UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

BIOMACROMOLÉCULAS
CARBOXIMETILADAS: ATUAÇÃO COMO
AGENTES DE ESTABILIZAÇÃO DE
SUSPENSÕES AQUOSAS DE ALUMINA

BIANCA MACHADO CERRUTTI

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química)

ORIENTADORA: PROF^a DR^a ELISABETE FROLLINI

SÃO CARLOS
(2010)

Aos meus pais, por me apoiarem em absolutamente tudo na vida

Meu amor e carinho.

A Giovani, a alegria de nossas vidas!

AGRADECIMENTOS

A Elisabete Frollini, pelo primeiro convite para fazer iniciação científica e a partir disso por toda minha trajetória até aqui. Pelo seu incentivo e confiança.

(A forma mais fácil de crescer é cercar-se de pessoas mais sábias do que você)

Aos meus amigos, Jorge, Elaine, Fernando, Daniela Lury, Cristina, não só pela ajuda, mas pela oferta de ajuda, sempre, para qualquer coisa que eu precisasse e pela amizade inesquecível.

As minhas eternas amigas Cassandra, Amanda Garcia, Janaina, Alessandra e Amanda Arthur, sempre especiais e por fazerem parte da minha vida!

(Não importa o quão séria seja a vida, você precisa de amigos com quem possa brincar)

As minhas queridas irmãs Cibeles e Graziela.

(Os pequenos acontecimentos do dia são o que fazem a vida tão espetacular)

Aos meus outros tantos amigos: Bruno, Ériquinha, Talita, Daniele O. Castro, Raquel, Daiane, Sara, Daniella Souza, Maurício, Marcinha, Franciele, enfim, todos os que não estão nesta lista, mas que são igualmente valiosos.

Meus agradecimentos aos técnicos e amigos: Márcia Zambon e Luiz Antonio Ramos.

Aos funcionários do Instituto de Química de São Carlos presentes na Central de Análises Químicas (CAQUI), na Biblioteca Prof. Johanes Rüdiger Lechat, no Serviço de Pós-graduação, no Setor Financeiro e nas Oficinas: Mecânica, Eletrônica e Vidraria, por todos os serviços prestados.

A CAPES pela bolsa concedida e a CNPq e FAPESP, pelo suporte financeiro

O universo é constituído de átomos e moléculas, que sendo infinitamente pequenos, podem produzir seres grandiosos como nós!

Nós podemos ser igualmente e infinitamente pequenos em nossa ignorância!

A ciência é o caminho, nem sempre fácil, que pode sempre e continuamente nos libertar dessa condição.

B.M.C.

