

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Campus Sorocaba

ANDRÉ MARTINS SENNA

**GÉIS DE ACETATO DE CELULOSE RETICULADOS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{+2} .**

Sorocaba
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Campus Sorocaba

ANDRÉ MARTINS SENNA

**GÉIS DE ACETATO DE CELULOSE RETICULADOS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE
ADSORÇÃO DE ÍONS Cu^{+2} .**

Dissertação apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais para obtenção do título de
mestre em Ciência dos Materiais

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto
Botaro

Sorocaba
2011

Ficha Catalográfica

S478g Senna, André Martins
Géis de acetato de celulose reticulados: síntese, caracterização e estudos de adsorção de íons Cu^{+2} / André Martins Senna. -- Sorocaba, 2011
84 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, 2011

Orientador: Vagner Roberto Botaro

Banca examinadora: Sergio Paulo Campana Filho, Leonardo Fernandes Fraceto

Bibliografia

1. Isoterma de Langmuir. 2. Adsorção química. 3. Hidrogéis. I. Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 660.29

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA**

Rodovia João Leme dos Santos, km 110
Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-6000
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo - Brasil
<http://www.ppgcm.ufscar.br/> : ppgcm@ufscar.br



Pós-Graduação UFSCar
multiplicando conhecimento

ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDRÉ MARTINS SENNA DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA.

Aos quinze dias do mês de março de 2011, às 10:00h na Sala AT 10 (Prédio de aulas teóricas) da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, reuni-se a comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, da Universidade Federal de São Carlos/campus Sorocaba, Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, campus Sorocaba, Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho, da Universidade de São Paulo - USP/campus São Carlos, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de Mestrado do discente **ANDRÉ MARTINS SENNA**, intitulada: "Géis de Acetato de celulose reticuladas: síntese, caracterização e estudos de adsorção de íons cobre" de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO

Prof. Dr. LEONARDO FERNANDES FRACETO

Prof. Dr. SÉRGIO PAULO CAMPANA FILHO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minhas irmãs, aos meus amigos e ao meu orientador Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro que sempre foi uma pessoa muito boa comigo no decorrer deste trabalho.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde, paz e muita força para realizar este trabalho.

Aos meus pais, Mael e Maria, que sempre nos momentos difíceis me confortaram e me incentivaram para continuar neste caminho que escolhi. Obrigado por acreditar em mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro que me recebeu de portas abertas na Universidade Federal de São Carlos e me deu a oportunidade de realizar este trabalho, e com certeza já o considero como um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Antonio Riul Junior, coordenador do programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais que nunca mediu esforços para nos ajudar.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Junior Aparecido Menezes que nunca mediu esforços para me ajudar.

Aos técnicos dos laboratórios: Mônica, Flávio, Lúcio e Juliana que sempre foram gentis e muito prestativos.

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas sínteses de géis derivados de acetato de celulose com grau de substituição (GS) 2,5 por intermédio de reações de esterificação e reticulação entre grupos hidroxílicos e o dianidrido do ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (PMDA). Após a síntese dos géis, os mesmos foram estudados como substrato para adsorção de íons Cu^{+2} . As caracterizações do acetato de celulose e seus derivados foram realizados através das técnicas: TGA (Análise termogravimétrica), espectroscopia na região do infravermelho, retro titulação (conhecida como titulação de retorno) para determinar o grau de substituição (GS) do acetato de celulose e microscopia de força atômica (AFM). Os géis foram sintetizados com as razões molares PMDA/grupos OH: 1:1, 1:1.5, 1:3 e 3:1. A confirmação da reação de esterificação foi possível através das análises da espectroscopia na região do infravermelho e TGA e a confirmação da adsorção de íons cobre foi possível através da análise de TGA, onde foi possível evidenciar através da comparação das curvas dos géis sem íons cobre adsorvidos com as curvas dos géis com íons cobre adsorvidos. Foi obtida uma isoterma de adsorção de íons cobre baseados no modelo de Langmuir. Os resultados da determinação de ligações cruzadas através da teoria de Flory-Rehner mostraram que a densidade de ligações cruzadas foi maior no gel sintetizado com excesso de PMDA e menor no gel sintetizado com estequiometria 1 mol de PMDA : 3 mol de OH .

GELS OF CELLULOSE ACETATE SCREENING: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDIES FOR ADSORPTION OF IONS Cu^{+2} .

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of gels derived from cellulose acetate, degree of substitution (DS) 2.5, through by esterification and crosslinking reactions between hydroxyl groups and acid dianhydride benzene- 1, 2, 4, 5-tetracarboxylic (PMDA). After the synthesis of gels, they carried out as substrates for adsorption of Cu^{+2} . The characterizations were performed using the techniques: TGA Analysis spectroscopy infrared (FTIR), back titration to determine the degree of substitution (GS) of cellulose acetate and atomic force microscopy (AFM). The gels were synthesized with the stoichiometric following ratios (PMDA/OH): 1:1, 1:1.5, 1:3 and 3:1. Confirmation of the esterification reaction was possible by analysis of FTIR and TGA and confirmation of the adsorption of copper ions was possible through the analysis of TGA where it was observed by comparing the curves of the gels without copper ions adsorbed to the curves of the gels with copper ions adsorbed. Was obtained by an adsorption isotherm of copper ions based on the Langmuir model. The results of determination of cross-links through the theory of Flory-Rehner showed that the crosslink density was higher in the gel synthesized with excess PMDA and lower in the gel synthesized with 1 mol of PMDA stoichiometry: 3 mol of free OH.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do hidrogel	16
Figura 2- Unidade de (β) D-glucopiranosose	20
Figura 3- Estrutura química da celulose	21
Figura 4- Estrutura química da celulose com a indicação das ligações de hidrogênio	23
Figura 5- Formação de uma rede polimérica através da polimerização de grupos terminais	27
Figura 6- Formação de uma rede polimérica através da reticulação das cadeias.	27
Figura 7- Estrutura química do PMDA.....	31
Figura 8- Fotos da síntese dos géis.....	37
Figura 9- Malha Mesh para padronizar a área de superfície das amostras	38
Figura 10- Fotografia do sistema de agitação.....	38
Figura 11- Dispositivo para fazer análise as pastilhas para análise de FTIR	41
Figura 12- Fotografia dos filmes de géis	45
Figura 13-Espectro de FTIR do AC padrão	46
Figura 14- Espectro de FTIR do Ac usado na síntese dos géis	47
Figura 15-Espectro de FTIR do PMDA	48
Figura 16- TGA do Acetato de celulose	49
Figura 17- Estrutura química da celobiose	51
Figura 18- Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR11)	53
Figura 19-Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR12)	53
Figura 20- Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR13)	54
Figura 21- Rede polimérica com alta densidade de ligações cruzadas.....	55
Figura 22-Rede polimérica com baixa densidade de ligações cruzadas....	55

Figura 23- Corpo de prova do GR13 seco (esquerda) e o corpo de prova após o intumescimento no equilíbrio em acetona (direita)	56
Figura 24- Relação entre Mc e %S	58
Figura 25-Equação química da síntese do gel.....	57
Figura 26- Espectros de FTIR do AC e do gel GR31	60
Figura 27- Curvas de análises de TGA	61
Figura 28- Curva da primeira derivada das curvas de TGA	62
Figura 29- Micrografia de força atômica do AC em 2D e 3D	63
Figura 30- Micrografia de força atômica do GR31	63
Figura 31- Micrografia de força atômica do GR11.....	64
Figura 32-Efeito do tempo de contato do GR11, GR12 e GR13	65
Figura 33-Efeito do tempo de contato do GR31	65
Figura 34-Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{+2} do GR11, GR12 e GR13.	66
Figura 35- Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{+2} do GR31	67
Figura 36-Reação de ionização dos grupos de ácido carboxílico dos géis ..	67
Figura 37- Curva de pH 4,5 em função do tempo de contato	68
Figura 38- Curva de pH 10 em função do tempo de contato	68
Figura 39- Fotografia do GR11 antes do contato com a solução de íons Cu^{+2} (A) e após 2, 4, 6, 8, 10 e 20 minutos de contato coma solução de íons Cu^{+2} em pH 4,5 ..	70
Figura 40-Fotografia do GR31 após do contato com a solução de íons Cu^{+2} em pH 10	70
Figura 41- Curvas de TGA dos Géis com e sem Cu^{+2} adsorvido	71
Figura 42- Ampliação da curvas de TGA de 400 a 900° C	71
Figura 43 - Gel com Cu^{+2} adsorvido após secagem	73
Figura 44-Gel após a desorção com HCl 0,1M	73
Figura 45-Gel após a adsorção de Cu^{+2} novamente	74
Figura 46-Isoterma de Langmuir do GR31 obtida em pH 10	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Grau de substituição (GS) do Acetato de celulose	50
Tabela 2 Nomes que representarão os géis de PMDA	50
Tabela 3-Massa necessária de PMDA de acordo com a estequiometria..	52
Tabela 4-Tabela obtida para a determinação de M_c , com a aplicação da teoria de Flory-Rehner	54
Tabela 5- Dados obtidos através da teoria de Flory-Rehner	58
Tabela 6-Tabela de quantidade máxima de adsorção Q_{max} em pH 4,5 ..	69
Tabela 7-Tabela de quantidade máxima de adsorção Q_{max} em pH 10 ...	69
Tabela 8- % Cu desorvido em solução de HCl 0,1M	72
Tabela 9- Propriedades de adsorção do GR31	75
Tabela 10- Comparação da capacidade de adsorção.....	76

Sumário

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 A produção e utilização de celulose e seus derivados	15
1.2 A celulose e seus derivados como matéria-prima	15
1.3 Géis de acetato de celulose	16
1.4 A poluição ambiental	17
1.5 A poluição dos recursos hídricos	17
1.6 O hidrogel como agente quelante	18
1.7 Objetivos	18
1.7.1 Gerais	18
1.7.2 Específicos	19
2. PRESSUPOSTOS TEÓRICOS/FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1 Celulose	20
2.2 Estruturas cristalinas da celulose	22
2.3 Regiões amorfas da celulose	24
2.4 Ésteres de celulose	24
2.5 O acetato de celulose	25
2.6 Ligações cruzadas	25
2.7 Redes poliméricas	26
2.8 Hidrogéis	28
2.8.1 Hidrogéis neutros	29
2.8.2 Hidrogéis iônicos	29
2.9 Agente reticulador	30
2.10 Ácidos tetracarboxílicos	31
2.11 Adsorção química	31
2.11.1 Processo de adsorção	31
2.11.2 Isotermas de Adsorção	32
2.11.3 Isoterma de Langmuir	32
2.12 Determinação da densidade de ligações cruzadas	33
2.13 Análises termogravimétricas	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Síntese dos géis	35

3.1.1 Matéria prima	35
3.1.2 Purificação dos reagentes	35
3.1.3 Determinação do grau de substituição no acetato de celulose (GS) fornecido pelo grupo RHODIA [®]	35
3.1.4 Procedimento de Síntese	36
3.2. Estudo de adsorção de íons de cobre	37
3.2.1 Estudo do efeito do tempo de contato	38
3.2.2 Estudo em função do pH	39
3.2.3 Isotermas de adsorção	40
3.2.4 Análise de desorção	40
3.3. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR)	41
3.4. Termogravimetria (TGA)	41
3.5. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta	42
3.6. Determinação da densidade de ligações cruzadas de acordo com a teoria de Flory Rehner	42
3.6.1 Determinação da densidade dos hidrogéis	43
3.6.2 Determinação do volume inicial	43
3.6.3 Determinação do volume da amostra intumescida.....	44
3.6.4 Determinação de ligações cruzadas.....	44
3.7 Preparação de filmes poliméricos para obtenção de imagem através da microscopia de força atômica	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Resultados da síntese dos hidrogéis	46
4.1.1 Apresentação da análise das matérias primas	46
4.1.1a Espectroscopia na região do infravermelho	46
4.1.1b Análises Térmicas	48
4.1.1c Apresentação dos resultados das análises de determinação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose	49
4.1.2 Discussão dos resultados da síntese dos hidrogéis	51
4.1.2a Cálculo para descobrir a massa necessária para reagir estequiometricamente com os grupos OH livres	52
4.1.3- Lavagem dos géis	52
4.2 Caracterizações dos géis	52
4.2.1 Determinação da Densidade de ligações cruzadas	53

4.2.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do hidrogel	59
4.2.3 Análises térmicas	61
4.2.4 Resultados de microscopia de força atômica	62
4.3 Resultados dos estudos da capacidade de adsorção de íons Cu^{+2}	64
4.3.1 Efeito do tempo de contato	64
4.3.2 Estudo em função do pH	66
4.3.3 Caracterização dos géis com Cu^{+2} adsorvido	70
4.3.4 Análises de desorção	72
4.3.5 Isoterma de adsorção.....	74
4.3.6 Comparação da capacidade de adsorção do GR31 com polieletrólitos comerciais e adsorventes de outras literaturas.....	75
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS/CONCLUSÕES	79
5.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	79
6 REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

1.1 A produção e utilização de celulose e seus derivados.

Segundo historiadores, a humanidade começou a utilizar a celulose em forma de fibras aproximadamente no ano de 105 d.c com a invenção do papel feita pelos chineses, a partir deste momento, a celulose começou a fazer parte do dia a dia da humanidade. Hoje, pleno século XXI, era digital, era das grandes revoluções tecnológicas e a era de grandes avanços científicos, já é de conhecimento de toda a comunidade científica as características químicas e físicas da celulose, que são de grande importância no ponto de vista tecnológico, pois, conhecendo-se com precisão sua estrutura química, o tamanho médio de suas cadeias e como estas se comportam e estão arrançadas, foi possível desenvolver novos materiais, como por exemplo: os ésteres de celulose como o acetato de celulose, o nitrato de celulose, butirato de celulose etc...

1.2 A celulose e seus derivados como matéria-prima.

A celulose como matéria-prima tem grandes vantagens: está presente com grande abundância nos vegetais, é biodegradável, renovável e disponível a baixo custo. Desvantagem: Na forma “*in natura*” é insolúvel em solventes orgânicos convencionais devido às fortes interações intermoleculares de ligação de hidrogênio que existem entre as cadeias de celulose. Para contornar este quadro... Reagem-se anidridos dos ácidos orgânicos como ácido acético, ácido butanóico e ácido mineral como o ácido nítrico com os grupos OH das moléculas de celulose provocando-se reações de esterificação catalisadas com ácido sulfúrico concentrado e formando-se ésteres de celulose (acetato de celulose, butirato de celulose, e nitrato de celulose) com variabilidade de graus de substituições de grupos OH das moléculas de celulose.

Uma vez que se substituem os grupos OH por radicais como o acetil e butil, as cadeias tornam-se mais hidrofóbicas, com isso, a dissolução em solventes orgânicos convencionais é possível devido às interações intermoleculares serem bem menos intensas e assim as moléculas dos solventes conseguem romper estas interações provocando-se a dissolução.

Estes ésteres de celulose têm várias aplicações: o acetato de celulose é empregado na produção de fibras têxteis, filtros industriais, filtros de cigarros, filmes fotográficos, revestimentos de papéis, vidros e membranas, o butirato de celulose é utilizado em produções de vernizes, revestimentos e adesivos termoplásticos, e o nitrato de celulose é empregado em aplicativos de proteção e decoração de revestimentos de laca e produção de explosivos.

1.3 No que se segue são comentados aspectos deste trabalho

Nesse trabalho as hidroxilas livres nas cadeias poliméricas do acetato de celulose foram esterificadas utilizando a trietilamina como catalisador e o dianidrido do ácido 1,2,4,5 benzenotetracarboxílico (PMDA) como agente reticulador, foram sintetizados géis com diferentes graus de entrecruzamento.

PARTE EXPERIMENTAL:

GR11, gel com 1mol de PMDA : 1mol de grupos OH livres

GR12, gel com 1mol de PMDA : 1.5 de OH livres

GR13, gel com 1 mol de PMDA : 3 mol de OH livres

GR31, gel com 200% de excesso de PMDA em relação aos grupos OH livres

A escolha do acetato de celulose com GS 2,5 foi devido a sua boa solubilidade em solventes convencionais como a acetona (propanona) e também o fato do acetato de celulose ser derivado de uma fonte renovável como a celulose, que está presente em grande abundância nos vegetais e possui um custo relativamente baixo.

A figura 1 mostra a estrutura química do hidrogel derivado do acetato de celulose:

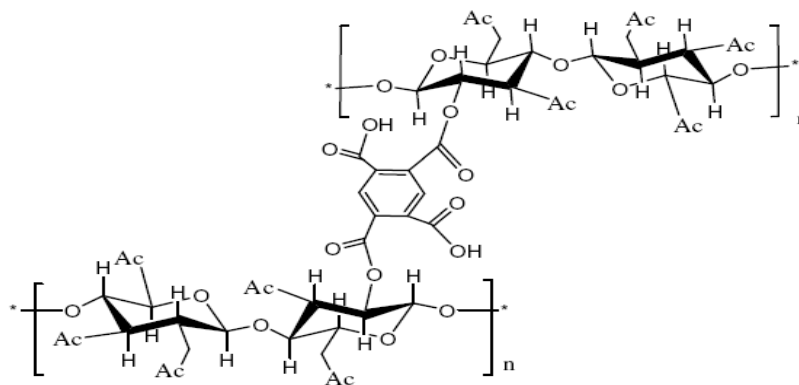


Figura 1- Estrutura química proposta para o hidrogel.

Analisando-se a estrutura química do gel é possível verificar que ocorre a formação de dois grupos carboxílicos após a reação de reticulação. Esses grupos podem ser empregados para a formação de complexos de íons metálicos quando o gel estiver em solução aquosa de íons cobre II, portanto, o hidrogel pode agir como um agente de adsorção de íons Cu^{+2} , cada unidade repetitiva apresenta dois dentes de complexação, uma vez que o mesmo é um polímero, podemos então classificar o referido gel como um agente de complexação polidentado.

Neste trabalho foi possível estudar a adsorção de íons cobre em função do grau de entrecruzamento. Foi observado que quanto maior o grau de entrecruzamento, maior a quantidade de grupos carboxilatos e conseqüentemente maior adsorção de íons cobre II.

1.4 A poluição ambiental

Em princípio, qualquer atividade humana causa impactos ambientais. Por conseguinte, a exploração de recursos naturais tem causado uma gama variada de danos ambientais. Atualmente existe uma preocupação maior com os riscos ambientais do que nas décadas passadas. Os desequilíbrios são detectados, em uma grande variedade de macrofenômenos como a destruição da camada de ozônio. Além disso, questões como o aquecimento global, a poluição das águas, do ar e dos solos também têm sido considerado como uma ameaça ao planeta. Portanto existe uma preocupação constante em como explorar os recursos naturais e, ao mesmo tempo, conseguir atingir o desenvolvimento sustentável (Canettieri, 2004).

1.5 A poluição dos recursos hídricos.

A água é um recurso hídrico imprescindível à vida. Trata-se de um recurso indispensável para o abastecimento público doméstico e industrial, para a geração de energia elétrica, irrigação de lavouras, dessedentação de animais, lazer, recreação, turismo, pesca, agricultura e proteção ambiental. Atualmente a terra possui cerca de 6 bilhões de habitantes os quais já sobrecarregam os suprimentos de água doce disponíveis. De toda água existente na Terra, 97,3% é água salgada e apenas 2,7% é água doce. Cerca de 77,2% da água doce encontra-se na forma de gelo e nas calotas polares e apenas 22,4% tratam-se de águas subterrâneas e 0,4% de águas superficiais, sendo que esta última é que se encontra disponível para consumo humano, a irrigação e o uso industrial (Montaigne, 2002).

Contaminações com metais pesados: como Cu (II), Cd (II), Hg (II), Pb (II) e outros tornaram-se um perigo ecotoxicológico de interesse fundamental e crescente importância devido à sua importância de acumular-se em órgãos vitais de seres humanos e animais. Eles não são degradados em produtos finais inofensivos e são acumulados na cadeia alimentar, por isso tornam-se um grande perigo para os organismos vivos. A preocupação com este problema conduziu ao desenvolvimento de tecnologias alternativas para efetuar a remoção destes poluentes de efluentes aquosos. Várias técnicas têm sido adotadas para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, como: precipitação química, adsorção, eletrólise, troca iônica e osmose reversa. (Üçer *et al.*, 2005).

A remoção de metais pesados: as técnicas de adsorção entre outras, que usam vários modelos de adsorventes orgânicos, inorgânicos, naturais, sintéticos, ativados ou modificados são procedimentos largamente empregados nos estudos de tratamento de resíduos, porém alternativas de baixo custo e adsorventes ainda são necessários (Üçer *et al.*, 2005).

