



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DE  
DERIVADOS CARBOXILADOS DE CELULOSE

RENATA RODRIGUES SUCUPIRA

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília

2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E  
BIOLÓGICA

Renata Rodrigues Sucupira

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DE  
DERIVADOS CARBOXILADOS DE CELULOSE**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Instituto de Química da Universidade de Brasília  
como requisito parcial para a obtenção do título  
de Mestre em Tecnologias Química e Biológica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília

2018

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação da aluna **Renata Rodrigues Sucupira**, matrícula nº **16/0099234**, intitulada “*Síntese, caracterização e aplicação química e biológica de derivados carboxilados de celulose*”, apresentada no Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 6 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidentede Banca (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sarah Silva Brum  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Eduardo Ulisses Xavier Péres  
Membro Titular (IFB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 6 de fevereiro de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a minha família, amigos e colegas no geral, que me proporcionaram momentos de lazer, desafio e esparecimento durante o meu caminho na pós-graduação, me ajudando a crescer acadêmica e moralmente.

Em especial, gostaria de agradecer ao meu companheiro de todas as horas, Guilherme, que esteve ao meu lado em todos os momentos. Obrigada por estar presente, pelos momentos de compartilhamento de conhecimento, pela companhia e apoio, me mostrando lados da vida que eu não vislumbraria sozinha. Sua presença faz a diferença.

Agradeço também ao meu orientador, Paulo Suarez, pela oportunidade de trabalhar e adquirir conhecimentos junto ao Laboratório de Materiais e Combustíveis. Obrigada pela confiança e pelas conversas perante a fogueira, ambas foram igualmente marcantes em minha vida.

As tantas outras pessoas que, de uma forma ou de outra, estiveram presentes e me forneceram diversos tipos de experiências e aprendizados.

Obrigada.

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da modificação, caracterização e aplicação da celulose microcristalina comercial. A celulose microcristalina foi modificada a partir da oxidação parcial ou total dos seus grupos álcoois presentes em sua estrutura original a fim de obter grupos carboxilatos. Foram obtidos três materiais com graus e formas de oxidação distintas, onde os materiais foram aplicados como antifúngicos e antimicrobianos, a fim de ser aplicados como conservantes alimentares, assim como adsorventes de metais pesados, a fim de serem utilizados para tratamentos de efluentes. Após as reações de síntese com 26,2%, 31,8% e 78,0% de rendimento para os materiais mono (CM), di (CD) e tricarboxilados (CT), respectivamente, os mesmos foram submetidos a diversos testes para verificar suas propriedades químicas e biológicas, de modo a garantir que suas aplicações se deem de forma efetiva. Foram realizados testes de solubilidade, os quais demonstraram que a CD e CT apresentam solubilidade em água apenas, apesar de testados diversos solventes, polares e apolares, como DMSO, hexano, acetona, THF entre outros, ao contrário de CM, que não foi solúvel em nenhum dos referidos solventes. A realização de análises de infravermelho, termogravimetria diferencial, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x e área superficial por meio da adsorção/desorção de  $N_2$  permitiram que algumas questões sobre CM, CD e CT fossem elucidadas. Os testes microbiológicos demonstraram que CD e CT têm alto poder fungicida e excelentes atividade microbiológica, com halos de inibição até 6 vezes maiores que um valor considerado ativo. Outro fato interessante que ocorreu nos testes microbiológicos é o de que CD e CT foram completamente absorvidas pelo meio de cultura, levando ao teste de aplicação como formulação de meios de cultura e uma possível aplicação em geleias e meios alimentares em gel. Os resultados de CM como adsorvente de  $Pd^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  também foram interessantes, com a recuperação de até 30% dos íons metálicos presentes no meio. Os resultados obtidos para ambas as aplicações, biológica e química, dos carboxilatos são promissores e se mostram passíveis de maiores investimentos para a aplicação dos produtos no mercado.

## ABSTRACT

This work presents the study of the modification, characterization and application of commercial microcrystalline cellulose. The microcrystalline cellulose was modified from the partial or complete oxidation of its alcohols groups present in the original structure in order to obtain carboxylate groups. Three materials with different degrees of oxidation were obtained and applied as antimicrobials and food preserving agents, as well as adsorbents of heavy metals, in order to be used for effluent treatment. After the synthesis reactions with 26.2%, 31.8% and 78% yield for mono (CM), di (CD) and tricarboxylated (CT) products respectively, the final products were subjected to several tests to verify their chemical and biological properties, in order to ensure that their applications are effective. Solubility tests demonstrated that CD and CT showed solubility in water only, although several polar and nonpolar solvents were tested, such as DMSO, hexane, acetone, THF, among others, unlike CM, which was not soluble in any of these solvents. The analysis of infrared, differential thermogravimetry, scanning electron microscopy, x-ray diffraction and surface area by adsorption / desorption of N<sub>2</sub> allowed some questions about CM, CD and CT to be elucidated. Microbiological tests have shown that CD and CT have high fungicidal activity and excellent microbiological activity, with inhibition halos up to 6 times higher than the considered active value. Another interesting fact in the microbiological tests is that CD and CT were completely absorbed by the culture medium, leading to the application test as formulation of culture media and a possible application in jellies and gel food. The results of CM as adsorbent of Pd<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> were also interesting, with the recovery of up to 30% of the metallic ions present in the medium. The results are encouraging and reveal themselves capable of higher investments for future product application in the market.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
1.1. Introdução.....	11
1.2. Objetivos.....	15
1.3. Objetivos específicos.....	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
2.1. Celulose.....	17
2.2. Ação microbiológica e conservantes alimentares.....	23
2.3. Adsorventes e suportes.....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1. Reagentes.....	28
3.2. Síntese dos Carboxilatos.....	28
3.2.1. Síntese da Celulose Monocarboxilada.....	28
3.2.2. Síntese da Celulose Dicarboxilada.....	28
3.2.3. Síntese da Celulose Tricarboxilada.....	29
3.3. Caracterização dos materiais.....	30
3.3.1. Análise de Infravermelho.....	30
3.3.2. Análise de Termogravimetria Diferencial.....	30
3.3.3. Análise de Difração de Raios-X.....	30
3.3.4. Análise de área superficial por meio da adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	30
3.3.5. Grau de oxidação.....	31
3.3.6. Teste de solubilidade.....	31
3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	31
3.3.8. Espectrometria de Emissão Atômica por plasma acoplado.....	32
3.3.9. Cromatografia de permeação em gel.....	32
3.4. Testes microbiológicos.....	33
3.4.1. Avaliação de formulação de meios de cultura.....	34
3.5. Testes de Adsorção de metais pesados.....	34
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1. Obtenção dos materiais.....	36
4.2. Caracterização dos materiais.....	36
4.3. Resultados dos Testes microbiológicos.....	44
4.4. Resultados dos Testes de Adsorção de metais pesados.....	48

<b>4.4.1. Adsorção de Chumbo.....</b>	<b>48</b>
<b>4.4.2. Adsorção de Cádmió.....</b>	<b>50</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1. Considerações finais.....</b>	<b>54</b>
<b>5.2. Perspectivas.....</b>	<b>54</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ATCC - American Type Culture Collection  
ATR - Ateunated Total Reflectance  
CD - Celulose Dicarboxilada  
CM - Celulose Monocarboxilada  
CMC - Carboximetil Celulose de Sódio  
CP - Celulose Microcristalina, ou Celulose Precursora  
CT - Celulose Tricarboxilada  
DMSO - Dimetilsulfóxido  
DRX - Difração de Raios-X  
CPG - Cromatografia de permeação em gel  
IBA - Indústria Brasileira de Árvores  
IVTF - Infravermelho com Transformada de Fourier  
M - Molar  
Mn - Peso molecular médio  
Mw - Peso molecular médio ponderal  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
TEMPO - N-Oxil-2,2,6,6,-Dimetilpiperidina  
TGD - Termogravimetria Diferencial  
THF - Tetraidrofurano  
Z – Índice de polidispersividade

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Os princípios da Química Verde.....	12
Figura 2. Estrutura química da celulose.....	17
Figura 3. Representação do nitrato de celulose.....	19
Figura 4. Representação do acetato de celulose.....	20
Figura 5. Representação da carboximetil celulose.....	21
Figura 6. Representação do xantato de celulose.....	22
Figura 7. Exemplos de conservantes alimentares com grupos carboxilatos.....	25
Figura 8. Modificação na estrutura da celulose por meio da oxidação catalítica dos seus álcoois primários para grupos carboxilatos utilizando o TEMPO.....	28
Figura 9. Modificação na estrutura de CP para CD por meio da oxidação em 2 etapas.....	29
Figura 10. Etapas da reação de obtenção da CT.....	29
Figura 11. Curvas de titulação condutimétrica.....	36
Figura 12. Infravermelho dos carboxilatos de celulose.....	38
Figura 13. DRX dos carboxilatos de celulose.....	39
Figura 14. TG dos carboxilatos de celulose.....	40
Figura 15. Curvas de adsorção/dessorção dos materiais.....	41
Figura 16. Distribuição das massas de CD e CT.....	42
Figura 17. Imagens de MEV com ampliação de 120x para CP, CM, CD e CT.....	43
Figura 18. Imagens de MEV com ampliação de 400x para CP, CM, CD e CT.....	44
Figura 19. Halos para ação microbiana.....	46
Figura 20. Halos para ação fúngica.....	46
Figura 21. Teste de formulação de meios de cultura fúngico com CD e CT.....	47
Figura 22. Curva de concentração de $Pb^{2+}$ variando a massa de adsorvente.....	48
Figura 23. Curva de concentração de $Pb^{2+}$ variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.....	49
Figura 24. Curva de concentração de $Pb^{2+}$ variando o pH do meio.....	50
Figura 25. Curva de concentração de $Cd^{2+}$ variando a massa de adsorvente.....	51
Figura 26. Curva de concentração de $Cd^{2+}$ variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.....	52
Figura 27. Curva de concentração de $Cd^{2+}$ variando o pH do meio.....	52

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Solubilidade da celulose microcristalina (CP), celulose monocarboxilada (CM), celulose dicarboxilada (CD) e da celulose tricarboxilada (CT) em diversos solventes: ✓ para solúvel, X para insolúvel e ≈ para parcialmente solúvel.....	37
Tabela 2. Comparação entre os valores obtidos pelos métodos BET e BJH.....	42
Tabela 3. Valores de Mn, Mw e Z para CD e CT.....	43
Tabela 4. Testes microbiológicos para bactérias.....	45
Tabela 5. Testes microbiológicos para fungos.....	45

# **1. INTRODUÇÃO**

## 1.1. Introdução

O impacto infligido ao meio ambiente pelas ações industriais é enorme e se estende por todo o globo. Em meio ao rápido desenvolvimento industrial das últimas décadas, a natureza e suas reservas têm sido constantemente agredidas e debilitadas. A mineração, desmatamento de florestas, utilização de recursos hídricos e a utilização de áreas verdes são fatores recorrentes relacionados à atividade industrial, além da emissão de poluentes no ar, água e terra, que contaminam e prejudicam a curto e longo prazo o ecossistema.

Todo este impacto, no entanto, foi o que proporcionou uma abundância de alimentos, produtos e serviços em geral para a sociedade moderna. O refino do petróleo e grande gama de utilidades e aplicações de seus derivados impulsionaram a evolução das indústrias e revolucionou o modo de vida do ser humano. Atualmente muitos desses produtos derivados do petróleo já se tornaram indispensáveis no cotidiano, de modo que dificilmente nos vemos sem eles no dia a dia, como os plásticos, os insumos químicos como os fármacos e os artigos cosméticos e de higiene. Evidentemente, as indústrias geram produtos essenciais para a sociedade, como a indústria alimentícia, que proporciona o desenvolvimento de diversos produtos e melhoramentos substanciais, como o aumento da vida de prateleira desses alimentos com aditivos, o que leva a uma produção em larga escala de alimentos industrializados, que mantém a sociedade atual. Entretanto, todos estes avanços que beneficiam tanto a sociedade trazem consigo um custo a se pagar, que é a insustentabilidade da cadeia de produção e suas consequências ao meio ambiente.

A dimensão do impacto industrial causado, seja por meio do esgotamento de recursos naturais, ou mediante o encarecimento dos custos para a indústria que o repassa para os consumidores ou pela poluição gerada, afeta os ecossistemas e a saúde pública em geral e corrobora com o fato de que a atividade industrial, como outrora idealizada, atualmente é insustentável. Tendo em vista este pressuposto, especialistas de diversas áreas começaram a levantar hipóteses de como reduzir os impactos ambientais gerados pelas indústrias. Foram criadas então duas frentes: o Desenvolvimento Sustentável e a Química Verde.<sup>1</sup>

A Química Verde e o Desenvolvimento Sustentável, apesar de serem conceitos distintos, em muito se assemelham. Estes são conceitos inerentes e de grande interesse e aplicabilidade na indústria atualmente.

O desenvolvimento sustentável trata sobre a gestão dos recursos e manejo dos impactos em três setores: o ambiental, social e econômico. O grande objetivo desta frente é que as indústrias se responsabilize por seus processos de forma a diminuir o máximo possível o

impacto ambiental de sua produção, beneficiando setores sociais e econômicos ao fazê-lo. Podemos citar como exemplos de aplicação do conceito de desenvolvimento sustentável na indústria a reutilização de óleo de fritura para a produção de biodiesel, a reciclagem de papel e lixo em geral além da reciclagem de latas de alumínio. O fator comum nestes casos é de que há um produto industrial envolvido que não é apenas descartado, pelo contrário, são recolhidos em pontos de coleta de modo a serem reprocessados e transformados em novos produtos. Neste ciclo não só os resíduos são recolhidos do ambiente, o que diminui o impacto ambiental que os mesmos poderiam causar, como também comove e incentiva parte da sociedade a procurar por eles gerando uma fonte de renda para parte da população menos favorecida. Essas ações geram então positivos impactos sociais e ambientais, além de proporcionarem a produção e comercialização de novos insumos, tendo também um impacto econômico positivo. Esses modelos representam bem o Desenvolvimento Sustentável praticado por empresas, os quais são de grande apelo e importância para se tornarem empresas sustentáveis e responsáveis.<sup>2</sup>

A química verde, citada anteriormente, é o cuidado de aprimorar processos e repensar produtos químicos visando reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas, contribuindo com a diminuição do impacto ambiental. Ela se baseia em 12 princípios, que estão dispostos na Figura 1.<sup>3</sup>



Figura 1. Os 12 princípios da Química Verde.

O conceito de química verde foi criado e consolidado na segunda metade do século 20. O primeiro princípio tem como objetivo reduzir ou eliminar a formação de subprodutos nos processos químicos. O segundo leva em conta o aperfeiçoamento das reações, reduzindo a perda de átomos no processo de produção do produto final. O terceiro princípio trata de substituir as substâncias tóxicas por análogos de menor toxicidade. O princípio número quatro fala sobre a geração de produtos menos tóxicos que possam substituir os produtos existentes, e é um dos que diminuem não só o impacto ambiental mas também o impacto na saúde pública. O quinto princípio diminui o uso de solventes e coadjuvantes em processos químicos. O sexto princípio aborda a diminuição da eficiência energética dos processos, reduzindo o custo e, naturalmente, o impacto ambiental. O sétimo item, que fala sobre a inserção de matérias primas recicladas no processo, pode gerar impactos positivos sociais e ambientais. O princípio número 8 diminui e evita etapas de subprodutos, impedindo assim a derivatização. O item 9, versa sobre a utilização de catalisadores que, de forma geral, diminuem os custos e aumentam a eficiência dos processos químicos. O décimo princípio dita sobre a produção de produtos biodegradáveis e o décimo primeiro sobre a necessidade de se monitorar processos em tempo real para facilitar sua otimização. O último princípio trata da utilização de reagentes químicos seguros que possam garantir a segurança em caso de acidentes.<sup>4</sup>

Uma saída viável para aplicar estes conceitos de química verde e desenvolvimento sustentável na indústria é o uso de celulose. A celulose é o polímero natural mais abundante e é amplamente disponível, principalmente no Brasil. Atualmente, o Brasil é o 3º maior produtor de celulose no mundo. Com uma produção de aproximadamente 17 milhões de toneladas em 2017, o setor vem crescendo nos últimos anos, uma vez que o volume de exportações aumentou 11,4 % segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBA).<sup>5</sup>

Apesar de tamanha produção, vale destacar que a celulose brasileira é produzida em áreas cultivadas específicas, com espécies propícias a sua extração, como o eucalipto e o pinheiro, e não de reservas florestais nativas ou áreas de desmatamento.

Detentor de um clima, composição de solo e nível de insolação privilegiado, o Brasil possui todas as características necessárias e desejáveis para favorecer o crescimento de florestas. Juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações de estratégias florestais, o destaque do Brasil no mercado mundial é produto de muito investimento, atingindo valores de 13 bilhões de reais só em 2016. Ocupando um total 5,5 milhões de hectares do território nacional, as florestas plantadas pelo homem tem o objetivo de suprir a produção da indústria de celulose e papel.<sup>6</sup>

A modificação e funcionalização da celulose é uma maneira de se obter produtos com maior valor agregado quando comparados com os principais produtos derivados de celulose: o papel e o papelão. Atualmente, mais de 90 % de toda a celulose produzida no mundo é destinada a produção destes dois produtos que, apesar de não possuírem um valor agregado expressivo, apresentam alta demanda mundial.

