



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA



LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS

***O POLISSACARÍDEO NATURAL CELULOSE  
QUIMICAMENTE MODIFICADO NO USO DA  
REMOÇÃO DE CÁTIOS E TERMOQUÍMICA DA  
INTERAÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO***

TESE DE DOUTORADO

Aluno: Edson Cavalcanti da Silva Filho

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas – SP

Julho/2008

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

Si38p Silva Filho, Edson Cavalcanti da.  
O polissacarídeo natural celulose  
quimicamente modificado no uso da remoção de  
cátions e termoquímica da interação na interface  
sólido/líquido / Edson Cavalcanti da Silva Filho.  
-- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Claudio Airoidi.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Celulose - Química. 2. Aminas. 3.  
Adsorção química. 4. Calorimetria. I. Airoidi,  
Claudio. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Natural polysaccharide cellulose chemically modified to  
cations removal and thermochemistry of interaction at the solid/liquid  
interface

**Palavras-chaves em inglês:** Cellulose – Chemistry, Amines, Adsorption -  
Chemistry, Calorimetry

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Claudio Airoidi (orientador), Pedro Luiz Onófrío Volpe  
(IQ-UNICAMP), Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP), Maria  
Gardênia da Fonseca (DQ-UFPB), Maria Rita de Moraes Chaves Santos (DQ-  
UFPI)

**Data de defesa:** 18/07/2008

## *Dedicatória*

*A Deus, pela criação do universo, da vida, da  
Química, pois sem Ele jamais existiria este mundo,  
nem eu, nem esta tese...*

*...aos meus pais **Edson e Socorro**, por tudo que eles  
têm me proporcionado durante toda a vida.*

*Às minhas irmãs **Edla e Edmária**, aos meus sobrinhos  
**Serginho, Samarinha e Renan** a quem tanto amo e a  
minha noiva **Lara Cristina** por tudo.*

## ***Agradecimentos***

- ✓ *Aos meus pais, irmãs e sobrinhos por todo apoio, incentivo, ausência e pelo estímulo em todos os momentos.*
- ✓ *À minha noiva pela compreensão durante a ausência dos oito meses finais para conclusão da tese e por toda ajuda.*
- ✓ *Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi por toda a sua orientação prestada, pela confiança de ter me aceitado como orientando, amizade, presença, cobranças, e principalmente pela compreensão do meu afastamento durante um ano para exercer as atividades docentes pela aprovação no concurso – MUITO OBRIGADO.*
- ✓ *À Profª. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca, pela amizade, confiança, conselhos, por sua orientação no mestrado (UFPB) e na iniciação científica (UEPB), pela confiança e oportunidade a mim prestada, que sem dúvida jamais estaria chegado aqui sem sua ajuda.*
- ✓ *Ao CNPq pelo fornecimento de duas bolsas – PROCESSO: 142577/2005-7.*
- ✓ *À FAPESP por um ano de bolsa concedida – PROCESSO: 05/53670-7.*
- ✓ *À UFPI pela liberação para conclusão deste, na pessoa do Magnífico Reitor, Prof. Dr. Luiz de Sousa Santos Júnior. Aos Professores, Funcionários e alunos do Campus Prof. Cinobelina Elvas, pela compreensão da ausência, aos Professores Dr. Marcelo Luiz (in memorian), M.Sc. Franciso Júnior e M.Sc. Márcio Cleto, por me substituírem nas disciplinas que ministrava e ao Prof. M. Sc. Manoel Lopes por ter aceitado ficar na coordenação administrativo-financeira em meu lugar.*
- ✓ *Aos professores da UNICAMP com quem tive oportunidade de fazer disciplina: Claudio Airoidi, José de Alencar Simoni (Cajá), Pedro Volpe, Bel*

*Felisberti, Watson Loh, Fernando Galembeck e a muitos outros que tive a oportunidade de conviver e aprender*

✓ *Aos Professores que participaram do meu exame geral de doutorado: Claudia Longo, Pedro Volpe e Gilson Dias. Aos Professores que participaram da minha qualificação de área: Fred Fujiwara, Yoshitaka Gushikem e Pedro Lozano, que contribuíram bastante para conclusão desta tese. E aos professores que participaram da banca da defesa pelas grandes contribuições.*

✓ *Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UNICAMP, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, a Profa. Dra. Solange Cadore pela compreensão e a todos que fazem a CPG, em especial a Bel por tudo.*

✓ *Aos colegas do laboratório, que fazem ou fizeram parte da equipe durante o desenvolvimento deste, em ordem alfabética: Adalberto, Adnan, Alane, Alzira, André, Andréa, Angélica, Camila, Cléo, Denis, Dey, Eduardo, Elaine, Fábio, Fernando, Giovanni, Hérica, Jackeline, Jésus, Júlio, Kaline, Karina, Leliz, Margarete, Maurício Melo, Mauricio Mangueira, Natália, Nilton, Paulo, Ricardo, Rita, Sirlane, Syed, Thais, Tiago e Victor.*

✓ *À UFPB pela oportunidade de realizar o mestrado e a UEPB pela oportunidade de fazer a graduação, que foi o grande e maior passo para estar concluindo este doutorado.*

✓ *À toda equipe técnica do Instituto de Química da Unicamp, que analisaram as minhas amostras com o respeito que um aluno daquela instituição tem: Helena (ICP), Raquel (DRX), Fabiana (TG), Sônia e Tiago (RMN), Vanessa (CHN e Área superficial), Daniel (MEV), Neusa e Alice (Lab A1-100), Paula (Xerox) e a todos os outros que direta ou indiretamente contribuíram.*

- ✓ *Ao Júlio Perin (Baiano) pelas inúmeras discussões sobre a química da celulose, pelas parcerias científicas e pelos inúmeros infravermelhos realizados e pelos que ele ainda vai fazer.*
- ✓ *Ao Fernando pela amizade, pelas cachaças, pelos DRX.*
- ✓ *Ao Cleo Pires pelas microscopias realizadas.*
- ✓ *Ao Nilton, Denis e Reinaldo (UFS) pela ajuda nos ajustes das isotermas.*
- ✓ *À Sra. Neusa Maria, técnica aposentada do Lab A1-100, pela acolhida, conselhos, amizade e pelo aprendizado.*
- ✓ *Aos grandes amigos que fiz durante este tempo, em especial aos passarái: Zeine (Rainha), Mauricio (Bozo), Nicola (Beto Carrero), Martha (DP), Camilex (Lexotan), Zeique (Tonho) e Kátia (Macaca). Minha estada em Campinas nunca teria sido a mesma e tão boa sem vocês. E aos passarái adjacentes: Patty (Japa louca), Fezinho (Pig), Tati (Vovó Mafalda), Glauciene (Mór), Zenilda, Tiago, a Velha do posto e a Maria Geralda.*
- ✓ *Ao pessoal da república que morei no início do doutorado: Heronides, Eduardo, Sebastião, Márcio e Tiago.*
- ✓ *Ao pessoal do pensionato os ratões que morei no final do doutorado: Glauciene, Tiago, Tiago cocó, Max, Vandinha, Patrícia, Ilton, Sabrina, Manoel, Gabriel, Rafael, Lucas, Alexandre, Ricardo.*
- ✓ *Aos amigos que sabem e me consideram que não citei os nomes, mas que estão guardados dentro do meu coração.*
- ✓ *De um modo geral, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado.*

*Meta – a gente busca;*

*Caminho – a gente acha;*

*Desafio – a gente enfrenta;*

*Vida – a gente inventa;*

*Saudades – a gente mata;*

*Sonhos – a gente realiza.*

# CURRÍCULO

---

## 1. Dados pessoais

---

**Nome:** Edson Cavalcanti da Silva Filho

**Data de nascimento:** 23/07/81

**Estado civil:** Solteiro

**Nacionalidade:** Brasileiro

**Endereço profissional:** Universidade Federal do Piauí  
Campus Bom Jesus  
Bom Jesus – PI – Cep: 64900-000

**E-mail:** edsonfilho@ufpi.edu.br

## 2. Formação Acadêmica

---

2005-2008 Doutorado em Química Inorgânica - UNICAMP

2003-2005 Mestrado em Química Inorgânica - UFPB

1999-2003 Licenciatura Plena em Química – UEPB

1996-1998 Curso técnico em Agroindústria – CAVN/UFPB

## 3. Atuação Profissional

---

2006 – Atual Professor Assistente da Universidade Federal do Piauí

## 4. Produção científica

---

### 4.1. Iniciação científica

4.1.1. Aplicação de Matrizes Inorgânicas na pré-concentração de moléculas orgânicas poluentes – PIBIC/UEPB

4.1.2. Adsorção de metais pesados em sílica fibrosa modificada organicamente – Iniciação Voluntária/UEPB

### 4.2. Comunicações apresentadas em congresso no doutorado

4.2.1 IMOBILIZAÇÃO DIRETA DO ETILENOSULFETO NO BIOPOLÍMERO NATURAL CELULOSE NA AUSÊNCIA DE SOLVENTE. In. 31ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2008.

4.2.2 SÍNTESE DE NOVOS POLÍMEROS CELULÓSICOS E SUAS APLICAÇÕES. In. 31ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2008.

4.2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE OXIDADA COM 1,2-

- ETILENODIAMINA. In. 31ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2008.
- 4.2.4 O EFEITO POLAR OU AUSÊNCIA DO SOLVENTE NO MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ETILENODIAMINA NA CELULOSE. In. 30ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2007.
- 4.2.5 FTALILAÇÃO DA CELULOSE SEM O USO DE SOLVENTE. In. 30ª RRASBQ, Águas de Lindóia, 2007.
- 4.2.6 CELULOSES QUIMICAMENTE MODIFICADAS PARA REMOÇÃO DE COBRE DE SOLUÇÕES AQUOSAS. In. 30ª RASBQ, Águas de Lindóia, 2007.
- 4.2.7 SOLVENT FREE MODIFIED CELLULOSE FOR HEAVY METAL ADSORPTION STUDY. In: 13<sup>th</sup> BMIC, 2006, Fortaleza. 2006.
- 4.2.8 MODIFIED CELLULOSE WITH ETHYLENEDIAMINE MOLECULE FOR CATIONS REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTION. In: 13<sup>th</sup> BMIC, 2006, Fortaleza. 2006.
- 4.2.9 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.
- 4.2.10 TERMOGRAVIMETRIA DE CELULOSE MODIFICADA COM 1,2-ETILENODIAMINA. In. V CBRATEC. Poços de Caldas, 2006.

### 4.3. Artigos do doutorado

- 4.3.1. PREPARATION OF ETHYLENEDIAMINE-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.
- 4.3.2 A SUCCESSFUL CHARACTERIZATION OF CELLULOSE CHEMICALLY MODIFIED WITH ETHYLENE-1,2-DIAMINE SYNTHESIZED FROM POLAR OR SOLVENT-FREE ROUTES. *Submetido.*
- 4.3.3 CATION REMOVAL USING CELLULOSE CHEMICALLY MODIFIED BY A SCHIFF BASE PROCEDURE APPLYING GREEN PRINCIPLES. *Submetido.*
- 4.3.4 A NOVEL QUASI-SOLVENT FREE ROUTE FOR MALEIC ANHYDRIDE INCORPORATION INTO CELLULOSE. *Submetido.*

**Título:** O POLISSACARÍDEO NATURAL CELULOSE QUIMICAMENTE MODIFICADO NO USO DA REMOÇÃO DE CÁTIOS E TERMOQUÍMICA DA INTERAÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

**Aluno:** Edson Cavalcanti da Silva Filho

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

**Palavras-chaves:** Celulose; Polissacarídeo; Incorporação; Moléculas Pendentes; Adsorção; Calorimetria.

Dentre agentes usados para clorar a celulose, o cloreto de tionila apresentou melhor resultado com grau de substituição 1,00 na hidroxila primária. Esse intermediário reagiu para incorporar as moléculas 1,2-etilenodiamina, 1,4-butilenodiamina, acetilacetona e 2-aminometilpiridina. Na reação com etilenodiamina foram otimizadas as condições de síntese variando a quantidade e os solventes água ou N-N'-dimetilformamida, demonstrando que quanto menor o volume de solvente  $10,0 \text{ cm}^3$ , maior a incorporação. Na ausência de solvente a quantidade incorporada foi maior, com  $3,03 \pm 0,01 \text{ mmol}$  de grupos pendentes por grama de celulose. Com 1,4-butilenodiamina não houve sucesso na ausência de solvente, porém, com a quantidade mínima de solvente foi  $0,66 \pm 0,04 \text{ mmol g}^{-1}$ . A acetilacetona não reagiu com a celulose clorada, mas apenas após ser modificada com etilenodiamina e  $5,70 \pm 0,22 \text{ mmol}$  de nitrogênio ficou pendente por grama de celulose, após a formação da base de Schiff em ligações cruzadas. A molécula 2-aminometilpiridina foi incorporada na ausência de solvente, conseguindo  $0,10 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ . Esses materiais foram caracterizados e aplicados na remoção de metais divalentes em meio aquoso, com as capacidades de adsorção: a) etilenodiamina  $1,32 \pm 0,07$ ;  $1,91 \pm 0,07$ ;  $1,08 \pm 0,04$  e  $1,31 \pm 0,02$ , b) etilenodiamina/acetilacetona  $2,32 \pm 0,06$ ;  $1,85 \pm 0,02$ ;  $1,70 \pm 0,04$  e  $1,65 \pm 0,02$ , c) butilenodiamina  $0,32 \pm 0,03$ ;  $0,29 \pm 0,01$ ;  $0,26 \pm 0,03$  e  $0,25 \pm 0,02$  e d) 2-aminometilpiridina  $0,100 \pm 0,012$ ,  $0,093 \pm 0,021$ ,  $0,074 \pm 0,011$  e  $0,071 \pm 0,004 \text{ mmol g}^{-1}$ , para cobre cobalto, níquel e zinco, respectivamente. Foram determinadas as interações cátion-centro básico através de titulação calorimétrica em meio heterogêneo com valores exotérmicos de entalpia. A espontaneidade das reações é expressa pelos valores negativos da energia livre de Gibbs. Com exceção do cobre na celulose modificada com etilenodiamina, do cobalto, níquel e zinco com a celulose modificada com a 2-aminometilpiridina, todos os outros valores de entropia foram positivos, havendo assim um favorecimento entrópico.

**Title:** NATURAL POLYSACCHARIDE CELLULOSE CHEMICALLY MODIFIED TO CATIONS REMOVAL AND THERMOCHEMISTRY OF INTERACTION AT THE SOLID/LIQUID INTERFACE

**Author:** Edson Cavalcanti da Silva Filho

**Supervisor:** Claudio Airoidi

**Keywords:** Cellulose, Polysaccharide, Incorporation, Pendant Molecules, Adsorption, Calorimetry.

Among the agents used to chlorinate cellulose, thionyl chloride gave better results with a degree of substitution 1.00 on primary hydroxyl group. This intermediate reacted to incorporate the molecules 1,2-ethylenediamine, 1,4-butylenediamine, acetylacetone and 2-aminomethylpyridine. For the reaction with 1,2-ethylenediamine the synthetic conditions was optimized, by varying the amounts and the solvents water or N,N'-dimethylformamide, demonstrating that the lower the volume of solvent 10 cm<sup>3</sup>, the higher is the incorporation. The absence of solvent yielded the highest amount incorporated, 3.03±0.01 mmol of pendant groups per gram of cellulose. For 1,4-butylenediamine the reaction in absence of solvent failed, however, with a minimum amount of solvent, it gave 0.66±0.04 mmol g<sup>-1</sup>. Acetylacetone did not react directly with the chlorinated cellulose, but when the precursor was chemically modified with 1,2-ethylenediamine to give 5.70±0.22 mmol of pendant nitrogen atom per gram of cellulose, Schiff base formation with crosslinking bonds was observed. Aminemethylpyridine was incorporated in the absence of solvent to give 0.10±0.01 mmol g<sup>-1</sup>. These materials were characterized and applied for divalent cations removal in aqueous solution. The adsorption capacities gave for: a) 1,2-ethylenediamine 1.32±0.07; 1.91±0.07; 1.08±0.04 and 1.31±0.02, b) 1,2-ethylenediamine/acethylacetone 2.32±0.06; 1.85±0.02; 1.70±0.04 and 1.65±0.02, c) butylenediamine 0.32±0.03; 0.29±0.01; 0.26±0.03 and 0.25±0.02 and d) 2-aminemethylpyridine 0.100±0.012, 0.093±0.021, 0.074±0.011 and 0.071±0.004 mmol g<sup>-1</sup>, for copper, cobalt, nickel and zinc, respectively. The cation-basic center interactions determined through calorimetric titration in heterogeneous conditions gave exothermic values, with spontaneity of reactions through all negative free Gibbs energies. With the exception of copper with cellulose chemically modified with 1,2-ethylenediamine, cobalt, nickel and zinc with cellulose modified with 2-aminemethylpyridine, all entropy values were endothermic, to give a favorable entropic conditions.

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xxii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xxx</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>xxxiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>001</b>
1.1. Celulose.....	002
1.2. Modificação química da superfície de sólidos.....	013
1.3. Modificação química da celulose.....	015
1.3.1. Halogenação.....	017
1.3.2. Funcionalização da celulose por introdução de grupo amina.....	023
1.3.2.1. Esterificação da celulose.....	026
1.3.2.2. Eterificação da celulose.....	029
1.3.2.3. Outros derivados da celulose que contenham grupo amina.....	031
1.4. Adsorção de Metais.....	033
1.4.1. Isotermas de adsorção.....	037
1.4.1.1. Isoterma de Langmuir.....	038
1.4.1.2. Isoterma de Freundlich.....	040
1.4.1.3. Outras isotermas.....	041
1.4.2. Modelos de adsorção para o sistema sólido/ solução.....	042
1.5. Calorimetria de adsorção.....	043
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>045</b>
2.1. Objetivo Geral.....	045
2.2. Objetivos Específicos.....	045
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>047</b>

3.1. Reagentes e Solventes.....	047
3.2. Cloração da Celulose.....	047
3.2.1. Cloreto de Tionila.....	047
3.2.2. Cloreto de fosforila.....	048
3.2.3. N-clorosuccinimida.....	050
3.3. Funcionalização da superfície da celulose .....	052
3.3.1. Celulose clorada com 1,2-Etilenodiamina.....	052
3.3.2. Celen com acetilacetona.....	052
3.3.3. Celulose clorada com 1,4-butilenodiamina .....	054
3.3.4. Celulose clorada com 2-aminometilpiridina.....	055
3.4. Caracterização dos Materiais.....	056
3.4.1. Análise Elementar .....	056
3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	057
3.4.3. Ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C e de <sup>31</sup> P.....	058
3.4.4. Termogravimetria.....	058
3.4.5. Difração de raios X.....	059
3.5. Adsorção de cátions .....	059
3.6. Calorimetria.....	062
3.6.1. Isotermas Calorimétricas .....	063
3.6.2. Tratamento de dados.....	067
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>071</b>
4.1. Cloração da Celulose.....	071
4.1.1. Análise Elementar.....	071
4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	076
4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido....	080
4.1.4 Difração de raios X.....	084
4.1.5 Termogravimetria.....	089

4.2. Reações da celulose clorada com as bases orgânicas.....	093
4.2.1. Análise Elementar .....	094
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	105
4.2.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	109
4.2.4 Difração de raios X.....	113
4.2.5. Termogravimetria.....	116
4.3. Adsorção de Cátions metálicos.....	122
4.3.1. Celen5.....	122
4.3.2. Celenac5.....	131
4.3.3. Celbn.....	136
4.3.4. Celam.....	138
4.4. Calorimetria.....	144
4.4.1. Celen5.....	145
4.4.2. Celenac5.....	148
4.4.3. Celbn.....	151
4.4.4. Celam.....	152
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>155</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>159</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Principais formas de obtenção da celulose.....	005
<b>Figura 2</b> – Formas $\alpha$ e $\beta$ da D-glicose.....	007
<b>Figura 3</b> – Estrutura molecular da celulose mostrando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero.....	008
<b>Figura 4</b> – Estrutura química da celulose com o grupo terminal redutor.....	010
<b>Figura 5</b> – Prováveis ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares nas cadeias de celulose.....	012
<b>Figura 6</b> – 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).....	014
<b>Figura 7</b> – Formação de ligação cruzada a partir da reação do cloreto de tionila com nanotubos de carbono.....	018
<b>Figura 8</b> – Esquema de cloração da celulose com cloreto de tionila.....	018
<b>Figura 9</b> – Reação entre a celulose e o cloreto de toluenosulfonila.....	021
<b>Figura 10</b> – Iodação da celulose a partir da celulose clorada.....	022
<b>Figura 11</b> – Reação de tosilação da celulose e conseqüente iodação.....	023
<b>Figura 12</b> - Reação de imobilização de amins na celulose clorada.....	026
<b>Figura 13</b> – Reação de nitração da celulose do algodão seguido de redução para obtenção de celulose com amina primária.....	027
<b>Figura 14</b> – Imobilização do sal sódico do ácido aminobenzóico na celulose.....	027
<b>Figura 15</b> – Reação de esterificação da celulose do algodão com o composto cloreto acetilbenzenossulfônico, seguido da	

eliminação de água.....	028
<b>Figura 16</b> – Mecanismo de reação de esterificação da celulose e posterior reação com aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias.....	028
<b>Figura 17</b> – Reação da celulose esterificada com amina terciária.....	029
<b>Figura 18</b> – Formação de 2-aminoetilcelulose por reação do cloridrato de 2-cloroetilamina com a celulose em presença de hidróxido de sódio.....	030
<b>Figura 19</b> – Reação da celulose com ácido de 2-aminoetilsulfúrico para obtenção da 2-aminoetilcelulose em presença de hidróxido de sódio.....	030
<b>Figura 20</b> – Formação da dietilaminoetilcelulose por reação da celulose com cloridrato e $\beta$ -cloroetildietilamina.....	031
<b>Figura 21</b> – Oxidação da celulose, da dialdeído celulose e redução da dialdeído celulose.....	033
<b>Figura 22</b> – Reação da dialdeído celulose com uma amina e posterior redução.....	033
<b>Figura 23</b> – Classificação das formas de isothermas segundo Giles [121,122] .....	043
<b>Figura 24</b> – Sistema utilizado para cloração da celulose com cloreto de tionila.....	049
<b>Figura 25</b> – Reação proposta para a cloração com cloreto de tionila.....	049
<b>Figura 26</b> – Reação proposta para a cloração com cloreto de fosforila..	050
<b>Figura 27</b> – Reação proposta para a cloração com N-clorosuccinimida.	051
<b>Figura 28</b> – Representação das sínteses realizadas com etilenodiamina, variando o tipo (DMF e água) e a quantidade de solvente (50,0 e 10,0 cm <sup>3</sup> ), além da ausência de solvente.....	053

<b>Figura 29</b> – Sistema utilizado para a cloração da celulose com cloreto de tionila.....	053
<b>Figura 30</b> – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 1,2-etilenodiamina.....	054
<b>Figura 31</b> – Proposta de funcionalização da Celen com acetilacetona...	055
<b>Figura 32</b> – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 1,4-butilenodimina.....	056
<b>Figura 33</b> – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 2-aminometilpiridina.....	057
<b>Figura 34</b> – Adição de 20 mg da matriz (a); adição de 25,00 cm <sup>3</sup> de solução do cátion metálico em estudo (b) e mesa agitadora (c).....	060
<b>Figura 35</b> – Isoterma e a sua forma linearizada para a adsorção de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> em Celen5 em solução aquosa de concentrações variando de 5,0 x 10 <sup>-4</sup> a 1,0 x 10 <sup>-2</sup> mol dm <sup>-3</sup> e a massa em torno de 20 mg, sendo apresentado o número de moles fixados (Nf) versus a concentração do cátion metálico no equilíbrio (Cs).....	061
<b>Figura 36</b> – Esquema de uma seqüência de operações realizadas no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador (f), onde os sinais são registrados através de um software.....	064
<b>Figura 37</b> – Curva potência versus tempo: titulação de aproximadamente 20 mg de Celen5 com injeções de 10 mm <sup>3</sup> de nitrato de níquel 0,10 mol dm <sup>-3</sup> (a) e diluição desta solução em água (b), onde se observa o efeito térmico.....	065

- Figura 38** – Curva de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre com a matriz Celen5, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma_{tit}Q$  (— ■ —), diluição  $\Sigma_{dil}Q$  (— ● —) e resultante  $\Sigma_RQ$  (— ▲ —)..... 066
- Figura 39** – Ampliação da curva de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre com a matriz Celen5, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma_{tit}Q$  (— ■ —) e resultante  $\Sigma_RQ$  (— ▲ —), numa faixa de concentração estreita..... 067
- Figura 40** – Isotherma calorimétrica de adsorção de  $Cu^{2+}$  em torno de 20 mg de Celen5, mostrada no gráfico de  $\Delta_rh$  versus X (■), com adições de 10 mm<sup>3</sup> da cobre 0,050 mol dm<sup>-3</sup> e a forma linearizada desta interação (□) a  $298,15 \pm 0,20$  K..... 070
- Figura 41** – Possibilidade de reação do cloreto de tionila na celulose: (a) formação do éster cíclico ou (b) cloração do carbono 6, sendo o éster uma etapa intermediária..... 073
- Figura 42** – Mecanismo proposto para a cloração da celulose com cloreto de tionila utilizando DMF como solvente..... 074
- Figura 43** – Reação do cloreto de fosforila com a celulose..... 075
- Figura 44** – Cloração da celulose com N-clorosuccinimida e os resíduos formados..... 076
- Figura 45** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para a Celulose pura - Cel (a) e para a celulose clorada om cloreto de tionila – CelCl1 (b)..... 078
- Figura 46** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as celulose cloradas: CelCl1 (a), CelCl2 (b) e CelCl3 (c)..... 079

<b>Figura 47</b> – Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ da celulose microcristalina.....	081
<b>Figura 48</b> – Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ da Cel (a), CelCl1 (b), CelCl2 (c) e CelCl3 (d).....	082
<b>Figura 49</b> – Reação de fosfatação da celulose nos carbonos 2 e 3.....	083
<b>Figura 50</b> – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}$ da CelCl2.....	084
<b>Figura 51</b> – Difratoograma de raios X da celulose microcristalina.....	086
<b>Figura 52</b> – Difratoogramas de raios X da Cel (a), CelCl1 (b), CelCl2 (c) e CelCl3 (d).....	087
<b>Figura 53</b> – Curva termogravimétrica e derivada da Celulose microcristalina.....	089
<b>Figura 54</b> – Curva termogravimétrica e derivada da CelCl1.....	091
<b>Figura 55</b> – Curva termogravimétrica e derivada da CelCl2.....	092
<b>Figura 56</b> – Curva termogravimétrica e derivada da CelCl3.....	093
<b>Figura 57</b> – Percentual de nitrogênio das matrizes de celulose modificada para CelenX (X = 1 a 5).....	096
<b>Figura 58</b> – Percentual de nitrogênio versus a quantidade de água utilizada na síntese nas amostras Celen3, Celen4, Celen 5 e um valor da literatura [117].....	098
<b>Figura 59</b> – Percentual de nitrogênio versus a quantidade de DMF utilizada na síntese nas amostras Celen1, Celen2 e Celen 5..	099
<b>Figura 60</b> – Possíveis estruturas da celulose modificada com etilenodiamina.....	100
<b>Figura 61</b> – Percentual de nitrogênio nas matrizes antes e após a reação com acetilacetona.....	102
<b>Figura 62</b> – Proposta de imobilização da acetilacetona na Celen1, Celen3 ou Celen5.....	103
<b>Figura 63</b> – Proposta de imobilização da acetilacetona na Celen2 ou Celen4.....	104

<b>Figura 64</b> – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celen5 (c).....	106
<b>Figura 65</b> – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para a Celen1 (a), Celen2 (b), Celen3 (c), Celen4 (d) e Celen5 (e).....	107
<b>Figura 66</b> – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).....	107
<b>Figura 67</b> – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celenac5 (d)....	108
<b>Figura 68</b> – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c).....	109
<b>Figura 69</b> – RMN de $^{13}\text{C}$ da Cel (a), CelCl (b), Celen1 (c), Celen2 (d), Celen3 (e), Celen4 (f), Celen5 (g).....	110
<b>Figura 70</b> – RMN de $^{13}\text{C}$ da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).....	111
<b>Figura 71</b> – RMN de $^{13}\text{C}$ da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c) e Celenac5 (c).....	112
<b>Figura 72</b> – RMN de $^{13}\text{C}$ da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c).....	113
<b>Figura 73</b> – Difrátogramas de raios X da Celen1 (a), Celen2 (b), Celen3 (c), Celen4 (d) e Celen5 (e).....	114
<b>Figura 74</b> – Difrátogramas de raios X da Celenac5 (a) e da Celbn (b)...	115
<b>Figura 75</b> – Difrátogramas de raios X da Cel (a) e da Celam (b).....	115
<b>Figura 76</b> – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celen2 (d) e Celen1 (e).....	117
<b>Figura 77</b> – Relação entre a massa final e a quantidade de nitrogênio imobilizado para os materiais Celen1, Celen2 e Celen 5.....	117
<b>Figura 78</b> – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celen4 (d) e Celen3 (e).....	118
<b>Figura 79</b> – Relação entre a massa final e a quantidade de nitrogênio	

imobilizado para os materiais Celen3, Celen4 e Celen 5.....	119
<b>Figura 80</b> – Curva termogravimétrica e a derivada da Celen2.....	119
<b>Figura 81</b> – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).....	120
<b>Figura 82</b> – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c) e Celenac5 (d).....	121
<b>Figura 83</b> – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c).....	121
<b>Figura 84</b> – Isotermas de adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celen5 a 298 ± 1 K.....	123
<b>Figura 85</b> – Isoterma de adsorção de Co <sup>2+</sup> em Celen5 (-●-) e a sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir (-○-).....	123
<b>Figura 86</b> – Formas de complexação do metal (M <sup>2+</sup> ) na Celen5 nas formas bidentadas e tetradentadas.....	126
<b>Figura 87</b> – Isotermas de adsorção de Cu <sup>2+</sup> (a), Co <sup>2+</sup> (b), Ni <sup>2+</sup> (c) e Zn <sup>2+</sup> (d) em Celen5 a 298 ± 1 K, pelos modelos físico- químicos: curva experimental (—), Langmuir (—), Freundlich (—), Temkin (—), Henry (—) e Halsey (—)..	128
<b>Figura 88</b> – Isotermas de adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celenac5 a 298 ± 1 K.....	131
<b>Figura 89</b> – Formas de complexação do metal na forma bidentada e tetradentada na Celenac5.....	134
<b>Figura 90</b> – Isotermas de Adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celbn a 298 ± 1 K.....	136
<b>Figura 91</b> – Isotermas de Adsorção dos cátions metálicos cobre	

(—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celam a $298 \pm 1$ K.....	140
<b>Figura 92</b> – Possibilidade de complexação dos metais divalentes na Celam.....	141
<b>Figura 93</b> – Comportamento dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ na matriz Celen5, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada $n^s$ (—■—) e os dados termodinâmicos: $\Delta_{\text{int}h}$ (—●—), $\Delta H$ (—▲—), $\Delta G$ (—◆—) e $\Delta S$ (—★—).....	147
<b>Figura 94</b> – Comportamento dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ na matriz Celenac5, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada $n^s$ (—■—) e os dados termodinâmicos: $\Delta_{\text{int}h}$ (—●—), $\Delta H$ (—▲—), $\Delta G$ (—◆—) e $\Delta S$ (—★—).....	150
<b>Figura 95</b> – Comportamento dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ na matriz Celbn considerando a capacidade máxima para formação da monocamada $n^s$ (—■—) e os dados termodinâmicos: $\Delta_{\text{int}h}$ (—●—), $\Delta H$ (—▲—), $\Delta G$ (—◆—) e $\Delta S$ (—★—).....	152
<b>Figura 96</b> – Comportamento dos metais $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ na matriz Celam, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada $n^s$ (—■—) e os dados termodinâmicos: $\Delta_{\text{int}h}$ (—●—), $\Delta H$ (—▲—), $\Delta G$ (—◆—) e $\Delta S$ (—★—).....	154

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Derivados da celulose que contenham grupo amina pendente, estrutura do produto final, solvente utilizado e a referência.....	032
<b>Tabela 2</b> – Limites de valores de $R_L$ para o comportamento de processos de adsorção.....	039
<b>Tabela 3</b> – Percentual de cloro e grau de substituição nas superfícies cloradas por diferentes rotas.....	071
<b>Tabela 4</b> – Percentual da decomposição térmica da celulose e celulosas cloradas com intervalo de decomposição $\Delta T$ , as respectivas perdas de massa $\Delta m$ e os resíduos $\Delta m_r$ .....	090
<b>Tabela 5</b> – Percentagens de cloro e nitrogênio nas matrizes CelenX (X = 1-5), Celbn, Celenac X (X = 1-5) e Celam, o grau de substituição (GS), assim como o grau de funcionalização (GF) e a variação na quantidade de nitrogênio ( $\Delta N$ ).....	095
<b>Tabela 6</b> – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celen5 a $298 \pm 1$ K.....	124
<b>Tabela 7</b> – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1, considerando a forma de complexação bidentada e PR2, considerando a forma de complexação tetradentada) dos metais divalentes	

e Celen5.....	125
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry para adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em Celen5.....	129
<b>Tabela 9</b> – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com Celenac5 a $298 \pm 1$ K.....	132
<b>Tabela 10</b> – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes e Celenac5.....	133
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em Celenac5.....	135
<b>Tabela 12</b> – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celbn a $298 \pm 1$ K.....	137
<b>Tabela 13</b> – Números de sítios básicos disponíveis na matriz Celbn (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes.....	138
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry para adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em Celam.....	139

<b>Tabela 15</b> – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celam a $298 \pm 1$ K.....	139
<b>Tabela 16</b> – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes e Celam.....	141
<b>Tabela 17</b> – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ em Celam.....	143
<b>Tabela 18</b> – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ , $\Delta G$ e $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície da Celen5 a $298,15 \pm 0,20$ K...	146
<b>Tabela 19</b> – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ , $\Delta G$ e $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície Celenac5 a $298,15 \pm 0,20$ K....	149
<b>Tabela 20</b> – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ , $\Delta G$ e $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície das matrizes (M) Celbn a $298,15 \pm 0,20$ K.....	151
<b>Tabela 21</b> – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ , $\Delta G$ e $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $\text{M}^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície da Celam a $298,15 \pm 0,20$ K....	153

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CM ou Cel	Celulose Microcrislatina
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMA	N,N'-dimetilacetamida
OSCl <sub>2</sub>	Cloreto de tionila
OPCl <sub>3</sub>	Cloreto de fosforila
NCS	N-clorosuccinimida
TFF	trifenilfosfina
CelCl1	celulose clorada com cloreto de tionila
CelCl2	celulose clorada com cloreto de fosforila
CelCl3	celulose clorada com N-clorosuccinimida
en	etilenodiamina
Celen1	CelCl1 modificada com <i>en</i> na presença de 50,0 cm <sup>3</sup> de DMF
Celen2	CelCl1 modificada com <i>en</i> na presença de 10,0 cm <sup>3</sup> de DMF
Celen3	CelCl1 modificada com <i>en</i> na presença de 50,0 cm <sup>3</sup> de água
Celen4	CelCl1 modificada com <i>en</i> na presença de 10,0 cm <sup>3</sup> de água
Celen5	CelCl1 modificada com <i>en</i> na ausência de solvente
bn	1,4-butilenodiamina
Celbn	CelCl1 modificada com 1,4-butilenodiamina
ac	acetilacetona
Celenac1	Celen1 modificada com ac
Celenac2	Celen2 modificada com ac
Celenac3	Celen3 modificada com ac
Celenac4	Celen4 modificada com ac
Celenac5	Celen5 modificada com ac
am	2-aminometilpiridina
Celam	CelCl1 modificada com 2-aminometilpiridina
DRX	difração de raios X
IV	espectroscopia na região do Infravermelho
RMN <sup>13</sup> C	ressonância magnética nuclear no núcleo de carbono-13
CP/MAS	polarização cruzada com rotação do ângulo mágico
TG	Curva termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente
N <sub>f</sub>	número de moles de metais fixados na matriz após o equilíbrio
N <sub>s</sub>	número de moles de metais presentes no sobrenadante
N <sub>i</sub>	número de moles de metais presentes inicialmente na solução

$m$	massa do sólido utilizada nas reações, adsorção ou calorimetria
$C_s$	concentração do cátion presente no sobrenadante no equilíbrio
$N^s$	número de moles para a formação da monocamada para o modelo de Langmuir
$b = K_L$	constante de proporcionalidade da equação de Langmuir, que engloba a constante de equilíbrio
$r$	coeficiente de correlação
$R_L$	Fator de separação adimensional para a isoterma de Langmuir
$K_F$	Constante relacionada a constante de equilíbrio para o modelo de Freundlich
$n_F$	Constante relacionada com a capacidade de adsorção para o modelo de Freundlich
$K_{HE}$	Constante relacionada a constante de equilíbrio para o modelo de Henry
$K_T$	Constante relacionada a constante de equilíbrio para o modelo de Temkin
$N_T$	Constante que indica quantitativamente a reatividade dos sítios energéticos para o modelo de Temkin
$K_H$	Constante relacionada a constante de equilíbrio para o modelo de Halsey
$n_T$	Constante que indica quantitativamente a reatividade dos sítios energéticos para o modelo de Halsey
SQE	somatório do quadrado dos erros
DP	desvio padrão
$\Sigma_{RQ}$	Somatório do efeito térmico resultante
$\Sigma_{titQ}$	Somatório do efeito térmico resultante
$\Sigma_{hidQ}$	Somatório do efeito térmico resultante
$\Sigma_{dilQ}$	Somatório do efeito térmico resultante
$\Delta_{int}h$	entalpia integral para a formação de uma monocamada
$X$	fração molar
$\Delta_Rh$	entalpia resultante do processo interativo
$\Delta H$	entalpia
$\Delta G$	energia livre de Gibbs
$\Delta S$	entropia

## **1. INTRODUÇÃO**

Um dos grandes desafios que despertou enorme interesse entre pesquisadores em Química nos últimos cinquenta anos foi sem dúvida, a busca de materiais naturais ou sintéticos, cujas superfícies poliméricas, aparentemente inertes, podem sofrer reações simples ou complexas, causando modificações das propriedades físicas e químicas, com a finalidade de torná-los úteis em aplicações tecnológicas. Dentre os materiais de características poliméricas destacam-se os orgânicos como: celulose, poliéster, poliamina, uretana, dextrana, quitosana, agarose etc e os inorgânicos como a sílica, zeólitos, vidro, argila, silicato, hidroxiapatita e uma variedade de óxidos inorgânicos [1,2].

O que se pretende com a modificação de polímeros, tanto orgânico como inorgânico, denominados também de suportes, é que o agente modificador tenha uma efetiva ligação com a superfície, de modo que, se este suporte se envolver em uma série de reações, para atingir uma etapa final desejada, a sua estrutura polimérica deve sempre permanecer inalterada. Neste sentido, cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos suportes e nas condições experimentais adequadas, para se efetivar a imobilização ou ancoramento da molécula desejada, tendo sempre em mente a proposta de seqüência de reações, para se atingir o produto final previamente estabelecido. Na maioria das vezes, os métodos utilizados envolvem uma combinação de um ou mais tipos de ligações, visando à fixação do substrato na superfície. Claro que em muitos casos, podem conter mais de um tipo de reação no processo de imobilização inclusive simultaneamente [2].

Dentre os diversos materiais naturais que potencialmente podem atuar como suportes nestes últimos anos, a procura tem-se direcionado aos

polissacarídeos naturais. Da extração da quitina de vários crustáceos deriva a quitosana que devido ao grupo amina disposta na cadeia polimérica, possibilita uma série de reações, com conseqüente modificação covalente da superfície [3]. Por outro lado, a celulose é o polissacarídeo mais abundante na natureza, porém, muito menos reativo desperta grande atenção principalmente pelo baixo custo. Mesmo assim, possui capacidade em adsorver íons metálicos, principalmente após a adequada modificação química da sua superfície, quase sempre envolvendo processos químicos não complicados, para dar uma nova superfície que gera, por exemplo, uma capacidade em trocar íons [4,5].

Muito embora seja difícil o preparo e a caracterização desses polissacarídeos, que exigem quase sempre um aperfeiçoamento de técnicas, mesmo assim desperta interesse em aplicações, principalmente quando modificados quimicamente. Essas novas superfícies podem ser usadas na pré-concentração de íons metálicos em meio aquoso e não-aquoso, tornando-se importante dentre as técnicas de pré-concentração empregadas, como etapa inicial, a determinação de traços de metais. Este tipo de trabalho é restrito quando comparado com as superfícies poliméricas inorgânicas, que em muitos casos são usadas com sucesso na remoção de metais pesados, presentes em meio aquoso e não aquosos como, por exemplo, em águas fluviais e etanol comercial [6-10].

## **1.1. Celulose**

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 [11-13]. Ele determinou a fórmula

molecular, por análise elementar, como sendo  $C_6H_{10}O_5$  e observou o isomerismo com o amido, sendo a sua fórmula empírica conhecida até hoje como  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , que por hidrólise dá origem a unidades estruturais de glicose, assim como determinado por análise elementar. O termo “celulose”, para este constituinte de plantas, foi empregado pela primeira vez em 1839 em um relato, à academia francesa, pelo trabalho de Payen [12], pertencente à classe dos polissacarídeos.

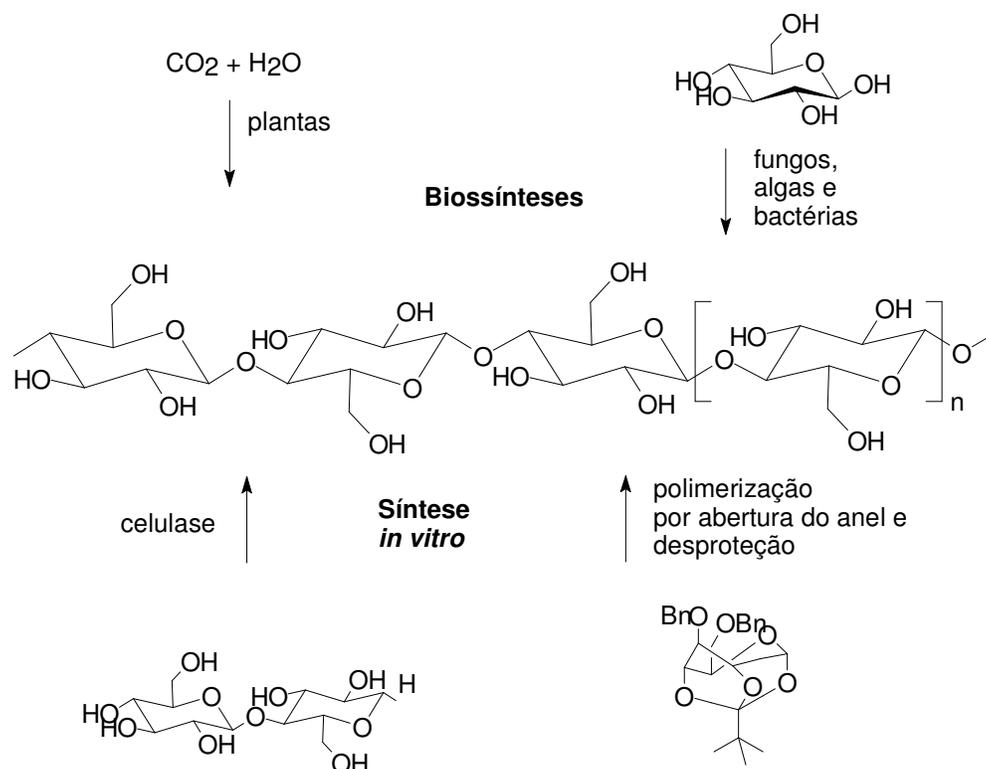
Milhares de anos antes da descoberta do “açúcar da parede celular de plantas” a celulose foi usada na forma de madeira, algodão e outras fibras de plantas como fonte de energia, em materiais de construção e em vestimentas. Desde o papiro egípcio, uma parte considerável da cultura humana têm se adaptado com materiais derivados da celulose [14]. Como matéria-prima química, a celulose é 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 centrifugada em alta velocidade de uma solução de celulose em uma mistura de hidróxido de cobre(II) e amônia aquosa, no qual o hidróxido de tetraamincobre(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, no 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 viscosa [14].

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. É considerada uma fonte de matéria prima quase inesgotável, no aumento da demanda por produtos ambientalmente seguros e biocompatíveis [14]

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

Como se pode observar 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 [15,16]. Portanto, é conhecido que a biossíntese da celulose faz 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 [17].



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

O primeiro relato da formação de celulose catalisado por celulase foi baseado no fluoreto de celobiosil [18] e a primeira quimiosíntese foi realizada através da polimerização de D-glucose substituídas e com anéis abertos “coroados” seguido por desproteção [19].

A polpa de madeira continua sendo a mais importante fonte de matéria prima na produção de celulose, a qual grande parte é 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.

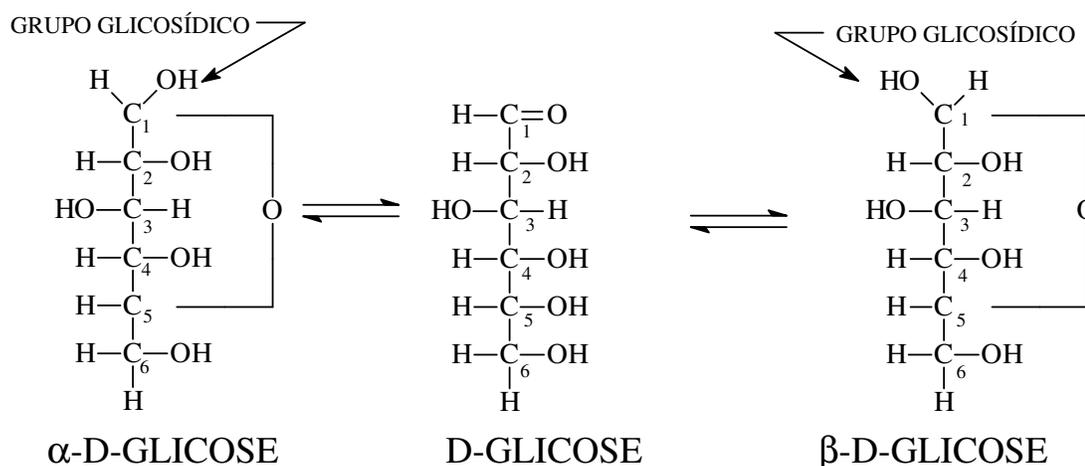
No campo das fibras sintéticas, o processo Lyocell foi um marco industrial como processo ambientalmente seguro alternativo na produção de viscose [20]. Numerosas novas aplicações da celulose mostram as vantagens da sua biocompatibilidade e quiralidade como na imobilização de proteínas [21], anticorpos [22], na separação de moléculas enantioméricas [23] assim como na formação de misturas entre polímeros sintéticos e biopolímeros [24].

A fusão da Química de polímeros e de carboidratos em uma macromolécula composta por unidades de glicose repetidas gera surpreendente especificidade 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 dos polímeros sintéticos em virtude da polifuncionalidade distinta, alta robustez das cadeias, e por sua sensibilidade frente às hidrólises e oxidação dos grupos acetais, que determinam sua química e sua manipulação [14].

A elucidação da estrutura polimérica da celulose deu-se pelo trabalho pioneiro de Hermann Staudinger [25]. Através de acetilação e desacetilação, ele reconheceu que as estruturas não consistiam meramente de uma agregação de unidades D-glicose. Ao contrário, as unidades glicosídicas foram descobertas por estarem ligadas uma a outra covalentemente formando longas cadeias moleculares. Daí por diante, a pesquisa 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 dessa ciência dos polímeros.

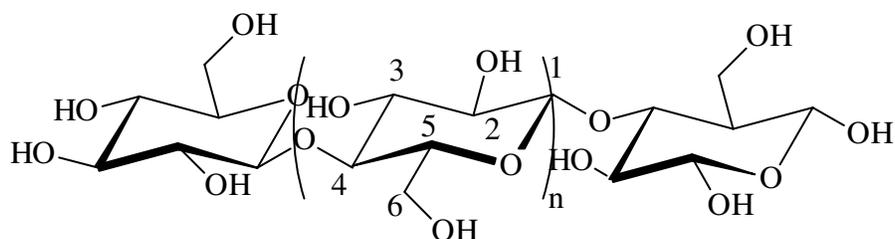
Como qualquer outra aldo-hexose, na glicose aldeídica do carbono 1 pode reagir com o grupo hidroxila do carbono 5, formando um anel estável de seis átomos de carbono (semi-acetal). Quando ocorre o fechamento do anel, a molécula apresenta um grupo glicosídico no carbono 1, que é o carbono quiral, podendo apresentar os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ . Na Figura 2 são representadas as formas  $\alpha$  e  $\beta$  da D-glicose. As reações sucessivas entre os grupos hidroxilas do carbono 1 da  $\beta$ -D-glicose e do carbono 4 de outra molécula são responsáveis pela formação do polímero linear [26], conforme é mostrado na Figura 3.



**Figura 2** - Formas  $\alpha$  e  $\beta$  da D-glicose.

A Figura 3 mostra a estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição  $\beta$ -D-glucopiranoses, 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, temos a celulose como um

polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose (AGU), sendo esta a unidade central presente na Figura 3, numa conformação termodinamicamente preferida, 4C1 – ligação entre o carbono 4 e o carbono 1.



**Figura 3** - Estrutura molecular da celulose mostrando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero.

Para acomodar os ângulos de ligação preferidos pelos grupos acetais em pontes de oxigênio, todo segundo anel AGU é rodado em 180° 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 unidades. 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.

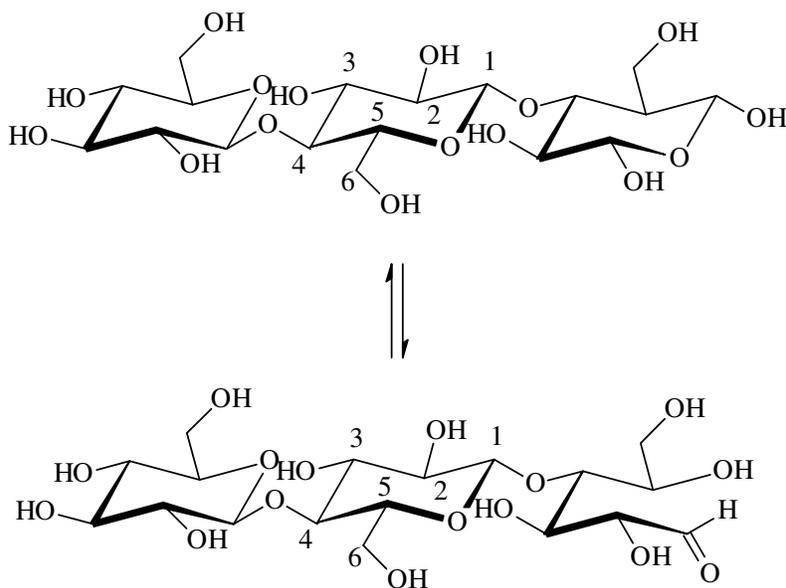
A degradação parcial das cadeias produz celulose pulverizada, substrato da celulose do tipo microcristalina com valores de DP entre 150 e 300 [27]. Um glucano  $\beta$ -1,4 com a repetição de 20 a 30 unidades fornece todas as propriedades da celulose [17].

A celulose microcristalina (CM) 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, a qual representa um novo estado físico de celulose comercial. A CM se apresenta na forma de pó cristalino, branco e sem cheiro. Consiste de partículas escorregadias e não fibrosas que ao serem comprimidas formam 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 CM é insolúvel em água, em meios ácidos ou básicos e em solventes orgânicos comuns.

Na indústria farmacêutica, a CM é usada como agente de empastilhamento, devido à sua estabilidade frente à maioria dos fármacos, garantindo a rápida liberação do mesmo. 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, maionese, entre outros produtos. 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 [28].

A cadeia da celulose consiste de uma terminação de uma unidade D-glucose com um grupo OH original C4 (terminação não-redutora), a outra

terminação é finalizada com um grupo OH original C1, o qual está em equilíbrio com a estrutura de aldeído (terminação redutora), como mostrada na Figura 4, sendo o monômero da esquerda a parte não redutora e o da direita a parte 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 [14]. Cada unidade intermediária possui um grupo álcool primário e dois secundários. O grupo terminal não redutor possui mais um grupo álcool secundário na posição C4 e o grupo terminal redutor (assim designado porque reduz a solução de Fehling) é um hemiacetal cíclico e que, sob determinadas condições, pode ter características de um álcool ou de um aldeído, como mostrado na Figura 4.



**Figura 4** – Estrutura química da celulose com o grupo terminal redutor.

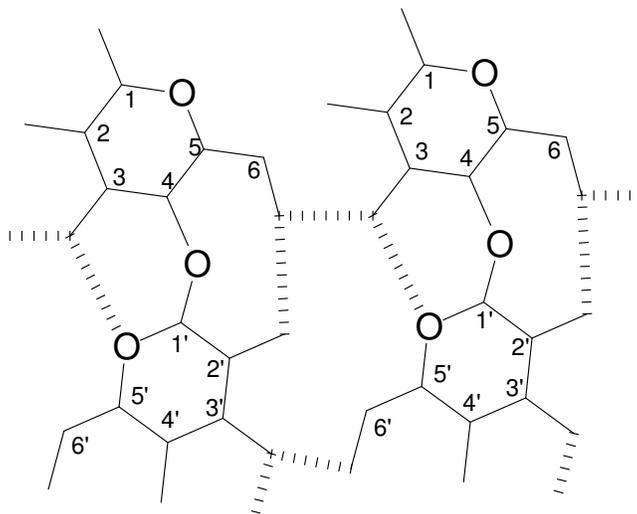
A estrutura molecular confere à celulose propriedades como: hidrofília, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos OH. É também base para extensa rede de ligações de

hidrogênio, conferindo à celulose muitas estruturas e morfologias parcialmente cristalinas. As propriedades são, entretanto, determinadas por uma ordem hierárquica definida pela estrutura e organização supramoleculares.

A estrutura hierárquica da celulose, formada pelas redes de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas, como mostrado na Figura 5, é tema de intensa pesquisa por mais de um século, marcado por muitas controvérsias sobre os resultados e iluminando novas perspectivas [29,30]. 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 carbono-13 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.

Conforme mostrado na Figura 5, os grupos hidroxila da celulose  $\beta$ -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  $-\text{CH}_2\text{OH}$  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 alta ordem (cristalina) e baixa ordem (amorfa), que será bastante influenciada pelas ligações de hidrogênio presentes em sua estruturas, sendo estas inter- ou intramoleculares, como mostrado na Figura 5. A diferença entre as ligações de hidrogênio formadas será uma das principais influências no grau de polimerização que gerará diferentes tipos de celulose, com diferentes

estruturas cristalinas, microcristalina e até mesmo amorfa, que são celulose do tipo I, II, III, IV e V [30, 31].