RESUMO

A estabilização de suspensões de alumina é essencial para a fabricação de vários produtos, especialmente na indústria cerâmica e com o controle das propriedades que se pode atingir usando polímeros como agentes estabilizantes. Na busca de processos industriais que preservem o meio ambiente, polímeros sintéticos podem ser substituídos por biopolímeros, com a vantagem adicional de encontrar usos nobres para rejeitos, como quitina, da qual se obtêm a quitosana e ligninas. Nesta tese, os derivados carboximetilados de celulose, a carboximetilcelulose (CMC) e quitosana, a carboximetilquitosana (CMQ) foram preparados e caracterizados por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton ($^1\text{HRMN}$), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Difração de raios X, Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). O derivado obtido da lignina, a carboximetil-lignina, (CML) foi caracterizado por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TG), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Os três derivados obtidos foram usados como agentes estabilizantes para suspensões aquosas de alumina. A reação de carboximetilação ocorreu em meio heterogêneo, gerando derivados solúveis em água. O grau de substituição (GS) para as carboximetilceluloses foi determinado por $^1\text{HRMN}$, obtendo-se valores de 0,7; 1,3 e 1,8 para as três amostras analisadas nesse trabalho. Para as carboximetilquitosanas, o GS foi determinado por FTIR e análise elementar sendo obtidos valores de 0,6 e 0,8 para duas amostras de CMQ. O valor de GS de 0,5 para carboximetil-lignina foi obtido por titulação potenciométrica. Os derivados CMC, CMQ e CML permitiram a estabilização de suspensões de alumina, como demonstrado em medidas de tamanho de partículas, potencial zeta e viscosidade. De relevância especial foi a estabilização em altos valores de pHs, incluindo o ponto de carga zero, pcz, no qual a atração entre as partículas de alumina, de cargas opostas, é máxima, levando a aglomeração de partículas em suspensões sem agentes de estabilização. A distribuição de tamanhos de partícula também foi afetada positivamente com a incorporação dos derivados. De maneira geral, os resultados com os derivados foram promissores em termos de potencial zeta e tamanho de partícula no pcz da alumina, o intervalo de interesse deste trabalho. O destaque é para o derivado de celulose, a CMC GS 1,3 que obteve a melhor performance dentre todos os derivados levando aos menores valores de viscosidade para a suspensão, salientando que esta foi preparada com alto teor de sólidos, nas mesmas condições de suspensões utilizadas em processamentos cerâmicos,. Foi importante também a estabilização ao longo do tempo das suspensões contendo CMC, CMQ e CML, pois o tamanho médio de partícula permaneceu invariável por períodos de até 2 horas, tempo suficiente para processos de moldagem de cerâmicos como extrusão, injeção, *tap-casting*. O uso de derivados carboximetilados de lignina, quitosana e celulose, como agentes estabilizantes de suspensões de alumina, abre caminho para novas aplicações de produtos obtidos a partir de fontes naturais e renováveis, em substituição aos tradicionalmente usados, oriundos de fontes fósseis.

ABSTRACT

The stabilization of alumina suspensions is crucial for the fabrication of various products, especially in the ceramic industry, with fine control of materials properties being reached using polymers as stabilizing agents. In this context, in the search for environmentally-friendly industrial processes, synthetic polymers may be replaced with biopolymers, with the added advantage of providing noble uses for waste materials such as those deriving from lignins and chitosans. In this thesis, carboxymethylated cellulose (CMC) and chitosan (CMQ) were prepared and characterized with proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction and size exclusion chromatography (SEC). Carboxymethylated lignin (CML) was characterized with Fourier Transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetry (TG) and DSC. These three derivatives were used as stabilizing agents in aqueous solutions of alumina. The carboxymethylation reaction was carried out in a heterogeneous medium yielding water-soluble derivatives. GS values of 0.7, 1.3 and 1.8 for CMC were obtained with ^1H NMR measurements, while values of 0.6 and 0.8 for CMQ were determined using FTIR and elemental analysis. For CML, GS = 0.5 was found using potentiometric titration. The success of the carboxymethylation was confirmed via ^1H NMR measurements. The effectiveness of the derivatives CMC, CMQ and CML as stabilizing agents was proven by measuring the size distribution of particles, viscosity and zeta potential of alumina suspensions. Of particular relevance was the stabilization at high pHs, including the point of zero charge (pzc) for which attraction between oppositely charged particles is maximum, where alumina particles normally agglomerate in the absence of stabilizing agents. The particle size distributions were also affected positively by incorporation of the derivatives. Overall, the data presented indicated that CML was responsible for optimized results for the zeta potential and mean particle size at the pzc of alumina suspensions. The CMC with GS = 1.3 exhibited the best performance with the lowest viscosity values at the pzc, even in dispersions with high contents of solid materials which are the conditions prevailing in ceramic processes. Also worth mentioning was the stability over time of the alumina suspensions incorporating CMQ, CML and CMC, with the average particle size remaining the same for 1-2 hours, which is a sufficient period of time for ceramic molding processes such as extrusion, injection and *tap-casting*. The use of carboxymethylated derivatives of lignin, chitosan and cellulose as stabilizing agents opens the way for the development of new products from natural and renewable sources, to replace those materials traditionally used which are obtained from fossil sources.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Desenho esquemático de partículas em diferentes formatos com pelo menos uma dimensão na faixa de colóide: a) placa plana; b) cilíndrica; c) gota. (Myers, 1999)</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2: Representação esquemática das formas de obtenção de celulose. (Melo, 2007)</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3: Representação esquemática da modificação química da celulose para obtenção de derivados.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4: Estrutura molecular da celulose com destaque para pontos acessíveis: a) sistema heterogêneo; b) sistema homogêneo. (Dawsey; McCormick, 1990).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 5: Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 6: Esquema das 3 etapas de produção do bioetanol a partir de materiais celulósicos. (Olivério; Hilst, 2004)</i>	<i>29</i>
<i>Figura 7: a) Unidades fenil propânica; b) estrutura da lignina: modelo de Nimz (1974), lignina da Faia (Fagus silvática).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8: Representação esquemática: a) formação do álcali lignina; b) reação de carboximetilação. (Souza,2006).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 9: Parte da estrutura molecular: a) quitina; b) celulose.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10: Parte da estrutura molecular da quitosana (obtida por desacetilação da quitina).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 11: Parte da estrutura molecular da O-carboximetilquitosana e N-carboximetilquitosana, (na forma de sal de sódio).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 12: Representação esquemática da reação de O-carboximetilação da quitosana. (Abreu, 2000)</i>	<i>36</i>
<i>Figura 13: Aglomeração de partículas em suspensão, na ausência de forças repulsivas, como resultado das colisões entre elas. (Oliveira et al., 2000).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 14: Representação esquemática da dupla camada elétrica – DCE. (Vincent, 1974)</i>	<i>39</i>
<i>Figura 15: Energia potencial de interação entre duas partículas. (Williams, 1994)</i>	<i>41</i>
<i>Figura 16: Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação de duas partículas. (Myers, 1999)</i>	<i>43</i>

