	4,66	-	49,19	1	3,84
CelAS	44,07 ± 0,19	5,71 ± 0,01	0,06 ± 0,06	50,16 ± 0,28	1,00 ± 0,14	3,77 ± 0,14
VE(CelAS)	45,81	5,38	-	48,81	1	3,78
CelAF	46,58 ± 0,19	5,50 ± 0,09	0,21 ± 0,04	47,71 ± 0,14	1,01 ± 0,12	3,25 ± 0,12
VE(CelAF)	54,20	4,55	-	41,25	1	3,22



**Figura 15:** Estruturas nas quais foram baseados os cálculos de VE e DS por análise elemental de CHN.

Os cálculos dos valores de DS referem-se à modificação proposta no C6, contudo, não é verdadeiro propor que praticamente todas as modificações ocorreram apenas nos C6 por se tratar de uma modificação em meio heterogêneo. Através da rota heterogênea a modificação no interior das partículas de celulose é muito comprometida e assim são favorecidas modificações superficiais ou de camadas mais internas e principalmente, a modificação em regiões de baixa cristalinidade. Assim, as modificações não foram seletivas ao C6 e sim as hidroxilas dos carbonos mais disponíveis. A justificativa é comprovada com os resultados de cristalinidade fornecidos pela difratometria de raios X e pelos resultados de ressonância magnética de núcleo de carbono 13 no estado sólido [75, 76].

Os cálculos da concentração de grupos imobilizados por grama de material foram realizados com base nos respectivos graus de substituição

A CMC, como descrito anteriormente, apresenta-se num mais alto grau de oxidação que a estrutura ideal, no qual os cálculos são baseados. Assim, é grande a

dificuldade em se correlacionar as porcentagens de C, H e O as modificações ocorridas. Um outro problema em se utilizar desta técnica, é a pequena variação existente entre as proporções atômicas da CMC e a celulose modificada. Assim, observa-se que a porcentagem de carbono é menor que os valores esperados e as quantidades de hidrogênio são maiores que as esperadas. Isso ocorre devido ao maior grau de oxidação e à presença de água nas amostras reais.

O valor de  $n$  é muito importante por informar a capacidade máxima de adsorção dos biopolímeros quimicamente modificados, e por se poder comparar esses valores aos valores dos grupos ácidos titulados, sabendo assim, a disponibilidade dos grupos ácidos formados.

Os valores experimentais das porcentagens dos elementos obtidos para CelAF diferem dos valores calculados e podem ser justificados pelo excesso de oxidação do material durante a síntese: o tempo de reação pode ter sido demasiadamente longo e desnecessário, contudo, foi o mesmo tempo de reação empregado nas outras reações; processos radicalares favorecidos pela umidade residual, altas temperaturas e presença de moléculas de oxigênio atmosférico [54].

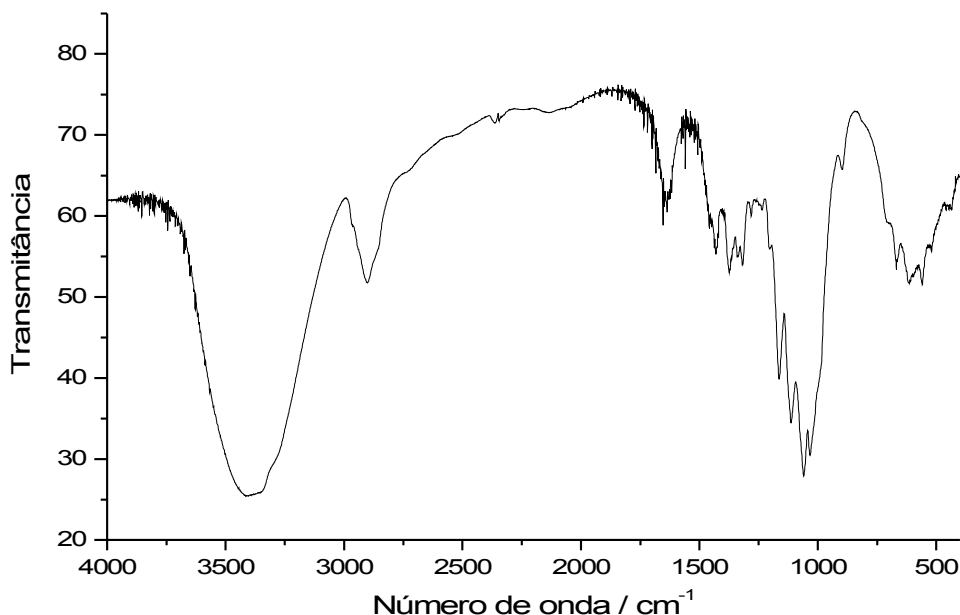
Os ácidos carboxílicos disponibilizados durante as reações são passíveis de reagirem com as hidroxilas ainda livres da celulose, reações cruzadas, ou na formação de ésteres, estas reações e estruturas formadas, foram desconsideradas para os cálculos de DS; outra razão para poderem-se considerar tais cruzamentos desprezíveis é devido ao grande excesso dos anidridos empregados em todas as sínteses.

O método utilizado para determinação de DS não é tão preciso quanto outros métodos cromatográficos ou eletroforésicos capilares, os quais são capazes de determinar ácidos e ésteres formados bem como as hidroxilas livres [77, 78].

### **4.3 Espectroscopia na região do infravermelho**

A importância de se entender bandas características do material de partida vem do fato de depois de modificado o material já se pretender encontrar bandas em regiões mais ou menos pré-definidas, por isso, e para facilitar o entendimento através de

comparações, fez-se e bem detalhou-se a celulose empregada neste trabalho, como mostrado na **Figura 16**.



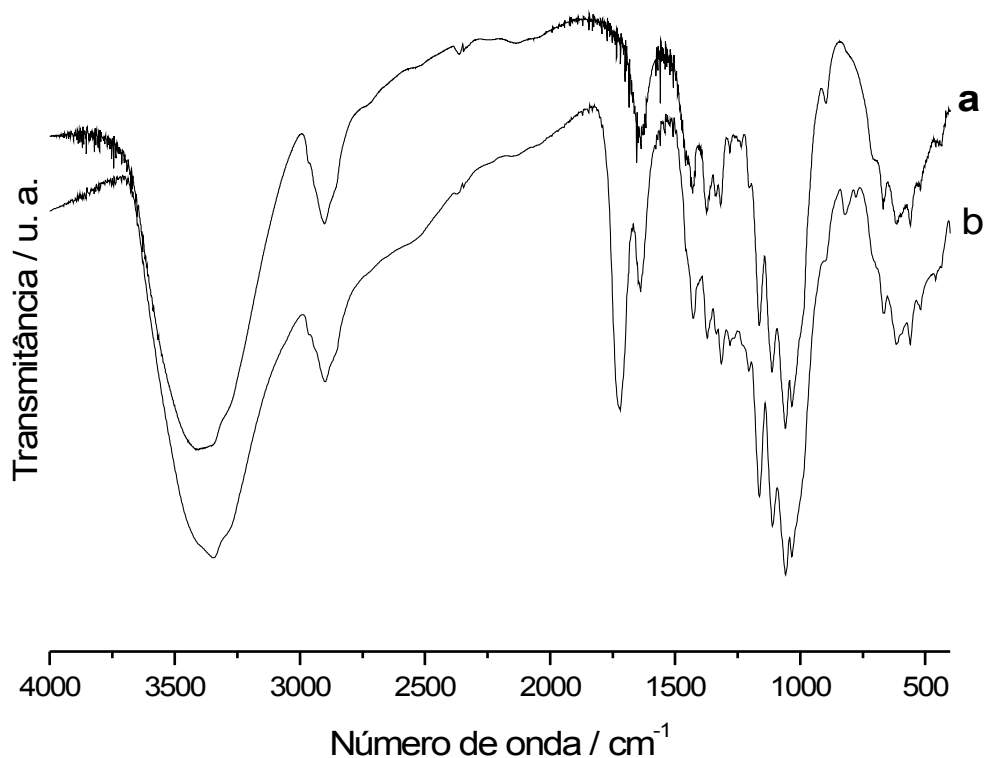
**Figura 16:** Espectroscopia na região do infravermelho da CMC seca.

A banda existente no intervalo de 3645 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente envolve muitos modos vibracionais e os principais são: 3645 a 3620  $\text{cm}^{-1}$  OH livres; 3560  $\text{cm}^{-1}$  água adsorvida fracamente ligada; 3460 a 3412  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$ ; 3570 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  estiramentos de grupos OH intramolecular; 3455 a 3410  $\text{cm}^{-1}$  ligação intramolecular entre O(2)H...O(6) na celulose; 3375 a 3340  $\text{cm}^{-1}$  ligação intramolecular O(3)H...O(5) na celulose; 3310 a 3230 ligação intramolecular O(6)H...O(3) na celulose; 3400 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  de grupos O-H. A banda que surge entre 3000 e 2842  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento  $\nu(\text{C-H})$  de grupos metílicos e metilênicos; 2981 a 2835  $\text{cm}^{-1}$  vibração de valência assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_2\text{OH}$  (C6); 2940 a 2850  $\text{cm}^{-1}$  vibração de valência simétrica do grupo  $\text{CH}_2$ ; 2840 a 2835  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C-H})$  de metoxila. Em 1635  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à água adsorvida e 1678 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C=O})$ . 1470 a 1455  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{CH}_2)$  do anel pirano;  $\sim 1460$   $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-H})$  assimétrico dos grupos metoxilas; 1435  $\text{cm}^{-1}$  deformação da ligação  $\delta(\text{C-O-H})$ ; 1430  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-O-H})$  de álcoois no plano; 1430 a 1418  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{CH}_2)$ ;

~1374  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-H})$  por vibração; 1350 a 1330  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-OH})$  no plano; 1319  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_2)$  *rocking*; ~1282  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-H})$ ; ~1235  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-OH})$  no plano; ~1205  $\text{cm}^{-1}$   $\delta(\text{C-OH})$  no plano; 1162  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) vibração de valência assimétrica; 1120 a 1103  $\text{cm}^{-1}$  estiramentos  $\nu(\text{C-C})$  e  $\nu(\text{C-O})$  assimétrica do anel pirano; 1086  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-O})$  em álcoois secundários; 1060  $\text{cm}^{-1}$  estiramento  $\nu(\text{C-O-C})$  éter alifático ( $\beta$ -1,4); 1060 a 1015  $\text{cm}^{-1}$  vibração de valência da ligação C3-O3H; 1047 a 1004  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C) vibração de metoxila e da ligação  $\beta$ -1,4; ~1035  $\text{cm}^{-1}$  deformação (C-O) deformação de álcoois primários e estiramento  $\nu(\text{C=O})$  conjugado; 930 a 925  $\text{cm}^{-1}$  vibrações do anel pirano; ~ 892  $\text{cm}^{-1}$  grupos-C anoméricos e deformação  $\delta(\text{C1-H})$ ; 715  $\text{cm}^{-1}$  deformação ( $\text{CH}_2$ ); 670  $\text{cm}^{-1}$  deformação  $\delta(\text{C-OH})$  fora do plano [79].