Diversas são as possibilidades de modificação na estrutura celulósica. Dentre elas, as que envolvem os grupos álcoois presentes na molécula se destacam, pois com reações consideradas simples pode-se obter materiais com características muito distintas do precursor e com aplicações nos mais diversos setores, como médico, alimentar, entretenimento, entre outros. Alguns exemplos desse tipo de modificação são o nitrato de celulose, utilizado em forma de filmes nanoporosos para a recuperação de feridas cutâneas com propriedades anti-fúngicas, o acetato de celulose, que é utilizado principalmente para a confecção de filtros de cigarro, a carboximetil celulose, que é utilizada como matriz polimérica hidrofílica para formar filmes comestíveis com ação antioxidante, ao ancorar tocoferóis ao filme celulósico entre outras modificações possíveis.<sup>7-10</sup>

Pode-se encontrar derivados de celulose em diversos setores, tais como alimentício, têxtil, de bens de consumo e farmacêutico. O setor alimentício, por exemplo, tem grande apelo para o uso da celulose, pois esta é uma substância natural, barata e de baixa toxicidade. Dessa forma, sua utilização, além de atender os princípios da Química Verde, também é vantajosa de forma ambiental, social e econômica, como previsto pelo Desenvolvimento Sustentável.

Levando em consideração o desenvolvimento industrial e o manejo e tratamento dos resíduos gerados nesse processo, um dos tipos de contaminação advinda do mundo moderno é a contaminação do meio ambiente com metais pesados. O excesso desses metais no meio gera diversos problemas e riscos tanto para a saúde humana como para outras formas de vida, uma vez que os metais pesados são de difícil excreção e ficam bioacumulados nos organismos, sendo repassados pela cadeia alimentícia.<sup>11</sup>

Nos últimos anos, diversas tecnologias de remoção de metais pesados de ambientes aquosos vem sendo criadas. Dentre elas, podemos citar a troca iônica, filtros de membrana, precipitação química, tecnologias de tratamento eletroquímico e técnicas de adsorção. Devido aos fatores de preço, facilidade de manuseio e efetividade, as técnicas de adsorção são as mais utilizadas para a remoção dos metais pesados em água.<sup>12,13</sup>

A celulose se mostra, então, um material de grande potencial para as mais diversas aplicações. A sua estrutura permite modificações que geram produtos de interesse em áreas como a química e a biologia. A utilização de derivados de celulose para a aplicação biológica

como anti-fungicos e anti-microbianos, por exemplo, é uma alternativa sustentável e atóxica para a utilização em alimentos ou embalagens ativas. Vislumbra-se também a aplicação desses derivados de celulose como materiais de capacidade adsortiva eficiente para a retirada de metais pesados de efluentes aquosos.

## 1.2. Objetivos

Tem-se como objetivo a modificação química da estrutura da celulose para obtê-la nas formas mono, di e tricarboxilada, visando suas aplicações biológicas na área alimentícia, principalmente e inicialmente como conservante de alimentos, além de utilizá-las na formulação de meios de cultura para crescimento microbiológico como esterilizador do meio. Além de aplicações biológicas, aproveitar o derivado monocarboxilado para avaliar a sua capacidade química de adsorção de metais pesados em ambiente aquoso para a possível aplicação de recuperação desses metais e tratamento de efluentes contaminados.

## 1.3. Objetivos específicos

- Sintetizar a Celulose Monocarboxilada (CM) a partir da oxidação seletiva da Celulose Microcristalina, sendo tratada neste trabalho como Celulose Precursora (CP);
- Sintetizar a Celulose Dicarboxilada (CD) a partir da oxidação da CP;
- Sintetizar a Celulose Tricarboxilada (CT) a partir da oxidação seletiva da CP utilizando os processos de síntese de CM e CD;
- Caracterizar a CM, CD e CT e comparar com a CP através das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF), Termogravimetria Diferencial (TGD), Análise de área superficial por meio da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, Difração de Raios-X (DRX), Grau de oxidação, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar o teste de solubilidade com a CM, CD e CT, empregando-se como solventes metanol, acetona, diclorometano, acetato de etila, hexano, clorofórmio, água, DMSO e THF;
- Realizar testes microbiológicos utilizando meios de cultura em ambiente controlado para comparar a atividade entre CM, CD, CT e CP;

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1. Celulose

A celulose é um polímero orgânico caracterizado em 1838 pelo químico Anselme Payen. Em seus estudos, Payen reparou que este sólido fibroso era resistente aos tratamentos ácidos e básicos aplicados, e determinou a fórmula molecular do monômero como sendo  $C_6H_{10}O_5$ , como ilustrado na Figura 2.<sup>14</sup>

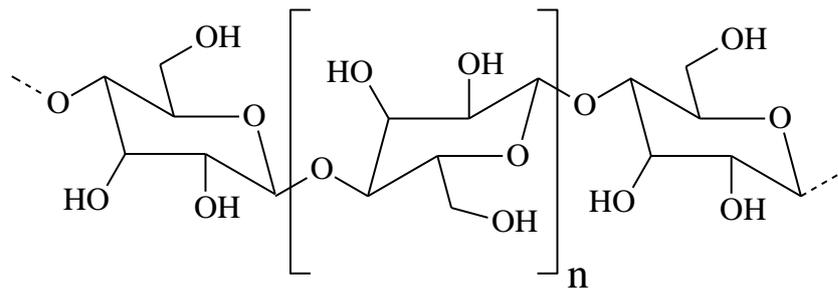


Figura 2. Estrutura química da celulose.

Com números que chegam à casa de  $10^{11}$  toneladas de produção por ano, a síntese de celulose por plantas faz com que esta macromolécula orgânica seja a mais abundante do planeta, de forma que pode ser considerada um recurso inesgotável. Sua constituição em plantas chega a aproximadamente 50% da composição de madeiras e 90% da composição da fibra de algodão, sendo responsável pela rigidez das paredes celulares das plantas e fornecendo estrutura às membranas plasmáticas das mesmas.<sup>15</sup>

A biossíntese da celulose é derivada da sacarose produzida durante a fotossíntese. Ela ocorre em complexos terminais que são constituídos por diversas proteínas, entre elas, a celulose-sintase. Esses complexos estão presentes nas membranas plasmáticas das células vegetais. A sacarose produzida na fotossíntese é quebrada em unidades de glicose, que são utilizadas pela celulose-sintase para sintetizar a celulose com as suas características ligações ( $\beta 1 \rightarrow 4$ ). As estruturas formadas variam geralmente de 500 a 15 mil unidades de glicose em cadeia, que são liberadas para a superfície externa da célula vegetal, uma vez que ela é insolúvel em água, o que impossibilita a sua formação no interior das células.<sup>16</sup>

A produção de celulose se divide em três principais produtos: celulose de fibras longas (de comprimentos maiores que 2 mm), celulose de fibra curta (de comprimento entre 1 e 2 mm) e pastas de alto rendimento. As fibras curtas dão origem aos papéis mais macios e maleáveis como o de imprimir, escrever e papéis sanitários. Já as fibras longas geram papéis de maior resistência como papéis para embalagens, papelão e papel cartão. A celulose comercial derivada

da polpa passa por diversas etapas para garantir a qualidade exigida no mercado. Dentre estas etapas estão o cozimento, a separação da lignina, as lavagens e o branqueamento da mesma, seguida da secagem para posterior estocagem e venda.<sup>17</sup>

Há duas rotas de obtenção de celulose que são mais utilizadas. A rota do sulfito, desenvolvida em 1854, utiliza sulfitos ou bissulfitos para separar e extrair a lignina da celulose, sendo a mais utilizada até hoje. Porém, esta rota apresenta dificuldades em processar madeiras de fibras longa, o que gera certa especificidade na hora de plantar o tipo de árvore necessária para passar por esta rota. A rota Kraft, desenvolvida durante a Segunda Guerra Mundial, possui vantagem sobre a rota de sulfito, pois diversos tipos de madeiras e comprimentos de podem ser processadas, gerando produtos de pureza superior a outra rota.<sup>18</sup>

A celulose apresenta algumas vantagens que a fazem estrategicamente favorável ao uso industrial, que são a sua abundância natural, a independência de derivados petrolíferos e baixa toxicidade para o ser humano, sendo considerada pela *Food and Drug Administration* (FDA) um composto GRAS (Geralmente reconhecida como segura).

Algumas dessas características da celulose fizeram com que ela fosse aproveitada e explorada pela humanidade desde os tempos mais remotos. No Egito, foram encontrados papiros que datam de 5 mil aP. O papiro é um material celulósico utilizado para escrita onde, a composição da planta de origem, *Cyperus papyrus L.*, é abundante em celulose, fornecendo a rigidez necessária para formar a base do papel confeccionado.<sup>19</sup>

Além da alta disponibilidade observada, a celulose possui características favoráveis a sua utilização como precursor de diversos materiais, como a sua origem natural desvinculada do petróleo e sua baixa toxicidade ao ser humano. Aproximadamente 97% de toda a celulose produzida no mundo destina-se a produção de papéis e papelão, produtos de baixo valor agregado, porém de alta demanda.<sup>20</sup>

Dessa forma, a utilização de celulose nas indústrias como matéria prima é uma vantagem a ser desfrutada, pois estará gerando insumos e agregando valor a um recurso abundante e de fácil acesso. Sua utilização ainda estimularia a conscientização quanto a reciclagem, plantio e cuidados para com as plantas do planeta, sendo vantajosa ambiental, social e economicamente.

A primeira modificação da estrutura celulósica aconteceu acidentalmente em 1845 por Christian Friedrich Schoenbein, o qual realizava experimentos com ácidos nítrico e sulfúrico. Friedrich derramou parte de seu experimento com ácidos em uma mesa e a secou com um chumaço de algodão que estava ao alcance. Após algum tempo, o algodão que ele utilizou para secar explodiu. Assim surgiu o nitrato de celulose (Figura 3), um material plástico utilizado em larga escala pela indústria de filmes antigos.<sup>21</sup>

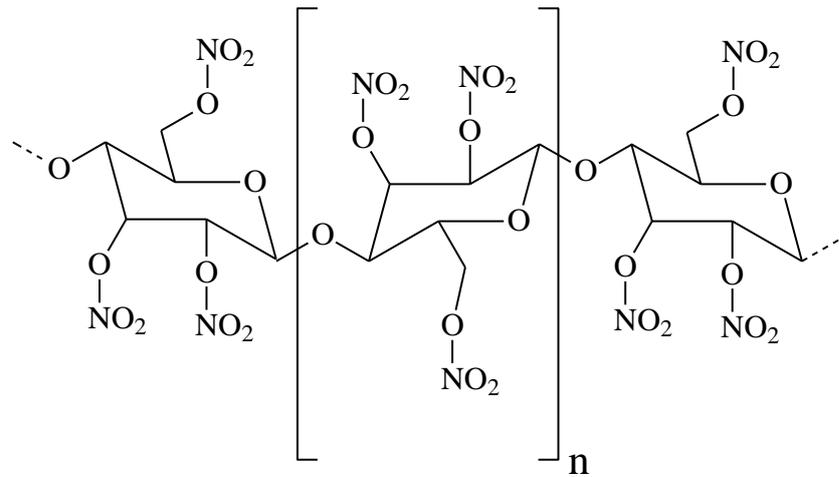


Figura 3. Representação do nitrato de celulose.

A nitração da celulose, então, realiza a substituição dos hidrogênios dos grupos hidroxila (-OH) da celulose pelo grupo nitro (-NO<sub>2</sub>). Há a presença de 3 grupos álcoois por monômero de celulose, de forma que a nitração de todos eles em todos os monômeros presentes na estrutura celulósica resultaria num conteúdo de 14,14% de nitrogênio. Porém, na prática este valor não é alcançado, de modo que seu valor máximo é de 13,8%. Assim, diferentes produtos são gerados com diferentes composições de nitrogênio, de modo que suas propriedades físicas, químicas e sua aplicação são variadas. Um material com alta taxa de nitrogênio (acima de 12,5%) adquire características explosivas, sendo utilizado principalmente pela indústria de explosivos. Já um material com baixas quantidades de nitrogênio gera um produto que é solúvel em diversos solventes comuns, como álcoois e cetonas, e sua utilização se dá em materiais de uso diário como esmalte para unhas (por ter características de rápida secagem) e, antigamente, pela indústria de entretenimento na produção de rolos de filme de cinema.<sup>22</sup>

Atualmente, o nitrato de celulose possui algumas aplicações interessantes, como por exemplo a utilização de filmes nanoporosos para a recuperação de feridas cutâneas. O nitrato de celulose produzido possui aproximadamente 12% de conteúdo nitrogenado, possibilitando a sua solubilização em acetato de etila, permitindo que o produto formasse uma película com propriedades anti-fúngicas que auxiliam na recuperação de feridas de pequeno porte, formando uma película a prova d'água de baixo custo.<sup>7</sup>

Outra modificação notável da celulose é o acetato de celulose. Através de uma reação entre celulose, anidrido acético e ácido acético na presença de ácido sulfúrico, os 3 grupos álcoois podem ser transformados em ésteres, como ilustrado na Figura 4.

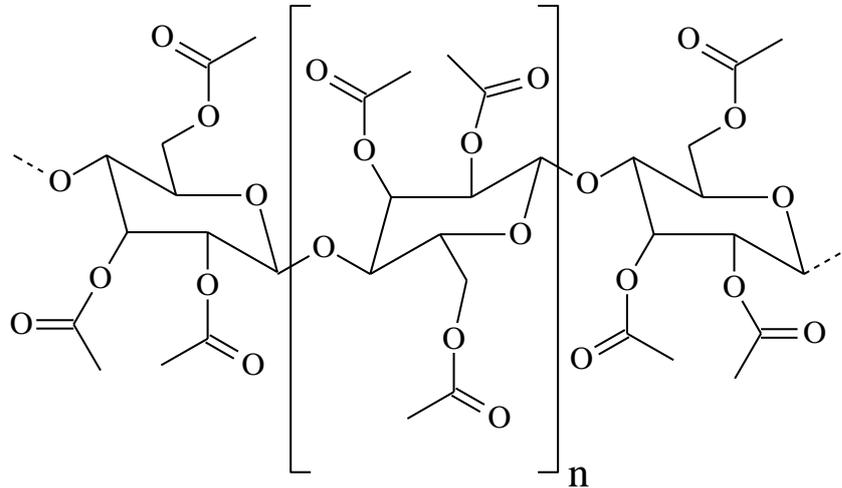


Figura 4. Representação do acetato de celulose.

Essa esterificação da celulose lhe confere características que permitem sua utilização, por exemplo, na indústria têxtil como fibra sintética. Seu baixo custo de produção, elevado ponto de fusão e estabilidade são algumas das propriedades que o levaram a substituir o nitrato de celulose na formulação de filmes de cinema, uma vez que a característica explosiva não mais é um problema com o acetato de celulose. Além disso, o filme de acetato de celulose possui uma estabilidade térmica superior a do nitrato antes utilizado, de forma que o nitrato de celulose foi descontinuado para a produção de películas de filme.

De acordo com relatórios do Banco Nacional de Desenvolvimento (BNDES), cerca de 85% de todo o acetato de celulose produzido no Brasil é destinado a produção de filtros de cigarro, onde 99,4% das marcas de cigarro comerciais utilizam este tipo de filtro. Na visão da principal produtora brasileira de filtros de cigarro, a Solvay, o acetato de celulose é um material prático, rápido de se processar e estável para se estocar. Além disso, suas características biodegradáveis e de fontes renováveis chamam a atenção de consumidores, assim como ser insípido e inodoro.<sup>8,9</sup>

O apelo ambiental, fácil transformação e baixo custo de produção fazem do acetato de celulose um produto de alto interesse industrial, de modo que novas tecnologias e produtos vêm surgindo no mercado global. Atualmente, novos modos de aplicar o acetato de celulose vêm sendo exploradas, uma vez que vemos uma crescente preocupação com necessidade de se

substituir os produtos de origem petroquímica. Nesse âmbito, o acetato de celulose apresenta uma alternativa economicamente viável e renovável para a substituição de alguns desses produtos, como plásticos de policarbonato em materiais rígidos como armações de óculos e policloreto de vinila em embalagens comerciais, por exemplo.<sup>23,24</sup>

A carboximetil celulose (CMC) (Figura 5) é um éter de celulose muito utilizado pela indústria farmacêutica e alimentícia. Sua produção passa por duas etapas. Na primeira, a celulose solúvel é submetida a uma ativação básica gerando a alcalicelulose, que é então colocada para reagir com o ácido monocloroacético, formando ao final o produto de interesse.

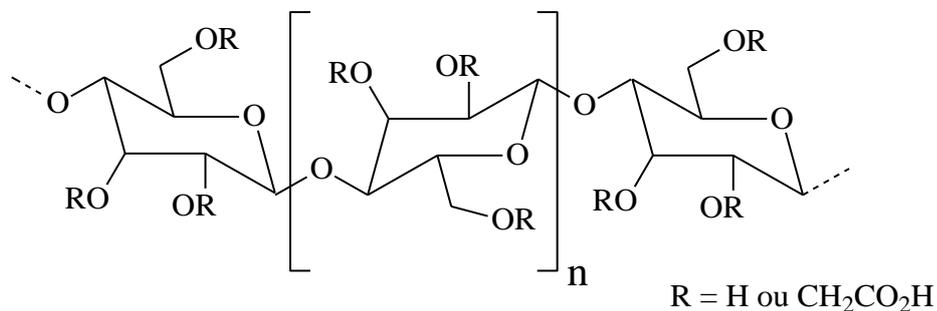


Figura 5. Representação da carboximetil celulose.