A celulose e os materiais lignocelulósicos são suportes particularmente atrativos, visto que eles estão disponíveis a baixo custo e são obtidos de fontes renováveis, apresentando excelentes propriedades mecânicas, resistência térmica e estabilidade dimensional. Além disso, os grupos hidroxila presentes na celulose, lignina e polioses podem ser quimicamente modificados para produzir materiais com novas propriedades. Desta maneira, a superfície desses materiais pode ser prontamente modificada através da introdução de grupos ligantes, que têm a habilidade de complexar metais através de processos químicos de baixo custo para produzir materiais com considerável capacidade de adsorção e troca iônica (Torres *et al.*, 2005; Karnitz *et al.*, 2007).

1.6 O hidrogel como agente quelante

A poluição da água é um dos mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna. A contaminação de águas e solos por metais pesados é uma das formas de poluição do meio ambiente que mais tem alertado os órgãos ambientais. Esses órgãos têm realizado um controle rigoroso as indústrias que usam metais pesados em seus processos, pois, caso o efluente destes processos forem tratados de maneira inadequada, poderão trazer sérios problemas ao ecossistema e provocar efeitos adversos graves.

Analisando-se a estrutura química do hidrogel, os dois grupos carboxílicos livres que se formam na reação de entrecruzamento podem ser úteis para complexar íons metálicos, tornando o gel um agente quelante polidentado, onde cada unidade repetitiva tem dois dentes de complexação

1.7 Objetivos

1.7.1 Gerais

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar e caracterizar géis de acetato de celulose. Os géis foram sintetizados através da reticulação das cadeias do acetato de celulose comercial com o PMDA (dianidrido do ácido 1,2,4,5 Benzenotetracarboxílico. Visando obter um material com ótimas capacidades de adsorção de íons Cu^{+2} .

Foram realizados estudos da capacidade de adsorção de íons Cu^{+2} pelos materiais.

1.7.2 Específicos

- Caracterizar os produtos e as matérias-primas por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria (TGA), microscopia de força atômica (AFM).
- Determinar a densidade de ligações cruzadas e a massa molar média entre pontos de entrecruzamento (M_c) com o método baseado na teoria de Flory-Rehner,
- Obter isotermas de Langmuir para os géis derivados do acetato de celulose.
- Determinar o grau de substituição (GS) do acetato de celulose com o uso da titulação de retorno de acordo com a norma ASTM D 871-96.

2 PRESSUPOSTOS TEÓRICOS/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Celulose

Embora a celulose do algodão tenha sido utilizada em aplicações têxteis por milhares de anos, não foi até 1839 que Anselme Payen isolou e nomeou o mesmo polissacarídeo da madeira. As características hidrofílicas e absorventes da celulose foram conhecidos por um período de tempo equivalente. Com o advento dos absorventes descartáveis nos últimos anos, a demanda por fibras de celulose em aplicações absorvente aumentou dramaticamente. A importância das interações água-celulose também se reflete na quantidade volumosa de literatura dedicada ao assunto (Raymond, 2002)

A celulose é um homopolímero natural (poli- β (1,4)-D-glucose), não ramificado, fibroso, com configuração sindiotática e insolúvel em água. Esse é o material natural mais abundante no reino vegetal e o principal componente da madeira e das fibras vegetais. Ele é composto de unidades de (β) D-glucopiranosose (fig. 2), unidas através de ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4. Na cadeia de celulose cada mero de (β) D-glucopiranosose se encontra girado de 180° em relação à próxima unidade. (Osullivan, 1997) (Hon, 1994) (Lehninger, 1995) (Boyd Morrison, 1983).

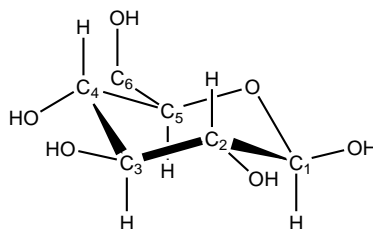


Figura 2- Unidade de (β) D-glucopiranosose

Como uma matéria-prima química, a celulose tem sido usada por cerca de 150 anos. A Hyatt Companhia Industrial, em 1987, demonstrou que novos materiais poderiam ser produzidos em escala industrial pela modificação química da celulose. Com este conhecimento veio um aumento no uso de fibras sintéticas baseadas na celulose da madeira, ao invés de fibras de celulose nativa, para tecidos e produtos tecnológicos.

Do ponto de vista atual, a celulose é o polímero orgânico mais abundante, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ de toneladas da produção total anual de biomassa, e é considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis.

A figura 2 mostra a estrutura molecular da celulose como um polímero de carboidrato gerado por moléculas (β) D-glucopiranosose que estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono (C4) e o átomo de carbono um (C1) (β -1,4-glucano), que é, em princípio, a maneira pela qual a celulose é biossintetizada. Como resultado, a celulose é um polímero extenso de cadeia linear, com um grande número de grupos hidroxila, três por unidade de anidroglicose (AGU), presente na conformação termodinamicamente mais estável, 4C_1 . Para acomodar os ângulos de ligação das ligações de hidrogênio dos acetais, todo segundo anel AGU é girado de 180° no plano. Desta maneira, duas unidades estruturais adjacentes definem o dímero celobiose que é a unidade repetitiva da celulose .

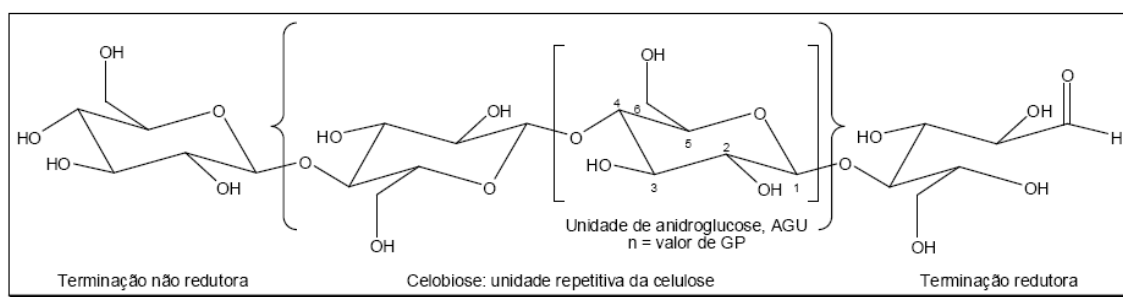


Figura 3 -Estrutura química da celulose

O comprimento da cadeia de celulose é expresso em número de constituintes AGUs (grau de polimerização, GP), e varia com a origem e o tratamento da matéria-prima. No caso de polpa de madeira, os valores são tipicamente de 300 a 1700. Algodão e outras fibras de plantas têm valores de GP na faixa de 800 a 10.000; valores de GP similares são observados em celulose bacteriana. Fibras regeneradas de celulose contêm 250 a 500 unidades repetitivas por cadeia. Através do tratamento ácido e hidrólise catalisada por celulase, a celulose pode ser decomposta quantitativamente a D-glucose. A degradação parcial das cadeias produz substratos de celulose na forma de pó, do tipo celulose microcristalina (como avicel) com valores de GP entre 150 e 300.

A estrutura molecular confere à celulose as seguintes propriedades características: hidrofiliabilidade, quiralidade, degradabilidade e ampla variabilidade química iniciada pela alta reatividade dos grupos hidroxila (OH). Eles também são a base para extensas redes de ligações de hidrogênio entres os grupos OH, que dão à celulose uma multidão de estruturas de fibras parcialmente cristalinas. As propriedades da celulose são, portanto, determinadas por

uma ordem hierárquica definida em estrutura supramolecular e organização (Klemm *et al.*, 2005).

2.2 Estruturas cristalinas da celulose

A celulose possui diferentes formas cristalinas (polimorfismo), que foram constatadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia do infravermelho e estudos de difração dos raios X. Esses estudos mostraram que possui seis estruturas polimórficas, que recebem os seguintes nomes: celulose I, celulose II, celulose III_I, celulose III_{II}, celulose IV_I e celulose IV_{II}. (citado por Alvarenga V.O, 2008, p. 9)

Das seis formas polimórficas, a mais estudada é a celulose I, que é a celulose nativa, isto é, na forma como ela é encontrada na natureza. A celulose II, a segunda forma polimórfica mais estudada, pode ser obtida através de dois processos: 1) mercerização, que consiste em um tratamento com NaOH ou 2) regeneração, que consiste em solubilizar a celulose em algum solvente, e em seguida, precipitá-la adicionando água ao sistema. As celuloses III_I e III_{II} são formadas, respectivamente, pelo tratamento, da celulose I e II, com amônia ou amina. Obtemos as celuloses IV_I e IV_{II} aquecendo, respectivamente, as celuloses III_I e III_{II}, em glicerol, a 206 °C (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 10).

Dois linhas de investigações são utilizadas para explicar as diferenças entre as duas formas alomorficas da celulose I. Uma delas se baseia em estudos difratométricos, que indicam que a forma I α possui estrutura triclínica, com uma cadeia por célula unitária, e sem unidades equivalentes de anidrogucose. Os estudos sugerem que a forma I β possui células monoclinicas de grupo espacial P2, com duas cadeias por célula unitária e eixos em dupla hélice, simetricamente coincidentes com as cadeias, obrigando que as unidades adjacentes de anidrogucose sejam simetricamente equivalentes. A outra linha de estudos se baseia em estudos espectrométricos, que apontam para similares estruturas secundárias, que se diferenciam apenas nas diferentes ligações de hidrogênio entre as cadeias. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 10)

A fase I α é termodinamicamente mais estável e pode ser transformada, quase inteiramente, em I β , por tratamento térmico. Apesar da grande quantidade de estudos com as diferentes formas alomorficas da celulose I, as diferenças entre elas não estão ainda completamente esclarecidas. (citado por OLIVEIRA, 2008, p.10)

Durante a transformação polimórfica da celulose I para celulose II, através da mercerização ou regeneração, o empacotamento cristalino da forma nativa, cadeias paralelas, se rearranja em um empacotamento antiparalelo, característico da forma polimórfica II. Essa

transformação polimórfica é irreversível e normalmente acompanhada por uma diminuição na cristalinidade do material. Processos, *in vitro*, indicam que a forma termodinamicamente favorável é a forma polimórfica da celulose II. (citado por OLIVEIRA, 2008, p.10)

A estrutura da celulose II possui duas cadeias por unidade de célula e um grupo espacial P2₁. Estudos de espalhamento de nêutrons, RMN 2D spin-exchange e dados de difração sincotrons da celulose II confirmam o arranjo antiparalelo proposto por difração de raios-X e indica que as cadeias apresentam diferenças nas conformações do esqueleto, mas similaridades nas conformações dos grupos hidroximetil. (citado por V.O Alvarenga, 2008, p. 10)

A classificação, cadeias paralelas e antiparalelas, utilizada acima se referem às seguintes definições: Quando dentro de uma mesma célula unitária, as cadeias de celulose apresentam a mesma direção das ligações glicosídicas 1→4 diz-se que as cadeias são paralelas. Se uma das cadeias possui uma ligação glicosídica, correspondente a direção positiva do eixo da fibra, e a segunda cadeia têm a ligação no sentido negativo do eixo da fibra, o arranjo dessas cadeias é dito antiparalelo. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 11)

As celuloses III_I e III_{II} são obtidas, reversivelmente, a partir das celuloses I e II, respectivamente. Enquanto as formas alotrópicas IV_I e IV_{II} são obtidas, irreversivelmente, a partir das celuloses III_I e III_{II}, respectivamente. (citado por OLIVEIRA, 2008, p.11)

A estrutura altamente cristalina e organizada da celulose se deve aos grupos hidroxilas, que ficam a mostra nas cadeias poliméricas lineares e formam fortes ligações de hidrogênio intra- e intermolecular, como pode ser observado na figura 2.2.1 Devido à essa alta cristalinidade natural, a celulose não é solúvel em solventes convencionais e a solubilidade das fibras de celulose vem apenas de seus segmentos amorfos e/ou componentes não celulosídicos. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 11).

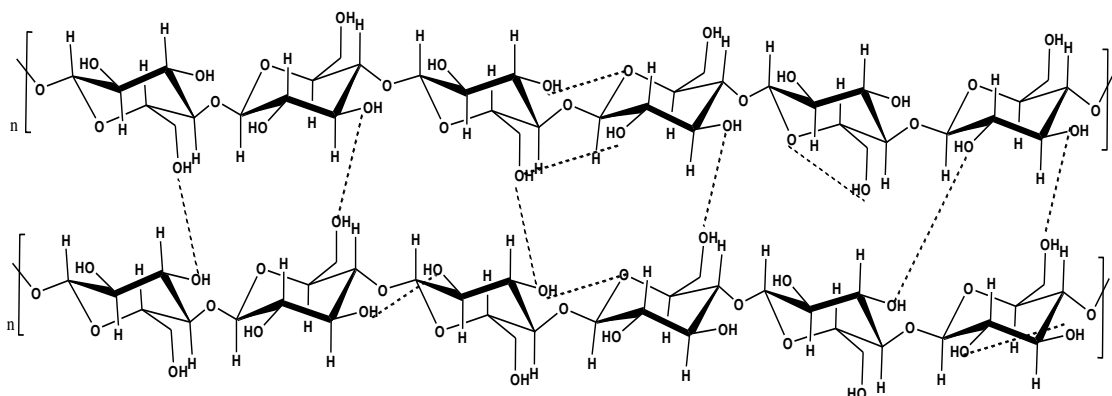


Figura 4- Estrutura química da celulose com a indicação das ligações de hidrogênio.

2.3 Regiões amorfas da celulose

Apesar de seu alto grau de cristalinidade, a celulose apresenta também regiões menos ordenadas, conhecidas como regiões amorfas, normalmente situadas na superfície das microfibrilas. As microfibrilas são formadas pelo empacotamento das fibrilas e as fibrilas são feixes de cristalitos de celulose. As microfibrilas, por sua vez, formam as macrofibrilas. As micro e macrofibrilas são as unidades de construção das fibras de celulose. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 12)

Como a interação solvente celulose se dá em regiões amorfas da cadeia, uma vez que, as regiões altamente empacotadas são muito densas e inacessíveis aos solventes, a caracterização da fase amorfa é de extrema importância, pois, ela pode ser o primeiro passo na descoberta dos detalhes do arranjo das moléculas quando em solução. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 12)

Visando melhorar o acesso do solvente às cadeias de celulose, é comum o emprego de técnicas, onde as cadeias são desintegradas em uma determinada extensão, usando ar ionizado (Ass et al., 2006), tratamentos termo mecânicos, ativação enzimaticamente controlada, etc...(citado por OLIVEIRA, 2008, p.12)

2.4 Ésteres de celulose

Os primeiros derivados de celulose sintetizados em laboratório e produzidos em escala industrial foram os ésteres de celulose de ácidos orgânicos e inorgânicos. Esses ésteres se formam quando os grupos hidroxilas das cadeias de celulose são substituídos por grupos acila. A diminuição da quantidade de grupos $-OH$ na cadeia de celulose, leva a formação de derivados, normalmente mais solúveis, um vez que, passamos a trabalhar com materiais menos cristalinos devido a diminuição das possibilidades de ligação de hidrogênio intra e intermolecular.

Os ésteres de celulose mais importantes produzidos industrialmente são acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB). Esses ésteres de celulose, mesmo sendo, normalmente, mais caros que termoplásticos originados de petróleo, são produzidos em grande escala por causa de suas excelentes propriedades.

Tanto a natureza do grupo substituinte, tanto a extensão em que os grupos hidroxilas são substituídos por esses grupos, levam as diferentes propriedade térmicas, mecânicas e físico químicas. Para saber a extensão da substituição das hidroxilas por grupos acilas em um

determinado éster de celulose, usa-se o termo grau de substituição (GS), que corresponde ao número médio de grupos substituintes por unidade de anidroglicose. Os valores do grau de substituição podem variar de valores próximos a 0 até o valor máximo de substituição (FREIRE et al., 2005) (OLIVEIRA., 2002) (SAMIOS et al., 1997).

Além da possibilidade de substituir os grupos hidroxilas por diferentes grupos acilas em diferentes extensões, a combinação de dois ou mais grupos acetil, diferentes, em uma mesma cadeia celulosídica é de grande interesse em diversos campos, uma vez que podemos combinar propriedades presentes em diferentes derivados em várias proporções. A determinação do grau de substituição, de cada um dos substituintes, em ésteres de celulose com diferentes substituintes, em geral, encontra muitas limitações e é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. (citado por V.O Alvarenga, 2008, p.13)

Ésteres de celulose vêm sendo empregados na fabricação de fibras têxteis, materiais plásticos, filmes, blendas poliméricas, excipientes e cápsulas para a indústria farmacêutica, filtros de cigarro, reforço em materiais compósitos etc. (citado por OLIVEIRA, 2008, p. 13)

2.5. O acetato de celulose.

O acetato de celulose (AC) é um polímero de grande importância industrial, sua utilidade inclui fios de algodão para a indústria têxtil, filtros, filmes fotográficos transparentes e pigmentados e na composição de plásticos, como aqueles utilizados para compressão, extrusão, injeção e, em menor extensão, para revestimento de superfícies. Esse é um polímero amorfo, não tóxico e inodoro. É resistente a ácidos fracos, estável em óleos minerais e permeável a vapor d'água e a álcool, sendo um material termoplástico que possui custo reduzido (SAMIOS et al., 1997)

Se considerarmos a afinidade dos grupos que constituem a cadeia polimérica do acetato de celulose com a água, concluímos que os grupos acetil são hidrofóbicos e os grupos hidroxila são hidrofílicos e podem formar ligações de hidrogênio com a água. Acetato de celulose com grau de substituição 2,5, apresenta aproximadamente 16% em massa de água absorvida, quando este se encontra em equilíbrio com a água (KHULBE, 2004).

2.6 Ligações cruzadas

As ligações cruzadas podem ser introduzidas durante a reação de polimerização, usando-se reagentes polifuncionais, ou por tratamento posterior. As propriedades físicas de polímeros contendo ligações cruzadas (ou polímeros reticulados) e de polímeros lineares ou

ramificados diferem amplamente. Estes últimos podem escoar com a aplicação, porque as moléculas podem deslizar umas sobre as outras quando a energia térmica fornecida ultrapassa a energia das interações intermoleculares.

Nos polímeros com ligações cruzadas, as cadeias estão unidas covalentemente, formando uma rede no espaço tridimensional, de modo que a sua separação pelo calor ou por outro meio qualquer implica em degradação do material polimérico. Pelo mesmo motivo, esses sistemas contendo ligações cruzadas podem apenas absorver as moléculas do solvente, promovendo o intumescimento do material, mas sua dissolução verdadeira é impossível, pois essa ocorre somente quando cadeias não reticuladas são separadas pela ação de solventes. O grau de intumescimento depende da densidade de ligações cruzadas, isto é, do grau de fechamento do retículo, e constitui a base de um método experimental para a determinação do tamanho médio dos segmentos entre os pontos de cruzamento de cadeias, M_c . Da mesma forma que o grau de ramificação afeta as propriedades de um dado polímero, a densidade de ligações cruzadas também exerce grande influência sobre o comportamento físico do material. Os polímeros lineares e os ramificados podem ser moldados pelos processos de injeção e extrusão, em razão da sua fusibilidade, sendo, por isso chamado de polímeros termoplásticos. Os polímeros contendo ligações cruzadas, em razão de sua infusibilidade, não podem ser moldados por esses processos e são chamados de polímeros termorrígidos ou termofixos. Os artefatos produzidos com esses polímeros são moldados em estágio anterior à formação do polímero reticulado e a formação das ligações cruzadas ocorre durante a moldagem, com aplicação de calor e pressão. Após o processamento, o material torna-se termorrígido. Essas diferenças estruturais, que implicam nos diferentes processos de moldagem, originaram o critério de classificação onde os polímeros são descritos como termoplásticos e termorrígidos (AKCELRUD, 2007).

2.7 Redes poliméricas

Redes poliméricas são redes moleculares, formadas por ligações covalentes e ou interações físicas entre macromoléculas. Essas interações entre as macromoléculas recebem o nome de ponto de junção. É importante ressaltar que, em redes poliméricas, pontos adjacentes de junção são separados por subcadeias normalmente lineares, formadas por muitas ligações covalentes.

As propriedades de uma rede polimérica são determinadas pela estrutura e pelo comprimento das sub-redes entre os pontos de junção, pela estrutura e comprimento das cadeias que formam os pontos de junção e pelo tipo de interação entre as macromoléculas. É

essencial para a formação de redes poliméricas a presença de pelo menos um reagente com funcionalidade maior do que dois ($f > 2$). Essa propriedade leva à ramificação da estrutura molecular e formação da rede polimérica.

Em uma reação de polimerização, o número de grupos reativos de uma macromolécula, cresce com o aumento do número de ramificações, levando à formação de redes complexas. A ramificação da estrutura pode ser precisamente controlada e o crescimento da rede é limitado apenas pelo volume do meio reacional (STEPTO, 1998).