**Figura 5** - 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 (grupo espacial  $P2_1$ ), o qual contém duas cadeias de celulose em orientação paralela com duas torções no eixo [31]. Em 1980, a espectroscopia RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS foi usada na descoberta de que a celulose natural apresenta 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 revelaram as correspondentes estruturas cristalinas apresentando unidades de celas triclinica ( $I\alpha$ ) e monoclinica ( $I\beta$ ). Uma representação esquemática da estrutura do cristal  $I\beta$  é mostrada na Figura 6. Na parte b, pela visão lateral do centro das cadeias

da cela unitária, são reveladas duas fortes ligações de hidrogênio intramoleculares [14].

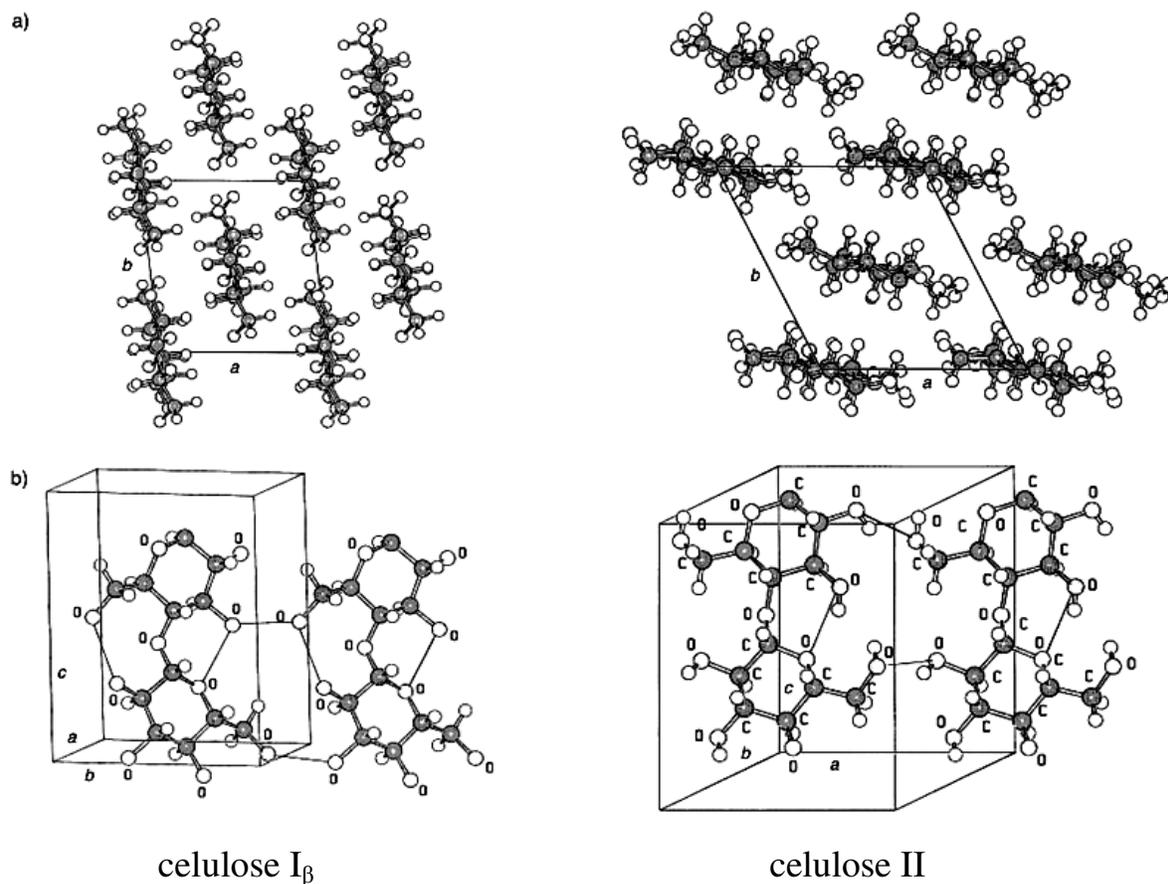
Notavelmente, um dos mais recentes relatos sobre a estrutura I $\beta$  descreve diferentes conformações para as cadeias vizinhas, assim como diferentes sistemas de ligações de hidrogênio dentro de camadas moleculares vizinhas [32].

Deixando de lado a forma menos estável termodinamicamente, a do tipo I, a celulose pode ocorrer ainda em outras estruturas cristalinas (celulose II, III e IV), das quais a celulose II (Figura 6) 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.

## **1.2. Modificação química da superfície de sólidos**

Quando ocorre a modificação da superfície de um polímero sólido, o agente que provoca a imobilização ou ancoramento favorece a formação de ligações, através de uma reação simples ou de uma seqüência de reações. Neste processo o agente interage com os centros ativos da superfície sólida, que normalmente é recoberta por grupos hidroxilas, que permitem a formação de ligação de maneira covalente. A fixação de moléculas orgânicas na superfície de suportes sólidos, utilizando-se reações adequadas, na maioria das vezes propicia novas e vantajosas propriedades, que como é de se esperar que sejam bem diferenciadas daquelas originais do suporte de partida. Desta forma, a molécula imobilizada carrega consigo os centros básicos que se desejam e assim aumentam a capacidade de adsorção desses materiais, o que

favorece a extração de íons metálicos em solução, podendo ainda adquirir uma especificidade em relação a um determinado íon metálico e reduzir o tempo de equilíbrio de sorção desses cátions [33].



**Figura 6** - Estruturas dos cristais de celulose I<sub>β</sub> 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 modificação da superfície de sólidos está relacionada, em sua grande maioria, com superfícies que possuem hidroxilas livres na superfície e uma variedade de métodos são aplicados para obter as superfícies com propriedades específicas [2], não só no desenvolvimento reacional, mas também no uso das aplicabilidades. De qualquer maneira, os princípios

sintéticos utilizados nestes materiais como a sílica gel, que é um dos suportes mais utilizado para este fim, são também igualmente empregados tanto em polímeros inorgânicos, como também em polímeros orgânicos, como é o caso de polissacarídeos celulose [4] e quitosana [5]. Algumas aplicações merecem destaque como no uso em catálise [34], na pré-concentração de traços de espécies químicas presentes em solução [35], como fase estacionária em separações cromatográficas [36], como trocadores iônicos [37] e sensores [38]. A escolha do método de obtenção de novos materiais dependerá da natureza do material de partida e da aplicação a que este se destina. Geralmente, o propósito dessas reações é a obtenção de novos materiais com propriedades específicas superiores à matriz precursora.

Como agentes modificadores de superfície têm-se os mais variados tipos de moléculas orgânicas e até inorgânicas, entre os quais podem ser citados enzimas [39], aminas [40], fosfatos [41], cetonas [42], ácidos carboxílicos [4], óxidos [38], tiol [7] e até moléculas com mais de um grupo funcional ancorado [43]. Com a introdução destes grupos orgânicos o caráter hidrofílico pronunciado da superfície do suporte é alterado, o que pode mudar o caráter hidrofílico para completamente hidrofóbico, dependendo do tipo de grupo que for ancorado.

### **1.3. Modificações química da celulose**

A celulose pura tem pouca aplicabilidade ao ser comparada com a diversidade de aplicações desta quando modificada, por exemplo, a capacidade de adsorção e/ou troca iônica de alumínio(III) é muito baixa, sendo da ordem de  $10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup> [44]. Por isso é que ocorrem modificações químicas, sendo um dos principais objetivos da modificação aumentar a capacidade de

adsorção de metais pesados em meio aquoso e/ou não-aquoso [45]. Além disto, as modificações químicas podem ser usadas para variar algumas outras propriedades da celulose, como seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, elasticidade, adsorção em geral, resistência a ataques microbiológicos, resistência térmica e mecânica [46].

A modificação química de uma superfície orgânica de um polissacarídeo segue os mesmos princípios daquelas estabelecidas para outros suportes, como para a sílica gel, por exemplo. Porém, os grupos hidroxilas da celulose são pouco reativos e o início da modificação química acontece na hidroxila primária que se encontra no carbono 6, que pode ocorrer por diversas rotas distintas, destacando ainda a ocorrência também nas hidroxilas secundárias presentes nos carbonos 2 e 3. As principais modificações da celulose ocorrem através da halogenação, oxidação, eterificação e esterificação.

Os grupos hidroxilas estão numa posição ideal para a reatividade de celulose, sendo a hidroxila primária (C6) bem mais reativa que as hidroxilas secundárias (C2 e C3). No entanto, observa-se na celulose que a hidroxila primária e a hidroxila secundária presente no carbono 2 esterificam com maior facilidade, uma vez que a diferença de reatividade entre estes grupos não é tão significativa como nos álcoois simples, sendo este fato relacionado à ligação de hidrogênio entre os carbonos 2 e 6 [47], como podemos observar na Figura 5. Apesar da reatividade das hidroxilas depender consideravelmente dos reagentes e das condições de reação, a hidroxila presente no carbono 3, ainda é menos reativa. Assim, as hidroxilas da celulose possuem a seguinte ordem de reatividade:  $C6 > C2 > C3$ . Como já descritas anteriormente, as hidroxilas formam ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares, além de ligações com moléculas de água. O grau de cristalinidade da celulose possui uma

importante influência nas propriedades deste material, devido ao fato da absorção de água ser favorecida nas zonas amorfas em comparação com as cristalinas.

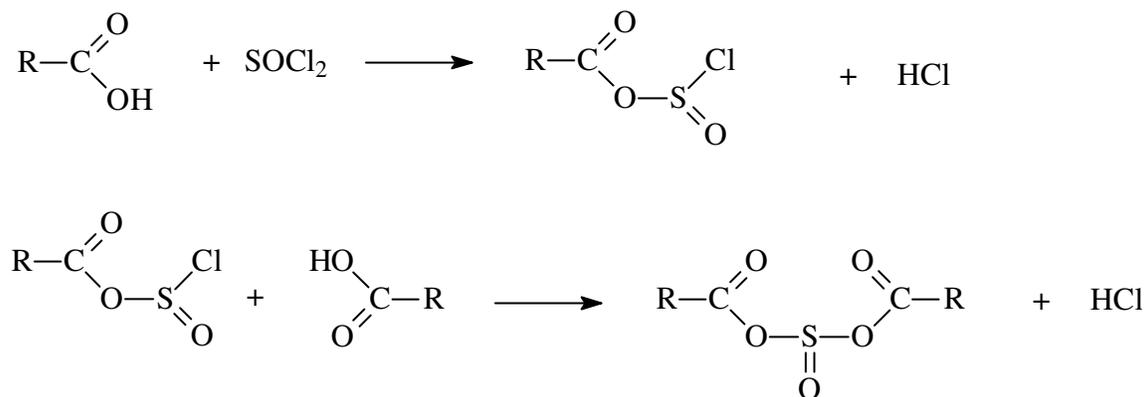
### **1.3.1. Halogenação**

A celulose apresenta em sua estrutura um grande número de hidroxilas em sua superfície, como já descritos, que analogamente aos álcoois simples, não apresentam reatividade suficiente para serem esterificados ou eterificados de forma direta. Assim, a halogenação, que é um processo de oxidação da celulose, é uma rota pela qual o halogênio é incorporado na celulose através de uma substituição nucleofílica, preferencialmente na hidroxila primária (presente no carbono 6), aumentando a reatividade da celulose.

A cloração é sem dúvida o processo de halogenação mais utilizado, destacando dentre esta rota os agentes clorantes: cloreto de tionila [48-50], cloreto de metasulfonila [51], cloreto de fosforila [52,53], e N-clorosuccinimida [54-56], cujos procedimentos experimentais ocorrem através das rotas heterogênea ou homogênea. Os solventes utilizados para essa cloração são os mais diversos como: N, N'-dimetilacetamida (DMA), N, N'-dimetilformamida (DMF), piridina e xileno [48-56].

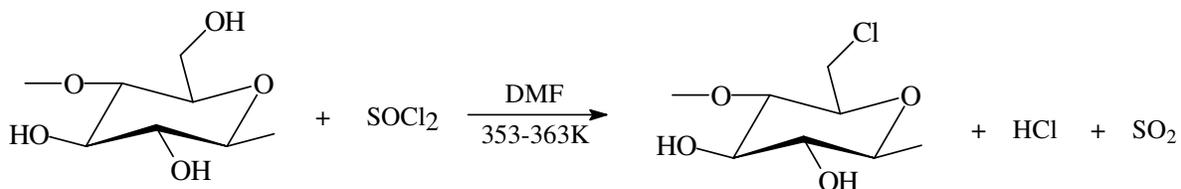
O cloreto de tionila ( $\text{OSCl}_2$ ) é um dos agentes clorantes bastante utilizado, porém nos últimos tempos houve uma diminuição em seu uso devido à dificuldade de manuseio se comparado com o N-clorosuccinimida, por exemplo. Porém a efetividade deste agente clorante descrito é muito boa sempre com grau de substituição bem próximo de 1,00 na hidroxila presente no C6, e nenhum trabalho reporta a cloração com este agente nos carbonos 2 e 3.

O estudo teórico da interação do cloreto de tionila com nanotubos de carbonos, considerando que os grupos ativos para a reação são grupos carboxílicos, foi proposto à formação de ligação cruzada com a liberação de ácido clorídrico, cuja proposta de reação é mostrada na Figura 7 [57].



**Figura 7** – Formação de ligação cruzada a partir da reação do cloreto de tionila com nanotubos de carbono.

Não é descartada esta possibilidade em outros sólidos, porém na celulose a reação de cloração com o cloreto de tionila é comprovada e mostrada na Figura 8, sendo diferente da proposta para os nanotubos pelo fato de que suas hidroxilas possuírem reatividades diferentes.



**Figura 8** – Esquema de cloração da celulose com cloreto de tionila.

As pesquisas pioneiras de cloração da celulose com cloreto de tionila utilizando piridina como solvente foram realizadas em 1958, porém não se

conseguiu um grau de substituição próximo de 1,00 [58]. Outro trabalho utilizando piridina como solvente foi desenvolvido para a obtenção da celulose clorada para posterior formação de um gel a ser aplicado em adsorção, porém nenhum dado quantitativo, assim como nenhuma caracterização foi realizada para a celulose clorada obtida [59]. Seguindo esta rota e modificando o solvente, utilizando agora o DMF, conseguiu-se um grau de substituição bem próximo ou igual a 1,00 [43,50,60-65]. E a partir destes trabalhos, diversos outros foram desenvolvidos utilizando a mesma rota e foram obtidos resultados bastante semelhantes [48,49,65], porém estes materiais eram caracterizados apenas por análise elementar de cloro. Nessa mesma direção recentemente a celulose foi clorada em DMF por esta mesma rota e o produto de reação foi caracterizado por diferentes técnicas, como IV, RMN  $^{13}\text{C}$ , TG e MEV [48]. Através do IV observou-se bandas que comprovavam qualitativamente a presença da vibração C-Cl e por RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido comprovou-se que a modificação ocorre apenas no carbono 6, através do deslocamento completo do pico referente a este carbono e nenhuma mudança foi observada nos carbonos que possuem as hidroxilas secundárias, além de comprovar também o grau de substituição 1,00 [48].

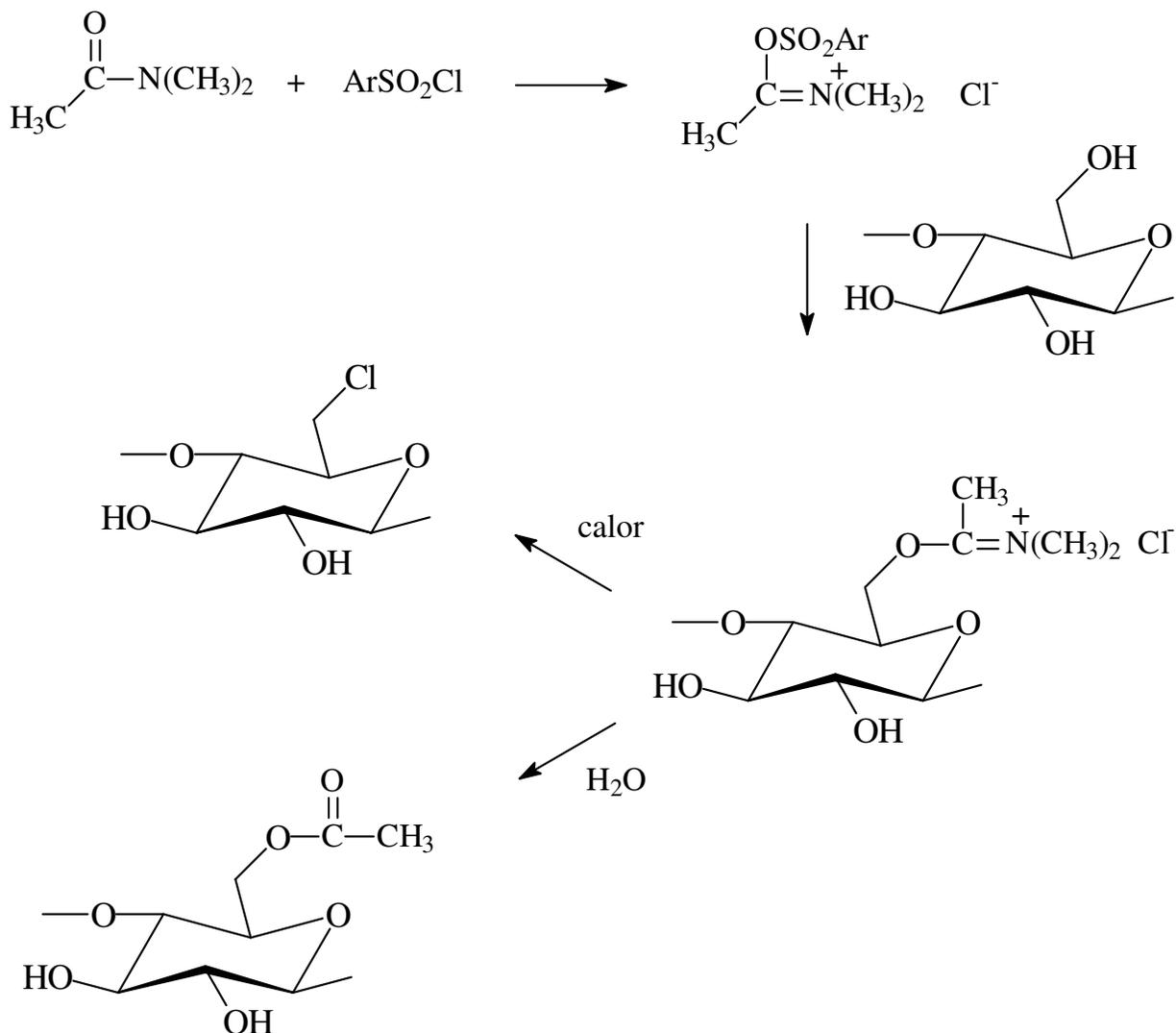
Outro agente clorante que também é bastante utilizado para clorar a celulose é o cloreto de fosforila ( $\text{OPCl}_3$ ). Uma das principais vantagens em se utilizar este produto é que sua comercialização e seu manuseio é mais fácil que o cloreto de tionila. O primeiro trabalho de cloração da celulose com este agente clorante [66] utilizou a rota semelhante àquela do cloreto de tionila, tendo a DMF como solvente sob as mesmas condições, modificando apenas a fonte de cloro [53]. Após este trabalho várias outras clorações foram feitas utilizando o cloreto de fosforila [67-69], porém nenhuma caracterização foi realizada para comprovar a modificação. Apenas a análise elementar foi

utilizada para determinar a quantidade de cloro pendente, que era inferior à quantidade quando do uso do cloreto de tionila como fonte de cloro [48,49]. Diversos outros trabalhos foram desenvolvidos por esta rota, mas assim como os já descritos, sem quaisquer caracterizações que pudessem melhorar o entendimento do mecanismo de reação, e quando proposto é semelhante ao mostrado na Figura 8 para a reação com o cloreto de tionila [4,70-74].

Como se observa na maioria dos trabalhos que descrevem a cloração da celulose, seja com o cloreto de tionila ou com o cloreto de fosforila é que a DMF é utilizado como solvente. As principais funções do uso da DMF são: (a) aumentar a acessibilidade das fibras celulósicas agindo como um agente de intumescimento, e assim aumentar a extensão de reação dos grupos hidroxilas para se agruparem com o sal (imino) formado, e (b) atuar como portador ou solvente para o sal imino, e, por conseguinte aumentar a difusão deste sal nos locais mais acessíveis da celulose para ocorrer o favorecimento da reação [50].

Outra maneira de cloração que tem sido bastante utilizada é a rota homogênea, tendo o N-clorosuccinimida como fonte de cloro juntamente com o cloreto de lítio e trifenilfosfina na presença do solvente dimetilacetamida (DMA), sendo esse um dos procedimentos pioneiros [55,56,75]. Os autores mostraram que à medida que a razão entre os reagentes aumenta (agente clorante/celulose), assim como o tempo de reação ou a combinação de ambos, o grau de substituição aumenta, ou seja, a quantidade de cloro pendente aumenta, havendo substituição nas hidroxilas secundárias [76]. Uma desvantagem deste método quando a razão dos reagentes é aumentada é a perda do controle da funcionalização e à medida que esta quantidade aumenta começa a iniciar a despolimerização e diversos subprodutos são formados [76].

A celulose também pode ser clorada utilizando o cloreto de metanosulfonila [51,63,77] ou o cloreto de toluenosulfonila [54,78,79], sendo a DMF o solvente utilizado em ambos. Uma desvantagem deste método, é que a formação de subprodutos é bem mais provável e mais fácil do que nos outros métodos [80], como pode-se observar de forma simplificada na Figura 9.

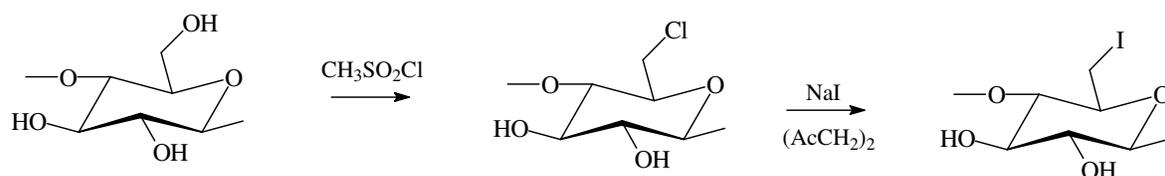


**Figura 9** – Reação entre a celulose e o cloreto de toluenosulfonila.

Outra halogenação realizada na celulose é a bromação, cuja rota é semelhante à cloração, sendo realizada através da rota homogênea com o

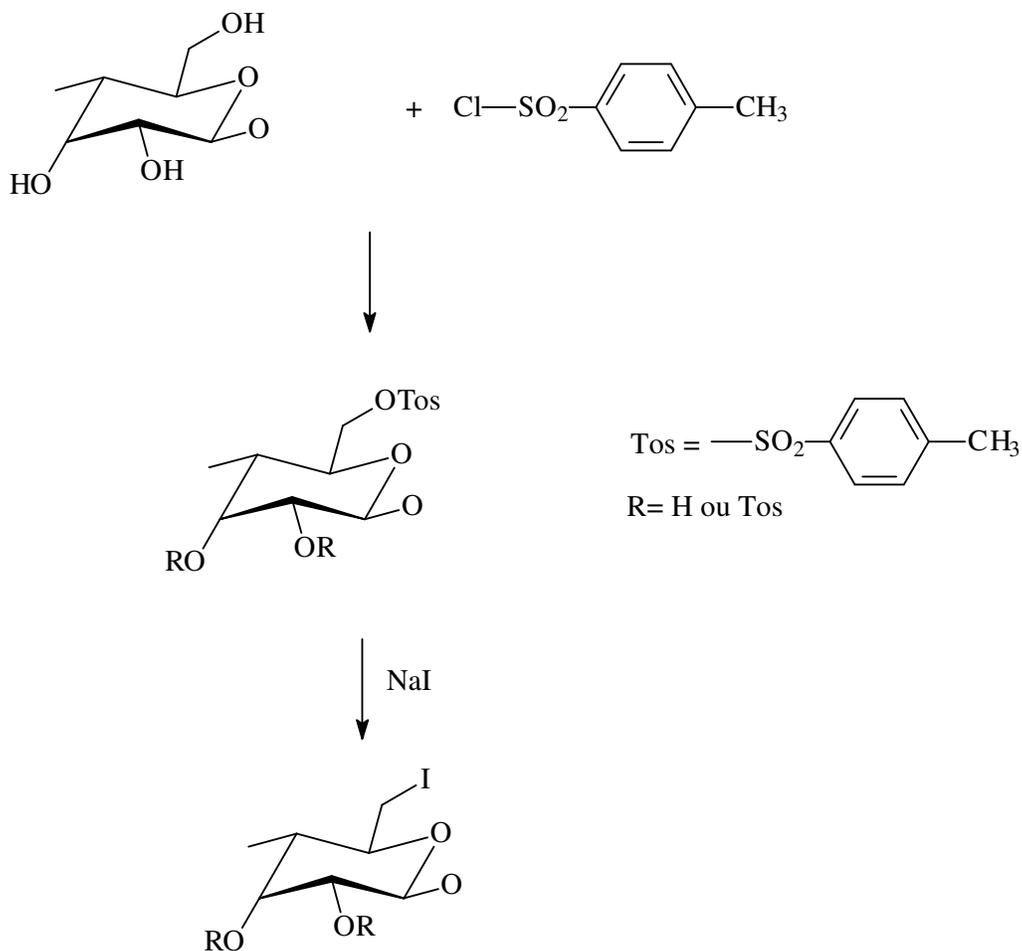
brometo de lítio e bromosuccinimida, utilizando o DMF como solvente, obtendo-se o mesmo grau de substituição conseguido na cloração [56,81,82].

A iodação também foi realizada, partindo-se da celulose clorada [83-86] com cloreto de metanosulfonila e em seguida reagiu com iodeto de sódio na presença do solvente 2,5-hexadiona (acac), como mostra a Figura 10. A celulose clorada obteve um grau de substituição de 0,99 na hidroxila primária e após reagir com o iodeto de sódio foi obtido um grau de substituição de 0,53 referente à quantidade de iodo que substituiu o cloro pendente [83].



**Figura 10** – Iodação da celulose a partir da celulose clorada.

A tosilação, assim como a cloração, foi utilizada como etapa intermediária para a iodação da celulose. Este processo também é muito importante nas reações de modificação da celulose, servindo como intermediário para a imobilização de moléculas desejadas, impossíveis de serem imobilizadas diretamente na celulose. Neste caso, semelhante à reação mostrada na Figura 10, a celulose iodada foi obtida a partir da reação do iodeto de sódio com a celulose tosilada, chegando a um grau de substituição 1,00 [84], como ilustrado na Figura 11. Outra celulose iodada foi obtida a partir da reação da celulose dissolvida em ácido fosfórico e seguida reação com o periodato de potássio e iodeto de potássio [85].



**Figura 11** – Reação de tosilção da celulose e conseqüente iodção.

### 1.3.2. Funcionalização da celulose por introdução de grupo amina

A celulose apresenta na sua estrutura um grande número de grupos hidroxilas, que como descrito anteriormente, são análogos aos álcoois simples e não apresentam reatividade suficiente para serem esterificados ou eterificados na ausência de catalisadores em meio ácido ou básico.

Ao contrário dos tratamentos ácidos que provocam na celulose uma diminuição no grau de polimerização, com perda na resistência, a utilização de catálise alcalina surge como uma alternativa favorável. O agente atuando

como base de Lewis pode remover um próton ácido da celulose, originando um grupo alcóxido, por mecanismos de substituição nucleofílica secundária,  $S_N2$ , ou substituição nucleofílica aromática,  $S_NAr$ , ou ainda por reações de adição de Michael. No entanto, nas reações catalisadas em meio alcalino há reações secundárias de hidrólise, resultante da competição pelo grupo eletrofílico entre o grupo hidroxila resultante da água e do ânion proveniente da celulose. Assim sendo, a introdução de grupos com uma nucleofilicidade superior aos álcoois surgem como métodos potenciais na modificação química da celulose.

Os grupos amins possuem elevada nucleofilicidade e capacidade de reação com inúmeros eletrófilos, em condições neutras, e como tal, o seu uso quando incorporado na cadeia da celulose, pode ser vantajoso nos processos de interação com corantes reativos e diretos [87], além de uma alta capacidade de adsorção de metais pesados [48].

As aminoalquilceluloses são reconhecidas por serem capazes de, além de incrementar a capacidade de interação com moléculas poluentes em geral de terem também alta capacidade de reação.

A introdução dos grupos amins por ligações covalentes à celulose pode ser efetuada através da formação de derivados de celulose, ésteres, éteres e ainda por ligação direta ao polímero da celulose.

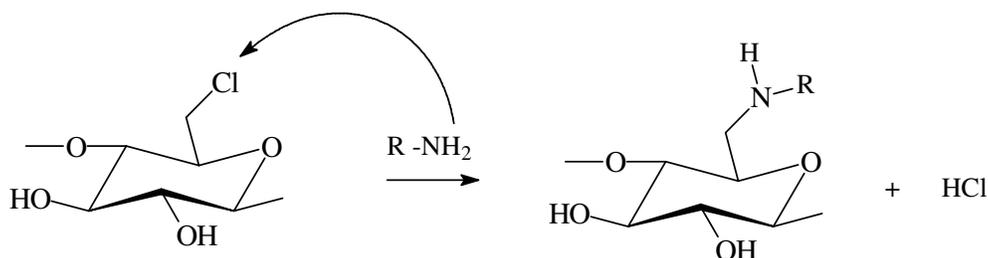
Qualquer produto macromolecular proveniente da reação com a celulose é denominado como um produto derivado da mesma. Contudo, este termo encontra-se geralmente confinado aos ésteres, éteres e produtos similares. No entanto, copolímeros da celulose com monômeros enxertados por copolimerização química ou fotoquímica e agentes de reticulação estão também incluídos nesta denominação [88].

A unidade intermediária da celulose, como mostrado na Figura 3, apresenta três grupos hidroxilas capazes de formarem derivados. O grau de substituição do derivado da celulose formado é dado pela fração dos grupos hidroxilas que reagiram, e, portanto, apresenta-se numa gama de valores entre 0 e 1, caso o grau de substituição ocorra preterivelmente na hidroxila primária, e até 3 caso ocorra nas três hidroxilas. Contudo, este valor não define por si só um derivado, porque o padrão de substituição raramente é uniforme. O maior grau de uniformidade possível seria aquele resultante da reação da celulose, na qual toda a cadeia celulósica seja acessível ao reagente [89]. Todavia, esta definição não leva em consideração as diferenças de reatividade entre as hidroxilas. É geralmente aceito que os grupos hidroxilas primários como a hidroxila presente no carbono 6, como já descritos anteriormente, possui reatividade maior que as hidroxilas secundárias existentes nos carbonos 2 e 3, e mesmo entre estes grupos a reatividade é distinta. A diferença de reatividade dos grupos hidroxilas primários relativamente às hidroxilas secundárias é muito maior no caso de uma reação de acetilação, do que numa reação de tosilção ou halogenação. Este fato deve-se aos diferentes substituintes introduzidos nas diferentes reações.

O método de imobilização direta consiste na cloração da celulose por diferentes rotas, e em seguida reação da celulose clorada com grupos aminas, onde a amina fica ligada diretamente na celulose, como mostrada na Figura 12.

Outros processos de reação de derivados de grupos aminas ocorrem por reações de esterificação ou eterificação. Esses processos apresentam-se como uma possibilidade de modificação, pois considerando as rotas homogêneas e heterogêneas que são usadas em imobilização de sílica gel, poderia atribuir como uma rota desenvolvida em nosso trabalho como seria como a

heterogênea e no caso das reações de esterificação ou eterificação seria pela rota heterogênea [90]. Comparando com este trabalho, a rota homogênea seria reagir o cloreto de tionila com as amins, numa estequiometria bem definida, e em seguida reagir o produto obtido com a celulose, como será demonstrado em outros exemplos a seguir.



**Figura 12** - Reação de imobilização de amins na celulose clorada.

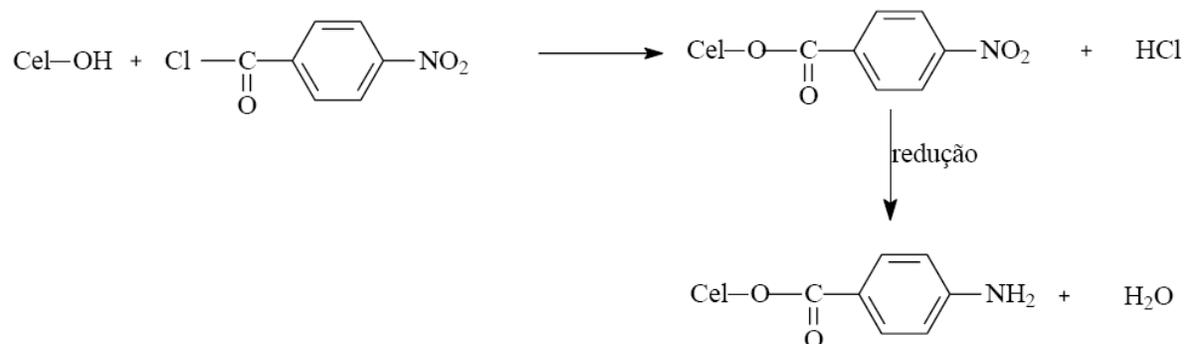
### 1.3.2.1. Esterificação da celulose

A celulose pode ser esterificada pela maioria dos ácidos orgânicos e inorgânicos por métodos análogos aos álcoois simples. As reações de esterificação da celulose mais utilizadas incluem nitração, acetilação, xantação e tosilação.

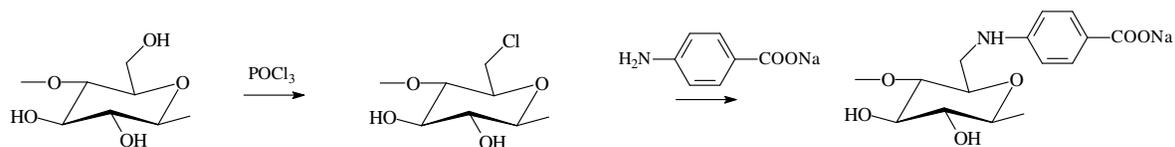
Reações de nitração da celulose (algodão) foram realizadas com o cloreto de p-nitrobenzóico [91], seguidas da redução para obtenção da celulose com grupos amina, como ilustrada na Figura 13.

Reação semelhante foi desenvolvida numa primeira etapa com cloração da celulose com cloreto de fosforila e em seguida com o sal sódico do ácido aminobenzóico [4], conforme ilustrado na Figura 14, sendo a única

diferença que o produto obtido não é um éster, porém, um derivado de celulose com propriedades bastante semelhantes.



**Figura 13** – Reação de nitração da celulose do algodão seguido de redução para obtenção de celulose com amina primária.

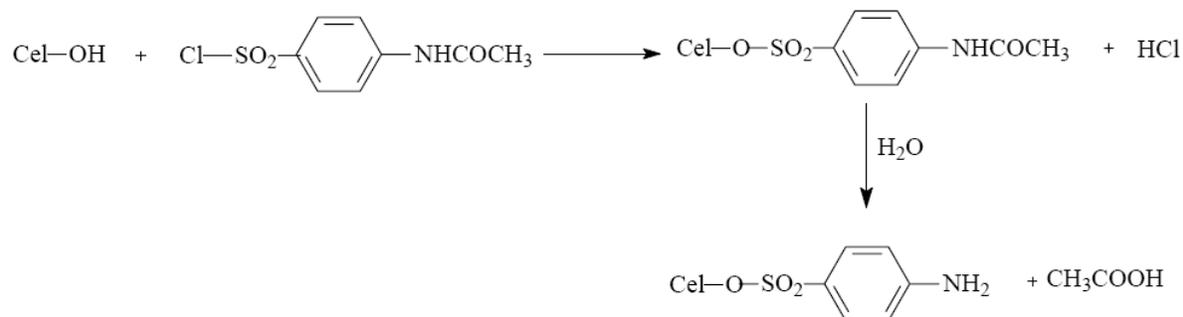


**Figura 14** – Imobilização do sal sódico do ácido aminobenzóico na celulose.

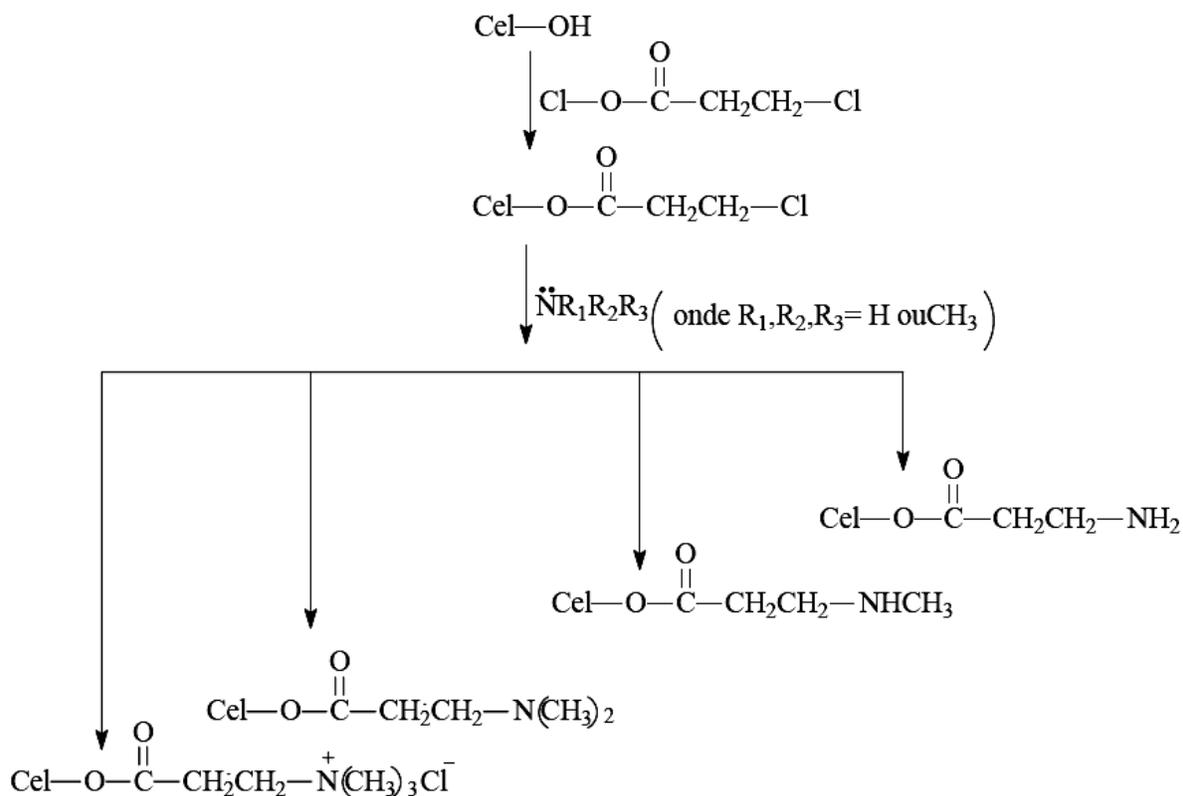
Os cloretos de ácidos alifáticos com grupos amina são amplamente utilizados na introdução de grupos amina na celulose através de ligações ésteres. O cloreto de acetilaminobenzenossulfonilo, por exemplo, em nitrobenzeno ou clorofórmio permite, por hidrólise de ligação amida, obter algodão com grupo amina [92], como mostrado na Figura 15.

Foi feita também a acetilação da celulose do algodão com o cloreto de cloropropionilo dissolvido em dimetilformamida, seguido de substituição do grupo  $\beta$ -cloro, por várias aminas, como amônia, metilamina, dimetilamina e

trimetialamina [93], como mostrado na Figura 16. Após a reação de acetilação foi realizada a aminação da celulose.



**Figura 15** – Reação de esterificação da celulose do algodão com o composto cloreto acetilbenzenossulfônico, seguido da eliminação de água.



**Figura 16** - Mecanismo de reação de esterificação da celulose e posterior reação com aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias.

No entanto, foi verificada que na celulose esterificada após tratamento térmico com aminas a ausência da ligação éster, o que significa que a celulose liga diretamente ao grupo amina, pelo seu íon com a liberação do ácido cloropropanóico ou ácido acrílico por  $\beta$ -eliminação [88]. São formadas ligações  $\text{Cel-N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ , como mostrado na Figura 17.



**Figura 17** - Reação da celulose esterificada com amina terciária.

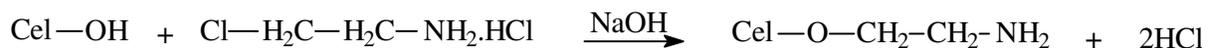
O produto é igual a celulose com aminas obtidos a partir da cloração [48], assim como nas reações com cloreto de metanosulfonila, toluenosulfonila ou tosilação [63,77,84], cujo mecanismo foi proposto em 1926 com a tosilação do algodão com o cloreto de *p*-toluenossulfônico pela amônia, originando a fibra celulósica com a amina primária [91].

Devido a elevada reatividade, acrescida de instabilidade da ligação éster, a modificação química por esterificação apresenta limitações como método a aplicar à funcionalização da celulose [87]. Assim, a imobilização de aminas na celulose clorada é mais adequada do que por esterificação, quando se quer obter aminas ligadas diretamente à celulose.

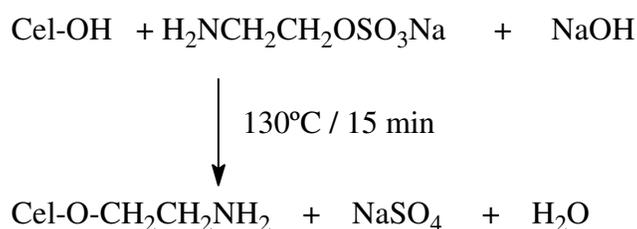
### 1.3.2.2. Eterificação da celulose

As aminas alifáticas podem ser introduzidas na celulose por ligações éter, sendo esta uma outra forma de se adicionar aminas na celulose, porém não de forma direta como mostrada anteriormente, devido à presença do grupo que promove a ligação entre estes, isto, é o grupo éter.

A 2-aminoetilcelulose, pode ser preparada por reação da celulose com soluções aquosas alcalinas de compostos como 2-cloroetilamina (Figura 18), ácido aminoetilsulfúrico (Figura 19) e etilenoimina [87].



**Figura 18** – Formação de 2-aminoetilcelulose por reação do cloridrato de 2-cloroetilamina com a celulose em presença de hidróxido de sódio.



**Figura 19** – Reação da celulose com ácido de 2-aminoetilsulfúrico para obtenção da 2-aminoetilcelulose em presença de hidróxido de sódio.

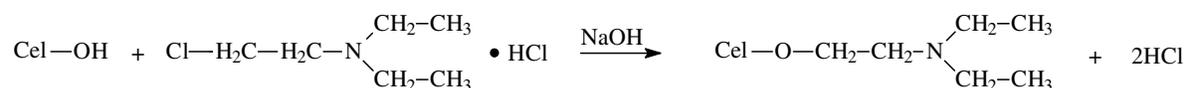
Um estudo detalhado na produção de 2-amioetilcelulose através do tratamento alcalino com o ácido 2-aminoetilsulfúrico apresenta vantagens relativamente à utilização de 2-cloroetilamina, uma vez que, a ausência de solventes orgânicos simplifica a aplicação, para além de implicar em custos de processos mais reduzidos [93].

Reações com acrilonitrila produzem derivados eterificados da celulose, que por redução com complexos de boro/dietilsulfito formam aminopropilceluloses [87]. Mas estas reações não são comercialmente atrativas devido à utilização de solventes orgânicos.

Derivados eterificados da celulose, como a hidroxixelulose, podem ser obtidos por reação com óxidos de etileno. Com base nesta ligação, obteve-se a

3-amino-2-hidroxiopropilcelulose por reação da celulose com epicloridrina, na presença de borohidreto [94]. Analogamente, efetuou-se a reação da celulose com epicloridrina, seguida da aminação com etilenodiamina de forma a introduzir grupos amina primários na celulose [95].

Além dos derivados da celulose eterificados permitirem a introdução de grupos amina primários e secundários na celulose, as amins terciárias podem também ser adicionadas através da ligação éter. Um exemplo da introdução de grupos amina terciários na celulose é a reação desta com o cloridrato de  $\beta$ -cloroetildietilamina. Obtém-se assim, em presença de hidróxido de sódio, celulose modificada com grupos amina [87], como mostrado na Figura 20.



**Figura 20** – Formação da dietilaminoetilcelulose por reação da celulose com cloridrato e  $\beta$ -cloroetildietilamina.

### 1.3.2.3. Outros derivados da celulose que contenham grupo amina

O termo aminocelulose refere-se ao derivado aminodesoxi que indica que um função contendo nitrogênio está ligado na estrutura da celulose, em contraste com os famosos ésteres de aminoácido e aminoéteres de celulose [14]. Os derivados de halogênios e sulfonatos são materiais típicos para a síntese direta de aminodeoxicelulose.

Encontra-se de forma resumida na Tabela 1, alguns derivados da celulose, obtidos de forma diferente de éter e éster, que contenham grupos amins pendentas, e o solvente que foi utilizado para a reação.

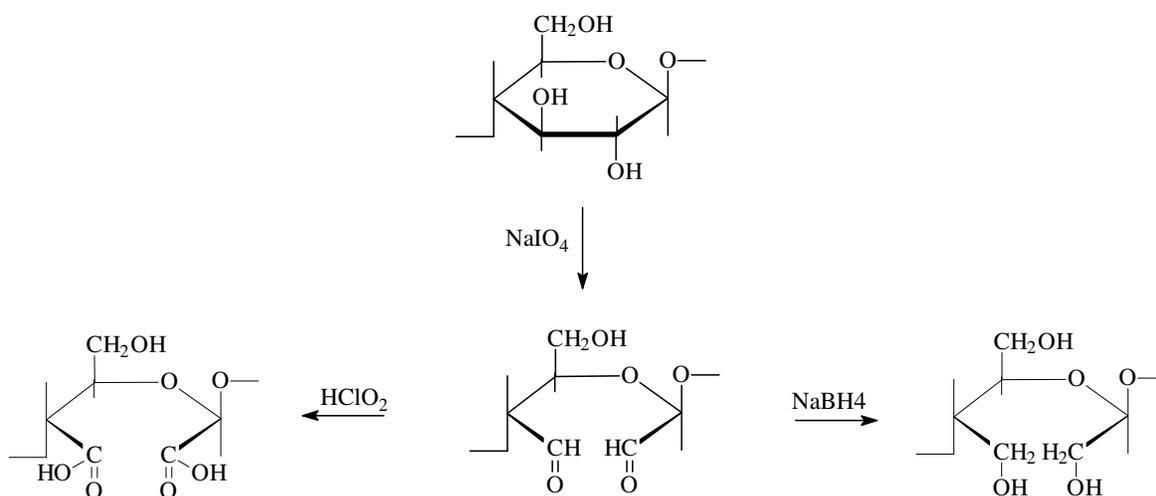
**Tabela 1**– Derivados da celulose que contenham grupo amina pendente e a referência correspondente<sup>1</sup>

<b>Molécula imobilizada</b>	<b>Ref.</b>
Etilenodiamina	48,49,52,59,96
Butildiamina	96
Octildiamina	96
Dodecildiamina	96
Tiouréia	49,71
Tiosemicarbazida	49
Tioacetamida	49
Hidrazina	49, 64
Amina (-NH <sub>2</sub> )	82,84
Etilenodiamina+4-Acetamilbenzenesulfonil+2,3-Diidroxipiridina	64
Etilenodiamina+4-Acetamidobenzenosulfonila+8-Hidroxiquinolina	65
<i>p</i> -aminobenzoato de sódio	4,73
2,2'-diaminodietilamina	68
Azida de sódio (-N <sub>3</sub> )	63
Cisteína	71,81
Aminoetanotiol	81
Tiocianato	66
2,2-diaminoetilamino	69
Ácido Metiliminodiacético	70
Ácido nitriloacético	71
Etilenodiamina + ácido 8-hidroxiquinolino-5-sulfônico	72
Fenildiamina	97
Polietilenoimina	6
Hidroxiamina	49,98
Uréia	99
Glicidilmetacrilato + imidazol	100
Piperazina	14

Outra forma de se introduzir funções nitrogenadas na celulose não halogenada é através da oxidação da celulose com periodato de sódio ou potássio, transformando-a em um dialdeído que poderá sofrer reação para dar

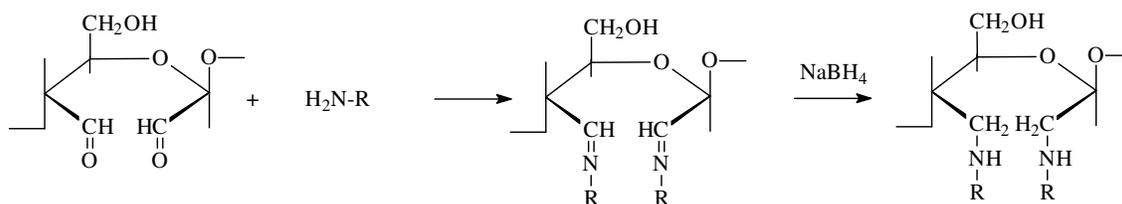
<sup>1</sup> Todos as reações acima citadas foram obtidas a partir da celulose clorada, independente da rota utilizada

um diálcool, caso houver uma posterior redução ou em um ácido carboxílico caso sofra uma nova oxidação [101,102], como mostra a Figura 21.



**Figura 21** – Oxidação da celulose, da dialdeído celulose e redução da dialdeído celulose.

Reagindo o dialdeído obtido a partir da primeira redução com grupos aminas, haverá formação de ligações iminas ( $\text{C}=\text{N}$ ), também conhecida como base de Schiff, que poderá reduzir, deixando o grupo amina livre [102,103], como ilustrado na Figura 22.



**Figura 22** – Reação da dialdeído celulose com uma amina e posterior redução.

#### 1.4. Adsorção de Metais

O termo “metais pesados” é aplicado ao grupo de metais e metalóides com uma densidade atômica maior que  $6,0 \text{ g cm}^{-3}$  [104]. Embora seja uma

definição um pouco vaga, este termo é reconhecido amplamente e normalmente aplicado aos elementos como cádmio, cromo, cobre, mercúrio, cobalto, níquel, chumbo, cobalto e zinco, que estão geralmente associados com poluição ambiental e problemas de toxicidade.

Ao contrário dos poluentes orgânicos, os metais pesados são naturalmente encontrados na forma de minerais e uma concentração significativa é encontrada em solos, sedimentos, águas e em organismos vivos. Assim, quantidades relevantes destes metais são extraídos dos seus respectivos minérios por ano, por exemplo, no ano de 2004, foram produzidas aproximadamente 14,5 milhões de toneladas de cobre [105].

A utilização industrial e em outros processos domésticos, como em fertilizante, automóveis, queima de combustíveis fósseis, entre outros, introduziram quantidade significativa de metais pesados tóxicos na atmosfera e nos ambientes aquáticos e terrestres.

Estes metais são tóxicos e prejudiciais ao ser humano, onde concentrações excessivas de cobre podem conduzir a fraqueza, letargia e anorexia, como também dano para o sistema gastrointestinal [106]. O níquel e os outros metais pesados também possuem toxicidade altamente prejudiciais ao ser humano [107].

Vários métodos são reportados para a remoção de metais pesados de água que incluem precipitação química/coagulação, tecnologia de membrana, redução eletrolítica, troca iônica e adsorção [108,109]. Entre todos os processos de tratamento mencionados, a adsorção é um dos processos mais populares e efetivo para a remoção de metais pesados de meio aquoso.

O processo de adsorção oferece flexibilidade e uma grande vantagem deste método, quando comparado com os outros, é que em muitos casos o efluente tratado poderá ser reutilizado, livre de cor, odor e principalmente

toxicidade. Além disso, a adsorção na maioria das vezes é um processo reversível, e a regeneração do adsorvente é possível gerando assim uma grande economia operacional.

O termo adsorção parece ter sido introduzido em 1881 [110], quando da distinção entre condensação e adsorção de gases em superfícies. O termo sorção foi proposto para abranger adsorção em superfícies, absorção por penetração no retículo do sólido, condensação capilar dentro dos poros, troca iônica etc [111]. Em muitos casos é difícil decidir se sorção ou adsorção é o termo mais apropriado, sendo comum, algumas vezes, o tratamento de tais termos como sinônimos.

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, e de acordo com os tipos de interações que agem na superfície: processo físico (fisissorção) ou químico (quimissorção). Na adsorção física, a nuvem eletrônica disponível da espécie adsorvida interage com partes apropriadas do adsorvente. Por outro lado, na quimissorção, a transferência e compartilhamento de elétrons (formação de um novo orbital molecular) ocorre entre o adsorvente e o adsorbato [112].

A adsorção de gases por adsorventes sólidos envolve interações intermoleculares (como de van der Waals, ligações de hidrogênio etc), ao passo que a adsorção química envolve, conforme já mencionado, compartilhamento de elétrons, cujo processo está associado à formação de um composto químico envolvendo o adsorvente e a primeira camada da substância adsorvida. Ambas as espécies de adsorção são distinguíveis por [113]:

- Energia de adsorção – pequena no caso de fisissorção e grande no caso de quimissorção.

- Reversibilidade – o adsorbato pode ser removido da superfície com relativa facilidade quando a fisissorção está envolvida. A remoção da camada quimicamente adsorvida é mais difícil.
- Espessura da camada adsorvida – no caso de fisissorção, as camadas são formadas tendo espessura de vários diâmetros da molécula do adsorbato, sendo que a quimissorção formam-se monocamadas, em sua grande maioria.

Diferentes tipos de interações são responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o adsorvente e adsorbato. Em princípio essas interações são iguais àquelas que operam entre dois átomos ou moléculas. Porém, no caso de adsorção as interações distinguem-se das moleculares em gases pelo fato das distâncias entre as moléculas do adsorbato e superfície adsorvente (íons, átomos ou moléculas na superfície) serem pequenas quando comparadas com as distâncias entre moléculas no estado gasoso. Assim, as interações adsorvente/adsorbato são análogas às moleculares em meio condensado (solução). O fenômeno de adsorção tem, portanto, muito em comum com associação ou solvatação de líquidos.

O processo de adsorção química é caracterizado pela associação química entre íons ou moléculas na interface sólido/líquido, ocorrendo entre matrizes funcionalizadas como celulose, matriz utilizada neste trabalho, contendo grupos que possuam átomos coordenantes como nitrogênio, oxigênio ou enxofre e cátions metálicos em soluções aquosas e não-aquosas [6-10]. Essas interações estão associadas à formação de complexos envolvendo os centros básicos coordenantes e os cátions metálicos que atuam como ácidos, sendo estas reações denominadas do tipo ácido-base.