A utilização da carboximetil celulose se dá pelas suas características particulares, das quais se destacam a ação como agente espessante, estabilizante e agente emulsificante, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).<sup>25</sup>

Atualmente, aproximadamente 60% dos éteres de celulose produzidos industrialmente dão origem a carboximetil celulose. Porém, sua utilização não se restringe a aditivos alimentares. A carboximetil celulose vem sendo utilizada como matriz polimérica hidrofílica para formar filmes comestíveis com ação antioxidante, ao ancorar tocoferóis ao filme celulósico.<sup>8,10</sup>

Seu campo de aplicações ainda se expande para área médica, onde sua utilização em micropartículas com zircônio mostra resultados promissores na engenharia de tecidos ósseos, com aceitação biológica da cultura de células ósseas. Estudos mais recentes mostram que a carboximetil celulose pode atuar como agente regulador de liberação de fármacos. Um híbrido de polímero sintético e carboximetil celulose consegue mineralizar o fosfato de cálcio para liberar e formar a hidroxiapatita, componente dos ossos. Os resultados indicam que o híbrido de carboximetil celulose pode ser utilizado eficientemente na mineralização de fosfato de cálcio

sob condições fisiológicas, gerando um material multifuncional promissor na regeneração de tecido ósseo.<sup>26,27</sup>

Devido a sua biocompatibilidade com o corpo humano e suas características estabilizantes, a carboximetil celulose vem sendo utilizada pela indústria farmacêutica como lubrificante ocular e como excipiente (líquido e sólido) em diversos remédios comerciais.

Outra modificação da celulose, o xantato de celulose (Figura 6), também conhecido como viscose ou rayon, corresponde a 73% do destino de toda a celulose solúvel produzida no Brasil. Produzida pela primeira vez em 1894 por químicos ingleses, o material que passa por uma etapa de elevada viscosidade foi batizado de "viscose".

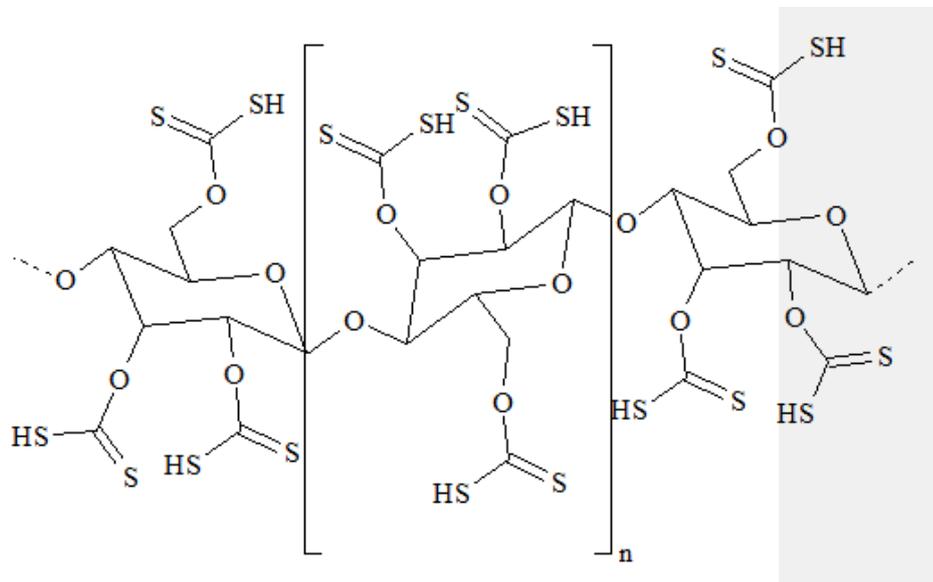


Figura 6. Representação do xantato de celulose.

O termo rayon é principalmente utilizado na indústria têxtil, destino da maior parte da viscose produzida até hoje em âmbito global.

Atualmente, a maior parte dos estudos utilizando xantato de celulose são voltados para o melhoramento das fibras produzidas, tendo alguns poucos trabalhos explorando outras possíveis aplicações do mesmo. Isso se dá provavelmente pela necessidade de grandes quantidades de água e energia no processo de xantação, além de contribuir com a poluição do ar e da água com seus derivados sulfurados.<sup>28-30</sup>

Alguns dos estudos fora da área têxtil utilizam o xantato de celulose como possível removedor de metais pesados de resíduos industriais, porém sua eficiência é questionada quando em comparação com os métodos atuais.<sup>31,32</sup>

A grande questão quando se trata de oxidação de celulose é em relação a sua seletividade, podendo gerar outros produtos como aldeídos e ácidos carboxílicos.<sup>33,34</sup>

Levando em consideração essa dificuldade de seletividade, reagentes seletivos são uma forma de tentar transpor essa barreira. A utilização, por exemplo, do reagente TEMPO (N-Oxil-2,2,6,6-Dimetilpiperidina), que é um oxidante seletivo e catalítico de álcoois primários é um modo utilizado para controlar a oxidação da celulose para carboxilatos, mostrando-se eficiente e permitindo a realização da reação em meio aquoso.<sup>35,36</sup>

A utilização de periodatos ( $\text{IO}_4^-$ ) proporciona uma oxidação mais agressiva na celulose, de forma a clivar as ligações C-C da mesma, formando dialdeídos, que são posteriormente transformados em outros grupos como os sulfonatos ou os carboxilatos.<sup>37-39</sup>

## 2.2. Ação microbiológica e conservantes alimentares

Os alimentos que ingerimos todos os dias e que estão presentes nas cozinhas do mundo todo estão sujeitos a diversos tipos de contaminação por microorganismos diversos. Alguns desses microorganismos são bactérias, como o *Staphilococcus* e a *Salmonella*, vírus, como o Rota Vírus e fungos como o *Aspergillus niger*, também conhecido como bolor do pão.

Mofo, ou bolor, é o nome dado a uma variedade de fungos que crescem formando uma malha solta em vez de um tecido mais complexo, como os cogumelos. O fungo *Aspergillus* e o *Penicillium* são exemplos de mofos. Muitos alimentos como frutas, vegetais, cereais e pães são diária e rapidamente contaminados com mofo.<sup>40-42</sup>

Os três tipos mais frequentes de mofos alimentícios são os gêneros *Aspergillus*, *Fusarium* e *Penicillium*. O *Penicillium*, por exemplo, é responsável pela produção de micotoxinas tóxicas ao ser humanos, afetando principalmente o fígado, os rins e apresentando também neurotoxicidade.<sup>43</sup>

Os principais fatores que influenciam no crescimento, propagação e produção de toxinas desses microorganismos são a temperatura e a umidade. Quanto maior a umidade presente no ambiente e maior a temperatura, em geral melhor e mais rápido será o crescimento e desenvolvimentos do mofo presente em ambientes domésticos.<sup>44</sup>

Um ponto de grande destaque na história do desenvolvimento humano é a questão da conservação de alimentos, que garantiu a sobrevivência da espécie e contribuiu e permitiu que o homem montasse assentamentos devido a diminuição da necessidade de buscar alimentos incessantemente. Hoje em dia, com o avanço da tecnologia e da concorrência de marcas e

fornecedores, os alimentos são aditivados de forma a garantir um maior tempo de prateleira com conservantes para serem comercializados.

Porém o armazenamento inadequado ou o mal preparo ou cozimento dos mesmos submete os alimentos a condições propícias a sua degradação e decomposição, principalmente mediante a presença de microorganismos como fungos e bactérias. Esses microorganismos podem acelerar o processo natural de oxidação dos alimentos, assim como alterar propriedades físicas e organolépticas dos mesmos.<sup>45</sup>

Diante dessa situação, várias técnicas para a conservação de alimentos vem sendo empregadas. A mais simples delas é apenas o armazenamento correto do alimento, em embalagens adequadas e ambientes com controle de luz, temperatura e umidade.

Outra técnica de conservação de alimentos muito conhecida é a salga, onde o sal de cozinha (cloreto de sódio) é utilizado inibindo a proliferação de microorganismos por meio da desidratação do meio em função da pressão osmótica gerada. Técnica semelhante é utilizada com frutas, com as compotas e caldas, dessa vez utilizando o açúcar como agente desidratante.<sup>46</sup>

Além das técnicas de salga e compotas, as técnicas de desidratação dos alimentos ( como uvas passas e carne de sol), liofilização (utilizada em frutas e cafés) e a pré-fritura (como em alimentos congelados e batatas palito) são técnicas onde se remove a água dos alimentos afim de dificultar a proliferação de microorganismos.<sup>47,48</sup>

Uma forma antiga de conserva que ainda é utilizada atualmente é a defumação. Neste processo os alimentos são expostos a fumaça da queima de madeiras, que é rica em compostos fenólicos, inclusive de formol. Estes compostos são agentes bactericidas que atuam eliminando os microorganismos e prevenindo a contaminação desses alimentos.<sup>48</sup>

A técnica mais conhecida pode-se dizer que é a refrigeração, onde a diminuição da temperatura do local de armazenamento dos alimentos retarda o metabolismo dos microorganismo e as reações de degradação natural dos alimentos.<sup>49,50</sup>

Entretanto, a mais difundida técnica de conservação de alimentos no meio industrial é a utilização de aditivos químicos. São vários os tipos de substâncias utilizadas como conservantes, variando de acordo com o alimento a ser conservado. Em alguns casos substancias naturais são utilizadas, em outros utiliza-se os sintéticos, dependendo do custo e da eficiência do mesmo.<sup>51,52</sup>

Dentre as sintéticas estão os benzoatos, nitratos e nitritos, os quais são controversos por apresentar uma toxicidade considerável ao ser humano. Em casos mais extremos, mesmo ilegalmente, é utilizado o formol, que é proibido devido a sua alta toxicidade. Grande parte dos conservantes alimentares são baseados em substâncias que possuem o grupo carboxilato em sua

estrutura, como por exemplo o citrato de sódio, benzoato de sódio, propanoato de sódio e tartarato de sódio e potássio (Figura 7).<sup>51,53</sup>

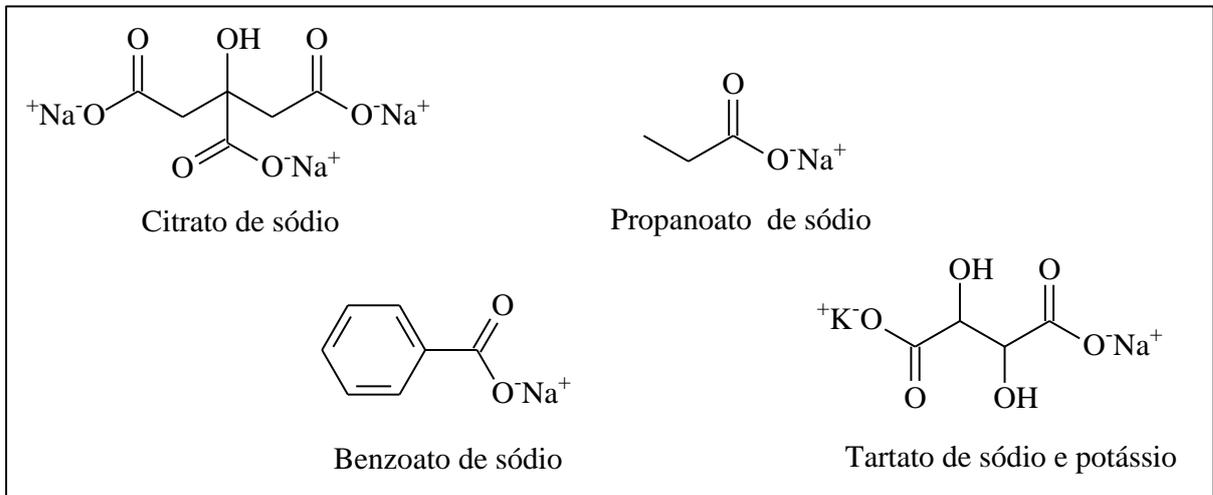


Figura 7. Exemplos de conservantes alimentares com grupos carboxilatos.

### 2.3 Adsorventes e suportes

Adsorção é um processo de separação que tem como objetivo remover substâncias dissolvidas ou dispersas em uma fase fluida, de modo que as propriedades do material a ser adsorvido não sejam modificadas. Para tanto, utiliza-se um material heterogêneo poroso que seja capaz de interagir, física ou quimicamente, com a substância desejada. Na adsorção física, há o aprisionamento ou retenção do material na estrutura do adsorvente utilizado. Já a adsorção química envolve a retenção do adsorvato por meio de interações e ligações químicas entre adsorvente e adsorvato.

Dentre os fatores que interferem no processo de adsorção estão as características físicas do adsorvente, como a área superficial, porosidade e distribuição de poros e composição desse material. O material a ser adsorvido também influencia neste processo, além do pH do material e quantidades de adsorvente e adsorvato no meio.

Metais pesados podem ser considerados como aqueles cuja densidade ultrapassa os 5 g cm<sup>-3</sup>. Alguns desses metais são o arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo e mercúrio, e eles podem ser encontrados no meio ambiente naturalmente. Porém, com o desenvolvimento industrial e as ações antropogênicas, os índices desses metais no ambiente ultrapassam o considerado seguro em determinadas áreas. Conseqüentemente, o aumento desses metais no ambiente gera a maior exposição do homem aos mesmos, seja por ingestão, contato ou mesmo

inalação. Os efluentes são particularmente preocupantes, uma vez que facilitam a propagação desses metais, podendo contaminar outras regiões distantes do foco contaminante. Dentre os metais pesados, os mais tóxicos são o arsênio, chumbo, cádmio e mercúrio.<sup>54,55</sup>

A problemática dos metais pesados está no fato deles interferirem nas rotas metabólicas do organismo, geralmente de forma permanente, levando a problemas sérios como gastrointestinais, osteoporose, paralisia, convulsões e podendo atuar de forma mais perigosa como neurotóxica, mutagênica e carcinogenicamente. Desse modo, o estudo de novos métodos e materiais que possam remover estes metais tóxicos do meio ambiente, principalmente de efluentes aquosos, é uma questão de saúde pública que beneficia não só os seres humanos, mas também os animais e o ambiente em si.<sup>56,57</sup>

Um tipo de material que vem sendo amplamente utilizado para a retirada de metais pesados em ambientes aquosos são os óxidos nanometálicos, que são conhecidos pela sua grande área superficial e boa eficiência. Porém, problemas como agregação desse material devido a sua nanoescala vem sendo observado. Outro material amplamente utilizado são as zeólitas. Esses aluminossilicatos possuem áreas superficiais consideráveis, poros uniformes e excelentes capacidades de troca iônica, propriedades estas que podem ser melhoradas com tratamentos ácidos/básicos para a remoção de metais específicos.<sup>11</sup>

Pesquisas recentes nesta área vem mostrando que materiais celulósicos também podem ser aplicados no âmbito de retirada de metais pesados do meio, principalmente cádmio e chumbo, como bagaço de cana de açúcar modificado, casca de laranja e banana, por exemplo

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3.1. Reagentes

Todos os reagentes foram obtidos a partir de fontes comerciais com grau analítico. Os reagentes foram utilizados como recebidos sem prévio tratamento ou purificação.

### 3.2. Síntese dos Carboxilatos

#### 3.2.1. Síntese da Celulose Monocarboxilada

A CP foi modificada por meio da oxidação utilizando TEMPO como catalisador, na presença de hipoclorito de sódio, convertendo os álcoois primários da sua estrutura em grupos carboxilatos, como ilustrado na Figura 8. O procedimento utilizado foi realizado de acordo com o descrito na literatura: 1,000 g de CP foi adicionado a 100 mL de água destilada contendo 0,016 g de TEMPO (0,1 mmol) e 0,100 g de NaBr (1 mmol). Uma solução 12 % de NaOCl teve seu pH previamente ajustado para 10 por meio da adição de solução 0,1 M de HCl. A reação teve início com a adição de 2,86 mL da solução de NaOCl preparada (5,0 mmol) à mistura. A reação foi mantida à temperatura ambiente com agitação por 3 h. O pH da reação foi mantido em 10 com adição de solução 0,5 M de NaOH. No final da reação, a mesma foi resfriada e centrifugada. O sólido obtido foi lavado com água e seco, de forma a obter no final o Monocarboxilato de Celulose (CM).<sup>36</sup>

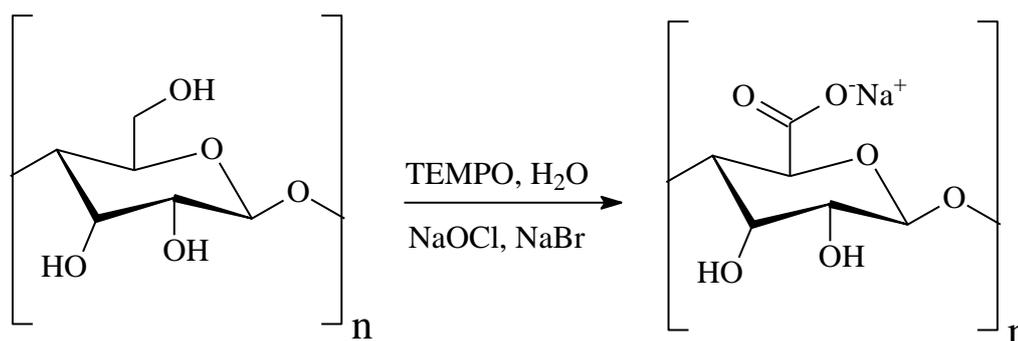


Figura 8. Modificação na estrutura da celulose por meio da oxidação catalítica dos seus álcoois primários para grupos carboxilatos utilizando o TEMPO.

#### 3.2.2. Síntese da Celulose Dicarboxilada

Para a obtenção da CD adiciona-se 3,000 g de CP (0,018 mmol) em 100 mL de água destilada e posteriormente adiciona-se 7,920 g de NaIO<sub>4</sub> (0,037 mmol). A reação permanece

sob agitação por 12 h a temperatura ambiente. Na segunda etapa da reação é adicionado 3,42 mL de uma solução 70 % de  $\text{HClO}_4$  (0,04 mmol), a reação permanece a temperatura ambiente, sob agitação por mais 12 h. Ao final da reação, o pH é ajustado para 10 com uma solução 0,1 M de  $\text{NaOH}$ , e posteriormente resfriada até observar a precipitação dos cristais, o quais são filtrados a frio sob pressão reduzida e lavados com água destilada.<sup>39</sup> O esquema reacional pode ser observado na Figura 9.