Existem dois processos que levam a formação da rede polimérica, o entrecruzamento ou reticulação (*crosslinking*) e a polimerização de grupos terminais (*endlinking*).

A formação da rede através da polimerização de grupos terminais se dá quando grupos reativos estão no final da cadeia ou subcadeia. Como na figura 5.

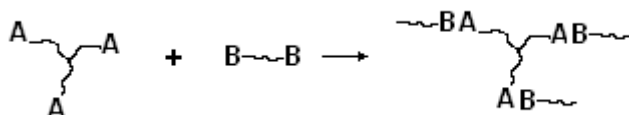


Figura 5- Formação de uma rede polimérica através da polimerização de grupos terminais.

A formação da rede polimérica através da ramificação e eventual ligação da cadeia polimérica ramificada em outra recebe o nome de entrecruzamento ou reticulação. Veja figura 6.

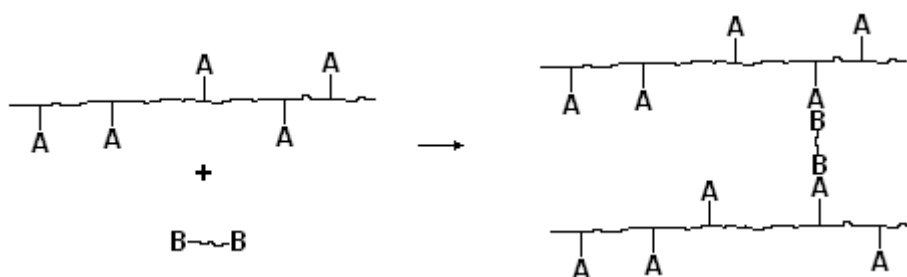


Figura 6- Formação de uma rede polimérica através da reticulação das cadeias.

A presença de elevados valores de funcionalidade nos reagentes leva a geleificação e freqüentemente a grandes quantidades de ciclização (reação intramolecular).

Em uma reação de polimerização não linear, o ponto onde a continuidade através do volume reagente primeiro aparece, é denominado ponto de gel. Flory e Stockmayer definiram, quantitativamente, em termos de conversão química, o ponto de gel como o ponto na reação

de polimerização onde a continuidade molecular através do volume reagente ocorre com probabilidade 1. Normalmente o crescimento da rede polimérica vai além do ponto de gel (STEPTO, 1998).

2.8. Hidrogéis

Hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos, sem dissolver, como resultado de uma reticulação química ou física. Grande atenção vem sendo dada a esses materiais por causa do grande potencial para aplicações em bioengenharia, indústria alimentícia, biomedicina, processos de separação, purificação de água, cromatografia, agricultura e sistemas de liberação controlada de medicamentos (citado por OLIVEIRA, 2008, p.17).

Propostas para a aplicabilidade desses materiais dependem principalmente da sua capacidade de absorver água, essa capacidade de intumescimento vem da presença de grupos hidrofílicos como $-OH$, $-CONH$, $-COOH$, $-SO_3H$ e $-CONH_2$ em sua rede polimérica. De acordo com a natureza dos grupos que formam a rede polimérica, os hidrogéis podem ser classificados como iônicos ou neutros e baseando na estrutura física da rede, hidrogéis podem ser classificados como amorfos semicristalinos ou reticulados por ligações de hidrogênio, por estruturas supramoleculares ou agregados hidrocoloidais.

Hidrogéis podem ser sintetizados pelos mesmos métodos utilizados para a preparação de materiais poliméricos em geral e utilizando as mesmas técnicas. As reações de reticulação são feitas introduzindo um ou mais monômeros multifuncionais (agente reticulante) durante o crescimento das cadeias poliméricas ou entre duas ou mais cadeias poliméricas já sintetizadas anteriormente. A reação de polimerização pode ser iniciada utilizando radicais livres gerados por aquecimento, ionização, radiação e/ou por agentes redutores ou oxidantes.

Durante a síntese de hidrogéis a presença de solvente no meio reacional, bem como o tipo de solvente no meio, influenciam diretamente nas propriedades do gel. Se a quantidade de água presente durante a polimerização é maior do que a capacidade de adsorção do gel no equilíbrio, uma separação de fase durante a formação da rede ocorre e uma rede polimérica heterogênea é formada, consistindo de domínios altamente reticulados (microgéis) conectados por cadeias pouco reticuladas. Esse fenômeno é conhecido como microsinerese. A quantidade de solvente no meio reacional é tão importante que um hidrogel sem poros pode se tornar poroso variando apenas essa condição reacional.

A história de um hidrogel tem grande influência no seu comportamento de intumescimento. Após ter sido inchado até o equilíbrio e posteriormente seco, o mecanismo, a

cinética de intumescimento e até mesmo a estrutura do hidrogel podem mudar. Uma explicação para esse fenômeno é feita baseando na separação das cadeias que se encontravam emaranhadas antes do processo de intumescimento (NIKOLAOS & ATUL, 1993).

2.8.1. Hidrogéis neutros

Hidrogéis neutros são hidrogéis que não apresentam grupos ionizáveis na rede polimérica e devido a isso não sofrem influências de variações de pH e força iônica do meio. Normalmente, esses hidrogéis são sensíveis às variações na temperatura do meio reacional. Um aumento na temperatura aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente alteram a capacidade de intumescimento dos mesmos. Esses hidrogéis encontram grande utilidade em sistemas onde não se deseja variação nas propriedades do hidrogel frente à variação na força iônica do meio bem como no pH (NIKOLAOS & ATUL, 1993).

2.8.2. Hidrogéis iônicos

Hidrogéis iônicos são obtidos através da utilização de monômeros iônicos na síntese de polímeros, monômeros iônicos com monômeros iônicos ou não iônicos na síntese de copolímeros ou através da utilização de agentes reticuladores que possuam grupos iônicos.

Esses hidrogéis podem ser classificados em aniônicos, catiônicos e anfóteros, de acordo com os grupos presentes em suas cadeias. Géis aniônicos possuem grupos funcionais que possuem carga negativa tais como ácido carboxílico e ácido sulfônico, a ionização desses géis ocorre quando o pH da solução se encontra acima do pK_a dos grupos ionizáveis presentes na rede polimérica. Géis catiônicos possuem grupos funcionais tais como aminas que se ionizam em meios com pH menor que o pK_b das espécies ionizáveis. No caso de hidrogéis anfóteros que são hidrogéis que possuem grupos básicos e ácidos em sua estrutura, haverá grupos ionizados em pH muito baixo e muito alto, no ponto de pH isoelétrico a capacidade absorptiva do hidrogel é moderada.

Hidrogéis iônicos apresentam vantagens quando comparados com hidrogéis neutros, pois como são sensíveis ao pH e força iônica da solução, apresentam uma grande variedade de aplicações como materiais biomédicos.

O grau de absorção de água por esses hidrogéis sofre forte influência de fatores como a força iônica e o pH da solução. Isso se deve à protonação ou desprotonação de grupos ácidos ou básicos presentes na rede polimérica que acabam por promover o afastamento das cadeias poliméricas e aumentar a capacidade desses materiais em absorver água. Hidrogéis

iônicos absorvem, normalmente, maiores quantidades de água do que hidrogéis neutros. Um aumento no conteúdo iônico de uma rede polimérica torna a rede mais hidrofílica e conseqüentemente leva a uma maior velocidade de adsorção e uma maior capacidade de intumescimento.

A presença de cargas fixas na rede polimérica leva a formação de duas camadas elétricas, uma formada pelos grupos estruturais carregados, presentes na rede e outra formada pelos contra-íons de carga oposta. A presença de cargas na rede leva a um fluxo positivo de contra-íons para dentro do hidrogel. Quando o intumescimento alcança o equilíbrio o potencial químico dos íons dentro e fora do gel é igual, essa condição é conhecida como equilíbrio de Donnan. No equilíbrio, tanto a rede polimérica quanto o solvente estão neutros.

A presença de cargas fixas na rede polimérica, bem como, a condição de eletroneutralidade, imposta no equilíbrio, levam a uma exclusão, exclusão Donnan, de íons com cargas com o mesmo sinal (co-íons) das cargas presentes nos grupos fixos na rede.

Por causa da exclusão Donnan, a presença de contra íons dentro do hidrogel é sempre maior do que fora dele. Essa exclusão dos co-íons leva a uma diferença de potencial eletrostático entre as duas fases. Quanto maior a diferença desse potencial, potencial Donnan, maior a exclusão dos co-íons.

A diferença absoluta entre o potencial Donnan aumenta quando a diferença de concentração de contra-íons dentro e fora do hidrogel aumenta. Um aumento no grau de reticulação e na quantidade de grupos ionizáveis dentro da rede leva a um aumento da concentração interna de contra-íons. Por isso, a eficiência da exclusão do co-íon aumenta com uma redução na concentração da solução e com o aumento do conteúdo iônico e grau de reticulação do hidrogel. A exclusão do co-íon é mais eficiente quanto os contra-íons possuem baixa valência e os co-íons são multivalentes.

A associação de íons multivalentes com os grupos iônicos fixos da cadeia polimérica podem levar a uma inversão da carga líquida do hidrogel, um hidrogel catiônico pode ser transformado em aniônico e vice versa. A capacidade de hidrogéis iônicos em absorver contra-íons ao invés de co-íons permite com que esses hidrogéis sejam utilizados como membranas semipermeáveis para os contra-íons.

2.9. Agente reticulador

O PMDA além de ser largamente utilizado na síntese de poliimidas, é empregado na síntese de poliamidoimidas, é utilizado para a síntese de detergentes e plastificantes para

polímeros termoplásticos e como agentes de cura em resinas epoxy (citado por Alvarenga V.O, 2008, p 31).

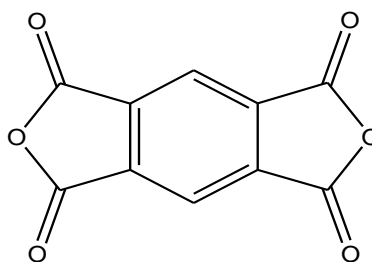


Figura 7-Estrutura química do PMDA

2.10 Ácidos tetracarboxílicos.

Os ácidos tetracarboxílicos vem sendo usados na formação de complexos metálicos já há um bom tempo, o agente tetracarboxílico mais comum e mais conhecido é o E.D.T.A (Etilenodiaminotetraacético), o mesmo é usado em análises químicas complexométricas que é usada para determinar a concentração de íons metálicos em soluções.

2.11 Adsorção química

2.11.1 Processo de adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente).

No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A *adsorção física* é não-específica, rápida e reversível. O constituinte encontra-se ligado à superfície somente por forças de *Van der Waals* (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). A *adsorção química* é específica e envolve a formação de ligações químicas na superfície, como por exemplo, quando gases entram em contato com superfícies metálicas limpas.

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, isto é, o ΔG é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, o ΔS é menor do que zero. Como a

equação da Energia de Gibbs é dada $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, o ΔH será negativo, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

2.11.2 Isotermas de Adsorção.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (W em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

2.11.3 Isoterma de Langmuir

Este é o modelo mais simples das isotermas de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza às que envolvem combinação química.

Considera-se implicitamente que:

- a) o sistema é ideal;
- b) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- c) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida;
- d) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa como:

$$C_{eq}/N = C_{eq} \cdot 1/N_m + 1/kN_m$$

onde C_{eq} = concentração final de adsorbato em solução,

N = quantidade de matéria adsorvida,

N_m = quantidade de matéria adsorvida por grama de adsorvente suficiente para formar uma monocamada.

K = Constante de adsorção do adsorvente.

Observa-se que este modelo é bastante teórico do que pode ser chamado de adsorção. A isoterma falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção de proteínas em resinas de troca iônica, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas (RUTHVEN, 1984).

O caso limite das isotermas favoráveis se configura como irreversível, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Em todos os sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição da quantidade adsorvida (RUTHVEN, 1984).

2.12 Determinação da densidade de ligações cruzadas.

Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero - solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas (ν) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes. O método universalmente adotado para esta determinação baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de intumescimento em solventes.

A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo intumescimento. A equação resultante, descrita abaixo, relaciona o intumescimento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade (“affine deformation”) durante o intumescimento da amostra.

$$\nu = -[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2] / \rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2) \quad \text{eq. 2.9.1}$$

Nesta equação, ν é a densidade de ligações cruzadas que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidade de volume e é igual a ρ / M_c sendo ρ a densidade do polímero e M_c o massa molar médio entre pontos de entrecruzamento, V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra intumescida), χ o parâmetro de interação polímero-solvente e V_1 o volume molar do solvente puro (SANTOS et al., 2000).

2.13. Análises termogravimétricas TGA e DTA.

Análises termogravimétricas, TGA e DTA são muito usadas para investigar a decomposição térmica de polímeros e para determinar alguns parâmetros cinéticos, taxa de decomposição, k , ordem de reação, n , e energia de ativação (HANNA et al., 1998).

3. METODOLOGIA/MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos géis

3.1.1 Matéria-prima

Para a reação de entrecruzamento foi usado o acetato de celulose fornecido pelo grupo RHÓDIA[®], este acetato é usado como matéria-prima para produzir filtros de cigarro e possui um grau de substituição (GS) 2,5.

O dianidrido PMDA (dianidrido do ácido 1,2,4,5 benzenotetracarboxílico) foi fornecido pela SIGMA-ALDRICH[®] com pureza maior ou igual a 75%, o solvente foi a acetona (propanona) com pureza de no mínimo 99%, o catalisador foi a trietilamina com pureza mínima de 99%.

O acetato de celulose com 39,7% em massa de acetil e com massa molar média (MM) igual a 50.000g/mol fornecido pela SIGMA-ALDRICH[®] foi usado como padrão para as análises de determinação do grau de substituição (GS).

3.1.2 Purificação dos reagentes

O acetato de celulose (AC) fornecido pela RHÓDIA[®] ao ser recebido foi imerso em éter etílico por 30 minutos, em etanol por 1 hora e em seguida lavado com água destilada. O acetato de celulose foi submerso em água destilada com temperatura de 80 °C durante 3 horas e em seguida seco em estufa a 80 °C durante 24 horas.

O dianidrido reage rapidamente com água e transforma-se em seu respectivo diácido, portanto o PMDA foi submetido a estufa sob vácuo de 625 mmHg a temperatura de 210° C durante 2 horas e em seguida colocado em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Esse procedimento foi feito antes das sínteses dos géis para assegurar uma maior pureza do PMDA (OLIVEIRA, 2008).

O Catalisador trietilamina, o AC padrão fornecido pela SIGMA-ALDRICH[®] e a acetona (propanona) foram utilizados como foram recebidos.

3.1.3 Determinação do grau de substituição do acetato de celulose (GS) fornecido pelo grupo RHODIA[®].

O AC foi colocado em estufa por 1h a 80 °C. Depois de seco, foi colocado em um dessecador onde permaneceu até esfriar. Foram pesados em frascos erlenmeyer aproximadamente 0,500g de AC e em seguida foram adicionados ao sistema 20ml de solução

etanol/água 75% v/v. Os frascos foram tampados e aquecidos por 30 minutos a 60°C em banho Maria, e em seguida, foram adicionados 25 ml de solução de NaOH (0,5M), previamente padronizada. O meio reacional foi aquecido novamente por 15 minutos a 60 °C e em seguida reagiu-se por 72h à temperatura ambiente. O excesso de NaOH foi titulado com solução padronizada de HCl (0,5M), utilizando-se fenolftaleína como indicador.

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado utilizando-se 0,500g de papel filtro Whatman N° 1 finamente dividido e seco em estufa por 1hora a 50°C no lugar do AC. Esse meio reacional serviu como branco para os cálculos do grau de substituição (GS).

O GS foi calculado usando a seguinte equação:

$$\% \textit{Acetyl} = \frac{\{[(V_{\text{NaOH}} \times A) - (V_{\text{HCl}} \times B)] - [(V'_{\text{NaOH}} \times A) - (V'_{\text{HCl}} \times B)]\} \times 4.3}{w}$$

$$DS = \frac{3.86 \times (\% \textit{Acetyl})}{102.4 - (\% \textit{Acetyl})} \quad (\text{eq. 3.1.})$$

onde %Acetil é a porcentagem de grupos acetil na amostra, A é a concentração da solução de NaOH em mol/L; B é a concentração da solução de HCl em mol/L; V_{NaOH} e V'_{NaOH} são os volumes da solução de NaOH adicionados nas amostras e no branco, respectivamente, V_{HCl} e V'_{HCl} são os volumes de HCl adicionados nas amostras e no branco respectivamente e w é a massa da amostra em gramas. A determinação do grau de substituição foi feita em triplicata.]

3.1.4 Procedimento de Síntese

A reação foi realizada em meio homogêneo, a temperatura ambiente e sob forte agitação com auxílio de um agitador magnético. Obrigatoriamente, a reação foi realizada em meio anidro, pois, os anidridos reagem rapidamente com água, todas as vidrarias antes da síntese foram colocadas em estufa a 110° C por 1 hora, para ocorrer a eliminação de qualquer vestígio de água. Todo o meio reacional foi tampado com filme plástico para evitar a absorção de umidade do ar.

O AC foi dissolvido em acetona (propanona) na proporção de 10% m/v de AC. Após a completa dissolução do polímero foi adicionado o PMDA ao sistema para ser dissolvido, em seguida foi adicionado o catalisador trietilamina. As massas de PMDA que foram usadas nas reações foram obtidas através de cálculo estequiométrico, onde foram calculadas as massas

necessária para reagir com estequiometrias 1 mol de PMDA : 1 mol de grupos OH livre, 1 mol de PMDA : 2/3 de grupos OH livre, 1 mol de PMDA : 3 mol de grupos OH livre.

Quando o sistema demonstrou o ponto de gel (com aumento repentino de viscosidade), o gel foi transferido para uma placa de Petri e levado a estufa a 60 °C, onde permaneceu durante 96 horas para ocorrer a evaporação completa do excesso de acetona. Após a secagem, o gel foi submerso em solução de etanol a 80% v/v até que não fossem mais identificados grupos aromáticos. A verificação foi feita por espectrofotometria na região do ultravioleta. Após a lavagem do gel em solução de etanol a 80%, o gel foi lavado com água destilada e submerso nesse sistema aquoso por 10 dias à temperatura ambiente.

Após todo o processo de lavagem, o gel foi seco em estufa a 60 °C até a massa permanecer constante.



Figura 8- Fotos da síntese dos hidrogéis

3.2. Estudo de adsorção de íons de cobre

Os parâmetros de adsorção de íons Cu^{+2} pelos géis foram investigados. Os ensaios foram divididos em etapas, onde foram realizados ensaios cinéticos, em função do pH e isoterma de Langmuir.

Inicialmente as amostras permaneceram 24 horas em moagem úmida a temperatura ambiente para provocar um intumescimento e conseqüentemente uma melhor moagem das amostras, em seguida as amostras foram moídas com o auxílio de um mixer, filtradas em sistema de filtração à vácuo e seco em estufa com temperatura de 60° C durante 48 horas. Após a secagem das amostras, as mesmas foram peneiradas com peneiras malha MESH 35 para garantir uma maior uniformidade granulométrica das amostras.

Obs: Na solução tamponada em pH 10, foram adicionadas gotas da solução de ácido sulfúrico até ocorrer uma descoloração da solução, onde passou-se de azul intenso para azul bem claro (isto ocorreu devido a desintegração do complexo de íons Cu^{+2} com o NH_3 existente no tampão pH 10 de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$). Após ocorrer a desintegração, adicionou-se 0,5 ml da solução de ácido sulfúrico.

Foram adicionados aproximadamente três gramas de iodeto de potássio, tampou-se o erlenmeyer com uma rolha e deixou-se em repouso no escuro por cinco minutos e em seguida titulou-se com uma solução de tiosulfato de sódio 0,01M previamente padronizada.

Calculou-se a concentração de cobre de acordo com as equações:

$$C_{\text{SR}} = (V_g \times M \times \text{F.C} \times 63,54 / V_{\text{amostra}}) \times 1000 \quad \text{eq. 3.2.1}$$

Onde:

C_{SR} = concentração de cobre em mg/L na solução após o tempo de contato

V_g = volume gasto de solução de tiosulfato de sódio 0,01M em litros.

M = molaridade da solução de tiosulfato.

F.C = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio.

V_{amostra} = Volume que foi pipetado da amostra (em litros).

Quantidade máxima de Cu^{+2} adsorvido (Q_{max}):

$$\text{Cu}_{\text{ads}} = (C_i - C_{\text{SR}}) \times V_t / m \quad \text{eq.3.2.2}$$

Onde:

Cu_{ads} = Quantidade de Cu^{+2} adsorvido em mg de Cu^{+2} por grama de gel.

C_i = Concentração inicial da solução de Cu^{+2} .