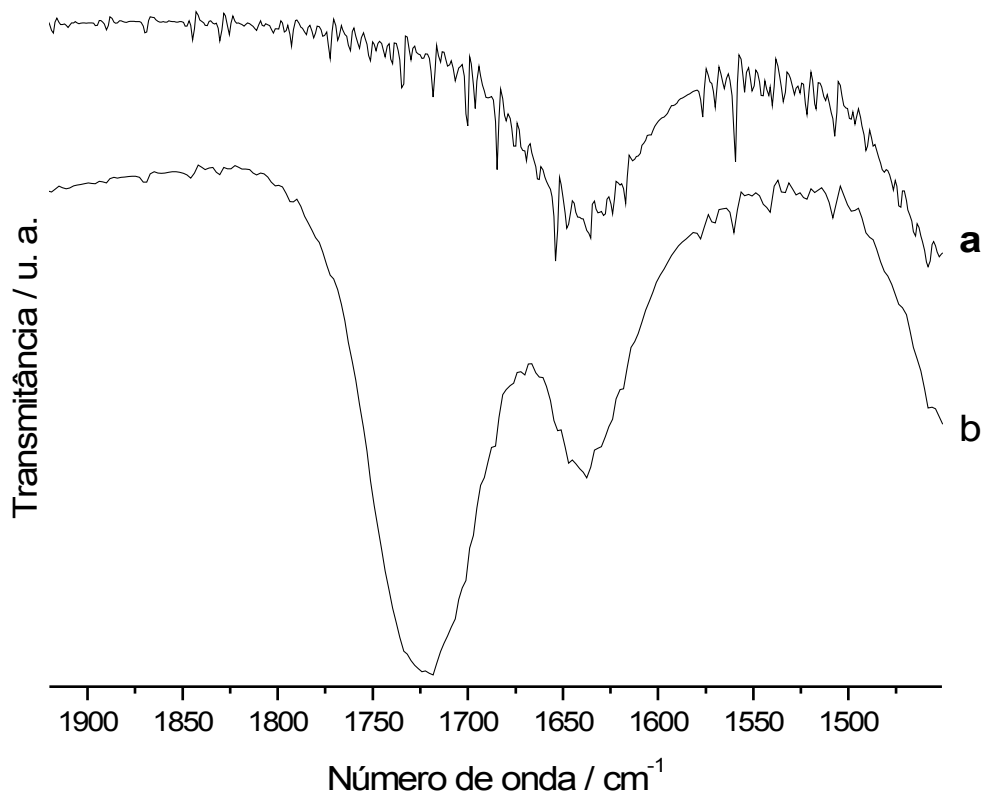
A modificação da celulose com anidridos malêico pode ocorrer *via* várias rotas finalizando em diferentes produtos e a distinção das proporções relativas dos mesmos mostrou-se bastante complexa quando comparado à própria celulose na **Figura 17**. A banda larga em 2530 e em 1718  $\text{cm}^{-1}$  correspondem, a dímeros de ácido carboxílico e ao estiramento C=O destes, respectivamente. Entretanto, não há a intensificação da banda em 1163  $\text{cm}^{-1}$  relativa a deformação  $\delta(\text{O=C-O-R})$  sugerindo a ausência de éster ou a presença de éster no qual a carbonila esteja conjugada com uma insaturação. A banda em 1718  $\text{cm}^{-1}$ , contudo pode corresponder ainda à sobreposição dos estiramentos do ácido e do éster. A banda em 1637  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C=C})$  visto que o material estava muito seco para tal banda estar relacionada à água adsorvida [80], apesar da total remoção da água ser muito difícil, mesmo nas condições de secagem [75]. A não aparição da banda em 1850  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao anidrido livre demonstra o sucesso da purificação do material [70]. As outras bandas que justificariam o sucesso da reação encontram-se sobrepostas às bandas na região entre 1500 e 900  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas correspondentes ao anidrido cíclico de cinco membros, indicando adição de Michael, na qual a hidroxila reage com a insaturação do anidrido, deveria aparecer entre 1850 e 1785  $\text{cm}^{-1}$  com  $\nu((\text{C=O})_2\text{O})$  que corresponde à vibração de anel de cinco membros [80] e 919  $\text{cm}^{-1}$  a banda encoberta, e estas deixam de aparecer. Ao contrário, uma banda devido a presença de anidrido cíclico de cinco membros com uma insaturação pode estar em frequências menores que 1780  $\text{cm}^{-1}$  ou

podem estar encobertas. Essas reações são possíveis através de processos radiculares principalmente quando as condições de síntese envolvem umidade residual, altas temperaturas e devido à presença de oxigênio gasoso [54].



**Figura 17:** Espectro da: a) celulose b) celulose modificada com anidrido maléico.

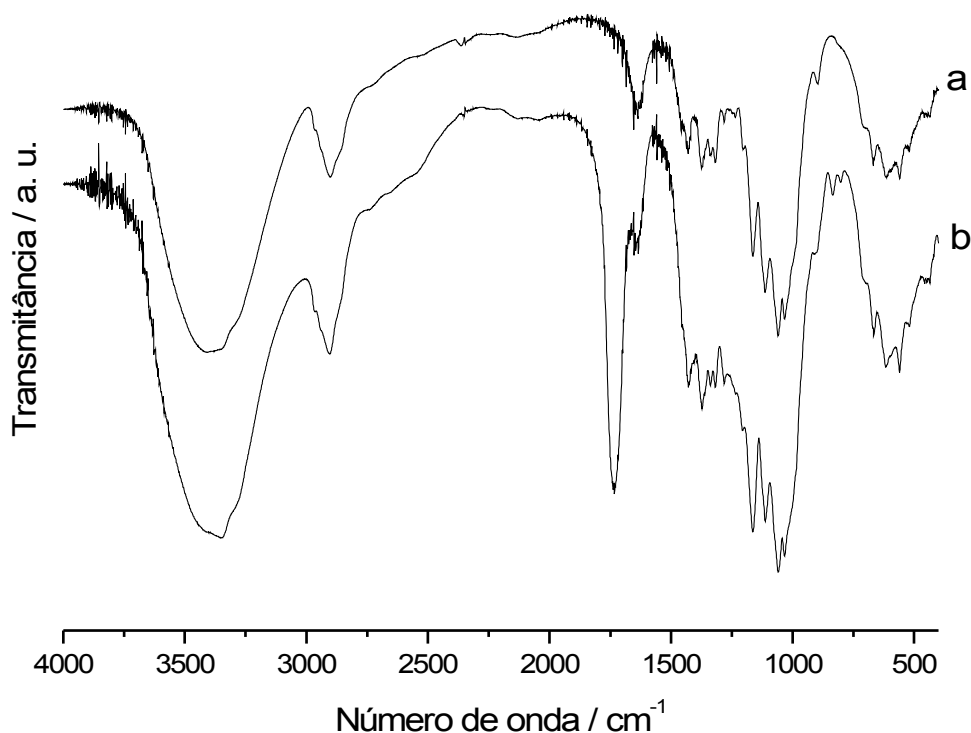
O aparecimento da banda referente ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos em 1718 cm<sup>-1</sup> é uma banda larga, 1780 e 1680 cm<sup>-1</sup>, e pode ser atribuída também a  $\nu$  (C=O) de anidrido cíclicos de cinco membros com uma insaturação, a **Figura 18** mostra esta banda com mais detalhes. A pequena ressonância das carbonilas do anel com a insaturação e a ressonância das carbonilas de ácido e éster com a insaturação dão bandas sobrepostas em 1734 cm<sup>-1</sup>. A pequena banda em 776 cm<sup>-1</sup> e a modificação da região em torno de 715 cm<sup>-1</sup>, relaciona-se aos dobramentos da ligação C-H. A banda em 1427 cm<sup>-1</sup> correspondente a  $\nu$ (C=O) acoplado com  $\delta$ (O-H) sugerindo a presença de ácido carboxílico no material.



**Figura 18:** Detalhe do espectro da: a) celulose b) celulose modificada com anidrido maléico.

O espectro da celulose modificada com anidrido succínico está mostrado na **Figura 19**. A banda de intensidade média entre  $2775$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$  refere-se a dímeros de ácido carboxílico bem como o estiramento em  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $1717\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  ou  $\nu(\text{O}=\text{C}-\text{OH})$  em  $1282\text{ cm}^{-1}$ , as deformações  $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$  por dobramento no plano em  $1418\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{O}-\text{H})$  alargando a banda em torno de  $940\text{ cm}^{-1}$  e o acoplamento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\delta(\text{O}-\text{H})$  aumentando a intensidade da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  [70]. As bandas em  $1741$  e  $1163$  correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e  $\nu(\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R})$  de ésteres, respectivamente. As vibrações referentes aos grupos metilênicos foram intensificadas e estas podem ser vistas nas regiões de  $2968$ ,  $2942$ ,  $2903$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  sendo estas bandas referentes a estiramentos simétricos e assimétricos. A purificação do material foi bem sucedida devido à ausência da banda na região de  $1860$ - $1790\text{ cm}^{-1}$  referente ao anidrido succínico livre.

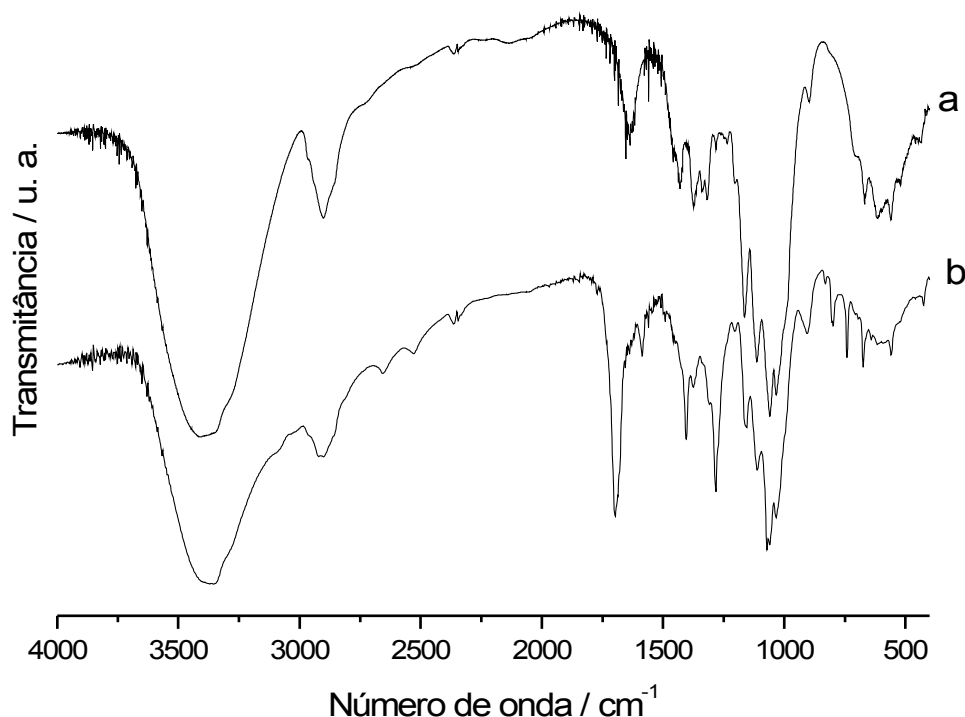




**Figura 19:** Espectro da: a) celulose b) celulose modificada com anidrido succínico.

O espectro de CelAF é mostrado na **Figura 20**. As bandas em 2965, 2924, 2898 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a estiramentos simétricos e assimétricos de grupos metilênicos. As bandas em 2653 e 2527  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos dímeros de ácido carboxílico assim como em 1685  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  de ácido e em 1406  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  acoplado com a  $\delta(\text{O}-\text{H})$  de ácido. Outra sobreposição ocorre em 1282  $\text{cm}^{-1}$  referente aos estiramentos (C-O) do ácido e do éster sobrepostos. As vibrações de ésteres apresentam-se pelas bandas em 1691  $\text{cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{O})$  sobreposto ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do ácido, 1697  $\text{cm}^{-1}$  tem-se  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de éster. As vibrações da estrutura do anel aromático substituído na posição orto são responsáveis pela banda em 1587  $\text{cm}^{-1}$  e em 740  $\text{cm}^{-1}$  tem-se as deformações de (C-H) fora do plano deste anel. Nota-se ainda três bandas distintas em 1074, 1059 e 1034  $\text{cm}^{-1}$ , estas correspondem ao estiramento (C-O-C) de éter da ligação  $\beta$ -1,4-glicosídica dos carboidratos e polissacarídeos. As diferentes bandas podem ser justificadas por uma mudança conformacional devido à presença

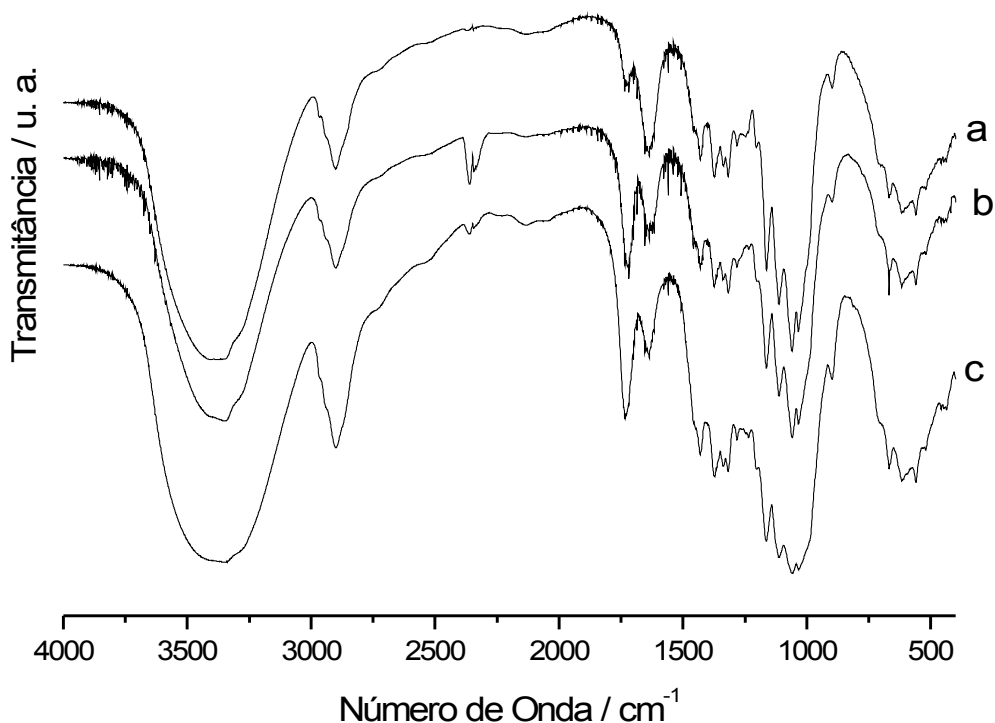
dos novos grupos, que por serem grandes distorcem a estrutura uniforme das cadeias de celulose, afetando essa ligação, mas sem rompê-la [81, 82].