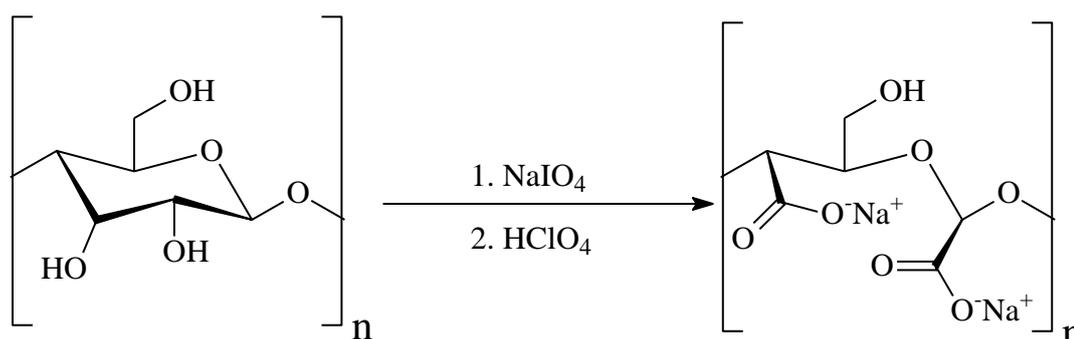


Figura 9. Modificação na estrutura da CP para CD por meio da oxidação em duas etapas.

### 3.2.3. Síntese da Celulose Tricarboxilada

A síntese da CT foi realizada de forma “one pot”, juntando-se os procedimentos da CM e da CD.

Primeiramente, adiciona-se 1,0 g de CP a 100 mL de água destilada, com posterior adição de 2 equivalentes em mol de  $\text{NaIO}_4$ . A reação é mantida a temperatura ambiente por 12 h. Em seguida, adiciona-se 0,1 mmol de TEMPO, 1 mmol de  $\text{NaBr}$  e 5 mmol de uma solução 12% de  $\text{HClO}_4$ . A reação é mantida por mais 3 h em temperatura ambiente. A solução final é então resfriada, de modo a precipitar o sólido solúvel, que é lavado com água destilada. Ao final do processo obteve-se a CT (Figura 10).

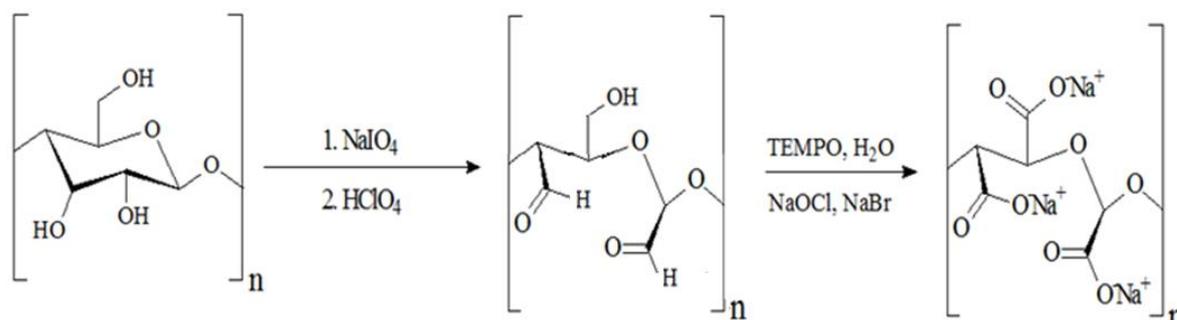


Figura 10. Etapas da reação de obtenção da CT.

### 3.3. Caracterização dos materiais

#### 3.3.1. Análise de Infravermelho

O aparelho utilizado para as análises de infravermelho foi o Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (modelo IRPrestige-21, marca Shimadzu). As análises de infravermelho foram feitas utilizando uma célula de ATR (*Attenuated Total Reflectance*) horizontal de 7 cm de comprimento, analisando a faixa de 750 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.3.2. Análise de Termogravimetria Diferencial

O equipamento utilizado para realizar a análise termogravimétrica diferencial foi o modelo DTG – 60 da Shimadzu, nas seguintes condições: razão de aquecimento de 5 °C/min até 600 °C, vazão de 50 mL/min, atmosfera de nitrogênio e cadinho de alumina.

#### 3.3.3. Análise de Difração de Raios X

Os padrões de difração de Raios X das amostras foram determinados em um difratômetro de bancada Rigaku MiniFlex 300. A velocidade de varredura foi de 5 °/min,  $5 < 2\theta < 70^\circ$ .

O índice de cristalinidade da celulose microcristalina foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$\text{I.C.} = 100(I_{200} - I_{AM})/I_{200} \quad (1)$$

Onde  $I_{200}$  é a intensidade do plano 200 de reflexão, geralmente localizado em  $2\theta = 22^\circ$ ,  $I_{AM}$  é a intensidade do conteúdo amorfo, que é o valor referente a  $2\theta = 18^\circ$ , correspondente ao mínimo no difratograma onde a região celulósica amorfa é máxima.<sup>61,62</sup>

#### 3.3.4. Análise de área superficial por meio da adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

As medidas de área específica foram realizadas por adsorção de nitrogênio, utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e. As áreas específicas foram determinadas através do método BET e BJH.

### 3.3.5. Grau de oxidação

A determinação do grau de oxidação dos carboxilatos de celulose produzidos foi quantificada por meio de titulação condutimétrica. Amostras de 0,040 g das celulosas foram pesadas e solubilizadas em 20 mL de HCl 0,01 M por 10 min (sob agitação). Após este período, as amostras foram tituladas com uma solução de NaOH 0,05 M, e as condutividades foram medidas de modo a formar curvas de volume por condutividade. O conteúdo de carboxilato ou grau de oxidação foi calculado através da Equação 2.<sup>63</sup>

$$DO = \frac{162 \times c (V_2 - V_1)}{w - 36 \times c (V_2 - V_1)} \quad (2)$$

Onde  $c$  é a concentração de NaOH (mol/L),  $w$  é o valor da amostra pesada (g) e  $V_1$  e  $V_2$  são os valores de NaOH (em L) correspondentes a neutralização do ácido forte presente (HCl) e da neutralização do ácido fraco, ou seja, os carboxilatos. Essa determinação de  $V_1$  e  $V_2$  é facilitada pela forma que a curva assume, a qual será apresentada mais a frente no trabalho.

### 3.3.6. Teste de solubilidade

O teste de solubilidade dos carboxilatos foi realizado em tubos de ensaio. Foi utilizado a quantidade de 0,050 g dos materiais em 5,000 mL dos solventes. Foram testados os seguintes solventes: metanol, acetona, diclorometano, hexano, clorofórmio, água, DMSO, THF e DMF na temperatura de 25 °C. Em casos que não houve solubilização visual, a mistura foi levada ao aquecimento em banho maria, a temperatura de 50 °C nas mesmas condições. Foram ainda testadas as condições de 0,010 g para 5,000 mL de solvente e 0,010 g para 10,000 mL de solvente.

### 3.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

O aparelho utilizado para análise foi um JEOL JSM 7100F com feixe eletrônico por emissão de campo (FEG) com o zoom de 120x e 400x.

### 3.3.8. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado

Um equipamento iCAP 6000 da Thermo Scientific foi utilizado para as determinações de metais pesados dos testes de adsorção realizados. As amostras foram devidamente filtradas e as concentrações foram calculadas de modo a se obter o melhor resultado possível

### 3.3.9. Cromatografia de permeação em gel

Para a análise de CPG foi utilizado o software OmniSEC, com as colunas 2SB-807 HQ e 2SB-806M HQ, taxa de vazão de 0,5 mL/min e o solvente NaNO<sub>3</sub> aquoso na concentração de 0,1 M. As análises foram realizadas na temperatura de 35 °C.

Os resultados obtidos pela análise fornecem os valores do peso molecular médio (Mn), peso molecular médio ponderal (Mw) e o valor de polidispersividade das cadeias.

O valor de Mn é obtido através da Equação 3.

$$Mn = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

Onde N<sub>i</sub> representa o número de cadeias do polímero, M<sub>i</sub> o peso molecular das cadeias e Mn representa um valor médio do peso molecular do polímero, sendo o valor que mais se assemelha ao conceito de massa molar.

Já o valor de Mw pode ser obtido através da Equação 4.

$$Mw = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (4)$$

Onde Mw é uma distribuição que considera a proporção entre os tamanhos das cadeias poliméricas, onde este valor é dependente do quadrado dos pesos moleculares das cadeias, logo quanto maior o tamanho das cadeias no polímero, maior será Mw.

O índice de polidispersividade (Z) é um valor que relaciona Mw e Mn, de modo a indicar a amplitude da distribuição de peso molecular das cadeias. Polímeros monodispersos, ou seja, onde todas as cadeias possuem o mesmo peso molecular, possuem Z entre 1,00 e 1,10. Polímeros polidispersos por sua vez apresentam valores superiores a 1,10. A Equação 5 apresenta a relação para encontrar o índice de polidispersividade.

$$Z = \frac{Mw}{Mn} \quad (5)$$

### 3.4. Testes microbiológicos

Os testes microbiológicos foram realizados através dea técnica de difusão em ágar para analisar a inibição de microrganismos a partir de cepas padronizadas ATCC (*American Type Culture Collection*). A técnica utilizada foi a de pastilhamento. Esta é realizada produzindo pastilhas da substância com uma quantidade conhecida e colocando-a sobre o ágar que, após incubação, deve gerar uma zona de inibição onde é possível medir o diâmetro da zona onde não houve crescimento de microrganismos. Durante a incubação, as substâncias difundem-se da pastilha para o meio de cultura.

O teste foi realizado sobre meio de cultura ágar dextrose Sabouraud para os fungos, e ágar nutriente para as bactérias. Os resultados foram observados a partir de 48 h de incubação a 32-37 °C para fungos e 7 dias para bactérias. Uma suspensão foi preparada em solução salina a 0,85 % esterilizada e a densidade celular medida em espectrofotometria para uma transmitância de 85 % em comprimento de onda de 530 nm. Esta suspensão foi posteriormente diluída a 1:100 e em seguida a 1:20 em RPMI 1640 de modo a permitir que uma concentração final do inóculo de 0,5 a 2,5 x 10<sup>3</sup> células/mL. Para fungos filamentosos, o inóculo foi preparado a partir do micélio oriundo das culturas cultivadas em ágar batata dextrose por 5 dias a 35 °C. Foi preparada uma suspensão com os esporos dos fungos filamentosos com solução salina 0,85 % esterilizada e também se mediu a densidade celular em espectrofotometria para uma transmitância de 85 % em comprimento de onda de 530 nm. Essa suspensão então foi diluída em meio RPMI 1640 na proporção 1:5 obtendo-se 0,4 a 5,0 x 10<sup>4</sup> UFC/mL. O inóculo bacteriano foi preparado a partir de colônias de bactérias cultivadas em ágar nutritivo por 24 h a 35 °C. Depois de incubadas a 35 °C por 24 h, selecionou-se colônias bem isoladas com uma alça bacteriológica, e transferiu-se para um tubo de solução salina 0,85 %. A suspensão bacteriana então foi comparada com o padrão 0,5 da escala McFarland. O tubo foi agitado imediatamente antes do uso. Foram adicionados 100 µL do inóculo em cada poço contendo as amostras já diluídas na placa. As placas foram incubadas a 35 °C por 48 h para bactérias, até 72 h para leveduras e até 5 dias para fungos filamentosos. Os halos de inibição foram medidos com o auxílio de projetor ótico e paquímetro. O cálculo foi feito a partir da média das três leituras da amostra testada. Colônias que cresceram no halo de inibição foram consideradas resistentes.

Cada teste foi realizado em triplicata, sendo considerado ativo halos com mais de 10 mm. As bactérias e fungos testados foram os micro-organismos comuns do ambiente e que já foram isoladas de combustíveis como diesel/biodiesel.<sup>64</sup> As cepas ATCC utilizadas de fungos: *Aspergillus niger* (ATCC 10535), *Fusarium solani* ATCC 3603, *Acinetobacter baumannii* ATCC19606 e *Bacillus subtilis* (ATCC 19659).

### 3.4.1. Avaliação de formulação de meios de cultura

A utilização de CD e CT na formulação de meios de cultura ágar dextrose Sabouraud se deu utilizando 20 mL do meio de cultura já auto-clavado e adicionando 100 mg (0,5%) dos materiais em cada placa. Foram preparadas duas placas de petri com CT, 2 placas de petri com CD e uma placa de petri controle, na qual não foram adicionados nenhum material além dos 20 mL do meio de cultura. As placas ficaram sob observação durante 22 dias em ambiente com temperatura controlada e em contato com o ar atmosférico, período no qual pode ser observado a contaminação completa da placa controle.

### 3.5. Teste de adsorção de metais pesados

Os testes de adsorção realizado com a CM em comparação com a CP foram realizados para dois metais: o chumbo e o cádmio.

Uma solução de 1 mol/L de chumbo foi preparada utilizando  $Pb(NO_3)_2$ . A partir dela foram diluídos mais 4 concentrações: 0,8 mol/L, 0,6 mol/L, 0,4 mol/L e 0,2 mol/L. Os parâmetros de concentração de adsorvente, pH e tempo foram analisados para a CM e CP. Para a variação de concentração de adsorvente, fixou-se os valores de pH para 6, agitação constante, 20 mL de solução 1 mol/L de chumbo, temperatura ambiente e 30 min de tempo de contato. Foram variados os valores de 10, 20, 40 e 60 mg de adsorvente. Para a variação de pH, o mesmo padrão foi seguindo, dessa vez variando o pH de 1 a 8 e mantendo a massa de adsorvente em 0,02 g. Na variação de tempo, a mesma foi feita a 5, 15, 30 e 60 minutos, mantendo fixos os padrões citados anteriormente.

O mesmo foi realizado para o metal cádmio. Uma solução padrão de 1 mol/L produzida a partir do  $Cd(NO_3)_2$  foi preparada e utilizada para as diluições para 0,8 mol/L, 0,6 mol/L, 0,4 mol/L e 0,2 mol/L. As variações e constantes seguem o mesmo rito do metal chumbo.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 4.1. Obtenção dos materiais

Os rendimentos das reações realizadas para a obtenção de CM, CD e CT foram de 26,2, 31,8 e 78%, respectivamente. Este resultado foi obtido calculando o grau de oxidação dos materiais através da técnica de titulação condutiométrica.<sup>65-67</sup>

Os produtos finais (CM, CD e CT) se mostraram como um pó branco fino e inodoro, com um aspecto fibroso úmido, diferente da CP, que é um pó branco fino e bem solto, indiferente à umidade do meio.

As curvas geradas pela titulação condutiométrica podem ser vistas na Figura 11.

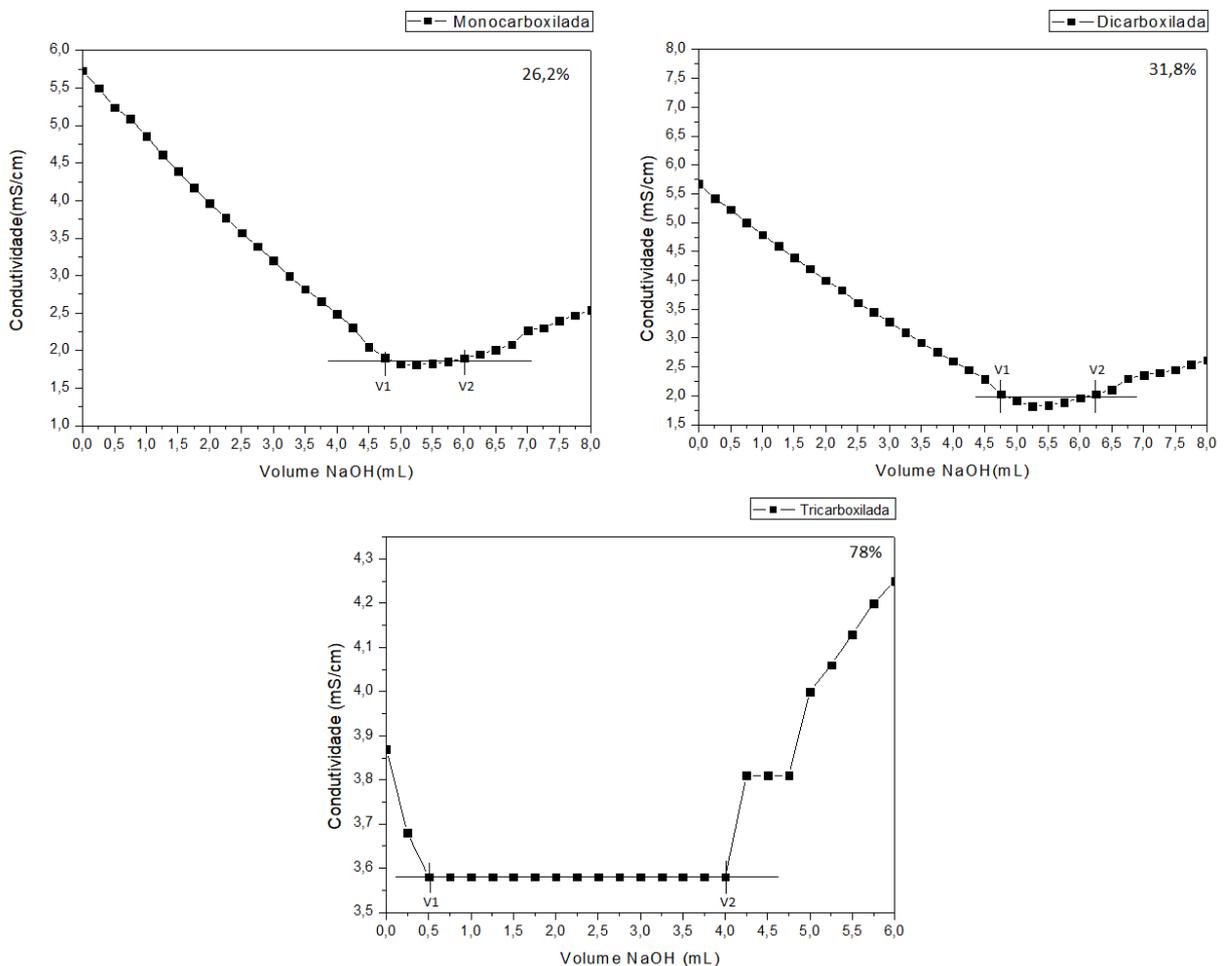


Figura 11. Curva de titulação condutiométrica.