V_t = Volume total de solução usada na análise de adsorção.

m = massa da amostra de gel em gramas.

3.2.2 Estudo em função do pH.

Para cada gel foram pesados aproximadamente 0,2 gramas a amostra e transferidos para béqueres de 150 ml. Em seguida, foram adicionados 40 ml de solução de Cu^{+2} com 0,08M e colocados no sistema de agitação magnética (figura 10) por tempos de 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 24 minutos em pH 2,5, 4,5 e 10. Após os tempos de contato, as amostras foram filtradas e as soluções resultantes analisadas e em seguida foram calculados os valores de Q_{max} para os géis usando-se as equações 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.3 Isotermas de adsorção.

Para construir a isoterma de Langmuir foi adotado o seguinte procedimento:

Pesou-se 4 alíquotas de aproximadamente 0,5 gramas e transferiu-se para béqueres de 150 ml.

Preparou-se soluções de íons Cu^{+2} com concentrações de 0,02, 0,04, 0,06 e 0,08M.

Para cada amostra foram adicionados 40 ml de cada solução e em seguida os béqueres foram colocados no sistema de agitação, permanecendo durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio.

Após a obtenção dos resultados de adsorção de íons cobre foram construídas isotermas de adsorção baseadas no modelo de Langmuir de acordo com a equação:

$$C_{eq}/n = (1/n_m) \cdot C_{eq} + 1/Kn_m \quad \text{eq. 3.2.3}$$

Onde:

C_{eq} = concentração final de íons Cu^{+2} na solução,

n = Quantidade de matéria de cobre adsorvido no gel,

n_m = Quantidade de matéria de íons Cu^{+2} adsorvido por grama de gel suficiente para formar uma monocamada e k é a constante de adsorção.

Para determinar os valores de C_{eq} usou-se a equação 3.2.1, e para calcular n foi usada a equação:

$$n = n_i - n_f \quad \text{eq. 3.2.4}$$

onde: n_i = quantidade de matéria inicial e n_f = quantidade de matéria final.

Após a obtenção dos dados foi construído um gráfico de C_{eq}/n em função de C_{eq} . A partir dos gráficos, foram obtidos os valores de n_m , R^2 e Q_{max} .

3.2.4 Análise de desorção.

Na análise de desorção foi pesado aproximadamente 1 grama de gel com íons Cu^{+2} adsorvidos e previamente seco em estufa a 60°C durante 72 horas. Em seguida colocou-se os géis em contato com 50 ml de solução de HCl 0,1M durante 1 hora.

Após o contato do gel com a solução de HCl, o sistema passou por filtração e o filtrado foi analisado. Como o gel com cobre adsorvido tinha concentração conhecida, quantificou-se a quantidade de íons Cu^{+2} utilizando-se as equações 3.2.1 e as equações 3.2.5 e 3.2.6 respectivamente:

$$Cu_{des} = \left\{ \left[(V_g \times F.C.M \times 63,5/v_{amostra}) \times 1000 \right] \times V_t \text{ de HCl } 0,1M \right\}$$

Onde: Cu_{des} = Quantidade de Cu^{+2} desorvido (mg/g).

V_g = Volume gasto de $Na_2S_2O_3$ 0,01 M (em litros)

F.C = Fator de correção

$v_{amostra}$ = volume pipetado para a análise (em litros).

V_t = Volume total usado no sistema.

m = massa da amostra de gel com Cu^{+2} adsorvido.

M = molaridade da solução de $Na_2S_2O_3$ 0,01

$$\% Cu_{des} = (Cu_{des}/Q_{max} \text{ da amostra no equilíbrio}) \times 100 \text{ eq. 3.2.6}$$

3.3. Espectrometria de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As amostras de AC, PMDA e os géis com diferentes graus de entrecruzamento, utilizou-se o método de pastilha de KBr para obter os espectros de FTIR. Foram moídos 1 parte de amostra para 100 partes de brometo de potássio (KBr). Após a maceração e a homogeneização das amostras, as mesmas foram prensadas para obter-se pastilhas, que foram introduzidas no FTIR para obter os espectros. Para estas análises, foi utilizado um aparelho NICOLET IR 200[®].



Figura 11-Dispositivo para fazer as pastilhas para análise de FTIR.

3.4. Termogravimetria (TGA)

Na termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se, utilizando-se uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo, neste último caso a temperatura é mantida constante.

Foram analisadas 7 amostras por em TGA: uma amostra de AC, 3 amostras de hidrogéis sem íons cobre adsorvidos e 3 amostras de hidrogéis com íons cobre adsorvidos. Utilizou-se

atmosfera de nitrogênio, rampa de aquecimento 20° C/minutos e temperatura máxima de 900° C.

3.5. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta.

Os géis foram cortados em cubos de aproximadamente 1 cm³ e mergulhados em 200 ml de uma solução etanol:água a 75% em v/v em recipiente fechado. Alíquotas foram tiradas, de tempos, em tempos até que os espectros de UV/Vis mostrassem saturação da concentração dos solúveis na solução

Após a lavagem em etanol a 75%, os géis foram lavados por 10 dias em água destilada.

3.6. Determinação da densidade de ligações cruzadas de acordo com a teoria de Flory Rehner.

Foram cortados corpos de prova com massa de aproximadamente 0,400g com formato cilíndrico e em seguida mergulhados nos solventes, abaixo estão listados os solventes com seus respectivos valores de parâmetro de solubilidade :

Solvente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Éter etílico	7,4
Acetato de etila	9,05
Benzeno	9,2
Clorofórmio	9,3
Acetona	9,9
Etanol	26,2
Água	23,4

Os corpos de prova permaneceram submersos nos referidos solventes dentro de tubos Falcon de 50 ml na ausência total de luz até atingir o equilíbrio, de acordo com as normas ASTM 471 e ASTM 1239-55, as quais utilizam as seguintes relações :

$$S\% = [(W - W_0) / W_0] \times 100 \quad \text{eq. 3.6.1}$$

sendo S% o intumescimento no equilíbrio; W o peso final do corpo de prova e W₀ o peso inicial.

O grau de intumescimento no equilíbrio expresso pelo parâmetro Q é também chamado de coeficiente de intumescimento no equilíbrio e é determinado experimentalmente pela relação :

$$Q = (m - m_0) / m_0 \times \rho \quad \text{eq. 3.6.2}$$

na qual m_0 é a massa do polímero seco, m a massa do polímero inchado e ρ a densidade do solvente.

3.6.1 Determinação da densidade dos hidrogéis.

A determinação da densidade foi realizada através da picnometria, este método foi adotado para eliminar a interferência das bolhas formadas no interior do material, uma vez que os mesmos foram moídos.

Para a determinação da densidade dos hidrogéis, foi adotado o seguinte procedimento:

1- Completou-se um picnômetro de 25 ml com água destilada com temperatura de 25°C, secou-se as paredes externas do picnômetro com papel absorvente, colocou-se uma placa de Petri no prato da balança analítica e tarou-se a mesma.

2- Pesou-se o picnômetro com água destilada e anotou-se a massa, esta massa foi adotada como m_1 . Em seguida, adicionou-se a massa da amostra moída na placa de Petri e adotou-se como m_2 .

3- Retirou-se a placa de Petri da balança e transferiu-se toda a massa da amostra para o picnômetro, e em seguida o picnômetro foi novamente pesados, para a massa obtida, adotou-se m_3 .

4- Para cada amostra, o método foi feito em triplicata.

5- A densidade das amostras foi calculada através da seguinte equação:

$$\rho_{\text{sólido}} = m_{\text{sólido}} / m_{\text{água}} \quad \text{eq. 3.6.3}$$

onde:

$m_{\text{sólido}} = m_2 - m_1$ é a massa do sólido (que possui um certo volume V), e

$m_{\text{água}} = m_2 - m_3$, é a massa da água destilada que ocupa o mesmo volume V da amostra de sólido.

Observação: O método foi realizado em triplicata e calculados a média dos valores obtidos.

3.6.2 Determinação do volume inicial.

A determinação do volume inicial das amostras foi obtido através de cálculo, pois, obtendo-se a densidade dos hidrogéis com precisão e tendo a massa dos mesmos, foi possível obter o volume sem interferência das bolhas no interior do material através da equação:

$$d = m/v \quad \text{eq. 3.6.4}$$

Onde: d é a densidade do hidrogel, m é a massa do hidrogel e v é volume.

3.6.3 Determinação do volume da amostra intumescida.

O volume da amostra intumescida dos corpos de prova foi determinado através do deslocamento do volume de solvente.

O referido método foi realizado da seguinte maneira:

1- Após conhecer o solvente em que a amostra sofreu maior coeficiente de intumescimento (Q), utilizou-se uma proveta de 10 ml com graduação de 1/10 ml e adicionou-se 4ml do solvente. Em seguida a proveta foi tampada para evitar a evaporação do solvente. Esse volume foi adotado como V_i , volume inicial.

2- A amostra do polímero foi retirada do tubo Falcon e transferida para a proveta e tampou-se novamente o sistema. Foi feita a leitura do volume da proveta novamente. Para este volume, foi adotado o volume final, (V_f).

3- Após o término do procedimento, calculou-se o volume da amostra intumescida:

$$V_{\text{amostra intumescida}} = V_f - V_i \quad \text{eq. 3.6.5}$$

Observações: Este procedimento foi utilizado para obter o volume da amostra intumescida, utilizado para calcular o volume reduzido V_r (volume da amostra seca/volume da amostra intumescida) necessário para calcular a densidade de ligações cruzadas. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

3.6.4 Determinação da densidade de ligações cruzadas

Após a obtenção dos dados experimentais foi possível determinar a densidade de ligações cruzadas nos hidrogéis aplicando-se a equação 2.9.1:

$$v = -[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]/\rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2)$$

3.7 Preparação de filmes poliméricos para obtenção de imagem através da microscopia de força atômica.

A preparação dos filmes de hidrogéis necessitou de desenvolvimento de uma técnica especial, pois, os hidrogéis são polímeros termorrígidos, sendo assim, são insolúveis e não se fundem.

A produção dos filmes foi possível, pois, durante a síntese dos hidrogéis, assim que o sistema demonstrou ponto de gel, todo o material sintetizado foi colocado sobre uma superfície de vidro e espalhado rapidamente com o auxílio de um pincel (previamente limpo

em acetona). Em seguida esta superfície de vidro foi colocada dentro de um dessecador em temperatura ambiente, onde permaneceu por 15 dias em temperatura ambiente.

Após a secagem, a superfície de vidro com o filme foi mergulhada em água destilada para o filme se desprender da superfície. Os filmes de AC foram secos em estufa com temperatura de 40° C durante 24 horas e em seguida armazenado em dessecador, os filmes de géis foram mergulhados em etanol a 80% durante 14 dias e 10 dias em água destilada. Após a lavagem dos filmes, os mesmos foram secos em estufa a 40° C durante 24 horas e armazenados em dessecador. O método foi formulado com base na literatura (Stamatialis et. al. ; 1999).



Figura 12- Fotografia dos filmes de hidrogéis

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados da síntese dos hidrogéis.

4.1.1 Apresentação da análise das matérias primas

As técnicas empregadas para caracterização das matérias primas foram: FTIR para o AC e o PMDA, Titulação de retorno (retrotitulação) para determinar o grau de substituição (GS) do AC e TGA para o AC.

4.1.1a Espectroscopia na região do infravermelho.

As figuras 13 e 14 mostram os espectros de AC com GS 2,5. A figura 13 mostra o espectro da análise do AC com GS 2,5 que foi realizada pelo fornecedor de AC padrão (Sigma-Aldrich[®]), e a figura 14 mostra o espectro do AC usado na síntese dos hidrogéis. Este AC foi fornecido pelo grupo RHÓDIA[®]. Comparando-se os dois espectros, é possível verificar a ocorrência das mesmas bandas nos espectros das figuras 13 e 14.

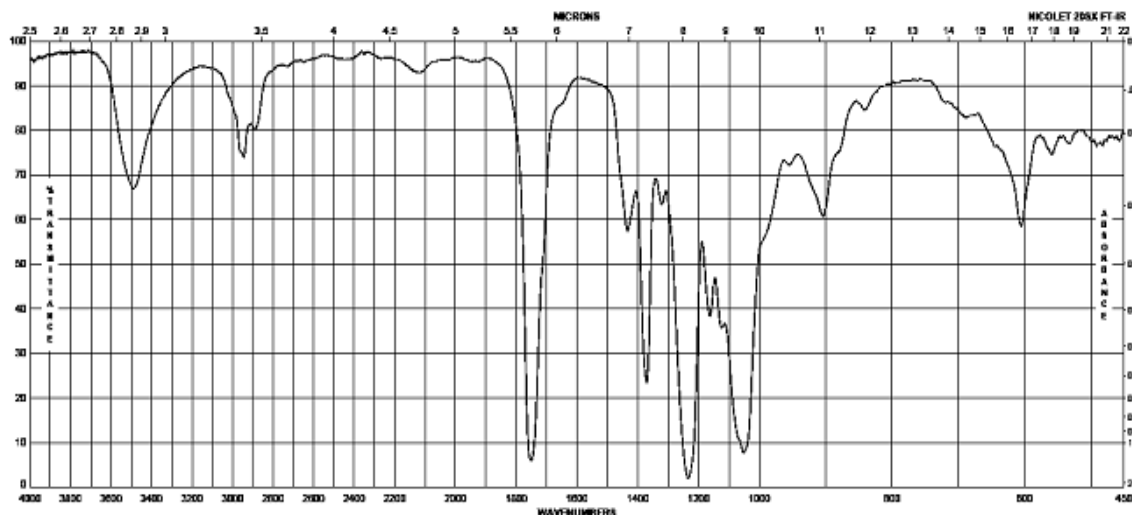


Figura 13- Espectro do AC padrão

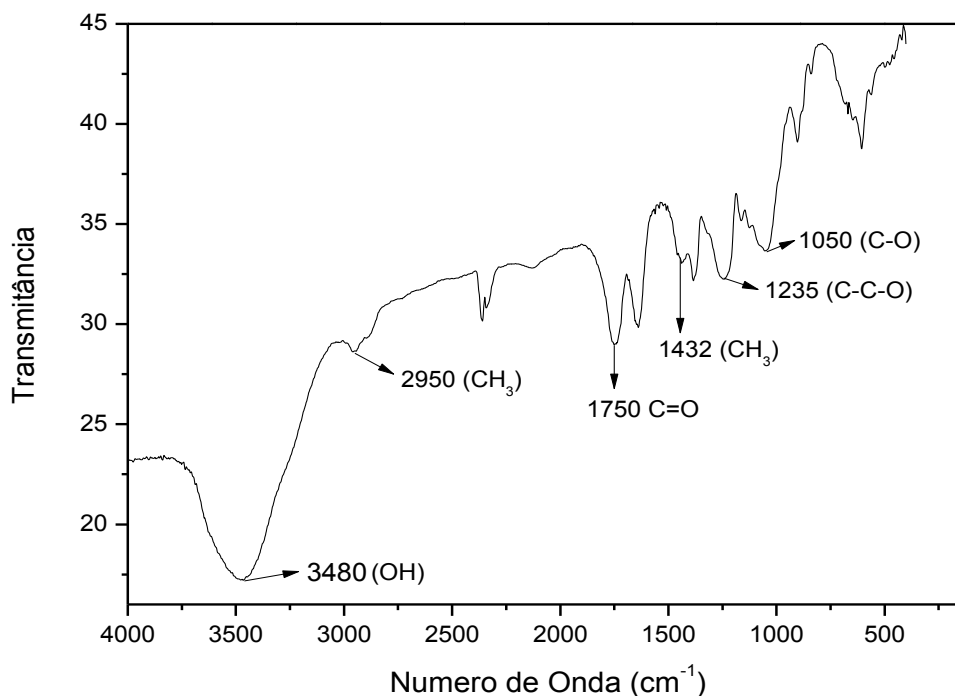


Figura 14- Espectro do AC usado na síntese dos hidrogéis

MARK (1999, p. 49) relata que as bandas características do acetato de celulose estão em 3400 cm^{-1} para o estiramento de grupos OH, em 2950 cm^{-1} para o estiramento assimétrico de grupos CH₃, em 2860 cm^{-1} para o estiramento simétrico de grupos CH₃, em 1750 cm^{-1} para estiramento da carbonila (C=O), em 1235 cm^{-1} para o estiramento dos grupos acetato (C-C-O) e em 1050 cm^{-1} estiramento do (C-O).

Na figura 14 estão destacadas as bandas de absorção em 3480 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo OH, 2950 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do CH₃, 1750 cm^{-1} estiramento da carbonila (C=O), 1432 cm^{-1} deformação assimétrica do CH₃, 1235 cm^{-1} estiramento do C-C-O e em 1050 cm^{-1} referente ao estiramento do C-O.

A detecção das mesmas bandas, quando comparamos os espectros de FTIR mostrados na figura 13 e 14 e a literatura, é uma evidência da eficiência do processo de purificação do AC e do método analítico utilizado para a determinação do espectro.

A figura 15 mostra o espectro de FTIR do PMDA onde são destacadas as bandas de absorção em 707 cm^{-1} , 766 cm^{-1} e 813 cm^{-1} , referentes à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático, em 1460 cm^{-1} e 1412 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial das ligações C-C dentro do anel aromático, em 1854 cm^{-1} referentes à deformação axial de

carbonila (C=O) de anidridos cíclicos e em 3051 cm^{-1} atribuídas à deformação axial do C-H aromático.

As bandas encontradas no espectro do PMDA coincidiram com a literatura OLIVEIRA (2008, p. 44).

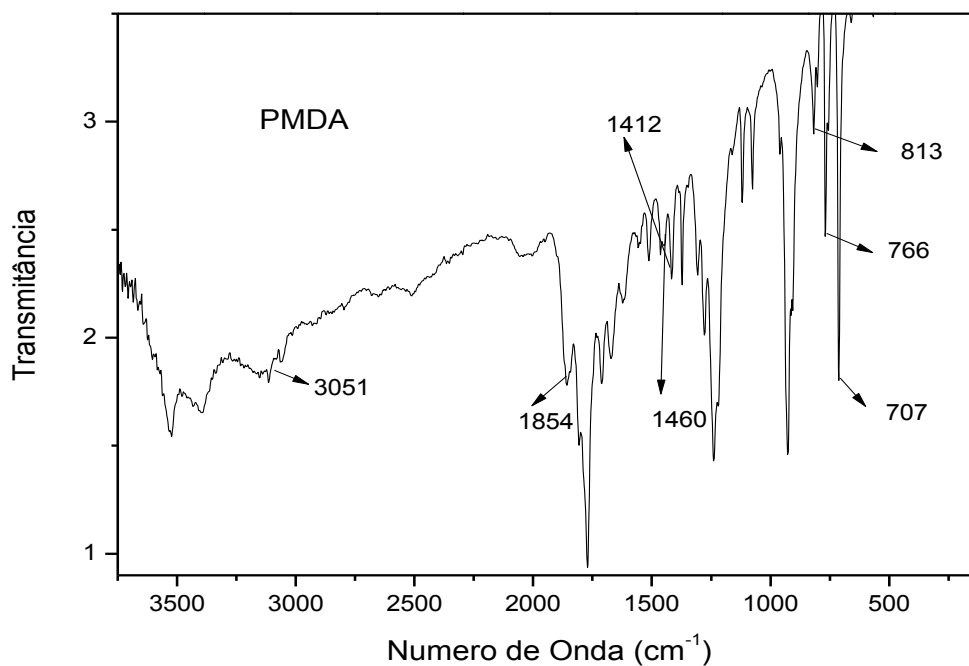
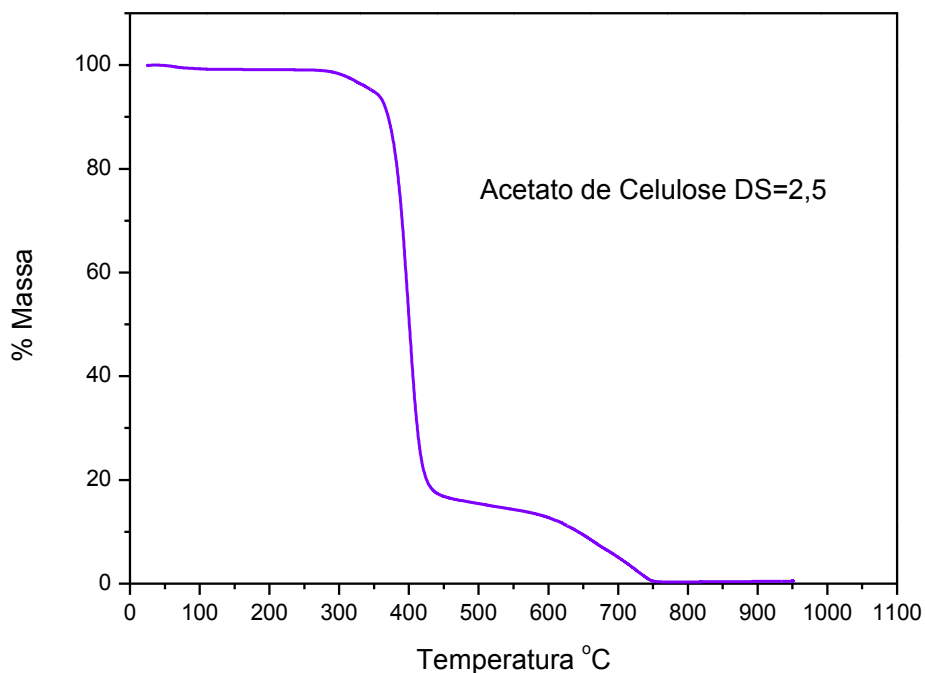


Figura 15- Espectro de FTIR do PMDA

4.1.1b Análises Térmicas

Segundo HANNA et al. (1999), o AC sofre degradação térmica em três passos. O primeiro passo ocorre a partir da temperatura ambiente (25°C) a aproximadamente 330°C , que representa a volatilização da matéria volátil e ou a evaporação de água residual absorvida. O segundo passo inicia-se em 330°C e finaliza-se em 500°C , e representa a degradação térmica das cadeias de acetato de celulose. O terceiro passo inicia-se em 500°C e representa a carbonização dos produtos em cinzas.