**Figura 20:** Espectro a) da celulose b) celulose modificada com anidrido ftálico.

Os materiais sintetizados na presença de solvente foram caracterizados e os espectros destes materiais são apresentados na **Figura 21**. Os espectros são parecidos entre si. Por volta de  $2850\text{ cm}^{-1}$  percebe-se o desaparecimento desta banda referente ao  $\nu(\text{C-H})$ , com o aumento do grau de substituição no C6. Outra mudança que comprova a modificação da celulose são as bandas em  $1734$  e  $1717\text{ cm}^{-1}$  relativas aos estiramentos  $\nu(\text{C=O})$  de éster e de dímeros de ácido carboxílico, respectivamente. O estiramento do éster na região de mais baixa frequência é devido estar conjugado com a insaturação  $\alpha$ - $\beta$ . O estiramento do ácido não se vê alterado devido aos pares de elétrons não ligantes dos átomos de oxigênio estarem envolvidos mais intensamente

com as ligações de hidrogênio que em conjugação com a insaturação  $\alpha$ - $\beta$ . A existência da baixa conjugação da insaturação com a carbonila é evidenciada com a banda deslocada de 1427 para 1431  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  acoplado com  $\delta(\text{O}-\text{H})$ . Assim é comprovada a reação com anidrido malêico, via uma reação de esterificação.



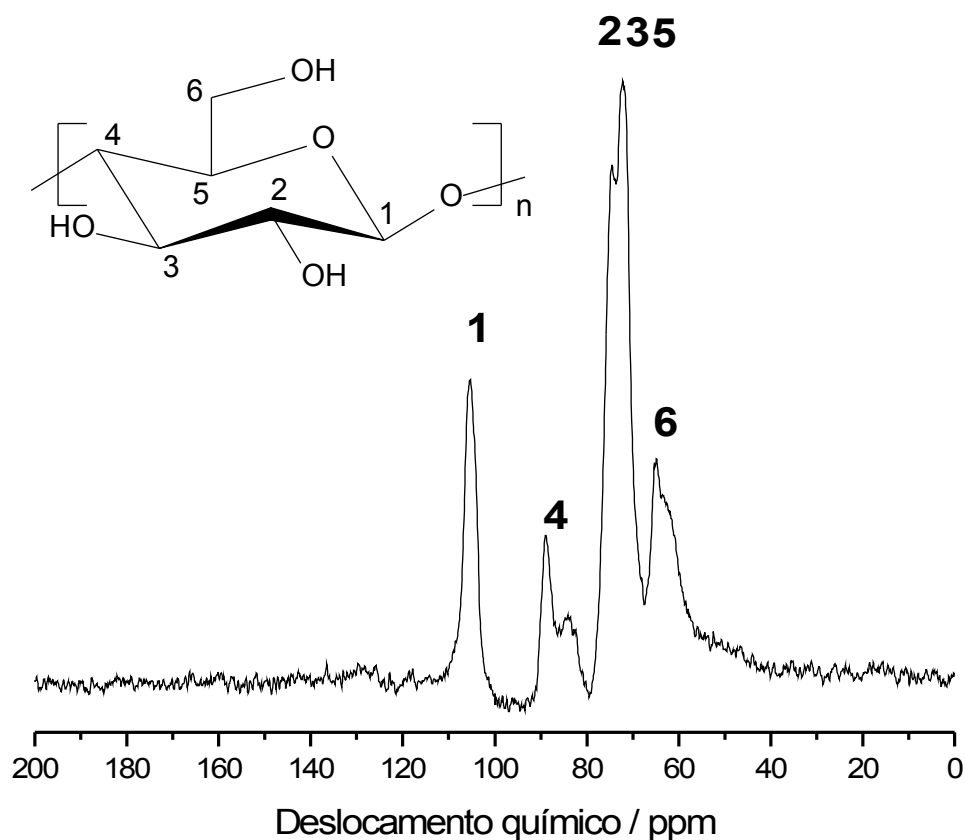
**Figura 21:** Espectro na região do infravermelho dos derivados de celulose em: a) DMA, b) DMF e c) Py.

A **Figura 21** mostra claramente o sucesso da reação de acordo com a capacidade mediadora de prótons exibida pelos solventes Py, DMF e DMA, respectivamente. A Py nessas reações além de solvente e mediador de elétrons

desempenha papel catalítico no processo de abertura do anel anidrido e a formação da ligação éster [83].

#### **4.1 Ressonância magnética nuclear de carbono**

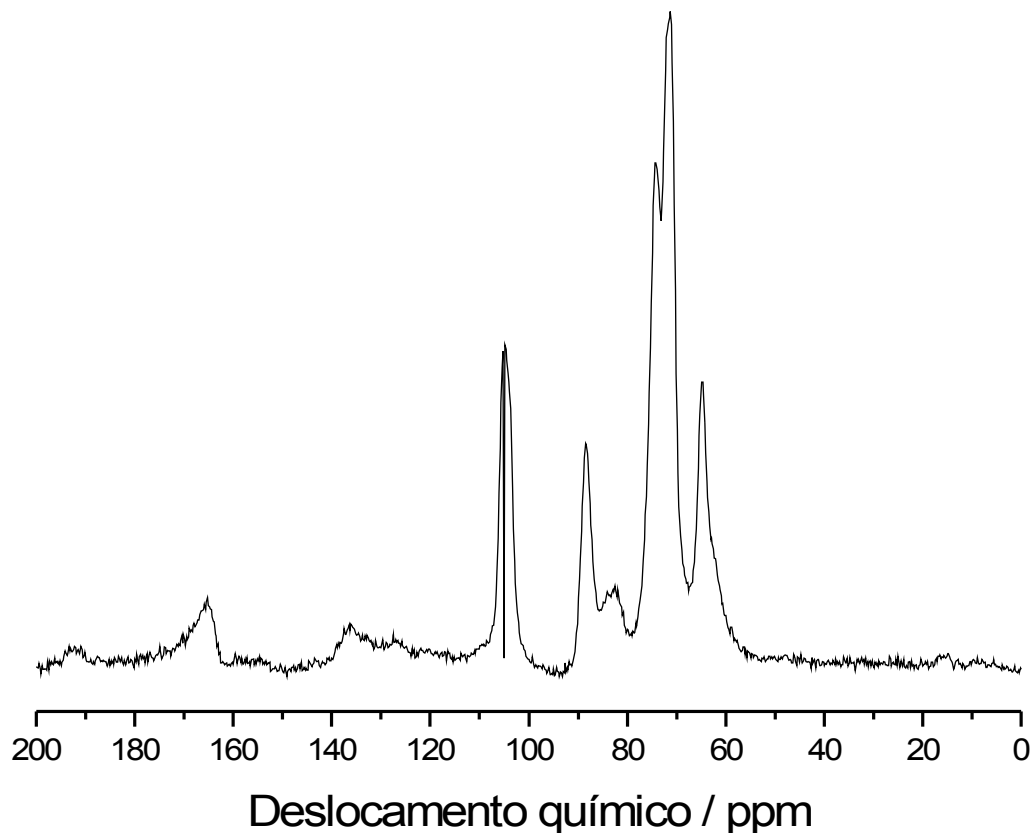
O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido pela técnica CP/MAS da CMC antes de ser modificada está mostrado na **Figura 22**. Os sinais em torno de 65 ppm são atribuídos ao carbono 6. Refere-se ao C6 pertencente a uma região de maior cristalinidade e o ombro atribuído a regiões de menor cristalinidade, regiões superficiais e regiões amorfas. Os sinais em 89, 84 e 83 ppm referem-se ao C4 sendo o primeiro sinal indicativo a uma região de maior cristalinidade e os sinais menos formados são atribuídos a regiões de menor cristalinidade, regiões superficiais e regiões amorfas. A região entre 72 a 68 ppm refere-se aos carbonos C2, C3 e C5 e pouca informação sobre a cristalinidade do material pode ser obtida a partir destes carbonos, mesmo estando os carbonos 2 e 3 ligados às hidroxilas. O sinal em 105 ppm refere-se ao C1 e assim como os carbonos 2, 3 e 5, não está relacionado à cristalinidade [76], mas este pico é essencial para distinção dos tipos de celulose.



**Figura 22:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose microcristalina.

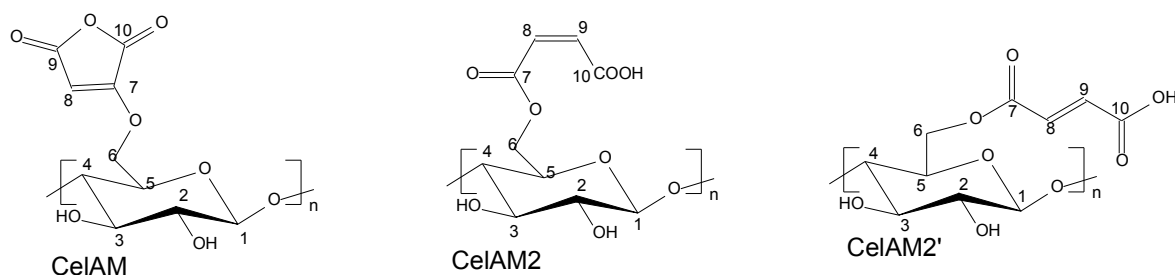
Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos derivados de celulose mostram uma relação entre o desaparecimento ou diminuição dos picos relacionados à cristalinidade. Em 65 ppm o pico torna-se mais estreito. Esta região relaciona-se ao grau de cristalinidade do C6 e tal estreitamento é um indicativo de que as reações ocorreram nas regiões de baixa cristalinidade. O outro pico, em torno de 88 ppm, também está relacionado à cristalinidade, comprovando que a supraestrutura cristalina permanece quase inalterada e que as reações ocorrem nas partes amorfas e superficiais da estrutura do biopolímero.

Na **Figura 23** aparece um sinal alargado em torno de 166 ppm, o qual pode ser atribuído aos carbonos 9 e 10 de CelAM <sup>[84]</sup>.



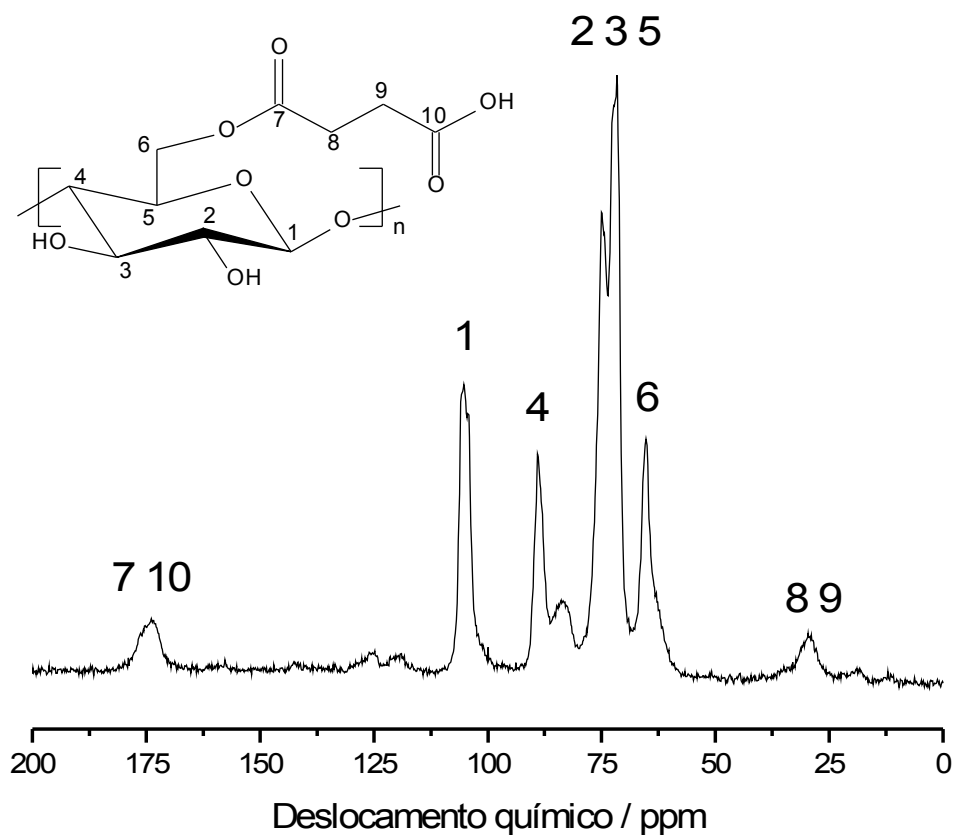
**Figura 23:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose modificada com anidrido malêico.

Uma reação radicalar, na qual o anel anidrido com uma insaturação interage com a celulose e permanece fechado é mostrada na **Figura 24**. Este mesmo sinal também poderia estar relacionado aos carbonos 7 e 10 de CelAM2 e CelAM2', sendo proposto a formação de grupos éster e ácido. Os sinais em 159 e 127 ppm relacionar-se-iam, por conseguinte, aos carbonos 7 e 8 de CelAM [84]. Os sinais na região entre 138 e 115 ppm estariam relacionados aos carbonos 9 e 8 de CelAM2 e CelAM2', sendo os carbonos 9 mais deslocados a campo baixo. Os sinais em 154 e 192 ppm são atribuídos as bandas laterais.