#### 4.2. Caracterização dos materiais

Os testes de solubilidade realizados podem ser observados na Tabela 1. A CP, como esperado, não é solúvel em nenhum dos solventes testados. O principal e mais interessante

resultado apresentado refere-se a CD e CT em água. Diferente da celulose microcristalina, ambas foram solúveis em água e parcialmente solúveis em etanol e metanol. No entanto, não foi observada a solubilidade das mesmas nos outros solventes analisados. Já CM não apresentou solubilidade em nenhum dos solventes, nem na água. Esta diferença mostra que a inserção dos grupos carboxilatos juntamente à quebra do anel celulósico variou sua polaridade ao ponto de ser solúvel em água, o que pode ser benéfico para aplicações do material em formulações aquosas. Já para CM, o resultado indica que nas condições em que a reação foi realizada, apenas a inserção dos grupos carboxilatos na posição do álcool primário não é o suficiente para alterar a sua natureza de modo a se tornar solúvel em água. A solubilidade de CD foi de 80 mg/mL e a de CT foi de 90 mg/mL, aproximadamente.

Tabela 1. Solubilidade da celulose microcristalina (CP), celulose monocarboxilada (CM), celulose dicarboxilada (CD) e da celulose tricarboxilada (CT) em diversos solventes: ✓ para solúvel, X para insolúvel e ≈ para parcialmente solúvel.

Solvente	CP	CM	CD	CT
Água	X	X	✓	✓
Metanol	X	X	≈	≈
Etanol	X	X	≈	≈
DMSO	X	X	X	X
THF	X	X	X	X
Diclorometano	X	X	X	X
Clorofórmio	X	X	X	X
Acetato de etila	X	X	X	X
Acetona	X	X	X	X
Hexano	X	X	X	X

Para avaliar a formação dos grupos carboxilato, foram realizadas análises de IVTF, as quais podem ser observadas na Figura 12. Percebe-se uma relação de semelhança entre CP e CM e entre CD e CT. A alteração da estrutura de CP para a formação dos carboxilatos presentes na CM, CD e CT é evidente. Primeiramente, nota-se uma banda em  $1628\text{ cm}^{-1}$  observada com maior intensidade em CD e CT, que é relativa ao estiramento da ligação C=O de carboxilas na sua forma sódica, banda esta ausente na CP e pouco evidente em CM.<sup>68</sup>

Observa-se também a ausência das bandas em torno de  $1030$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  na CD e CT, as quais são relativas ao estiramento C-O dos álcoois mais presentes na CP e CM. A banda observada nos 4 materiais em  $1105\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações C-O do grupo éter presente. Outro indício da formação de carboxilatos é o aumento e deslocamento da banda relativa ao

estiramento O-H em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Isto se dá devido as interações do carboxilato com água adsorvida estão presentes em maior quantidade em CD e CT.

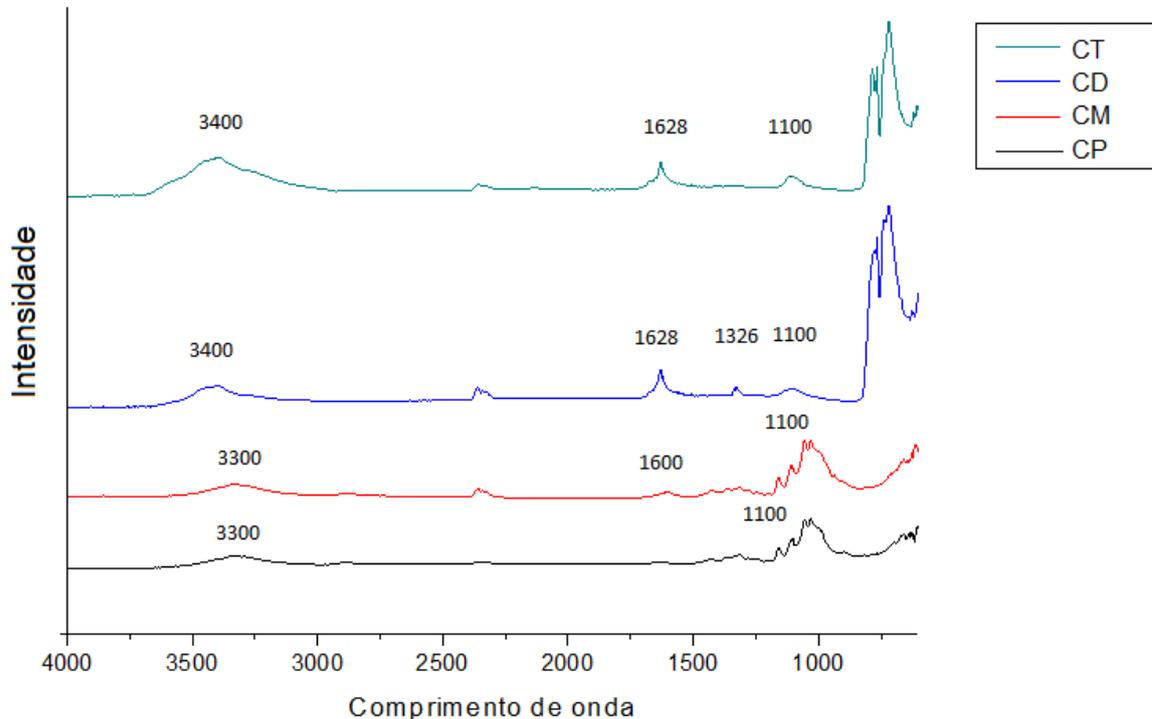


Figura 12. Infravermelho dos carboxilatos de celulose.

A análise de DRX da CP e CT pode ser observada na Figura 13. Os principais  $2\theta$  ângulos presentes em celuloses são em  $15.3^\circ$  e  $16.5^\circ$  (geralmente pouco resolvidos), referentes ao plano 110, e o  $2\theta$  ângulo  $23^\circ$ , referente ao plano 200. Estes planos representam a principal região cristalina da celulose.<sup>69</sup> O índice de cristalinidade calculado para a celulose microcristalina foi de 83,52 %.

Outro ângulo presente refere-se ao de  $35^\circ$ . A comparação dos resultados obtidos para CM, CD e CT com CP mostra picos bem mais afinados, demonstrando um aumento na cristalinidade dos materiais quando comparados com a celulose microcristalina. Além desta melhora de cristalinidade, é visível o surgimento de diversas outras regiões de cristalinidade referentes aos outros planos que surgiram nas estruturas.

Tal aumento de cristalinidade é esperado em função da maior organização a nível molecular em função da presença das cargas na estrutura celulósica com a incorporação de oxigênios na molécula e da quebra da cadeia celulósica.

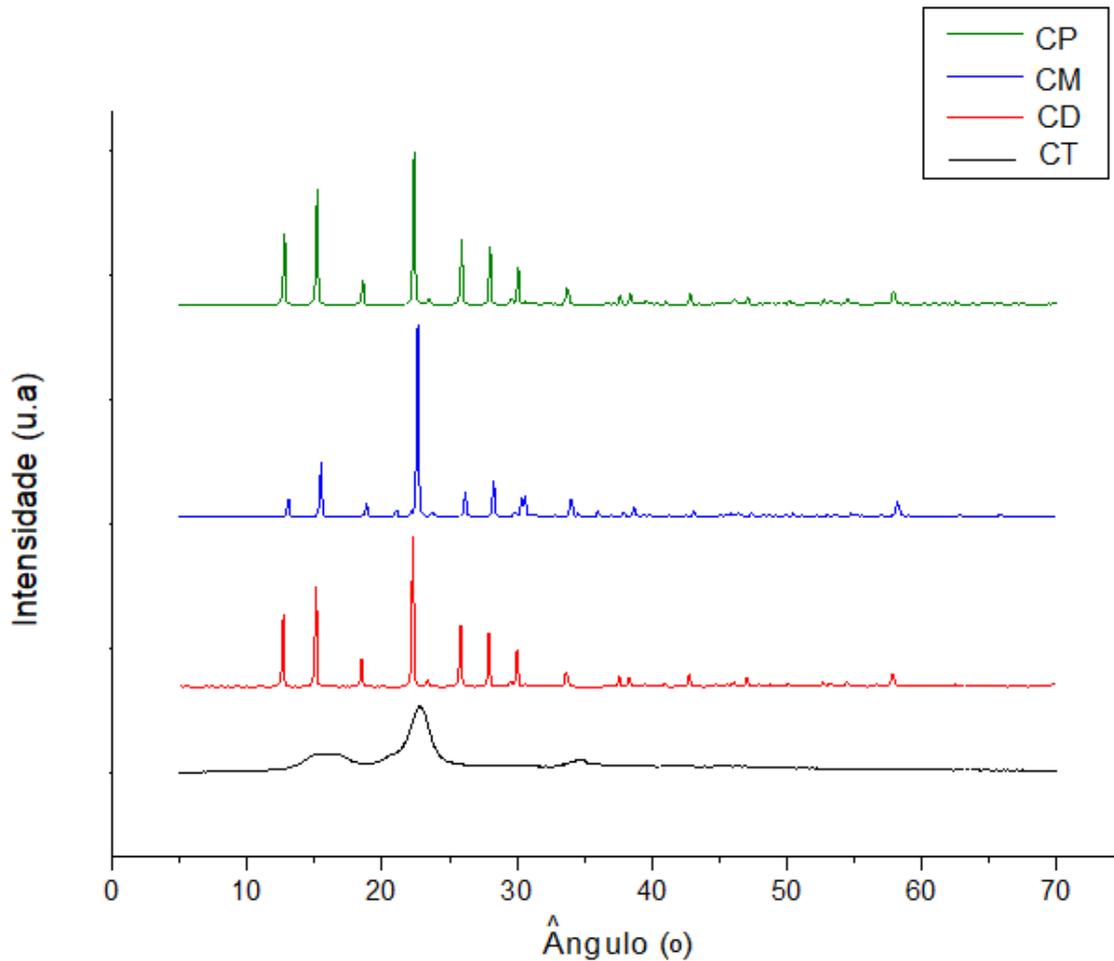


Figura 13. DRX dos carboxilatos de celulose.

A resistência térmica dos materiais foi avaliada por meio de estudo termogravimétrico, que pode ser observado na Figura 14. O perfil da CP segue perdendo água de umidade até 100 °C, estabilizando a perda de massa até aproximadamente 300 °C, após isso, sua decomposição ocorre de forma brusca. A decomposição de CM é parecida com o de CP, perdendo água de umidade até 130 °C, estabilizando a perda de massa até 240 °C, onde ocorre a segunda decomposição para valores de 42% da massa inicial correspondente aos grupos álcool e carboxilatos presentes, se mostrando menos estável termicamente que a celulose microcristalina. O perfil de CD e CT é bem parecido. Observa-se que a perda de água só ocorre acima de 100 °C, mostrando que as interações são mais fortes com a água, adsorvendo-a também quimicamente, possibilitando uma aplicação das mesmas como umectante, por exemplo. Ambas permanecem sem perda significativa de massa até 500 °C, onde a partir de então inicia-se a decomposição. Devido a troca de grupos álcoois por grupos carboxilatos, CD e CT ficam menos suscetíveis a reações de desidratação, o que retarda suas decomposições em relação à CP e CM. Além disso, de acordo com Kim *et. al.*, que estudou diversos tipos de

celulose, ocorre um aumento da estabilidade térmica da celulose com o aumento de sua cristalinidade. Este resultado corrobora com o padrão de cristalinidade encontrado.<sup>70</sup>

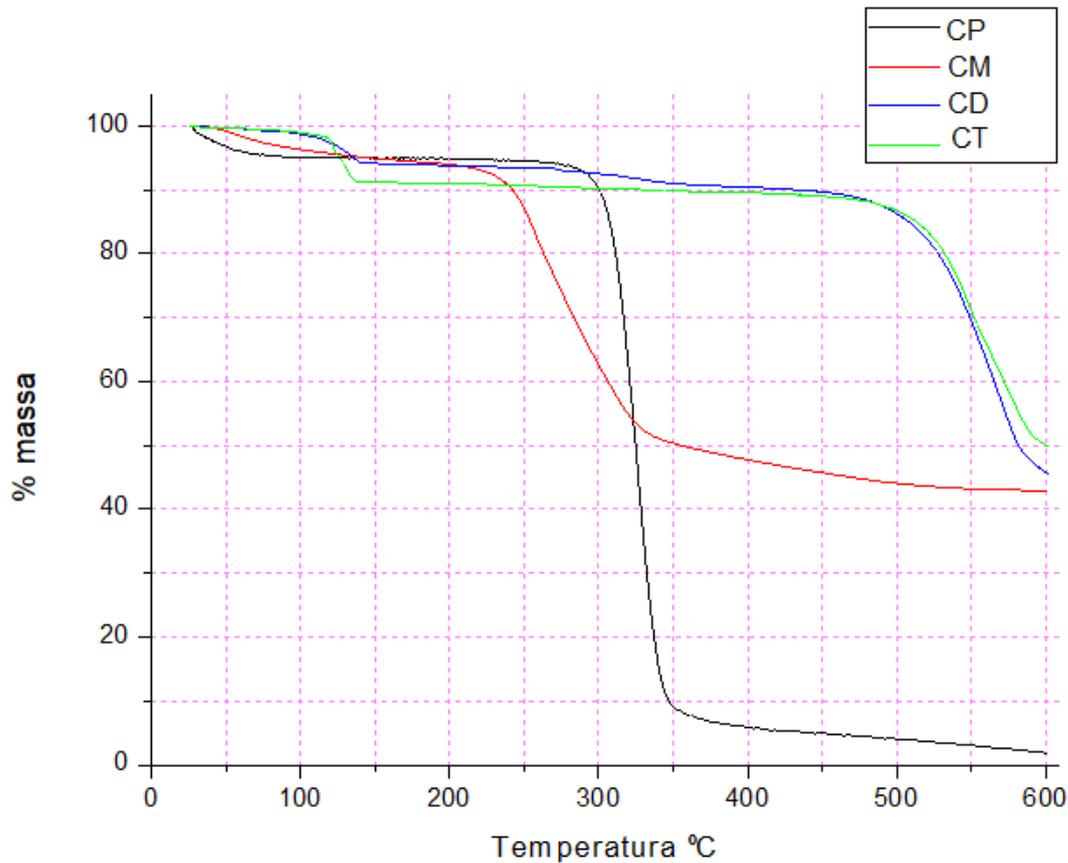


Figura 14. TG dos carboxilatos de celulose.

As propriedades texturais do material foram analisadas por meio da adsorção/dessorção de nitrogênio utilizando os métodos BET e BHJ para aferir a área superficial dos materiais, assim como seu volume e diâmetro de poros. As curvas de adsorção/dessorção da CP, CM, CD e CT podem ser vistas na Figura 15. Observa-se que CP e CM possuem comportamento semelhante, que se enquadra na isoterma padrão do tipo III de adsorção/absorção.<sup>71</sup>

Isso indica que CP e CM possuem um perfil que o adsorvato interage melhor com a primeira camada de adsorvato que foi adsorvida do que com a própria estrutura do adsorvente. Já as curvas de adsorção/dessorção de CD e CT, que também apresentam uma semelhança entre si, o perfil observado assemelha-se a da isoterma padrão do tipo V. A isoterma do tipo V apresenta o mesmo perfil da isoterma tipo III, onde dentro do sólido a interação adsorvato-adsorvato é mais pronunciada que a interação adsorvato-adsorvente, porém a isoterma tipo V apresenta o fenômeno de condensação dos gases nos capilares, o que faz com que a pressão de dessorção seja maior que a pressão de adsorção. A Tabela 2, mostra que em ambas as técnicas

utilizadas para calcular a área superficial dos materiais, a área CT se mostra superior às áreas de CP, CM e CD. Em relação a CP, CM e CD tiveram sua área superficial diminuída, em contrapartida de de CT, que teve sua área superficial aumentada. Observa-se um crescimento em relação ao diâmetro e ao volume de poros com o aumento da presença de carboxilatos na molécula, que ocupam um maior espaço e pela presença do íon  $\text{Na}^+$ . Os materiais se encaixam na categoria de mesoporosos de acordo com a classificação da IUPAC (onde mesoporos possuem 2 a 50 nm de diâmetro), tendendo aos microporos, o que justifica o comportamento de suas isotermas.