A figura 16 mostra os resultados de análise térmica para o AC. Podem ser observados três eventos na curva de TGA, sendo o primeiro evento com início em 305-360 °C que é atribuído à volatilização da matéria volátil. O segundo evento inicia-se em 360 °C, mostrando o seu máximo em 430 °C e pode ser atribuído à degradação das cadeias de celulose. O terceiro evento inicia-se em 430 °C e representa a carbonização dos produtos que é finalizado em 750 °C com a formação de cinzas.

4.1.1c Apresentação dos resultados das análises de determinação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose.

A determinação do grau de substituição (GS) por desesterificação dos grupos acetato confirmou o valor em 2,5, como indicado pelo fornecedor. A tabela 1 mostra os valores encontrados para cada uma das amostras analisadas, bem como os valores encontrados para a porcentagem de grupos acetato.

Tabela 1- Grau de substituição (GS) do AC

Análise	Massa da amostra (g)	%acetil	GS
1 ^a	0,5050	38,91	2,37
2 ^a	0,5030	40,43	2,52
3 ^a	0,5029	39,93	2,47
Média	-----	-----	2,45

O grau de substituição do AC apresentou um valor médio de 2,45 e um desvio padrão de 0,08. A partir dessa caracterização, o trabalho foi desenvolvido baseado na presença de, aproximadamente, um grupo hidroxila livre por unidade de celobiose.

Para analisar a eficiência do método utilizado foram realizadas as mesmas análises com o AC padrão fornecido pela Sigma-Aldrich[®]. O fornecedor indica um valor de 39,7% de acetil e um GS de 2,44 e os valores médios encontrados experimentalmente foi 39,8% de acetil e GS de 2,45, provando-se portanto que o método empregado experimentalmente é eficiente e com boa reprodutibilidade.

Para que a reticulação pudesse ocorrer, cada molécula de dianidrido reagiu com hidroxilas pertencentes a duas unidades de anidroglicose de diferentes cadeias poliméricas do AC. Considerando a massa de duas unidades de anidroglicose como a massa molar do AC na reação de reticulação, géis de PMDA foram preparados com as seguintes razões estequiométricas: 1:1, 1:1.5 e 1:3 mol de PMDA/ mol de OH livre. O hidrogel GR31 foi sintetizado com excesso de 200% de PMDA.

Todo o trabalho foi feito com os géis citados acima e a tabela 2 resume as siglas com os quais eles serão representados no decorrer do trabalho.

Tabela 2- Nomes que representarão os géis de PMDA.

Nomes dos Géis de PMDA	Razão Molar Dianidridos : OH livre
GR11	1:1
GR12	1:1.5
GR13	1:3
GR31	3:1

4.1.2 Discussão dos resultados da síntese dos hidrogéis.

Para caracterizar as reações de esterificação e comprovar a formação de um novo material, foram usadas as técnicas de determinação da densidade de ligações cruzadas (baseadas na teoria de Flory-Rehner), FTIR e TGA, como mencionado anteriormente... Cálculos das massas necessárias para reagir estequiometricamente com os grupos OH livres foram realizados.

O grau de substituição do AC apresentou um valor médio de 2,45 e um desvio padrão de 0,08. A partir dessa caracterização, foram calculadas as massas de PMDA para reagir com as hidroxilas livres do AC com razões estequiométricas (PMDA/grupo OH): 1:1, 1:1.5, 1:3 e 3:1

Cálculo:

Se considerarmos que a cada unidade de anidroglicose:

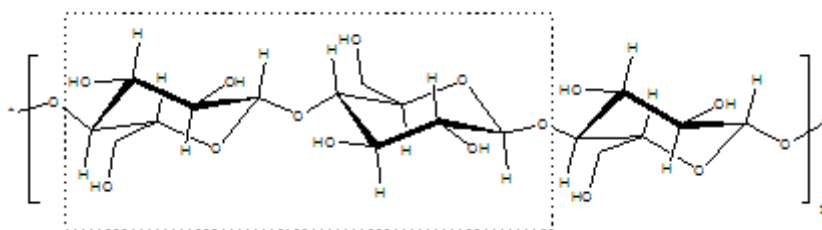


Figura 17- Estrutura química da celobiose

Apresenta 6 OH livres, e que no AC com GS 2,5, cinco dos seis OH livres são substituídos por grupos acetato, temos que a massa molar de cada unidade repetitiva de AC será igual a 534,5g/mol.

As sínteses dos géis com diferentes graus de entrecruzamento foram realizadas em bateladas com 5g de AC. Para encontrar a massa necessária de PMDA para reagir com todos os grupos OH livres do AC efetuou-se os seguintes cálculos:

Cálculo para o gel com estequiometria 1:1:

$$n_{\text{mols}} = \text{massa de AC} / \text{MM da unidade repetitiva de AC. (eq. 4.1.1)}$$

$$n_{\text{mols}} = 5,000\text{g} / 534,5 = 9,35 \times 10^{-3} \text{ mols de AC}$$

Considerando-se que cada unidade repetitiva de AC tem um grupo OH livre, o n_{mols} será igual a quantidade de OH livre.

$$n_{\text{mols}} = m / \text{MM}_{\text{reagente}} \quad (\text{eq. 4.1.2})$$

onde:

n_{mols} = Quantidade de matéria de AC

m = massa de PMDA necessária para reagir

$\text{MM}_{\text{reagente}}$ = massa molar do PMDA

temos:

$$m = n_{\text{mols}} \times \text{MM}_{\text{reagente}}$$

$$m = 9,35 \times 10^{-3} \times 218,12$$

$$m = 2,041 \text{g de PMDA}$$

A pureza do Reagente é $\geq 75\%$ então, a massa de PMDA será 2,7215g

Os mesmos cálculos para os géis com estequiometrias: 1:1.5 e 1:3 foram realizados e estão na tabela 3.

Tabela 3-Massa necessária de PMDA de acordo com a estequiometria

Gel	Massa de PMDA
GR11	2,7215g
GR12	1,8144
GR13	0,9070
GR31	8,1645

4.1.3- Lavagem dos géis

Para garantir uma maior eficiência na lavagem dos géis, foram feitas análises de espectroscopia na região do ultravioleta para acompanhar a lavagem. Inicialmente, coletaram-se amostras da solução de lavagem após 24 horas e rastreou-se toda a região do UV (200 a 400nm) para encontrar o pico de absorbância.

Após encontrar o pico de absorbância em 270 nm, foi feito o monitoramento da solução de lavagem até o espectro demonstrar uma saturação dos solúveis, o que caracterizou o fim da lavagem dos géis em etanol. Em seguida os géis foram mergulhados em água destilada por dez dias.

4.2 Caracterizações dos géis.

As técnicas empregadas para caracterização dos géis foram: determinação da densidade de ligações cruzadas de acordo a teoria de Flory-Rehner, FTIR e TGA.

4.2.1 Determinação da Densidade de ligações cruzadas.

As figuras 18, 19 e 20 mostram as avaliações do coeficiente de intumescimento no equilíbrio (Q) nos diversos solventes para os hidrogéis GR11, GR12 e GR13 respectivamente:

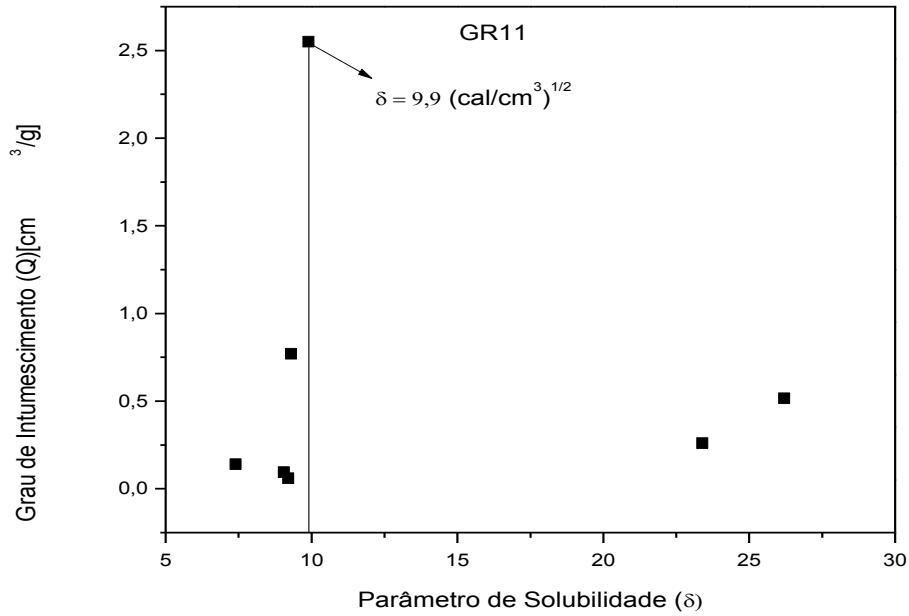


Figura 18- Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR11)

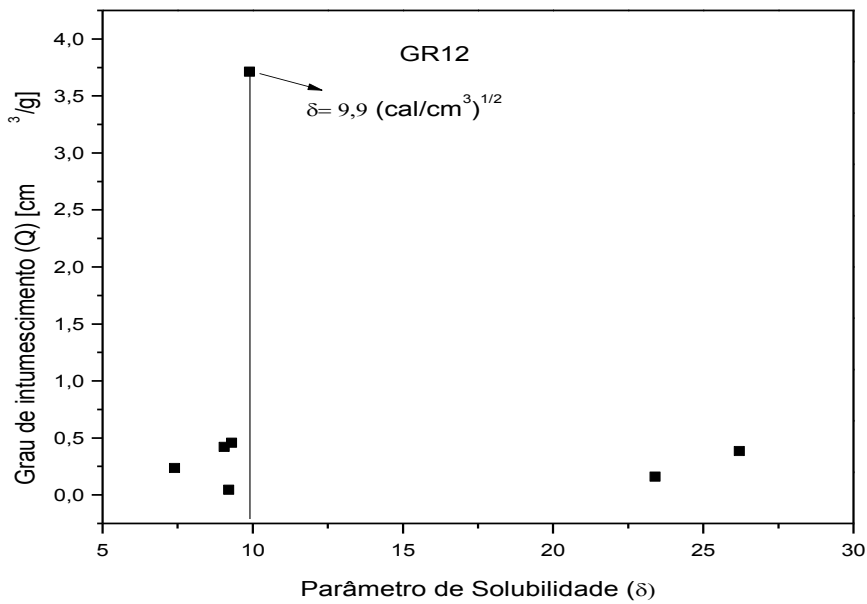


Figura 19- Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR12)

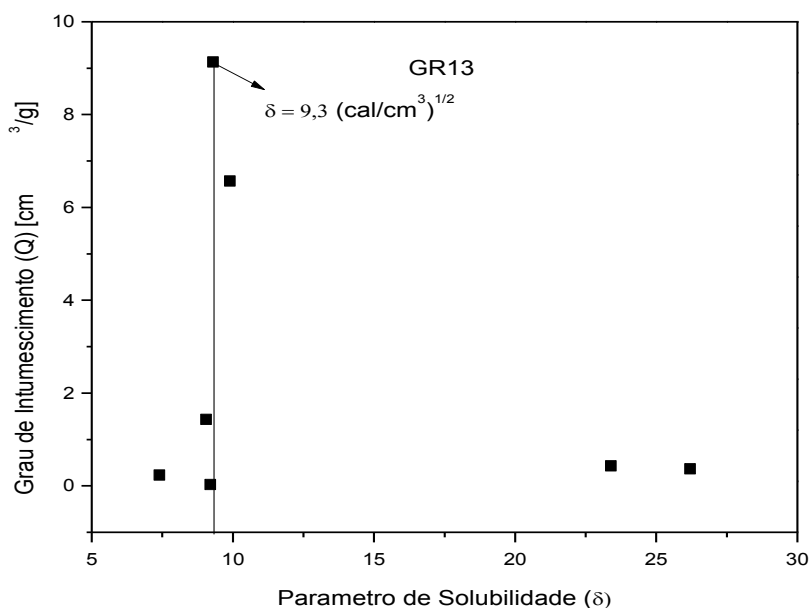


Figura 20- Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) nos diversos solventes (GR13)

A partir dos dados de intumescimento no equilíbrio, a densidade de ligações cruzadas (ν) e a correspondente massa molar média entre pontos de entrecruzamento (M_c) foram calculados. Os valores estão na tabela 4:

Tabela 4-Tabela de valores obtidos para a determinação de M_c , com a aplicação da teoria de Flory-Rehner.

Dados obtidos através da teoria de Flory-Rehner			
Gel	GR11	GR12	GR13
Porcentagem de absorção no equilíbrio	201,79	469,85	831,20
Coeficiente de intumescimento máximo, Q_{Max} (cm^3/g)	2,55	3,71	9,13
Volume reduzido, V_r	0,33	0,2136	0,1655
Densidade do gel, $\rho_2(\text{g}/\text{cm}^3)$	1,15	1,2716	1,2268
Parâmetro de solubilidade do gel, $\delta_2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	9,9	9,9	9,3
Parâmetro de interação polímero-solvente, χ	0,34	0,34	0,34
Densidade de ligações cruzadas, ν (g/cm^3)	$7,497 \times 10^{-4}$	$2,425 \times 10^{-4}$	$1,314 \times 10^{-4}$
Massa molar média entre pontos de entrecruzamento, M_c	1534	5244	9336
Nº médio de unidades repetitivas entre M_c	2,9	9,8	17,5

Analisando-se os dados da densidade de ligações cruzadas, é possível verificar que os hidrogéis que foram sintetizados com maiores índices estequiométricos de PMDA, tiveram maior densidade de ligações cruzadas, como esperado. Ficou caracterizado a ocorrência das reações de esterificações entre o agente reticulador PMDA e os grupos OH livres das cadeias poliméricas do AC, porém, não de forma estequiométrica esperada, fato que será discutido a seguir.

A teoria de Flory-Rehner relaciona a densidade de ligações cruzadas com o intumescimento (%S), pois, quanto menor a densidade de ligações cruzadas, maior será o %S. Isso ocorre devido o afastamento das cadeias poliméricas, quanto menor for a quantidade de ligações cruzadas em uma rede polimérica, mais as cadeias poliméricas poderão afastar-se uma das outras. Conseqüentemente a quantidade de solvente entre as cadeias poliméricas será maior, como está ilustrado nas figuras 21, 22 e 23

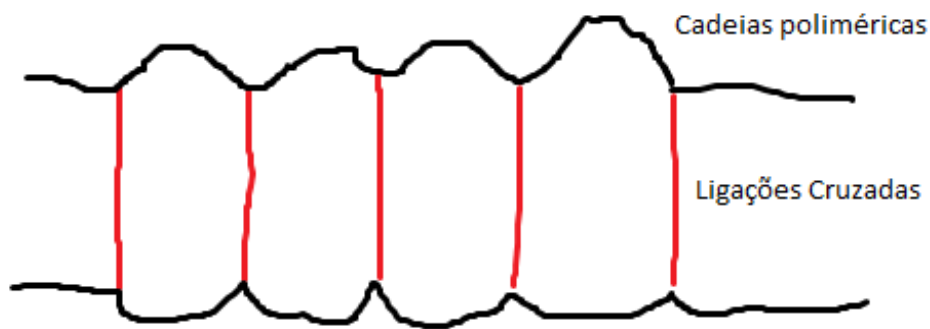


Figura 21- Rede polimérica com alta densidade de ligações cruzadas

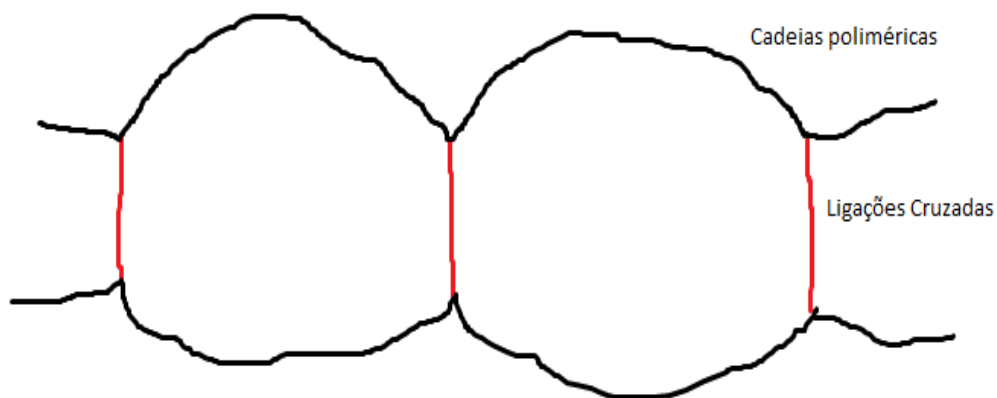


Figura 22- Rede polimérica com baixa densidade de ligações cruzadas

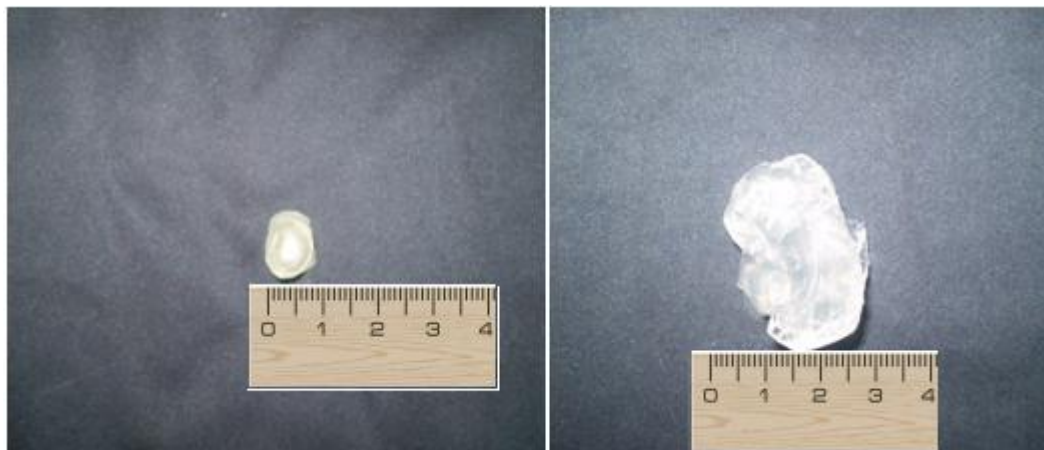


Figura 23- Corpo de prova do GR13 seco (esquerda) e o corpo de prova após o intumescimento no equilíbrio em acetona (direita).

Um dado também bastante importante que foi possível calcular através da teoria de Flory-Rehner. É o N° médio de unidades repetitivas entre os pontos de entrecruzamento. Com esses dados foi possível verificar que apenas 33% do agente reticulador PMDA reagiu com os grupos OH das cadeias poliméricas do AC para formar as ligações cruzadas nos três géis de diferentes graus de entrecruzamento, o que sugeriu a presença de um equilíbrio químico nas reações de síntese dos géis. O valor de 33% foi obtido considerando-se os dados da tabela 4 que mostram que apenas 1/3 dos grupos OH livres reagiram com o PMDA.

Para investigar a presença de equilíbrio químico durante a reação de síntese, foi feita uma síntese com excesso de PMDA para deslocar a reação no sentido de formação do produto, ou seja, a reação direta. Segundo os princípios de Le Chatelier: “Quando se aplica uma força em um sistema em equilíbrio, ele tende a se reajustar no sentido de diminuir os efeitos dessa força”, ou seja, aumentando-se a concentração de PMDA, a reação irá sofrer deslocamento no sentido de formação dos géis, aumento-se assim o grau de entrecruzamento no sistema polimérico.