### 1.4.1. Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção, que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, à temperatura constante. Essas equações exprimem 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, em princípio, bastante simples, onde 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 [33].

Considerando-se  $C_s$  a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) e  $N_f$  a quantidade de material adsorvido ( $\text{mmol g}^{-1}$ ). Os gráficos de  $N_f$  em função de  $C_s$  conduzem às 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, em uma determinada temperatura [33].

As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples 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 B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) [33]. Porém, diversos outros modelos matemáticos também são empregados ao estudo de adsorção.

Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry, com a finalidade de ajustar os dados experimentais.

#### 1.4.1.1. Isoterma de Langmuir

A teoria de Langmuir foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em sólidos [114]. Esta teoria considera:

- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea. A adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente;
- Cada sítio pode acomodar uma e somente 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 Langmuir (equação 1), possui dois parâmetros,  $b$  e  $N_s$ , que são determinados a partir dos dados experimentais.

$$N_f = \frac{bN_sC_s}{1 + bC_s} \quad \text{Eq. 1}$$

sendo que  $N_f$  corresponde à quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente,  $C_s$  a concentração de equilíbrio do soluto,  $b$  é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e  $N_s$  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 observada.

Para determinar os parâmetros  $b$  e  $N_s$  é realizado um ajuste linear dos dados experimentais à equação modificada de Langmuir, a partir da qual

pode-se obter a forma linearizada. Assim a forma linearizada para a equação de Langmuir [114] pode ser representada pela equação 2.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad \text{Eq. 2}$$

Caso o sistema obedeça ao modelo da isoterma de Langmuir, o gráfico  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$  deve conduzir uma reta, sendo que o coeficiente angular corresponde a  $1/N_s$  e o coeficiente linear  $1/(bN_s)$ . Assim, o gráfico linear  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$  confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo.

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional,  $R_L$ , definido pela equação 3 [115,116], podendo assim, avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_s} \quad \text{Eq. 3}$$

O valor de  $R_L$  indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 2.

**Tabela 2** – Limites de valores de  $R_L$  para o comportamento de processos de adsorção

$R_L$	Processo de Adsorção
$R_L > 1$	Não Favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

### 1.4.1.2. Isoterma de Freundlich

Outro modelo bastante utilizado para descrever o fenômeno da adsorção é o de Freundlich, que foi inicialmente introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo derivada matematicamente por Appel em 1973. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir.

O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície. Assim, a equação de Freundlich corresponde a uma superfície não uniforme, na qual o efeito térmico de adsorção diminui com o log de  $N_f$  [117]. Este modelo pode ser expresso pela equação 4, e a forma linearizada pela equação 5 [118].

$$N_f = K_F C_s^{1/n_F} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\log N_f = \frac{1}{n_F} \log C_s + \log K_F \quad \text{Eq. 5}$$

sendo que  $N_f$  e  $C_s$  têm o mesmo significado da equação de Langmuir,  $K_F$  é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e  $n_F$  é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, quando este valor é maior que um. Os valores de  $K_F$  e  $n_F$  podem ser obtidos através do gráfico linear de  $\log C_s$  em função do  $\log N_f$ , sendo que o coeficiente angular é igual a  $1/n_F$  e o coeficiente linear é igual ao  $\log K_F$  [118].

### 1.4.1.3. Outras isotermas

Outros três modelos foram aplicados para as isotermas obtidas experimentalmente neste trabalho, que foram: Henry, Halsey e Temkin.

O modelo de Henry, cuja isoterma é obtida através da equação 6, é a equação mais simples de todas aqui utilizadas, sendo bastante aplicada em baixas concentrações de metais efluentes [119].

$$N_f = K_{HE} C_s \quad \text{Eq. 6}$$

sendo que  $K_{HE}$  corresponde à constante que engloba a de equilíbrio, porém este modelo é aplicado diretamente a efluentes em baixas concentrações de metais.

O modelo de Temkin é bastante simples e sem vantagens especiais [120], obtém-se o  $N_f$  pela seguinte equação linear:

$$N_f = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_s \quad \text{Eq. 7}$$

sendo que  $n_T$  indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e  $K_T$  é a constante que engloba a constante de equilíbrio. Este modelo considera o sistema próximo ao proposto por Langmuir.

Para o modelo de Halsey, que tem o mesmo objetivo da equação de Freundlich [119], com mudanças apenas nas constantes obtidas, considera a adsorção em multicamadas, a uma distância relativamente grande da superfície, cuja equação linear é a seguinte [121]:

$$N_f = \left( \frac{K_H}{C_s} \right)^{\frac{1}{n_H}} \quad \text{Eq. 8}$$

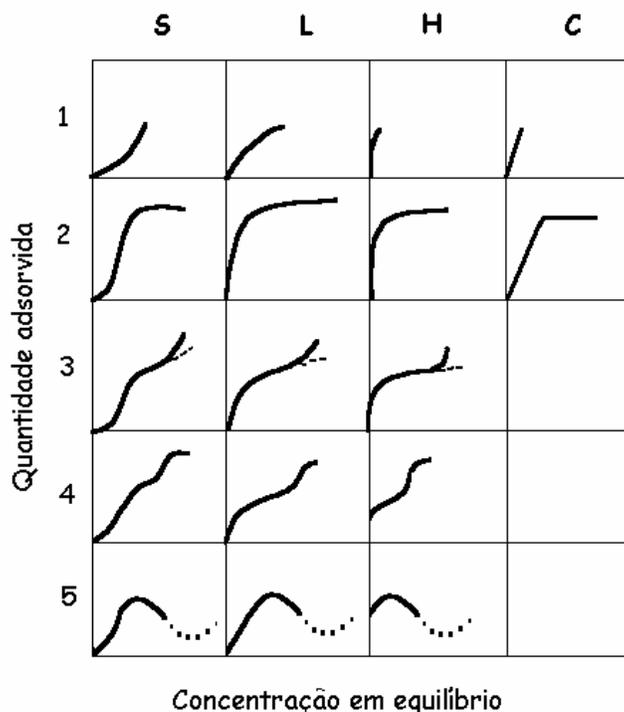
sendo que  $n_H$  indica, quantitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do material e  $K_H$  é a constante que engloba a constante de equilíbrio.

Como os modelos de Freundlich e Halsey são modelos muito próximos, consideram a adsorção em multicamadas, onde a única diferença nestes modelos encontra-se nas constantes que englobam as constantes de equilíbrio,  $K_F$  e  $K_H$ .

#### **1.4.2. Modelos de adsorção para o sistema sólido/solução**

As principais formas de isotermas de adsorção para o sistema sólido/solução são convencionalmente agrupadas em quatro classes características, identificadas com base no formato da parte inicial da isoterma, como mostra a Figura 23. Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações mais altas [122]. A classe L (Langmuir) é a mais comum, sendo caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de concentração. Para a classe S a curva inicial é convexa ao eixo da concentração, e isso é freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a uma isoterma na forma S. A classe H (alta afinidade) resulta de uma adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas, dando um aparente intercepto no eixo das ordenadas. A classe C tem inicialmente uma porção linear que indica partição constante do soluto entre solução e adsorvente, e ocorre com adsorventes microporosos.

Giles e colaboradores [123,124] relacionam o mecanismo de adsorção e orientação de moléculas à forma da isoterma. No caso das isotermas classe S, a orientação das moléculas do adsorbato na camada da superfície é vertical ou possivelmente inclinada. Nas isotermas da classe L, a orientação das moléculas do adsorbato é horizontal e as isotermas da classe H correspondem à adsorção de moléculas muito grandes.



**Figura 23** – Classificação das formas de isotermas segundo Giles [123,124].

### 1.5. Calorimetria de adsorção

A calorimetria é a técnica mais apropriada para o estudo da energia envolvida nas interações que ocorrem na interface sólido/líquido [125]. O conhecimento do tipo de espécie adsorvida e da sua energia de interação pode fornecer subsídios para um detalhamento dos sítios da superfície. Sua principal vantagem é que a termodinâmica da adsorção é totalmente determinada diretamente. Em outros métodos é necessária uma série de experimentos a diferentes temperaturas para que sejam obtidos os mesmos parâmetros, sempre supondo que estes são independentes da temperatura na faixa estudada [126].

Alguns estudos de adsorção têm sido realizados através de métodos calorimétricos [127-135]. No entanto, descrições através de parâmetros

termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs ainda não são encontradas na literatura com facilidade.

A interpretação de dados calorimétricos para as interações que ocorrem na interface sólido/solução (sistema heterogêneo) é bastante complexa, uma vez que vários processos físicos e químicos contribuem para a energia de adsorção [136]. As interações entre um grupo funcional imobilizado e uma espécie em solução são diferentes daquelas que ocorrem nas reações em solução (sistema homogêneo). As diferenças podem ser atribuídas a fatores como: efeito de solvatação, efeitos de dipolos e restrições estéricas [137], sendo que a interação resultante depende da reatividade e acessibilidade do grupo funcional na interface, em relação às espécies presentes na solução. Estudos sobre reatividade de grupos funcionais imobilizados em superfícies indicam que as reações químicas em meio homogêneo são transferíveis para reações em superfícies [138].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal, a imobilização de bases orgânicas na celulose na ausência ou presença mínima de solvente, sendo a cloração uma etapa intermediária, e aplicar os materiais finais na adsorção de metais divalentes em água, determinando as grandezas termodinâmicas.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Clorar a celulose com três diferentes agentes clorantes;
- Imobilizar as bases orgânicas: 1,2-etilenodiamina; 1,4-butilenodiamina; acetilacetona e 2-aminometilpiridina na ausência ou na presença mínima do solvente na celulose clorada mais efetiva;
- Comprovar as modificações através de diversas caracterizações;
- Verificar a capacidade de adsorção de metais divalentes ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) em soluções aquosas e ajustar em diferentes modelos (Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry) ;

- Determinar os parâmetros termodinâmicos da interação metal/centros básicos na interface sólido/líquido.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Reagentes e Solventes**

Os reagentes cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ) (Chemika), cloreto de fosforila ( $\text{OPCl}_3$ ) (Merck), N-clorosuccinimida (Vetec), cloreto de lítio (Vetec), trifetilfosfina (Acros), acetilacetona (Vetec), 2-aminometilpiridina (Aldrich), 1,2-etilenodiamina (Vetec) e 1,4-butilenodiamina (Vetec) e os solventes N,N-dimetilformamida (Vetec), N,N-dimetilacetamida (Vetec) e acetona (Vetec), todos com grau analítico, foram utilizados sem prévia purificação.

A celulose (Cel) microcristalina (Aldrich) utilizada foi seca previamente a uma temperatura de 373 K sob vácuo, por 24 h com a finalidade de remover a água fisicamente adsorvida [139].

Os nitratos divalentes (Vetec) de cobre, níquel, cobalto e zinco foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções dos cátions metálicos foram preparadas em água deionizada.

#### **3.2. Cloração da Celulose**

A cloração da celulose foi realizada utilizando diferentes rotas a partir de três agentes clorantes diferentes: cloreto de tionila, cloreto de fosforila e N-Clorosuccinimida, cujos procedimentos experimentais serão descritos a seguir.

##### **3.2.1. Cloreto de Tionila**

Uma amostra de 10,0 g de celulose microcristalina foi colocada em um balão de fundo redondo de 500  $\text{cm}^3$  com três bocas, sendo adicionados 200

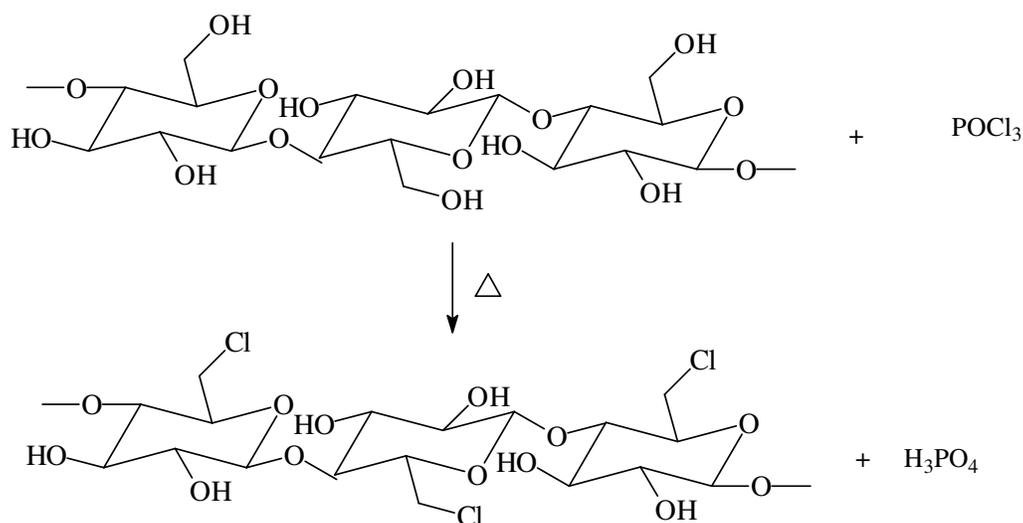
cm<sup>3</sup> de N,N-dimetilformamida (DMF) sob agitação mecânica e aquecimento. Ao chegar a um temperatura próximo a 323 K inicia-se a adição lenta dos 35,0 cm<sup>3</sup> do cloreto de tionila, que foi transferido para o funil de adição com uma seringa, para evitar o mínimo contato deste com o ambiente externo e controlou-se a temperatura para mantê-la num intervalo de 353 a 363 K. Após toda a adição do agente clorante a reação permanece a 353 K, por 4 h, com o intuito de completar a reação [48,49,64].

Em seguida, a solução resultante é reprecipitada com água destilada em banho de gelo, lavando em seguida com solução de hidróxido de amônio diluído para neutralizar e retirar o excesso de produtos indesejáveis formados [48,49,64]. O material final obtido na forma de fibras foi triturado num moinho de facas com o objetivo de se obter o pó, que foi lavado novamente e seco sob vácuo por 24 h à 353 K e o sólido obtido foi denominado CelCl1. O sistema utilizado para a síntese deste material está mostrado na Figura 24 e o esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 25.

### **3.2.2. Cloreto de fosforila**

Para a reação da celulose microcristalina com o  $\text{OPCl}_3$ , o procedimento utilizado e o sistema foram semelhantes àquele da rota com o cloreto de tionila [4,140]. Neste caso o material obtido após a lavagem e secagem sob vácuo por 24 h à 353 K foi um pó que foi denominado CelCl2. O esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 26.





**Figura 26** – Reação proposta para a cloração da celulose com cloreto de fosforila.

### 3.2.3. N-clorosuccinimida

Uma amostra de 10,0 g de celulose foi adicionada em um balão de fundo redondo de três bocas contendo 100 cm<sup>3</sup> de N,N-dimetilacetamida (DMA), e a mistura foi aquecida a 438 K por 1 h sob agitação e em atmosfera de nitrogênio. A temperatura foi diminuída a 363 K, que sofreu adição de 10,0 g de cloreto de lítio sob agitação por 1 h. A suspensão foi mantida sob agitação até obter uma solução totalmente homogênea e límpida. Em seguida, 8,28 g de N-clorosuccinimida e 16,26 g de trifetilfosfina foram adicionados nesta ordem à solução em banho de gelo. Após a adição, a solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 15 min, que em seguida foi precipitado em 400 cm<sup>3</sup> de acetona, obtendo-se assim um pó, que foi lavado com mais acetona e várias vezes com água destilada durante dois dias e finalmente com metanol. O sólido foi seco sob vácuo por 24 h à 353 K,



### 3.3. Funcionalização da superfície da celulose

#### 3.3.1. Celulose clorada com 1,2-Etilenodiamina

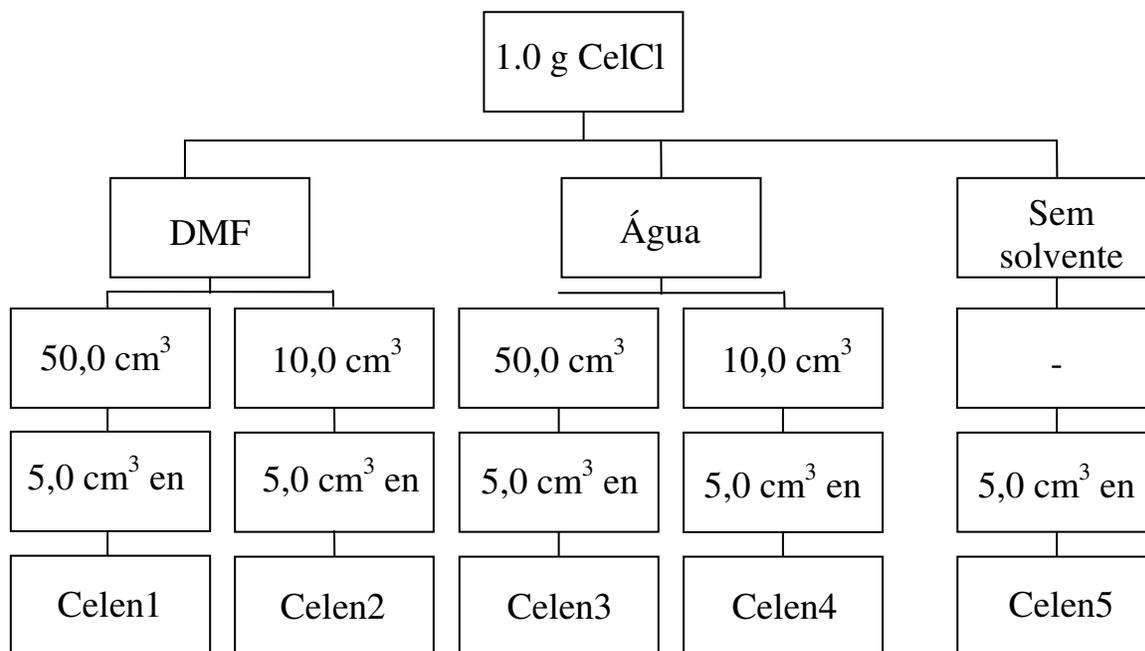
A síntese da celulose modificada quimicamente com etilenodiamina (*en*) consistiu de uma série de experimentos, com variação do tipo e quantidade de solvente, mantendo-se a quantidade do suporte (CelCl) em 1,0g e da base (*en*) em 5,0 cm<sup>3</sup>.

Nestes experimentos foram utilizados dois solventes: água destilada e DMF. Uma outra síntese foi desenvolvida sem solvente sob refluxo por 4 h, conforme mostrado no fluxograma presente na Figura 28. Ao término da reação o sólido foi separado do líquido por filtração a vácuo e lavado com água desionizada, para remover o excesso do reagente, e em seguida foi seco sob vácuo à 353 K, por 24 h [49]. O sistema utilizado para imobilização das bases está mostrado na Figura 29, e o esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 30.

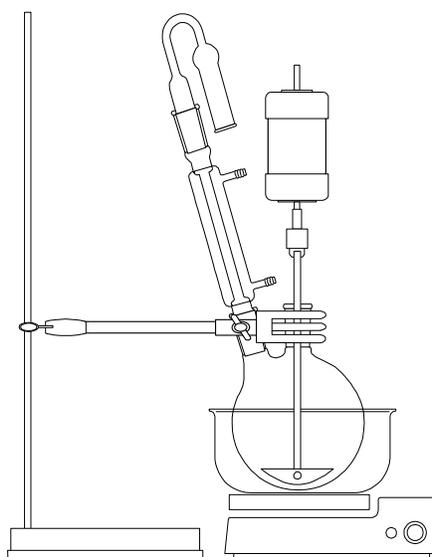
#### 3.3.2. Celen com acetilacetona

Para esta reação, utilizou-se uma amostra de 1,0 g da celulose funcionalizada CelenX (X=1-5) com a adição de 7,75 cm<sup>3</sup> de acetilacetona (*ac*) em refluxo na ausência de solvente por 4 h [48], que corresponde ao número de moles de *en* máximo utilizado para a síntese da Celen. Ao término da reação o sólido foi separado do líquido por filtração a vácuo e lavado com água deionizada, para remover o excesso do reagente e seco sob vácuo por 24 h a 353 K, obtendo-se assim o sólido denominado CelenacX (X=1-5). O

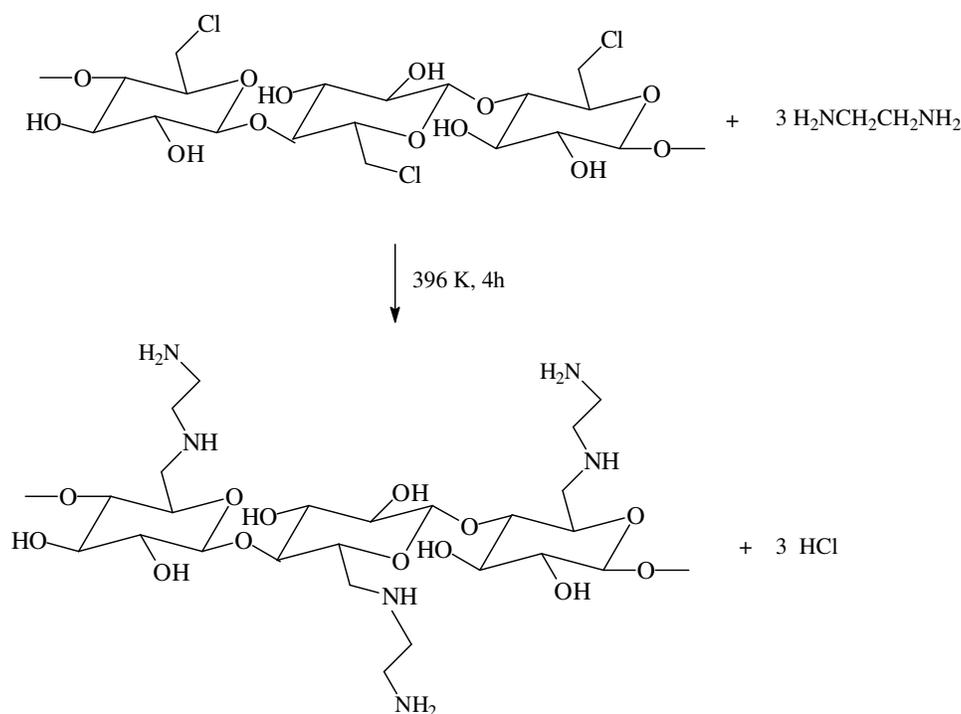
sistema utilizado foi idêntico ao da Figura 29, e o esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 31.



**Figura 28** – Representação das sínteses realizadas com etilenodiamina, variando o tipo (DMF e água) e a quantidade de solvente (50,0 e 10,0 cm<sup>3</sup>), além da ausência de solvente.



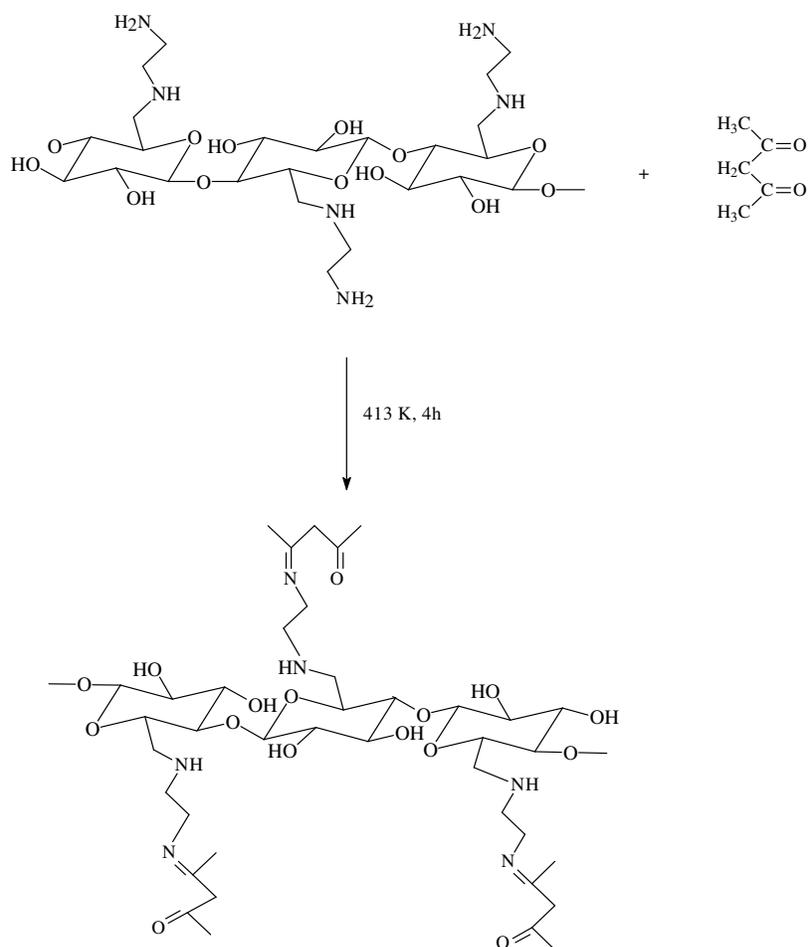
**Figura 29** – Sistema utilizado para a cloração da celulose com cloreto de tionila.



**Figura 30** – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 1,2-etilenodiamina.

### 3.3.3. Celulose clorada com 1,4-butilenodiamina

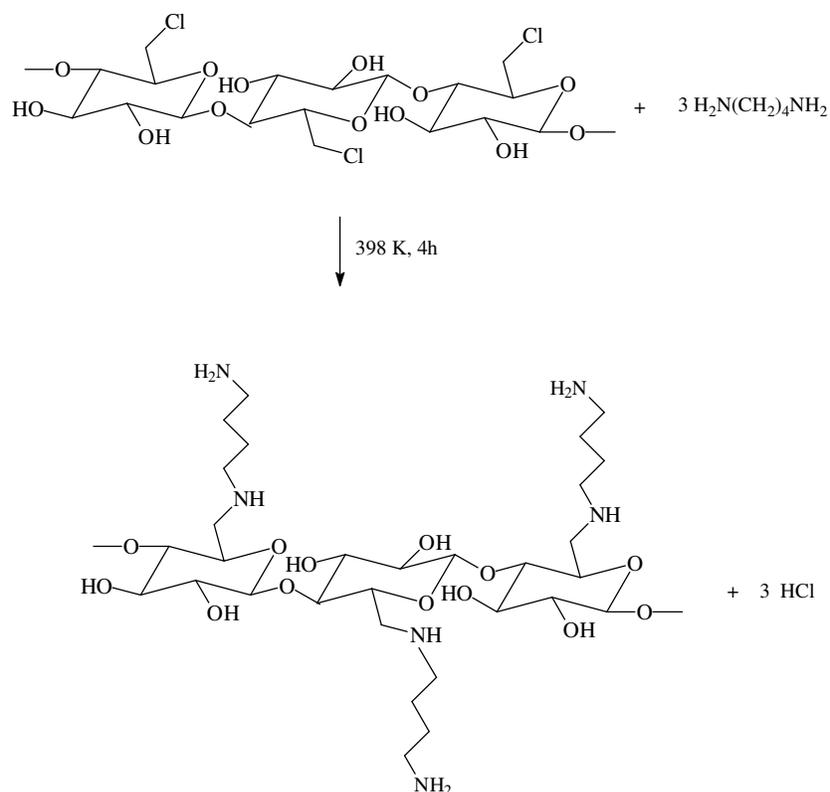
Para a funcionalização da celulose clorada com 1,4-butilenodiamina, foi seguido o procedimento que obteve o melhor resultado para a modificação com a 1,2-etilenodiamina, que foi justamente a síntese sem a adição de solvente [48], porém o produto obtido foi um líquido escuro à temperatura ambiente. Então, realizou-se a síntese utilizando 10,0 cm<sup>3</sup> de água como solvente e obteve-se assim o sólido denominado Celbn. Da mesma forma o sistema utilizado para esta reação foi o mesmo da Figura 29, e o esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 32.



**Figura 31** – Proposta de funcionalização da Celen com acetilacetona.

### 3.3.4. Celulose clorada com 2-aminometilpiridina

Para esta funcionalização, uma amostra de 1,0 g da CelCl reagiu com 14,6 cm<sup>3</sup> de 2-aminometilpiridina (am) na ausência de solvente em refluxo por 4 h [48]. Em seguida o sólido foi obtido a partir de uma filtração a vácuo, o qual foi lavado com água destilada para remoção do excesso do reagente, e seco sob vácuo por 24 h a 353 K, obtendo-se assim o material Celam. O sistema utilizado para esta reação é o mesmo foi mostrado na Figura29, e o esquema proposto para esta reação encontra-se na Figura 33.

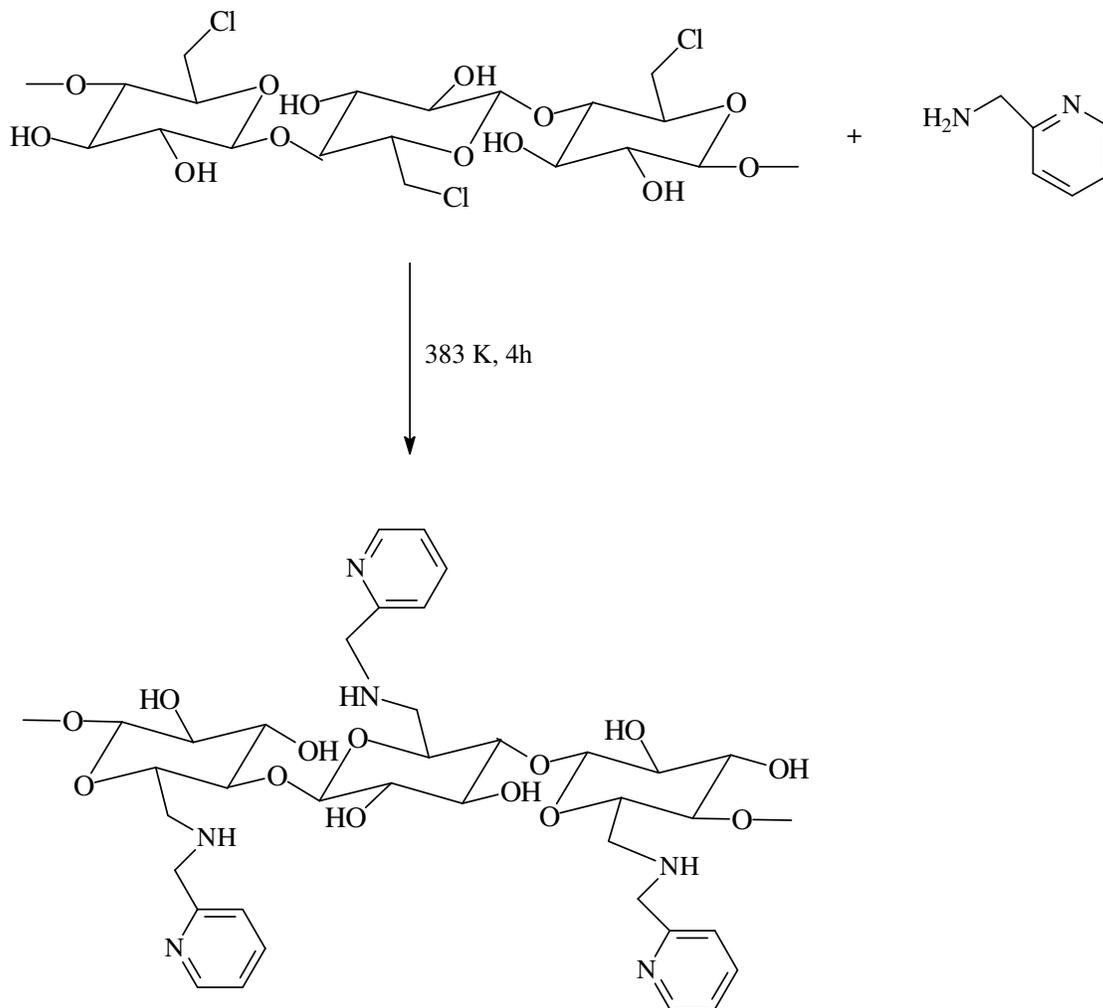


**Figura 32** – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 1,4-butilenodiamina.

### 3.4. Caracterização dos Materiais

#### 3.4.1. Análise Elementar

A análise elementar de nitrogênio e cloro teve o objetivo de determinar os teores destes elementos imobilizados covalentemente na superfície da celulose. As determinações de nitrogênio foram feitas em um analisador elementar Perkim Elmer 2400, no Instituto de Química da Unicamp. Utilizou-se também o mesmo instrumento do Instituto de Química da USP – São Paulo, para determinação de cloro.



**Figura 33** – Proposta de funcionalização da celulose clorada com 2-aminometilpiridina.

### 3.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro FTIR Bomem da série MB pelo método da pastilha em KBr com 1% de amostra, em 32 varreduras, na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **3.4.3. Ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ e de $^{31}\text{P}$**

A ressonância magnética nuclear (RMN) do núcleo de carbono 13 para sólido foram obtidas pela técnica de polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS), no espectrotômetro Bruker AC 300 à temperatura ambiente. O tempo de relaxação utilizado foi de 3 s, tempo de aquisição 50 ms, tempo de contato 3 ms, uma frequência de rotação de aproximadamente 4 MHz e frequência de ressonância 75 MHz.

Os espectros no estado sólido de RMN de fósforo 31 com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS), foram obtidos no espectrômetro Bruker AC 300 a 121 Mhz, utilizando as seguintes condições experimentais: tempo de aquisição de 45 ms, seqüência de pulso com tempo de contato de 100  $\mu\text{s}$  e intervalo de pulso de 10 s. O ácido fosfórico foi utilizado como referência para calibrar a escala de deslocamento químico.

### **3.4.4. Termogravimetria**

A termogravimetria foi utilizada como método de determinação da estabilidade térmica dos compostos e acompanhar a efetividade das reações sugeridas. As curvas TG foram obtidas em um instrumento da DuPont, modelo 9900, numa faixa de temperatura de 298 até 1273 K à uma velocidade de aquecimento  $0,167\text{ K s}^{-1}$ , utilizando argônio como gás de arraste a um fluxo de  $1,67\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ .

### 3.4.5. Difração de raios X

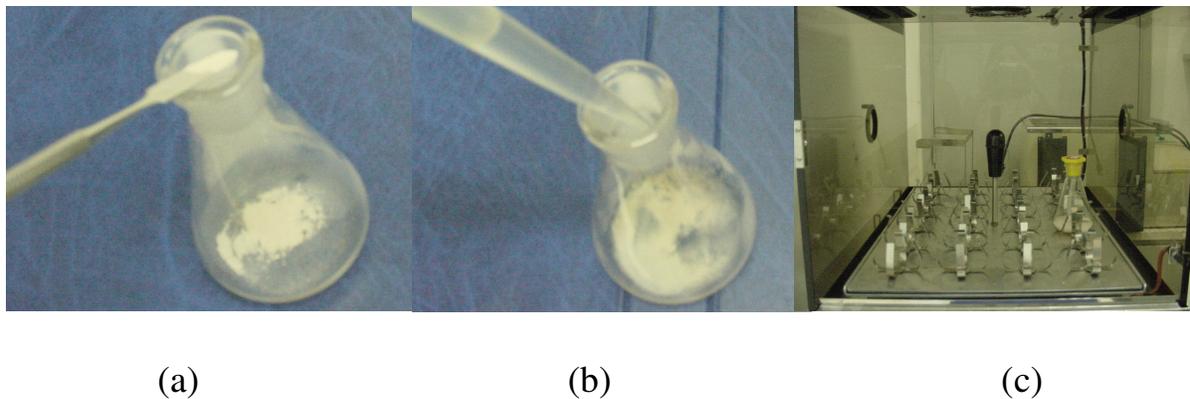
Esta técnica foi utilizada para verificar a microcristalinidade da celulose utilizada, assim como verificar a cristalinidade dos materiais sintetizados, através do instrumento Shimadzu, modelo XD3 A, na faixa  $2\theta$  entre 5 e 50°. A velocidade de varredura foi de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ , utilizando a fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com comprimento de onda 154,06 pm.

### 3.5. Adsorção de cátions

O método de batelada foi usado para a adsorção de cátions em meio aquoso com as celulosas quimicamente modificadas. Nessas medidas, amostras de aproximadamente 20 mg do sólido foram suspensas em  $25,0 \text{ cm}^3$  das soluções aquosas de cátions divalentes, com concentrações variando de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , sendo que a suspensão foi mecanicamente agitada em um banho termostatizado a  $298 \pm 1 \text{ K}$  [9,143], conforme mostra na Figura 34. Numa série de experimentos tendo massa constante do suporte em função do tempo verificou-se que o equilíbrio foi alcançado em 4 h. Assim, adotou-se esse tempo para a obtenção das isotermas. No final da agitação, eram retiradas alíquotas do sobrenadante e a quantidade do metal remanescente foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). As quantidades de adsorventes  $N_f$  foi calculado aplicando a expressão

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m} \quad \text{Eq. 9}$$

sendo  $N_i$  e  $N_s$  são os números de moles dos cátions do início e no equilíbrio em solução e  $m$  é a massa da matriz em grama.



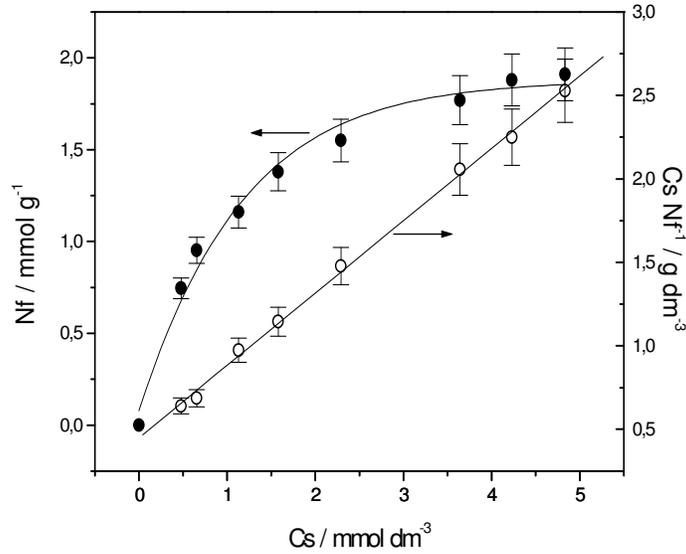
**Figura 34** – Adição de 20 mg da matriz (a); adição de 25,00 cm<sup>3</sup> de solução do cátion metálico em estudo (b) e mesa agitadora (c).

A constante de equilíbrio pode ser obtida através da linearização dos dados de adsorção de acordo com a Equação 10 que é a expressão modificada de Langmuir [114,144]:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N^s} + \frac{1}{N^s b} \quad \text{Eq. 10}$$

sendo  $C_s$  a concentração do cátion presente no sobrenadante no equilíbrio (mol dm<sup>-3</sup>),  $N_f$  o número de moles fixos de cátion metálico na matriz,  $N^s$  é o número de moles para a formação da monocamada (mol g<sup>-1</sup>), e  $b$  uma constante relacionada a constante de equilíbrio.

Na representação gráfica de  $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ , tem-se a linearização da isoterma de concentração da qual se obtém os coeficientes angular e linear da reta, possibilitando o cálculo das constantes  $N^s$  e  $b$ , conforme mostra a Figura 35.



**Figura 35-** Isoterma e a sua forma linearizada para a adsorção de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em Celen5 em solução aquosa de concentrações variando de  $5,0 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  e a massa em torno de 20 mg, sendo apresentado o número de moles fixados ( $N_f$ ) versus a concentração do cátion metálico no equilíbrio ( $C_s$ ).

Para compararmos os modelos, três ferramentas estatísticas foram utilizadas. A primeira é o coeficiente de correlação ( $r$ ) obtido a partir da regressão linear de cada equação, que é um fator de escala encontrado pela razão de cada desvio individual, pelo desvio padrão da variável correspondente, dado este que foi calculado pelo *software Oringin*<sup>®</sup> 7.5 [145]. Outra ferramenta utilizada é o somatório do quadrado dos erros (SQE), que é mostrado na equação 11, sendo este calculado através do somatório do quadrado da diferença entre o  $N_f$  experimental e o  $N_f$  calculado em cada ponto da isoterma para cada modelo [119]:

$$SQE = \sum_{i=1}^m (N_{f_{exp_i}} - N_{f_{calc_i}})^2 \quad \text{Eq. 11}$$

A última ferramenta estatística utilizada para verificar a eficiência e ajuste dos modelos foi o desvio padrão (DP), que é calculado através da raiz quadrada do produto do SQE, com a razão entre a unidade e a diferença entre o número de pontos presentes em cada isoterma e os parâmetros presentes em cada modelo [119]. A equação matemática que representa esta ferramenta é mostrada na equação 12.

$$DP = \sqrt{\frac{1}{m-p} \sum_{i=1}^m (N_{f_{exp_i}} - N_{f_{calc_i}})^2} \quad \text{Eq. 12}$$

sendo que  $N_{f_{exp}}$  é o número de moles adsorvido experimentalmente,  $N_{f_{calc}}$  é o número de moles calculado a partir de cada modelo,  $m$  é o número de pontos presente em cada isoterma e  $p$  são os parâmetros presentes em cada equação.

### 3.6. Calorimetria

Os efeitos térmicos resultantes da quimissorção dos cátions metálicos com a celulose foram acompanhados em um sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, utilizando o sistema ilustrado na Figura 36. Esse equipamento vem sendo utilizado em nosso grupo no monitoramento de diferentes processos interativos envolvendo diferentes tipos de sistemas como, por exemplo a intercalação de amins alifáticas e aromáticas em fosfatos [127], microrganismos em solos [146], adsorção de corantes em quitosana [129], adsorção de cátions metálicos em filossilicatos modificados [130], em crisotilas modificadas [8], em sílicas quimicamente modificadas [131,132,133] e em quitosanas modificadas [134].

Neste processo, uma amostra da matriz de aproximadamente 20 mg foi suspensa em 2,0 cm<sup>3</sup> de água na célula calorimétrica cilíndrica de aço inox. A

ampola é conectada à uma haste na qual está preso um agitador de ouro, conforme apresenta a Figura 36. Essa haste contém um motor de agitação removível e três trocadores de calor, que é então introduzida, em três etapas com cerca de 15 min cada operação, no cilindro de medida do calorímetro, o qual está mantido à temperatura de  $298,15 \pm 0,20$  K, através de um banho termostaticado. Ao atingir a posição na qual se encontram as termopilhas é ligada a agitação em 90 rpm.

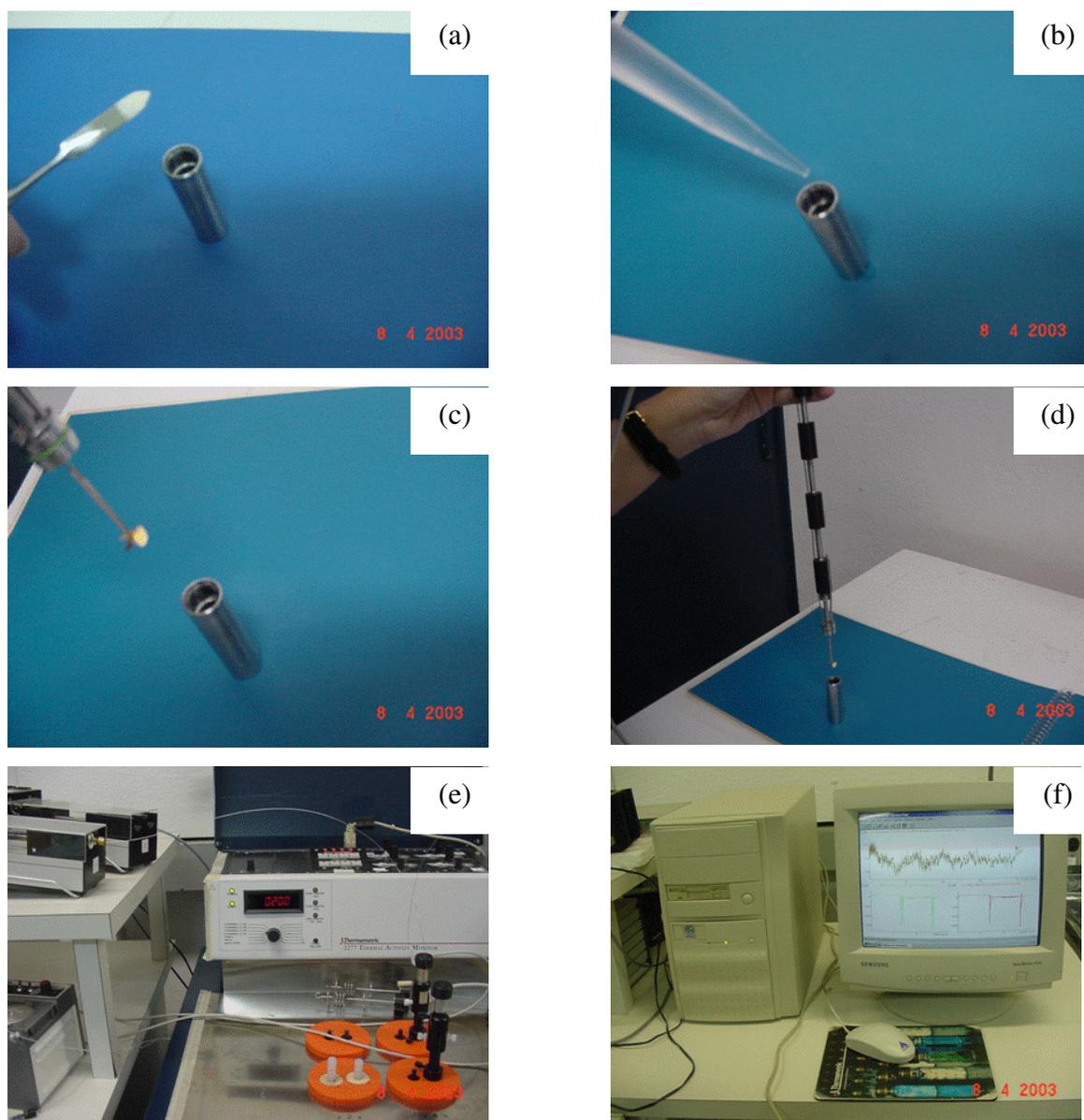
Depois de estabelecido o equilíbrio térmico, a solução do cátion metálico de aproximadamente  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  é adicionada com o auxílio de uma microseringa automática de  $0,50 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ , que é conectada ao sistema, através de uma cânula de aço inoxidável. Quando não se observa variação na linha base, alíquotas de  $10,0 \text{ mm}^3$  da solução do titulante são adicionadas sucessivamente à solução, em intervalo de tempo que depende de cada sistema, sendo que para a celulose quimicamente modificada ficou em torno de 2 h. Para cada incremento adicionado, o efeito térmico devido à reação de adsorção é detectado, enviando um sinal elétrico ao sistema microcalorimétrico, que é ampliado e registrado em um computador.

### 3.6.1. Isotermas calorimétricas

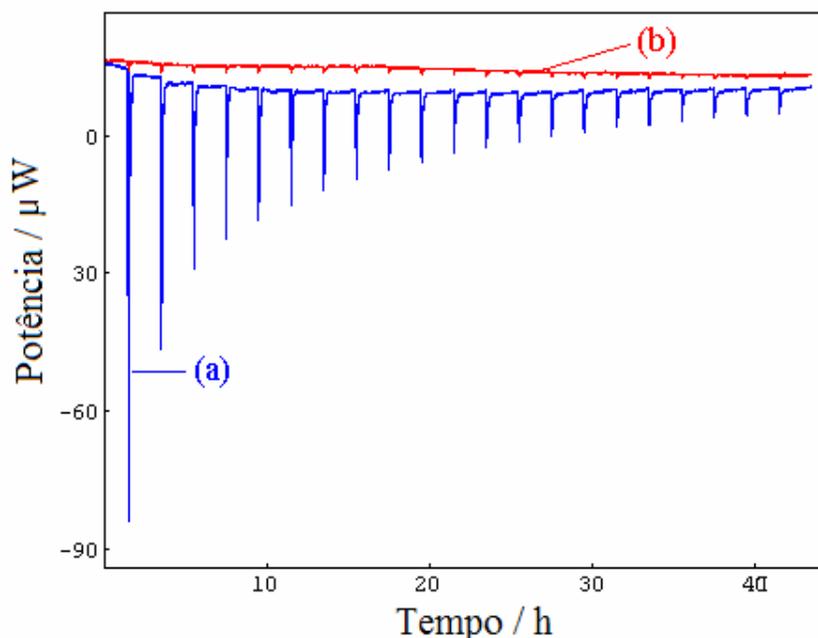
O efeito térmico relativo a cada incremento de titulação é obtido através da integração da área sob a curva expressa pela Equação 13:

$$Q = Pt \quad \text{Eq. 13}$$

sendo Q o efeito térmico diferencial e P é a potência no tempo t. O registro é obtido em forma de uma curva potência ( $\mu\text{W}$ ) em função do tempo (h), conforme a Figura 37.



**Figura 36-** Esquema de uma seqüência de operações realizadas no calorímetro, mostrando a adição da amostra na ampola (a); adição do solvente (b); ampola conectada à haste (c); haste (d); microcalorímetro (e) e o computador (f), onde os sinais são registrados através de um software.

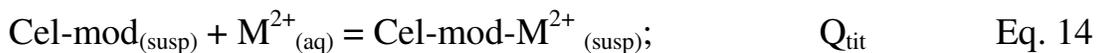


**Figura 37-** Curva potência versus tempo: titulação de aproximadamente 20 mg de Celen5 com injeções de 10 mm<sup>3</sup> de nitrito de níquel 0,10 mol dm<sup>-3</sup> (a) e diluição desta solução em água (b), onde se observa o efeito térmico.

Conforme descrito anteriormente, para cada sistema em estudo, dois outros experimentos foram realizados para descontar o efeito térmico da adsorção, ou seja, o da adição do solvente sobre a matriz, que resulta efeito nulo e o de diluição da solução do metal no próprio solvente água, para completar o ciclo termodinâmico.

O efeito líquido da titulação calorimétrica pode ser observado pela seqüência de reações que ocorrem dentro da cela de medida. Neste caso, as matrizes de celulose modificadas (Cel-mod) foram tituladas com os cátions metálicos divalentes ( $M^{2+}$ ) cobre, cobalto, níquel e zinco. O ciclo termodinâmico aplicado à seqüência de titulações é representado pelas Equações 14 a 17, notando-se o efeito interativo entre as matrizes modificadas

e os cátions ( $Q_{\text{tit}}$ ) e as diluições das matrizes ( $Q_{\text{hid}}$ ) e dos cátions ( $Q_{\text{dil}}$ ) para obter assim o efeito térmico resultante ( $Q_{\text{R}}$ ), como exposto:



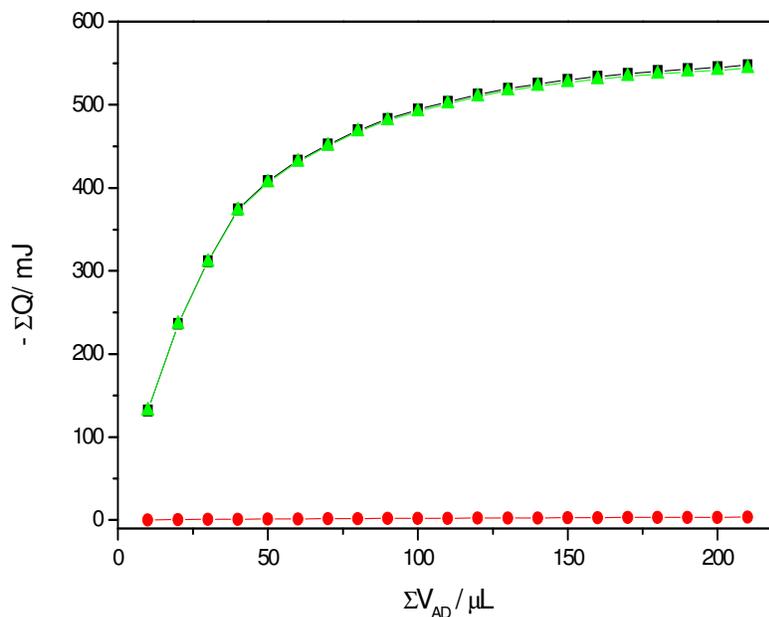
Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante ( $\Sigma_{\text{R}}Q$ ) pode ser determinado pela expressão

$$\Sigma_{\text{R}}Q = \Sigma_{\text{tit}}Q - \Sigma_{\text{hid}}Q - \Sigma_{\text{dil}}Q \quad \text{Eq. 18}$$

sendo o  $\Sigma_{\text{hid}}Q$  nulo, a equação é simplificada a:

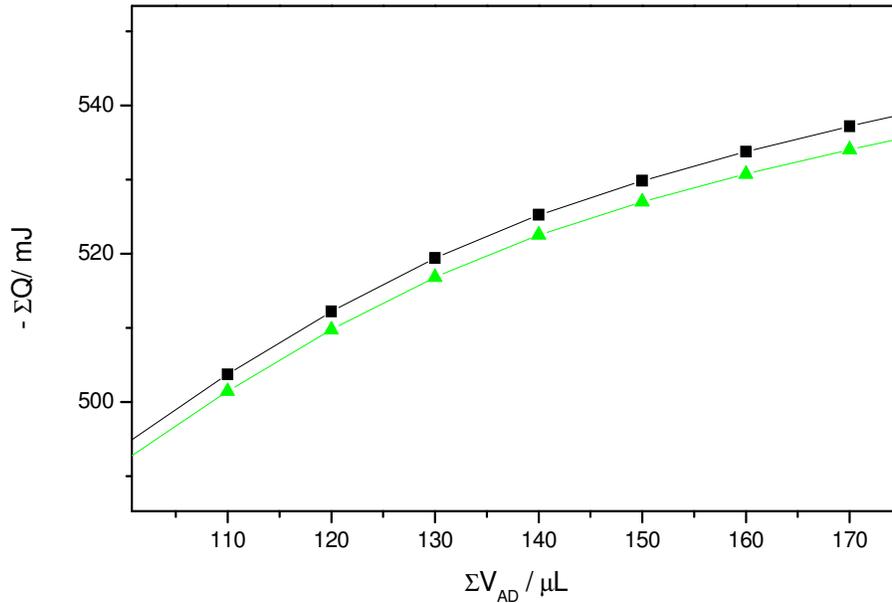
$$\Sigma_{\text{R}}Q = \Sigma_{\text{tit}}Q - \Sigma_{\text{dil}}Q \quad \text{Eq. 19}$$

cujos resultados para a titulação da solução de nitrato de cobre sobre Celen5 estão na Figura 38.