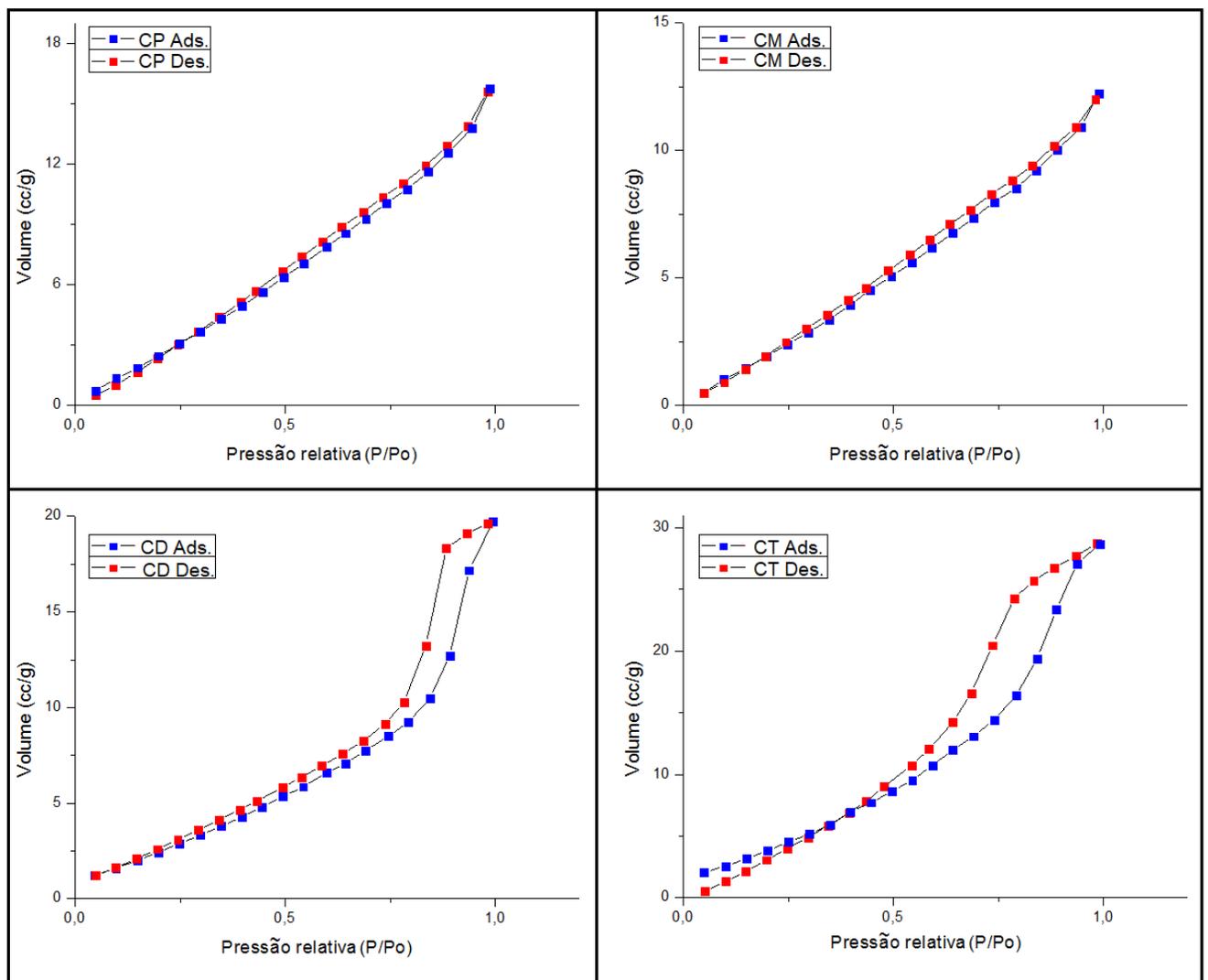


Figura 15. Curvas de adsorção/dessorção dos materiais.

Tabela 2. Comparação entre os valores obtidos pelos métodos BET e BJH.

	CP	CM	CD	CT
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)*	17,6	15,2	11,7	18,1
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)*	12,7	10,1	13,3	24,4
Volume de poros (cc/g)**	0,0023	0,018	0,03	0,047
Diâmetro de poros (nm)**	3,4	3,4	3,4	4,2

\* Valores obtidos pelo método Multipoint BET para o cálculo da área superficial

\*\* Valores médios obtidos pelo método cumulativo de adsorção/dessorção BJH

As análises de CPG realizadas para CD e CT por conta de suas solubilidades apresentaram distribuições bimodais, como podem ser observadas na Figura 16.

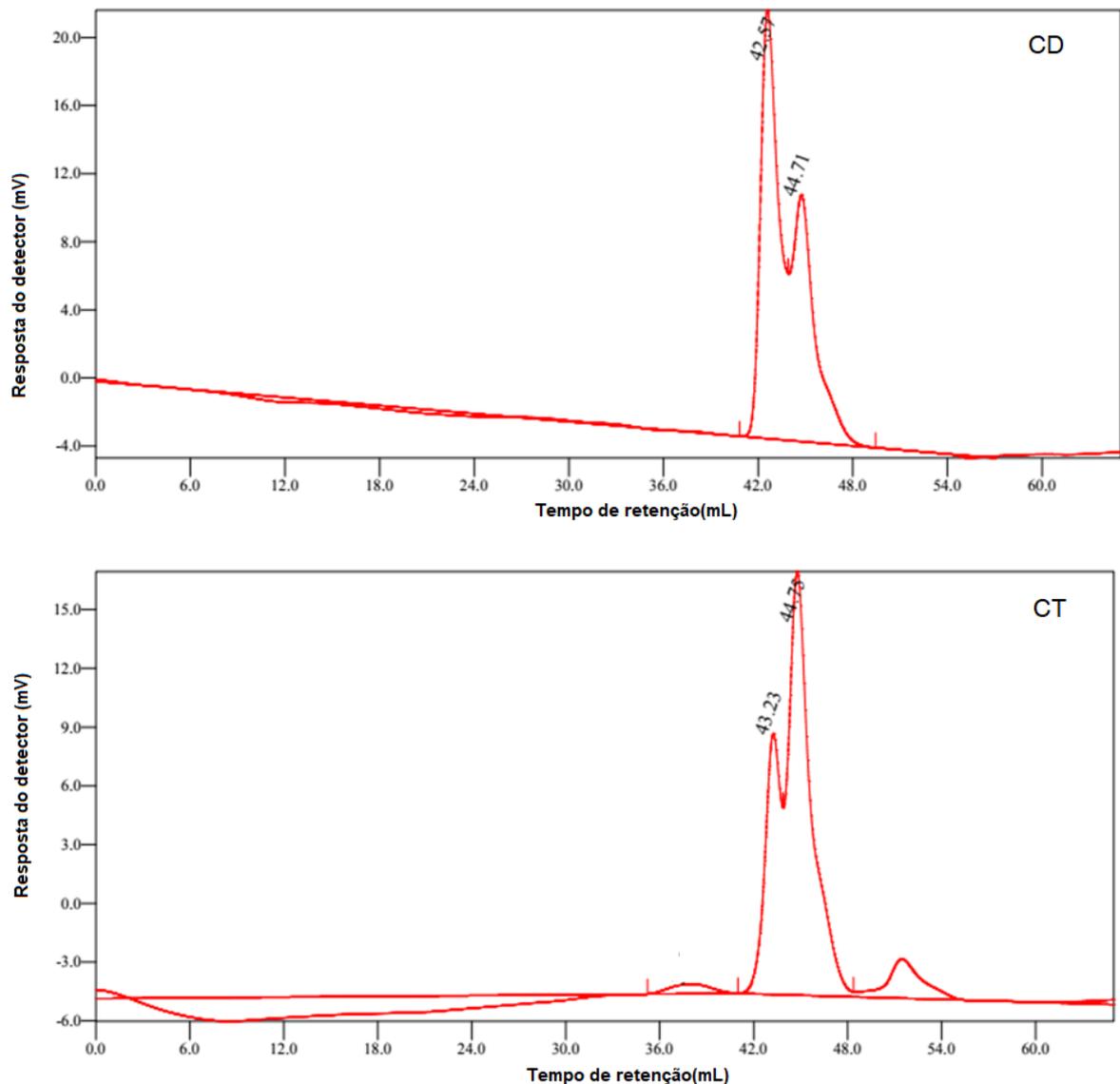


Figura 16.. Distribuição das massas de CD e CT.

Os valores encontrados para Mn e Mw indicam que o peso molecular médio de CD é maior que de CT. Este resultado é coerente uma vez que CT passa mais tempo exposta ao periodato de sódio, agente responsável por quebrar as ligações que conectam os monômeros entre si, de modo a diminuir o peso dessas cadeias. Tanto CD quanto CT apresentam índices de polidispersividade próximos ao caracterizado como polímeros monodispersos.

A Tabela 3 apresenta os valores de Mn, Mw e Z para CD e CT.

Tabela 3. Valores de Mn, Mw e Z para CD e CT.

	CD		CT	
<b>Mn</b>	685	147	543	143
<b>Mw</b>	799	199	607	173
<b>Z</b>	1,1	1,2	1,1	1,2

Para melhor entender a influência das oxidações realizadas em CP, foram realizadas imagens das superfícies dos materiais através da técnica de MEV. As imagens podem ser vistas na Figura 17 para o zoom de 120x e na Figura 18 para o zoom de 400x.

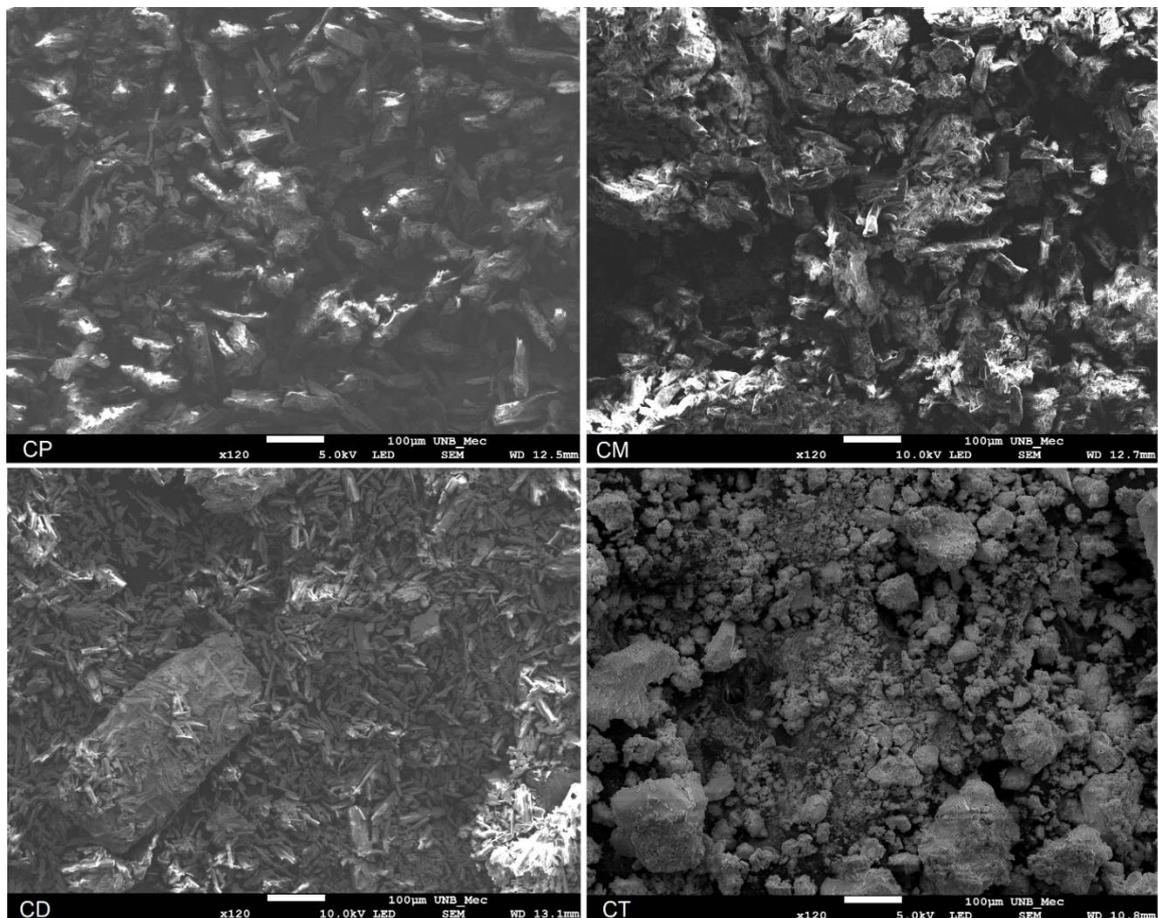


Figura 17. Imagens de MEV com uma ampliação de 120x para CP, CM, CD e CT.

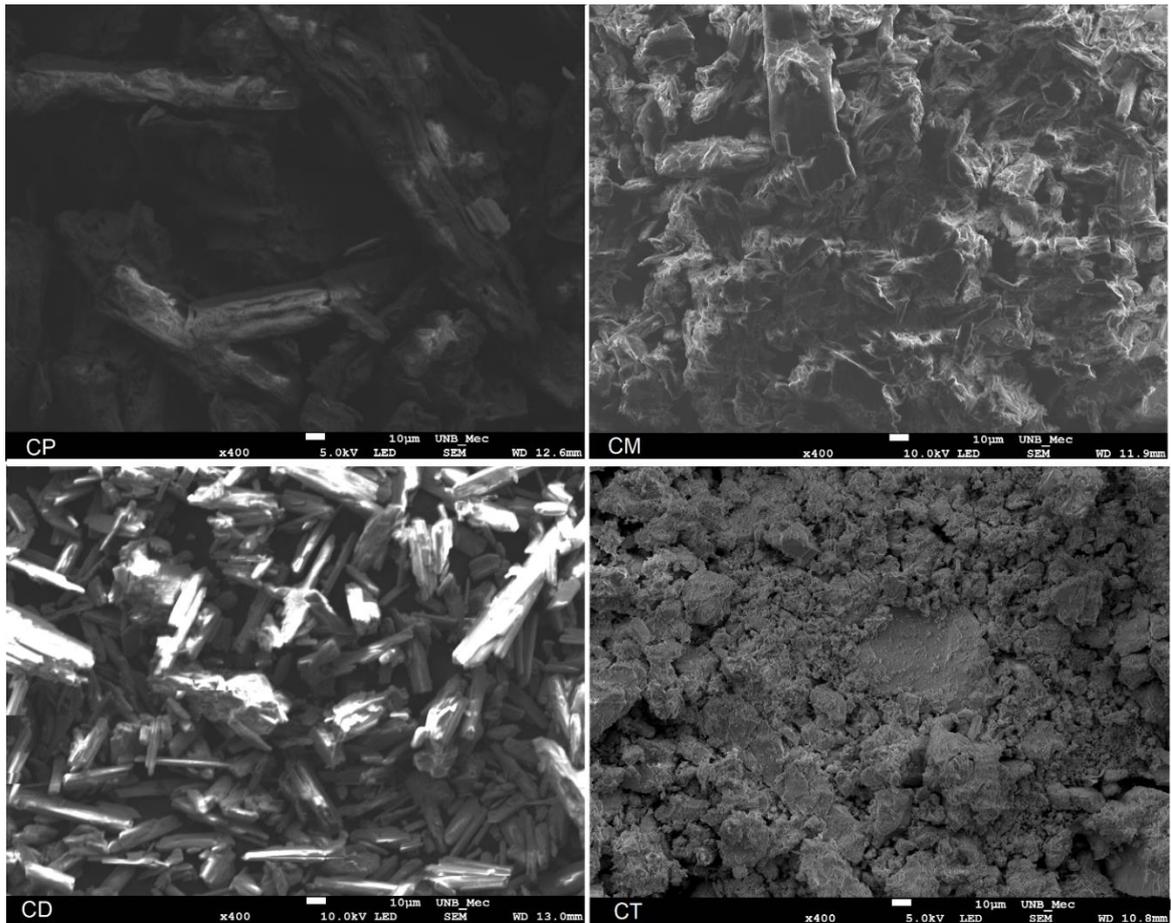


Figura 18. Imagens de MEV com uma ampliação de 400x para CP, CM, CD e CT

Corroborando o resultado obtido via DRX, CM, CD e CT apresentam uma maior cristalinidade e regularidade, mostrando uma clara diferença do material precursor, CP. Apesar das semelhanças entre CP, CM e CT, os materiais apresentam características físico-químicas diferentes, como a solubilidade relatada para CD e CT, a aparência física, resistência térmica e cristalinidade.

### 4.3. Resultados dos Testes microbiológicos

Os testes microbiológicos realizados englobaram 2 tipos de fungos (*Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus*) e dois tipos de bactérias (*Acinetobacter* e *Bacillus subtilis*), que são os contaminantes mais comuns associados a alimentos. Os resultados foram comparados com um conservante utilizado atualmente na indústria alimentícia, que é o ácido cítrico. Observa-se que CP e CM não demonstraram qualquer atividade biológica, ao contrário de CD e CT, que

obtiveram médias de halo de inibição elevadas, principalmente CD. Os resultados podem ser vistos nas Tabela 4 e 5.

Tabela 4. Testes microbiológicos para bactérias.

	<b>Bactéria</b> <i>Bacillus subtilis</i>	<b>Bactéria</b> <i>Acinetobacter</i>
<b>Ácido Cítrico</b>	61,00 mm	53,67 mm
<b>CP</b>	-	-
<b>CM</b>	-	-
<b>CD</b>	73,92 mm	61,17 mm
<b>CT</b>	42,60 mm	43,04 mm

Tabela 5. Teste microbiológico para fungos.

	<b>Fungo</b> <i>Aspergillus niger</i>	<b>Fungo</b> <i>Aspergillus fumigatus</i>
<b>Ácido Cítrico</b>	-	-
<b>CP</b>	-	-
<b>CM</b>	-	-
<b>CD</b>	28,08 mm	33,22 mm
<b>CT</b>	17,99 mm	-

A atividade de ambas é consideravelmente maior para bactérias, além de ter a atividade contra fungos elevada, demonstrando sua propriedade como possível conservante. CD e CT atuam com o impedimento e o retardo da proliferação dos microrganismos no meio de cultura. Tanto CD quanto CT tiveram resultados semelhantes ao ácido cítrico para bactérias. Já para fungos, percebemos que CD e CT apresentam grandes halos de inibição, diferente do ácido cítrico, que não possui qualquer atividade fungicida. Um fato interessante ocorrido durante os testes microbiológicos é que tanto CD como CT e o ácido cítrico são completamente absorvidos pelos meios de cultura utilizados, uma vez que esses meios são aquosos, de modo que a utilização de ambos os carboxilatos como esterilizantes de meios de cultura foram avaliados.