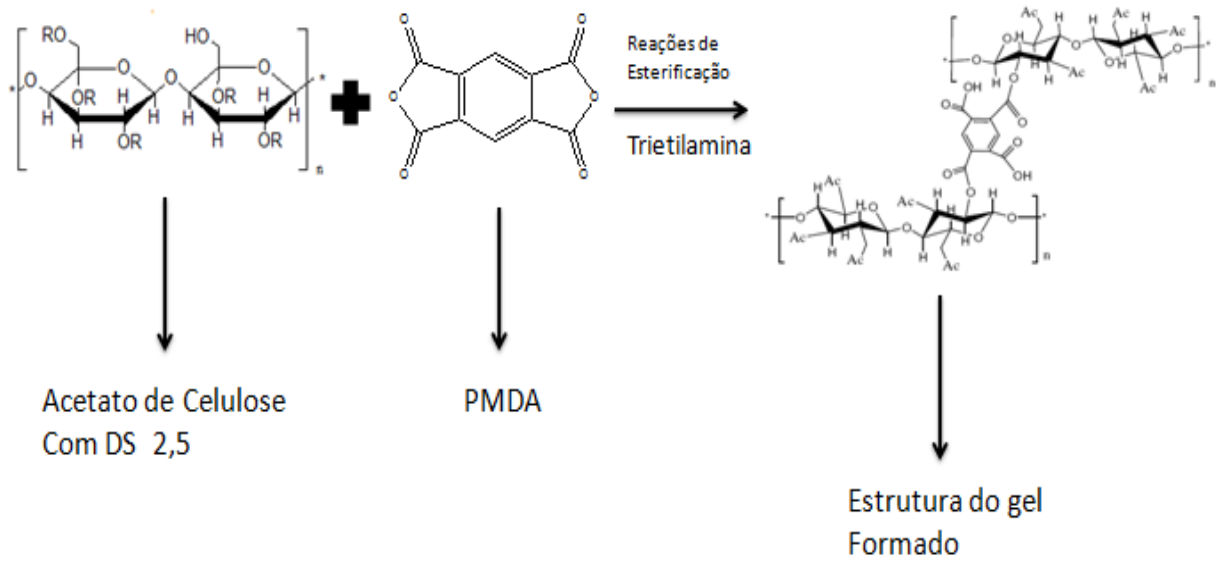


Figura 25- Equação química da reação de síntese dos géis.

Para investigar a presença de equilíbrio químico na reação de síntese dos géis, foi sintetizado um gel com excesso de 200% de PMDA em relação a massa necessária para reagir estequiometricamente com todos os grupos OH livres do AC com GS 2,5.

Foi usado o mesmo procedimento para esta síntese, foi realizada uma reação com 5 gramas de AC e 8,1500 g de PMDA.

Para estudar a relação de %S em função de Mc, foi construído um gráfico, que é mostrado na figura 24.

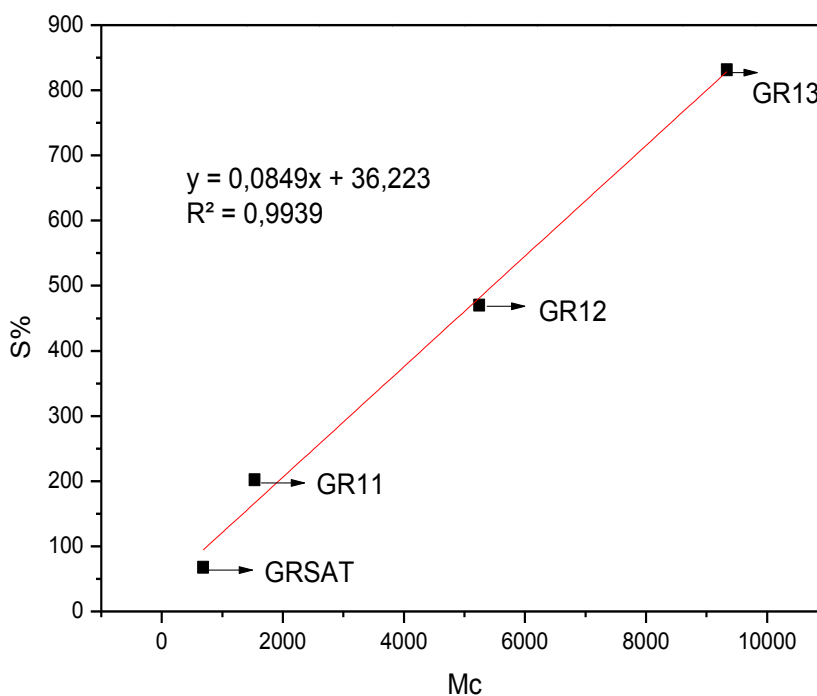


Figura 24- Relação entre M_c e $S\%$ de intumescimento p/os géis.

A curva M_c x $\%S$ teve um coeficiente de correlação muito bom, caracterizando-se que o intumescimento dos géis ocorreu de maneira linear, fato que assegura que o método é eficiente na determinação de ligações cruzadas nos géis.

Tabela 5- Dados obtidos através da teoria de Flory-Rehner

Dados obtidos através da teoria de Flory-Rehner				
Gel	GR31	GR11	GR12	GR13
Porcentagem de absorção no equilíbrio	67,89	201,79	469,85	831,20
Coefficiente de intumescimento máximo, Q_{Max} (cm^3/g)	0,86	2,55	3,71	9,13
Volume reduzido, V_r	0,48	0,33	0,2136	0,1655
Densidade do gel, $\rho_2(g/cm^3)$	1,2800	1,1500	1,2716	1,2268
Parâmetro de solubilidade do gel, $\delta_2(cal/cm^3)^{1/2}$	9,9	9,9	9,9	9,3
Parâmetro de interação polímero-solvente, χ	0,34	0,34	0,34	0,34
Densidade de ligações cruzadas, ν (g/cm^3)	1,867 x 10 ⁻³	7,497 x 10 ⁻⁴	2,425 x 10 ⁻⁴	1,314 x 10 ⁻⁴
Massa molar média entre pontos de entrecruzamento, M_c	685	1534	5244	9336
Nº médio de unidades repetitivas entre pontos de entrecruzamento.	1,2	2,9	9,8	17,5

Obs. Massa molar média da unidade repetitiva do AC. Celulose = 534,5g/mol.

O gel que foi sintetizado com concentração superior, como dito anteriormente, foi denominado GR31.

O GR31 teve densidade de ligações cruzadas muito superior em relação aos outros hidrogéis, e conseqüentemente menor valor de Mc. Também é possível verificar que o N^o médio de unidades repetitivas entre pontos de entrecruzamento foi muito próximo de 1 (um), ou seja, aproximadamente 100% dos grupos OH das cadeias poliméricas reagiram com o agente de entrecruzamento PMDA. Esse resultado é extremamente importante, pois, mostra que é possível a introdução de uma maior quantidade de grupos carboxílicos no GR31. Esses grupos são fundamentais para os estudos de adsorção com Cu⁺² que serão apresentados.

4.2.2 Análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do gel.

O surgimento de novas bandas é a evidência da formação de um novo material e mostra que o produto é composto de uma rede polimérica formada por ligações covalentes, uma vez que, depois de lavados, não houve o desaparecimento das bandas de absorção na região aromática dos géis. No espectro de FTIR também não aparecem as bandas de deformação axial de N-H de sais de amina terciária em 2680 cm⁻¹. Esse total desaparecimento é uma evidência da eficiência do processo de lavagem, pois, foi possível remover toda a trietilamina que foi usada como catalisador na síntese.

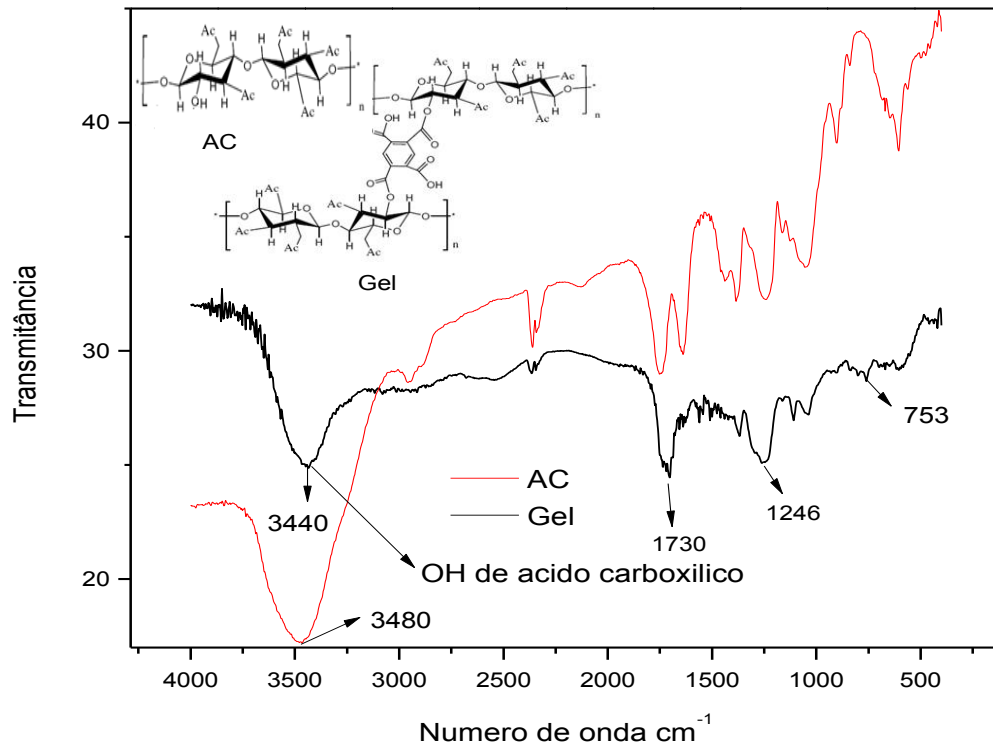


Figura 26-Espectros de FTIR do AC e do gel GR31

A figura 26 mostra os espectros de FTIR do AC (em vermelho) e do gel (em preto). As principais diferenças incluem as vibrações angulares fora do plano das ligações C-H do anel a 753 cm^{-1} e a vibração de deformação axial de C-O em ésteres de ácidos aromáticos a 1246 cm^{-1} . A 1730 cm^{-1} pode ser observado que ocorreu uma mudança na banda referente à carbonila devido a introdução de outros ésteres na estrutura do material. Segundo OLIVEIRA (2008, p.54). “A 1730 cm^{-1} pode ser observado um alargamento e desdobramento da banda de carbonila devido à incorporação de outros ésteres na estrutura, além de carbonila de cetona e ácido carboxílico presentes na estrutura dos agentes de entrecruzamento”. Outro fato importante que é possível verificar, são as mudanças nas bandas de grupos OH, no AC a absorção ocorre em 3480 cm^{-1} e esses grupos são de origem dos OH livres do AC com GS 2,5, no gel, os grupos OH são de origem em grande parte dos grupos ácidos carboxílicos formados após a reticulação das cadeias poliméricas do AC e a absorção ocorre em 3440 cm^{-1} , com esse efeito ocorre uma diminuição na intensidade de absorção de grupos OH de origem do AC.

A técnica de FTIR mostrou-se eficiente para caracterizar a reticulação das cadeias de AC.

4.2.3 Análises térmicas

As figuras 27 e 28 mostram as curvas de TGA do AC e dos géis e suas respectivas curvas da primeira derivada.

A partir das curvas de TGA e suas respectivas curvas da primeira derivada, podemos concluir que o entrecruzamento das cadeias de AC pelo PMDA, leva a uma redução na temperatura de degradação em todas as amostras com diferentes graus de entrecruzamento (as temperaturas de degradação estão indicadas na figura 28). As ligações ésteres formadas no processo de gelificação são menos resistentes e são quebradas mais facilmente via degradação térmica. Isso está de acordo com a densidade de ligações cruzadas (tabela 4).

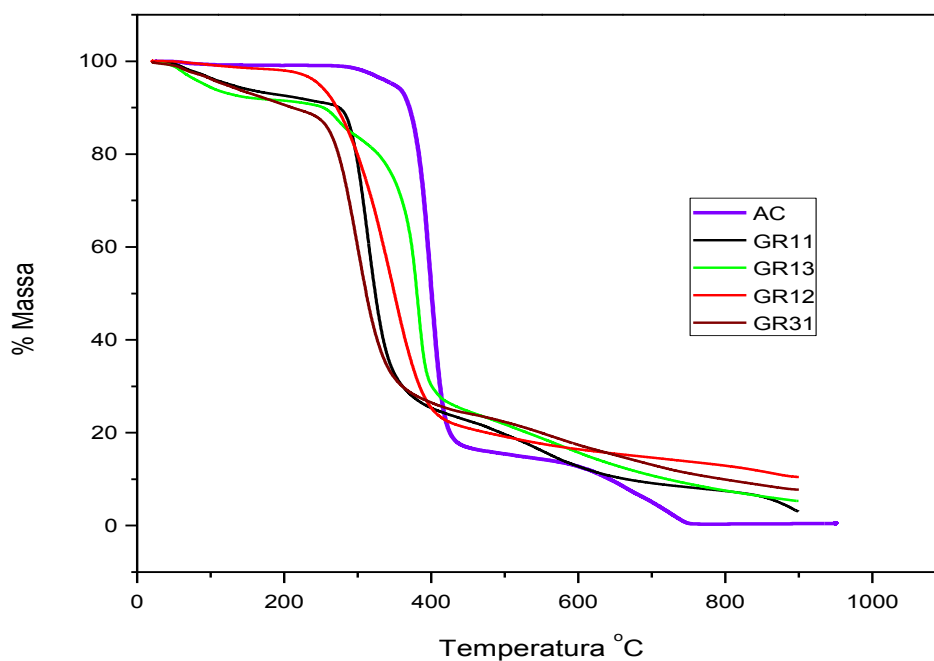


Figura 27- Curvas de análises de TGA

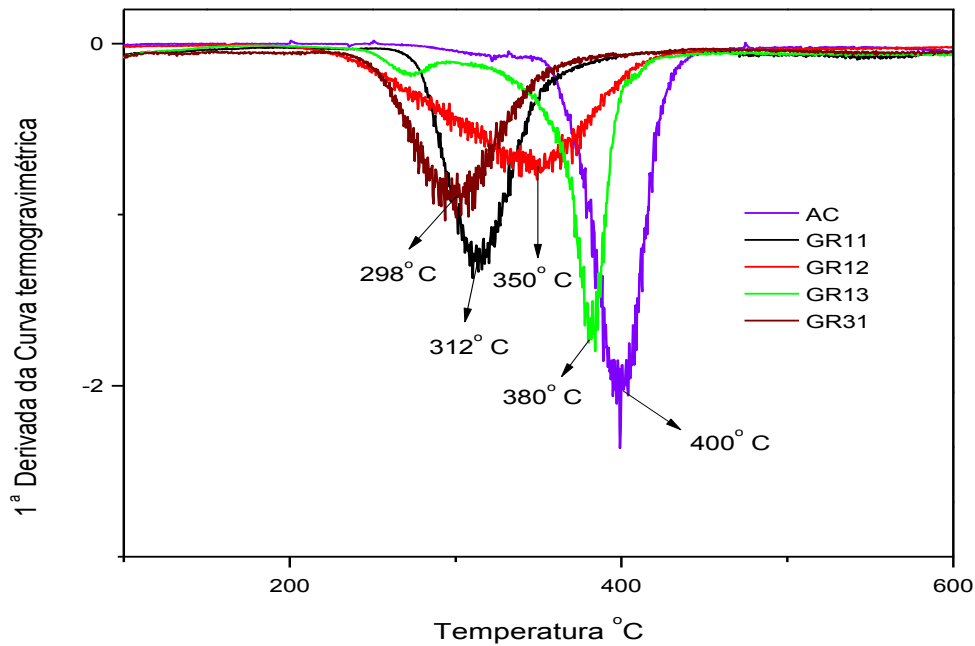


Figura 28- Curva da primeira derivada das curvas de TGA

4.2.4 Resultados de microscopia de força atômica.

As figuras 29, 30 e 31 mostram as imagens da superfície do AC e do gel em 2D e 3D com área de 5 μm respectivamente. Os resultados de microscopia de força atômica mostram as modificações superficiais ocorridas após as reações de entrecruzamento. A superfície do AC apresentou uma topografia relativamente regular, enquanto que na superfície dos géis, a topografia teve uma grande mudança. Este fato pode estar está ligado com a entrada de grupos volumétricos de PMDA de maneira aleatória na estrutura do material, pois, existem diferenças também nos géis com diferentes graus de entrecruzamento. A topografia relativamente regular da superfície do filme de AC também foi obtida na literatura (STAMATIALIS et al; 1999).

Todas as imagens de AFM foram feitas no modo de contato Tapping.

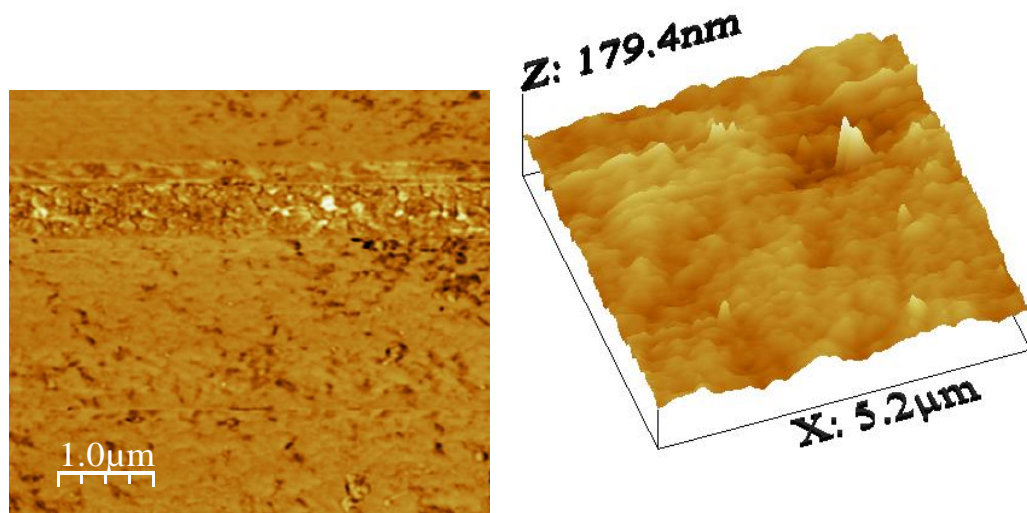


Figura 29- Micrografia de força atômica do AC em 2D e 3D.

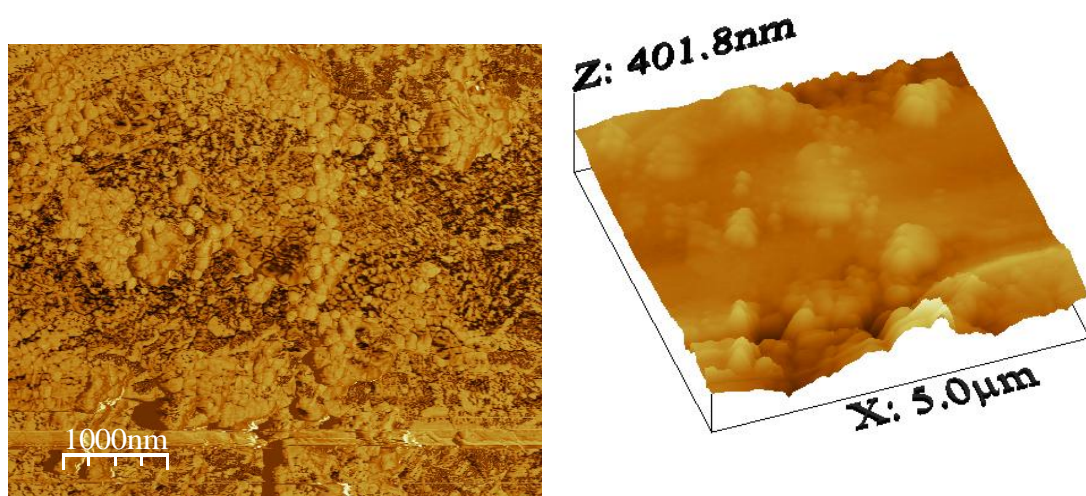


Figura 30- Micrografia de força atômica do GR31 em 2D e 3D.