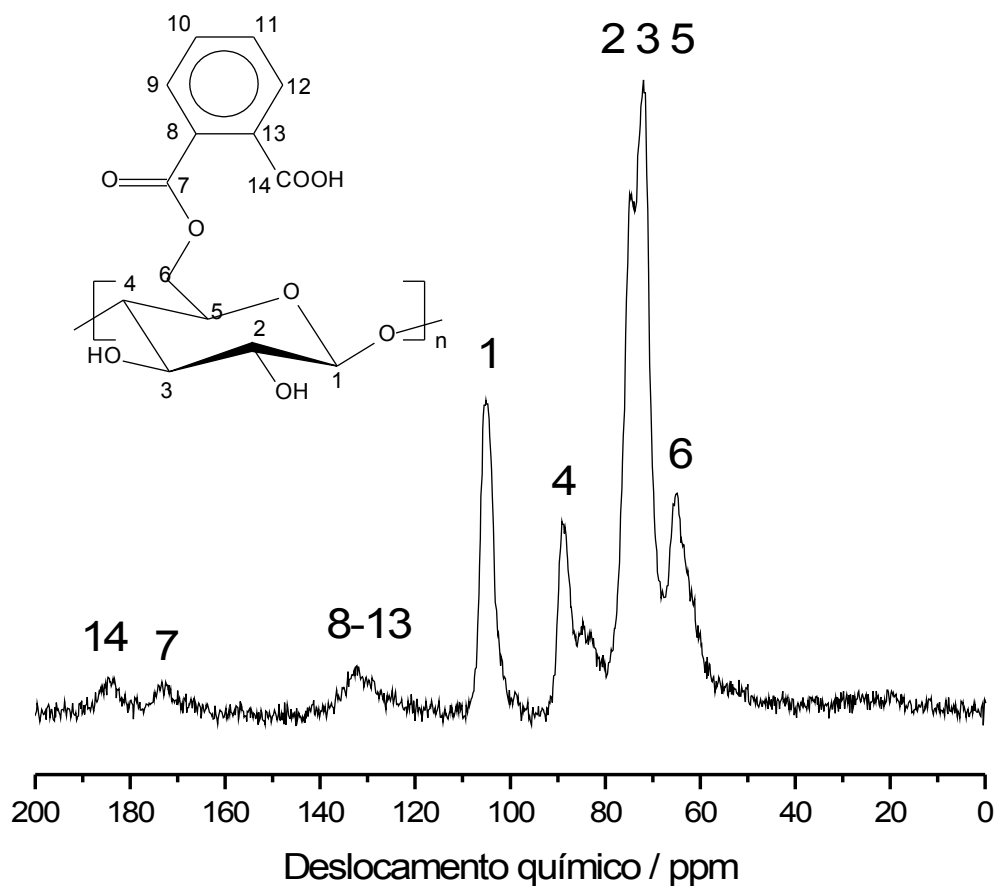
**Figura 24:** Estruturas relacionadas aos derivados CelX (X = AM, AM2, AM2') com as respectivas numerações dos átomos de carbono.

A **Figura 25** mostra o espectro de CelAS. O sinal alargado em 174 ppm relaciona-se aos C7 e C10 e o sinal alargado em 29 ppm estão relacionados aos C9 e C8. Os sinais em 120 e 125 ppm foram atribuídos aos sinais laterais.



**Figura 25:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose modificada com anidrido succínico.

O espectro de CelAF está representado na **Figura 26**. Os sinais em 184 e 173 ppm correspondem aos carbonos 14 e 7, respectivamente, e na região entre 137 e 124 ppm encontram os sinais correspondentes aos carbonos do anel aromático [82].



**Figura 26:** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose modificada com anidrido ftálico.

## 4.2 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas estão mostradas na **Figura 27** e suas respectivas derivadas mostradas na **Figura 28**. Estas foram obtidas no intervalo de temperatura de 323 a 773 K e estão relacionadas a CMC e seus derivados.



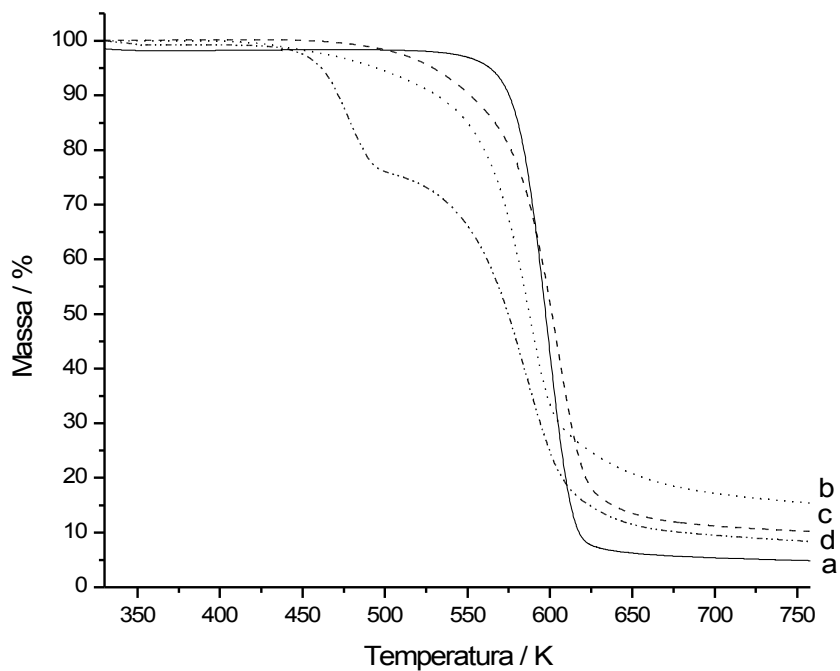


Figura 27: Curvas termogravimétricas da CMC (a), CelAM (b), CelIAS (c) e CelAF (d).

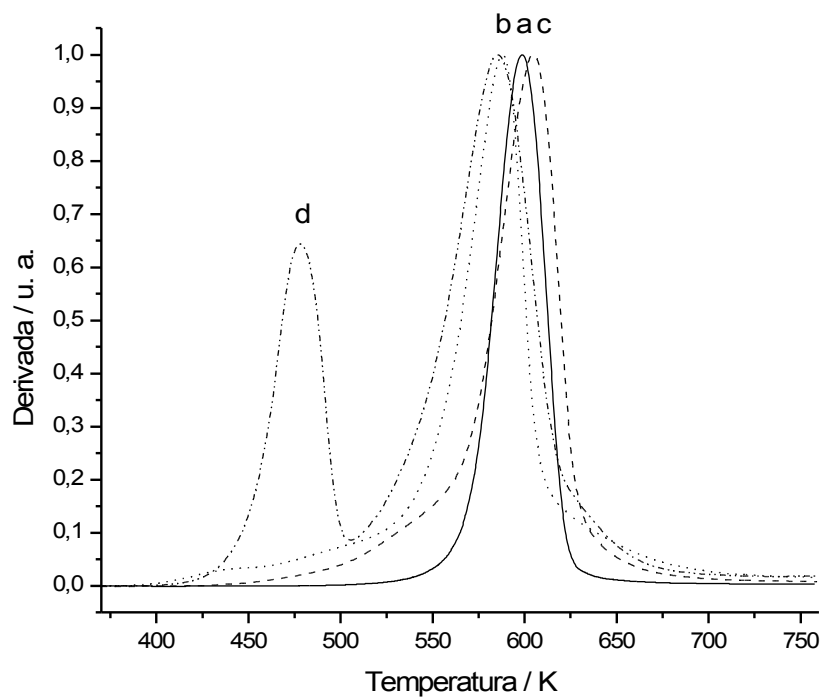


Figura 28: Derivadas das curvas termogravimétricas da CMC (a), CelAM (b), CelIAS (c) e CelAF (d).

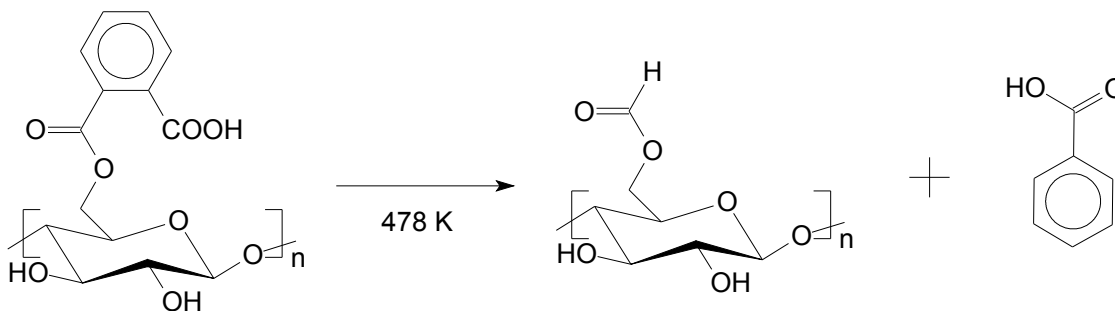
Os valores de perdas de massa e seus respectivos intervalos de temperatura estão sumarizados na **Tabela 5**.

**Tabela 5:** Percentuais de perdas de massa ( $\Delta m$ ) e respectivos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ) para cada matriz de celulose e celulose modificadas.

Material	$\Delta m$ / %	$\Delta T$ / K
CMC	92	536 – 647
CelAM	84	554 – 607
CelAS	90	572 – 622
CelAF	24	459 – 489
	67	558 – 611

As curvas termogravimétricas **a**, **b** e **c** da **Figura 27** mostram, com o auxílio das derivadas – **Figura 28**, a ocorrência de apenas um evento no processo de decomposição, correspondendo à degradação dos materiais sem demais perdas em outros intervalos de temperatura; a decomposição não é total e o baixo resíduo formado não foi caracterizado, porém deve corresponder a formação de carbono. Neste processo de degradação ocorrem reações como a condensação das hidroxilas dos carbonos 2 e 3, conversão dos ácidos e ésteres diretamente a dióxido de carbono e também perda da fibra da celulose devido a diminuição das cadeias poliméricas [48,<sup>85</sup>].

A curva **d**, relativa a CelAF apresenta dois eventos de decomposição. Em torno de 478 K ocorre uma perda de massa de 24%, a qual, após calculada, foi atribuída à saída do grupo ácido benzóico, como mostra a possível reação de decomposição na **Figura 29**.



**Figura 29:** Reação de decomposição térmica do derivado CelAF.

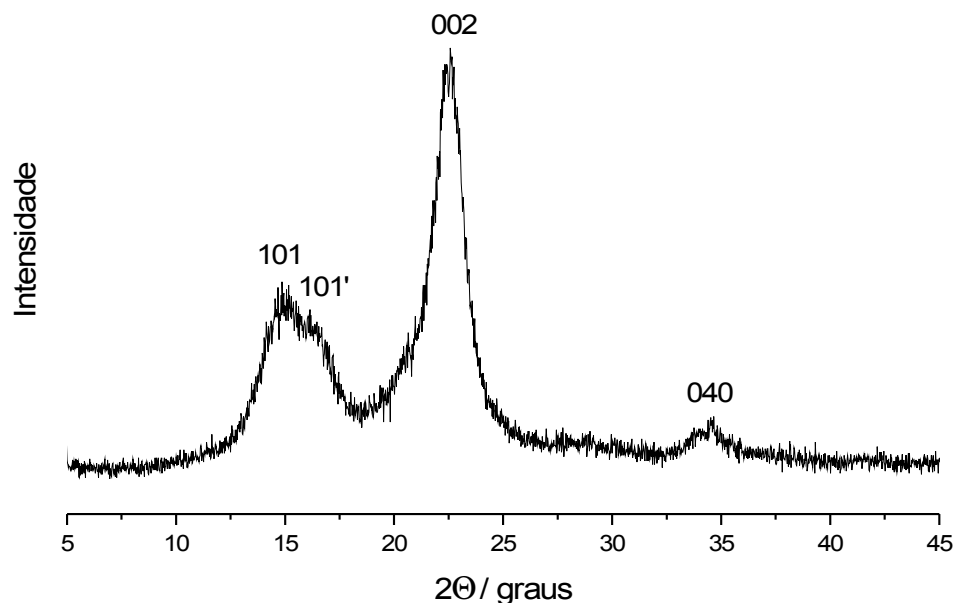
Mesmo com a perda desse grupo o material se mantém termicamente estável até 558 K. O segundo evento é atribuído à decomposição do material, como ocorre

para os demais biopolímeros. A espécie formada na decomposição deste material não foi estudada.

A modificação química da celulose com AS ressaltou a resistência à degradação térmica [86], como se esperava. As temperaturas de decomposição, para os demais materiais sintetizados foram ligeiramente menores que a temperatura na qual a celulose microcristalina se degrada. Esta diminuição à resistência térmica pode ser atribuída à diminuição da cristalinidade após as modificações.