<i>Figura 17: Representação esquemática da adsorção do polímero sobre a superfície de uma partícula, evidenciando as interações deste com a dupla camada elétrica da partícula. (Luckham, 1997).....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 18: a) Adsorção molécula polimérica de baixa massa molar em uma única partícula - sistema estabilizado estericamente; b) sistemas contendo baixa concentração e/ou alta massa molar: polímero pode se adsorver em duas ou mais partículas – agregação por pontes. (Myers, 1999)</i>	<i>48</i>
<i>Figura 19: Viscosidade reduzida da solução de quitosana em função da concentração.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 20: Parte da estrutura do Pullulan.</i>	<i>59</i>
<i>Figura 21: Espectro de ^1H RMN mostrando os picos utilizados para o cálculo do GS das CMC.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 22: Espectro na região do infravermelho: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 23: Difractogramas de raios X: a) CMC e celulose microcristalina, b) CMC com diferentes GS. .</i>	<i>64</i>
<i>Figura 24: Cromatografia de Exclusão por Tamanho: a) CMC GS 0,7; b) CMC GS 1,3; c) CMC GS 1,8; d) curvas superpostas.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 25: Reações de eliminação de água da celulose durante a decomposição térmica. (Scheirs; Camino; Tuniati, 2001)</i>	<i>70</i>
<i>Figura 26: Curvas TG e DTG: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8; N_2 (20mL.min^{-1}); $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 27: DSC: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8; N_2 (20mL.min^{-1}); $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 28: Espectro de ^1H RMN ilustrando os picos utilizados para o cálculo do GA da quitosana.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 29: Espectro de ^1H RMN ilustrando as áreas dos picos que podem ser utilizados para o cálculo do GS: a) CMQ 1; b) CMQ 2.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 30: Espectroscopia na região do infravermelho para: a) quitosana e CMQ1; b) quitosana e CMQ2.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 31: Difractogramas de raios X: quitosana e CMQ 1.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 32: Curvas TG e DTG: a) quitosana; b) CMQ 1; c) CMQ 2; N_2 (20mL.min^{-1}); $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 33: DSC: a) quitosana; b) CMQ 1; c) CMQ 2; N_2 (20mL.min^{-1}); $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 34: Cromatografia de Exclusão por Tamanho: a) quitosana; b) CMQ 1 e 2, curvas superpostas.</i>	<i>86</i>