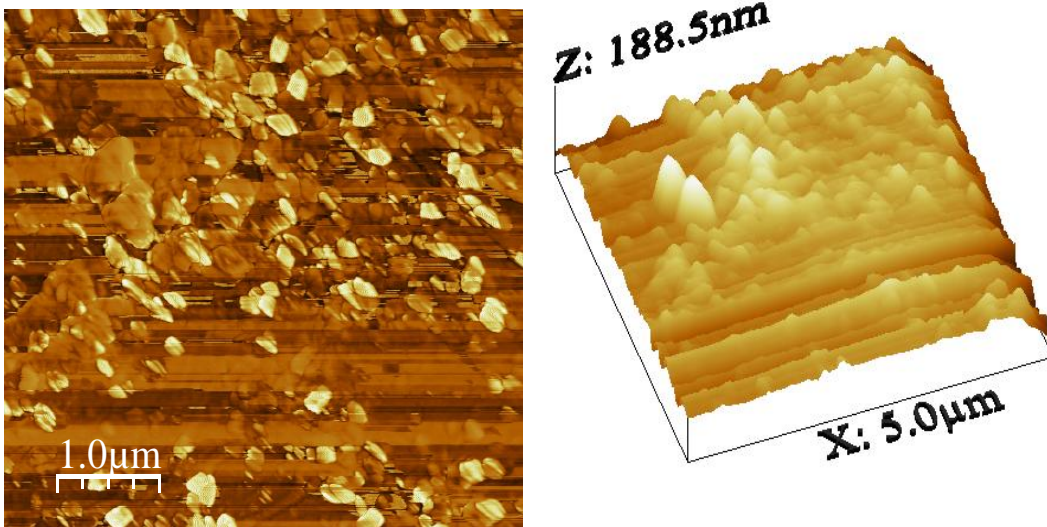


Figura 31- Micrografia de força atômica do GR11 em 2D e 3D

4.3 Resultados dos estudos da capacidade de adsorção de íons Cu^{+2} .

As propriedades de adsorção de íons Cu^{+2} pelos hidrogéis GR11, GR12, GR13 e GR31. Foram investigadas. Os estudos foram divididos em etapas, sendo realizados estudos da capacidade de adsorção em função do tempo de contato para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, estudos em função do pH do meio para a determinação do pH ideal para a máxima adsorção de íons metálicos e estudos em função da concentração para a obtenção da isoterma de Langmuir.

4.3.1 Efeito do tempo de contato.

As quantidades máximas de adsorção (Q_{max}) de íons Cu^{+2} pelo GR11, GR12, GR13 e GR31 em função do tempo de contato são apresentadas nas figuras 32 e 33. Os estudos de adsorção em função do tempo de contato foram primeiramente realizados em pH natural da solução de cobre (pH=4,5).

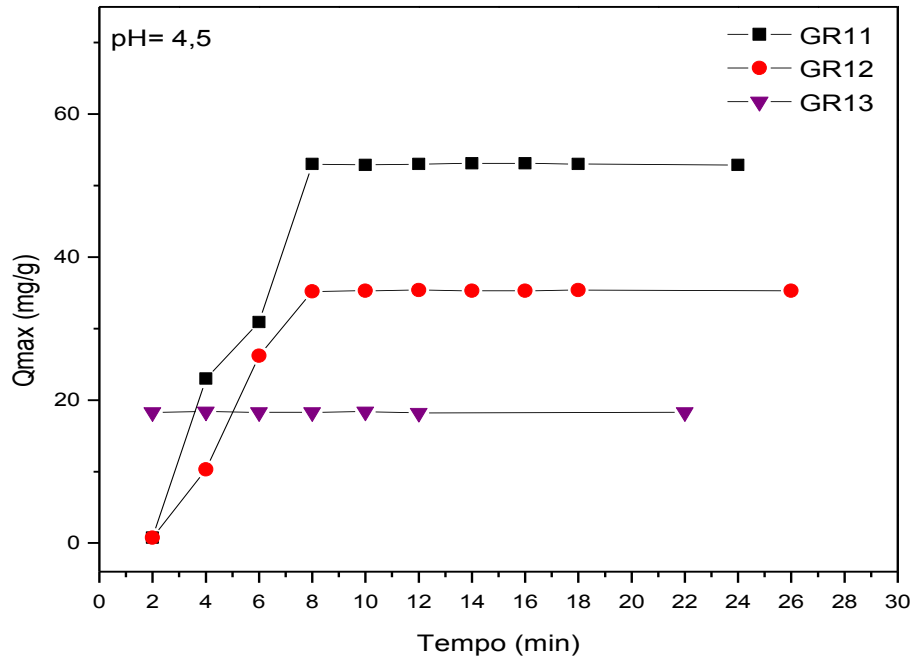


Figura 32- Efeito do tempo de contato do GR11, GR12 e GR13

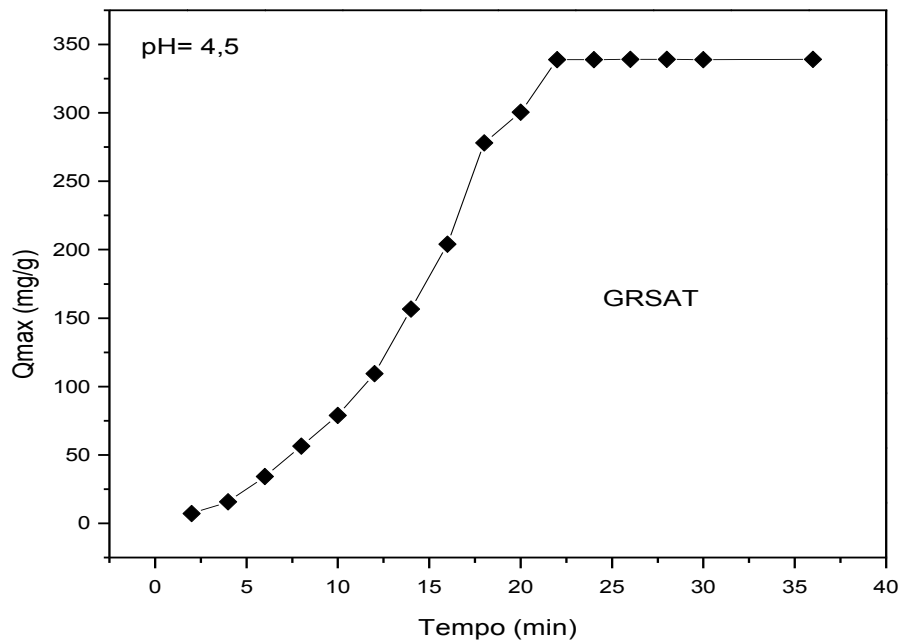


Figura 33- Efeito do tempo de contato do GR31

Os resultados apresentados nas figuras 32 e 33 mostram que após determinado tempo de contato dos géis com a solução de cobre, as curvas apresentam um patamar, que pode ser

interpretado como sendo o tempo no qual os géis atingiram o equilíbrio com seus valores máximos de adsorção Q_{max} atingido. Os géis que tiveram menor grau de entrecruzamento entraram em equilíbrio mais rápido, o GR31 atingiu o equilíbrio após 24 minutos, o GR11 após 08 minutos, o GR12 após 06 minutos e o GR13 após 02 minutos aproximadamente. Este fato está ligado a quantidades de grupos de ácido carboxílico formados na rede polimérica, pois, quanto menor o grau de entrecruzamento, menor será a quantidade de grupos de ácido carboxílico presentes na rede polimérica, e conseqüentemente a adsorção de íons Cu^{+2} também será menor. Uma vez que o número de sítios disponíveis para adsorção no material é menor, o tempo para atingir o equilíbrio também será menor.

4.3.2 Estudo em função do pH.

O pH da solução aquosa é um importante parâmetro de controle no processo de adsorção. A remoção de íons metálicos da solução aquosa por adsorção é dependente do pH da solução e de como ele afeta a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização dos grupos funcionais, e as espécies do adsorbato. O efeito do pH na adsorção dos íons de Cu^{+2} é representado nas figuras 34 e 35.

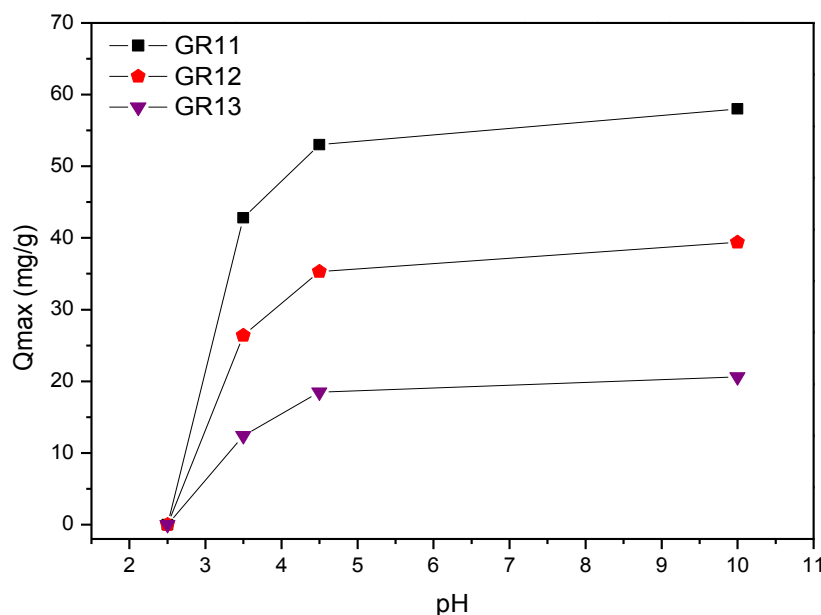


Figura 34- Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{+2} do GR11, GR12 e GR13

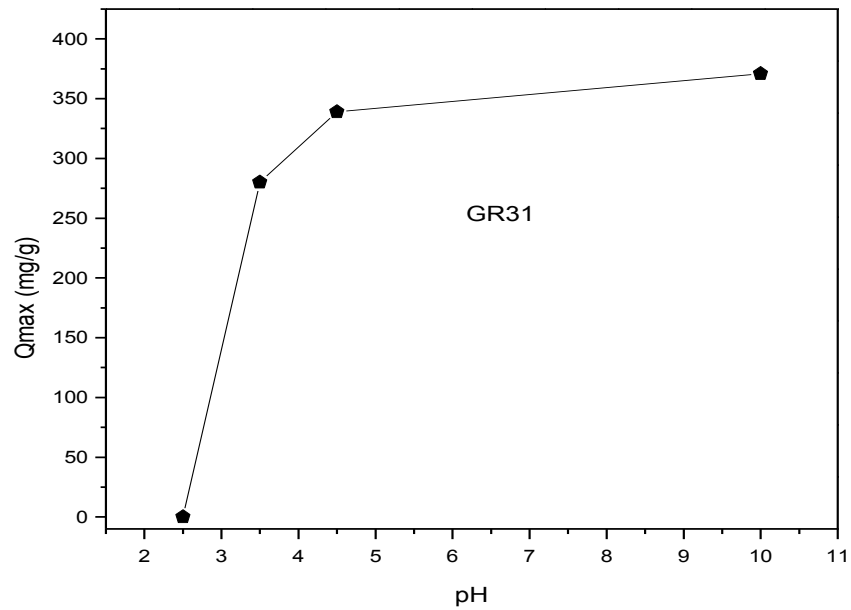


Figura 35- Efeito do pH na adsorção de íons Cu^{+2} do GR31

O efeito do pH pode ser explicado considerando os grupos de ácido carboxílico presentes nos géis. O comportamento desses grupos ácidos em meio aquoso é representado na figura 37, onde k_a é a constante ácida.

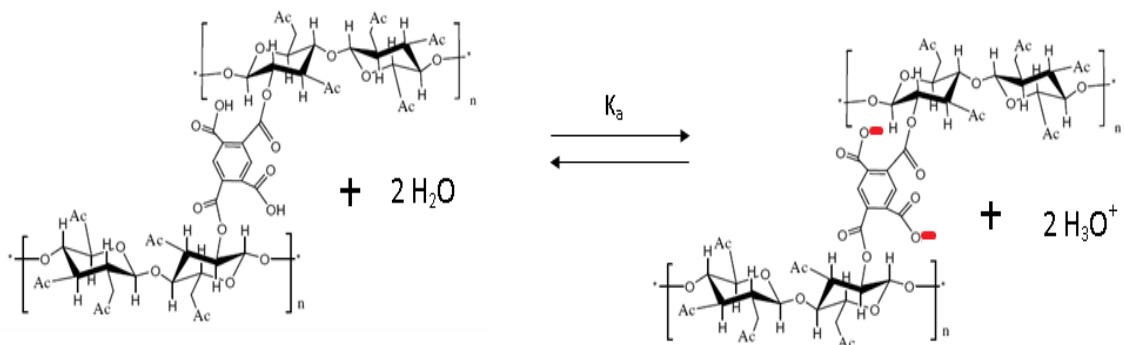


Figura 36- Reação de ionização dos grupos de ácido carboxílico dos géis.

Para comprovar a desprotonação dos grupos de ácido carboxílico, a reação foi investigada monitorando-se o pH durante o contato dos géis com a solução de íons Cu^{+2} em pHs 4,5 e 10,3, as figura 37 e 38 mostram os resultados.

Na análise em pH 10,3, a análise foi realizada em sistema fechado para que a evolução de NH_3 do tampão amoniacal não interferisse nos resultados.

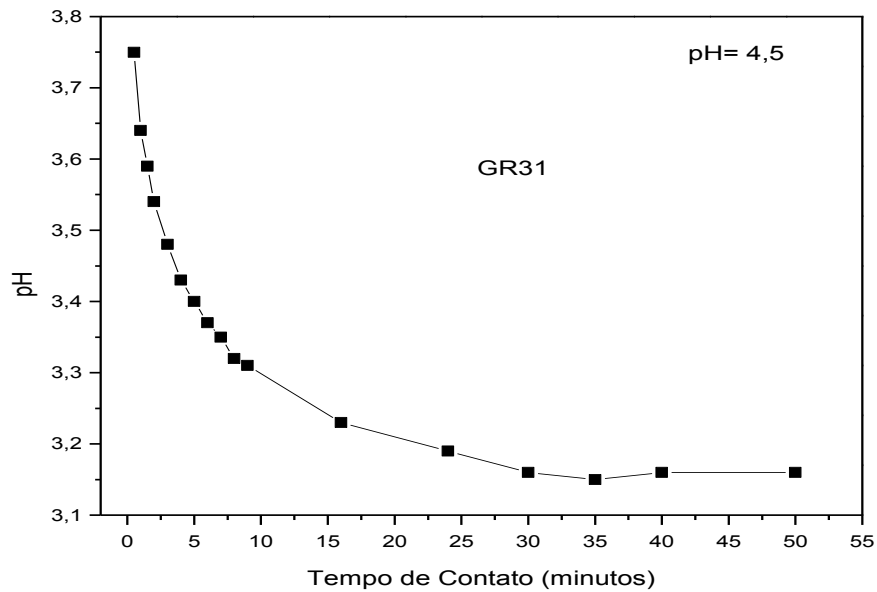


Figura 37- Curva de pH 4,5 em função do tempo de contato

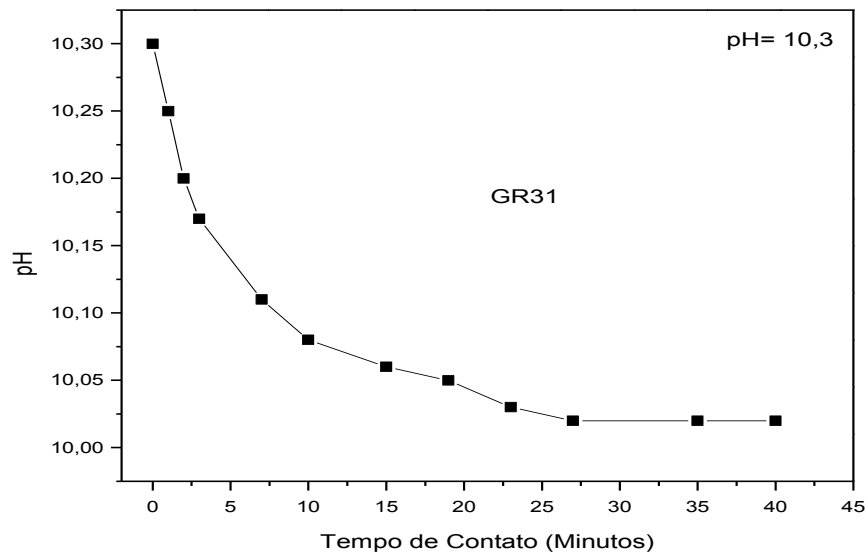


Figura 38- Curva de pH 10 em função do tempo de contato.

Os resultados provam que realmente ocorre a desprotonação dos grupos de ácido carboxílico, pois, ocorre a diminuição do pH da solução de íons Cu^{+2} durante o contato com o gel. As amostras utilizadas nesta investigação foram do GR31 pelo fato de ter maior número de grupos de ácido carboxílico.

Os resultados apresentados nas figuras 34 e 35 mostraram que em pH abaixo de 2,5 devido à alta concentração de íons H^{+} , os grupos de ácido carboxílico presentes no adsorvente

encontram-se protonados e a quantidade adsorvida é praticamente nula. Com o aumento do pH, ocorre a liberação de grupos carboxilato ($R-COO^-$) que têm a capacidade de formar complexos com os íons metálicos, por esse fato, a quantidade de íons Cu^{+2} adsorvido aumenta. Em pHs acima de 2,5 ocorre um aumento de grupos carboxilato (COO^-) devido as desprotonações dos grupos de ácido carboxílicos o que leva ao aumento na capacidade de adsorção . É importante ressaltar que em pHs acima de 4,5, as soluções de íons Cu^{+2} foram preparadas com solução tampão amoniacal (NH_4OH/NH_4Cl) para que os íons Cu^{+2} não sofressem precipitação na forma de seus respectivos hidróxidos, uma vez que o NH_3 presente no tampão em contato com os íons Cu^{+2} forma o complexo tetra amin cobre impedindo a precipitação dos mesmos.

As tabelas 6 e 7 mostram os resultados da quantidade máxima de adsorção Q_{max} em pH 4,5 e pH 10,3 respectivamente.

Tabela 6-Tabela de quantidade máxima de adsorção Q_{max} em pH 4,5

Gel	Q_{max} (mg/g)
GR31	339,0
GR11	53
GR12	35,3
GR13	18,5

Tabela 7-Tabela de quantidade máxima de adsorção Q_{max} em pH 10

Gel	Q_{max} (mg/g)
GR31	371
GR11	58
GR12	39,4
GR13	20,6

A seguir temos algumas fotografias dos géis antes e depois do contato com as soluções de íons Cu^{+2} .



Figura 39- Fotografia do GR11 antes do contato com a solução de íons Cu^{+2} (A) e após 2, 4, 6, 8, 10 e 20 minutos de contato com a solução de íons Cu^{+2} em pH 4,5.



Figura 40- Fotografia do GR31 após do contato com a solução de íons Cu^{+2} em pH 10.

4.3.3 Caracterização dos géis com Cu^{+2} adsorvido.

Para caracterizar a adsorção de íons Cu^{+2} foram realizadas análises de TGA, onde através das curvas de TGA foi possível caracterizar a adsorção comparando se o teor de cinzas dos géis sem íons Cu^{+2} com o teor de cinzas dos géis com íons Cu^{+2} adsorvido. A figura 41 mostra as curvas de TGA dos géis com Cu^{+2} adsorvido e sem Cu^{+2} adsorvido e na figura 42 mostra a ampliação das curvas na região de 400 a 900° C.

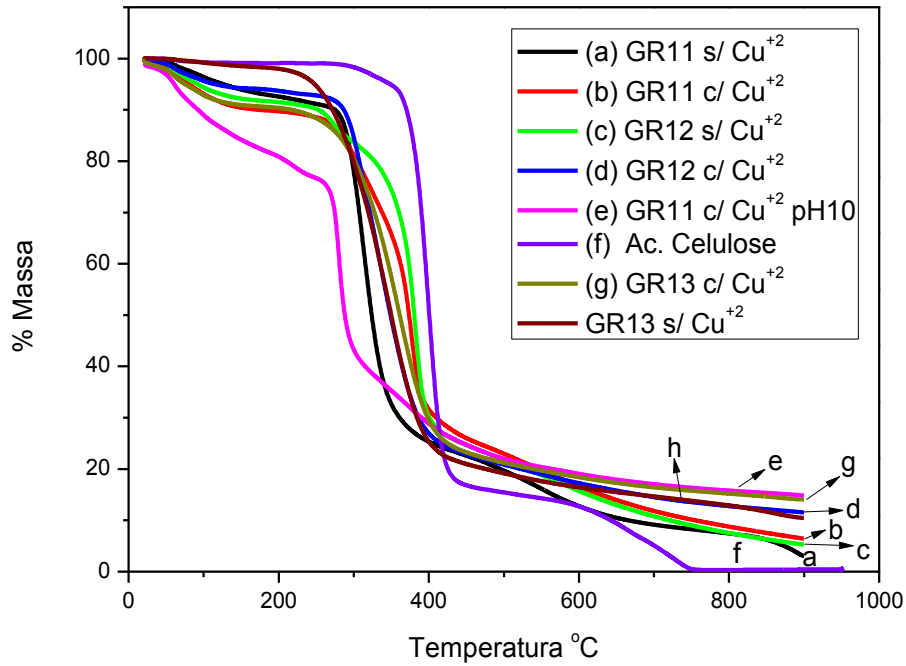


Figura 41- Curvas de TGA dos Géis com e sem Cu^{+2} adsorvido.