### 4.3 Difratomia de raios X

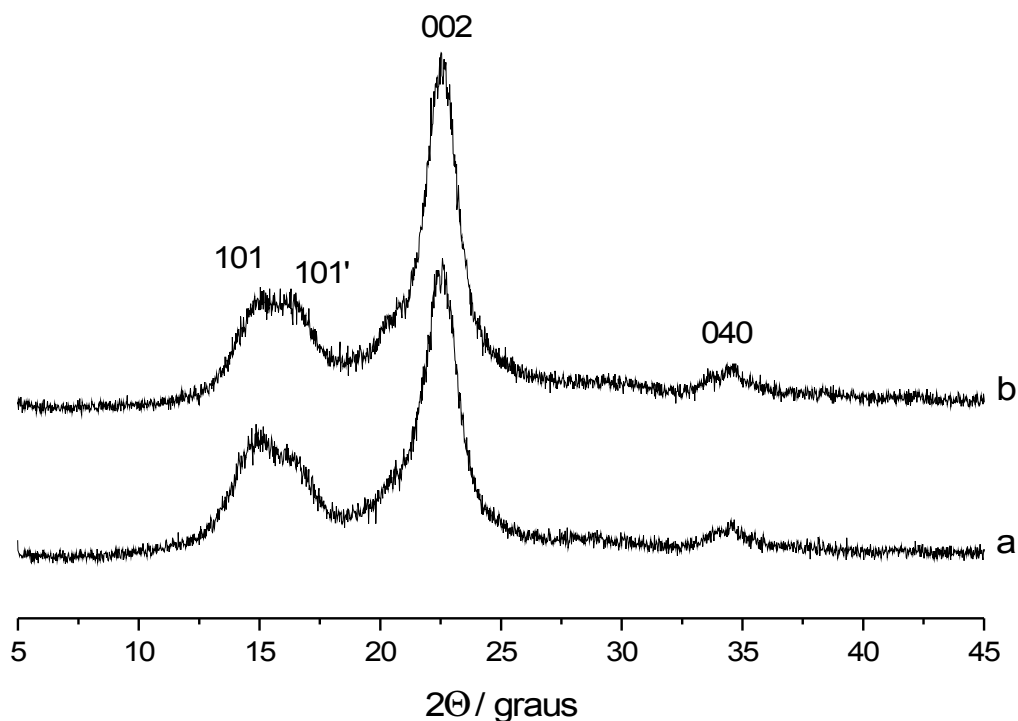
A caracterização da celulose por difratometria de raios X foi realizada não só com o intuito de se determinar as orientações dos planos e a estrutura cristalina, mas também para avaliar a variação da cristalinidade dos derivados sintetizados. O difratograma da celulose microcristalina é mostrado A **Figura 30**.



**Figura 30:** Difratograma de Raios X da CMC

O grau de cristalinidade da celulose no estado sólido tem sido alvo de grande interesse por muitos grupos e uma das maneiras de se calcular tal propriedade da

crystalinidade é a partir da comparação entre as intensidades relativas dos planos 002, utilizando as leis de Bragg e Scherrer. Contudo, o grau de crystalinidade é estudo, em geral, para espécies de celulose diferentes e não para os compostos derivados da celulose. Isso se deve a dificuldade em se cristalizar os derivados de celulose; estes compostos quando aparecem de forma cristalina geralmente suas crystalinidades referem-se à estrutura cristalina original da celulose e não a formação de um novo retículo cristalino [87]. Os difratogramas comparados da celulose e dos derivados CelX (X = AM, AS e AF), respectivamente, são mostrados nas **Figuras 31, 32 e 33**.



**Figura 31:** Difratogramas de Raios X da CMC (a) e CelAM (b).

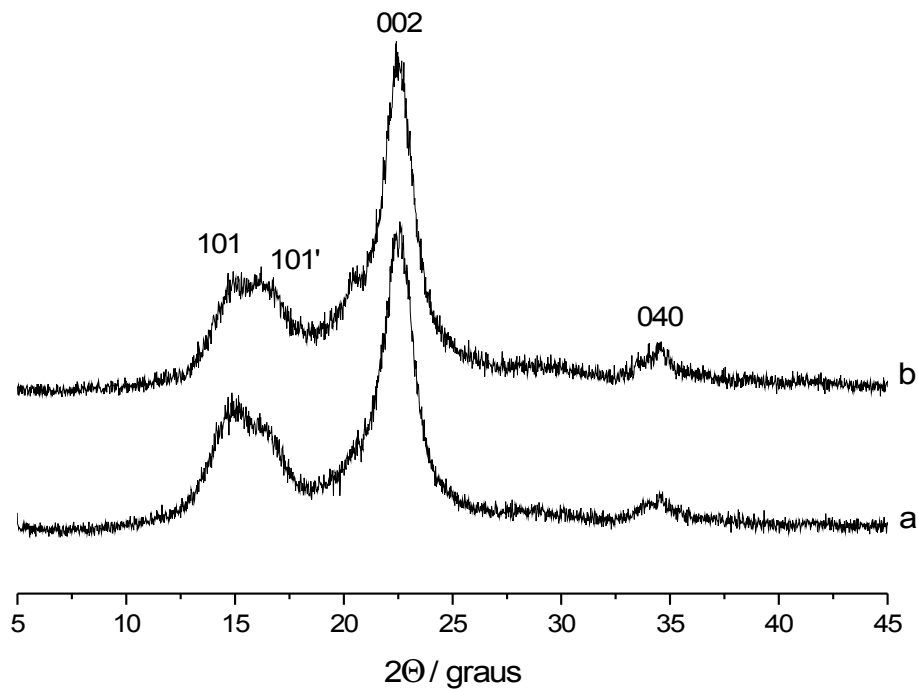


Figura 32: Difratogramas de Raios X da CMC (a) e CelAS (b).

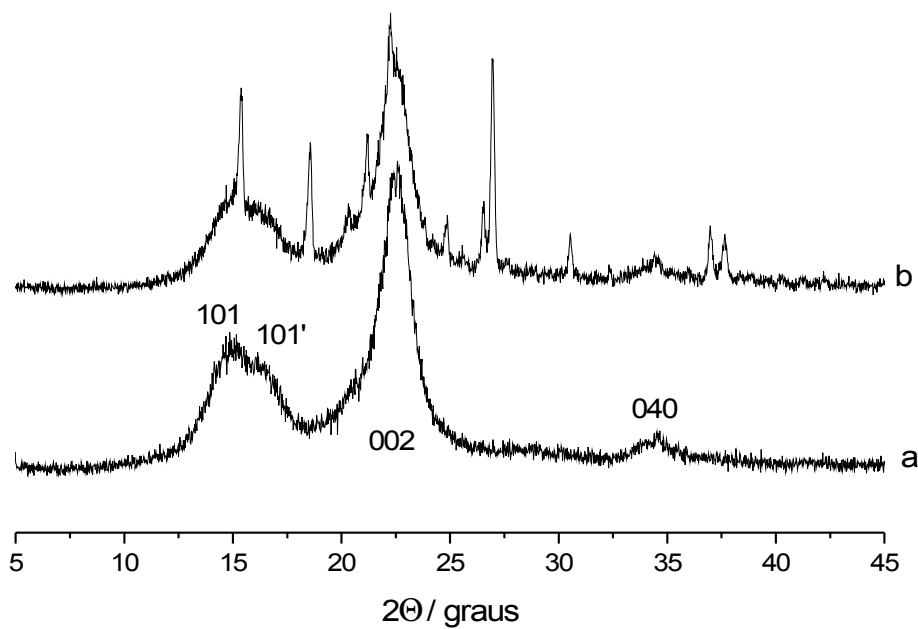


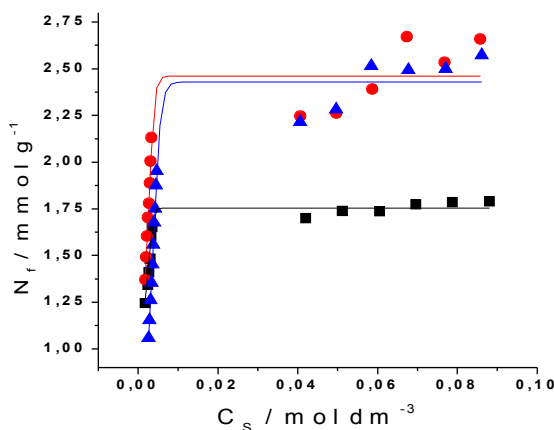
Figura 33: Difratogramas de Raios X da CMC (a) e CelAF (b).

Como anteriormente mostrado e discutido nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  as regiões de menor cristalinidade diminuem com as reações, isso é verificado pelo estreitamento dos sinais em relação ao sinal original do espectro da celulose. Entretanto, as reações não ocorrem indefinidamente nas regiões de baixa cristalinidade finalizando em um polímero modificado e cristalino, e sim ocorre a desorganização das cadeias mais externas e a diminuição do tamanho das fibras, comprovadas pelo estreitamento do pico  $2\theta = 34,5$  graus, correspondente ao plano 040 [86].

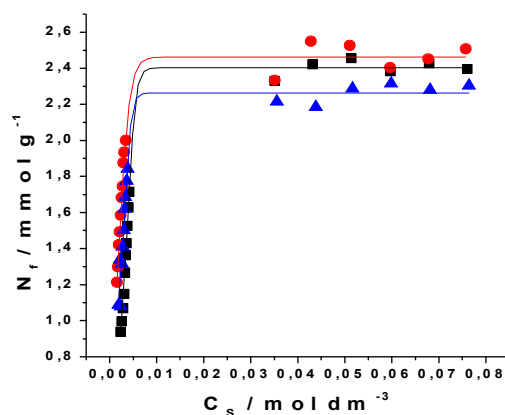
O espectro do material CelAF foi o único que apresentou novos picos, se comparado ao difratograma da celulose. O surgimento desses novos picos pode ser atribuído a uma nova supraestrutura formada durante a síntese e/ou no momento de purificação do material. A nova fase pode ter sido favorecida devido à presença do anel aromático na molécula do modificador. Os anéis aromáticos apresentam a capacidade de empilhamento- $\pi$ , no qual as os anéis se dispõem paralelamente uns aos outros formando uma estrutura organizada destas pilhas. Indícios dessa nova fase foram observados no espectro na região do infravermelho desse material, no qual surgem novas bandas referentes às ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4. As bandas surgem provavelmente devido às distorções da ligação éter alifático causadas pelos volumosos grupos modificadores, bem como pelas tensões que estes propiciam ao se organizarem.

#### 4.4 Adsorção De Cátions

As isotermas de adsorção de cobalto e níquel nos derivados de celulose estão representadas nas **Figuras 34 e 35**, respectivamente.



**Figura 34.** Isotermas de adsorção de íons cobalto nas matrizes CelAM (■), CelAS (●) e CelAF (▲).

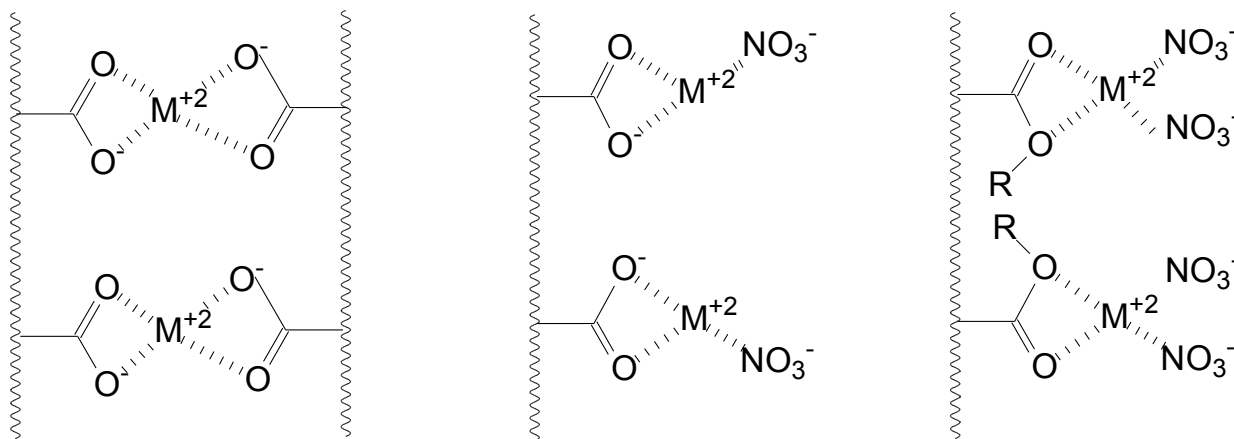


**Figura 35.** Isotermas de adsorção de íons níquel nas matrizes CelAM (■), CelAS (●) e CelAF (▲).

A capacidade máxima de adsorção de cobalto e níquel foram determinadas para cada matriz através das isotermas. Os valores foram: cobalto  $1,75 \pm 0,09$ ,  $2,46 \pm 0,12$  e  $2,43 \pm 0,12$  mmol g<sup>-1</sup> para CelAM, CelAS e CelAF, respectivamente; para níquel  $2,40 \pm 0,12$ ,  $2,46 \pm 0,12$  e  $2,26 \pm 0,11$  mmol g<sup>-1</sup> para CelAM, CelAS e CelAF, respectivamente.