<i>Figura 35: Espectros na região do infravermelho para a lignina (processo DHR) e para CML. (Souza, 2006)</i>	<i>88</i>
<i>Figura 36: Curvas termogravimétricas a) TG lignina; b) DSC lignina; (atmosfera de ar sintético); c) TG, d) DSC para a CML; atmosfera de N₂; 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹</i>	<i>90</i>
<i>Figura 37: Esquema ilustrativo das possíveis interações entre a CMC e a superfície da alumina: a) pH = pH pcz; b) pH > pH (pcz = ponto de carga zero).....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 38: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função da massa de CMC GS (0,7; 1,3; 1,8) adicionada; pH 7,5.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 39: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função do pH sem agente de estabilização e com 0,15% de CMC (GS 0,7 e 1,3) e 0,25% de CMC GS 1,8 adicionadas.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 40: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função da massa de CMC adicionada; pH 7,5; 26°C.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 41: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do pH com 0,2% de CMC adicionada; 26°C.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 42: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do tempo com 0,2 % de CMC adicionada; pH 7,5; 26°C.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 43: Distribuição dos tamanhos médios das partículas da suspensão aquosa de alumina com adição de 0,2% das CMC; 26°C.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 44: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina: a) em função da porcentagem de massa de CMC adicionada, pH 7,5; b) em função do pH, (0,2 % de massa de CMC adicionada); 26°C.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25% da CMC 1,8 adicionadas, pH 3,0.....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25 da CMC 1,8 adicionadas, pH 8,0.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25 da CMC 1,8 adicionadas, pH 10,0.....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 48: Suspensão aquosa de alumina em função da massa de CML adicionada: a) viscosidade; b) tamanho médio de partícula; c) potencial zeta.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 49: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função do pH com 0,25% de CML adicionada.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 50: Suspensão aquosa de alumina em função do pH a) Potencial zeta; b) Tamanho médio de partícula, com 0,2% de CML adicionada.</i>	<i>111</i>

<i>Figura 51: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do tempo com 0,2% de CML adicionada: a) pH 4,0; b) pH 7,0; c) pH 9,0.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 52: Distribuição dos tamanhos médios das partículas da suspensão aquosa de alumina: a (pH 3.0); d (pH 7.0); g (pH 9.0). MEV da suspensão de alumina com 0,2% de CML: b (pH 3.0); e (pH 7.0); h (pH 9.0); MEV da suspensão de alumina sem CML: c (pH 3.0); f (pH 7.0); i (pH 9.0).</i>	<i>115</i>
<i>Figura 53: Viscosidade da suspensão de alumina em função da quantidade de CMQ adicionada; (pH ~ 7,5).</i>	<i>117</i>
<i>Figura 54: Viscosidade da suspensão de alumina em função do pH com adição de 0,2% das CMQ. .</i>	<i>118</i>
<i>Figura 55: Representação esquemática de algumas dentre as possíveis interações entre a superfície das partículas de alumina e a CMQ.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 56: Tamanho médio de partícula da suspensão de alumina: a) em função da quantidade de CMQ adicionada; b) em função do tempo, pH 7,0; 26°C.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 57: Tamanho de partícula da suspensão de alumina em função do pH com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 58: Distribuição do tamanho de partículas da suspensão de alumina e com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 59: Potencial zeta para suspensão de alumina e com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 60: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 3,0.</i>	<i>124</i>
<i>Figura 61: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 8,0.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 9,0.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 63: Viscosidade em função do pH para suspensão aquosa de alumina sem estabilizante e com adição dos derivados CMC, CML, CMQ.</i>	<i>127</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Exemplo de critérios para geração da matriz de índice de sustentabilidade - (IS)...</i>	19
<i>Tabela 2: Índice de sustentabilidade, (IS), do derivado de biomacromolécula, (carboximetilcelulose – CMC) e do polímero sintético poliacrilato.</i>	20
<i>Tabela 3: Índice de cristalinidade (Ic) para celulose microcristalina e CMC com GS diversificado.</i>	65
<i>Tabela 4: Dados referentes a massa molar média das amostras de CMC.</i>	68
<i>Tabela 5: Dados da decomposição térmica das CMC, obtidos por TGA.</i>	73
<i>Tabela 6: Índice de cristalinidade (Ic) para quitosana e CMQ.</i>	82
<i>Tabela 7: Dados da decomposição térmica da quitosana e das CMQ, obtidos por TGA.</i>	84
<i>Tabela 8: Dados referentes a massa molar média das amostras de quitosana e CMQ.</i>	87