Analisando-se as curvas de TGA é possível constatar que os géis que adsorveram íons Cu^{+2} tiveram um grande aumento no teor de cinzas, caracterizando-se assim a adsorção de íons Cu^{+2} pelos géis.

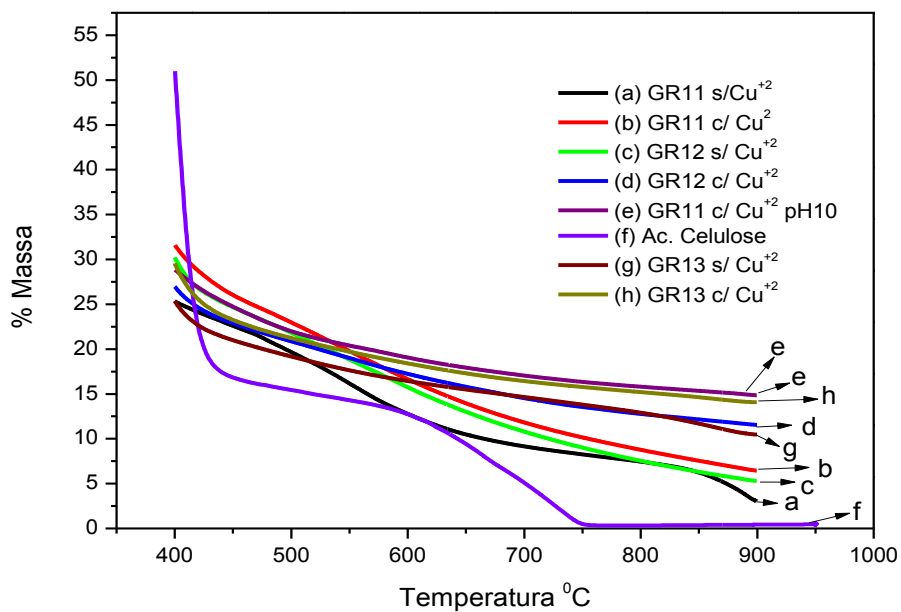


Figura 42- Ampliação da curvas de TGA de 400 a 900°C.

4.3.4 Análises de desorção.

Na análise de desorção foi pesado aproximadamente 1 grama de gel com íons Cu^{+2} adsorvidos e previamente secos em estufa a 60°C durante 72 horas. Em seguida colocou-se os géis em contato com 50 ml de solução de HCl 0,1M durante 1 hora.

Após o contato do gel com a solução de HCl, o sistema passou por filtração e o filtrado foi analisado. Como o gel com cobre adsorvido tinha concentração conhecida, quantificou-se a quantidade de íons Cu^{+2} utilizando-se as equações 3.2.5 e 3.2.6 respectivamente:

$$\text{Cu}_{\text{des}} = \left\{ \left[(V_g \times \text{F.C} \times M \times 63,5/V_{\text{amostra}}) \times 1000 \right] \times V_t \text{ de HCl } 0,1M \right\}$$

massa da amostra com Cu^{+2} Adsorvido

$$\% \text{Cu}_{\text{des}} = (\text{Cu}_{\text{des}}/Q_{\text{max}} \text{ da amostra no equilíbrio}) \times 100 \quad \text{eq. 3.2.6}$$

Onde:

Cu_{des} = Quantidade de cobre desorvido.

V_g = volume gasto de solução de tiosulfato de sódio.

M = molaridade da solução de tiosulfato.

F.C = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio.

V_{amostra} = Volume que foi pipetado da amostra (em litros) após a filtração.

V_t = Volume total de solução de HCl utilizada na análise de desorção.

Tabela 8- % Cu desorvido em solução de HCl 0,1M

Gel	%Cu_{desorv}
GR31	87,2
GR11	84,0
GR12	86,8

Com os resultados das análises de desorção, foi possível chegar a importante conclusão de que o processo de adsorção de íons metálicos é reversível. A desorção dos íons metálicos pelos géis foi provocada pela grande quantidade de íons H^+ presentes na solução de HCl 0,1 M que provocaram a reprotonação dos grupos de ácido carboxílico e a liberação dos

íons de Cu^{+2} na solução. Estes resultados são interessantes, pois, além dos géis terem excelente capacidade de adsorção de íons metálicos, o sistema mostrou-se ser reversível, o que possibilita a reutilização do material adsorvente. As figuras 43, 44 e 45 mostram respectivamente as imagens do gel antes da desorção, após a desorção e após a adsorção novamente.



Figura 43 - Gel com Cu^{+2} adsorvido após secagem.



Figura 44- Gel após a desorção com HCl 0,1M.

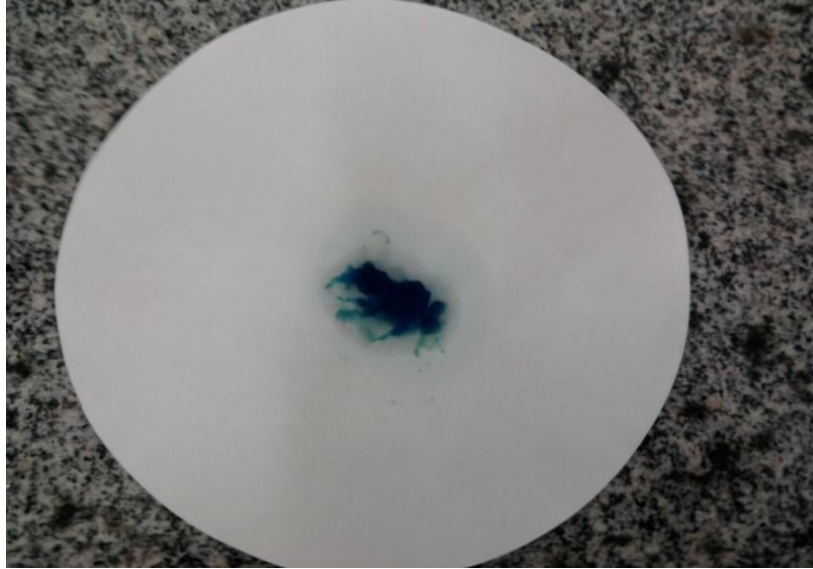


Figura 45- Gel após a adsorção de Cu^{+2} novamente.

4.3.5 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes e são importantes nos estudos envolvendo processos de adsorção.

Após conhecer o tempo de contato do GR31 para atingir o equilíbrio, foi construída uma isoterma de Langmuir para avaliar as propriedades de adsorção. A figura 47 mostra a isoterma de Langmuir do GR31.

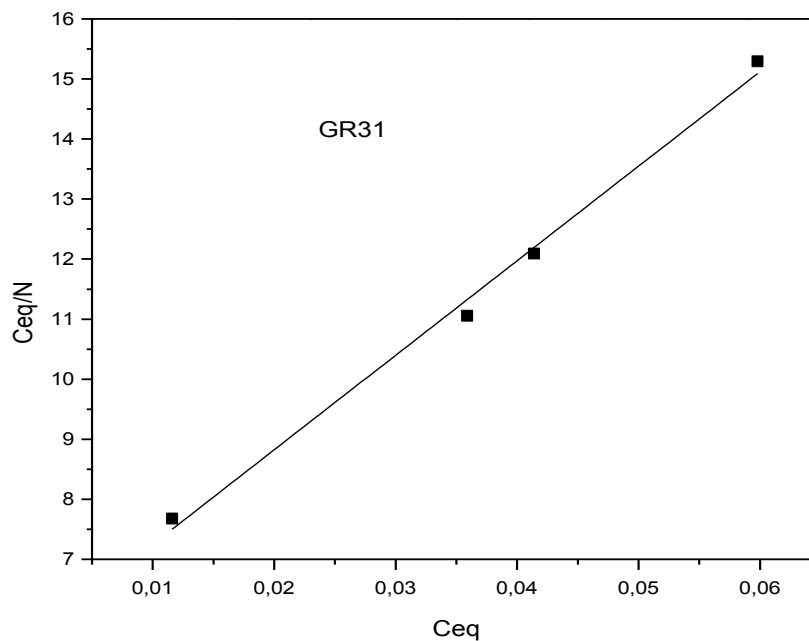


Figura 46- Isoterma de Langmuir do GR31 obtida em pH 10

Através da isoterma de Langmuir foi possível obter algumas propriedades de adsorção, as propriedades estão representadas na tabela 8.

Tabela 9- Propriedades de adsorção do GR31 de acordo com Langmuir.

Gel	Expressão Matemática	R²	Valor de n_m (Mol)	Q_{max} no Equilíbrio (mg/g)
GR31	Ceq/N= 153,57 (Ceq) + 6,0446	0,9907	6,47 x 10 ⁻³	410,8

Com a isoterma de Langmuir foi possível obter propriedades importantes, como a equação de adsorção, o coeficiente de relação que foi muito bom (chegando-se muito próximo de um), o valor de n_m que é a quantidade de matéria de íons Cu⁺² adsorvidos por grama de gel suficiente para formar uma monocamada, e o valor de Q_{max} no equilíbrio.

Comparando-se os valores de Q_{max} no equilíbrio obtidos através do tempo de contato com o valor de Q_{max} obtidos através da isoterma de Langmuir, chegamos a conclusão de que a diferença é muito pequena: Q_{max} obtido através do tempo de contato, temos 371 mg de Cu/g de gel e para Q_{max} obtido através da isoterma de Langmuir, temos 410,8 mg de Cu/g de gel.

Uma observação, para se chegar ao valor de Q_{max} multiplicou-se o valor de n_m pela massa molar do Cu (63,5).

A isoterma de Langmuir mostrou-se eficiente no estudo das propriedades de adsorção do GR31.

4.3.6 Comparação da capacidade de adsorção do GR31 e de outros polieletrólitos de outras literaturas.

A análise da capacidade de adsorção dos adsorventes comerciais (Nalco[®] e Micro Trat 14[®]) foram realizadas da seguinte maneira:

Foram pesados 1,012g de adsorvente Nalco[®] e 1,014g de adsorvente Micro Trat 14[®]. As amostras foram colocadas em contato com 50 ml de solução de Cu⁺² com concentração de 5048 mg de Cu⁺² por litro. Esta concentração foi dada como concentração inicial C_i. As amostras foram agitadas magneticamente durante 50 minutos. Após o tempo de contato, as

soluções com os adsorventes foram filtradas e as soluções resultantes foram analisadas por iodometria para determinar a concentração final C_{res} de íons cobre II.

A determinação dos valores de Q_{max} dos adsorventes Nalco[®] e Micro Trat 14[®] foram determinados através da equações 4.3.6.1 e 4.3.6.2:

$$C_{res} = (V_g \times M \times F.C \times 63,54 / V_{amostra}) \times 1000 \quad \text{eq. 4.3.6.1}$$

Onde:

C_{res} = concentração de cobre em mg/L na solução após o tempo de contato

V_g = volume gasto de solução de tiosulfato de sódio.

M = molaridade da solução de tiosulfato.

$F.C$ = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio.

$V_{amostra}$ = Volume que foi pipetado da amostra (em litros) após a filtração.

Quantidade máxima de Cu^{+2} adsorvido (Q_{max}):

$$Q_{max} = [(C_i - C_{res}) \times V_l] / m \quad \text{eq. 4.3.6.2}$$

A capacidade de adsorção de íons Cu^{+2} do GR31 (gel com maior capacidade de adsorção) foi comparada também com dois resultados de trabalhos realizados com celulose modificada. Os resultados estão na tabela 10.

Tabela 10- Comparação da capacidade de adsorção GR31 com outros adsorvidos

Referência	Material	Q_{max} (mg/g)
GR31	Gel de AC/PMDA	371
GURGEL, (2007, p. 168)	Celulose modificada	196,1
CORTI, 2004, p. 313-317	Celulose modificada	263,0
Nalco [®] (Comercial)	-----	94,0
Micro Trat 14 [®] (Comercial)	-----	83,5

Analisando-se os resultados da capacidade de adsorção, é notável a grande diferença de desempenho do GR31 em relação aos outros adsorventes que foram comparados com os resultados do GR31.

O GR31 é fruto deste trabalho que durante a realização houve muita investigação e evolução para conseguir a estequiometria ideal para sintetizar um adsorvente com ótimas propriedades, derivado de polímero de fontes renováveis como a celulose. E tem sua adsorção reversível, fato que possibilita a reutilização do adsorvente. Não há dúvidas de que este material tem grande potencial em se transformar em um eficiente polieletrólito comercial para tratamento de efluentes industriais com íons Cu^{+2} . E que em trabalhos futuros também serão estudados a capacidade de adsorção de outros íons metálicos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS/ CONCLUSÕES

Géis de AC foram sintetizados utilizando PMDA como agente de entrecruzamento. Géis com razões estequiométricas de 1:1, 1:1.5, 1:3 e 3:1 (PMDA: OH) foram sintetizados e caracterizados. O PMDA se mostrou um agente de entrecruzamento muito eficiente, pois, foi possível sintetizar géis com vários graus de entrecruzamento em temperatura ambiente.

O AC com GS 2,5 mostrou-se muito eficiente como agente de ancoragem química através dos grupos OH livres presentes na cadeia polimérica, pois, a reação foi possível ser realizada em meio homogêneo, onde as reações de esterificação puderam ocorrer de maneira mais efetiva.

A técnica de FTIR se mostrou apropriada para a confirmação das reações de entrecruzamento com o aparecimento de novas bandas de absorção no espectro dos géis em comparação ao espectro do AC.

Resultados de análises de TGA mostraram que um aumento no grau de entrecruzamento provocou uma redução em sua estabilidade térmica. A técnica também foi muito útil para mostrar o teor de cinzas.

Análises superficiais, através da microscopia de força atômica, mostraram grandes diferenças entre as topografias do AC e o gel.

A determinação da densidade de ligações cruzadas através da teoria de Flory-Rehner foi muito importante para caracterizar o grau de entrecruzamento nos géis através do intumescimento no equilíbrio.

Neste trabalho foi possível estudar a capacidade de adsorção dos géis em função do grau de entrecruzamento e também foi possível comparar a capacidade de adsorção dos géis com a capacidade de adsorção de polieletrólitos comerciais. A capacidade de adsorção do GR31 (com maior grau de entrecruzamento) foi muito superior aos polieletrólitos comerciais.

Os principais resultados obtidos neste trabalho mostram que com uma metodologia simples e eficaz pode ser uma estratégia viável para transformar o AC em um material com uma excelente capacidade de adsorção de íons Cu^{+2} .

O que ficou bem claro neste trabalho, foi à investigação e a evolução no desenvolvimento de um novo material com propriedades muito interessantes e com grande potencial de adaptação e criação de um processo industrial para produzir um material de altíssima capacidade de adsorção de íons metálicos, que poderão ser usados em tratamento de efluentes.

5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- As perspectivas futuras para trabalhos futuros são: o ancoramento de novos ligantes com capacidade de formar complexos metálicos contendo grupos de ácido carboxílico e amina no acetato de celulose (GS 2,5), e também estudar a adsorção de outros íons metálicos como Al^{+3} , As^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Hg^{+2} , Ni^{+2} , Sn^{+2} e Zn^{+2} pelos novos materiais obtidos em valores de pH 2.5, 4.5 e 10.
- Estudar a possibilidade de um novo material ser um substituto de resinas de abrandamento de águas duras para utilização em caldeiras, ou seja, desenvolver um material com alta capacidade de adsorção de íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , e Fe^{+2} . As resinas usadas atualmente em colunas de troca iônica são caras, e importadas.
- Realizar medidas de microscopia de força química para mapear os grupos químicos responsáveis pela formação do complexo metálico na superfície dos materiais.

6 REFERÊNCIAS

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. In: Leni Akcelrud. *Ligações cruzadas*. São Paulo: Manole, 2007. Cap. 1, p. 29-31.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM: *Annual Book of Standard: ASTM 1239-55*, p.175, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM: *Annual Book of Standard: ASTM D 471*, p.104, 1979.

ATKINS, P.; PAULA, J. Molecules in motion. In: Peter Atkins and Paula J. *Physical chemistry*. London: Oxford University Press, 2006. pp. 747-790.

BAIRD, C. *Environmental chemistry*. New York: W.H. Freeman, 1995.

BIANCHI, A.; MICHELONI, PAOLETTI M., P. *Coordination Chemistry Reviews*, 110, p.17 (1991). Martell, A. E. &

BOYD, R.; MORRISON, R. Química Orgânica (título do capítulo é o mesmo do livro? In: *Química Orgânica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. pp. 1301-1321

BRYDSON, J. A. *Cellulose plastics in plastics materials*. Oxford :Butterworth Heinemann, 1982. p.572.

CANETTIERI, E. V. *Obtenção dos parâmetros e estudo cinético da hidrólise ácida dos resíduos florestais de eucalipto*. 2004.146f. Tese (Doutorado em Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

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

DEPING, C.; MASSOD, A. K.; HOUSER, R. P. Nickel(II) and manganese(II) 1D chain coordination polymers with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylato anions. *Inorganica Chimica Acta*, v. 351, p. 242-250, 2003.

ERDENER, K.; ÖMER, B. Ü.; DURSUN, S. Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. *European Polymer Journal*, v. 38, p.2133-2141, 2002.

ESMAIEL, J.; NOZARI, S. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by γ -radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. *European Polymer Journal*, v. 36, p. 2685-2692, 2000.

FREIRE, C. S. R. et al. An efficient method for determination of the degree of substitution of cellulose esters of long chain aliphatic acids. *Cellulose*, v 12, p. 449-458, 2005.

GÜNDOĞAN, R.; ACEMIOĞLU, B.; ALMA, M. H.–J. Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *Colloid Interface Sci.*, v. 269, p.303, 2004.

GURGEL, L. *Mercerização e modificação química da 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(VI) e Cu (II). 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.

GURNANI, V.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 377, p.1079, 2003.

HANCOCK, R. D. *Metal complexes in aqueous solutions*. New York: Plenum, 1996.

HANNA, A. A. et al. Thermal properties of cellulose acetate and its complexes with some transition metals. *Polymer Degradation and Stability*, Cairo, v.63, p. 293-296, may. 1998.

HISHIKAWA, Y. et al. Characterization of amorphous domains in cellulosic materials using a FTIR deuteration monitoring analysis. *Polymer*, v. 40, p. 7117-7124, 1999.

HON D, N. S. Cellulose: a random-walk along its historical path. *Cellulose*, v. 1, n. 1, p.1-25, 1994.

KELTER, P. B. et al. *Chem. Educ.*, v. 74, p.1413, 1997.

KHULBE, K. C. et al. Study of the water treated cellulose acetate membrane by atomic force microscopy. *Desalinatio*, v. 161, p. 259-262, 2004.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, may. 2005.

LEHNINGER, A.; NELSON, D. L.; COX, M. *Princípios de bioquímica*. São Paulo: Sarvier, 1995

MARK, J. *Polymer data handbook*. New York: Oxford University Press, 1999.

NIKOLAOS, A. P.; ATUL, R. K. Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 11, p. 1-35, 1993.

OLIVEIRA, V. *Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose utilizando o dianidrido do ácido 1,2,4,5 benzenotetracarboxílico e o dianidrido da 3,3',4,4'benzofenona tetracarboxílico como agente reticulante*. 2008. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. R. *Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organossilano*. 2002. 91 f. (Dissertação) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

OSULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, v. 4, p.173-207, 1997.

PURANIK, D. B.; SINGH, A. N.; CHANG, E. L. J. *Coord. Chem*, v. 39, p.321,1996.

RAYMOND, A. Y. Cross-linked cellulose and cellulose derivatives. In: CHATTERJEE, P. K.; GUPTA, B. S. *Absorbent technology*. Amsterdam, 2002. p. 233-277.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley, 1984.

SAMIOS, E.; DART, R. K.; DAWKINS, J. V. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer*, v 38, p. 3045-3054, 1997.

SANTOS, M. E. et al. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 2, p 64-69, 2000.

STAMATIALIS, F. D.; DIAS, R. C.; PINHO, M. N. Atomic force microscopy of dense and asymmetric cellulose-based membranes. *Journal of Membrane Science*, Lisboa, v. 160, p 235-242, 1999.

STEPTO, R. F. T. *Polymer networks: principles of their formation structure and properties*. London: Blackie Academic, 1998.