Apesar dos diferentes valores de grau de funcionalização 2,82, 3,07 e 2,99 mmol g<sup>-1</sup> para as matrizes CelAM, CelAS e CelAF, respectivamente, a quantidade de metal adsorvido foi menor que o número de centros básicos existentes. Esse comportamento é esperado além do fato de que acontece o abaixamento do pH quando o material é dispersado em solução. As adsorções em questão são de cátions metálicos divalentes em centros básicos monovalentes, então a adsorção máxima do material deveria, em

princípio, ser a metade do número de centros básicos disponíveis. A alta capacidade adsorptiva dos materiais é justificada então pelas diferentes formas nas quais os metais podem se ligar aos grupos pendentes da superfície. Os carboxilatos possuem apenas uma carga negativa; as demais funções oxigenadas em questão apresentam pares de elétrons não ligados que devem participar da coordenação do metal; A neutralidade do composto de coordenação é esperado que seja feita pela presença dos contraíons nitratos provenientes dos sais de origem; através de centros coordenantes de diferentes cadeias poliméricas ou somente de uma cadeia do biopolímero, assim, dentre as possíveis propostas pode-se esperar: dois carboxilatos coordenam um cátion, ou um carboxilato coordena somente um cátion e a compensação de cargas ocorre pela ligação do cátion/contraíon, ou a adsorção ocorre apenas em um centro básico de alta densidade eletrônica e a compensação de cargas acontece apenas pela ligação do cátion com dois contraíons. Essas possíveis coordenações são apresentadas na **Figura 36**.



**Figura 36:** Prováveis formas de coordenação dos metais pelos materiais.

As adsorções foram realizadas utilizando os materiais na forma básica devido ao grande abaixamento do pH quando os prótons não eram trocados por sódio. A superação desse obstáculo seria o uso de tampões ou mesmo o controle do pH com soluções básicas, contudo o uso de tampões, na faixa de pH desejada, seria também de carboxilatos e os componentes dos tampões inorgânicos poderiam precipitar o metal; logo o controle do pH por uma solução básica culminaria na variação da concentração metálica. O outro motivo, e principal, é a impossibilidade de se controlar o pH dentro do calorímetro, assim os parâmetros de adsorção obtidos na batelada não



poderiam ser utilizados nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, a partir dos resultados calorimétricos.

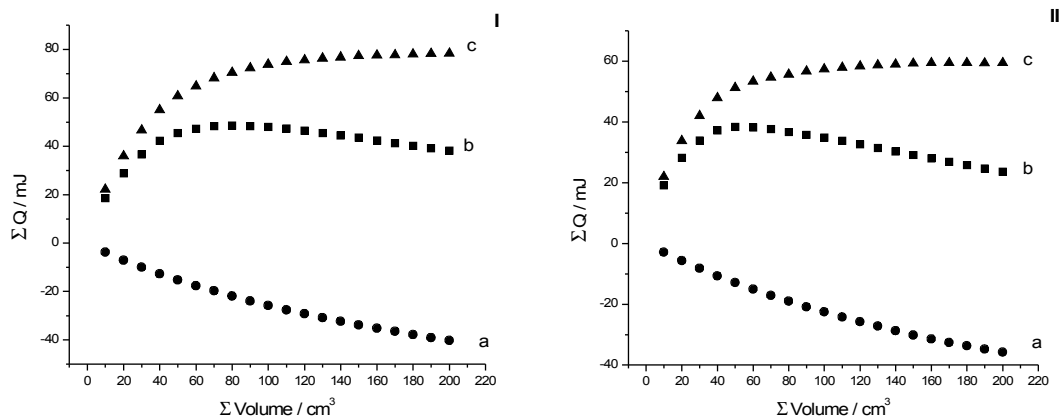
#### 4.5 Calorimetria

As interações metais/centros básicos foram estudadas por calorimetria. As isotermas das adsorções de cobalto e de níquel pelas matrizes sintetizadas CelX (AM, AS e AF), e trocadas com sódio, estão apresentadas nas **Figuras 37, 38 e 39**, respectivamente. As isotermas foram linearizadas como mostram as **Figuras 40, 41 e 42**, respectivamente, e pôde-se determinar os valores de  $\Delta_{int.h}$  e  $K$ , a partir dos coeficientes angular e linear das respectivas retas obtidas.

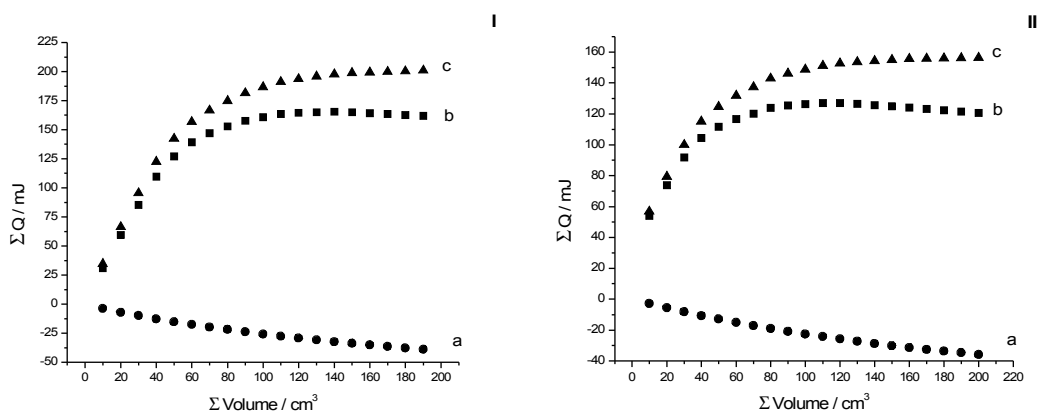
A variação de entalpia do processo é calculada pela **expressão 2**:

$$\Delta H = \Delta_{int.h}/N_s \quad (2)$$

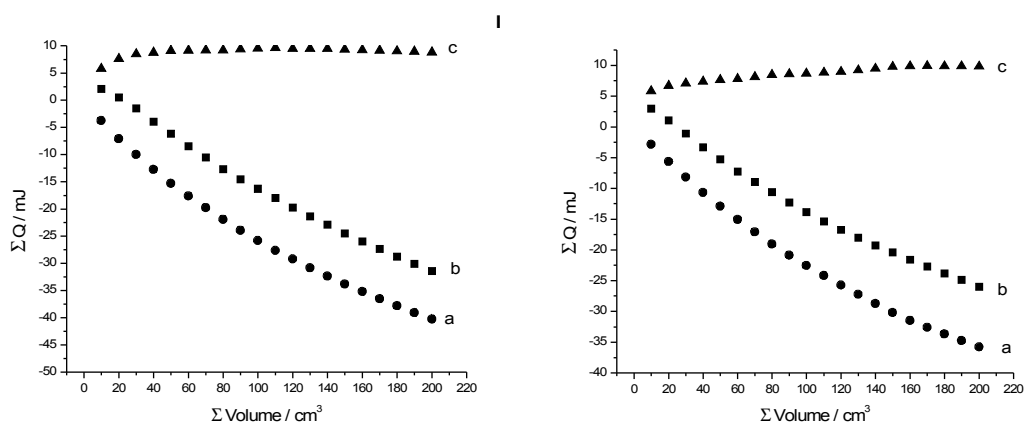
em que  $N_s$  é o número de moles necessários à formação da monocamada.



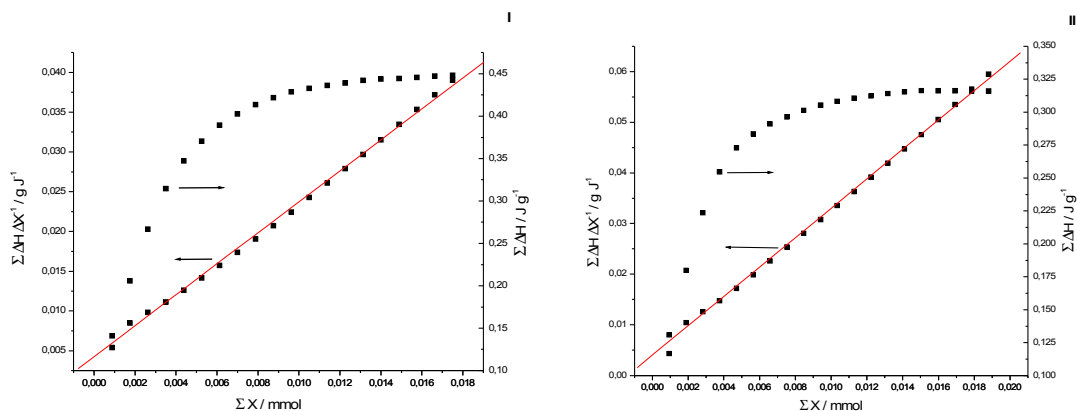
**Figura 37:** Isotermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAM. Para cada uma das Figuras tem-se entalpia de interação metal/centro básico (■), entalpia de diluição (●) e entalpia líquida da interação metal/centro básico (▲).



**Figura 38:** Isothermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAS. Para cada uma das Figuras tem-se entalpia de interação metal/centro básico (■), entalpia de diluição (●) e entalpia líquida da interação metal/centro básico (▲).



**Figura 39:** Isothermas de adsorção de cobalto (I) e níquel (II) em CelAF. Para cada uma das Figuras tem-se entalpia de interação metal/centro básico (■), entalpia de diluição (●) e entalpia líquida da interação metal/centro básico (▲).



**Figura 40:** Isotherma e forma linearizada da adsorção de cobalto (I) e níquel (II) com CelAM.

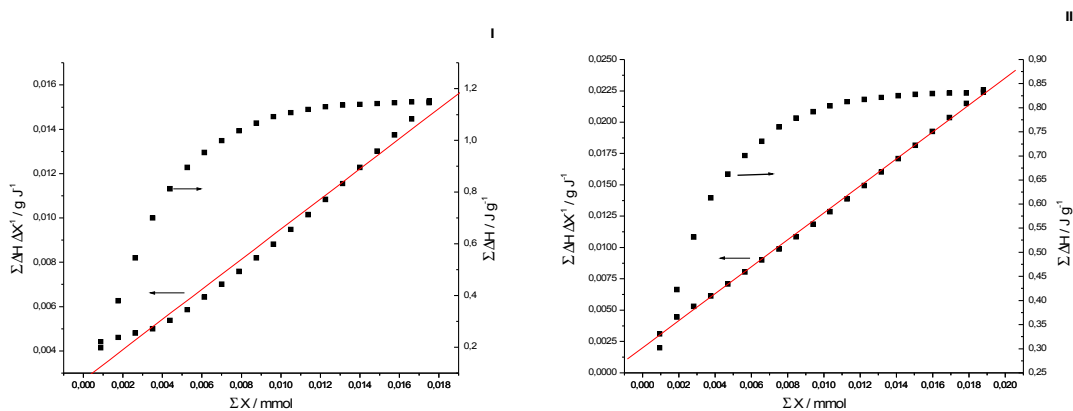


Figura 41: Isoterma e forma linearizada da adsorção de cobalto (I) e níquel (II) com CelAS.

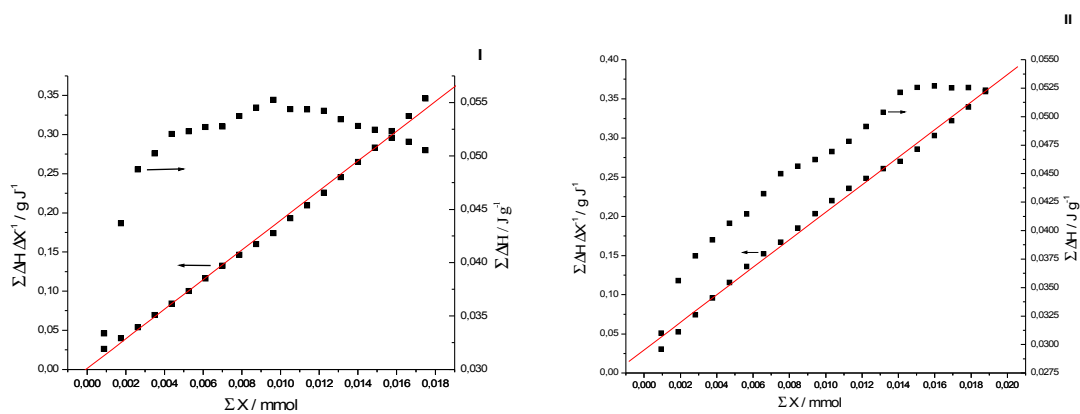


Figura 42: Isoterma e forma linearizada da adsorção de cobalto (I) e níquel (II) com CelAF.

A variação da energia livre de Gibbs foi calculada após a obtenção de  $K$ , aplicando a **Equação 3**:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

sendo  $T = 298,15 \text{ K}$  e  $R$  é o valor da constante dos gases ideais,  $8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Com os valores de entalpia e energia livre de Gibbs a entropia do processo foi calculada através da **Equação 4**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Os valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$  para os sistemas estudados estão listados na **Tabela 6**.