Os microrganismos podem ser classificados como sensíveis, quando o diâmetro da zona de inibição é maior ou que 3 mm; moderadamente sensíveis, halo maior que 2 mm; e resistentes, diâmetro igual ou menor que 2 mm.<sup>72</sup> Para bactérias, tanto CD quanto CT obtiveram excelentes resultados. Já para fungos, CD se mostrou ativa para ambos os microrganismos testados e CT apenas a um deles.

A Figura 19 apresenta o resultado visual com os halos de inibição para a atividade bacteriana e a Figura 20 para a atividade fúngica.

*Acinetobacter*



*Bacillus subtilis*

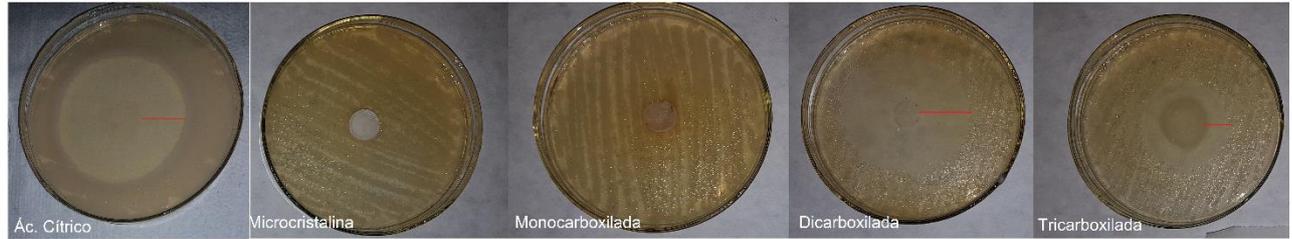


Figura 19. Halos para ação microbiana.

*Aspergillus niger*



*Aspergillus fumigatus*

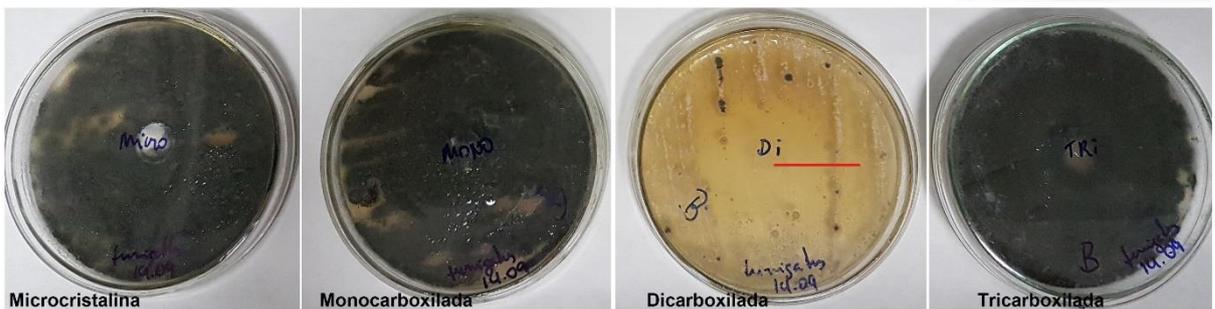


Figura 20. Halos para atividade fúngica.

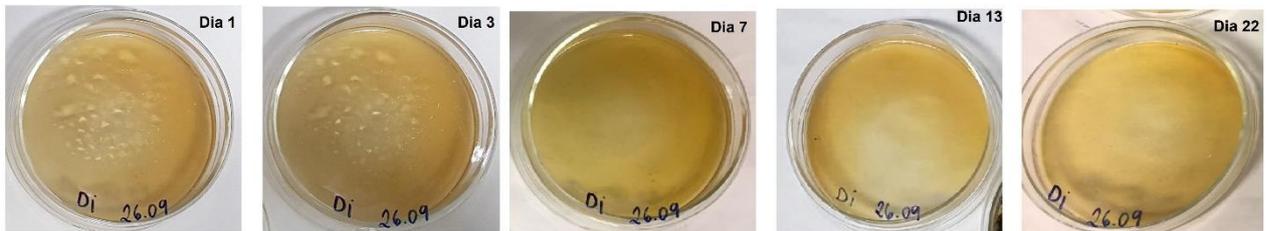
Com os resultados obtidos pelo teste microbiológico e levando em consideração as características observadas para CD e CT, as quais foram solúveis no meio, testes de formulação de meio de cultura incluindo as celuloses citadas foram realizados, de modo a avaliar a sua

eficácia para inibir o crescimento de microrganismos no meio gelatinoso, mantendo a sua esterilidade. Os resultados podem ser vistos na Figura 21.

### Controle



### Dicarboxilada



### Tricarboxilada

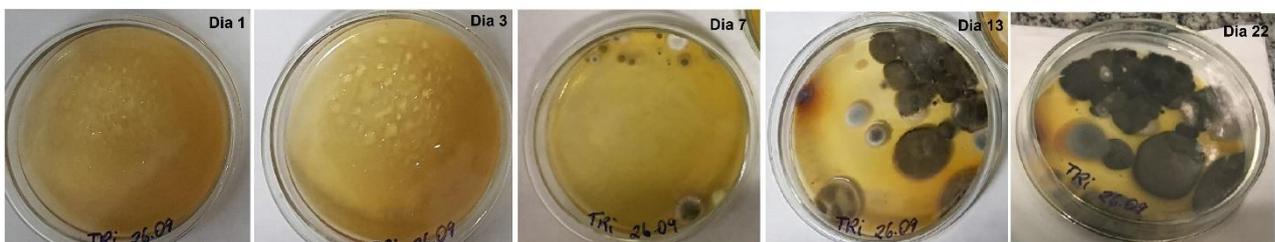


Figura 21. Teste de formulação de meios de de cultura fúngico com CD e CT.

Observa-se que após 7 dias de exposição ao ar, a placa controle já estava praticamente tomada por microrganismos, ao passo que a placa contendo CD permanecia intacta e a placa com CT apresentava o início de contaminação. Após 22 dias de exposição, as placas de controle e CT já estavam praticamente tomadas por microrganismos, enquanto as placas com CD permaneceram sem quaisquer indícios de contaminação. Uma vez que a diferença majoritária entre CT e CD é a maior presença dos álcoois primários na estrutura de CD, é possível que a atividade microbiológica evidenciada pelos testes microbiológicos se dê mais pela presença dos grupos álcoois livres que pela presença dos carboxilatos em si. Porém, como CD obteve um maior grau de oxidação, não é possível afirmar que os carboxilatos da estrutura não possuem relevância no quesito de atividade.

Este resultado implica na possibilidade de se utilizar a celulose dicarboxilada como aditivo alimentar, por exemplo, na formulação de gelatinas, uma vez que elas vêm em forma de pó instantâneo para preparo imediato.

#### 4.4. Resultados dos Testes de Adsorção de metais pesados

##### 4.4.1. Adsorção de chumbo

As análises realizadas por ICP permitem determinar a quantidade de  $Pb^{2+}$  presente nas soluções após a exposição da mesma as variáveis do trabalho, no caso massa de adsorvente, pH do meio e tempo de exposição.

As Figuras 22, 23 e 24 expõem os resultados obtidos para as variações de massa, tempo e pH, respectivamente.

Como esperado, quanto maior a massa de adsorvente utilizado, menor a concentração de  $Pb^{2+}$  no meio, tanto para CP quanto para CM. Em comparação, CM foi capaz de adsorver mais íons metálicos que CP, evidenciando que a inserção dos grupos carboxilatos seletivamente na posição dos álcoois primários melhoram a capacidade adsortiva do material.

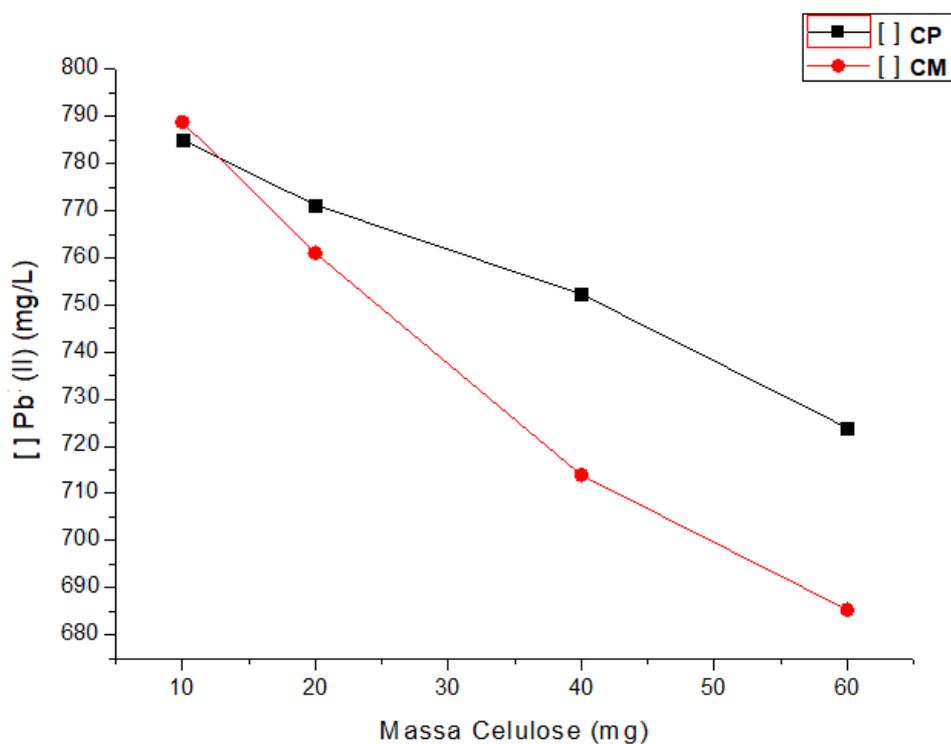


Figura 22. Curva de concentração de  $Pb^{2+}$  variando a massa de adsorvente.

A curva de concentração de variação de tempo também demonstra um resultado de acordo com o esperado, onde quanto maior o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato maior é a eficiência de adsorção apresentada. Mais uma vez, CM obteve resultados melhores quando comparada com CP.

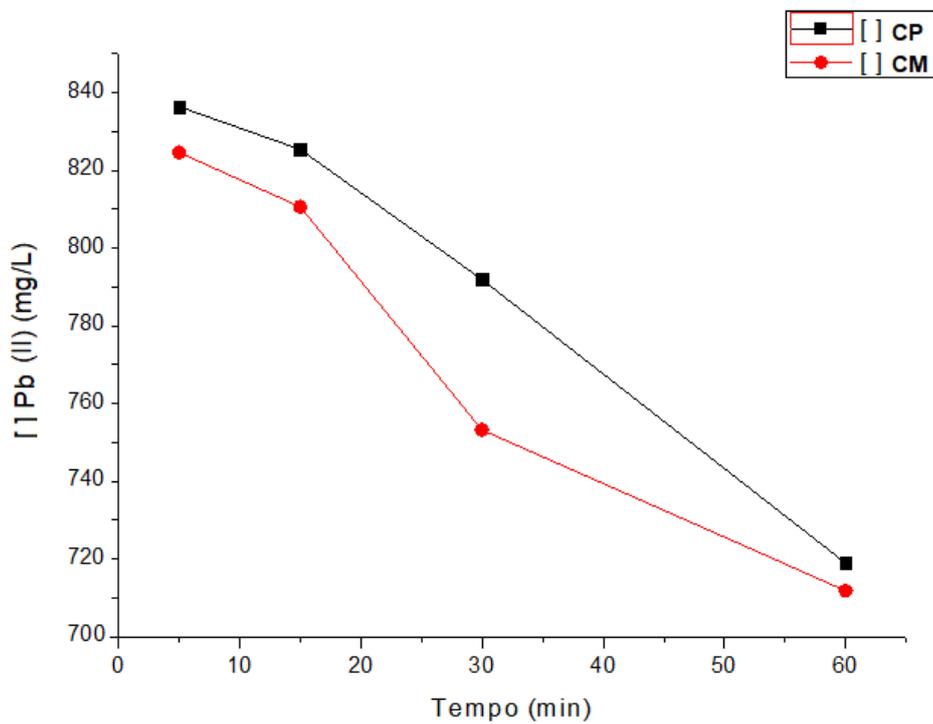


Figura 23. Curva de concentração de  $Pb^{2+}$  variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

Os resultados para as variações de pH também seguiram o esperado. Para valores de pH maior que 6, o chumbo forma hidróxido de chumbo e precipita, como pode ser observado na curva de concentração, uma vez que o hidróxido de chumbo precipitado fora filtrado juntamente ao material adsorvente. O pH considerado ótimo para adsorção foi de 6 para CM e CP. Para pH abaixo de 6, a repulsão entre os íons metálicos e os prótons do meio começam a dificultar o acesso aos grupos adsorventes nas estruturas, de modo a justificar a menor eficiência de adsorção observada.<sup>73,74</sup>

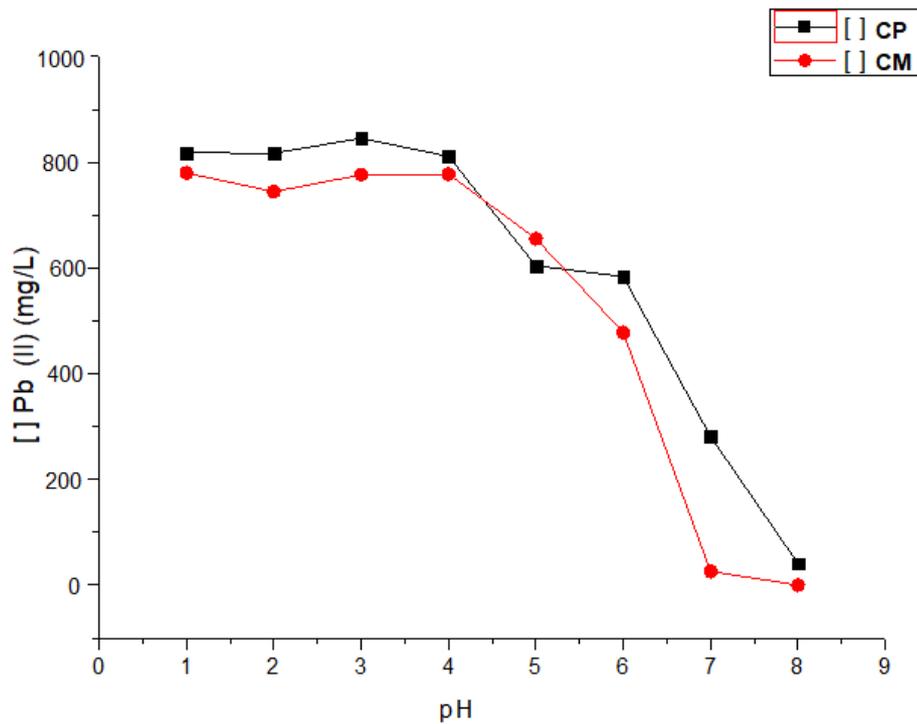


Figura 24. Curva de adsorção de  $Pb^{2+}$  variando o pH do meio.

#### 4.4.2. Adsorção de cádmio

As análises realizadas por ICP determinaram a quantidade de  $Cd^{2+}$  presente nas soluções após a exposição da mesma as variáveis do trabalho, no caso: massa de adsorvente, pH do meio e tempo de exposição.

As Figuras 25, 26 e 27 expõem os resultados obtidos para as variações de massa, tempo e pH, respectivamente.

Assim como nos resultados obtidos para chumbo, o aumento da massa de adsorvente utilizada gerou uma melhor adsorção do cádmio do meio. Os resultados mostram também que CM possui uma melhor capacidade de adsorção de cádmio que CP.

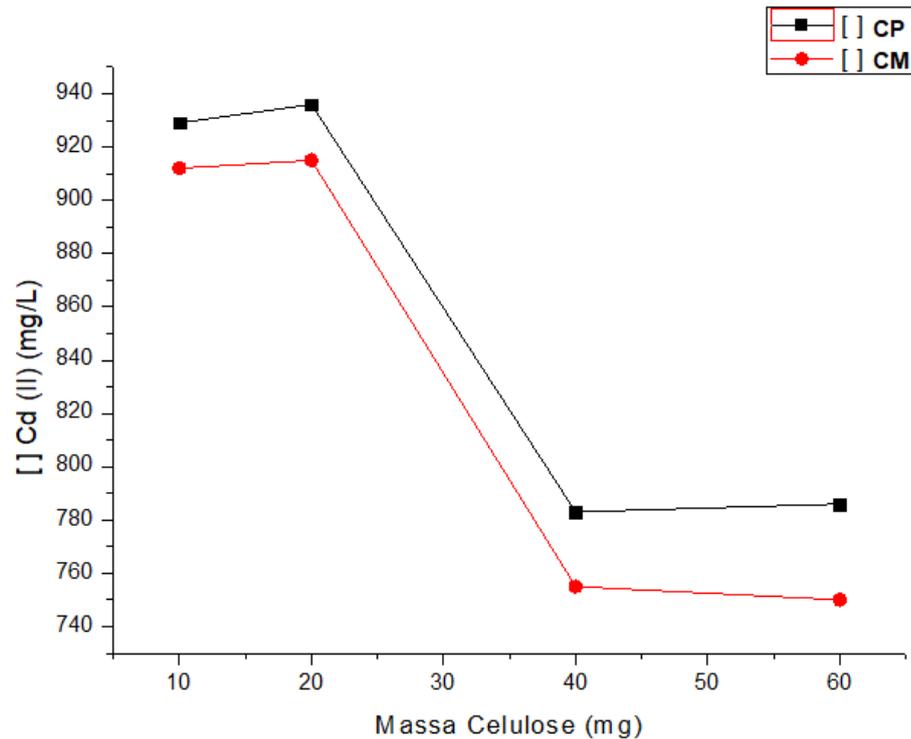


Figura 25. Curva de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  variando a massa de adsorvente.