**Figura 38-** Curva de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre com a matriz Celen5, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma_{\text{tit}}Q$  (— ■ —), diluição  $\Sigma_{\text{dil}}Q$  (— ● —) e resultante  $\Sigma_{\text{R}}Q$  (— ▲ —).

Como se nota, devido ao efeito baixo de diluição, a resultante pouco difere da titulação, para ilustrar a diferença, a Figura 38 ampliada demonstra em uma faixa estreita esse comportamento, como podemos observar na Figura 39.



**Figura 39**– Ampliação da curva de titulação calorimétrica da interação de nitrato de cobre com a matriz Celen5, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação  $\Sigma_{tit}Q$  (— ■ —) e resultante  $\Sigma_R Q$  (—▲—), numa faixa de concentração estreita.

### 3.6.2. Tratamento de dados

A entalpia integral ( $\Delta_R h$ ) é calculada pelo quociente entre o efeito térmico integral resultante (J) pela massa (g) da matriz utilizada no processo :

$$\Delta_R h = \frac{\Sigma Q_R h}{m} \quad \text{Eq. 20}$$

Através da Equação de Langmuir [147,148] modificada foi calculada a entalpia integral para a formação de uma monocamada ( $\Delta_{\text{int}}h$ ), cujo modelo é adequado para descrever vários tipos de sistemas [8,127,129-134,146-148], conforme a Equação 21:

$$\frac{X}{\Delta_R h} = \frac{1}{(K-1)\Delta_{\text{int}} h} + \frac{X}{\Delta_{\text{int}} h} \quad \text{Eq. 21}$$

em que  $X$  é a fração molar dos cátions metálicos em solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulante,  $\Delta_R h$  é a entalpia resultante do processo interativo ( $\text{J g}^{-1}$ ),  $K$  é uma constante que inclui a constante de equilíbrio e  $\Delta_{\text{int}}h$  é a entalpia específica da reação. O valor de  $X$  nessa equação é obtido indiretamente por não ser possível determiná-lo experimentalmente, devido ao pequeno incremento de volume de adição em cada etapa, o que não permitiria a retirada de alíquotas para titular e assim determinar o número de moles que interagiria.

Dessa forma, uma isoterma de adsorção é obtida, através do processo de batelada e nas mesmas condições é efetuada a titulação calorimétrica. Os dados obtidos no laboratório são ajustados conforme a outra equação modificada de Langmuir [114,131,148] (Eq. 9), apresentada anteriormente, que através da representação gráfica de  $C_S/N_f$  em função de  $C_S$ , tem-se a linearização da isoterma de concentração da qual se obtém os coeficientes angular e linear da reta, possibilitando o cálculo das constantes  $N^s$  e  $b$ .

A partir da Equação 9, isolando-se o valor de  $N_f$ , tem-se que  $N_f = C_S/(A + BC_S)$ , onde  $A = 1/N_S b$  e  $B = 1/N_S$  que são os coeficientes da Equação de Langmuir, sendo  $A$  e  $B$ , os coeficientes obtidos pela regressão linear. Substituindo o valor de  $N_f$  na Equação que determina  $N_s$ , tem-se a Equação 22:

$$N^s = N_f - [C_S/(A+BC_S)] \quad \text{Eq. 22}$$

O valor de  $C_S$  depende do volume total de solução no vaso de reação  $V_{tot}$  e do número de cátions presentes, ou seja,  $C_S = N_{sob}/V_{tot}$ . Aplicando-se esse valor na Equação 22 e rearranjando-a, obtém-se a Equação 23 de segundo grau em  $N_{sob}$ :

$$BN_{sob}^2 + N_{sob}(AV_{tot} - N_{ad}B + m) - V_{tot}N_{ad}A = 0 \quad \text{Eq. 23}$$

Através da determinação da raiz positiva na equação acima, os valores de  $X$  são estimados e o gráfico de  $\Delta_r h$  em função da fração molar  $X$  pode ser representado estabelecendo a isoterma calorimétrica do processo. A linearização dessa curva através do gráfico  $X/\Delta_r h$  em função de  $X$  permite determinar  $\Delta_{int}h$  e  $K$  através dos coeficientes angular e linear da reta, respectivamente, conforme a Figura 40.

Com esses resultados obtidos, a variação de entalpia molar do processo é então calculada pela Equação 24:

$$\Delta H = \Delta_{int}h/N^S \quad \text{Eq. 24}$$

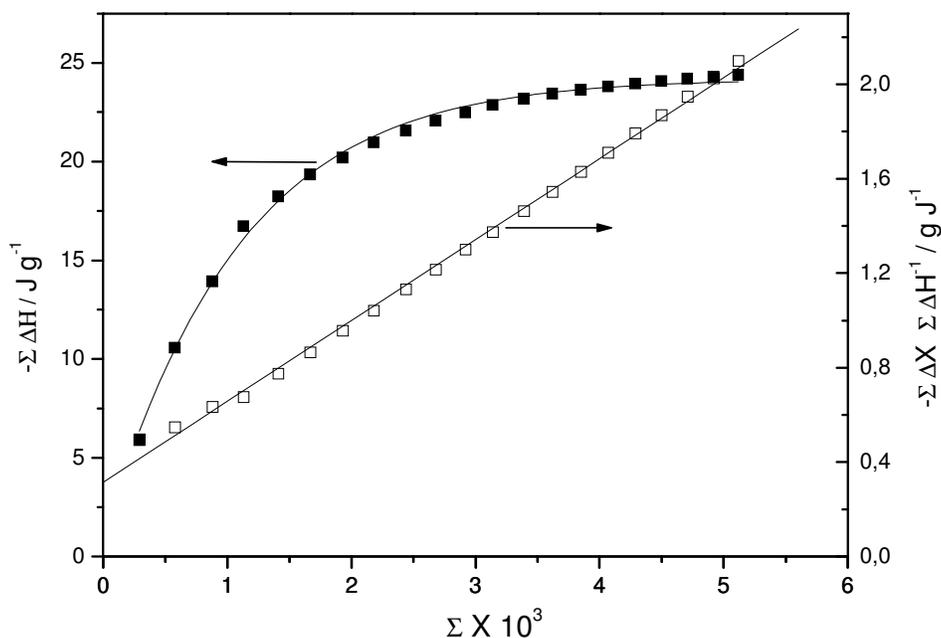
As variações de energia livre de Gibbs e entropia podem ser calculadas pelas equações 25 e 26 [149], respectivamente, em que  $T$  é a temperatura em escala absoluta 298,15 K e  $R$  é a constante dos gases ideais, cujo valor é 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \text{Eq. 25}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. 26}$$

Cada medida experimental tem um erro decorrente da precisão do método utilizado nas medidas individuais. Assim, os erros foram calculados considerando todos os dados usados nas medidas, tanto calorimétricas, quanto em bateladas realizadas no laboratório, como coeficientes linear e angular das

retas, concentração inicial dos cátions, volume total utilizado nas bateladas, etc.



**Figura 40** - Isotherma calorimétrica de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em torno de 20 mg de Celen5, mostrada no gráfico de  $\Delta_p h$  versus X (■), com adições de  $10 \text{ mm}^3$  da cobre  $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$  e a forma linearizada desta interação (□) a  $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$ .

Um dos objetivos consistiu na aquisição de dados quantitativos que ocorrem na interface sólido/líquido, cujo modelo de ajuste de dados foi desenvolvido no laboratório.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Cloração da Celulose

#### 4.1.1. Análise Elementar

A análise elementar de cloro é de fundamental importância para as celuloses cloradas, pois é através dela que determinamos quantitativamente os grupos hidroxilas que reagiram para a substituição do cloro na superfície do biopolímero celulose, determinando assim qual foi a rota mais efetiva neste trabalho.

Os dados referentes à análise elementar de cloro (Cl) pelas três rotas utilizadas, o grau de funcionalização (GF), assim como o grau de substituição (GS), encontram-se na Tabela 3. O grau de funcionalização é calculado a partir da quantidade de cloro presente na matriz baseando-se na massa molar e o grau de substituição é determinado na razão entre o percentual de cloro encontrado e o valor teórico para um GS 1,00.

**Tabela 3** – Percentual de cloro, grau de funcionalização e grau de substituição nas superfícies cloradas por diferentes rotas.

<b>Matriz</b>	<b>Cl / %</b>	<b>GF / mmol g<sup>-1</sup></b>	<b>GS</b>
CelCl1	17,58 ± 0,10	4,95 ± 0,03	1,00
CelCl2	2,73 ± 0,08	0,77 ± 0,02	0,14
CelCl3	1,34 ± 0,12	0,38 ± 0,03	0,07

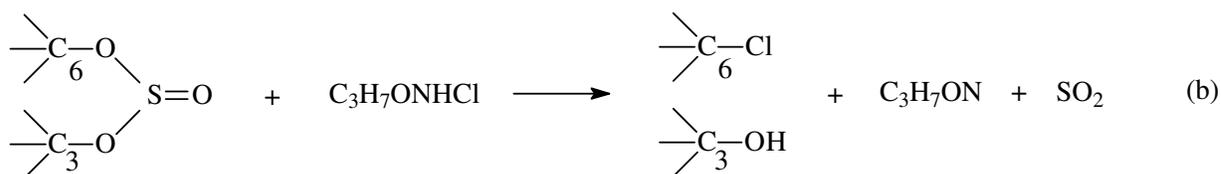
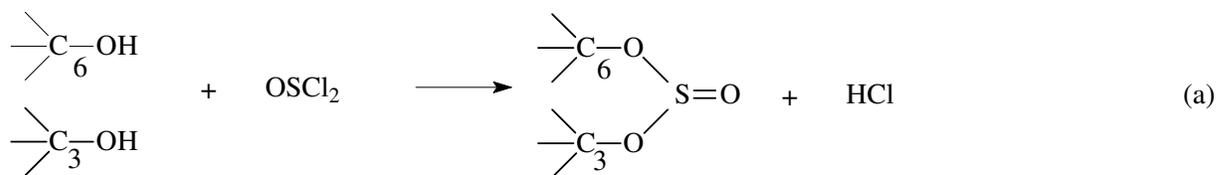
A partir dos dados apresentados na Tabela 3, podemos observar que a rota mais efetiva foi para a CelCl1, que corresponde a cloração com cloreto de tionila, obtendo assim um grau de substituição semelhante aos já descritos na literatura,

cujos valores de substituição estão na faixa 0,96-1,00 [119], e 0,96 [64]. Em outra publicação [58], a quantidade de cloro presente no material final foi bem inferior, porém por esta rota foi utilizada piridina como solvente. Ao tentar reagir o cloreto de tionila com a celulose em meio básico [58] observou-se que uma quantidade significativa de enxofre havia ficado presente na matriz e que esta quantidade era muito próxima à quantidade de cloro, ocorrendo dois processos de modificação simultâneos, numa razão cloro/enxofre 1:1.

A cloração com cloreto de tionila ocorre sob condições muito ácidas, mas mesmo assim uma pequena quantidade de enxofre estava presente na celulose após o ataque nucleofílico, sendo este numa razão 8:1 (Cl/S). No presente trabalho foi utilizado DMF como solvente, e observou-se que uma quantidade de enxofre permaneceu na matriz, sendo este num total de  $4,10 \pm 0,03 \%$ , representando  $1,28 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ , numa razão 4:1. Este valor é praticamente o dobro da quantidade obtida anteriormente [58], cujo mecanismo proposto para a incorporação encontra-se na Figura 41a. Como se nota o enxofre deve reagir nos carbonos 2 e 3 ou 3 e 6 da celulose, porém a instabilidade deste composto formado é muito baixa. O composto proposto pode ter sido formado, porém não se descarta a possibilidade de ser resíduo de síntese por não ter sido lavado com o solvente ideal. A possibilidade deste composto se formar numa etapa intermediária também não é descartada devido a instabilidade, como mostrada na Figura 41b para a reação utilizando DMF que é semelhante à reação que utilizou piridina como solvente. Neste caso tem-se um intermediário, com a probabilidade maior de reagir entre os carbonos 3 e 6, e a parte que permaneceu presente deva ter reagido entre os carbonos 2 e 3 [58].

A possibilidade de se ter um resíduo na síntese não é descartada devido a reação ocorrer parcialmente em meio homogêneo. Após o ataque nucleofílico do cloreto de tionila, a celulose é reprecipitada no final da reação. Nestas condições o produto formado é um polímero bastante resistente, que só é transformado em pó

com o auxílio de força mecânica, e requer uma lavagem após a pulverização, o que pode ainda ter ficado impregnado com enxofre entre as microfibrilas da celulose reprecipitada.



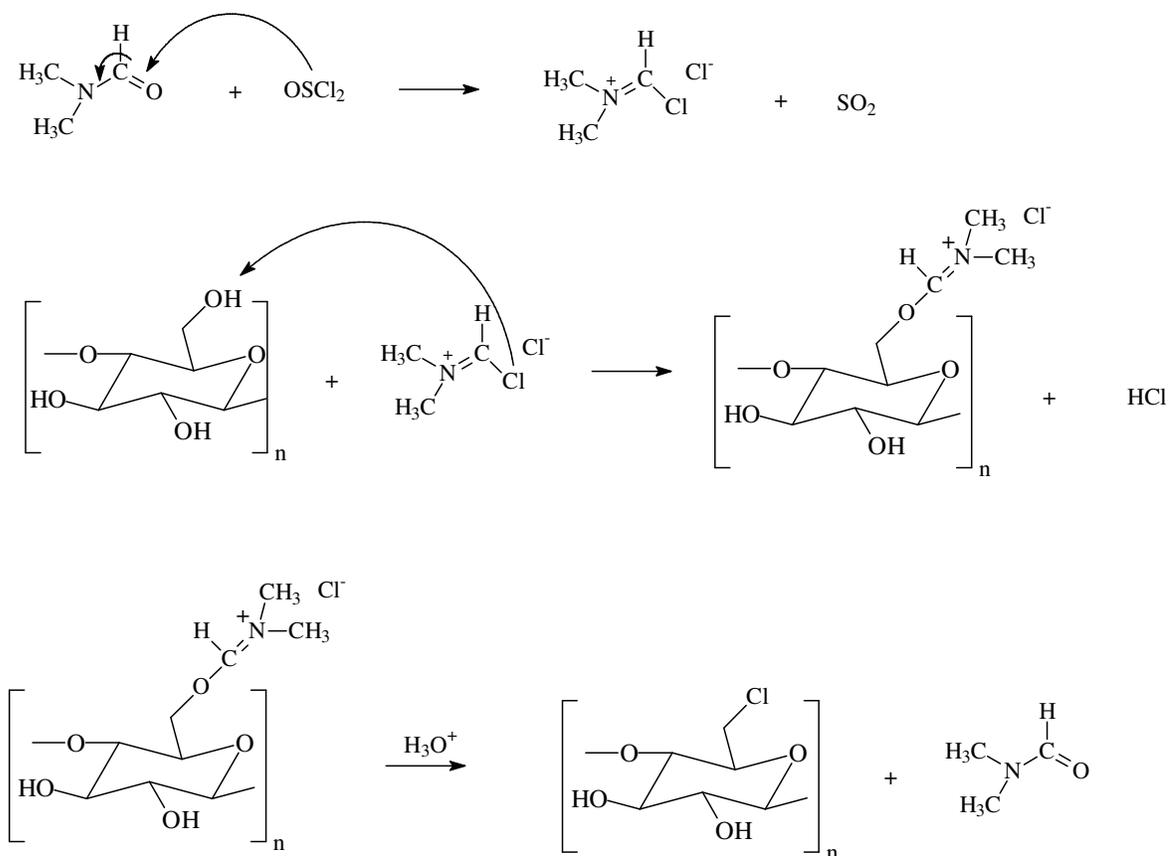
**Figura 41** – Possibilidade de reação do cloreto de tionila na celulose: (a) formação do éster cíclico ou (b) cloração do carbono 6, sendo o éster uma etapa intermediária.

Outro mecanismo de incorporação é proposto [50] para a cloração da celulose, com a formação de um sal como etapa intermediária a partir da reação com cloreto de tionila em DMF, que reage em seguida na celulose, liberando o solvente e formando a celulose clorada, como mostrado na Figura 42. Neste trabalho também é atribuída a formação de um mono éster do ácido sulfuroso na celulose, porém em quantidade bem menores, que já foram discutidas anteriormente.

Outros trabalhos utilizaram cloreto de tionila como agente clorante, mas nenhum tipo de estudo foi explorado no entendimento de se ter a celulose clorada, apenas as etapas subseqüentes foram estudadas [43,150].

Para a celulose clorada com cloreto de fosforila, a quantidade de cloro foi bem menor se comparada com a quantidade obtida para a cloração com o cloreto de tionila. Na literatura apenas um trabalho com  $\text{OPCl}_3$  reporta a quantidade de cloro na celulose clorada por esta rota, com um grau de substituição 0,35 [66], um

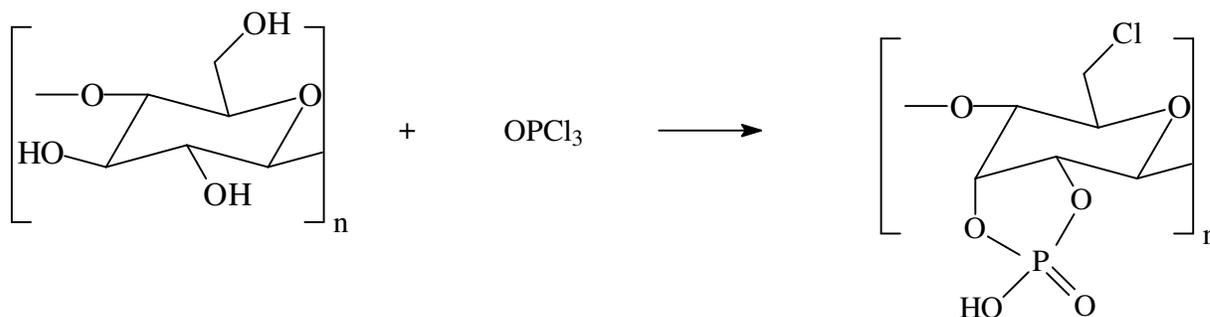
pouco superior ao conseguido neste trabalho, porém bem inferior ao da cloração com o cloreto de tionila. Outras publicações utilizaram o cloreto de fosforila para cloração da celulose, como etapa intermediária para imobilização de bases orgânicas, porém não determinaram quantitativamente e conseqüentemente não comprovaram a efetividade da reação [4,52,68-72].



**Figura 42** – Mecanismo proposto para a cloração da celulose com cloreto de tionila utilizando DMF como solvente.

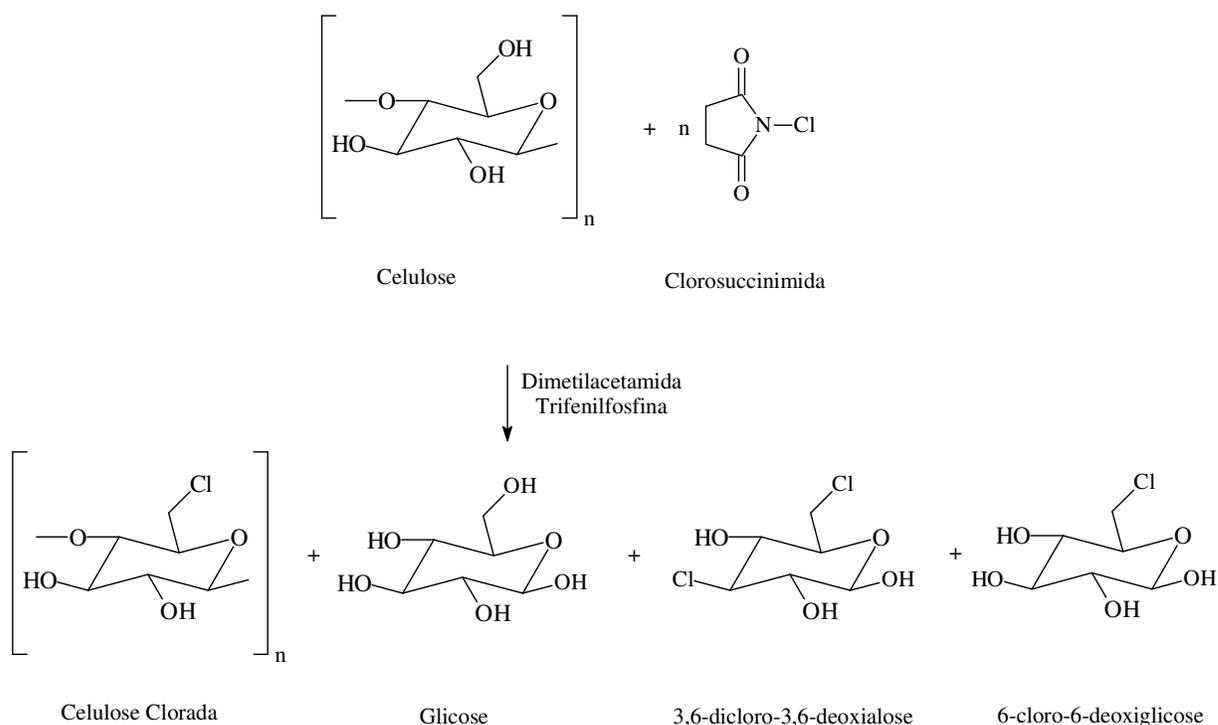
Considerando a reação com o cloreto de tionila, conforme os mecanismos propostos e a quantidade de enxofre presente na matriz, foi determinada a presença de fósforo através da ressonância magnética nuclear para <sup>31</sup>P no estado sólido. A partir deste resultado podemos propor um mecanismo para a imobilização do fósforo (na forma de fosfato), como proposto na Figura 43,

considerando a reação de cloração ocorrendo no carbono 6, e a de fosfatação ocorrendo nos carbonos 2 e 3, que serão comprovadas pelas técnicas espectroscópicas, como também na possibilidade de ocorrer processos simultâneos, pois assim como para CelCl1 que há presença de enxofre, neste material há cloro e fósforo. A reação de fosfatação em superfícies hidroxiladas com o  $\text{OPCl}_3$  já é conhecida em outras superfícies [151].



**Figura 43** – Reação do cloreto de fosforila com a celulose.

Já a terceira rota utilizada para a cloração, obtida sob condições homogêneas, foi a rota menos efetiva das três com relação a quantidade de cloro, como vimos na Tabela 3. Nesta rota as possibilidades de formarem outros produtos, como mostrados para as duas rotas anteriores são bem remotas e nenhuma atribuição é feita com relação a isso na literatura. Uma vez que, foram mantidas as mesmas proporções para as três rotas, podemos afirmar que esta rota foi a menos efetiva. Porém, dados da literatura mostram que quando um excesso de reagentes é usado, são obtidos graus de substituições elevados, como: 1,54 [56] e 1,84 [142], sendo estas substituições nos carbonos 6 e 2, nesta ordem. Porém, foi observado por cromatografia gasosa que, a medida que aumenta a quantidade de reagentes para haver uma reatividade maior de cloro imobilizada, há formação de resíduos de glicose, de 6-cloro-6-deoxiglicose e de 3,6-dicloro-3,6-dideoxialose [56], cujas estruturas encontram-se na Figura 44.



**Figura 44** – Cloração da celulose com N-clorosuccinimida e os resíduos formados.

#### 4.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Dentre os métodos espectroscópicos utilizados para caracterização de modificações de superfícies, o vibracional na região do infravermelho, conduz à uma rica fonte de informação para avaliar qualitativamente a presença de grupos incorporados à celulose, comprovando a modificação da superfície, ou seja, o sucesso na operação.

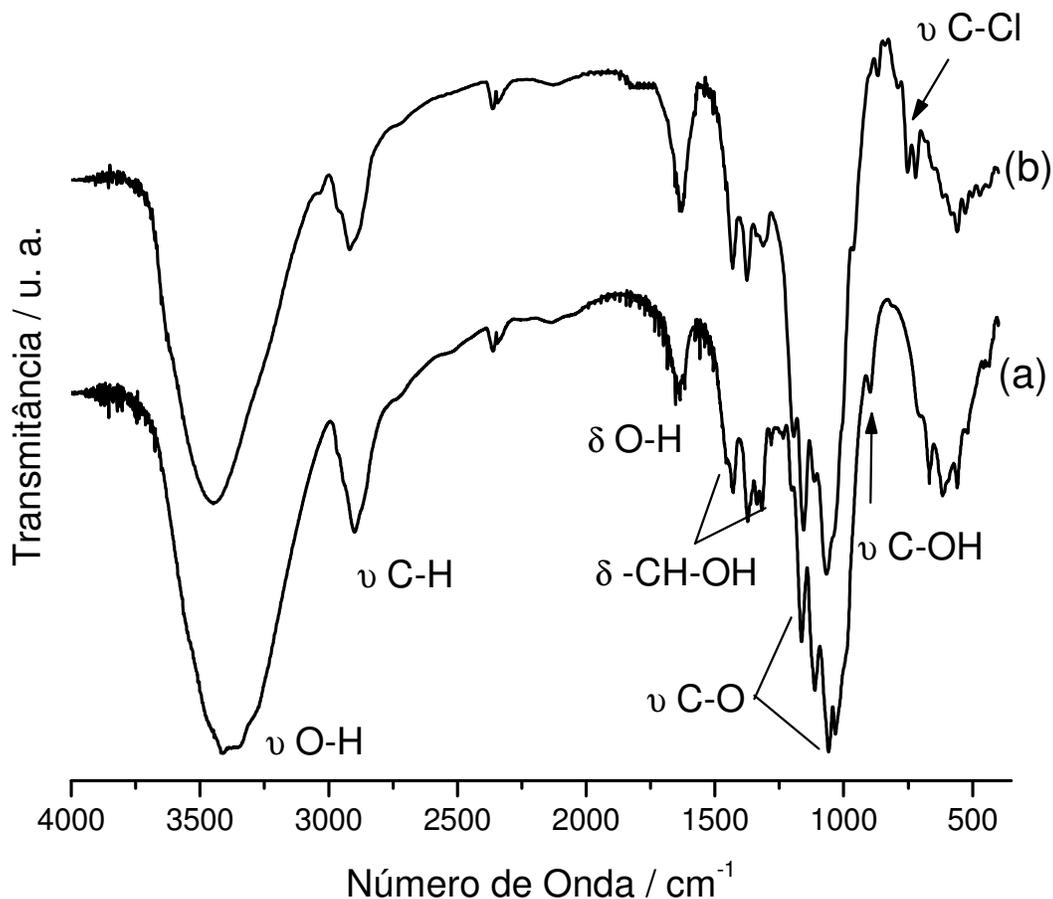
O espectro da celulose pura presente na Figura 45 (a) é de enorme importância para se entender o material de partida, tornando-se assim mais fácil a identificação dos grupos funcionais imobilizados. Assim, o espectro indica presença de grupos OH devido às bandas que aparecem na região entre 3600 e

3200  $\text{cm}^{-1}$ , que são vibrações referentes ao estiramento OH do anel e da cadeia lateral  $\nu(-\text{CH}-\text{OH})$  e  $\nu(-\text{CH}_2-\text{OH})$ . Outra vibração importante no espectro da celulose aparece em aproximadamente 2900  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento dos grupos metílicos e metilênicos  $\nu(\text{C}-\text{H})$ . A absorção na região entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída mais precisamente a grupos  $-\text{C}-\text{H}$ , já que a razão de grupos CH em relação a  $\text{CH}_2$  na estrutura da celulose é de 5:1, ou seja, para cada carbono primário existem cinco carbonos secundários na estrutura da celulose [4,152,153], como mostrado na Figura 3. No espectro da celulose pura a banda em 1639  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à vibração de deformação  $\delta(\text{O}-\text{H})$  dos grupos hidroxilas primários e secundários presentes na estrutura da celulose. Na região entre 1500 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem a presença de bandas que também correspondem à deformação de grupos OH primários e secundários, e entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas de estiramento de grupos (C-O) alcoólico. As bandas presentes na região abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às absorções de grupos alcoólicos [4,152-156].

O espectro apresentado na Figura 45 (b) corresponde à celulose clorada com cloreto de tionila, material este que apresentou a maior quantidade de cloro presente (CelCl1). Ao compararmos este espectro com o da celulose pura observa-se a presença das bandas em 753 e 709  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento carbono-cloro  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ , confirmando assim a presença do cloro na estrutura [4,152-156]. A diminuição na intensidade das bandas entre 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$  é devido à substituição da hidroxila do carbono 6, após a reação com o cloreto de tionila, com a entrada do cloro, mais uma vez confirmando a efetividade da reação. Outra mudança significativa ocorre com o deslocamento da banda em 896  $\text{cm}^{-1}$  na celulose pura, para 868  $\text{cm}^{-1}$  para a celulose clorada que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{OH})$  [4,152-156].

Na Figura 46 encontram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho para todas as celulosas cloradas. Para a CelCl2 (Figura 46(b)),

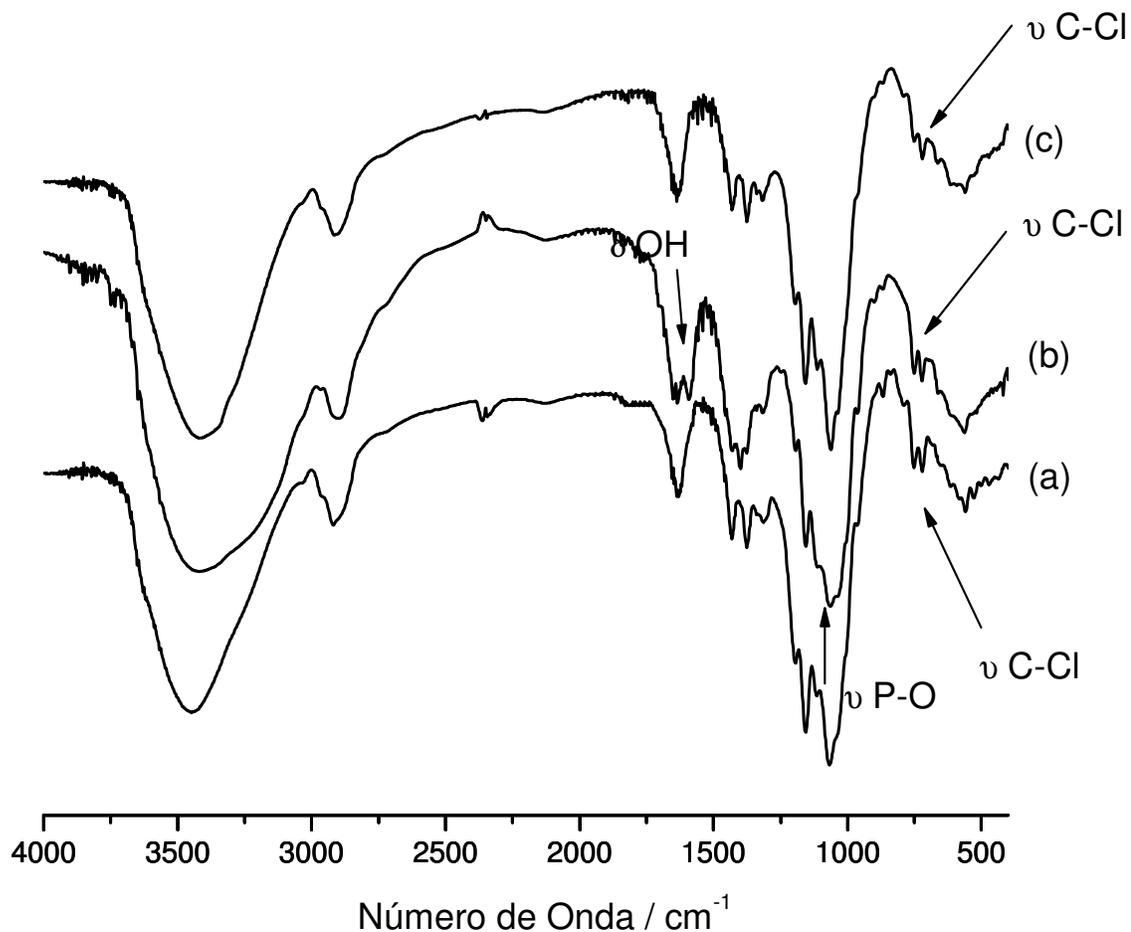
podemos observar que mesmo com uma intensidade aparentemente menor que para a CelCl1, a vibração referente ao estiramento  $\nu$  (C-Cl) aparece nitidamente em 753 e 709  $\text{cm}^{-1}$ , mostrando a efetividade da cloração. Porém, observa-se também um alargamento na banda entre 900 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , referente aos estiramento simétricos e assimétricos da vibração  $\nu$  (P-O), numa região onde há as bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da vibração  $\nu$  (C-O).



**Figura 45** - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para a Celulose pura - Cel (a) e para a celulose clorada om cloreto de tionila – CelCl1 (b).

Outra mudança observada no espectro mostrado na Figura 46 (b) ocorre em 1588  $\text{cm}^{-1}$ , região em que ocorre a deformação angular de grupos OH, assim como

observa-se também que a banda referente ao estiramento destes grupos é bastante larga, se compararmos com os outros espectros. Isto deve-se a presença do grupo OH presente no fosfato ancorado, uma vez que nos outros materiais, CelCl1 e CelCl3, mesmo havendo processos simultâneos não existe possibilidades de haver hidroxilas diferentes daquelas existentes na celulose [157].



**Figura 46** - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para as celulose cloradas: CelCl1 (a), CelCl2 (b) e CelCl3 (c).

Para a CelCl3, que é a celulose clorada através da rota que utiliza o clorosuccinimida como agente clorante, podemos observar que as bandas referentes a vibração  $\nu$  (C-Cl) é bem menos intensa que para a CelCl1. Em trabalho semelhante, foram obtidos diversos graus de substituição, como descrito

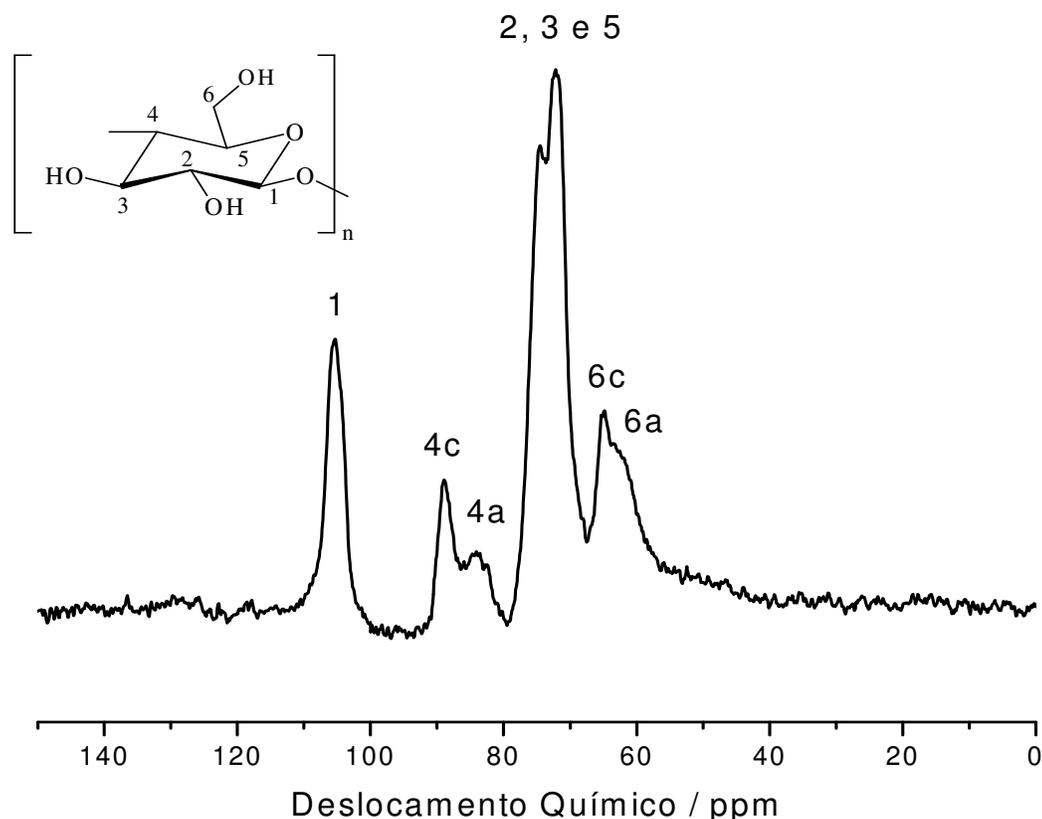
anteriormente, mostrando que esta banda (C-Cl) apenas aparece a partir de um grau de substituição maior ou igual a 0,59. Na síntese que gerou grau de substituição 0,36 nenhum sinal desta vibração foi observado no espectro [56], e no presente caso onde foi obtida uma celulose com grau de substituição 0,07, apesar de terem sido caracterizados por métodos diferentes, ocorre o aparecimento da banda, como observa-se na Figura 46 (c).

#### **4.1.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido**

Uma importante contribuição para o entendimento da estrutura da celulose, assim como na distribuição de grupos na superfície, vem do espectro de ressonância magnética nuclear no estado sólido de carbono 13, pois permite analisar o ambiente químico das cadeias pendentes ligadas à superfície de celulose, quando comparado com os deslocamentos químicos para os carbonos da celulose.

Para o espectro da celulose pura, apresentado na Figura 47, com os monômeros presentes na parte lateral e respectiva numeração dos carbonos, podem-se observar todos os sinais que representam os deslocamentos químicos atribuídos aos seis carbonos, correspondentes àqueles presentes numa unidade monomérica da celulose. O carbono que apresenta o maior deslocamento químico é o carbono 1 (C1) em 104 ppm, por estar ligado a dois átomos de oxigênio. Em seguida encontram-se os sinais em 88 e 83 ppm, atribuídos ao C4, que apresenta-se ligado a apenas um oxigênio, sendo este o responsável pela ligação 1,4'- $\beta$ -glicosídica [158]. Em 88 ppm encontra-se o sinal que indica uma região de maior cristalinidade e em 83 ppm de menos cristalinidade ou amorfa, sendo denominados de 4c e 4a, respectivamente. O deslocamento químico na região entre 72 e 68 ppm, atribuem-se aos carbonos 2, 3 e 5, que possuem ambientes químicos equivalentes, ou seja, todos são carbonos secundários, ligados a

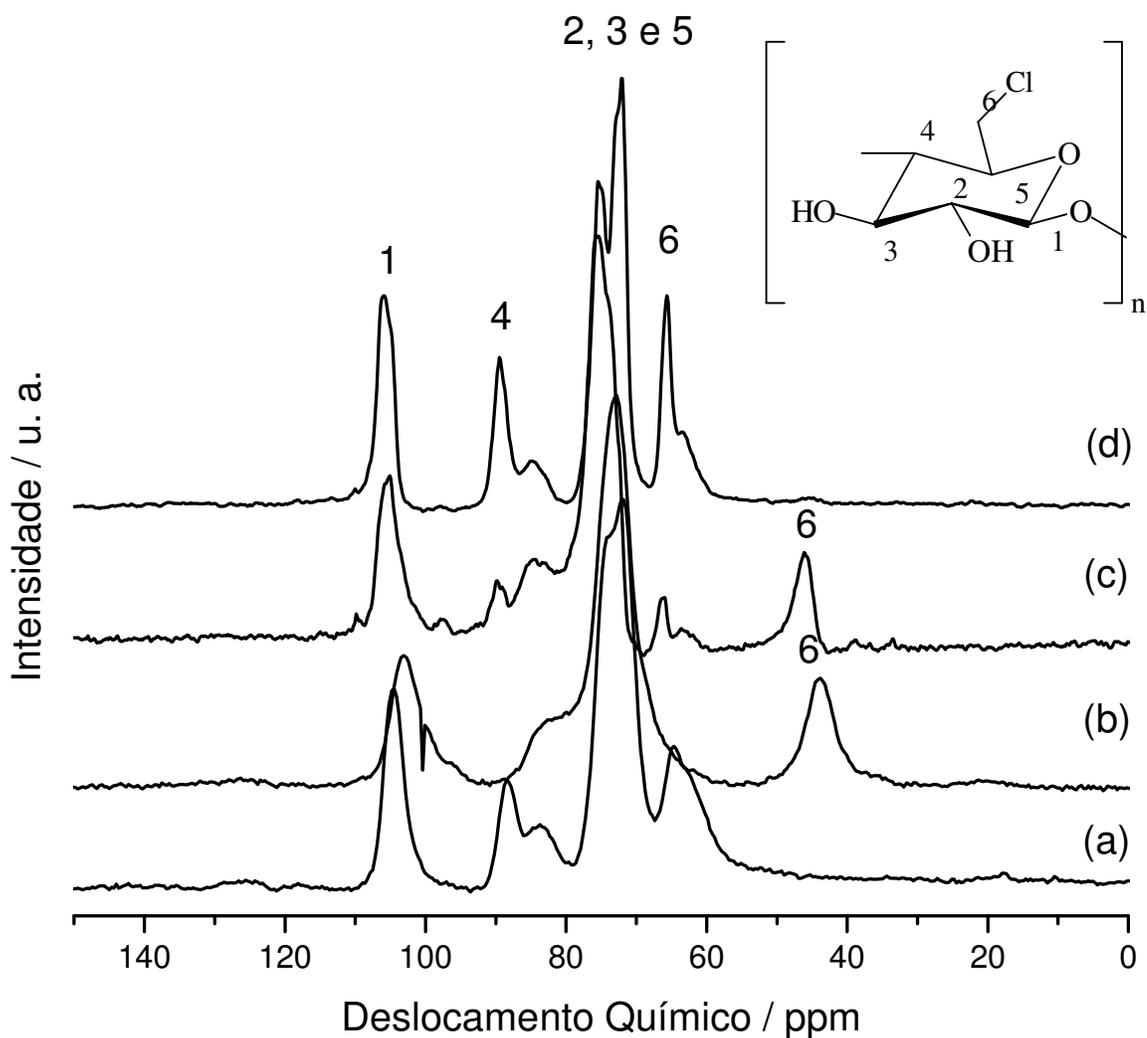
hidroxilas e a grupos -CH. O carbono que possui o menor deslocamento químico é o C6, por ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e ao único -CH<sub>2</sub> presente na celulose. Este sinal aparece em 65 ppm (6c) para regiões de maior cristalinidade e em 63 ppm (6a) de menor cristalinidade. [152,153,159].



**Figura 47** - Espectro de RMN de <sup>13</sup>C da celulose microcristalina.

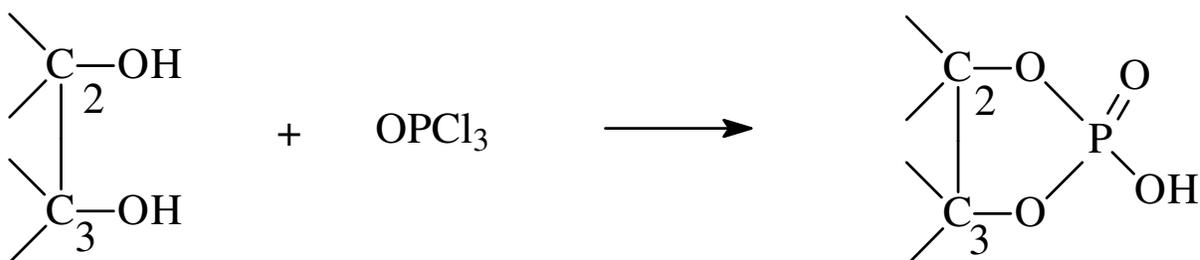
O espectro da celulose clorada com cloreto de tionila (CelCl1) encontra-se na Figura 48 (b), com mudanças significativas nos deslocamentos químicos em relação a celulose pura, Figura 48 (a). O C1 desloca-se de 104 para 103 ppm, o C4 desloca-se de 88 e 83 para 83 ppm, apresentando um ombro largo. Para o C2, C3 e C5 não há mudanças significativas com relação à celulose pura, apresentado um pico melhor formado, isto é, sem o ombro. No C6 ocorre o ataque nucleofílico do cloreto de tionila provocando a variação do deslocamento químico de 65 para 44

ppm, comprovando assim a imobilização do cloro, com formação da celulose clorada e com grau de substituição 1,00, devido ao grande deslocamento deste carbono. Este deslocamento é provocado devido ao cloro possuir uma eletronegatividade maior em relação à hidroxila [48]. Podemos observar também que o ataque ocorre na parte cristalina, provocando a despolimerização da parte amorfa da celulose nos carbonos 4 e 6, como mostra o monômero da celulose clorada na Figura 48 (b).



**Figura 48** - Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da Cel (a), CelCl1 (b), CelCl2 (c) e CelCl3 (d).

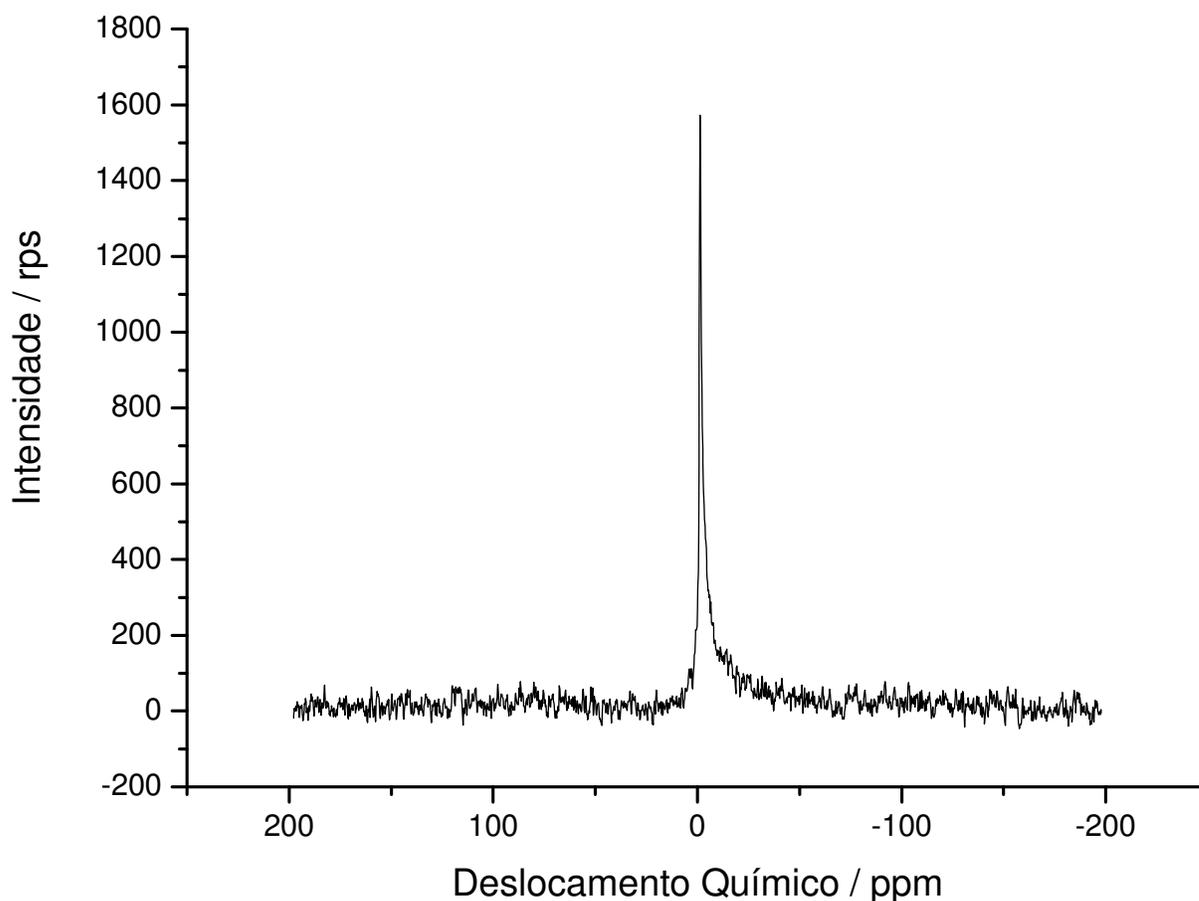
Para a CelCl2, apresentada na Figura 48 (c), podemos observar que nem todo o sinal referente ao carbono foi deslocado, como para CelCl1, comprovando o grau de substituição parcial, descrito anteriormente. Observam-se também mudanças significativas no sinal referente aos carbonos 2, 3 e 5, que deve-se à fosfatação nos carbonos 2 e 3, como mostra o esquema da Figura 49, e com isso os dados sugerem que a cloração tenha ocorrido totalmente no carbono 6.



**Figura 49** - Reação de fosfatação da celulose nos carbonos 2 e 3.

Para CelCl3, apesar de já ter sido comprovada por outras técnicas a cloração, a quantidade foi bastante pequena e nenhum deslocamento químico diferente dos apresentados na celulose pura foi observado, como podemos observar na Figura 48 (d).

Considerando que na CelCl2, principalmente, ocorreram dois processos de modificação simultâneos e havendo a disponibilidade da técnica surgiu o interesse em se identificar como o fosfato estava sendo formado na superfície da celulose. Portanto, o espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo 31 foi realizado, e encontra-se na Figura 50. Pode-se observar que há a presença de apenas um sinal bastante intenso em  $-1,39$  ppm, comprovando mais uma vez a fosfatação da celulose, cujo sinal refere-se a espécies do tipo  $\text{HPO}_4$  [160-164], comprovando a estrutura proposta na Figura 49.



**Figura 50** - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  da CelCl<sub>2</sub>.

#### 4.1.4 Difração de raios X

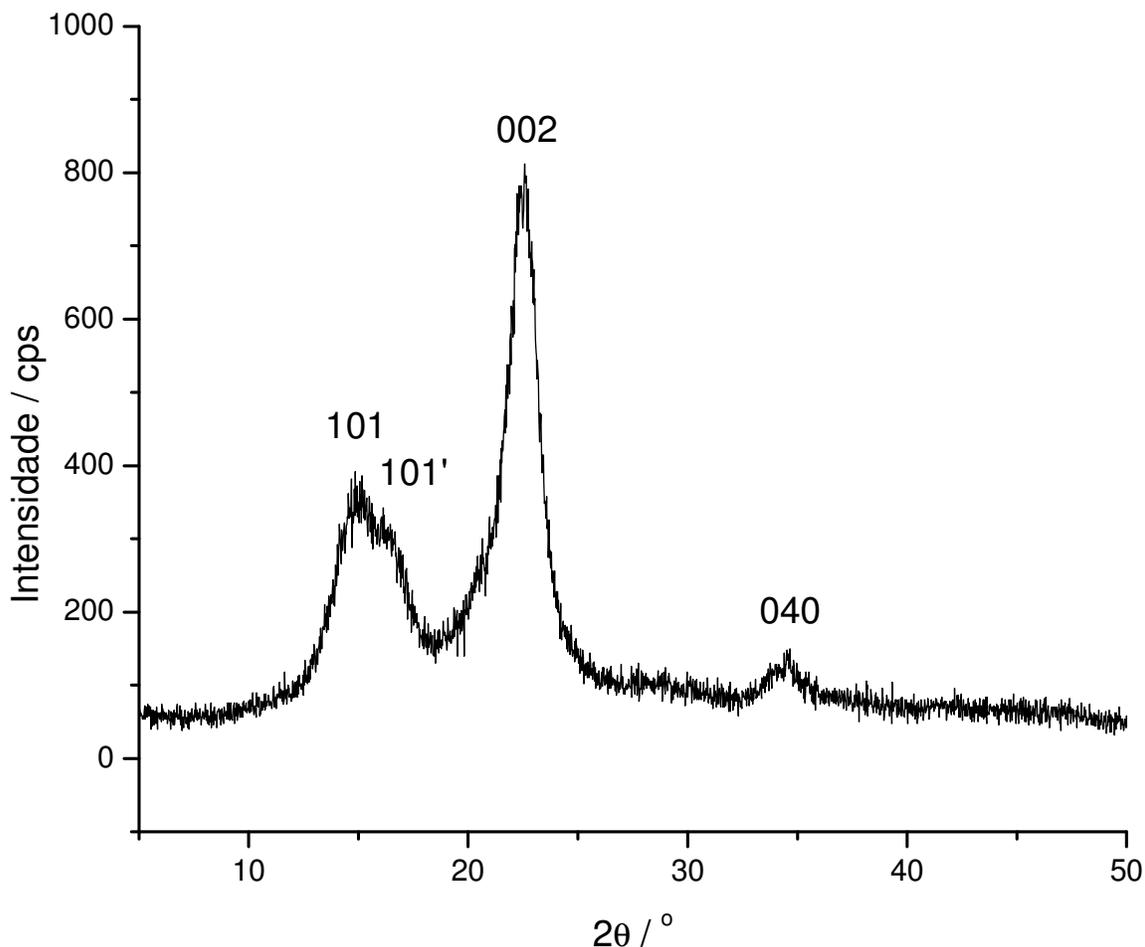
A técnica de difração de raios X neste trabalho foi utilizada para conjuntamente com os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para sólidos, determinar qualitativamente a cristalinidade dos materiais após as modificações, como também, determinar em qual região está ocorrendo as modificações, parte mais cristalina ou menos cristalina (amorfa). Apesar do grau de cristalinidade estar sendo bastante discutido e estudado para a celulose, este

tem sido desenvolvido para espécies diferentes de celulose e não para compostos derivados da celulose, que ainda são pouco investigados.

Na Figura 51 encontra-se o difratograma da celulose utilizada como material de partida neste trabalho, onde podemos observar três planos 101, 002 e 040 bem distintos, característicos de celulose microcristalina [165].