**Tabela 6:** Valores de variação de entalpia ( $\Delta H$ ), variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ) para as celuloses modificadas CelXC (X = AM, AS e AF; C = Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>)

XC	$\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
AMCo <sup>2+</sup>	0,29 ± 0,02	3,6 ± 0,5	13 ± 1
ASCo <sup>2+</sup>	3,81 ± 0,02	3,2 ± 0,5	24 ± 1
AFCo <sup>2+</sup>	0,14 ± 0,28	2,0 ± 0,5	7 ± 1
AMNi <sup>2+</sup>	0,87 ± 0,02	1,9 ± 0,6	9 ± 1
ASNi <sup>2+</sup>	2,35 ± 0,01	3,9 ± 0,6	21 ± 1
AFNi <sup>2+</sup>	0,13 ± 0,31	2,8 ± 0,6	6 ± 1

Examinando os valores termodinâmicos da **Tabela 6**, verifica-se que os valores entálpicos são endotérmicos, baixos, como é de se esperar [88] devido ao processo de troca iônica, em que o sódio é removido pelo metal, o que realmente deve envolver um efeito entálpico baixo, como já comprovado com outros sistemas, como na intercalação de cátions em compostos lamelares inorgânicas. Por outro lado, esses tipos de sistemas são invariavelmente favorecidos pelo aumento de entropia, por favorecer a saída de moléculas inicialmente coordenadas ao cátion, além de forçar também as moléculas de água coordenadas ao ânion carboxilato. Dessa forma, a liberação de moléculas de água ao meio aumenta a disponibilidade dessas espécies, o que ocasiona um aumento entrópico. Esse comportamento é evidente nos valores listados na **Tabela 6**, o que indica que o sistema é favorecido pela entropia, sendo ainda mais favorável com cobalto, apesar dos valores desfavoráveis da entalpia.

A combinação dessas grandezas termodinâmicas mostram que os valores negativos da energia livre de Gibbs, indicam que a reação de troca ocorre espontaneamente em meio aquoso.

## 5 Considerações finais

Hoje, uma das grandes preocupações é o meio ambiente e sua preservação. Quando se desenvolve um procedimento ambientalmente seguro e viável, como o não uso de solventes, o trabalho é visto com maior mérito. O trabalho como químico não deve ser somente na síntese e no desenvolvimento de novos materiais com inovadoras propriedades e métodos de síntese, mas também a consciência de que há um sistema fora dos laboratórios que deve ser restaurado, preservado e melhorado. Assim, aos poucos, e tendo em mente a tamanha importância dos processos limpos e a Química Verde, os pesquisadores prestigiarão o meio em que vivem voltando seus trabalhos a este, como o presente trabalho.

No início deste trabalho, os objetivos eram a modificação da celulose, bastante inerte frente reações químicas, estudos de adsorção e termoquímica da interação metal/centro básico. Assim, foram realizadas modificações na celulose através do tratamento da celulose com anidrido maléico em solventes diferentes. O material obtido demonstrou-se difícil de ser purificado, desqualificando-o à aplicação na descontaminação de águas poluídas por metais pesados. Em escala laboratorial eram necessárias 72 h de refluxo para a completa purificação desses materiais, logo e o dispêndio energético, o volume de solvente utilizado e a disposição ou tratamento dos solventes utilizados não seriam economicamente viáveis e/ou ambientalmente seguros. A modificação da celulose com anidridos fusíveis a temperaturas relativamente baixas foi alcançada com sucesso dispensando o uso de solventes no meio reacional. Os materiais sintetizados podem ser separados do anidrido ainda não reagido e este último ser empregado prontamente na modificação química de mais substrato. Os materiais possuem a vantagem de poderem ser reutilizados muitas vezes após a remoção dos metais adsorvidos, através da lixiviação desses cátions com solução levemente ácida.

Os produtos das reações com anidrido maléico são interessantes em posteriores derivatizações: CelAM um diácido, ligado à celulose por uma ligação éter, os quais podem ancorar aminas. CelAM ainda possui a vantagem de ter o anel anidrido fechado, por desidratação, e por ser aberto por um nucleófilo, como uma amina além da reativa insaturação; CelAM2 e CelAM2' ambos ácidos  $\alpha,\beta$ -insaturados. A insaturação é reativa devido à presença dos grupos retiradores de elétrons; a forma maleato possui menor

impedimento estérico daí ser mais reativa que a forma fumárica. Assim, pode-se bromar a insaturação e posteriormente substituir os átomos de bromo por outros nucleófilos, como por exemplo, a etilenodiamina, e essas reagirem novamente com outras moléculas que possuam extremidade também reativa, finalizando em uma estrutura dendrítica. E as funções ácidas existentes podem ser usadas como ponto para o ancoramento de outras moléculas.

O derivado CelAS, por não apresentar insaturação, pode ser derivatizado apenas nas funções ácidas. O controle do tempo de reação para as reações com anidrido succínico é fundamental para que se tenha um material rico em grupos ácidos ou éster, conferindo propriedades mais ressaltadas como adsorção e passividade frente à derivatização ou resistência térmica, respectivamente.

A matriz CelAF apresentou a formação de uma estrutura cristalina direcionada pela afinidade dos grupos aromáticos. Isso pode ser explorado em sínteses homogêneas para a obtenção de polímeros cristalinos, e talvez biodegradáveis, com boas propriedades mecânicas; estudar-se automontagem obtendo-se informações de cunho teórico; revestimento de superfícies para torná-las mais hidrofóbicas, devido a presença do anel aromático. Os ácidos pendentes também podem ser derivatizados, assim como as outras matrizes sintetizadas.

O tão chamado grau de substituição, DS, não deve ser aplicado quando se trata de rotas heterogêneas de síntese não-seletivas, pois se baseia numa reação hipotética de um grupo específico, no caso a hidroxila mais reativa, o qual nem sempre é o mais disponível. Assim, não se pode tirar conclusões significativas e precisas dos resultados de DS apresentados, pois se pretendia obter a funcionalização máxima do produto independente de quais hidroxilas reagiriam. Logo, não se utilizou reagentes que aumentassem a seletividade por uma hidroxila específica e por fim os valores de DS são falsos quando sua teoria e prática são confrontadas.

As caracterizações dos materiais obtidos são essenciais para que se façam suposições e/ou afirmações sobre o comportamento e características destes. Por isso foram selecionadas as principais técnicas, e as disponíveis, que permitissem obter informações estruturais e químicas dessas matrizes. A análise elementar e a titulação dos grupos ácidos formados não são as técnicas mais precisas para se determinar o

grau de modificação e a seletividade da modificação, mas fornecem informações satisfatórias sobre a quantidade de grupos existentes. As funções químicas existentes, bem como a determinação das estruturas, foram determinadas por espectroscopia na região do infravermelho e por espectroscopia de RMN para núcleos de carbono  $^{13}\text{C}$ . A utilização conjunta dessas duas técnicas permitiu a determinação das possíveis estruturas dos materiais, mas não são técnicas que elucidam quais grupos hidroxilas reagiram e o quanto reagiu; são, portanto, técnicas limitadas, porém satisfatórias, para que fossem propostas as estruturas. Os resultados da termogravimetria mostraram o comportamento dos materiais com a variação da temperatura e para iluminar outras futuras aplicações, mas praticamente não fornecem informações relevantes para o emprego ao que foram propostas as sínteses dos materiais. Os materiais foram propostos para se estudar as interações com metais e a determinação das grandezas termodinâmicas de tais interações, a temperatura ambiente. Daí a não relevância dos resultados das curvas termogravimétricas para este trabalho, mas estes são apresentados como caráter informativo e ilustrativo. A cristalinidade dos materiais foi verificada apenas qualitativamente, porém as técnicas de difratometria de raios X e RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS, ambas para o estado sólido, são capazes de fornecer dados para a quantificação desta cristalinidade.

Os estudos de adsorção mostraram-se difíceis devido ao abaixamento do pH quando estes ácidos eram dispersos em água. Tratando-se de ácidos carboxílicos, o uso de tampão para o ajuste de pH em valores relativamente altos incluiriam ácidos e/ou sais orgânicos que competiriam pela reação com os metais; as espécies tamponantes inorgânicas possivelmente precipitariam os metais. O procedimento adotado no método de batelada, apesar de usual e satisfatório, não foi o melhor, pois o trabalho com quantidades diminutas implica em erros maiores; a concentração inicial da solução foi calculada, e não determinada, o que aumenta o erro; uma melhor opção seria o uso de soluções de concentrações determinadas e não a realização das diluições, nas quais a concentração inicial é calculada sabendo-se a concentração da solução estoque. As reações de adsorção devem ser realizadas sob as mesmas condições que quando no vaso calorimétrico para que sejam confiáveis e reais os resultados obtidos.

O trabalho de calorimetria apresentou-se muito simples, se comparado aos primeiros trabalhos calorimétricos realizados pelo orientador destes estudos, economicamente limitante e privilégio dos que trabalham na área. As divergências quanto aos conceitos, termos, equipamentos a serem utilizados e procedimentos experimentais são grandes. Mas com a realização consciente do trabalho e com a atenção as principais fontes de erro, é possível obterem-se resultados confiáveis.

As grandezas termodinâmicas foram determinadas através do cruzamento de informações provenientes dos experimentos de adsorção e de calorimetria. A escolha pelo uso do modelo de Langmuir, da equação modificada de Langmuir e as formas linearizadas destas equações foram fundamentais para a obtenção destas grandezas, pois há uma correspondência entre os parâmetros dessas equações. Assim, apesar da existência de outros modelos e equações que forneçam isotermas de adsorção, há a necessidade de que estas sejam linearizáveis, sejam modificáveis a corresponderem aos resultados fornecidos pelo calorímetro e que haja correspondência entre os parâmetros. A partir disso foi possível calcular as grandezas termodinâmicas: entalpia, energia livre de Gibbs e entropia.

Este trabalho contribuiu, sem maiores pretensões, em mostrar que algumas vezes os pesquisadores se deixam levar pela inércia literária, como, por exemplo, em se estudar reações na presença de solventes mesmo sem um motivo especial para o uso deste, e pela falta de atenção às características dos reagentes: os anidridos utilizados são sólidos a temperatura ambiente, mas se fundem a temperaturas relativamente baixas e a atenção a este detalhe proporcionou toda a base para a conclusão deste trabalho.



## 6 Conclusão

O polissacarídeo celulose, como o mais importante componente de sustentação das plantas, é uma matéria prima polimérica quase inexaurível com fascinantes estrutura e propriedade. Formada pela repetição das unidades D-glicose conectadas, são construídos blocos, altamente funcionalizados; cadeia homopolimérica robusta e linear caracterizada por hidrofobicidade, quiralidade, biodegradabilidade, larga capacidade em ser modificada quimicamente e formação de fibra semicristalina morfologicamente versátil. A celulose tem sido alvo de intensa investigação bem como em pesquisas interdisciplinares. Novas fronteiras, incluindo tecnologia de fibras ambientalmente seguras, biomateriais de celulose bacteriana e síntese de celulose *in vitro* são procuradas, juntamente as futuras pretensões, estratégias e perspectivas de pesquisa da celulose e suas aplicações.

A modificação da celulose com anidrido maléico sem solventes culminou em uma mistura de produtos. As supostas reações de Michael, ou adição  $\beta$ -1,4 à insaturação do anel pentacíclico, no qual o anidrido é proposto ser introduzido fechado na cadeia de celulose, não ocorreram, mas sim reações radicalares, formando o composto CelAM no qual o anidrido cíclico de cinco membros com uma insaturação se liga à celulose pelo átomo de carbono da insaturação. Altas temperaturas, umidade residual e oxigênio gasoso dissolvido favorecem a formação desses radicais. Os orbitais LUMO dos átomos de carbono da insaturação são descritos na literatura como passíveis de receberem elétrons; as reações de abertura de anel por esterificação produziu os isômeros CelAM2 e CelAM2', em muito maior abundância, ambos de cadeia aberta com  $\alpha,\beta$ -insaturação entre os grupos éster e ácido carboxílico, estas são as formas maleato e fumarato, respectivamente.

As reações ocorreram em meio heterogêneo mostrando que os anidridos fundidos não dissolvem a celulose, ou seja, não são capazes de romper rapidamente as ligações de hidrogênio e solvatar os adutos formados, ao mesmo tempo não pode ser usado como solvente por se mostrar prontamente reativo. Essas reações são limitadas pela cristalinidade; assim as hidroxilas mais expostas reagem primeiro e localizam-se nas superfícies das partículas e nas regiões de menor cristalinidade. Nessas regiões as ligações de hidrogênio não são regulares e precisas, suscetibilizando as hidroxilas ao ataque nucleofílico as carbonilas dos anidridos. As

hidroxilas das regiões cristalinas parecem ser as últimas a reagirem, daí os materiais preservarem a estrutura cristalina original da celulose. Então apesar das condições agressivas do meio reacional, a fascinante estrutura da celulose permaneceu praticamente inalterada, exceto pelas modificações superficiais e em camadas mais internas.