A curva de concentração de variação de tempo também demonstra um resultado de acordo com o esperado, pois quanto maior o tempo de exposição ao adsorvente, mais eficaz é a adsorção do adsorvato. Mais uma vez, CM obteve resultados melhores quando comparada com CP. No entanto, os resultados para adsorção de cádmio são inferiores aos resultados demonstrados para chumbo.

Em relação ao tempo de contato, quanto maior o tempo melhor a adsorção de cádmio, assim como os resultados demonstrados para chumbo. Para ambos os metais, a curva de concentração segue um padrão e valores semelhantes.

Os resultados obtidos para a variação de pH apresentam um perfil semelhante ao de chumbo, uma vez que o cádmio precipita em forma de hidróxido de cádmio em pH acima de 7, sendo este o considerado o pH ótimo no caso. Assim como com o chumbo, pH mais ácidos possuem o problema de competição e repulsão com os prótons presentes no meio, de forma que a eficácia dos métodos de adsorção em geral decaem com a diminuição do pH de trabalho.

Tanto para cádmio quanto para chumbo, pH neutro, maior tempo de contato e maior massa de adsorvente se mostraram as condições ótimas para trabalho no caso da utilização de monocarboxilato de celulose e celulose microcristalina.

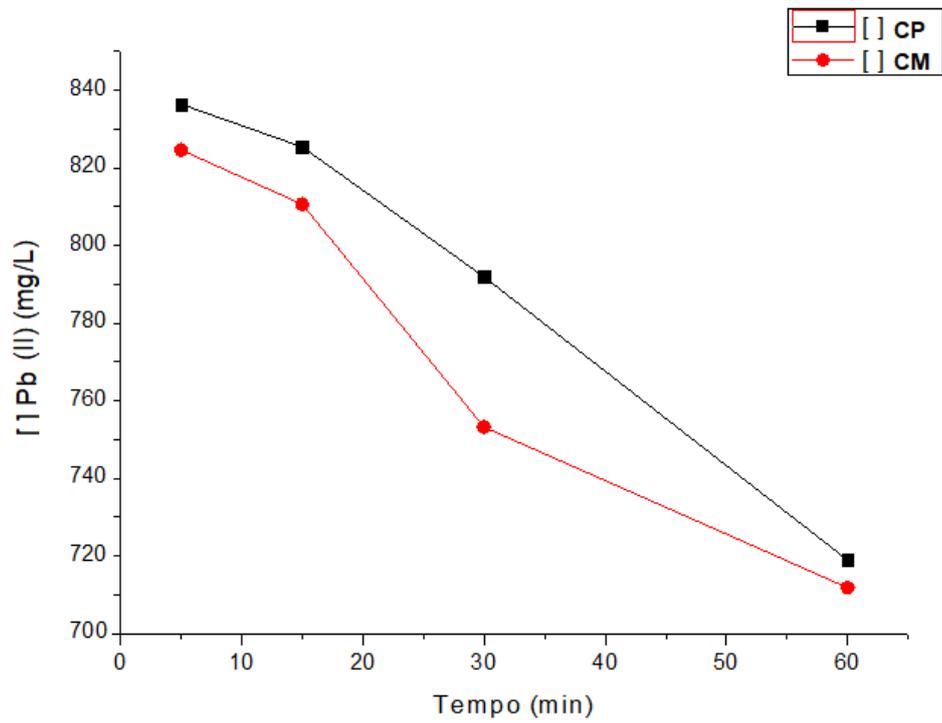


Figura 26. Curva de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  variando o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

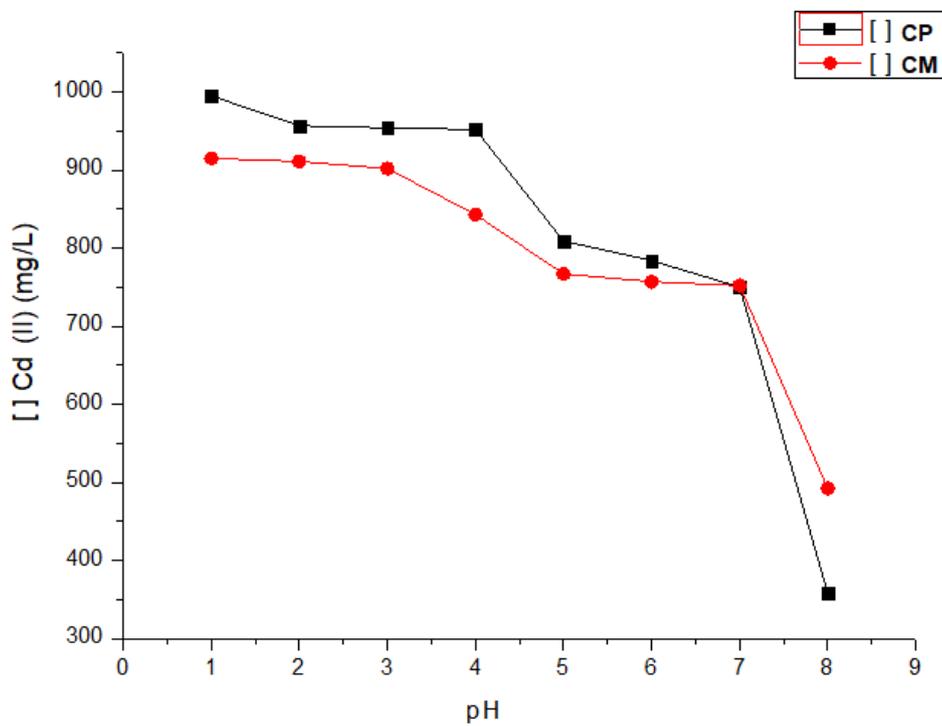


Figura 27. Curva de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  variando o pH do meio.

## **5. CONCLUSÃO**

## 5.1. Considerações finais

Foram obtidos e caracterizados os carboxilatos de celulose que possuem características distintas em relação ao seu precursor, CP. A CD e CT possuem em relação a CP, maiores área superficial, volume de poros, resistência térmica e cristalinidade, além de serem solúveis em água. Os testes microbiológicos mostraram suas capacidades de se misturar com matrizes alimentícias e inibir o crescimento de microrganismos, o que evidencia o seu potencial uso como conservante alimentar ou aditivo bacteriostático, uma vez que os valores dos halos de inibição se equiparam e até superam as atividades do conservante alimentar utilizado na indústria alimentícia, possuindo atividade para fungos e bactérias. Sendo estes materiais obtidos a partir de um produto natural, que é a celulose, e gerando produtos de promissora aplicação na área alimentícia, sua utilização em escala industrial segue de acordo com os princípios da Química Verde e Desenvolvimento Sustentável, sendo adequado para o cenário industrial atual.

Como adsorvente heterogêneo, a celulose monocarboxilada se mostrou eficiente quando em comparação com os adsorventes utilizados no mercado. A sua rápida produção e baixo custo de materiais e reagentes são pontos a favor de mais estudos sobre sua capacidade adsortiva e tentativas de melhoria em sua estrutura para aprimorar essa possível aplicação química.

## 5.2. Perspectivas

- Realizar testes toxicológicos envolvendo os carboxilatos de celulose;
- Explorar outras funcionalidades da aplicação alimentícia possíveis para CD e CT;
- Avaliar a capacidade adsorvente de CD e CT em matriz etanólica;
- Concluir os estudos da capacidade adsortiva de CM e avaliar sua eficiência quanto a outros metais;

## **6. BIBLIOGRAFIA**

## REFERÊNCIAS

1. da Silva, F. M., De Lacerda, P. S. B., Jones, *Quim. Nova* **2005**, 28, 103.
2. Dias, G. V., Tostes, J. G. R.; Desenvolvimento Sustentável : do Ecodesenvolvimento ao Capitalismo Verde.
3. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, **1998**, p.30.
4. Prado, A. G. S. Química Verde, os Desafios da Química do Novo Milênio. *Quim. Nova* 2003, 26, 738–744.
5. Dados do setor IBA **2017**: [http://iba.org/images/shared/Cenarios/43\\_cenarios.pdf](http://iba.org/images/shared/Cenarios/43_cenarios.pdf); acessado em dezembro 2017.
6. Crescimento e produtividade: <http://publicacoes.estadao.com.br/empresas-mais-2017/setor/papel-celulose/>; acessado em dezembro 2017.
7. Mu, X.; Yu, H.; Zhang, C.; Chen, X.; Cheng, Z.; Bai, R.; Wu, X.; Yu, Q.; Wu, C.; Diao, Y.; *Carbohydrates Polymers* **2016**, 136, 618.
8. Potencial de Diversificação da Indústria Brasileira: Relatório 4 – Derivados de Celulose: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep\\_fep/chamada\\_publica\\_FEPprospec0311\\_Quimicos\\_Relat4\\_celulose.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_celulose.pdf); acessado em Novembro 2017
9. Acetato de Celulose: [http://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Cellulose-Acetate\\_Brochure\\_en\\_low-170415.pdf](http://www.rhodia.com.br/pt/binaries/Cellulose-Acetate_Brochure_en_low-170415.pdf); acessado em Novembro 2017.
10. Martelli, S.M.; Motta, C.; Caon, T.; Alberton, J.; Bellettini, I.C.; do Prado, A.C.P.; Barreto, P.L.M.; Soldi, V.; *LWT-Food Science and Technology* **2016**.
11. Kobielska, P.A.; Howarth, A.J.; Farha, O.K.; Nayak, S.; *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 358 92–107.
12. Barakat, M.A.; *Arabian Journal of Chemistry* **2011**, 4, 361–377.
13. Fu, F.; Wang, Q.; *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 407–418.
14. Hon, D. N. S.; *Cellulose* **1994**, 1, 1
15. Hermanutz, F.; Meister, F.; Uerdingen, E.; *Chemical Fibres Int.* **2006**, 6, 342.
16. Nelson, David L.; Cox, M. M.; *Princípios de Bioquímica*. 5<sup>th</sup> ed.; Artmed: Porto Alegre, **2011**.
17. Maria, A. Panorama Setorial : Setor Florestal , Celulose e Papel.
18. Sixta, H.; *Handbook of Pulp*. 1<sup>st</sup> ed.; Wiley: Weinheim, 2006.

19. Emery, W.B.; Saad, Z.Y.; *Excavations at Saqqara. The tomb of Hemaka*. 1<sup>st</sup> ed.; Government Press: Cairo, **1938**
20. [http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet\\_eng.pdf](http://bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/estatisticas/booklet_eng.pdf), acessado em Novembro 2017.
21. Liebert, T. *Em Cellulose Solvents- Remarkable History, Bright Future Em Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*. ACS: New York, **2010**.
22. Alinat, E.; Delaunay, N.; Archer, X.; Gareil, P.; *Carbohydrates Polymers* **2015**, 128, 99.
23. <https://www.aoa.org/Documents/optometric-staff/Articles/Frame-Materials.pdf>; acessado em Novembro 2017.
24. Cao, J.; Sun, X.; Zhang, X.; Lu, C.; *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, 92, 167.
25. [http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[27128-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[27128-1-0].PDF); acessado em Novembro 2017.
26. Gaihre, B.; Jayasuriya, A.C.; *Materials Science and Engineering C* **2016**, 69, 733.
27. Salama, A.; El-Sakhawy, M.; Kamer, S.; *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**.
28. Xu, X.; Zhuang, X.; Cheng, B.; Xu, J.; Long, G.; Zhang, H.; *Carbohydrates Polymers* **2010**, 81, 541.
29. Hirano, S.; Nakahira, T.; Zhang, M.; Nakagawa, M.; Yoshikawa, M.; Midorikawa, T.; *Carbohydrate Polymers* **2002**, 47, 121.
30. Hirano, S.; Nakahira, T.; Zhang, M.; Nakagawa, M.; Yoshikawa, M.; Midorikawa, T.; *Carbohydrate Polymers* **1998**, 37, 311.
31. Zheng, L.; Meng, P.; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, 000, 1.
32. Bediako, J.K.; Wei, W.; Kim, S.; Yun, Y.; *Journal of Hazardous Materials* **2015**.
33. Iceivyon, R. L., Hasek, K. H., Davy, L. E. E. G. *Ind. Eng. Chem.* **1949**.
34. Parsons, J. L.; *Ind. Eng. Chem.* **1928**, 20, 491–493.
35. de Souza, M. V. N. Utilização do TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) na Oxidação de Álcoois Primários e Secundários **2004**, 27, 287–292.
36. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A.; *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2485–2491.
37. Varma, A. J., Kulkarni, M. P.; *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, **77**, 25–27.

38. Zhang, J., Jiang, N., Dang, Z., Elder, T. J. Ragauskas, A. J.; *Cellulose* **2008**, 15, 489–496.
39. Varma, A. J., Chavan, V. B.; *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 49, 245–250.
40. Prakash, B., Singh, P., Kedia, A., Singh, A., Dubey, N. K.; *J. Food Saf.* **2012**, 32, 279–288.
41. Shukla, R., Kumar, A., Singh, P., Dubey, N. K.; *Int. J. Food Microbiol.* **2009**, 135, 165–170.
42. Tripathi, P., Dubey, N. K.; *Postharvest Biol. Technol.* **2004**, 32, 235–245.
43. Sweeney, M. J., Dobson, A. D. W.; *Int. J. Food Microbiol.* **1998**, 43, 141–158.
44. Paster, N., Bullerman, L. B.; *Int. J. Food Microbiol.* **1988**, 7, 257–265.
45. Dionysio, R. B., Meirelles, F. V. P. Conservação de alimentos PUC-RIO 0–14.
46. Feltre, R. Química; Moderna: **2004**.
47. Colestino, S. M. C.; Princípios de Secagem de Alimentos. *Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária* **2010**.
48. Vasconcelos, M. A. da S., Filho, A. B. de M. Conservação de Alimentos. Ministério da Educação **2010**.
49. Heap, R.; *Comptes Rendus. 22e Congrès Int. du Froid* 2007, 1–5.
50. Stoecker, W. F.; *Ind. Refrig. Handb.* **1998**, 1–60.
51. Aun, M. V *et al.*; *Food Additives.* **2011**, 34, 177–186.
52. Pasteur, L. Conservação de alimentos por aditivos químicos **2012**, 42-58.
53. Brasil. Resolução no 04, de 24 de novembro de 1988. **1988**, 24716–24723.
54. Sparks, D. L.; *Elements* **2005**, 1, 193–197.
55. Raikwar, M. K.; Kumar, P.; Singh, M.; Singh, A.; *Veterinary World* **2008**, 1, 1, 28-30.
56. Duruibe, J. O.; Ogwuegbu, M. O. C.; Ekwurugwu, J. N.; *Int. J. Phys. Sci.* **2007**, 2, 5, 112-118.
57. McCally, M.; Life Support: The Environment and Human Health, Ed. MIT press, **2002**, Cap. 4.
58. Memon, J. R.; Memon, S. Q.; Bhangar, M.I.; Memon, G. Z.; El-Turki, A.; Allen, G. C.; *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2008**, 66, 260–265.
59. Anwar, J.; Shafique, U.; Zaman, W.; Salman, M.; Dar, A.; Anwar, S.; *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 1752–1755.
60. Gurgel, L. V. A.; Dissertação de mestrado: *Merceirização e modificação química de celulose e bagaço de cana de açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina:*

- Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV), Cu (II)*, UFOP, PROÁGUA, Ouro Preto – MG, **2007**.
61. Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, A.E.; Conrad, C.M.; *Textile Res. J.* **1959**, 29, 786.
  62. Duchemin, B.; Newman, R.; Staiger, M.; *Cellulose* **2007**, 14, 311.
  63. Tang, Z.; Li, W.; Xiao, H.; Miao, Q.; Huang, L.; Chen, L.; Wu, H.; *Polymers* **2017**, 9, 421. Tempo mono
  64. Gaylarde, C. C., Bento, F. M., Kelley, J.; *Rev. Microbiol.* 1999, 30, 1–10.
  65. Perez, D.S.; Montanari, S.; Vignon, M.R.; *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1417-1425.
  66. Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M.R.; *Cellulose* **2006**, 13:679–687.
  67. *Polymers* **2017**, 9, 421; Tang, Z.; Li, W.; Xiao, H.; Miao, Q.; Huang, L.; Chen, L.; Wu, H.; *Polymers* **2017**, 9, 421.
  68. Rolande, B.; Agnese, M.; Marco, C.; *Macromolecules* **2000**, 33, 7475.
  69. Isogai, A.; Usuda, M.; Kato, T.; Uryu, T.; Atalla, R. H.; *Macromolecules* **1989**, 22, 3168.
  70. Kim, U. J., Eom, S. H., Wada, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 778–781.
  71. Teixeira, V. G., Coutinho, F. M. B., Gomes, A. S.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 808.
  72. Balows A, Hauser WJ, Hermann KL, Isenberg HD, Shamody HJ.; *Manual of clinical microbiology*. 5.ed. **1991**, Washington, DC: American Society for Microbiology.
  73. Basu, M.; Guha, A.K.; Ray, L.; *Journal of Cleaner Production* **2017**, 151, 603-615.
  74. da Fonseca, J.C.. *Manual Para Gerenciamento de Resíduos Perigosos* **2009**  
<http://www.unesp.br/pgr/manuais/residuos.pdf>; acessado em dezembro 2017.