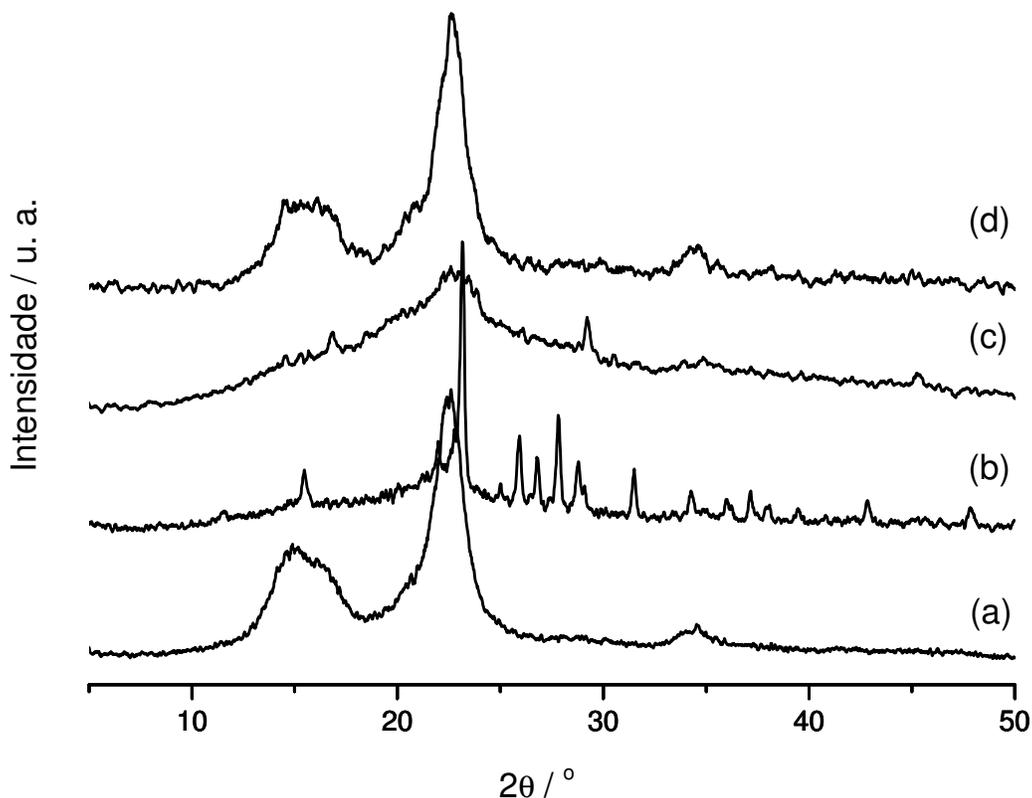
A reatividade da celulose é governada por fatores estruturais, químicos e físicos, ou seja, os grupos funcionais presentes na estrutura química da celulose podem reagir em diferentes extensões. As fortes interações físicas por ligações de hidrogênio entre as cadeias. As reações possibilitam a ocorrência destas interações somente com parte das hidroxilas presentes, o que leva a distribuição não uniforme dos grupos substituintes nas cadeias [166]. Os grupos hidroxila presentes na molécula de celulose diferem quanto a reatividade, sendo que a hidroxila ligada ao carbono 6 é normalmente a mais reativa [167-169], como isto anteriormente e comprovado pelo deslocamento químico observado através do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , mostrado na Figura 48. A maior reatividade da hidroxila do carbono 6 se deve ao fato de esta ser primária e, portanto, menos impedida estericamente para aproximação do reagente. As hidroxilas ligadas aos carbonos secundários C(2) e C(3) são menos reativas, provavelmente por se encontrarem envolvidas em ligações de hidrogênio intramoleculares [170]. No entanto, a ordem de reatividade destas hidroxilas pode ser alterada, dependendo, por exemplo, das condições de reação e da natureza do reagente [168].

A cristalinidade é um parâmetro importante no que se refere à acessibilidade de moléculas de solventes e/ou reagentes aos grupos hidroxilas da celulose [171]. Nas regiões cristalinas, devido às interações intermoleculares serem mais intensas, e o arranjo mais ordenado, a disponibilidade das hidroxilas para reação química é menor. Nas regiões não cristalinas essas interações não são tão intensas, o arranjo não é tão ordenado, e as hidroxilas são mais acessíveis a solventes ou reagentes.



**Figura 51** – Difratoograma de raios X da celulose microcristalina.

Os difratogramas das celulosas cloradas estão ilustrados na Figura 52. Podemos observar na Figura 52 (b) o difratograma da CelCl11, onde observa-se que o material torna-se bem mais cristalino que a celulose após a cloração, adquirindo novos planos não identificados e não indexados até o momento. A cloração é um processo onde há a substituição de hidroxilas por átomos de cloro. As ligações de hidrogênio são estabelecidas a partir de compartilhamentos eletrônicos entre as hidroxilas pendentes entre si ou entre estas e o oxigênio do anel.



**Figura 52** – Difratomogramas de raios X da Cel (a), CelCl1 (b), CelCl2 (c) e CelCl3 (d).

A modificação química ocorre inicialmente nas regiões de menor ordem, as regiões amorfas; entenda-se por amorfo, neste caso, o não estabelecimento de uma rede de ligações de hidrogênio de repetição apreciável a ponto de ser detectável por alguma técnica disponível. As hidroxilas da celulose são potencialmente prováveis para estabelecerem doações através dos dois pares eletrônicos do oxigênio não ligados e também os átomos de hidrogênio podem formar ligações de hidrogênio com outro grupo hidroxila.

Os átomos de cloro ligados covalentemente ao biopolímero disponibilizam três pares eletrônicos a serem compartilhados à formação das ligações de hidrogênio. Assim, à medida que as hidroxilas são substituídas por átomos de cloro, surgem novas ligações de hidrogênio, com características diferentes das anteriores, agora estabelecidas entre os átomos de cloro e os hidrogênios das

hidroxilas que não reagiram, estruturando um biopolímero quimicamente modificado, logo as novas características dão um novo arranjo cristalino às cadeias. Esses dados são evidenciados através da ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, mostrada na Figura 48, comprovando a despolimerização e/ou cristalização da parte amorfa da celulose, com o desaparecimento dos picos C(4) e C(6) amorfos, para a formação da celulose clorada. A partir destes dois processos simultâneos é que ocorre esta mudança de cristalinidade observada [172].

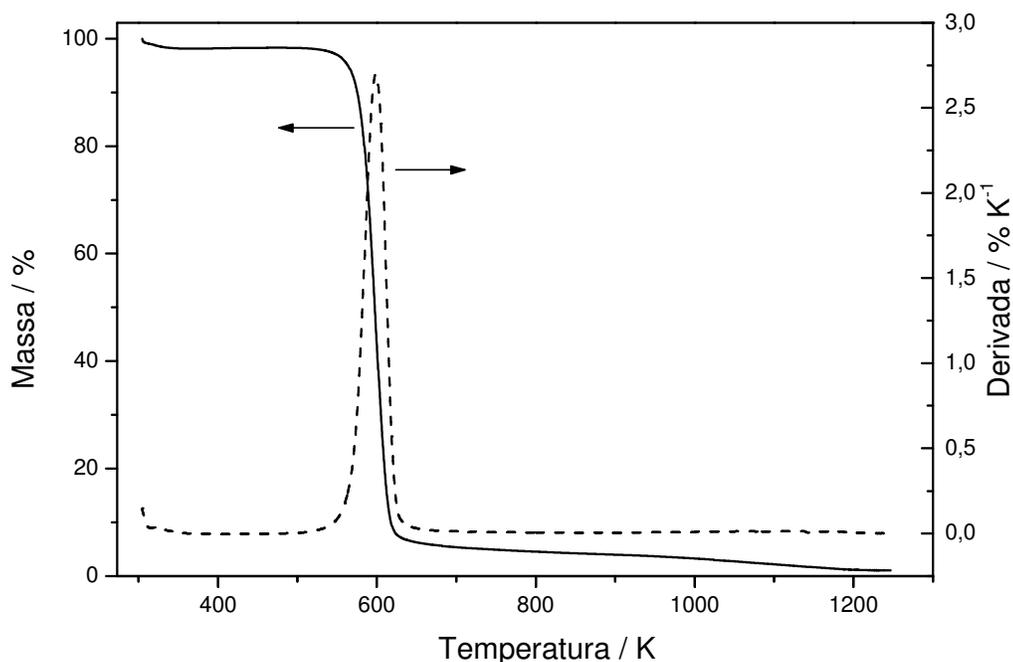
Para a CelCl2, cujo difratograma encontra-se na Figura 52 (c), observa-se uma perda quase que completa da cristalinidade, que deve-se a ocorrência de dois processos simultâneos, o de cloração e o de fosfatação. Assim, as ligações de hidrogênio que são formadas a partir das hidroxilas presentes nos carbonos 6, 3 e 2 são rompidas para a funcionalização, ocorrendo no carbono 6 o processo de cloração e nos carbonos 3 e 2 o processo de fosfatação, como comprovado anteriormente. A partir dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  podemos observar que para este material não ocorre a despolimerização e/ou cristalização da parte amorfa como acontece com a CelCl1. Mesmo sendo mais difícil o rompimento das ligações de hidrogênio da parte mais cristalina, isso é comprovado principalmente pela grande diminuição do pico referente à parte mais cristalina no carbono 4. Porém, começa a ser observado o surgimento de novos picos em  $2\theta$  igual a 17, 24 e  $45^\circ$ , que deve-se à formação de novas ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do grupo fosfato imobilizado com as hidroxilas que não reagiram e os átomos de cloro [173].

A Figura 52 (d) mostra o difratograma da CelCl3, cujo material apresentou a menor quantidade de cloro presente e nenhum outro processo de incorporação simultâneo foi detectado, não houve alterações significativa quando comparado com o difratograma da celulose microcristalina, permanecendo com uma microcristalinidade bastante semelhante à celulose de partida.

#### 4.1.5 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas desempenham um importante papel na determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, além de fornecer dados quantitativos quanto à efetividade de uma reação, podendo ser utilizada conjuntamente com análise elementar.

A curva termogravimétrica da celulose pura está mostrada na Figura 53. A curva mostrou um único evento de decomposição, na faixa de temperatura entre 563 e 647 K, correspondendo a uma perda de massa total de 92 %, como podemos observar a partir da sua derivada. Porém, fica claro que 2 % em massa é liberada até 343 K, correspondendo a água fisisorvida, e que a celulose não se decompõe totalmente na faixa de temperatura acima descrita, uma vez que até 1273 K mais 5 % em massa é liberado [174,175], como podemos observar na Tabela 4.



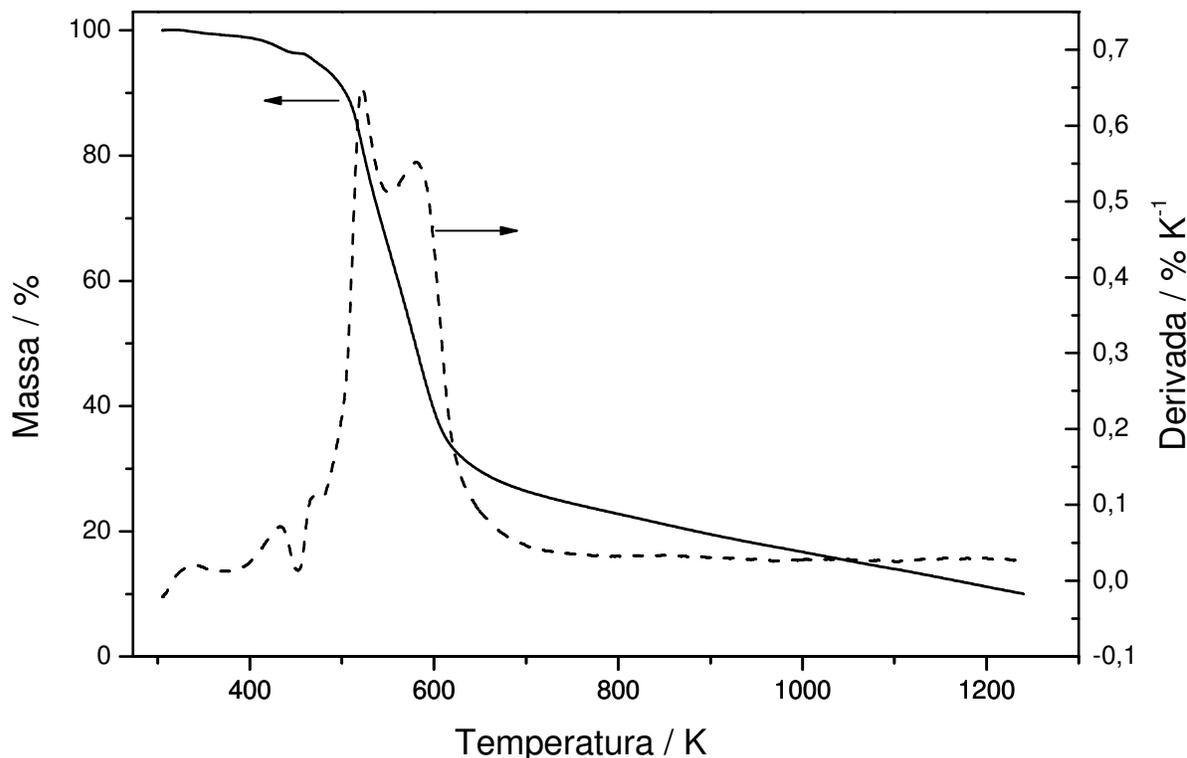
**Figura 53** – Curva termogravimétrica e derivada da celulose microcristalina.

**Tabela 4** – Percentual da decomposição térmica da celulose e celulosas cloradas com intervalo de decomposição ( $\Delta T$ ), as respectivas perdas de massa ( $\Delta m$ ) e os resíduos ( $\Delta m_r$ ).

Matriz	$\Delta T / K$	$\Delta m / \%$	$\Delta m_r / \%$
Cel	298-343	2	
	523-647	92	
	647-1200	5	1
CelCl1	298-400	3	
	430-534	23	
	534-1273	64	10
CelCl2	298-452	10	
	452-498	20	
	498-566	23	
	566-1273	20	27
CelCl3	298-380	1	
	491-641	85	
	641-1273	6	8

Para a CelCl1, cuja curva termogravimétrica encontra-se na Figura 54, a decomposição ocorre em três eventos, porém, o primeiro não deve ser levado em consideração para fins de estabilidade térmica, pois há a saída apenas de água fisisorvida, que ocorre na faixa de temperatura entre 386 e 430 K. O segundo evento de composição ocorre entre 438 e 534 K com uma perda de massa de 23 %, que corresponde à saída de HCl e condensação de grupos hidroxilas presentes nos carbonos 2 e 3, com saída de água. O terceiro evento corresponde à

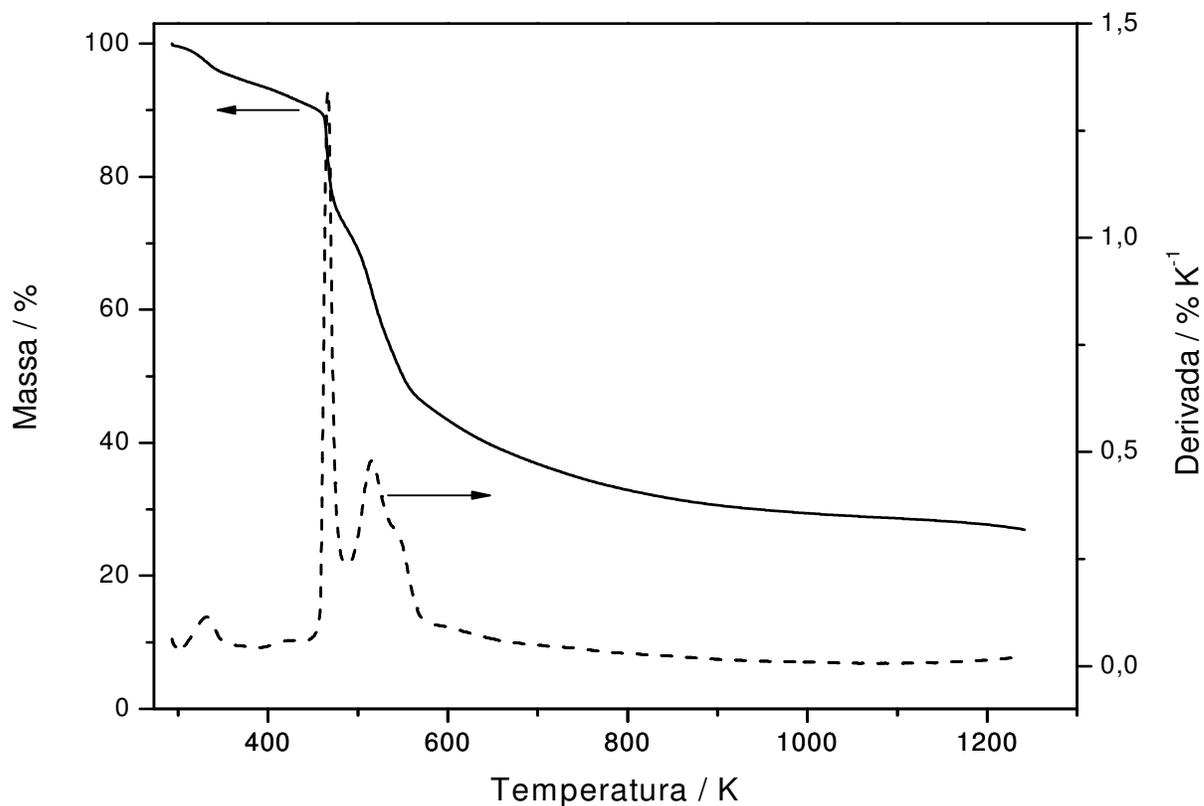
decomposição do suporte orgânico que ocorre em temperatura superior a 521 K [48].



**Figura 54** – Curva termogravimétrica e derivada da CelCl1.

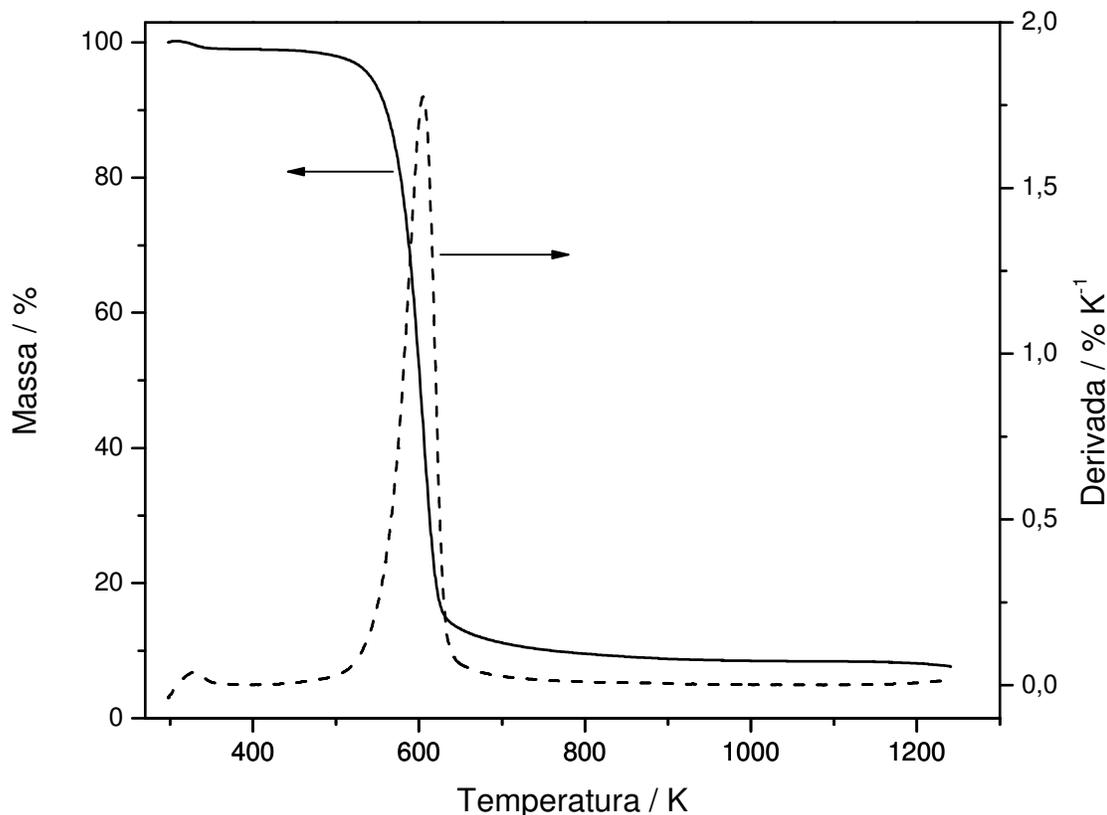
Na Figura 55 encontra-se a curva termogravimétrica da CelCl2. Podemos observar que há diferenças no comportamento da curva se compararmos com a CelCl1, porém o comportamento é bastante semelhante ao da celulose fosfatada [157]. O primeiro evento de decomposição ocorre em até 452 K, que corresponde a liberação de água fisisorvida, assim como para a CelCl1, numa perda igual a 10 % em massa. O segundo evento ocorre na faixa de temperatura entre 452 e 498 K, com perda de 20 % em massa e o terceiro evento ocorre entre 498 e 566 K, com perda de 23 %, devido à condensação das hidroxilas presentes nos grupos fosfatos juntamente com as hidroxilas que permaneceram na celulose sem reagir e a saída

de HCl da parte clorada [48,157]. O terceiro evento corresponde a decomposição da celulose, que ocorre a partir de 566 K, com uma perda de 20 % nesta faixa de temperatura, como podemos observar melhor na Tabela 4, que apresenta os dados quantitativos para a celulose pura e as cloradas.



**Figura 55** – Curva termogravimétrica e derivada da CelCl2.

Na CelCl3, não há muita mudança no perfil e nas decomposições com relação a curva da Cel, como podemos observar na Figura 56. A diferença é apenas no resíduo que permaneceu em 1273 K foi 8 % para este material, enquanto que na celulose microcristalina foi 1 %.



**Figura 56** – Curva termogravimétrica da CelCl3.

A partir dos dados apresentados na Tabela 4, podemos observar melhor que na celulose quando modificada, seja qual for a rota, não há decomposição total do material, como ocorre para a celulose antes da modificação. Para a CelCl2, observa-se uma quantidade de massa bem superior as outras, que deve-se à formação de pirofosfato após a condensação dos grupos hidroxilas presentes, assim como a parte da celulose que não foi decomposta até 1273 K [48,157,161,176].

#### **4.2. Reações da celulose clorada com as bases orgânicas**

Como foi observado na discussão dos resultados até o momento, a celulose clorada com o cloreto de tionila, denominado como CelCl1, apresentou maior

incorporação de cloro e devido a este resultado, foi considerado o melhor precursor para reagir com as bases orgânicas. Claro que a maior disponibilidade de cloro, como um grupo de saída melhor, avalia as etapas posteriores. Deste modo, daqui para frente sempre que nos referirmos a celulose clorada, que será denominada a partir daqui apenas como CelCl, estaremos nos referindo a CelCl1.

#### 4.2.1. Análise Elementar

Como foi descrito anteriormente, a análise elementar é fundamental, pois permite determinar a quantidade de grupos ancorados na matriz da celulose, assim como entender melhor como ocorre a imobilização de acordo com a quantidade de cloro remanescente após a reação com as bases orgânicas.

Foram imobilizadas as bases: etilenodiamina, butilenodiamina, aminometilpiridina e na celulose modificada com *en* foi imobilizada acetilacetona. Os dados de análise elementar encontram-se na Tabela 5.

Os dados de análise elementar de nitrogênio dos produtos obtidos geram um grau de substituição, GS, que é um cálculo realizado considerando a quantidade de nitrogênio teórico que o composto teria caso a molécula orgânica fosse imobilizada na posição 6 (C6). O grau de funcionalização (GF) foi calculado em função do percentual de nitrogênio determinado pela análise elementar, sendo este de grande importância neste trabalho.

Para as matrizes funcionalizadas com acetilacetona foi determinada a variação da quantidade de nitrogênio ( $\Delta N$ ), onde este cálculo gera uma informação a respeito da funcionalização, visto que a determinação deste grau geraria um erro significativo devido os carbonos da celulose, pois a determinação teria que ser feito através da quantidade de carbono, e para isto o GS teria que ser 1. Para estas matrizes não foram determinados a quantidade final de cloro uma vez verificado que a acetilacetona não reage com a celulose clorada sob as

mesmas condições que as outras bases reagiram e que esta molécula reagiu com a Celen, garantindo a reatividade de todas as moléculas para formação das bases de Schiff, ou grupos iminas [158].

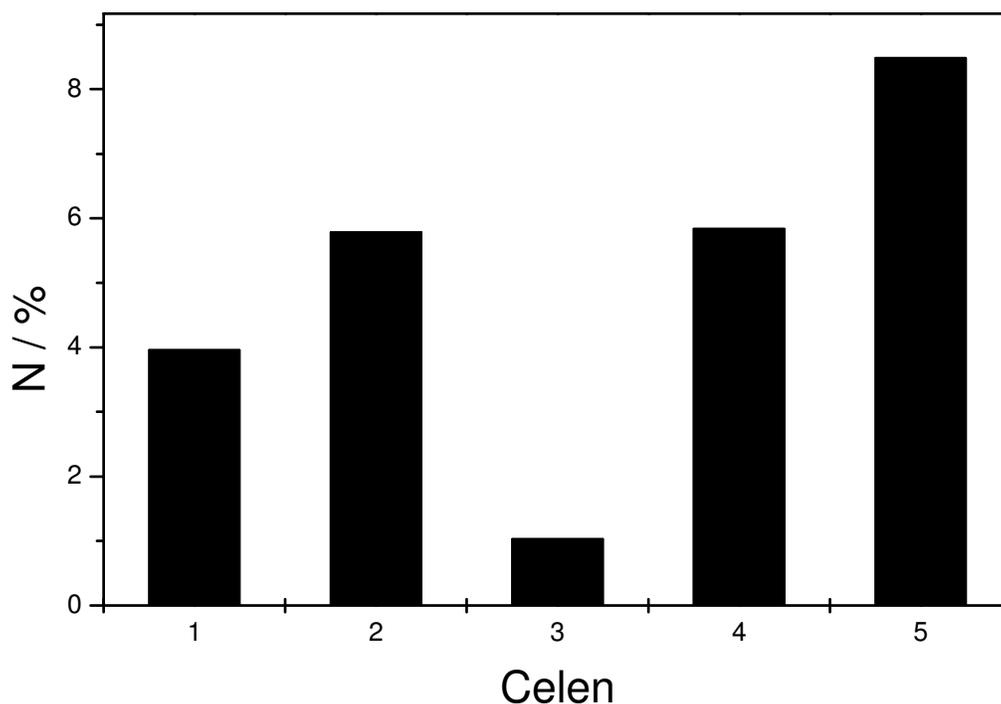
**Tabela 5** – Percentagens de cloro e nitrogênio nas matrizes CelenX (X = 1-5), Celbn, Celenac X (X = 1-5) e Celam, o grau de substituição (GS), assim como o grau de funcionalização (GF) e a variação na quantidade de nitrogênio ( $\Delta N$ ).

Matriz	Cl / %	N / %	GS	GF / mmol g <sup>-1</sup>	$\Delta N$ / %
Celen1	11,74 ± 0,11	3,96 ± 0,01	0,29	1,41 ± 0,01	-
Celen2	4,53 ± 0,18	5,78 ± 0,06	0,42	2,06 ± 0,02	-
Celen3	16,24 ± 0,09	1,04 ± 0,02	0,08	1,04 ± 0,02	-
Celen4	5,70 ± 0,07	5,84 ± 0,06	0,43	2,09 ± 0,02	-
Celen5	7,54 ± 0,09	8,50 ± 0,03	0,62	3,03 ± 0,01	-
Celbn	2,16 ± 0,01	1,85 ± 0,11	0,15	0,66 ± 0,04	-
Celam	8,61 ± 0,10	0,28 ± 0,02	0,03	0,10 ± 0,01	-
Celenac1	-	3,78 ± 0,02	-	-	4,55
Celenac2	-	5,70 ± 0,05	-	-	1,45
Celenac3	-	0,99 ± 0,03	-	-	5,71
Celenac4	-	5,74 ± 0,02	-	-	1,68
Celenac5	-	7,98 ± 0,16	-	-	6,10

A etapa inicial da imobilização de grupos orgânicos com centros básicos consiste na cloração da celulose, através do ataque nucleofílico do cloreto de tionila, para tornar a celulose mais reativa, como discutido anteriormente.

Para as celuloses modificadas com etilenodiamina, podemos observar que a matriz que apresentou maior quantidade de nitrogênio, ou seja, de grupos imobilizados, é a Celen5, que foi obtida sem a presença de solvente, contribuindo

assim com os princípios propagados pela Química Verde [177]. Podemos observar melhor estes resultados na Figura 57. Assim, a ordem relacionada à quantidade de nitrogênio imobilizados foi: Celen5 > Celen4 > Celen2 > Celen1 > Celen3.



**Figura 57** – Percentual de nitrogênio das matrizes de celulose modificada para CelenX (X = 1 a 5).

Se levarmos em consideração o mesmo solvente e variando a quantidade deste, pode-se observar que com DMF, quanto menor a quantidade de solvente utilizada maior é a quantidade de *en* imobilizada, com comportamento idêntico para a água, comprovando assim que há uma competição entre o solvente e as amins.

Considerando a quantidade de solvente, observam-se nas sínteses em que foram utilizados 50 cm<sup>3</sup> de solvente, que o material obtido pela rota com DMF obteve uma quantidade maior de moléculas imobilizadas se comparado com o

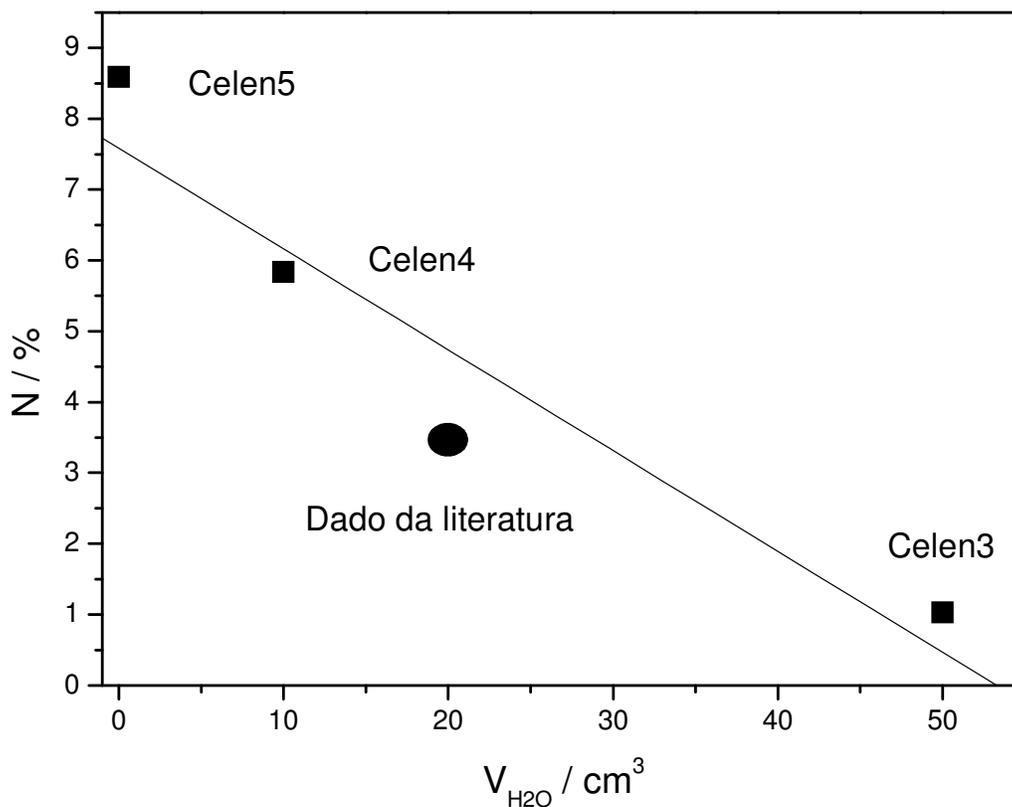
material obtido pela rota utilizando água como solvente, ou seja, a síntese foi mais efetiva na presença de DMF. O contrário acontece quando se diminui para 10,0 cm<sup>3</sup> de solvente, onde a síntese em presença de água torna-se mais efetiva, apesar das quantidades imobilizadas serem bem próximas.

Quando a síntese é realizada na ausência de solvente, a funcionalização aumenta cerca de 31 % quando comparado com a Celen4, que apresentou o maior grau de funcionalização na presença de solvente. Além da vantagem do alto grau de imobilização, as sínteses na ausência de solventes reduzem os poluentes e seus custos menores, o que torna importante para a indústria [178].

Uma síntese semelhante a esta foi desenvolvida [119] utilizando 20,0 cm<sup>3</sup> de água como solvente, obtendo cerca de 3,50 % de nitrogênio, que quando comparado com os resultados aqui descritos é melhor visualizado na Figura 58. A partir da reta traçada podemos prever a quantidade de nitrogênio e consequentemente, de grupos etilenodiamina imobilizados, e com um desvio de 10% e considerando apenas os dados das sínteses desenvolvidas no presente trabalho. Considerando o resultado da literatura o desvio aumenta para 25%. A equação que mostra a relação entre a quantidade de água utilizada na síntese e a quantidade de material utilizado é expressa pela equação 27.

$$\% N = - 0,14 \times V_{H_2O} + 7,59 \quad \text{Eq. 27}$$

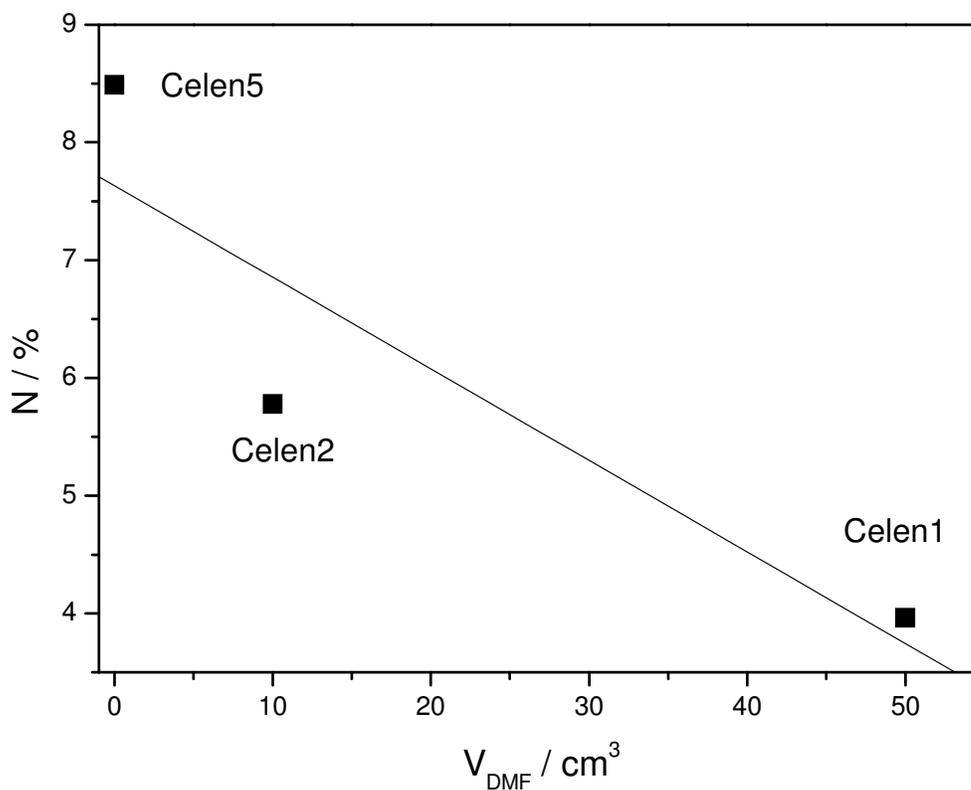
A partir deste resultado podemos observar que a quantidade de *en* fica entre as quantidades imobilizadas nos materiais, utilizando 10 e 50 cm<sup>3</sup> de água como solvente, mostrando assim uma coerência dos resultados obtidos com a literatura [119].



**Figura 58** – Percentual de nitrogênio versus a quantidade de água utilizada na síntese nas amostras Celen3, Celen4, Celen 5 e um valor da literatura [119].

A mesma correlação foi também desenvolvida tendo como solvente o DMF, porém nenhum dado foi encontrado na literatura. A Figura 59 mostra a relação entre a quantidade de DMF utilizada na síntese como solvente e a síntese realizada sem solvente, para fins comparativos, e o desvio para este sistema foi 15%, maior com relação ao sistema utilizando água como solvente, desconsiderando o dado da literatura e a equação 28 descreve o sistema.

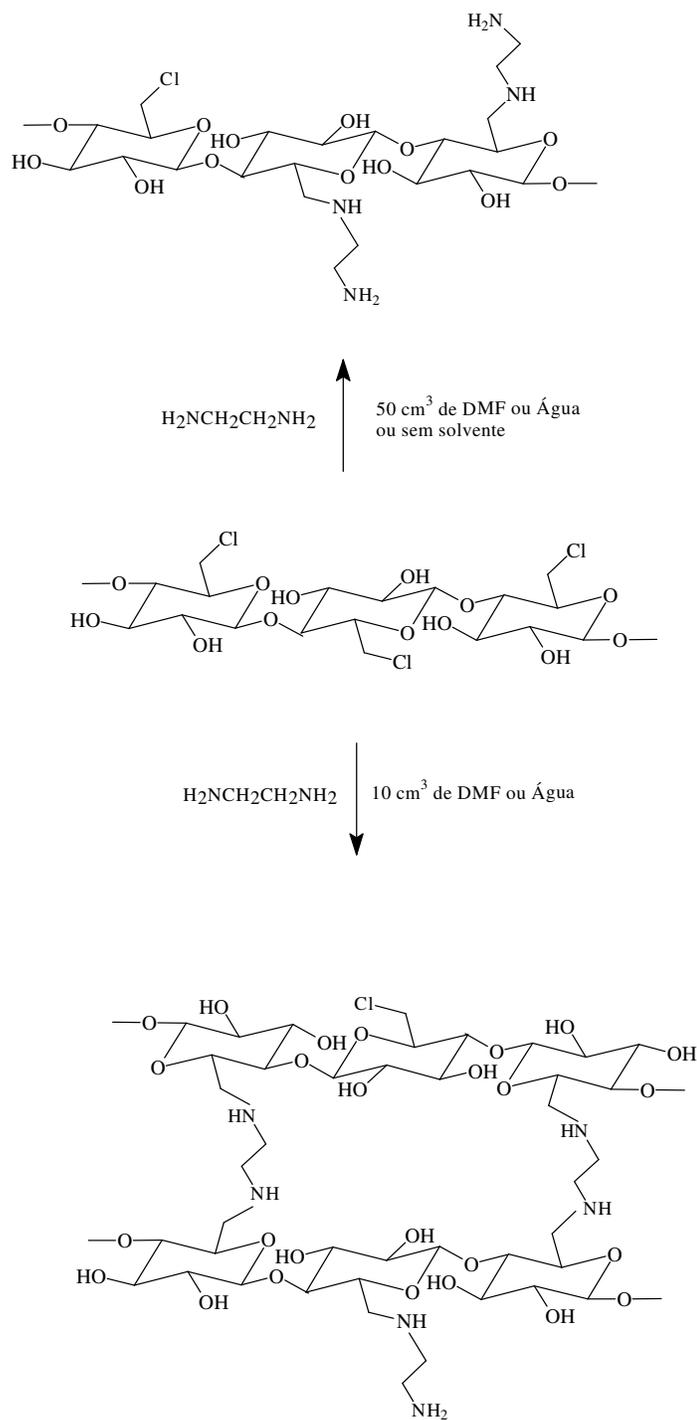
$$\% N = - 0,08 \times V_{\text{DMF}} + 7,63 \quad \text{Eq. 28}$$



**Figura 59** – Percentual de nitrogênio versus a quantidade de DMF utilizada na síntese nas amostras Celen1, Celen2 e Celen 5.

Para as matrizes Celen2 e Celen4, materiais que foram obtidos na presença de  $10 \text{ cm}^3$  de solvente, se compararmos os percentuais de nitrogênio e cloro com a Celen5, podemos observar que há uma quantidade menor de cloro e nitrogênio. Teoricamente, para cada cloro que sai, entra uma molécula de etilenodiamina, e a partir dos resultados mostrados na Tabela 5, nota-se que está saindo mais cloro do que sendo adicionada a molécula nitrogenada (*en*). Assim, os dois grupos aminos presentes na etilenodiamina devem estar reagindo concomitantemente com dois monômeros da celulose clorada, formando assim ligações cruzadas na celulose. Assim, na Figura 60 encontra-se a representação da imobilização de etilenodiamina em diferentes quantidades de solventes, porém não é descartada a possibilidade dos dois processos ocorrerem simultaneamente, pois não existe a

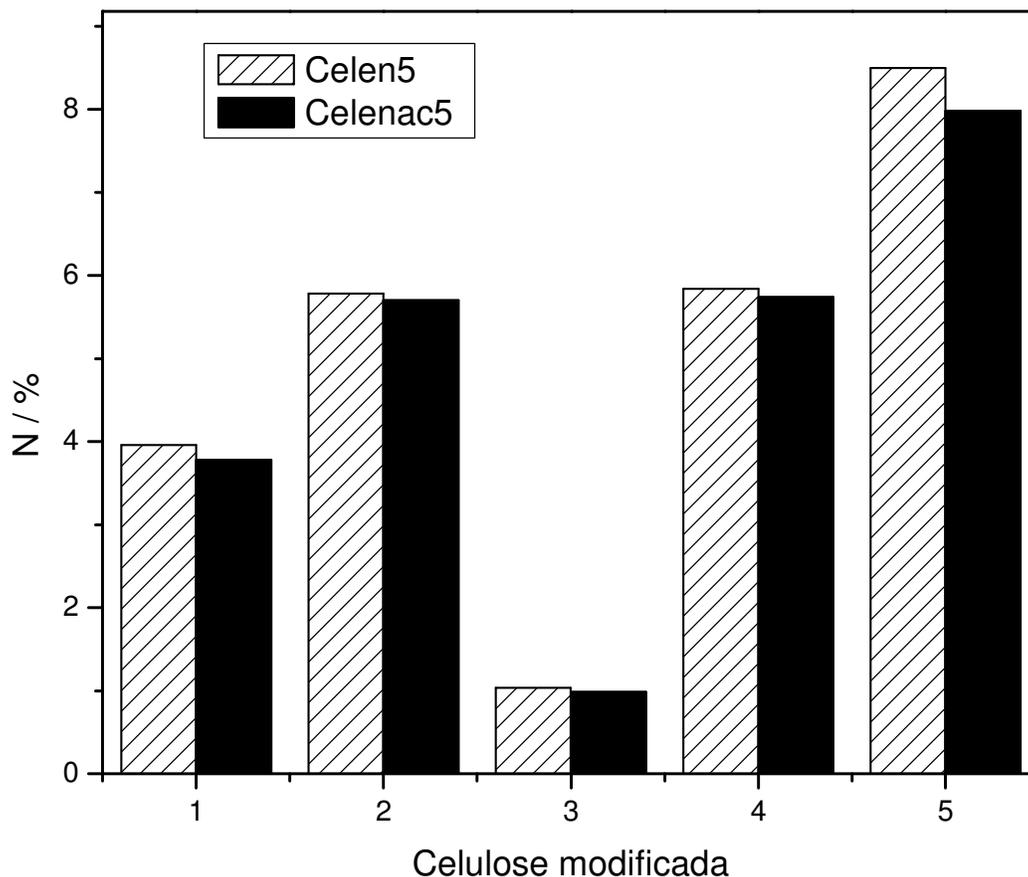
possibilidade de se determinar a quantidade que formou ligação cruzada, nem a quantidade que permaneceu com um grupo amino livre. O que se pode afirmar a partir destes resultados é que a Celen2 e Celen4 formaram uma quantidade bem maior de ligações cruzadas que os outros materiais.



**Figura 60** – Possíveis estruturas da celulose modificada com etilenodiamina

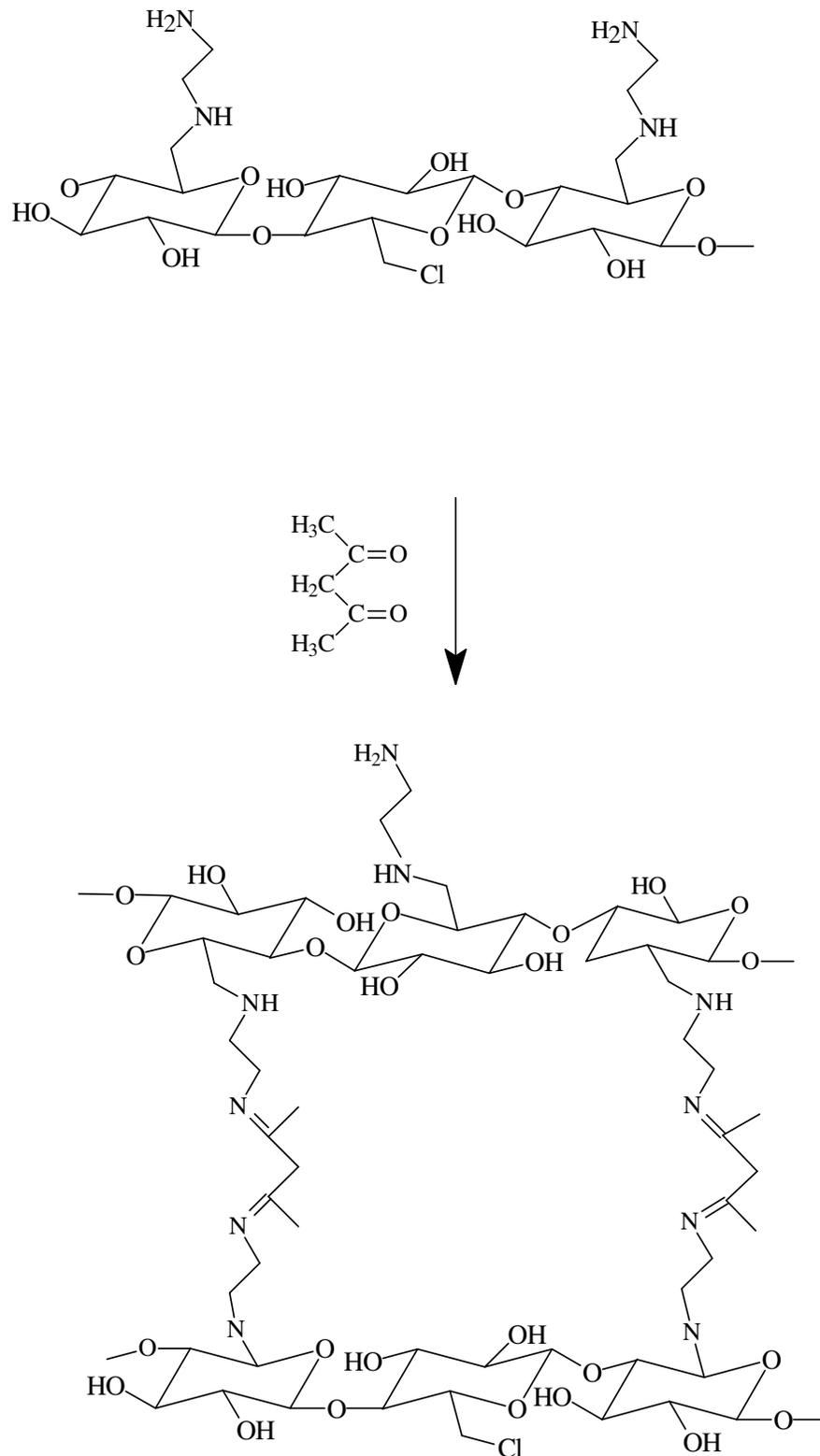
Para a celulose modificada com a butilenodiamina (Celbn) a reação sem solvente não ocorreu, formando um líquido que não foi possível ser precipitado. Assim utilizou-se a rota mais efetiva para a Celen na presença de solvente e conseguiu-se a obtenção do composto. Porém, podemos observar que a funcionalização foi bem menor se compararmos com a Celen equivalente, e há uma diminuição significativa na quantidade de cloro após a reação. É plausível considerar a formação de ligações cruzadas também para este material.

Para a Celenac, que representa a reação da acetilacetona com a celulose já modificada com etilenodiamina, podemos observar que em todas as matrizes há uma diminuição na quantidade de nitrogênio presente. Porém, verifica-se que as maiores quantidades imobilizadas foram para a Celenac5, que dispõe de maior quantidade de nitrogênio para reagir formando as bases de Schiff, e em seguida para a Celen3 e a Celen1. Para a Celen2 e Celen4 as quantidades de nitrogênio diminuíram muito pouco, isto devido à maioria dos nitrogênios presentes nas matrizes terem formado ligações cruzadas, como mostrado na Figura 60 e que para esta reação ser efetivada é necessário haver grupos aminas livres, ou seja, na forma de  $-NH_2$ . Na Figura 61 podemos observar a quantidade de nitrogênio antes e após a reação com acetilacetona, ficando mais fácil de verificar a diminuição na quantidade de nitrogênio presente por grama de material. A partir destes resultados pode-se concluir que nem todas as moléculas pendentes nestes materiais formaram ligações cruzadas, porém confirma-se a formação desta ligação nestes materiais e numa quantidade bem superior que para Celen1, Celen3 e Celen5. Nas Figuras 62 e 63 encontram-se as possibilidades de reações para Celen1, Celen3 e Celen5, e para Celen2 e Celen4, respectivamente.

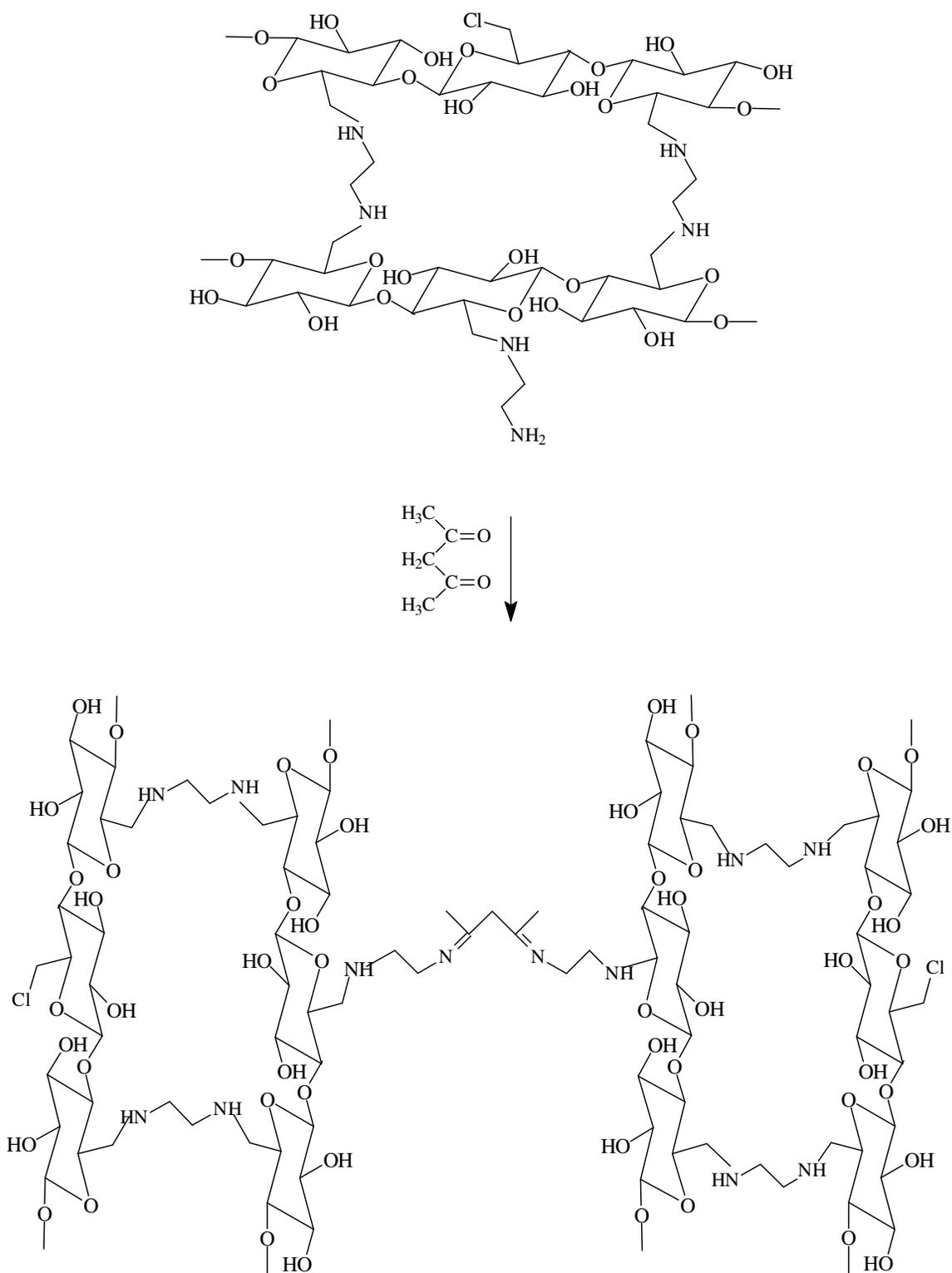


**Figura 61** - Percentual de nitrogênio nas matrizes antes e após a reação com acetilacetona

Já para a celulose modificada com a molécula 2-aminometilpiridina a quantidade imobilizada foi baixa e até menor que na sílica-cloropropil [179], podendo ser justificado pelo fato de que as reações na sílica acontecerem apenas na superfície, o que não podemos afirmar com certeza na celulose. Se compararmos com as outras celulosas modificadas isto pode ocorrer devido a um impedimento estérico causado pela hidrofobicidade da molécula.



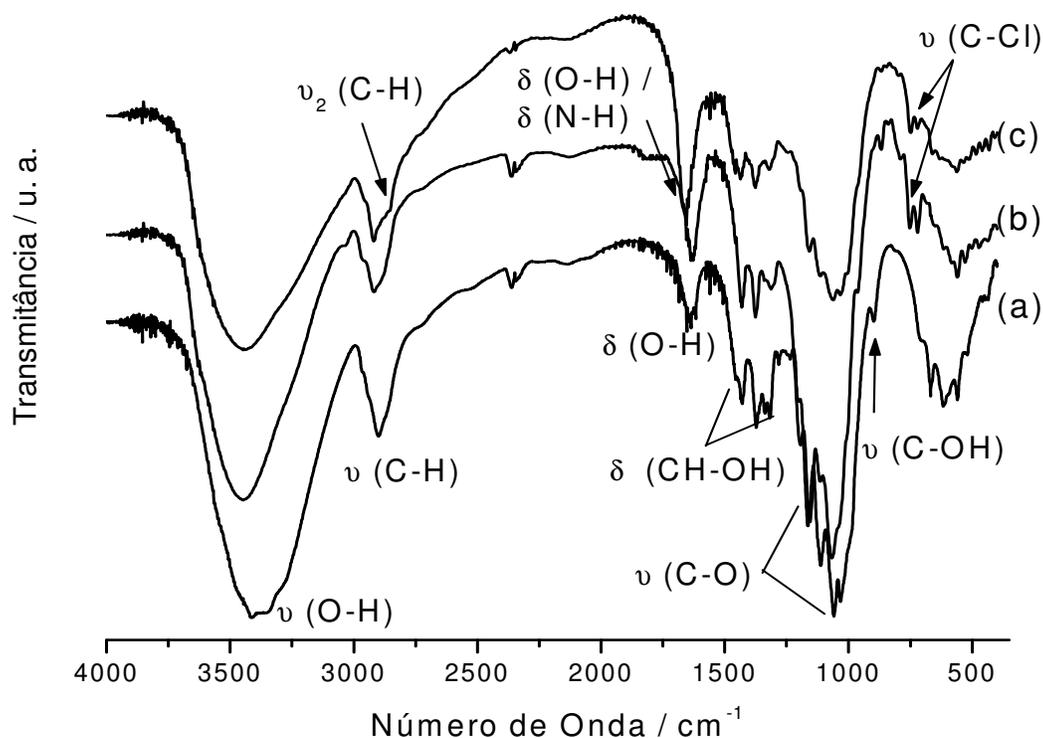
**Figura 62** – Proposta de imobilização da acetilacetona na Celen1, Celen3 ou Celen5.