Os processos de troca-iônica dos derivados carboxilados são endotérmicos; os valores de energia livre destes processos são baixos, típicos das reações de troca-iônica e as reações ocorrem espontaneamente nas condições experimentais. Os valores de entropia são os mais difíceis de serem justificados. Há muitas controvérsias em se conceituar entropia e dentre eles estão os conceitos de que a entropia está relacionada ao comportamento da energia no sistema e que a entropia é a tendência do sistema em estar desorganizado. Então, precisamente, nada se pode afirmar sobre a entropia do processo se não que a troca de íons sódio por cátions divalentes de metais de transição é favorecido entropicamente.

Os materiais foram preparados por um procedimento fácil, rápido, sem o uso de solventes e a partir de uma matéria prima abundante e inesgotável. Estes são pré-requisitos básicos na indústria e assim, os materiais apresentam-se como candidatos no emprego de remoção de metais de soluções e de efluentes, seguindo, ainda, os fundamentos da química verde.

## **7 Referências bibliográficas**

- <sup>1</sup> Payen, A., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*; 7, **1838**, 1052;
- <sup>2</sup> Payen, A., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*; 7, **1838**, 1125;
- <sup>3</sup> Brogniart, A., Pelonze, A. B., Dumas, R., *Comptes Rendus*; 8, **1839**, 51;
- <sup>4</sup> Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, **2005**, 3358
- <sup>5</sup> Brown, R. M., Scott, Jr., T. K., *Science*; 71, **1999**, 204;
- <sup>6</sup> Kondo, T., Togawa, E., Brown Jr., R. M., *Biomacromolecules*; 2, **2001**, 1324;
- <sup>7</sup> Kobayashi, S., Sakamoto, J., Kimura, S., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1525;
- <sup>8</sup> Kobayashi, S., Uyama, H., Ohmae, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; 74, **2001**, 613;
- <sup>9</sup> Nakatsubo, F., Kamitakahara, H., Hori, M., *J. Am. Chem. Soc.*; 118, **1996**, 1677;
- <sup>10</sup> Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1763;
- <sup>11</sup> Martinez, A. J., Manolache, S., Gonzalez, V., Young, R. A., Denes, F. J., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*; 11, **2000**, 415;
- <sup>12</sup> Loescher, F., Ruckstuhl, T., Seeger, S., *Adv. Mater.*; 10, **1998**, 1005;
- <sup>13</sup> Franco, P., Senso, A., Oliveros, L., Minguillon, C., *J. Chromatogr. A*; 906, **2001**, 155;
- <sup>14</sup> Linder, A. P., Bergman, R., Bodin, A., Gatenholm, P., *Langmuir*, 19, **2003**, 5072;
- <sup>15</sup> Jijima, H., Takeo, K., *in Handbook of Hydrocolloids*; Eds.: Phillips, G. O., Williams, P. A.), Woodhead, Cambridge, **2000**, pp. 331 – 346.
- <sup>16</sup> Kobayashi, S., Sakamoto, J., Kimura, S. *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1525;
- <sup>17</sup> Polysaccharides in Medicinal Applications, Editor: Dumitriu, S., Sherbrooke, Quebec, Canadá, **1996**, pp. 87 - 106
- <sup>18</sup> Sullivan, A. C. O., *Celulose*; 4, **1997**, 173;
- <sup>19</sup> Zugenmaier, P., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1341;
- <sup>20</sup> Gardner, K. H., Blackwell, J., *Biopolymers*; 13, **1974**, 1975;
- <sup>21</sup> Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy, P., *J. Am. Chem. Soc.*; 124, **2002**, 9074;
- <sup>22</sup> Langan, P., Nishiyama, Y., Chanzy, H., *Biomacromolecules*; 2, **2001**, 410;
- <sup>23</sup> Fink, H. P., Hoffmann, D., Philipp, B., *Celulose*; 2, **1995**, 51;
- <sup>24</sup> Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Celulose Chemistry*, 1st ed., Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 10 – 250.
- <sup>25</sup> Potthast, A., Rosenau, T., Buchner, R., Ebner, T. R der, G., Bruglachner, H., Sixta, H., Kosma, P., *Celulose*; 9, **2002**, 41;
- <sup>26</sup> Ciacco, G. T., Liebert, T. F., Trollini, E., Heinze, T. J., *Celulose*; 10, **2003**, 125;
- <sup>27</sup> Kondo, T., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*; 35, **1997**, 717;
- <sup>28</sup> Camacho-Gomez, J. A., Erler, U.W., Klemm, D., *Macromol. Chem. Phys.*; 197, **1996**, 953;

- <sup>29</sup> Kern, H., Choi, S.W., Wenz, G., Heinrich, J., Ehrhardt, L., Mischnick, P., Garidel, P., Blume, A., *Carbohydr. Res.*; 326, **2000**, 67;
- <sup>30</sup> Acemoglu, M., Kusters, E., Baumann, J., Hernandez, I., Mak, C. P., *Chirality*; 10, **1998**, 294;
- <sup>31</sup> Liu, Ch., Baumann, H., *Carbohydr. Res.*; 337, **2002**, 1297;
- <sup>32</sup> Arndt, P., Bockholt, K., Gerdes, R., Huschens, S., Pyplo, J., Redlich, H., Samm, K., *Celulose*; 10, **2003**, 75;
- <sup>33</sup> Fischer, S., Leipner, H., Thömmeler, K., Brendler, E., Péters, J., *Celulose*; 10, **2003**, 227;
- <sup>34</sup> Mischnick, P., Heinrich, J., Gohdes, M., Wilke, O., Rogmann, N. P., *Macromol. Chem. Phys.*; 201, **2000**, 1985;
- <sup>35</sup> Mischnick, P., *Celulose*; 8, **2001**, 245;
- <sup>36</sup> Einfeldt, J., Meißner, D., Kwasniewski, A., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1419;
- <sup>37</sup> Clasen, C., Kulicke, W. M., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1839;
- <sup>38</sup> Philipp, B., Klemm, D., Heinze, U., *Polym. News*; 24, **1999**, 305;
- <sup>39</sup> Richter, A., Klemm, D., *Celulose*; 10, **2003**, 133;
- <sup>40</sup> Baumann, H., Liu, Ch., Faust, V., *Celulose*; 10, **2003**, 65;
- <sup>41</sup> Vaca-Garcia, C., Gozzelinoi, G., Glasser, W. G., Borredon, M. E., *J. Polym. Sci. Part B*; 401, **2003**, 281;
- <sup>42</sup> Karnitz Junior, O., Gurgel, L.V.A., de Melo, J.C.P., Botaro, V.R., Melo, T.M.S., Gil, R.P.F., Gil, L.F., *Bioresour. Technol.*; 98, **2007**, 1155;
- <sup>43</sup> Heinze, T., Liebert, T., Pfeiffer, K., Hussain, M. A., *Celulose*; 10, **2003**, 283;
- <sup>44</sup> Hussain, M. A., Liebert, T., Heinze, T., *Polym. News*; 29, **2004**, 14;
- <sup>45</sup> Schuyten, H. A., Weaver, J.W., Reid, J. D., Jörgens, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, **1948**, 1919;
- <sup>46</sup> Petzold, K., Koschella, A., Klemm, D., Heublein, B., *Celulose*; 10, **2003**, 251;
- <sup>47</sup> Mormann, W., *Celulose*; 10, **2003**, 271;
- <sup>48</sup> da Silva Filho, E.C., de Melo, J.C.P., Airoidi, C., *Carbohydr. Res.*, 341, **2006**, 2842;
- <sup>49</sup> Becher, J., Liebegott, H., Berlin, P., Klemm, D., *Celulose*; 11, **2004**, 119;
- <sup>50</sup> Knaus, S., Mais, U., Binder, W. H., *Celulose*; 10, **2003**, 139;
- <sup>51</sup> Hassan, M. I., Rowell, R. M. Fadl, N. A., Yacoub, S. F., Christansen, A. W., *J. App. Polym. Sci.*; 76, **2000**, 561;
- <sup>52</sup> Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.*; 26, **2001**, 1605;
- <sup>53</sup> Toung, R., *Text. Sci. Technol.*; 13, **2003**, 233;

- <sup>54</sup> Robert, R., Barbati, S., Ricq, N., Ambrosio, M., *Water Res.* 36, **2002**, 4821;
- <sup>55</sup> Handbook of organic solvent properties, Ian M. Smallwood, ed. Arnold London **1996**;
- <sup>56</sup> Tanaka, T., Toda, F., *Chem. Rev.*; 100, **2000**, 1025;
- <sup>57</sup> Atkins, P. W., “*Physical Chemistry*”, Oxford University Press, 4<sup>a</sup>. Ed., New York, **1994**
- <sup>58</sup> Simoni, J. A., Airoidi, C., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., *Colloids Surf. A*; 166, **2000**, 109;
- <sup>59</sup> Sales, J. A. A., Faria, F. P., Prado, A. G. S., Airoidi, C., *Polyhedron* , 23, **2004**, 719;
- <sup>60</sup> Airoidi, C., Farias, R.F., *Quim Nova*; 23, **2000**, 496;
- <sup>61</sup> Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., *J. Colloid Interface Sci*, 279, 2004, 307;
- <sup>62</sup> Airoidi, C., Arakaki, L. N. H., *J. Colloid Interface Sci.*; 249, **2002**, 1;
- <sup>63</sup> Fonseca, M. G., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*; 359, **2000**, 1;
- <sup>64</sup> Arakaki, L. N. H., de Sousa, A. N., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*; 249, **2002**, 290;
- <sup>65</sup> Arakaki, L. N. H., de Sousa, A. N., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*; 249, **2002**, 290;
- <sup>66</sup> Gill, S. J., Wadso, I., *J. Chem. Thermodynamics*, 16, **1984**, 343.
- <sup>67</sup> Sales, J. A. A., “Novos agentes sililantes derivados do precursor epóxido na imobilização e síntese de sílica mesoporosa”, Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, Campinas, **2003**;
- <sup>68</sup> Morita, T., Assupção, R. M. V., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes; Ed Edgar Blücher LTDA; São Paulo **1968** pp 9-11; 77-78;
- <sup>69</sup> Chen, C.C., Mckimmy, E. J., Pinavaia, T. J. Hayes, K. F., *Environ. Sci. Technol.*, 38, **2003**, 4758
- <sup>70</sup> Wibowo, A.C., Desai, S.M., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., Misra, M., *Macromol. Mater. Eng.*, 291, **2006**, 90
- <sup>71</sup> Qiu, W., Endo, T., Hirotsu, T., *Eur. Polym. J.*, 41, **2005**, 1979
- <sup>72</sup> Garnett, J.L., Loo-Teck Ng, Nguyen, D., Swami, S., Zilic, E.F., *Radiat. Phys. Chem.*, 63, **2002**, 459.
- <sup>73</sup> Zhan, C.-G., Landry, D. W., Ornstein, R. L., *J. Phys. Chem. A*; 104, **2000**, 7672;
- <sup>74</sup> Tindall, G. W., Boyd, B. W., Perry, R. L., *J. Chromatogr. A*; 977, **2002**, 247;
- <sup>75</sup> Ardizzone, S., Dioguardi, F. S., Mussini, T., Mussini, P. R., Rondinini, S., Vercelli, B., Vertova, A., *Cellulose*, 6, **1999**, 57
- <sup>76</sup> Atalla, R.H., VanderHart, D.L., *Solid State Nucl. Mag. Reson.*, 15, **1999**, 1
- <sup>77</sup> Tindall, G.W., Perry, R.L., *J. Chromatogr.*, 633, **1993**, 227
- <sup>78</sup> Tindall, G.W., Perry, R.L., Little, J.L., Spaug, A.T., *Anal. Chem.*, 63, **1991**, 1251.

- <sup>79</sup> Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B., *Vib. Spectrosc.*, 36, **2004**, 23
- <sup>80</sup> Chang, S. T., Chang, H. T., *Polym. Degrad. Stab.*, 71, **2001**, 261.
- <sup>81</sup> Silvertin, R. M.; Bassler, G. C.; Morrel, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, London, **1991**.
- <sup>82</sup> Sun, R., Sun, X.R., *Carbohydr. Res.*, 47, **2002**, 323.
- <sup>83</sup> Tosh, B., Saikia, C. N., Dass, N. N., *Carbohydrate Res.*, 327, **2000**, 345.
- <sup>84</sup> Yang, L., Zhang, F., Endo, T., Hirotsu, T., *Macromolecules*, 36, **2003**, 4709.
- <sup>85</sup> Kim, U.-J.; Kuga, S., *Thermochim. Acta*, 369, **2001**, 7985.
- <sup>86</sup> Chianga, W.-Y., Hu, C.-H., *Composites A*, 32, **2001**, 517.
- <sup>87</sup> Garvey, C.J., Parker, I.H., Simon, G.P., *Macromol. Chem. Phys.*, 206, **2005**, 1568.
- <sup>88</sup> Ramesh, A., Leea, D.J., Wong, J.W.C., *J. Colloid Interface Sci.*; 291, **2005**, 588.