**Figura 63** – Proposta de imobilização da acetilacetona na Celen2 ou Celen4.

#### 4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

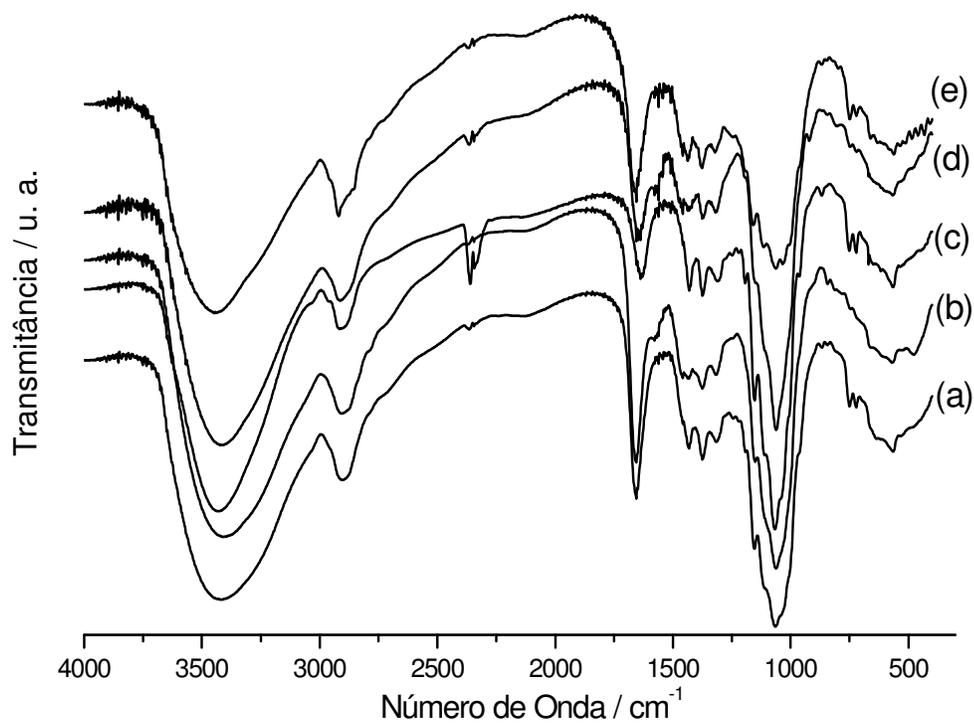
A espectroscopia na região do infravermelho para as celulose modificadas com bases orgânicas são de extrema importância, pois indicará qualitativamente a presença destes grupos. O espectro da celulose pura é comparado com os da CelCl e Celen5, como mostrado na Figura 64. Para a celulose modificada com *en*, que possui o maior quantidade de amina imobilizada (Celen5), nota-se a diferença espectral em relação a Cel e o espectro da celulose clorada com cloreto de tionila (CelCl) evidencia melhor esta comparação. A presença da banda em  $2837\text{ cm}^{-1}$ , corresponde à vibração de estiramento de grupos metilênicos ( $\nu$  -CH<sub>2</sub>). Na celulose pura a relação CH:CH<sub>2</sub> era de 5:1 e esta vibração não aparecia, r após a imobilização com *en* a relação muda para 5:3, surgindo assim este estiramento. Outra vibração significativa que aparece em  $1658\text{ cm}^{-1}$  é devido à deformação de grupo amino ( $\delta$  N-H), assim como a deformação de grupos hidroxilas, o que é também deslocado com a cloração [152-157]. Na celulose clorada ocorre a diminuição das vibrações na região entre  $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à substituição de grupos OH por cloro e conseqüentemente, por *en*. A banda presente em  $896\text{ cm}^{-1}$  para a celulose pura foi deslocada para  $868\text{ cm}^{-1}$  após a cloração, que desaparece após a reação com *en*, diminuindo assim a prevalência de grupos alcoólicos, presentes nesta região. Observa-se ainda que as bandas presentes no espectro da celulose clorada em  $752$  e  $709\text{ cm}^{-1}$  diminuem bastante em suas intensidades, porém não chega a desaparecer devido à presença de cloro na estrutura da celulose após a imobilização da *en*, uma vez que os cloros presentes não foram todos substituídos, conforme a Tabela 5. Na Figura 65 encontram-se os espectros de todas celuloses modificadas com *en*, onde podemos observar, principalmente, uma diminuição maior na vibração  $\nu$  (C-Cl) corroborando assim com os dados da Tabela 5, além de elucidar a estrutura proposta na Figura 62.



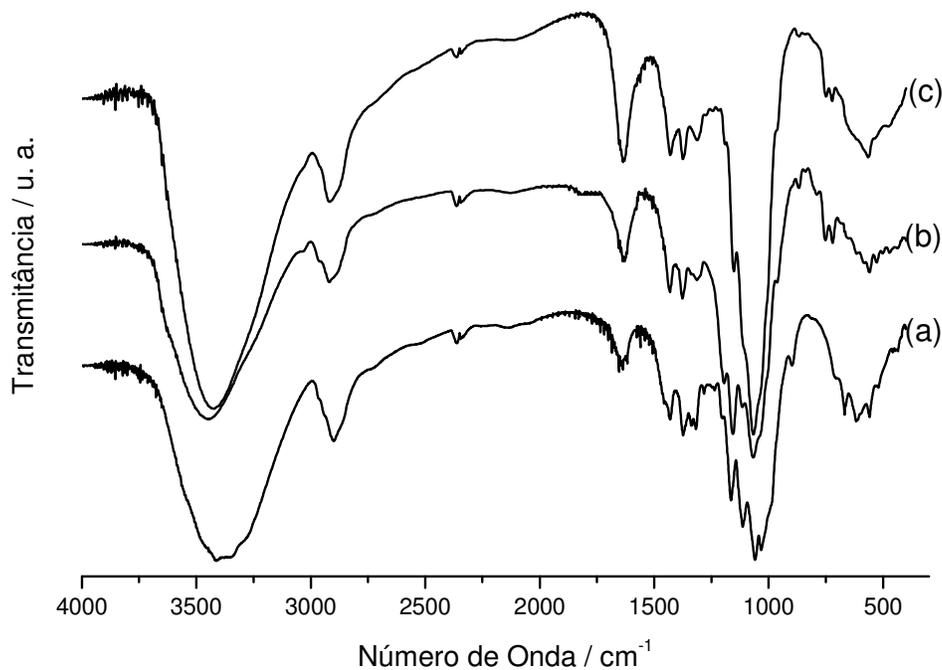
**Figura 64** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celen5 (c).

O espectro da celulose modificada com butilenodiamina encontra-se na Figura 66, mostrando que não houve mudanças significativas nos grupos metilênicos ( $\nu$  -CH<sub>2</sub>) imobilizados através da molécula de bn, na região em torno de 2830 cm<sup>-1</sup>.

Como observado para Celen5, isto devido à menor quantidade de grupos imobilizados. Uma mudança que podemos observar é o aumento na intensidade e o deslocamento da banda em 1631 cm<sup>-1</sup> de CelCl para 1637 cm<sup>-1</sup> devido à deformação angular de grupos aminos ( $\delta$  -NH<sub>2</sub>) que também aparecem nesta região. Este deslocamento também foi menor para Celen5, devido à menor quantidade de grupos imobilizados. As vibrações entre 760 e 700 cm<sup>-1</sup> correspondem à vibração  $\nu$  C-Cl, com diminuição significativa quando comparado o espectro (c) da celbn com o espectro (b) da CelCl [4,152-157].

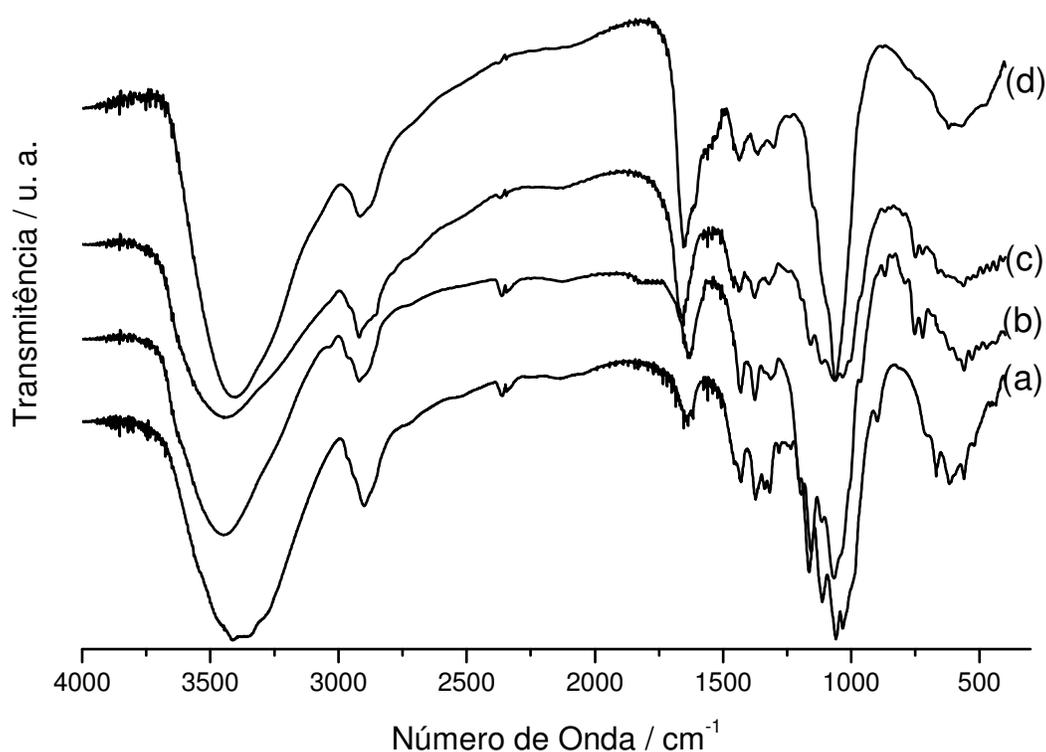


**Figura 65** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para a Celen1 (a), Celen2 (b), Celen3 (c), Celen4 (d) e Celen5 (e).



**Figura 66** - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).

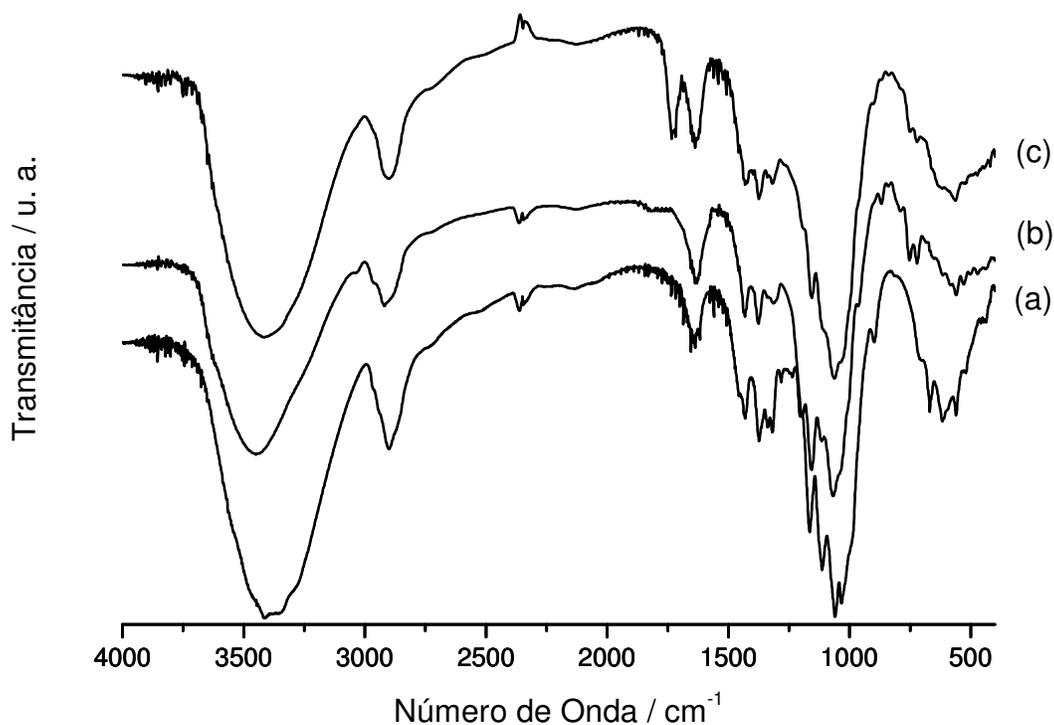
Quando a Celen5 foi modificada com acetilacetona para formar Celenac5, como mostra o espectro na Figura 67 (d), na região entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  há um alargamento na banda se comparado com o espectro (c) do precursor sendo que a cuja banda corresponde a três tipos de grupos diferentes (-CH, -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub>). O aumento na intensidade e largura da banda na região entre 1610 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de um ombro em torno de 1610  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda é atribuída a grupos iminas ( $\nu$  C=N), comprovando a formação da base de Schiff [152-157]. As demais bandas pouco foram afetadas pela reação.



**Figura 67** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celenac5 (d).

A celulose modificada com 2-aminometilpiridina apresenta o espectro na Figura 68, mostrando uma diminuição da vibração  $\nu$  (C-Cl) confirmando a efetividade da reação. Nas vibrações referentes ao C-H alifático e aromático não

há uma visualização significativa, devido a sobreposição de bandas. Porém, em torno de 1650 à 1700 ocorre o surgimento de uma banda intensa referente à deformação axial de  $C\equiv C$  do anel aromático monosubstituído, assim como deformação angular de N-H que também aparece na região de 1650-1600  $cm^{-1}$ . As demais bandas pouco foram afetadas pela reação.

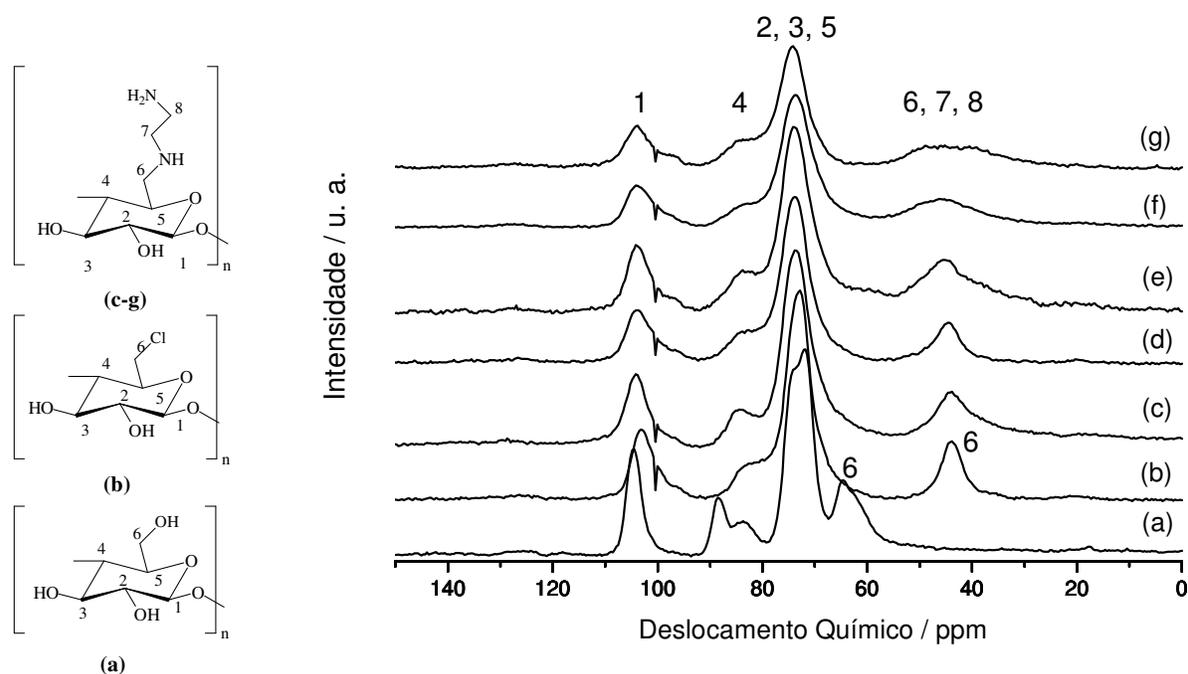


**Figura 68** – Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c).

#### 4.2.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

Os espectros de RMN de  $^{13}C$  são de extrema importância, talvez a técnica mais importante de todas, pois através dos deslocamentos químicos observados haverá a comprovação da modificação da celulose com as bases orgânicas e como estas foram imobilizadas.

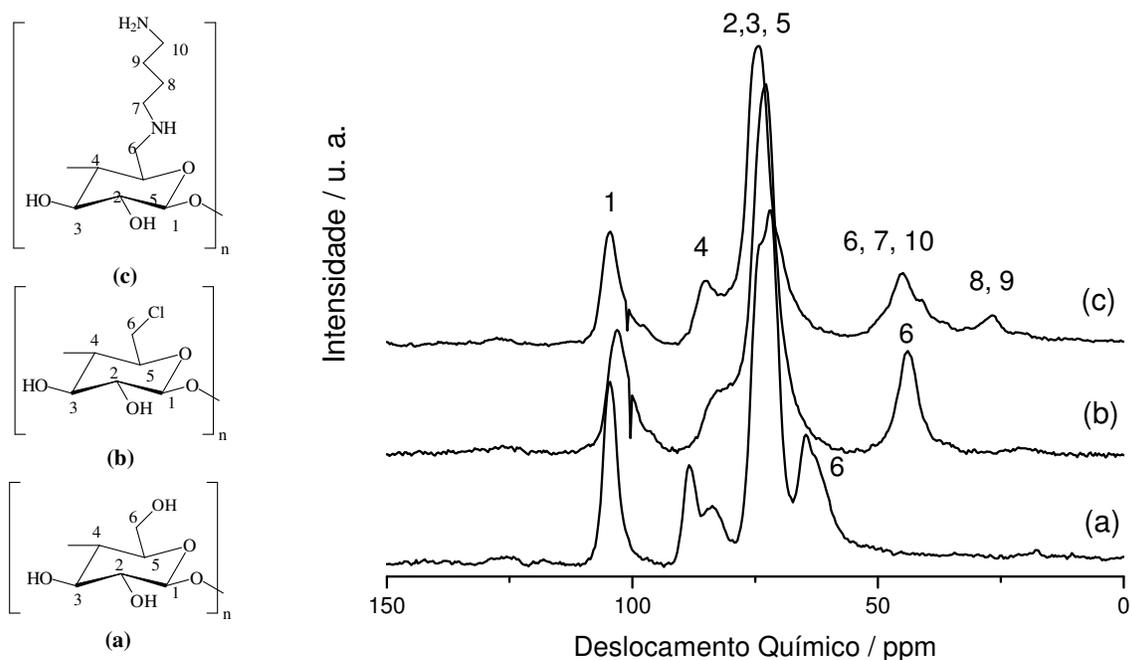
Os espectros das celuloses modificadas com *en* são mostrados na Figura 69. Em comparação com o espectro da celulose clorada, a única diferença é observada no C6 da CelCl, em que o deslocamento médio continua sendo praticamente o mesmo, porém quanto maior a quantidade de nitrogênio (Tabela 5), maior o alargamento do pico, uma vez que este pico refere-se agora a três carbonos, pois a quantidade de nitrogênio refere-se a quantidade de etilenodiamina que foi imobilizada na celulose clorada. Os espectros da Cel e CelCl já foram descritos anteriormente.



**Figura 69** – RMN de  $^{13}\text{C}$  da Cel (a), CelCl (b), Celen1 (c), Celen2 (d), Celen3 (e), Celen4 (f), Celen5 (g).

O espectro da celulose modificada com butilenodiamina é apresentado na Figura 70 (c), e também os espectros da Cel e CelCl, para efeito comparativo. Podemos observar houve um aumento na largura do pico em 44 ppm, referente aos carbonos 6, 7 e 10, com relação ao espectro da CelCl, já discutido anteriormente. Há o surgimento de um novo pico em aproximadamente 27 ppm,

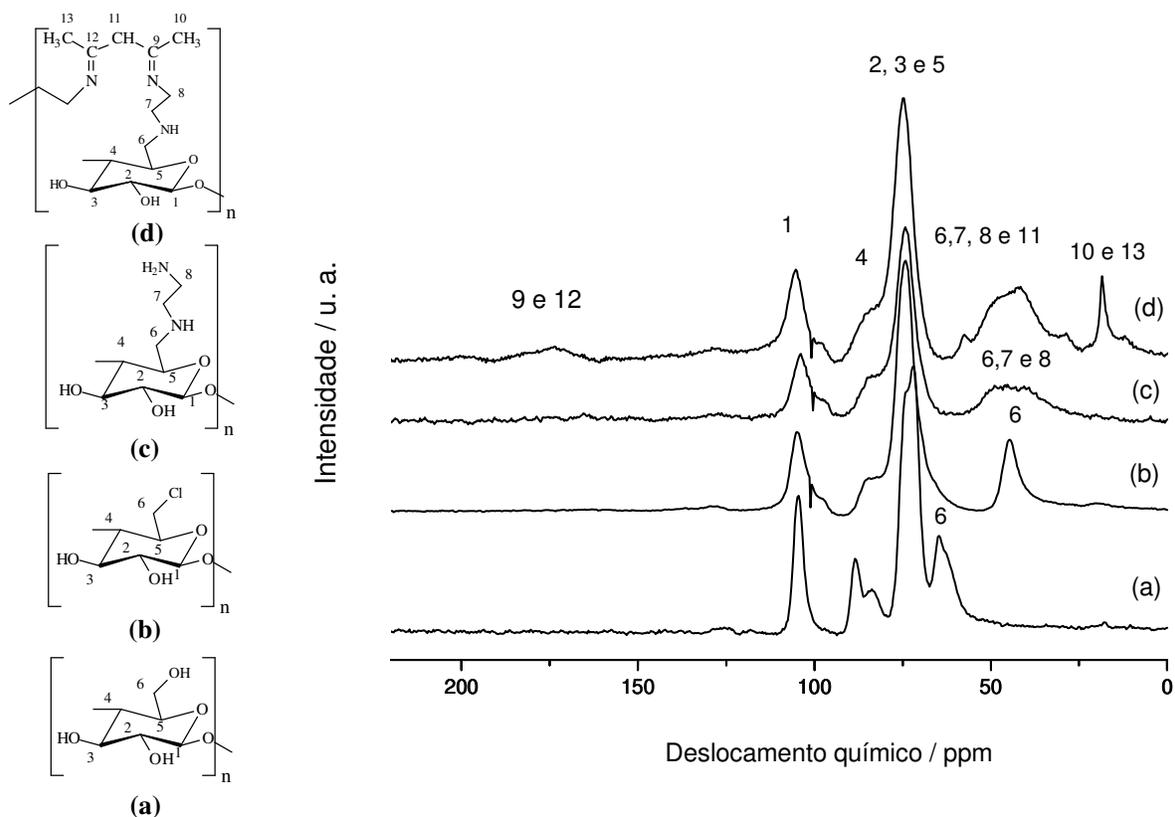
que corresponde aos carbonos 8 e 9, que são carbonos ligados apenas a outros carbonos, apresentando-se assim na forma de  $-C-CH_2-C-$ , para ambos os carbonos [152,153,159].



**Figura 70** – RMN de  $^{13}C$  da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).

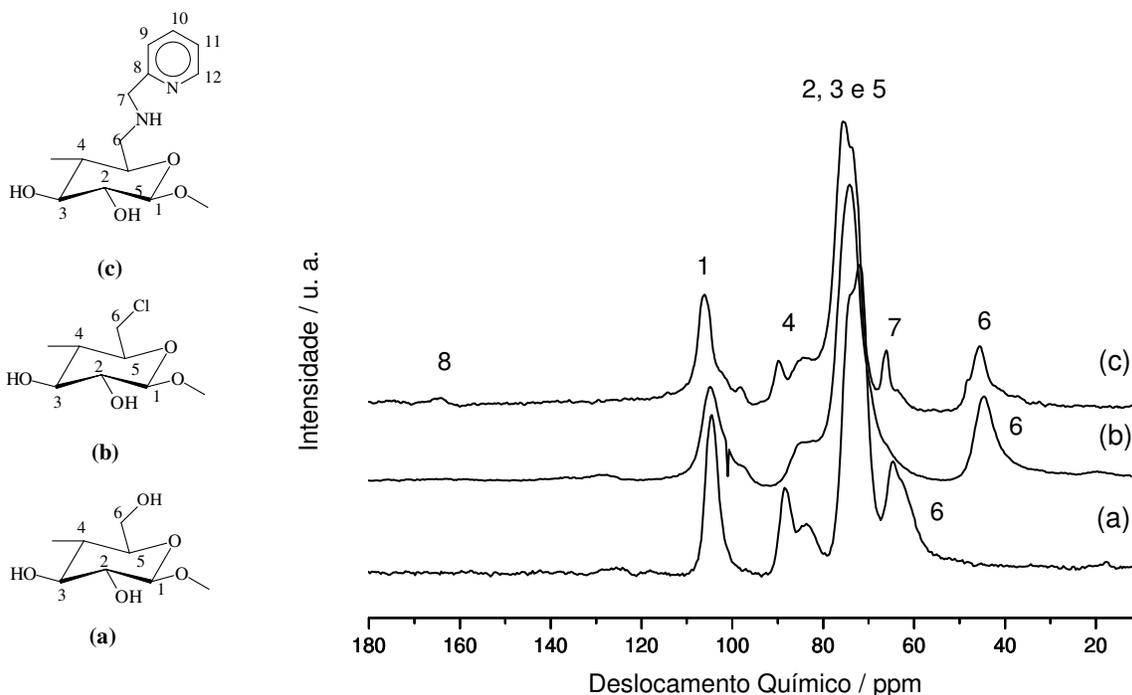
Para a celulose modificada com *en* seguida da reação com acetilacetona, observam-se mudanças significativas, cujos espectros são mostrados na Figura 71. Entre 165 e 180 ppm, temos o deslocamento químico referente a C9 e C12, pois ambos podem apresentar deslocamento nesta região, apesar de uma possível ressonância na estrutura da molécula. Este deslocamento refere-se ao carbono ligado ao nitrogênio que forma base de Schiff ( $C=N$ ). O deslocamento para o carbono da carbonila ( $C=O$ ) da estrutura da acetilacetona, que deveria aparecer entre 195 e 205 ppm, não é notado nesta região, comprovando assim que toda a acetilacetona reage com todas as Celen para formar ligações cruzadas como propostas nas Figuras 62 e 63. Em 18 ppm, surge ainda um pico que refere-se ao

deslocamento químico de dois carbonos, C10 e C13, que correspondem aos grupos  $-\text{CH}_3$  terminais da molécula da acetilacetona [152,153,159]. Para as outras celuloses modificadas com *ac* (Celenac1-4) o comportamento é semelhante.



**Figura 71** – RMN de  $^{13}\text{C}$  da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c) e Celenac5 (c).

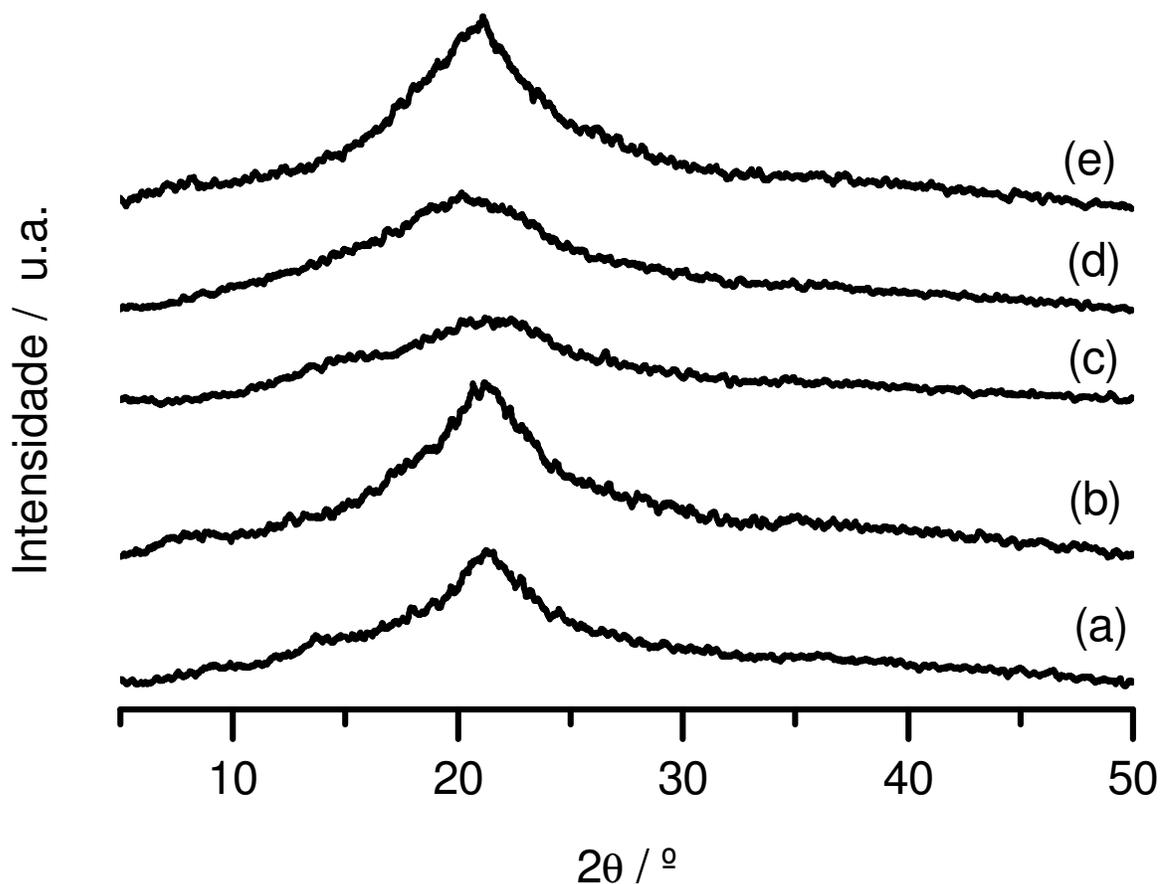
Para a Celam, o espectro é mostrado na Figura 72 e podemos observar entre 170 e 160 ppm a presença de um pico pouco intenso devido à baixa quantidade imobilizada, que refere-se ao carbono 8 (C8), não sendo possível visualizar os outros carbonos devido à baixa quantidade imobilizada. Observa-se também a presença de um novo pico em torno de 65 ppm referente ao grupo metileno (C7) da molécula imobilizada, que é melhor visualizado que o C8. Os outros carbonos, C9 a C12, não são visualizados e estes deveriam aparecer na região entre 120 e 150 ppm [151,153,159,179].



**Figura 72** - RMN de  $^{13}\text{C}$  da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c)

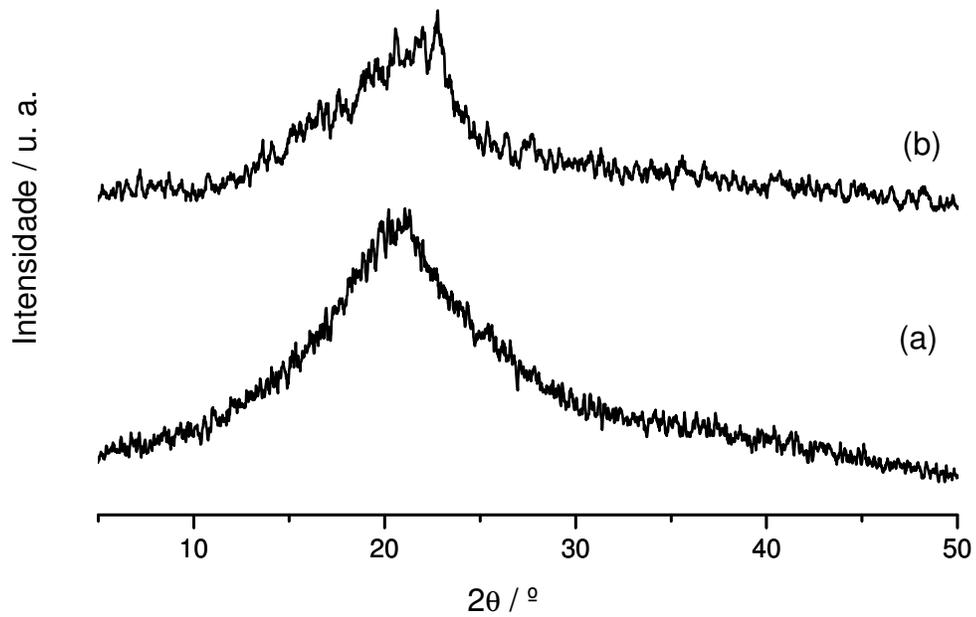
#### 4.2.4 Difração de raios X

O aumento na cristalinidade da celulose após ter sofrido o processo de cloração com o cloreto de tionila foi mostrado na Figura 52. Os difratogramas de todas as celulosas modificadas com etilenodiamina estão mostrados na Figura 73 e podemos observar que, independentemente da quantidade de moléculas incorporadas e da rota utilizada, o material perde totalmente a cristalinidade. Ao reagir a etilenodiamina com a celulose clorada, as interações inter e intramoleculares existentes no material, que são responsáveis por uma boa parte da organização do material provocando o arranjo cristalino, são rompidas devido à desordem estrutural e, conseqüentemente, tornando o material amorfo. Ainda pode-se observar que os materiais que foram sintetizados na presença de água como solvente resultaram em sólidos mais amorfos que os outros.

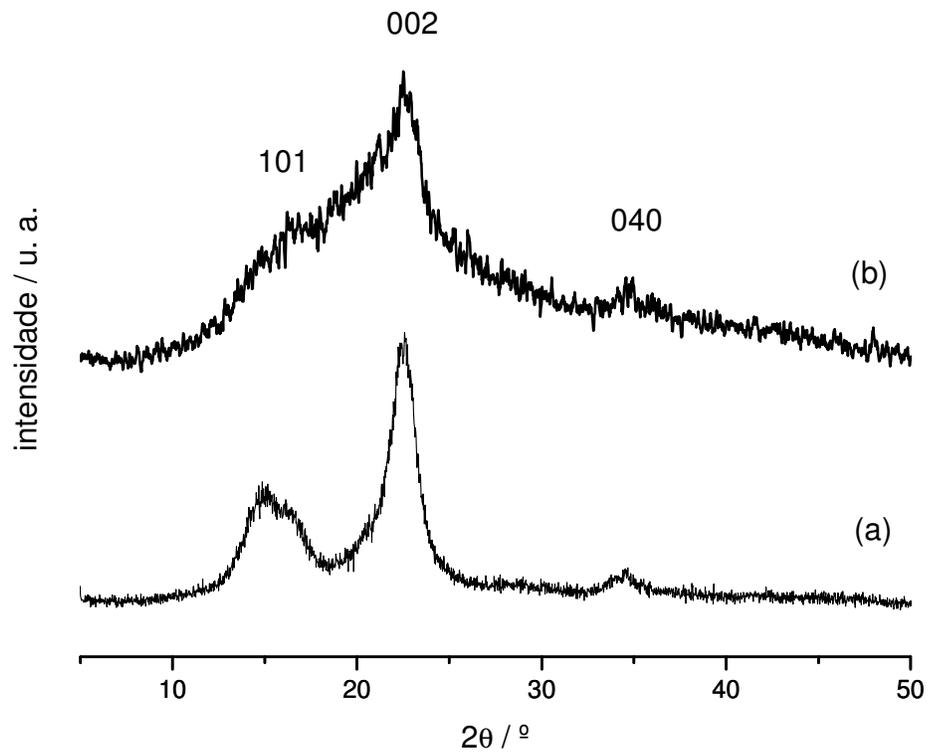


**Figura 73** – Difratoogramas de raios X da Celen1 (a), Celen2 (b), Celen3 (c), Celen4 (d) e Celen5 (e).

Para a Celen5 modificada com acetilacetona e para a celulose modificada com butilenodiamina, os difratogramas encontram-se nas Figuras 74 (a) e (b), respectivamente. Podemos observar que a Celenac 5 e a Celbn seguiram o mesmo comportamento amorfo das celulosas modificadas com etilenodiamina. Já para a Celam, apesar de apresentar uma cristalinidade bem inferior, praticamente amorfo, o difratograma mostrado na Figura 75 (b) mostra indícios dos picos da celulose microcristalina com o surgimento dos picos na mesma região.



**Figura 74** – Difratoogramas de raios X da Celenac5 (a) e da Celbn (b).



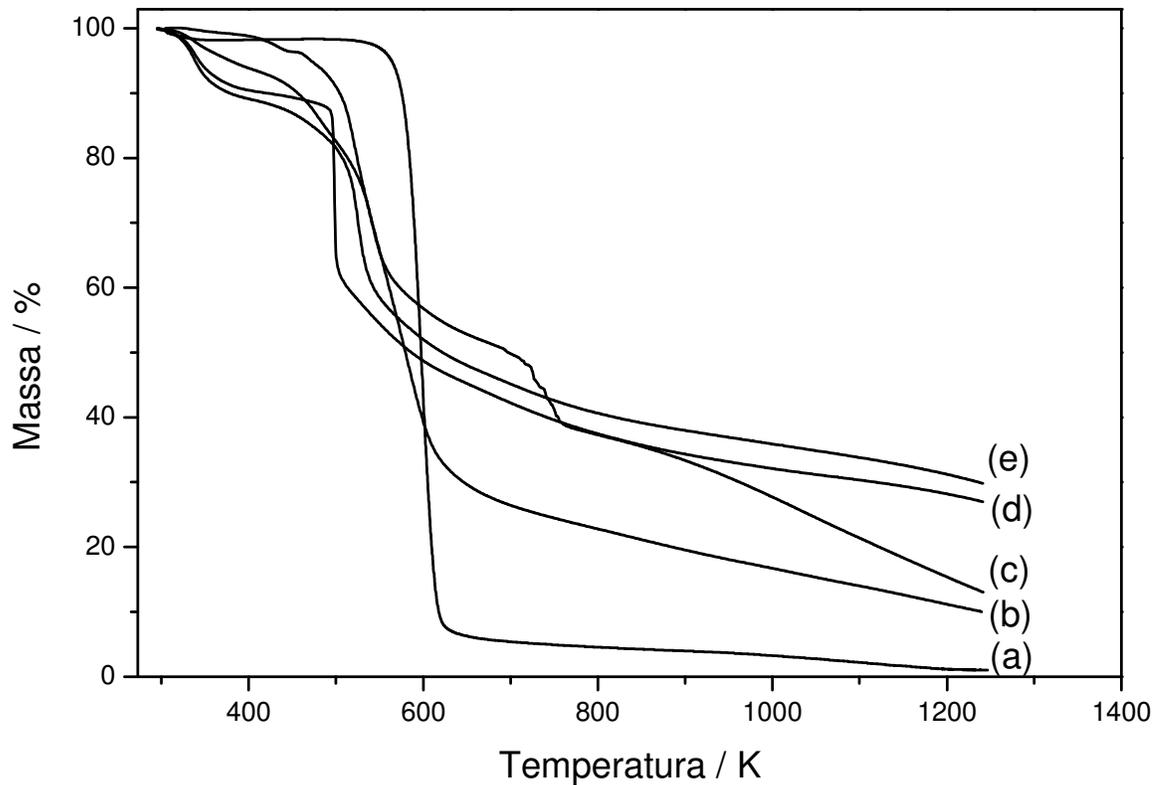
**Figura 75** – Difratoogramas de raios X da Cel (a) e da Celam (b).

#### 4.2.5. Termogravimetria

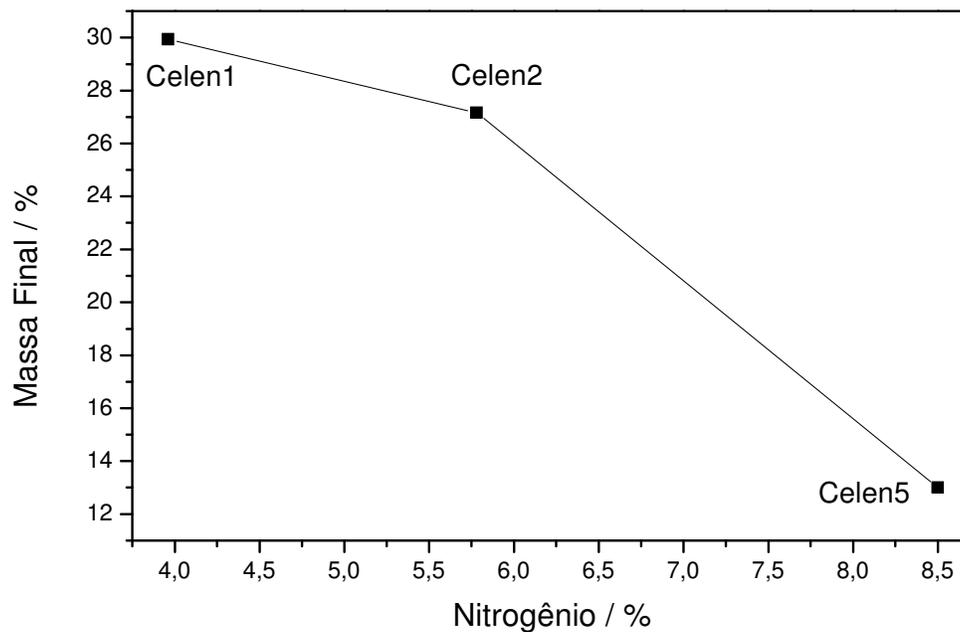
Como descrito anteriormente, as curvas termogravimétricas são importantes na caracterização de novos materiais, possibilitando a verificação da estabilidade térmica destes, assim como, compreendendo o processo de decomposição e suas etapas, que não é tão fácil de se explicar, principalmente utilizando apenas uma técnica isolada.

As curvas termogravimétricas da celulose pura (a), clorada (b) e modificadas com etilenodiamina, sintetizados em DMF (d e e) e o material sintetizado na ausência de solvente (c) são mostradas na Figura 76. Para os materiais funcionalizados mostrados nas curvas (d) a (e), podemos observar três eventos de decomposição: i) o primeiro corresponde à saída de água fisisorvida, em temperatura abaixo de 360 K, ii) acima desta temperatura e abaixo de 564 K ocorre a saída do grupo imobilizado, assim como saída de água a partir da condensação de grupos hidroxilas presentes nos carbonos 2 e 3 da estrutura do biopolímero e iii) acima de 564 K ocorre a decomposição parcial da celulose [174,175]. As curvas termogravimétricas da Cel e da CelCl foram discutidas anteriormente e mostradas no gráfico para melhor visualização quando comparadas.

As matrizes funcionalizadas possuem uma perda de massa total, ou seja, decomposição total do biopolímero, maior com relação à decomposição da estrutura da celulose, seguindo a seguinte ordem de massa residual: CelenX < CelCl < Cel. Quanto menor a quantidade de grupos *en* imobilizados na matriz, menor é a decomposição total, devido a diferença de perda de massa estar relacionada a funcionalização. Na Figura 77 podemos observar melhor este comportamento relacionando à quantidade de nitrogênio na matriz e a perda de massa total, ou seja, a massa restante no final da decomposição (1273 K) [174].

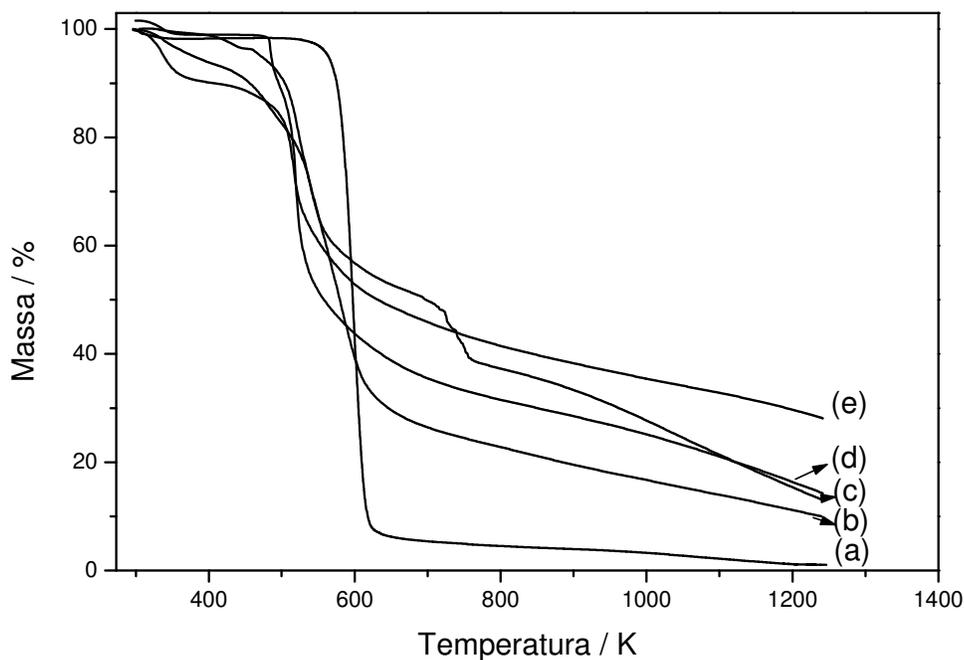


**Figura 76** – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celen2 (d) e Celen1 (e).



**Figura 77** – Relação entre a massa final e a quantidade de nitrogênio imobilizado para os materiais Celen1, Celen2 e Celen 5.

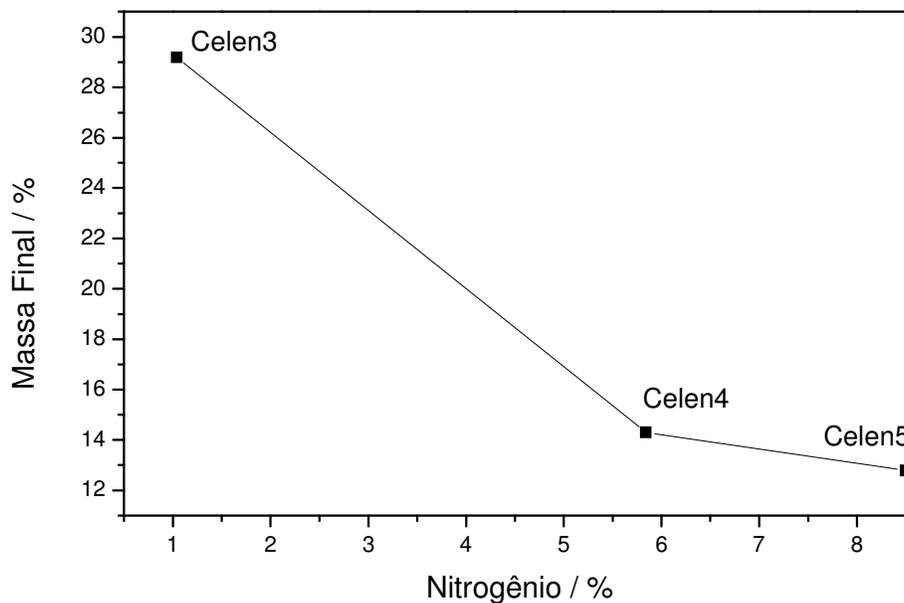
O mesmo comportamento foi observado para Celen3 e Celen4, obtidos na presença de água como solvente, que podemos observar nas curvas termogravimétricas mostradas na Figura 78 e na relação entre o resíduo (massa final) e a quantidade de nitrogênio imobilizada na Figura 79.



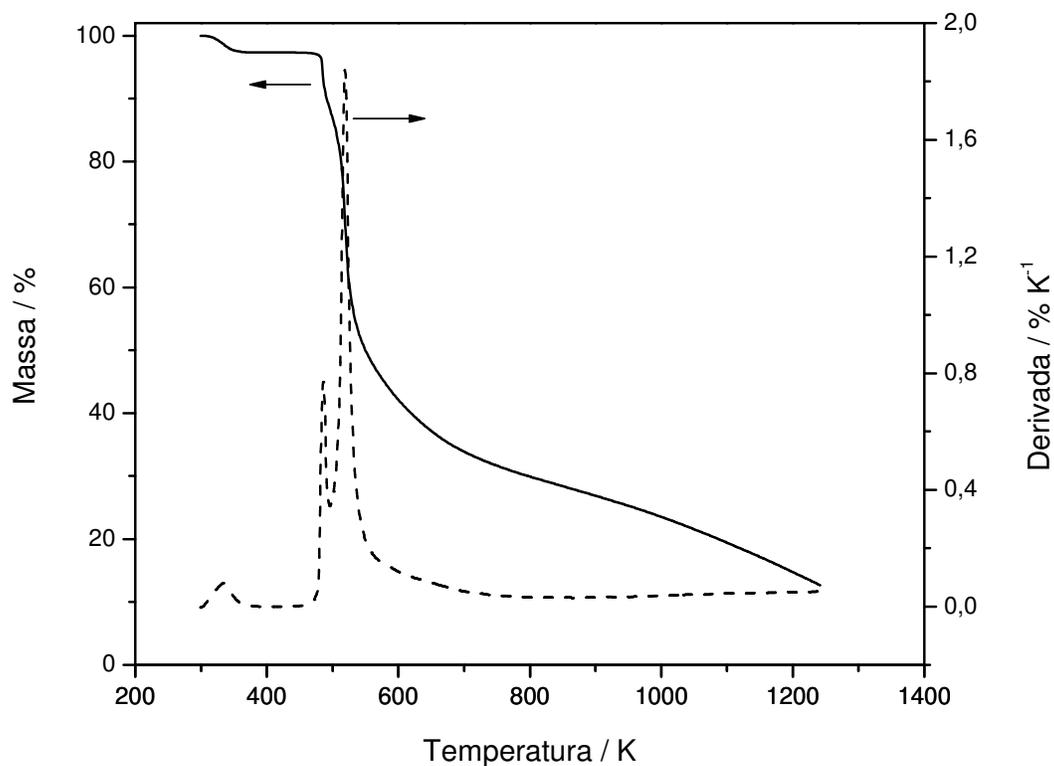
**Figura 78** – Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c), Celen4 (d) e Celen3 (e).

Os eventos de decomposição para as celuloses modificadas com etilendiamina é melhor observado na Figura 80 através da curva termogravimétrica e da derivada para a Celen2

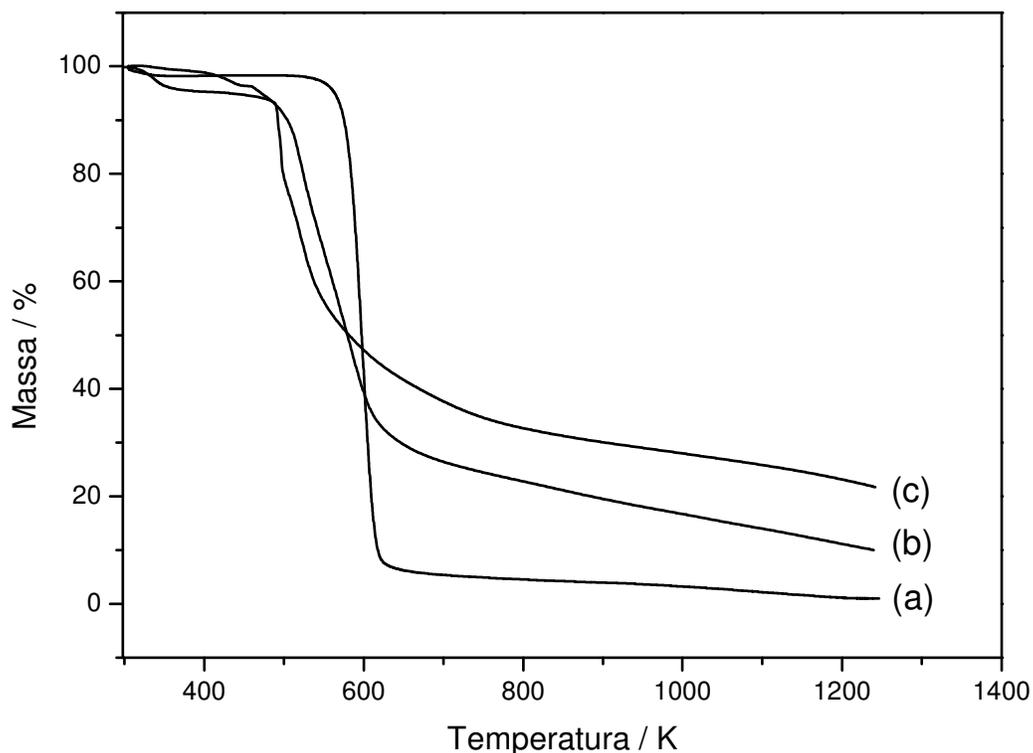
Na Figura 81 encontram-se as curvas TG para a Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c), e podemos observar que as perdas para a matriz modificada com bn, correspondem às decomposições das matrizes modificadas com en e as perdas são relativas e equivalentes a estes materiais, com a mesma ordem de degradação: Celbn < CelCl < Cel [174].



**Figura 79** – Relação entre a massa final e a quantidade de nitrogênio imobilizado para os materiais Celen3, Celen4 e Celen 5.



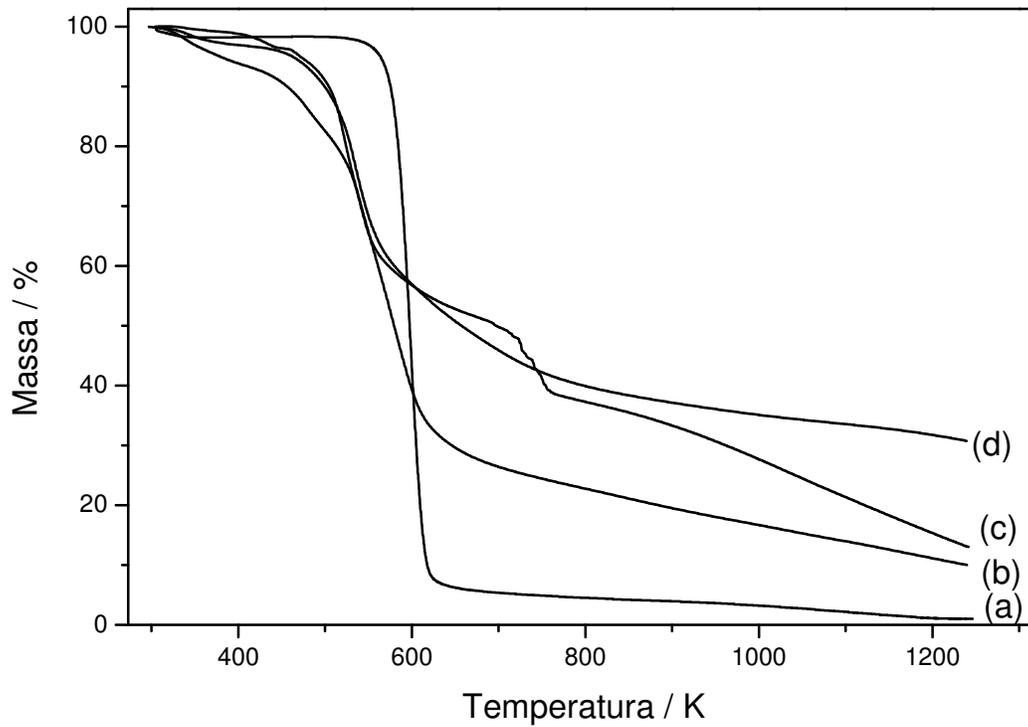
**Figura 80** – Curva termogravimétrica e a derivada da Celen2.



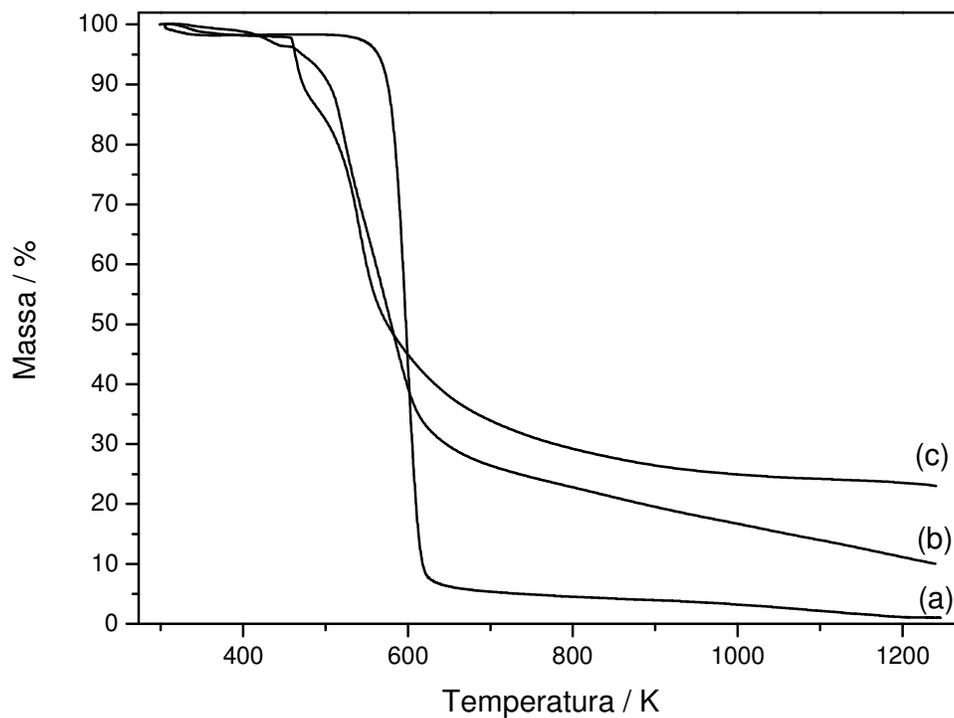
**Figura 81** - Curvas termogravimétrica da Cel (a), CelCl (b) e Celbn (c).

A curva para Celenac5 encontra-se na Figura 82, onde podemos observar que à medida que reações subseqüentes são realizadas, há uma estabilidade térmica maior, ou seja, à medida que ocorre a imobilização de grupos orgânicos na celulose esta apresenta-se mais estável termicamente e conseqüentemente, há uma perda de massa menor. Podemos observar a seguinte ordem de degradação: Celenac5 < Celen5 < CelCl < Cel [174].

A curva para a Celam encontra-se na Figura 83, com o comportamento bastante semelhante à Celbn, ocorrendo os mesmo eventos observados nas outras celulosas modificadas, com a seguinte ordem de degradação: Celam < CelCl < Cel [174].



**Figura 82** - Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b), Celen5 (c) e Celenac5 (d).



**Figura 83** - Curvas termogravimétricas da Cel (a), CelCl (b) e Celam (c).

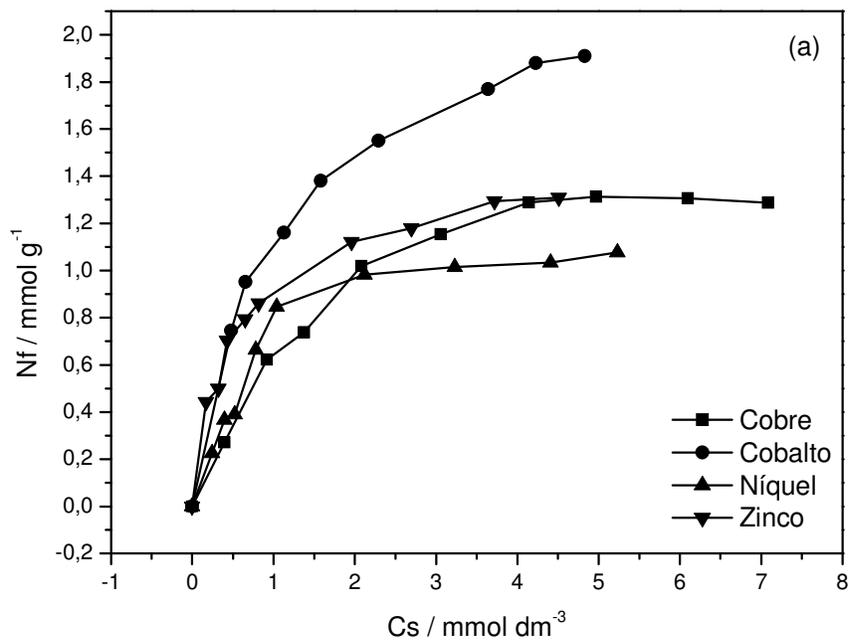
### **4.3. Adsorção de Cátions metálicos**

A imobilização covalente de moléculas em quaisquer suportes, contendo centros básicos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, principalmente, permitem a remoção de metais de soluções aquosas e não-aquosas, que dependerá em certos casos da hidrofobicidade das matrizes. Assim, as celuloses modificadas com sucesso, comprovada através das caracterizações discutidas anteriormente, foram aplicadas na remoção de cátions metálicos de solução aquosas, como os nitratos de cobre, cobalto, níquel e zinco, através do método da batelada [9,143].

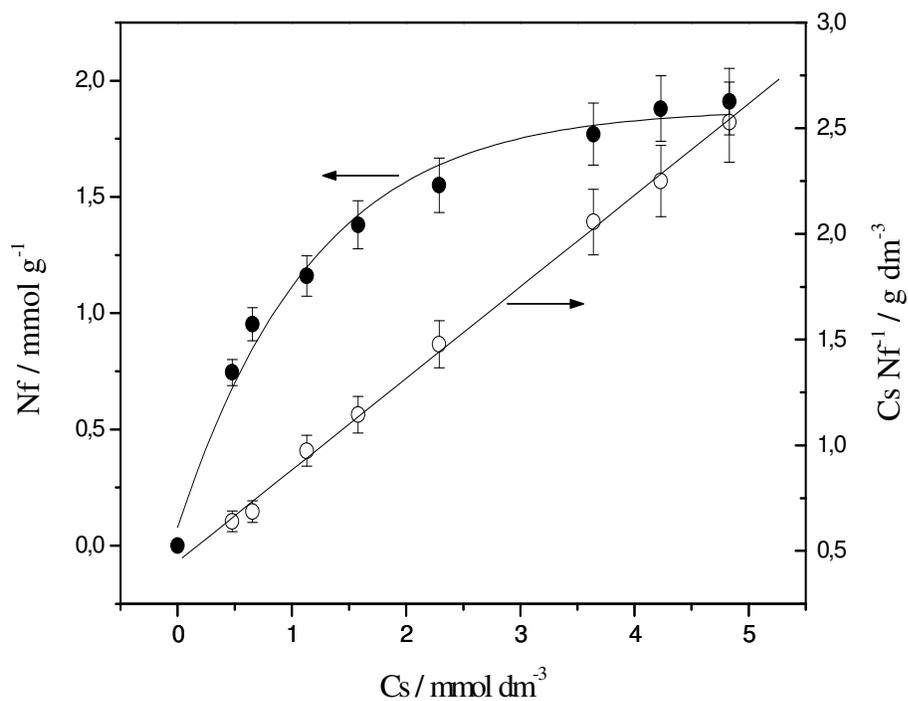
Um bom ajuste linear pela equação modificada de Langmuir é de extrema importância para as isotermas deste trabalho devido aos dados calorimétricos que serão discutidos em seguida, pois precisamos dos parâmetros obtidos a partir da linearização da equação modificada de Langmuir, e com um bom ajuste há uma boa confiabilidade nos resultados.

#### **4.3.1. Celen5**

As isotermas de adsorção de íons metálicos pela Celen5 são mostradas na Figura 84 e na Figura 85 encontra-se a forma linearizada a partir da equação modificada de Langmuir para a Celen5 com cobalto. Estas isotermas foram linearizadas de acordo com o modelo sugerido por Langmuir para adsorção em monocamada, e a partir dos dados obtidos a partir da linearização, fornecem os parâmetros  $N^s$  e  $b$ , assim como o coeficiente de correlação ( $r$ ) a este modelo, que encontram-se na Tabela 6. Observa-se que pela classificação de Giles, todas as isotermas com Celen5 correspondem as isotermas do tipo 2L.



**Figura 84** – Isothermas de adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celen5 a  $298 \pm 1$  K.



**Figura 85** - Isotherma de adsorção de  $\text{Co}^{2+}$  em Celen5 (—●—) e a sua forma linearizada segundo o modelo de Langmuir (—○—)

**Tabela 6** – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celen5 a  $298 \pm 1$  K.

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r
Cu	$1,32 \pm 0,07$	$1,42 \pm 0,09$	1592	0,9868
Co	$1,91 \pm 0,07$	$2,01 \pm 0,12$	1516	0,9871
Ni	$1,08 \pm 0,04$	$1,24 \pm 0,05$	1120	0,9934
Zn	$1,31 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,07$	225	0,9886

Através das isotermas e dos dados presentes na Tabela 6, podemos observar que a ordem de adsorção dos cátions metálicos na matriz Celen5, foi a seguinte:  $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , com os valores de adsorção máxima: 1,91; 1,32; 1,31 e 1,08  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Esta mesma seqüência têm sido observada para outros materiais quimicamente modificados como, por exemplo, a sílica gel modificada com glicidoxipropiltrimetoxissilano com 1,3-propanodiamina incorporada, usando a rota heterogênea para a síntese [40].

A partir dos dados de coeficiente de correlação linear presentes na Tabela 6, todos maiores que 0,98, comprova-se que estes dados possuem um excelente ajuste linear e consequentemente uma boa confiabilidade para serem utilizados na calorimetria.

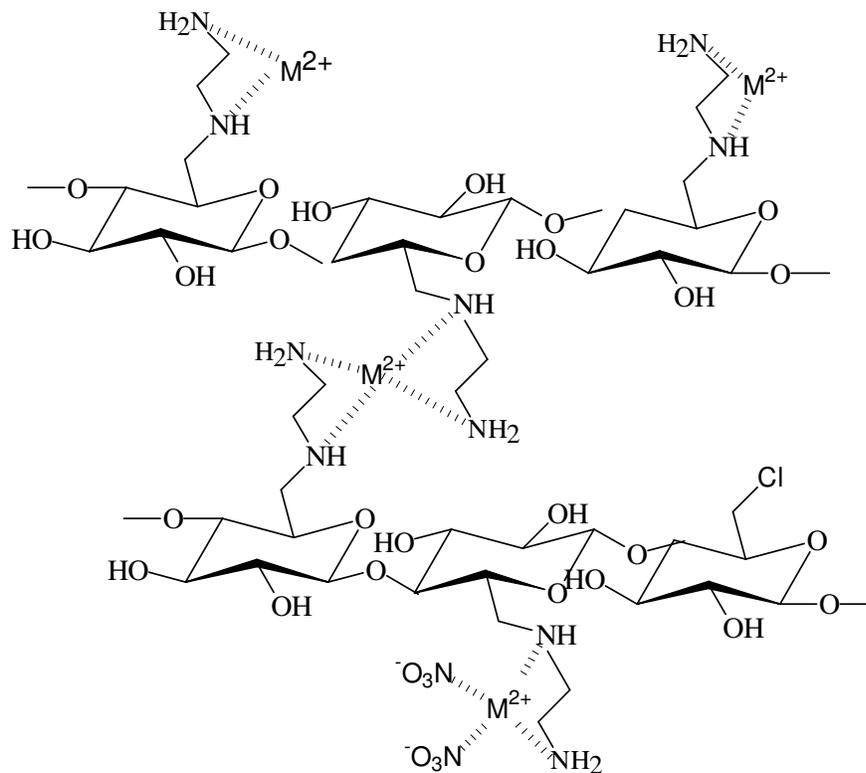
Na Tabela 7 encontra-se a razão de sítios básicos disponíveis na matriz (B), diferentemente do grau de funcionalização mostrado na Tabela 5, que está relacionando a quantidade de moléculas imobilizadas, a quantidade adsorvida do material (M/B), o percentual de sítios envolvidos na adsorção (PR1 e PR2), sendo este a razão entre a quantidade de metal adsorvida e a quantidade de sítios disponíveis, onde PR1 considera a forma de complexação bidentada e PR2 a forma tetradentada, que são as formas de complexação mais prováveis para estes materiais.

**Tabela 7** – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1, considerando a forma de complexação bidentada e PR2, considerando a forma de complexação tetradentada) dos metais divalentes e Celen5

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	B / $\text{mmol g}^{-1}$	M/B	PR1 / %	PR2 / %
Cu	1,32	6,06	1 : 4,6	44	86
Co	1,91		1 : 3,2	63	126
Ni	1,08		1 : 5,6	36	72
Zn	1,31		1 : 4,6	43	86

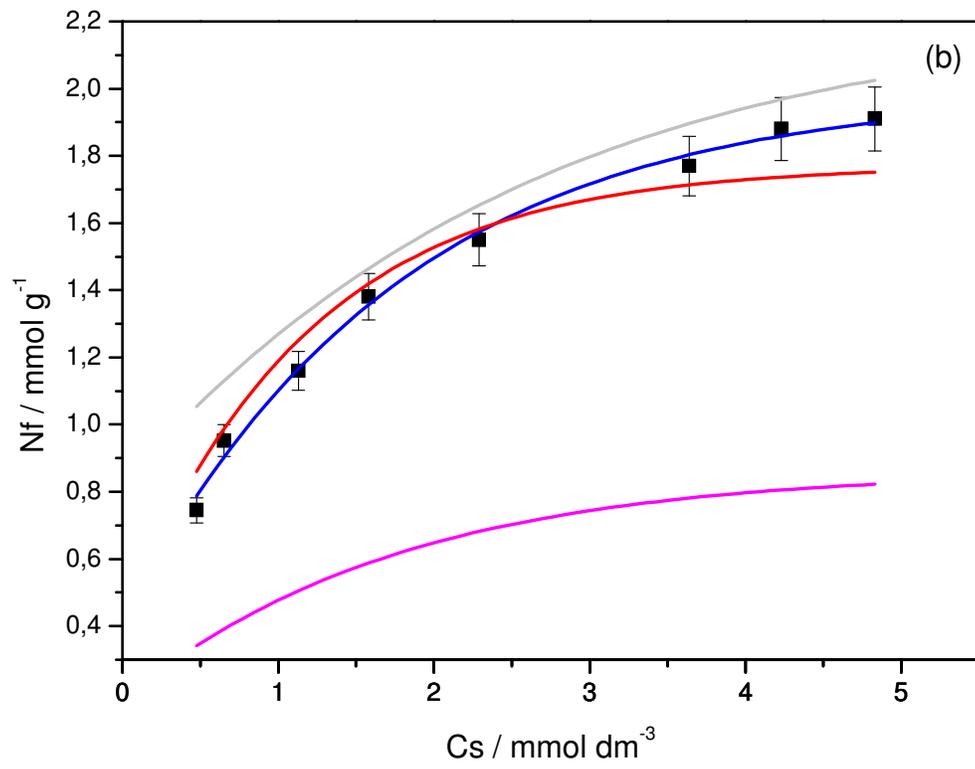
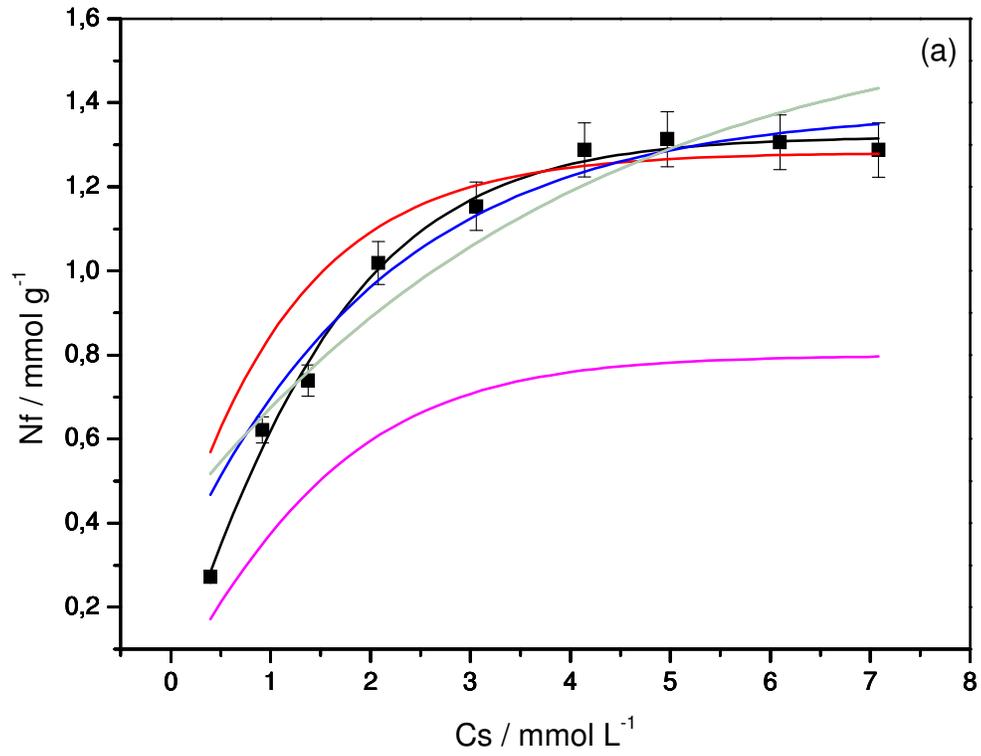
Assim, podemos observar a partir dos dados da Tabela 7 que os metais em sua maioria foram complexados na forma tetradentada, com exceção do cobalto que considerando apenas estas duas possibilidades, podemos afirmar que cerca de 50 % foi complexada numa forma e o restante foi complexado da outra forma. E para o níquel, que foi o metal que apresentou menor adsorção, podemos observar que para cada metal adsorvido cerca 5,6 dos sítios foram utilizados, e considerando a forma mais próxima da hexacoordenada que é menos provável para a coordenação, podemos afirmar assim que tudo foi complexado na forma tetradentada. O percentual de remoção ou de ocupação dos sítios foi de 72 %, possuindo assim uma alta eficiência na adsorção neste e nos outros metais que possuem capacidade bem maior, sendo o cobalto o mais eficiente. Na Figura 86 encontram-se as possibilidade de complexação nas formas bidentada e tetradentadas, como mecanismo proposto para a complexação dos metais na Celen5, não descartando outras possibilidades de complexação. A adsorção do metal nos oxigênios presentes na estrutura da celulose são descartados, devido

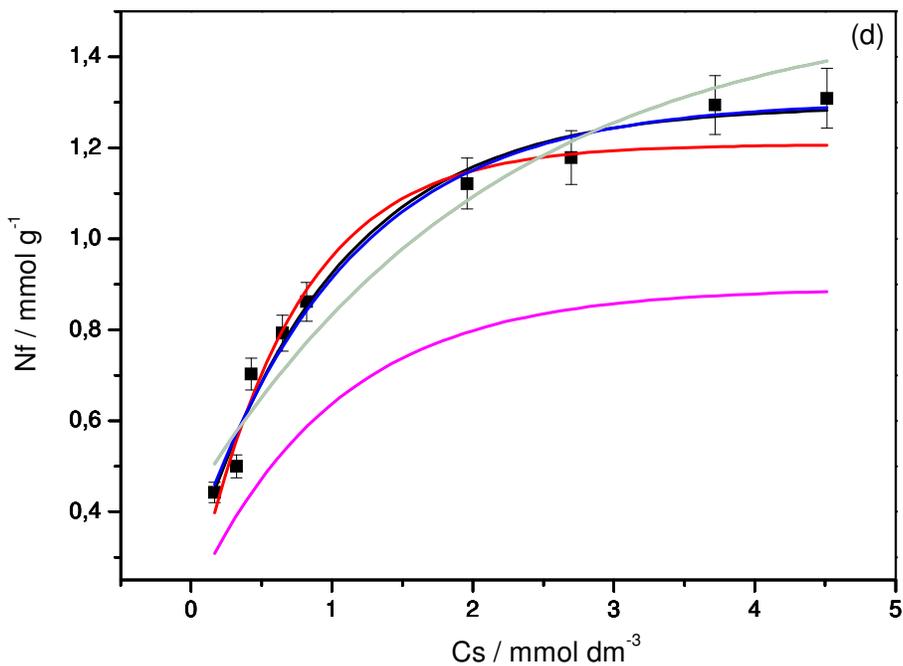
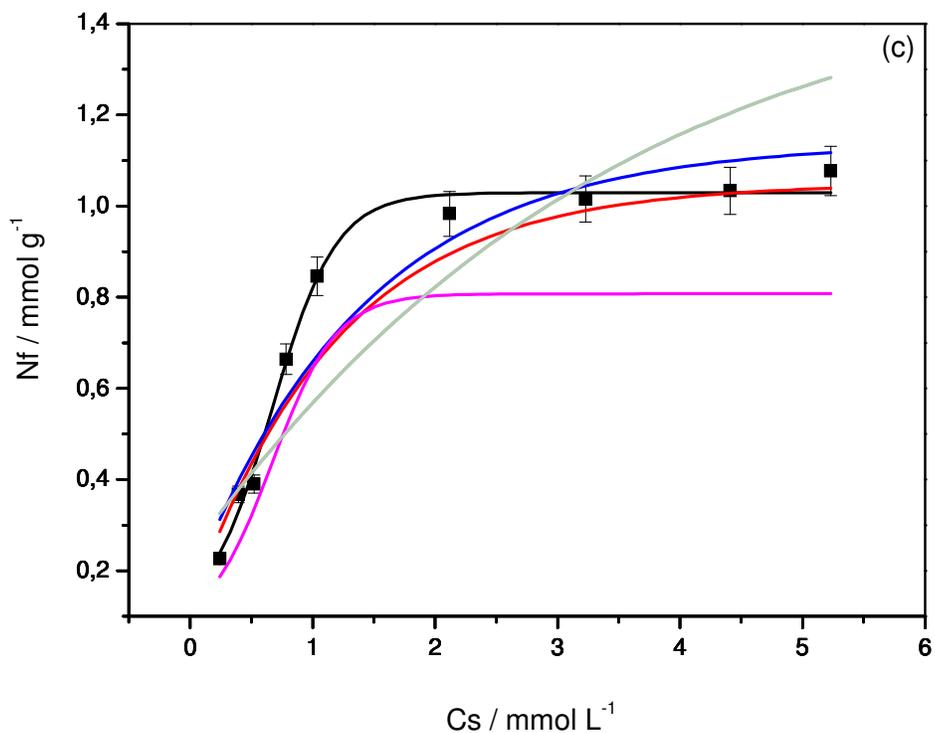
estes valores serem muito baixos, podendo ser considerados desprezíveis frente ao valor de adsorção [44].



**Figura 86** – Formas de complexação do metal ( $M^{2+}$ ) na Celen5 nas formas bidentadas e tetradentadas.

As isotermas foram ajustadas a outros quatro modelos físico-químicos de adsorção linear com o objetivo da obtenção de qual modelo se ajusta melhor as isotermas experimentais, que foram mostradas na Figura 84. Para este material, além do modelo de Langmuir, foram utilizados os modelos de Freundlich, Temkin, Henry e Halsey. Na Figura 87 encontram-se as comparações dos modelos acima descritos com as isotermas experimentais. Na Tabela 8 encontram-se os parâmetros encontrados por cada equação e para cada metal, assim como o coeficiente de correlação ( $r$ ), o somatório do quadrado dos erros (SQE) e o desvio padrão (DP).





**Figura 87** - Isothermas de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ (a),  $\text{Co}^{2+}$ (b),  $\text{Ni}^{2+}$ (c) e  $\text{Zn}^{2+}$ (d) em Celen5 a  $298 \pm 1$  K, pelos modelos físico-químicos: curva experimental (—), Langmuir (—), Freundlich (—), Temkin (—), Henry (—) e Halsey (—).

**Tabela 8** – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em Celen5.

Modelo	Parâmetros	Adsorvato			
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Langmuir	$n^S$	1,42	2,01	1,24	1,36
	$K^L$	1592	1516	1120	225
	r	0,9868	0,9871	0,9934	0,9886
	SQE	0,19	0,07	0,06	0,02
	DP	0,17	0,11	0,09	0,05
Freundlich	$n_F$	1,92	3,42	2,08	2,96
	$K^F$	694	1287	587	850
	r	0,9537	0,9761	0,9314	0,9782
	SQE	0,12	<0,01	0,18	0,03
	DP	0,13	0,01	0,16	0,07
Temkin	$n_T$	3,02	1,99	3,47	3,55
	$K^T$	9233	9533	10369	25360
	r	0,9604	0,9986	0,9647	0,9929
	SQE	0,07	<0,01	0,06	0,01
	DP	0,10	0,02	0,09	0,04
Henry	$K^{HE}$	605	433	785	689
	r	0,9868	0,9871	0,9934	0,9886
	SQE	1,58	5,60	0,26	0,81
	DP	0,44	0,89	0,18	0,32
Halsey	$n_H$	1,92	3,42	2,08	2,96
	$K^H$	380	421	3034	1618
	r	0,9537	0,9761	0,9314	0,9782
	SQE	0,12	<0,01	0,18	0,03
	DP	0,13	0,01	0,16	0,07

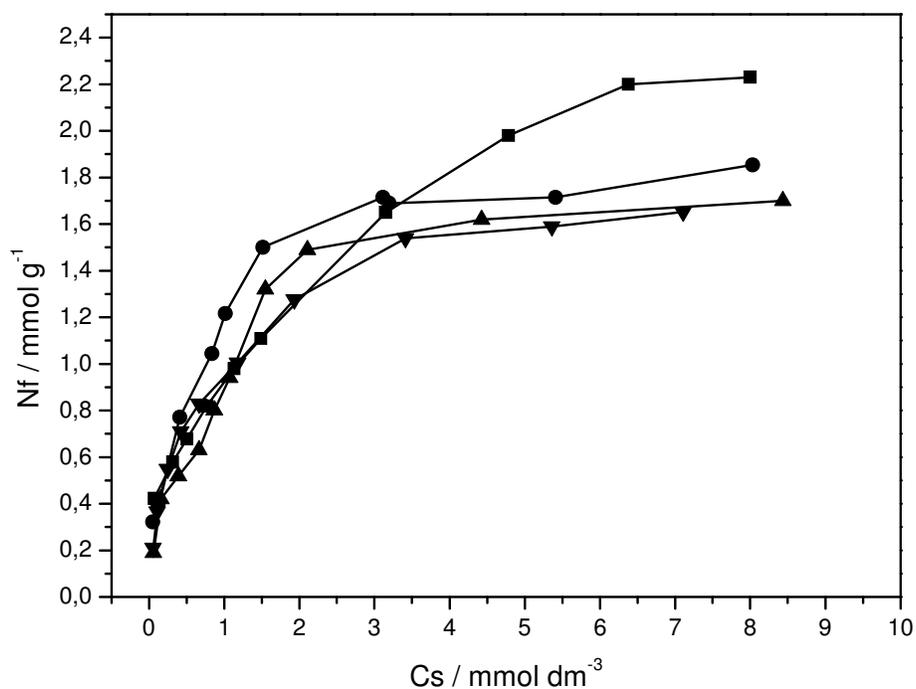
Podemos observar que para o cobre, os modelos de Langmuir e Henry apresentam os melhores coeficientes de correlação, fator este que é obtido através do ajuste linear do modelo, e o somatório do quadrado dos erros e o desvio padrão mostram valores menores, que são obtidos considerando a diferenças entre as isotermas. Para o cobalto, o modelo de Temkin mostrou o melhor coeficiente de correlação, e praticamente o menor erro e desvio, sendo este o modelo mais adequado para este metal. Ainda é possível observar na Figura 87 (b) que esta curva se sobrepõe à curva experimental. Com o níquel, os melhores valores de  $r$  foram encontrados nos modelos de Henry e de Langmuir, e o menor erro e desvio foram obtidos por Langmuir e Tenkim, sendo Langmuir o modelo mais adequado. Já para o zinco, o melhor coeficiente foi obtido pelo modelo de Temkin, assim como o menor erro e desvio, apesar dos valores de Langmuir ser bem próximo. Tanto por  $n_F$  como por  $R_L$  todos os sistemas são favoráveis.

Podemos observar que o modelo de Freundlich e Halsey são bastante parecidos, assim como o de Henry e o de Langmuir, porém os dois últimos diferenciam-se bem se observarmos as isotermas na Figura 87. Na equação de Henry é considerado apenas o coeficiente angular da linearização, onde podemos observar também que as curvas deste modelo são sempre iguais às experimentais, sendo a diferença entre estes apenas o coeficiente linear.

Como o modelo de Henry é aplicado para pequenas concentrações, podemos observar ainda nas Figuras 87 (a)-(d) que quanto menor é a adsorção mais próxima são as curvas (modelo e experimental), o que pode ser observado para o níquel (Figura 87 c). O inverso também é válido, como observado para o cobalto (Figura 87 b).

### 4.3.2. Celenac5

As isotermas de adsorção de íons metálicos pela Celenac5 são mostradas na Figura 88. Estas isotermas foram aplicadas ao modelo sugerido por Langmuir para adsorção em monocamada, e a partir dos dados obtidos na linearização, obtêm-se os parâmetros  $N^s$  e  $b$ , assim como o coeficiente de correlação ( $r$ ) a este modelo que encontram-se na Tabela 9. Assim como para Celen5, as isotermas experimentais correspondem as isotermas do tipo 2L.



**Figura 88** – Isotermas de adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celenac5 a  $298 \pm 1$  K.

Através das isotermas mostrada na Figura 88 e dos dados presentes na Tabela 9, podemos observar que a ordem de adsorção dos cátions metálicos na matriz Celenac5, foi a seguinte:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , com os valores de adsorção máxima: 2,32; 1,85; 1,70 e 1,65  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabela 9** – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com Celenac5 a  $298 \pm 1$  K.

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r
Cu	$2,32 \pm 0,06$	$2,58 \pm 0,04$	718	0,9859
Co	$1,85 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,09$	1935	0,9983
Ni	$1,70 \pm 0,04$	$1,89 \pm 0,05$	1153	0,9941
Zn	$1,65 \pm 0,02$	$1,78 \pm 0,08$	1620	0,9979

Assim como o comportamento observado para a adsorção dos metais na matriz Celenac5, a mesma seqüência já observada em outros materiais modificados, como sílica modificada com aminometilpiridina [179], sílica modificada com etilenosulfeto [133] e quitosana modificada com anidrido [5]. A Celenac5 mostrou-se mais eficiente para remoção de cobre, níquel e zinco, aumentando a capacidade já existente após a imobilização da molécula *ac*. Já para o cobalto a capacidade de adsorção diminuiu se comparado com o Celen5, matriz precursora da Celenac5. Estes fatores devem ser influenciados principalmente pela forma como o metal foi complexado, aumentando ou diminuindo a capacidade de adsorção.

A partir dos dados de coeficiente de correlação linear presentes na Tabela 9, todos maiores que 0,98, comprova-se que estes dados possuem um excelente ajuste linear e que estes possuem confiabilidade para serem utilizados na calorimetria.

Na Tabela 10 encontram-se a razão de sítios básicos disponíveis na matriz (B), a quantidade adsorvida do material (M/B) e o percentual de sítios envolvidos na adsorção (PR1 e PR2), já descritos anteriormente.

**Tabela 10** – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes e Celenac5

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	B / $\text{mmol g}^{-1}$	M/B	PR1 / %	PR2 / %
Cu	2,32	5,70	1 : 2,5	81	162
Co	1,85		1 : 3,1	65	130
Ni	1,70		1 : 3,4	60	120
Zn	1,65		1 : 3,5	56	112

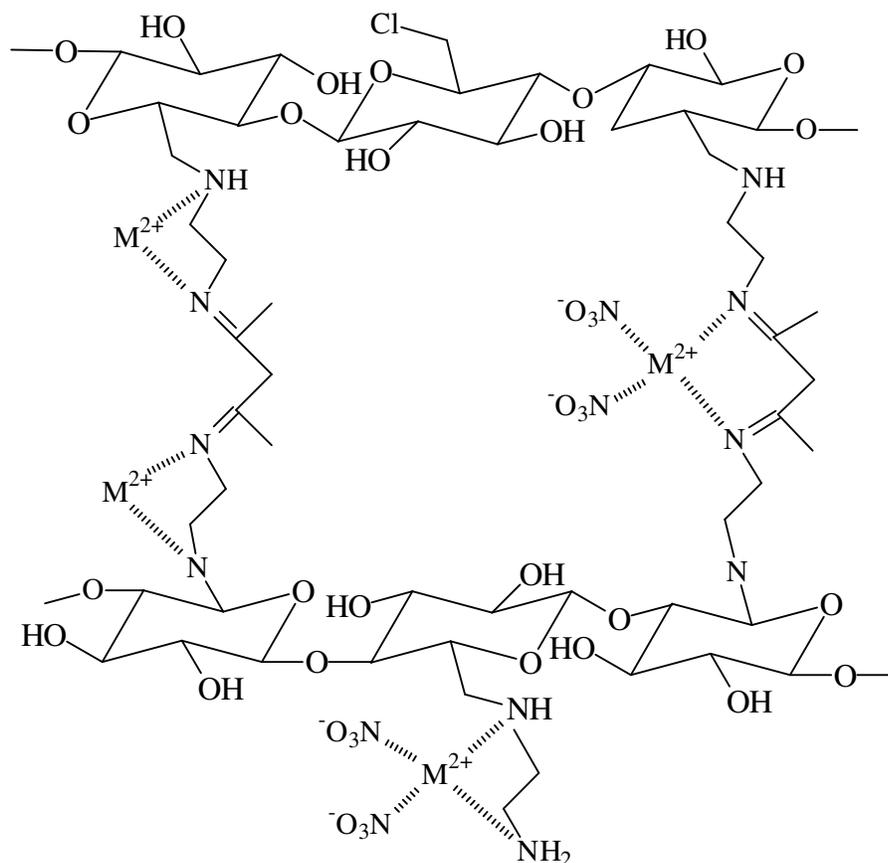
Assim, podemos observar a partir dos dados apresentados na Tabela 10 que os metais em sua maioria foram complexados na forma bidentada, contrariamente ao observado para Celen5. Porém, não se pode descartar a possibilidade de complexação na forma tetradentada, mas pode-se concluir que em sua maioria e preferencialmente, principalmente para o cobre, o complexo formado é bidentado.

Se todos os metais adsorvidos estiverem complexados na forma bidentada, os percentuais de ocupação dos sítios foram todos superiores a 55 %, chegando a 81 % para o cobre. Caso estiverem sendo complexados em ambas as formas este percentual é bem maior, mostrando assim uma alta eficiência na adsorção dos metais estudados.

Na Figura 89 encontram-se as possibilidade de complexação nas formas bidentada e tetradentadas, como mecanismo proposto para a complexação dos metais na Celenac5.

Para a Celen5, as isotermas foram ajustadas a cinco diferentes modelos físico-químicos de adsorção, e como podemos observar os modelos de Halsey e Henry não foram muito úteis e nenhuma informação adicional foi obtida além dos outros três modelos. Assim a partir deste material serão utilizados apenas os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Na Tabela 11 são apresentados os

parâmetros encontrados por cada equação e para cada metal, bem como o coeficiente de correlação ( $r$ ), o somatório do quadrado dos erros (SQE) e o desvio padrão (DP).



**Figura 89** – Formas de complexação do metal na forma bidentada e tetradentada na Celenac5.

A partir dos dados presentes na Tabela 11, podemos observar que os coeficientes de correlação obtidos a partir da equação modificada de Langmuir foram os maiores para todos os metais, mostrando assim que para todos os metais utilizados este modelo linear foi o que obteve o melhor ajuste, podendo seus dados serem utilizados na calorimetria com confiabilidade. Para o modelo de Temkin, os metais cobre e níquel apresentaram os menores coeficientes de

correlação, com um baixo ajuste linear. Para Freundlich, cobalto e níquel foram os sistemas que mais se distanciaram da linearidade deste modelo.

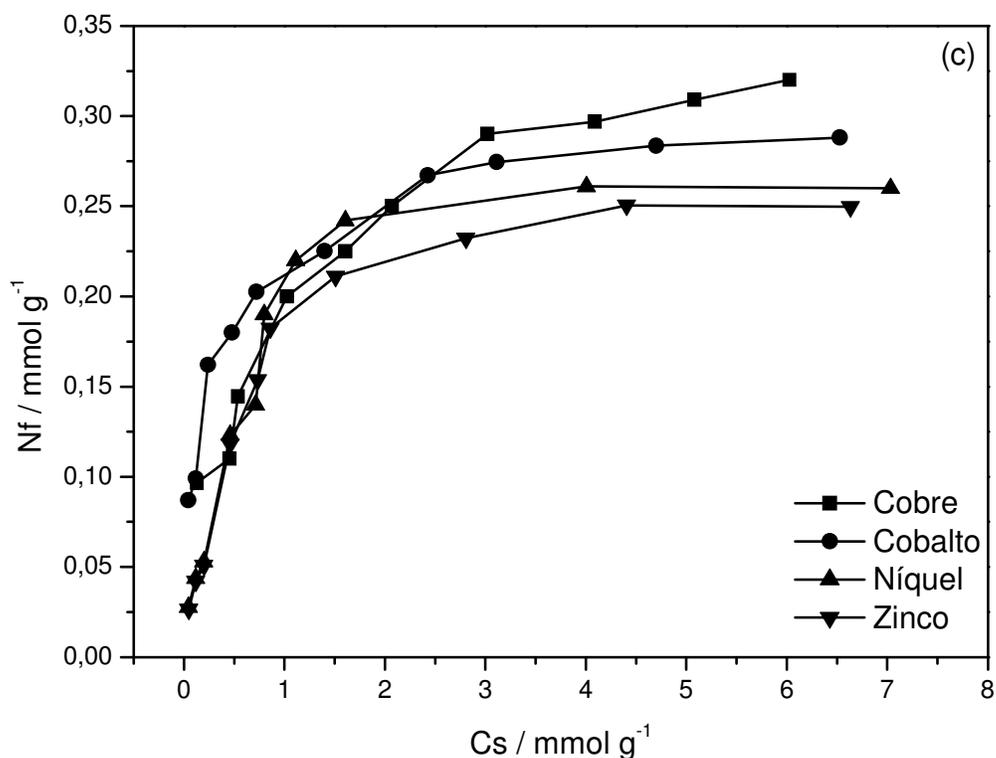
**Tabela 11** – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em Celenac5.

Modelo	Parâmetros	Adsorvato			
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Langmuir	$n^s$	2,58	1,95	1,89	1,78
	$K^L$	718	1935	1153	1620
	$r$	0,9859	0,9983	0,9941	0,9979
	SQE	0,22	0,07	0,13	0,09
	DP	0,17	0,09	0,13	0,11
Freundlich	$n_F$	1,92	2,66	2,16	2,45
	$K^F$	994	1044	846	888
	$r$	0,9856	0,9756	0,9688	0,9816
	SQE	0,09	0,39	2,64	0,78
	DP	0,10	0,21	0,54	0,29
Temkin	$n_T$	2,30	2,95	2,86	3,17
	$K^T$	14451	35690	17907	26876
	$r$	0,9419	0,9806	0,9553	0,9914
	SQE	0,48	0,11	0,23	0,04
	DP	0,25	0,12	0,17	0,07

Para o somatório do quadrado dos erros e para o desvio padrão, o modelo de Langmuir se mostrou melhor para cobalto e níquel. Para cobre os menores valores foram para Freundlich e para zinco foram para Temkin, apesar dos valores de Langmuir terem sido muito pequenos e bem próximos. Tanto por  $n_F$  como por  $R_L$  todos os sistemas são favoráveis.

### 4.3.3. Celbn

As isotermas de adsorção dos cátions divalentes na celulose modificada com butilenodiamina são mostradas na Figura 90. Os dados obtidos a partir da linearização pela equação modificada de Langmuir, apresentam a seguinte ordem de adsorção:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , com os valores de adsorção máxima: 0,32; 0,29; 0,26 e 0,25  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Estas isotermas, segundo Giles, são isotermas do tipo 2L.



**Figura 90** – Isotermas de Adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celbn a  $298 \pm 1$  K.

A seqüência de adsorção observada para este material foi a mesma observada para a Celenac5, assim como para outros materiais modificados

orgânicamente [5, 173, 179], sendo mais eficiente para remoção de cobre e menos para o zinco.

**Tabela 12** – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celbn a  $298 \pm 1$  K.

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$	b	r
Cu	0,32±0,03	0,36±0,01	1283	0,9962
Co	0,29±0,01	0,30±0,02	371	0,9991
Ni	0,26±0,03	0,29±0,01	184	0,9960
Zn	0,25±0,02	0,28±0,01	170	0,9979

A partir dos dados de coeficiente de correlação linear presentes na Tabela 12, todos maiores que 0,99, comprova-se que estes dados possuem um excelente ajuste linear e que possuem confiabilidade para serem utilizados na calorimetria.

Na Tabela 13 encontram-se a razão de sítios básicos disponíveis na matriz (B), a quantidade adsorvida do material (M/B) e o percentual de sítios envolvidos na adsorção (PR1 e PR2), já descritos anteriormente.

A partir dos dados presentes na Tabela 13 comprova-se que todos os metais complexam-se na forma tetradentada e considerando esta forma de complexação, como mostrado para a celulose modificada com etilenodiamina na Figura 86 (b), o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis e a ocupação destes sítios foi bastante alta, mostrando assim a eficiência deste material frente a remoção de metais de meio aquoso.

As isotermas experimentais da Celbn também foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin e os dados obtidos a partir de suas formas lineares encontram-se na Tabela 14.

**Tabela 13** – Números de sítios básicos disponíveis na matriz Celbn (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	B / $\text{mmol g}^{-1}$	M/B	PR1 / %	PR2 / %
Cu	0,32	1,32	1 : 4,1	48	96
Co	0,29		1 : 4,6	44	88
Ni	0,26		1 : 5,1	39	78
Zn	0,25		1 : 5,3	38	76

O modelo de Langmuir, como mostrado, indicou um melhor ajuste linear para todos os metais, considerando o coeficiente de correlação. O modelo de Temkin não se mostrou um modelo bom para estes sistemas, e Freundlich foi o pior de todos com coeficientes bem baixos, se comparados com o de Langmuir.

Considerando o erro e o desvio, o modelo de Temkin teve os menores valores, porém como o ajuste linear não foi tão bom e considerando que para o modelo de Langmuir estes parâmetros estatísticos mostraram valores pequenos, verifica-se que o melhor ajuste geral entre estes modelos foi o de Langmuir. Tanto, por  $n_F$  como por  $R_L$ , todos os sistemas são favoráveis.

#### 4.3.4. Celam

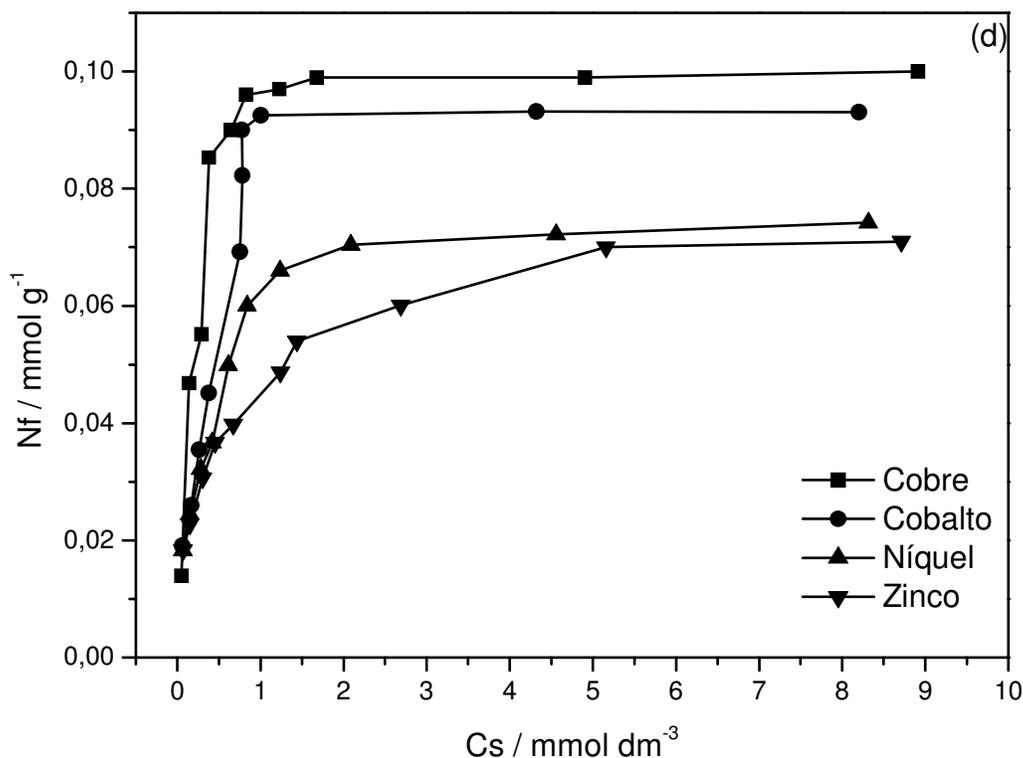
As curvas de adsorção para os metais cobre, cobalto, níquel e zinco na celulose modificada com 2-aminometilpiridina, encontra-se na Figura 91 e os dados obtidos a partir destas isotermas e do ajuste linear obtido através da equação modificada de Langmuir encontram-se na Tabela 15.

**Tabela 14** – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Henry para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em Celam.

Modelo	Parâmetros	Adsorvato			
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Langmuir	$n^s$	0,36	0,30	0,29	0,28
	$K^L$	1,283	0,371	0,184	0,170
	$r$	0,9962	0,9991	0,9960	0,9979
	SQE	0,003	0,13	0,12	0,12
	DP	0,02	0,13	0,12	0,12
Freundlich	$n_F$	2,85	3,92	1,98	2,01
	$K^F$	0,182	0,202	0,152	0,139
	$r$	0,9760	0,9742	0,9469	0,9574
	SQE	0,003	0,003	1,98	0,24
	DP	0,02	0,02	0,50	0,17
Temkin	$n_T$	15,04	22,47	17,67	18,54
	$K^T$	20,088	126,839	17,674	18,542
	$r$	0,9764	0,9897	0,9565	0,9785
	SQE	0,003	0,001	0,006	0,003
	DP	0,02	0,02	0,03	0,02

**Tabela 15** – Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), capacidade máxima de adsorção ( $n^s$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ) e constante de equilíbrio ( $b$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com a matriz Celam a  $298 \pm 1$  K.

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	$n^s / \text{mmol g}^{-1}$	$b$	$r$
Cu	0,100±0,012	0,102±0,009	729	0,9995
Co	0,093±0,021	0,097±0,005	372	0,9982
Ni	0,074±0,011	0,077±0,007	331	0,9995
Zn	0,071±0,019	0,075±0,004	213	0,9986



**Figura 91** – Isotermas de Adsorção dos cátions metálicos cobre (—■—), cobalto (—●—), níquel (—▲—) e zinco (—▼—) em Celam a  $298 \pm 1$  K.

Verifica-se que a ordem de adsorção foi a mesma obtida para Celenac5, Celbn e para outros materiais modificados já descritos anteriormente [5,133,179], com os valores de adsorção máxima: 0,100, 0,093, 0,074 e 0,071  $\text{mmol g}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

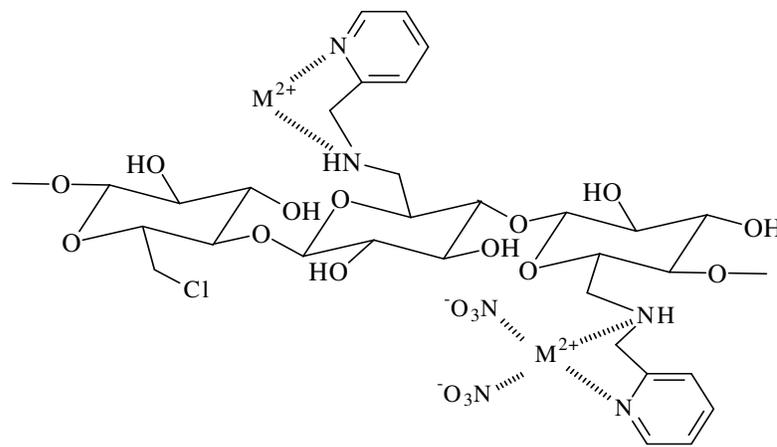
Estes dados mostraram um excelente coeficiente de correlação linear, sendo confiáveis para serem utilizados nos cálculos calorimétricos, com valores maiores que 0,99 em todos os casos.

Na Tabela 16 encontram-se a razão de sítios básicos disponíveis na matriz (B), a quantidade adsorvida do material (M/B) e o percentual de sítios envolvidos na adsorção (PR1 e PR2), já descritos anteriormente.

**Tabela 16** – Números de sítios básicos disponíveis na matriz (B), número de moles adsorvido ( $n_f$ ), a razão metal/centro básico (M/B) e o percentual de remoção com relação a quantidade de sítios disponíveis (PR1 e PR2) para os metais divalentes e Celam

M	$n_f / \text{mmol g}^{-1}$	B / $\text{mmol g}^{-1}$	M/B	PR1 / %	PR2 / %
Cu	0,100		1 : 2,0	100	200
Co	0,093	0,20	1 : 2,2	93	186
Ni	0,074		1 : 2,8	74	148
Zn	0,071		1 : 2,8	71	141

Podemos observar que a matriz Celam foi o material que chegou mais próximo da complexação do tipo 1 metal para 2 centros básicos, ou seja, na forma bidentada. Este material, considerando este tipo de complexação, chega a utilizar os 100% da capacidade dos sítios disponíveis para o cobre e mostrou-se também muito seletivo para o cobalto. Dentre os materiais descritos neste trabalho, a Celam foi a que apresentou maior percentagem de ocupação dos sítios e Alta eficiência de adsorção. Uma proposta de complexação dos metais com este material é mostrado na Figura 92.



**Figura 92** – Possibilidade de complexação dos metais divalentes na Celam.

Os parâmetros obtidos a partir das formas lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção dos metais divalentes na Celam são listados na Tabela 17.

A partir destes dados verifica-se que o cobre, material que houve maior adsorção, assim como o cobalto, que foi o segundo, possui um excelente coeficiente linear para o modelo de Langmuir. Para os modelos de Freundlich e Temkin o ajustes mostraram um coeficiente com valor baixo modificando, cujas isotermas não se aplicam a estes modelos. Observando as curvas de adsorção de cobre e cobalto, principalmente, presentes na Figura 91, podemos observar que estas curvas mostram-se tipicamente como isotermas de Langmuir do tipo 2 L na classificação de Giles, mostrando curvas com a concavidade voltada para baixo, ou seja, possui um aclave, seguida de um patamar, e estes tipos de curvas são típicos de formação de monocamada [129].

Considerando os parâmetros estatísticos avaliados, SQE e DP, apesar dos valores obtidos para Freundlich e Temkin terem sido muito pequenos, os valores do ajuste linear foram muito baixos. Já os parâmetros para o modelo Langmuir foram maiores que para os outros dois modelos, porém, o ajuste linear foi muito bom. O modelo de Langmuir, em geral, é o que melhor descreve as curvas experimentais apresentadas. Tanto por  $n_F$  como por  $R_L$ , todos os sistemas são favoráveis.

Em geral, com exceção do Celen5, o cobre foi o metal mais adsorvido em todos os materiais, sendo a efetividade da remoção considerando o percentual de sítios envolvidos (PR1) o seguinte: Celam > Celenac5 > Celbn > Celen5. Para o cobalto a ordem foi: Celam > Celen5 > Celenac5 > Celbn, para o níquel a ordem foi a mesma para o cobre e para o zinco: Celam > Celenac5 > Celen5 > Celbn.

**Tabela 17** – Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em Celam.

Modelo	Parâmetros	Adsorvato			
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Langmuir	$n^s$	0,102	0,097	0,077	0,075
	$K^L$	0,729	0,372	0,331	0,213
	$r$	0,9995	0,9982	0,9995	0,9986
	SQE	0,02	0,02	0,01	0,01
	DP	0,05	0,05	0,04	0,03
Freundlich	$n_F$	3,10	2,78	3,18	3,37
	$K^F$	0,077	0,065	0,050	0,043
	$r$	0,8053	0,8742	0,9398	0,9859
	SQE	0,006	0,005	0,001	0,0001
	DP	0,003	0,02	0,01	0,004
Temkin	$n_T$	60,61	54,88	74,18	83,26
	$K^T$	158,165	52,224	55,870	50,572
	$r$	0,8702	0,8761	0,9651	0,9919
	SQE	0,002	0,002	0,0003	0,00005
	DP	0,02	0,02	0,01	0,003

Estas interações podem ser interpretadas como transferências de cátions da solução para os centros básicos com o ancoramento das moléculas, através da complexação dos cátions pelos grupos amino pendentes na interface sólido/líquido.

A grande vantagem destes biopolímeros modificados quando comparado com outros materiais, é a alta quantidade de centros básicos ancorados, principalmente para o Celen5, material que já apresentava dados na literatura, cuja

rota de síntese foi melhorada [49,52]. Também, os valores de adsorção são mais altos e os resultados foram obtidos em pH neutro, resultando em valores maiores [49,52].

O estudo da remoção de metais de soluções aquosas, através do processo de adsorção (complexação) com matrizes modificadas quimicamente aumentando estas propriedades é de extrema importância ambiental (Química Verde) [177], quando estas mostram-se eficientes e promissoras na remoção de cátions de solução aquosa.

#### **4.4. Calorimetria**

A calorimetria é uma excelente técnica para obter informações sobre interações dos cátions com as superfícies modificadas. Assim, na tentativa de uma melhor compreensão dos processos interativos, buscou-se a determinação das propriedades termodinâmicas desses sistemas pelo método da titulação calorimétrica. Os efeitos térmicos resultantes da interação dos cátions metálicos com as matrizes modificadas foram obtidos considerando a energética das interações dos íons metálicos (ácidos de Lewis) e sítios de nitrogênio na matriz (centros básicos de Lewis). Esses efeitos que têm despertado cada vez mais o interesse da comunidade acadêmica, no intuito de obter informações sobre a favorabilidade do sistema através dos dados termodinâmicos quantitativos desta interação. As interações ácido-base envolvem uma certa quantidade de energia e as determinações podem ser realizadas através da calorimetria de solução, utilizando a técnica de titulação calorimétrica [180,181].

Para a determinação final desta interação são realizados três experimentos, representados pelas equações 14 à 17 e através destes podemos obter o efeito térmico resultante (Eq. 19), como já foi descrito anteriormente.

Em todos os casos, foi possível a obtenção da isoterma modificada de Langmuir para a titulação calorimétrica, cujas formas linearizadas obtidas a partir da regressão linear proporcionou a obtenção dos coeficientes angular e linear, que correspondem aos valores de  $1/\Delta_{\text{int}}h$  e assim obter o valor de  $\Delta_{\text{int}}h$  e  $K$  a partir da expressão  $1/(K-1)\Delta_{\text{int}}h$ , respectivamente. A constante  $K$ , presente na equação de Langmuir para a isoterma de titulação calorimétrica, é uma constante de proporcionalidade que engloba a constante de equilíbrio [181].

Dessa forma, para cada um dos sistemas estudados na adsorção foram determinados os parâmetros termodinâmicos da interação na interface sólido/líquido que serão agora expostas.

#### 4.4.1. Celen5

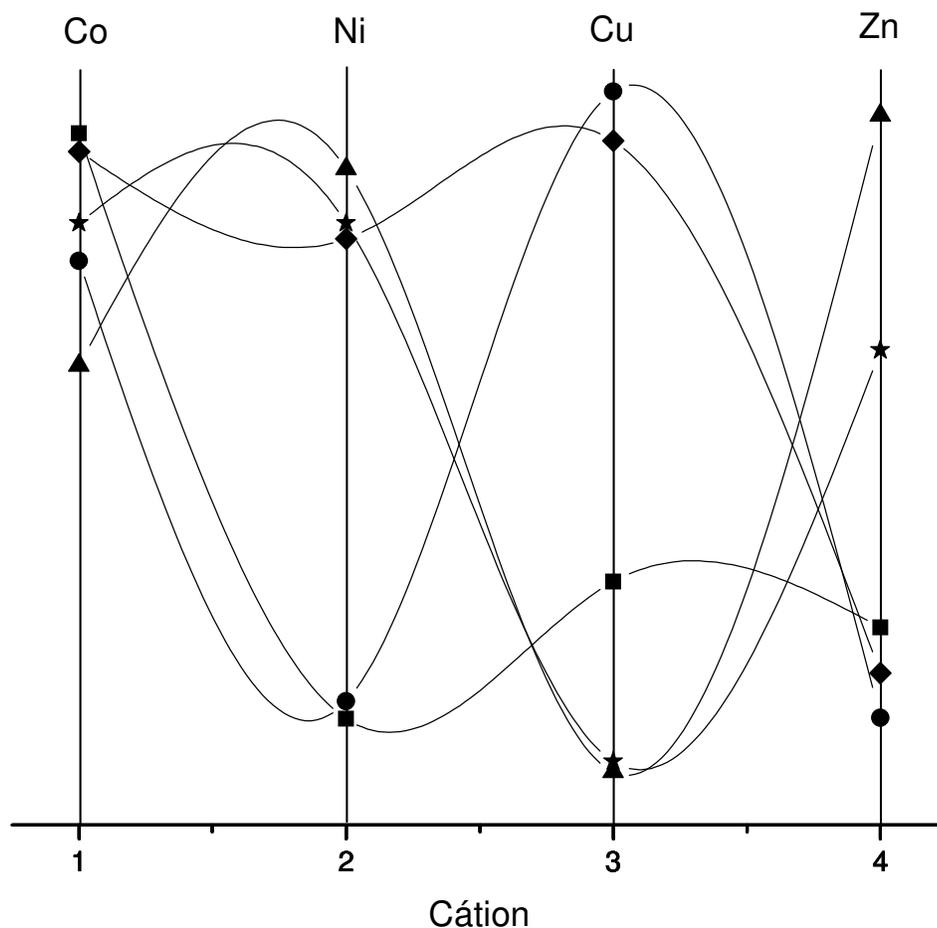
A partir dos dados apresentados na Tabela 18, que mostram os dados termodinâmicos referentes às interações dos metais com Celen5, pode-se afirmar que para as interações metais/centros básicos houve um favorecimento entálpico, devido a todos os sistemas terem apresentado valores de entalpia exotérmico, mostrando a seguinte ordem negativa:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , com os valores:  $-20,81 \pm 0,05$ ,  $-11,72 \pm 0,03$ ,  $-7,32 \pm 0,01$  e  $-6,27 \pm 0,02$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores estão de acordo com resultados anteriormente obtidos para uma celulose contendo etilenodiamina [52], assim como para outros sistemas com sílica modificada com etilenodiamina [182] e em outros sistemas, como sílicas modificadas com mercapto com etilenimina ou apenas com mercapto [183, 184], sempre com o cobre apresentando o maior valor. Os valores de energia livre de Gibbs negativos indicam processos espontâneos de complexação com a mesma ordem em relação à entalpia, com os seguintes valores:  $-18,3 \pm 0,1$ ,  $-18,2 \pm 0,1$ ,  $-17,4 \pm 0,1$  e  $-13,4 \pm 0,6$   $\text{kJ mol}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, como também já foi observada para outra molécula orgânica ancorada em sílica

gel funcionalizada com o ácido tioglicólico [185]. Com a exceção de cobre, todos os outros sistemas apresentaram entropia positiva que também é consistente com a ocorrência de reações favorecidas, cujos valores foram:  $-8\pm 1$ ,  $22\pm 1$ ,  $28\pm 1$  e  $24\pm 2$  J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> para a mesma seqüência anterior. Estes valores de entropia sugerem que, durante formação do complexo, a dessolvatação esperada perturbou a estrutura original do solvente, causando uma desorganização do sistema com um conseqüente aumento na entropia. Por outro lado, outra contribuição para o valor de entropia vem do deslocamento das moléculas de água da ligação de hidrogênio com os centros nitrogenados presos às cadeias pendentes. Quando a complexação está em progresso [130] forma o rearranjo final em estrutura como proposto anteriormente na formação do complexo. Embora o valor da entropia para complexação do cobre seja desfavorável, todos os outros dados termodinâmicos estão de acordo com a adsorção desses cátions na interface sólido/líquido, sugerindo assim uma aplicação desse polissacarídeo modificado na remoção de cátion.

**Tabela 18** – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $M^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície da Celen5 a  $298,15 \pm 0,20$  K.

$M^{2+}$	$-\Delta_{int}h / J \text{ mol}^{-1}$	$-\Delta H / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / kJ \text{ mol}^{-1}$	$\Delta S / J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	$r$
Cu	$29,13\pm 0,97$	$20,81\pm 0,05$	7,37	$18,3\pm 0,1$	$-8\pm 1$	0,9998
Co	$23,55\pm 0,10$	$11,72\pm 0,03$	7,32	$18,2\pm 0,1$	$22\pm 1$	0,9999
Ni	$9,07\pm 0,09$	$7,32\pm 0,01$	7,02	$17,4\pm 0,1$	$28\pm 1$	0,9934
Zn	$8,52\pm 0,19$	$6,27\pm 0,02$	5,42	$13,4\pm 0,6$	$24\pm 2$	0,9886

Na Figura 93 encontra-se um gráfico que mostra os dados termodinâmicos e a adsorção máxima para formação da monocamada dos metais com a matriz Celen5, ficando assim mais fácil de visualizar a variação dos dados mostrados na Tabela 18.



**Figura 93** – Comportamento dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz Celen5, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada  $n^s$  (—■—) e os dados termodinâmicos:  $\Delta_{\text{int}h}$  (—●—),  $\Delta H$  (—▲—),  $\Delta G$  (—◆—) e  $\Delta S$  (—★—).

Neste gráfico podemos observar que o  $\Delta_{\text{int}h}$  possui uma curva bastante parecida com o  $\Delta H$ , devido o último ser determinado através da razão do primeiro com o  $n^s$ . O maior valor para  $n^s$  é para o cobalto, o que causa também a maior

variação entre estes dois parâmetros para este metal. Observa-se também que a energia livre de Gibbs tem um comportamento inverso à entropia, e isto é justificado pelo fato da entropia ser calculada pela diferença entre a energia livre e a entalpia. Como a entalpia é maior que a energia livre para o cobre, logo conduz a um valor negativo, provocando a diferença entre os pontos da curva. Observa-se que para  $n^s$ ,  $\Delta_{int}h$  e para  $\Delta G$ , com exceção de metal cobalto as curvas seguem a série de Irving-Williams considerando as constantes de dissociação  $K_1$  ou  $K_2$ , já para o  $\Delta H$  e  $\Delta S$  as curvas são mais semelhantes à apresentada para a constante de dissociação  $K_3$  [186].

#### **4.4.2. Celenac5**

Os dados obtidos da calorimetria para a interação dos metais com os centros básicos da Celenac5 estão listados na Tabela 19. Os valores de entalpia total e da entalpia de formação de monocamada já que seguem a mesma ordem, um é calculado a partir do outro. São todos negativos, mostrando que os complexos formados dão valores exotérmicos, mostrando assim um favorecimento entálpico para as interações metais/centros básicos, cujos valores de entalpia são:  $-5,48 \pm 0,03$ ,  $-2,89 \pm 0,01$ ,  $-1,67 \pm 0,02$  e  $3,44 \pm 0,01$  kJ mol<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. Apesar da quantidade adsorvida, com exceção do cobalto, terem sido maiores quando comparados ao Celen5, os valores de entalpia são menores e isto deve ser atribuído à formação do complexo. Para a Celen5 os complexos formados mostram uma tendência para se chegar a uma estrutura tetraédrica, enquanto que para a Celenac5, estes têm uma tendência em formar complexos bidentados, como foi mostrado nas Tabelas 7 e 10.

Para cobre, cobalto e níquel os valores de entropia variam de acordo com o número de moles para formação da monocamada, como podemos observar na Figura 94, enquanto que para o zinco, a adsorção diminui e a entalpia aumenta.

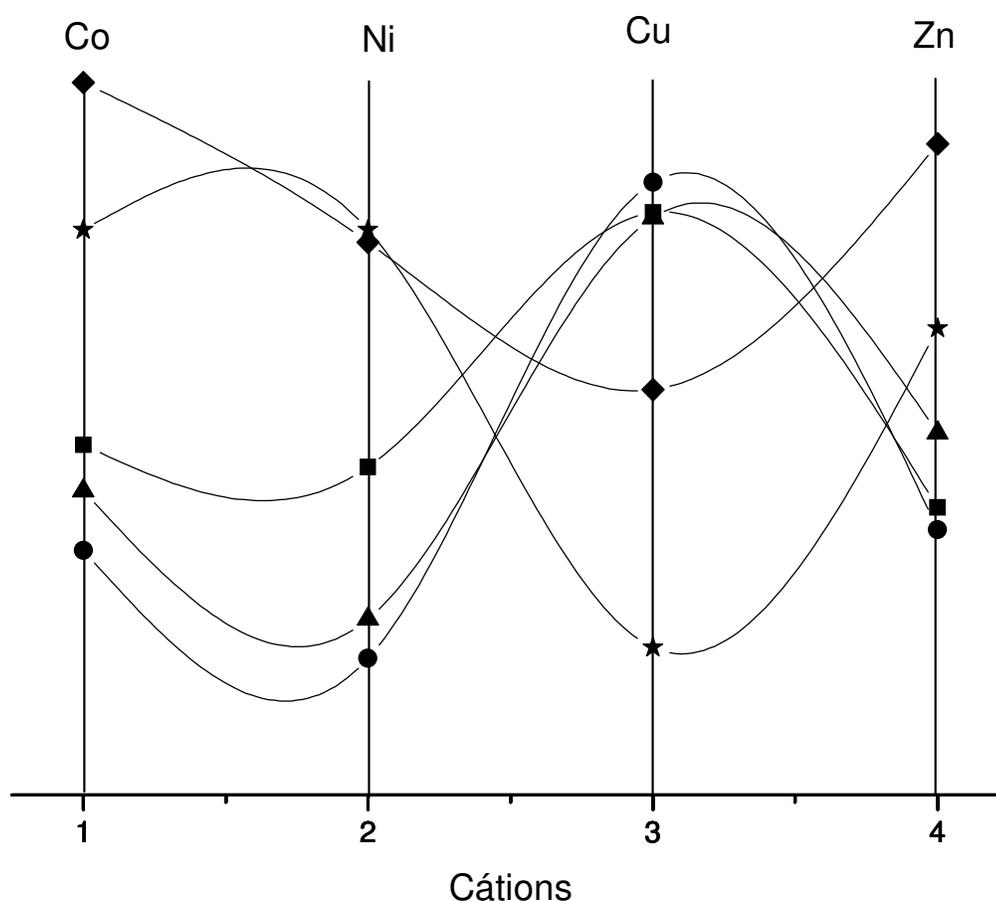
Levando em consideração os dados da forma do complexo apresentado na Tabela 10, é esperado que o metal esteja mais próximo de complexar na forma tetradentada. Supondo que todos os metais adsorvidos foram complexados na forma bidentada, apenas 56 % dos sítios disponíveis foram ocupados. Se todos tivessem sido complexados na forma tetradentada seriam ocupados 112 %, o que é impossível. Assim, uma parte pode ter sido complexada numa forma e outra parte em outra, e quem tem esta maior probabilidade é o zinco, o que poderia estar provocando esta mudança de comportamento neste sistema.

**Tabela 19** – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $M^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície Celenac5 a  $298,15 \pm 0,20$  K

$M^{2+}$	$-\Delta_{int}h / J g^{-1}$	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$	$r$
Cu	$14,13 \pm 0,59$	$5,48 \pm 0,03$	6,58	$16,3 \pm 0,7$	$36 \pm 2$	0,9980
Co	$5,64 \pm 0,42$	$2,89 \pm 0,01$	7,57	$18,8 \pm 0,7$	$53 \pm 2$	0,9991
Ni	$3,15 \pm 0,37$	$1,67 \pm 0,02$	7,05	$17,5 \pm 0,7$	$53 \pm 2$	0,9993
Zn	$6,12 \pm 0,53$	$3,44 \pm 0,01$	7,39	$18,3 \pm 0,7$	$49 \pm 2$	0,9988

Os valores para energia livre de Gibbs, todos exotérmicos, mostram que os processos de adsorção foram espontâneos, cujos valores foram:  $-16,3 \pm 0,7$ ,  $-18,8 \pm 0,7$ ,  $-17,5 \pm 0,7$  e  $-18,3 \pm 0,7$   $kJ mol^{-1}$  para  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente. Comparados com os dados para a Celen5, os valores estão na mesma ordem de grandeza, porém podemos observar que não há o mesmo comportamento, como podemos observar na Figura 93. Já para a entropia, todos os dados obtidos para estes sistemas são endotérmicos, mostrando também um favorecimento entrópico, cujos valores são:  $36 \pm 2$ ,  $53 \pm 2$ ,  $53 \pm 2$  e  $49 \pm 2$ , para  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente. Para o cobre, cobalto e níquel, a energia livre

de Gibbs e a entropia têm um comportamento semelhante, como podemos observar na Figura 94, o que não ocorre para o zinco, que foi observado o mesmo comportamento para as curvas do número de moles para formação da monocamada e para a entalpia. Observa-se ainda que para as entalpias e para o número de moles para formação da monocamada, com exceção novamente do cobalto, as curvas seguem a série de Irving-Williams para  $K_1$  e  $K_2$ , já para a entropia e energia livre os metais cobre, níquel e zinco seguem a série para  $K_3$  [186].



**Figura 94** – Comportamento dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz Celenac5, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada  $n^s$  (—■—) e os dados termodinâmicos:  $\Delta_{\text{int}h}$  (—●—),  $\Delta H$  (—▲—),  $\Delta G$  (—◆—) e  $\Delta S$  (—★—).

### 4.4.3. Celbn

Os dados termodinâmicos da interação dos metais com os centros básicos imobilizados na Celbn encontram-se na Tabela 20. Os valores de entalpia foram todos exotérmicos, com os seguintes valores:  $-15,13 \pm 0,02$ ,  $-9,19 \pm 0,03$ ,  $-7,87 \pm 0,11$  e  $-7,28 \pm 0,08$  kJ mol<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente, mostrando o favorecimento entálpico, cuja ordem da entalpia foi a mesma observada para a Celen5.

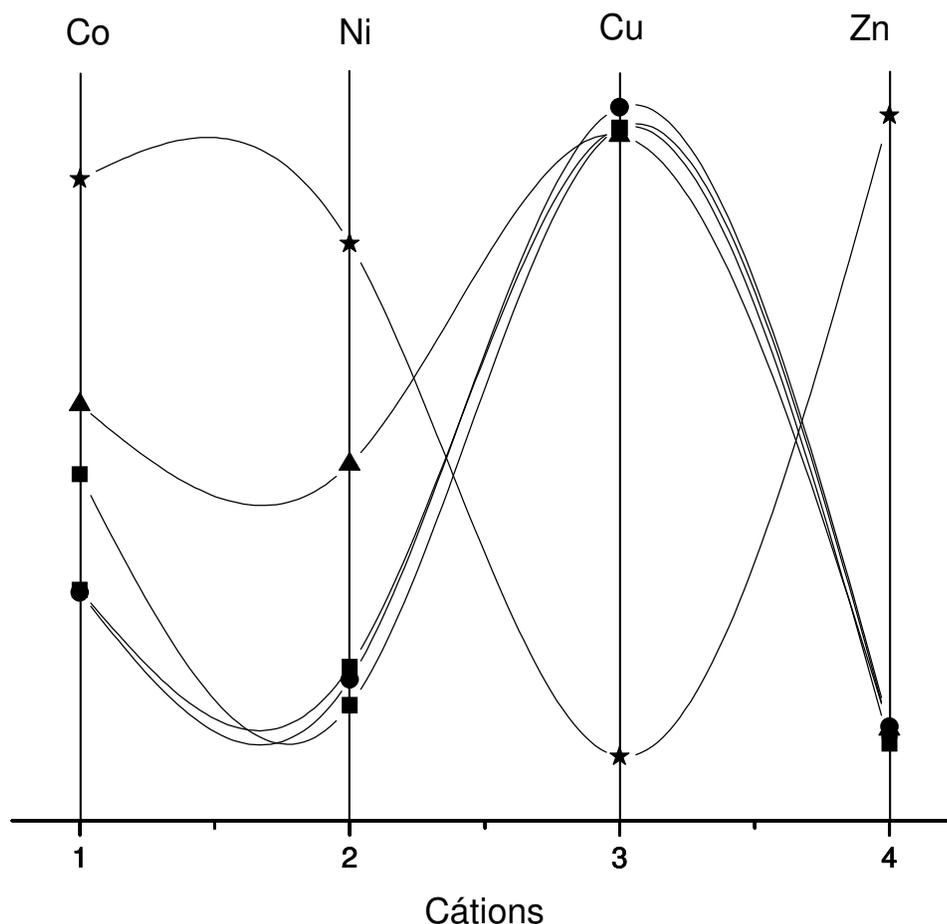
**Tabela 20** – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes (M<sup>2+</sup>) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície das matrizes (M) Celbn a  $298,15 \pm 0,20$ K.

M <sup>2+</sup>	$-\Delta_{\text{int}}h / \text{J mol}^{-1}$	$-\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	ln K	$-\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	r
Cu	$5,44 \pm 0,83$	$15,13 \pm 0,02$	7,16	$17,4 \pm 0,7$	$9 \pm 2$	0,9996
Co	$2,76 \pm 0,28$	$9,19 \pm 0,03$	5,92	$14,7 \pm 0,7$	$18 \pm 2$	0,9991
Ni	$2,28 \pm 0,31$	$7,87 \pm 0,11$	5,21	$12,9 \pm 0,7$	$17 \pm 2$	0,9995
Zn	$2,02 \pm 0,16$	$7,28 \pm 0,08$	5,14	$12,7 \pm 0,7$	$18 \pm 2$	0,9984

Para a energia livre de Gibbs, a ordem foi a mesma obtida para a entalpia e para o número de mols para formação da monocamada, como podemos observar na Figura 95. Todos os valores são exotérmicos, indicando processos espontâneos, cujos valores são:  $-17,4 \pm 0,7$ ,  $-14,7 \pm 0,7$ ,  $-12,9 \pm 0,7$  e  $12,7 \pm 0,7$  kJ mol<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente.

Já para a entropia, todos os sistemas obtiveram valores positivos indicando que houve favorecimento na adsorção, cujos valores são:  $9 \pm 2$ ,  $18 \pm 2$ ,  $17 \pm 2$  e  $18 \pm 2$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. Quando comparados

com os outros parâmetros termodinâmicos e com o  $n^s$ , nenhuma correlação foi obtida, como podemos observar na Figura 95. É observado ainda que com exceção da entropia e do metal cobalto, os outros parâmetros apresentados na Figura 95, seguem a série de Irving-Williams [186].



**Figura 95** – Comportamento dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz Celbn considerando a capacidade máxima para formação da monocamada  $n^s$  (—■—) e os dados termodinâmicos:  $\Delta_{\text{int}h}$  (—●—),  $\Delta H$  (—▲—),  $\Delta G$  (—◆—) e  $\Delta S$  (—★—).

#### 4.4.4. Celam

Os dados termodinâmicos das interações entre os sítios básicos pendentes em sua superfície da Celam e os metais encontram-se na Tabela 21.

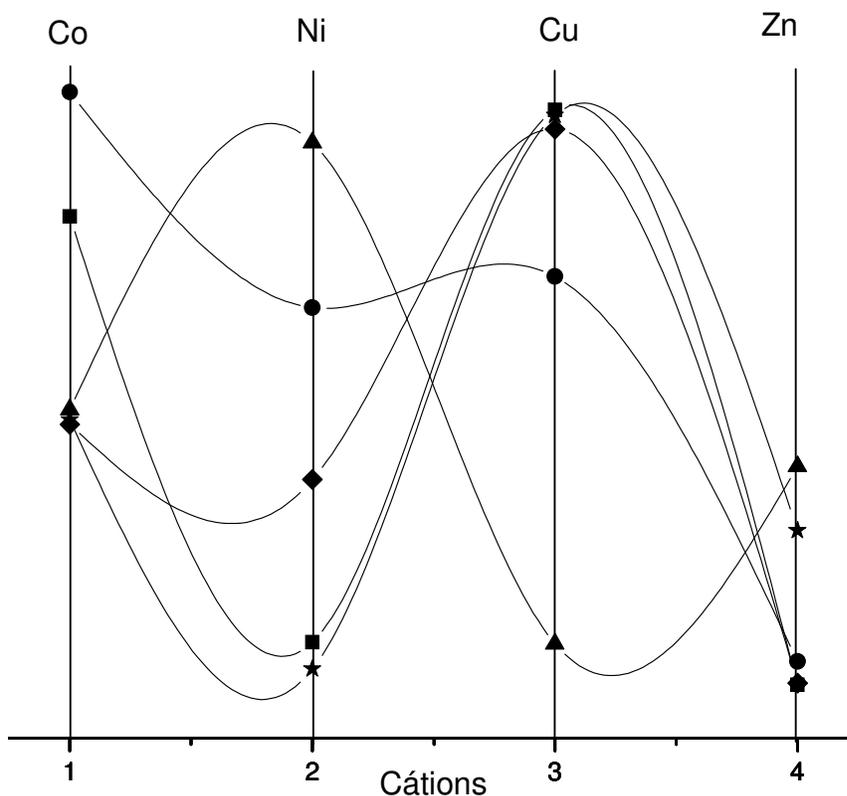
**Tabela 21** – Valores termodinâmicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$  e  $\Delta S$ ) para a interação de nitratos de metais divalentes ( $M^{2+}$ ) e os coeficientes de correlação ( $r$ ) na superfície da Celam a  $298,15 \pm 0,20$  K.

$M^{2+}$	$-\Delta_{int}h / J mol^{-1}$	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$	$r$
Cu	$1,35 \pm 0,03$	$13,25 \pm 0,12$	6,59	$16,3 \pm 0,7$	$10 \pm 2$	0,9833
Co	$1,47 \pm 0,03$	$15,11 \pm 0,22$	5,92	$14,7 \pm 0,7$	$-1 \pm 1$	0,9831
Ni	$1,33 \pm 0,04$	$17,23 \pm 0,15$	5,80	$14,4 \pm 0,7$	$-10 \pm 1$	0,9827
Zn	$1,10 \pm 0,03$	$14,66 \pm 0,27$	5,36	$13,3 \pm 0,7$	$-5 \pm 1$	0,9876

Todos os valores de entalpia para estes sistemas foram exotérmicos, indicando o favorecimento entálpico, cujos valores foram:  $-13,25 \pm 0,12$ ,  $-15,11 \pm 0,22$ ,  $-17,23 \pm 0,15$  e  $-14,66 \pm 0,27$  para  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente. A ordem de entalpia foi:  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ , porém a ordem de adsorção foi:  $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ , não sendo possível assim uma relação entre estes dois parâmetros, como podemos observar na Figura 96.

Para a energia livre de Gibbs, todos os valores são exotérmicos mostrando assim a espontaneidade da adsorção, cujos valores foram:  $-16,3 \pm 0,7$ ,  $-14,7 \pm 0,7$ ,  $-14,4 \pm 0,7$  e  $-13,3 \pm 0,7$  para  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente, cuja ordem foi a mesma observada para o  $n^s$ , como observa-se na Figura 95. Já para a entropia, apenas o cobre apresentou valor positivo, mostrando favorecimento entrópico, porém os valores foram muito pequenos. Este fato pode estar relacionado ao cálculo que considera dois experimentos distintos, com erros inclusos, logo podemos desconsiderar estes dados de entropia para este sistema, principalmente para o cobalto. Devemos considerar também que o valor do desvio para a entropia é calculado e aproxima-se devido o ajuste de unidades, como por exemplo o desvio para a cobalto é 0,001 e este é aproximado a 1, ficando assim com o mesmo valor da entropia. Ainda é observado, que com exceção da entalpia

geral do sistema e do metal cobalto, os outros parâmetros e metais presentes na Figura 96 seguem a série Irving-Williams para  $K_1$ . A entalpia geral do sistema apresenta uma curva próxima da descrita para  $K_3$  [186]



**Figura 96** – Comportamento dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz Celam, considerando a capacidade máxima para formação da monocamada  $n^s$  (—■—) e os dados termodinâmicos:  $\Delta_{\text{int},h}$  (—●—),  $\Delta H$  (—▲—),  $\Delta G$  (—◆—) e  $\Delta S$  (—★—).

*“Sentir apesar das desilusões;  
Caminhar apesar dos obstáculos;  
Lutar apesar das barreiras;  
Acreditar acima de tudo;  
Não há fracasso, exceto quando se deixa de tentar”  
(Autor desconhecido)*

## 5. CONCLUSÕES

A celulose clorada foi obtida com sucesso a partir da reação com o cloreto de tionila, que em seguida foi modificada com as moléculas orgânicas: etilenodiamina, acetilacetona, 2-aminometilpiridina e butilenodiamina. As celuloses quimicamente modificadas foram utilizadas na adsorção dos cátions metálicos divalentes cobre, cobalto, níquel e zinco em solução aquosa. A partir de titulações calorimétricas foram determinados os parâmetros termodinâmicos das interações centro básico/cátions na interface sólido/líquido. A partir dos resultados mostrados, conclui-se que:

1. A rota pela qual a maior quantidade de cloro imobilizada, permitindo assim, o maior sucesso de cloração, foi aquela utilizando o cloreto de tionila como agente clorante, seguido do oxiclreto de fosforila e clorosuccinimida.
2. Apesar da reação de cloração provocar reações paralela, na reação com o cloreto de tionila há a imobilização de enxofre formando um éster, porém em quantidade bem inferior se comparada com o cloro. Na reação com o oxiclreto de fosforila há a formação de fosfato do tipo  $\text{HPO}_4^{2-}$ , que foi comprovado por ressonância magnética nuclear do núcleo de fósforo 31. Porém na reação com o clorosuccinimida nenhum indício de formação de produtos paralelos foram confirmadas.
3. A síntese na ausência de solvente, como desenvolvida para a Celen foi a mais efetiva em termos de funcionalização, e os materiais sintetizados na presença de  $10,0 \text{ cm}^3$  de solvente formaram ligações cruzadas, sendo comprovado pelos dados de análise elementar destes e dos materiais que

formaram a base de Schiff. Observou-se ainda que a medida que aumenta a quantidade de solvente na síntese há um decréscimo no grau de funcionalização.

4. A formação das bases de Schiff foram obtidas com sucesso na ausência de solvente, assim como a modificação com 2-aminometilpiridina, apesar da quantidade imobilizada ter sido menor frente aos outros materiais. Já para a imobilização da 1,4-butilenodiamina, não houve sucesso na síntese em ausência de solvente, tendo que ser utilizado uma quantidade mínima do mesmo para obtenção do material modificado.

5. O sucesso das sínteses foi evidenciado pelas boas caracterizações obtidas, a partir da análise elementar que nos informou quantitativamente sobre a imobilização, além da técnica de infravermelho, ressonância magnética nuclear no núcleo de carbono 13, difração de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, que corroboraram com os dados de análise elementar e comprovaram como ocorreram as modificações na celulose clorada.

6. As celulosas modificadas apresentaram uma boa capacidade em remover cátions metálicos de meio aquoso, com capacidade máxima de adsorção de: 1,91; 1,32; 1,31 e 1,09 para a Celen5, 2,32; 1,85, 1,70 e 1,65 para Celenac5, 0,32, 0,29, 0,26 e 0,25 para Celbn e 0,100, 0,093, 0,074 e 0,071 mmol g<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. Através do percentual de remoção da capacidade dessas celulosas modificadas, a Celam se mostrou como sendo a mais eficiente, demonstrando uma complexação próxima do tipo 2:1 (ligante/metálico). Com exceção de Celen5, o cobre foi o metal com a

maior quantidade de adsorção e também com exceção desta mesma matriz, o zinco obteve a menor quantidade removida.

7. As curvas de adsorção dos metais com Celen5 foram aplicados em outros modelos físico-químico de adsorção, e observou-se que os modelos de Langmuir e Temkin foram os que chegaram mais próximos das curvas experimentais. Já Freundlich e Halsey ficaram um pouco mais distante da curva experimental, devido estes serem aplicados em adsorção em multicamada. O modelo de Henry que é aplicado em remoção em efluentes com baixas concentrações foi o mais distante do experimental, porém chegando mais próximo para a curva de níquel que foi o cátion menos adsorvido, comprovando assim a eficiência deste modelo para baixas concentrações. Para Celenac5, Langmuir foi o modelo que obteve o melhor ajuste linear para todos os metais, porém podemos considerar um bom ajuste do cobre e zinco para o modelo de Freundlich e com cobalto e zinco para o modelo de Temkin. Para Celbn, o modelo linear da equação de Langmuir foi o melhor ajuste para todos os metais, e para os outros modelos apenas o cobalto através da equação de Temkin, é que obteve um bom ajuste linear. Para Celam, assim como para os outros modelos, a linearidade obtida pela equação modificada de Langmuir foi bem superior aos outros modelos.

8. Através dos parâmetros termodinâmicos obtidos através da interação entre as celulosas modificadas quimicamente e os cátions, todos os outros sistemas se mostraram favoráveis entalpicamente. Entropicamente, com excessão do cobre com Celen5 e do Cobalto, Níquel e Zinco com Celam, os sistemas mostraram um favorecimento da adsorção. E com todos os valores de

energia livre de Gibbs foram negativos, o que permite concluir que todos os processos são espontâneos.

9. Os dados comprovam muito bem que a celulose modificada quimicamente tem capacidade superior ao biopolímero original nos efeitos interativos com metais dispersos em solução aquosa, o que propicia a este material uma aplicabilidade útil, que poderá ser empregado para redução de efeitos tóxicos de metais em ecossistemas.

*“Quanto mais fundo seus guerreiros  
penetrarem em território hostil, maior  
será o espírito deles para lutar;”*

***Sun Tzu***

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] Babel, S., Kurniawan, T.A., *J. Hazard. Mater.*, B97, **2003**, 219.
- [2] Jal, P.K., Patel, S., Mishra, B.K., *Talanta*, 62, **2004**, 1005.
- [3] Monteiro Jr, O.A.C., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 282, **2005**, 32.
- [4] Castro, G. R., Alcântara, I.L., Roldan, P.S., Bozano, D.F., Padilha, P.M., Florentino, A.O., Rocha, J.C., *Mater. Res.*, 7, **2004**, 329
- [5] Lima, I.S., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 421, **2004**, 133.
- [6] Navarro, R. R., Sumi, K., Fujii, N., Matsamura, M., *Water Res.*, 30, **1996**, 2488.
- [7] Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Sousa, A. N., Arakaki, T., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 273, **2004**, 211.
- [8] da Fonseca, M. G., da Silva Filho, E. C., Machado Jr, R. S. A., Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Airoidi, C., *Colloids Surf. A*, 227, **2003**, 85.
- [9] da Fonseca, M. G., da Silva Filho, E. C., Machado Jr, R. S. A., Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Airoidi, C., *J. Solid State Chem.*, 177, **2004**, 2316.
- [10] Pyrzyńska, K., Cheregi, M., *Water Res.*, 34, **2000**, 4215.
- [11] Payen, A., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, 7, **1838**, 1052.
- [12] Payen, A., Hebd, C. R., *Seances Acad. Sci.*, 7, **1838**, 1125.
- [13] Brogniart, A., Pelonze, A. B., Dumas, R., *Comptes Rendus*, 8, **1839**, 51.
- [14] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., Bohn, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, **2005**, 3358.
- [15] Brown, R. M., Scott, Jr., T. K., *Science*, 71, **1999**, 204.
- [16] Kondo, T., Togawa, E., Brown Jr., R. M., *Biomacromolecules*, 2, **2001**, 1324.
- [17] Kobayashi, S., Sakamoto, J., Kimura, S., *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 1525.

- [18] Kobayashi, S., Uyama, H., Ohmae, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74, **2001**, 613.
- [19] Nakatsubo, F., Kamitakahara, H., Hori, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 1677.
- [20] Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P., *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 1763.
- [21] Martinez, A. J., Manolache, S., Gonzalez, V., Young, R. A., Denes, F. J., *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 11, **2000**, 415.
- [22] Loescher, F., Ruckstuhl, T., Seeger, S., *Adv. Mater.*, 10, **1998**, 1005.
- [23] Franco, P., Senso, A., Oliveros, L., Minguillon, C., *J. Chromatogr. A*, 906, **2001**, 155.
- [24] Linder, A. P., Bergman, R., Bodin, A., Gatenholm, P., *Langmuir*, 19, **2003**, 5072.
- [25] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 53, **1920**, 1073.
- [26] Kennedy, B., Phillips, B., Wedlock, B., Willins, P. A., *Cellulose and its derivate: chemistry, biochemistry and applications*, New York, John Wiley, **1985**.
- [27] Jijima, H., Takeo, K., in *Handbook of Hydrocolloids*, Eds.: Phillips, G. O., Williams, P. A.), Woodhead, Cambridge, **2000**.
- [28] Dumitriu, S. *Polysaccharides in Medicinal Applications*. Quebec, Canadá, **1996**.
- [29] Sullivan, A. C. O., *Cellulose*, 4, **1997**, 173.
- [30] Kadla, J. F., Gilbert, R. D. *Cell.Chem. Technol.*, 34, **2000**, 197.
- [31] Zugenmaier, P., *Prog. Polym. Sci.*, 26, **2001**, 1341.
- [32] Gardner, K. H., Blackwell, J., *Biopolymers*, 13, **1974**, 1975;
- [33] Airoidi, C., Farias, R. F., *Quim. Nova*, 23, **2000**, 4215.
- [34] Abrantes, M., Gago, S., Valente, A.A., Pillinger, M., Gonçalves, I.S., Santos, T.M., Rocha, J., Romão, C.C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4914.
- [35] Prado, A.G.S., Airoidi, C., *Anal. Chim. Acta*, 432, **2001**, 201.

- [35] Silva, C.R., Airoidi, C., Collins, K.E., Collins, C.H., *LCGC North America*, 22, **2004**, 632.
- [37] Padilha, P. M., Campos, J. T. S., Moreira, J. C., Federici, C. C., *Quim. Nova*, 18, **1995**, 529.
- [38] Peixoto, C.R.M., Kubota, L.T., Gushikem, Y., *Anal. Proc.*, 32, **1995**, 503.
- [39] CaO, Y., Tan, H., *Carbohydr. Res.*, 337, **2002**, 1453.
- [40] Sales, J.A.A., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 427, **2005**, 77.
- [41] Padilha, P. M., Rocha, J. C., Moreira, J. C., Campos, J. T. S., Federici, C. C., *Talanta*, 45, **1997**, 317.
- [42] Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., Lemus, W. E. S., Souza, A. G., Airoidi, C., Moreira, J. C. A., *Colloids Surf. A*, 166, **2000**, 45.
- [43] Gurnani, V, Singh, A. K., Venkataranami, B, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, **2003**, 1079.
- [44] Jorge, R. A., Chagas, A. P. *Quím. Nova*, 11, **1988**, 489.
- [45] Kamel, S., Hassan, E.M., El-Sakhawy, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, **2006**, 329.
- [46] McDowall, D.J., Gupta, B.S., Stannett, V.T. *Prog. Polym. Sci.* 10, **1984**, 1.
- [47] Martin, A. I., Sánchez-Chaves, M., Arranz, F. *React. Funct. Polymers*, 39, **1999**, 179.
- [48] da Silva Filho, E. C., de Melo, J. C. P., Airoidi, C. *Carbohydr. Res.*, 341, **2006**, 2842.
- [49] Tashiro, T., Shimura, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, **1982**, 747.
- [50] Vigo, T. L., Daigle, D. J., *Carbohydr. Res.*, 21, **1972**, 369.
- [51] Nakamura, S., Amano, M., *J. Polym. Sci. A*, 35, **1997**, 3359.
- [52] Torres, J. D., Faria, E. F., Prado, A.G. S., *J. Hazar. Mater*, 129, **2006**, 239..
- [53] Vigo, T. L., Welch, C. M., *Carbohydr. Res.*, 32, **1974**, 331.
- [54] Tosh, B., Saikia, C.N., Dass, N. N., *Carbohydr. Res.*, 327, **2000**, 345.

- [55] Furuhata, K.-I., Aoki, N., Suzuki, S., Arai, N., Sakamoto, M., Saegusa, Y., Nakamura, S., *Carbohydr. Res.*, 258, **1994**, 169.
- [56] Furuhata, K.-I., Chang, H.-S., Aoki, N., Sakamoto, M., *Carbohydr. Res.*, 230, **1992**, 151.
- [57] Breza, M. *J. Mol. Struct.*, 767, **2006**, 159.
- [58] Boehm, R. L., *J. Org. Chem.*, 23, **1958**, 1716.
- [59] Kawakita, H., Inoue, K., Ohto, K., Shimada, S., Itayama, K. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 25, **2007**, 845.
- [60] Polyakov, A., Rogovin, Z. A., *Vysokomol. Soyed.*, 5, **1963**, 11.
- [61] Polyakov, A., Rogovin, Z. A., *Polym. Sci. URSS*, 5, **1964**, 610.
- [62] Machida, S., Narita, H., Katsura, T., *Angew. Makromol. Chem.*, 22, **1971**, 47.
- [63] Horton, D., Luetzow, A. E., Theander, O., *Carbohydr. Res.*, 26, **1973**, 1.
- [64] Machida, S., Sueyoshi, Y. *Angew. Makromol. Chem.*, 49, **1976**, 171.
- [65] Gurnani, V., Singh, A. K., Venkataramani, B., *Anal. Chim. Acta*, 485, **2003**, 221.
- [66] Vigo, T. L., Danna, F., Welch, C. M., *Carbohydr. Res.*, 44, **1975**, 45.
- [67] Smits, J. A., Van Grieken, R. E., *Angew. Makromol. Chem.*, 72, **1978**, 105.
- [68] Smits, J. A., Van Grieken, R. E., *Anal. Chem.*, 52, **1980**, 1479.
- [69] Smits, J. A., Van Grieken, R. E., *Anal. Chim. Acta.*, 123, **1981**, 9.
- [70] Gennaro, M. C., Sarzanini, C., Mentasti, E., Baiocchi, C., *Talanta*, 32, **1985**, 961.
- [71] Mentasti, E., Sarzanini, C., Gennaro, M. C., Porta, V., *Polyhedron*, 6, **1987**, 1197.
- [72] Zih-Perényi, K., Láztiy, A., Horváth, Z., Levai, A., *Talanta*, 47, **1998**, 673.
- [73] Castro, G. R., Oliveira, J. D., Alcântara, I. L., Roldan, P. S., Padilha, C. C. F., Prado, A. G. S., Padilha, P. M., *Sep. Sci. Technol.*, 42, **2007**, 1325.

- [74] Zih-Perényi, K., Jankovics, P., Sugar, É., Lázitity, A., *Spectrochim. Acta, B*, 63, **2008**, 445.
- [75] Furuhata, K., Chang, H.-S., Koganei, K., Sakamoto, M. In: Kennedy, J. F., Philips, G. O., Williams, P. A. *Cellulose Structural and Functional Aspects*, **1989**, p. 195-200.
- [76] Kasuaya, N., Suzuki, T., Sawatari, A., *J. Wood Sci.*, 45, **1999**, 161.
- [77] Ishii, T., Ishizu, A., Nakano, J., *Carbohydr. Res.*, 59, **1977**, 155.
- [78] McCormick, C. L. Callais, P. A., Hutchinson, B. H., *Macromolecules*, 18, **1985**, 2394.
- [79] McCormick, C. L., Dawsey, T. R., Newman, J. K., *Carbohydr. Res.*, 208, **1990**, 183.
- [80] Vigo, T., Daigle, D., Welch, C., *Polym. Letters*, 10, **1972**, 397.
- [81] Aoki, N., Fukushima, K., Kurukata, H., Sakamoto, M., Furuhata, K.-I., *React. Func. Polym.*, 42, **1999**, 223.
- [82] Matsui, Y., Ishikawa, J., Kamitakahara, H., Takano, T., Nakatsubo, F., *Carbohydr. Res.*, 340, **2005**, 1403.
- [83] Ishii, T., *Carbohydr. Res.*, 154, **1986**, 63.
- [84] Liu, C., Baumann, H., *Carbohydr. Res.*, 337, **2002**, 1297.
- [85] Paiglaro, M., *Carbohydr. Res.*, 315, **1999**, 350.
- [86] Sieegmund, G., Klemm, D., *Polym. News*, 27, **2002**, 84.
- [87] Xu, J., Renfrew, A. H. M., Philips, D. A. S., *Color. Technol.*, 122, **2006**, 37.
- [88] Lewis, D. M., Mcilroy, K. M., *Rev. Prog. Color.*, 27, **1997**, 273.
- [89] Spurlin, H. In: *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Spurlin, H. Graffin, H. Eds. Wiley-Interscience, New York, **1955**, Vol. 4, Chapter 11.
- [90] Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *Quím. Nova*, 22, **1999**, 246.
- [91] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry: Funtionalozation Chemistry*. Wiley-VHC, Weinheim, **1998**, Vol. 2.

- [92] Hon, D. N.-S., Shiraishi, N., *Wood and Cellulosic Chemistry*: Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [93] Sharif, S., Ahmad, S., Izhar-ul-Haq, M. M., *Color. Technol.*, 123, **2007**, 8.
- [94] Vieira, R., *Dissertação de Mestrado*: Universidade do Minho, **2006**.
- [95] Xu, J., Rsenau, T., Renfrew, A. H. M., Philips, D. A. S., *Color. Technol.*, 120, **2004**, 316.
- [96] Tiller, J., Klemm, D., Berlin, P., *Design. Monom. Polym.*, 4, **2001**, 315.
- [97] Berlin, P., Klemm, D., Jung, A., Liebegott, H., Rieseler, R., Tiller, J., *Cellulose*, 10, **2003**, 343.
- [98] Saliba. R., Gauthier, H., Gauthier, R., *Adsorp. Sci. Technol.*, 23, **2005**, 313.
- [99] Orlando, U.S., Baes, A., Nishijima, W., Okada, M., *Green Chem.*, 4, **2002**, 555.
- [100] O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, **2006**, 2888.
- [101] Kim, U.-J., Kuga, S., Wada, M., Okano, T., Kondo, T., *Biomacromolecules*, 1, **2000**, 488.
- [102] Vicini, S., Princi, E., Luciano, G., Franceschi, E., Pedemonte, E., Oldak, D., Jaczmarek, H., Sionkowska, A., *Thermochim. Acta*, 418, **2004**, 123.
- [103] Zimnitsky, D. S., Yukstovich, T. L., Bychkovsky, P. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 285, **2005**, 502.
- [104] O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., O'Dwyer, T. F., *Biores. Technol.*, 99, **2008**, 6709.
- [105] US Geological Survey. Minerals commodity summaries. Available from: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity>>, **2004**.
- [106] Theophanides, T., Anastassopoulou, J., *Critical Rev. Oncology/Haematology*, 42, **2002**, 57.
- [107] Nordberg, G., Fowler, B., Nordberg, M., Friberg, L.F., *Handbook on the Toxicity of Metals*, 3. ed. Elsevier, Amsterdam, **2007**, p. 743–758.

- [108] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., *Chem. Eng. J.*, 118, **2006**, 83.
- [109] Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., *J. Hazard. Mater.*, 102, **2003**, 291.
- [110] Greff, S. J., Sing, K., S. W., *Adsorption, Surface Area and porosity*, Academic Press, 2. ed., New York, **1982**.
- [111] McBain, J. W., *J. Phys. Chem.*, 38, **1909**, 471.
- [112] Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., *Adsorption on solids*, Butterworth & Co Publishers, London, **1974**.
- [113] Oscik, J., *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York, **1982**.
- [114] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 40, **1918**, 1361.
- [115] Weber, T.W., Chakravorti, R. K., *Aiche J.*, 20, **1974**, 228.
- [116] Hall, K.R., Eagleton, C., Acrivos, A, Vermeulen, T., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, **1966**, 212.
- [117] Sekar, M., Sakthi, V., Rengaraj, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 279, **2004**, 307.
- [118] Freundlich, H. M. F., *Phys, Chem.*, 57A, **1906**, 385.
- [119] Basha, S., Murthy, V. P., Jha, B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, **2008**, 980.
- [120] Temkin, M. J., Pyzhev, V., *Acta Phys. URSS*, 12, **1940**, 217.
- [121] Halsey, G., *J. Chem. Phys.*, 16, **1948**, 931.
- [122] Giles, C. H., MavEvan, T. H., Nakhawa, S. W., Smith, D., *J. Chem. Soc.*, 786, **1960**, 3973.
- [123] Giles, C. H., Smith, D., *J. Colloid Interface Sci.*, 47, **1974**, 755.
- [124] Giles, C. H., Baston, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 47, **1974**, 766.
- [125] Gravelle, P. C., *Thermochim. Acta*, 96, **1985**, 365.
- [126] Duisterwinkel, A. E., Van Bokhoven, J. J. G. M., *Thermochim. Acta*, 256, **1995**, 17.
- [127] Nunes, L. M., Airoidi, C., *J. Solid State Chem.*, 154, **2000**, 557.
- [128] Oliveira, D. A., Barros, N., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 471, **2008**, 86.

- [129] Lima, I. S., Ribeiro, E. S., Airoidi, C., *Quím. Nova*, 29, **2006**, 501.
- [130] Fonseca, M. G., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 359, **2000**, 1.
- [131] Arakaki, L. N. H., da Fonseca, M. G., da Silva Filho, E. C., Alves, A. P. M., de Sousa, K. S., Silva, A. L., *Thermochim. Acta*, 450, **2006**, 12.
- [132] Arakaki, L. N. H., Alves, A. P. M., da Silva Filho, E. C., Fonseca, M. G., Oliveira, S. F., Espínola, J. G. P., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 453, **2007**, 72.
- [133] Airoidi, C. Arakaki, L. N. H., *Polyhedron*, 20, **2001**, 929.
- [134] Monteiro Jr., O. A., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 212, **1999**, 212.
- [135] Guerra, D. L., Airoidi, C., de Sousa K. S., *Applied Surf. Sci.*, 254, **2008**, 5157.
- [136] Kosmulski, M., *Colloids Surf.*, 83, **1994**, 273.
- [137] Kurt, D. G., Bein, T., *Langmuir*, 9, **1993**, 2965.
- [138] Marsh, K. N., O'Hare, P. A. G., *Solution Calorimetry*, Blackwell Scientific Publications, London, **1994**.
- [139] Perrin, D. D., Aramregó, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3<sup>rd</sup> ed, Oxford, **1988**.
- [140] Gurnani, V., Singh, A. K., Venkataramani, B., *Talanta*, 61, **2003**, 889,
- [141] Nakao, O., Yamasaki, S., Amano, T. *Jpn. Pat.* S47-39, **1972**, 951; *Chem. Abstr.*, 80, **1974**, 5106a.
- [142] Kasuya, N., Suzuki, T., Sawatari, A., *J. Wood Sci.*, 45, **1999**, 161.
- [143] da Silva, O. G., da Silva Filho, E. C., da Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 302, **2006**, 485.
- [144] da Silva O. G., da Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H., *Colloids Surf. A*, 301, **2007**, 376.
- [145] de Barros Neto, B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. *Como fazer experimentos*, Campinas: Unicamp. **2007**, pp 63-64.]
- [146] Barros, N., Feijóo, S., Simoni, J. A., Critter, S. A. M., Airoidi, C., *J. Thermal. Anal. Calorim.* 63, **2001**, 577.

- [147] Lima, C. B. A. and Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 400, **2003**, 51.
- [148] da Fonseca, M. G., Airoidi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 3687.
- [149] Sales, J. A. A., Airoidi, C., *J. Non-Crystal.* 330, **2003**, 142.
- [150] Kamakita, H., Inoue, K., Ohto, K., Shimada, S., Itayama, K., *Solvent. Extr. Ion Exch.*, 25, **2007**, 845.
- [151] Leidens, V. L., Gushikem, Y., *resultados não publicados*.
- [152] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrel, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley/Interscience, London, **1991**.
- [153] Pavia, D. L., Bassler, G. M., Morrill, T. C. *Introduction to Spectroscopy*, Saunders College Publishing, New York, 2<sup>nd</sup> ed., **1996**.
- [154] Barbosa, L. C. A. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, Ed. UFV, Viçosa, **2007**.
- [155] Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, London, **1991**.
- [156] Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H., Hinterstoisser, B., *Vib. Spectrosc.*, 36, **2004**, 23.
- [157] Suflet, D. M., Chitanu, G. C., Popa, V. I., *React. Funct. Polym.*, 66, **2000**, 1240.
- [158] McMurry, J. *Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., New York, Books/Cole Publishing, **1996**.
- [159] Atalla, R. H., VanderHart, D. L., *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 15, **1999**, 1.
- [160] Elliot, J. C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [161] da Silva Filho, E. C. *Dissertação de Mestrado*: UFPB, **2005**.
- [162] Alberti, G., Casciola, M., Constantino, U., Peraio, A., Rega, T., *J. Mater. Chem.*, 5, **1995**, 1809.
- [163] Khimyak, Y. Z., Kinowski, J., *J. Mater. Chem.*, 10, **1998**, 2258.

- [164] Legrand, A. P., Hommel, H., Taïbi, H., Miquel, J. L., Tougne, P., *Colloids Surf. A*, 45, **1990**, 391.
- [165] Ott, E., Spurlin, H. M., Grafflin, M. W. *Cellulose and cellulose derivatives*. Interscience Publishers. New York: **1954**.
- [166] D'Almeida, M. L. O. *Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*. 2.ed. São Paulo: IPT, 1, **1988**, 45.
- [167] Dawsey, T. R.; McCormick, C. L. *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C30, **1990**, 405.
- [168] El Seoud, O. A. E., Marson, G. A., Ciacco, G. T., Frollini, E., *Macromol. Chem. Phys.*, 201, **2000**, 882.
- [169] Samios, E., Dart, R. K., Dawkins, J. V., *Polymer*, 38, **1997**, 3045.
- [170] Burchard, W., *Cellulose*, 10, **2003**, 213.
- [171] Tasker, S., Badyal, J. P. S., Backson, S. C. E., Richards, R. W., *Polymer*, 50, **1994**, 4717.
- [172] da Silva Filho, E. C., de Melo, J. C. P., Oliveira, F. J. V. E., Airoidi, C., *resultados não publicados*.
- [173] da Silva Filho, E. C., de Melo, J. C. P., Airoidi, C., *resultados não publicados*.
- [174] Kim, U.-J., Kuga, S., *Thermochim. Acta*, 369, **2001**, 79.;
- [175] Lucas, E. F., Soares, B. F., Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. E-papers, Rio de Janeiro, **2001**.
- [176] da Silva Filho, E. C., da Silva, O. G., da Fonseca, M. G., Arakaki, L. N. H., Airoidi, C., *J. Thermal Anal. Calorim.*, 87, **2007**, 775.
- [177] Warner, J. C., Cannon, A. S., Dye, K. M., *Environ. Imp. Asses. Rev.*, 24, **2004**, 775.
- [178] Tanaka, K., Toda, F., *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1025.
- [179] Sales, J. A. A., Faria, F. P., Prado, A. G. S., Airoidi, C., *Polyhedron*, 23, **2004**, 719.

- [180] Airoidi, C. em *Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades*” – Farias, R. R. Ed. Átomo, Campinas, **2005**.
- [181] Ruiz, V. S. O., Petrucelli, G. C., Airoidi, C., *J. Mater. Chem.*, 16, **2006**, 2338.
- [182] Airoidi, C., Gushikem, Y., Espinola, J. G. P., *Colloids Surf. A*, 17, **1986**, 317.
- [183] Arakaki, L. N. H., Nunes, L. M., Simoni, J. A., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 228, **2000**, 46.
- [184] Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., Simoni, J. A., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 328, **1999**, 247.
- [185] Arakaki, L. N. H., Espínola, J. G. P., Oliveira, S. F., *Curr. Top. Colloid Interface Sci.*, 4, **2001**, 219.
- [186] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Leiter, R. L. *Inorganic Chemistry*. 4<sup>th</sup> ed. Hasper Collins College Publishers, **1993**.