ÍNDICE

1	Introdução.....	14
1.1	Biomacromoléculas.....	21
1.1.2	Lignina	28
1.1.3	Quitina: Quitosana	33
1.2	Suspensões coloidais.....	37
2	Objetivos	48
3	Parte experimental.....	49
3.1	Materiais	49
3.2	Preparação de carboximetil celulose (CMC)	50
3.2.1	Reações de carboximetilação.....	50
3.2.2	Purificação	50
3.3	Carboximetil lignina CML	51
3.4	Caracterização da quitosana e preparação da carboximetilquitosana (CMQ)	52
3.4.1	Purificação da quitosana	52
3.4.2	Determinação da massa molar média viscosimétrica (Mv) da quitosana.	52
3.4.3	Determinação do grau de acetilação (GA) da quitosana.	54
3.4.4	Preparação da Carboximetilquitosana – CMQ.....	55
3.5	Caracterização de CMC, CMQ, CML	55
3.5.1	Ressonância Magnética Nuclear de Próton H ¹ (RMN)	55
3.5.2	Análise Elementar	56
3.5.3	Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	57
3.5.4	Difração de raio X.....	57
3.5.5	Análises Térmicas: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 57	
3.5.6	Determinação da massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC– Size Exclusion Chromatography)	58
3.6	Avaliação dos éteres de celulose (CMC) de quitosana (CMQ) e de lignina (CML) como agentes de estabilização de suspensões de alumina.	59
3.6.1	Viscosidade.....	60

3.6.2	Tamanho de partículas e Potencial Zeta	60
4	Resultados e Discussão	61
4.1	Caracterização dos derivados de biomacromoléculas obtidos: CMC, CMQ e CML	61
4.1.1	Caracterização da CMC	61
4.1.2	Caracterização CMQ.....	76
4.1.3	Caracterização CML.....	87
4.2	Aplicação da CMC como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina.....	91
4.2.1	Estabilização de suspensões coloidais	91
4.2.2	Viscosidade.....	91
4.2.3	Medidas de Tamanho médio de Partículas	97
4.2.4	Potencial zeta	102
4.2.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	104
4.3	Aplicação da CML como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina	107
4.3.1	Viscosidade.....	107
4.3.2	Tamanho médio de Partícula e Potencial Zeta	110
4.4	Aplicação da CMQ como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina	116
4.4.1	Viscosidade.....	116
4.4.2	Tamanho médio de partícula	119
4.4.3	Potencial Zeta.....	123
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	124
5	Considerações Finais	126
6	Conclusão	128
7	Referências.....	129

Biomacromoléculas carboximetiladas: Atuação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina

1 Introdução

O processamento cerâmico é utilizado pela humanidade há milênios. Em 8000/7000 AC na Mesopotâmia artesãos utilizavam dispersões de argila e água para moldar utensílios e objetos de cerâmica, e também pigmentos para pinturas rupestres. Essas misturas de argila e pigmentos em água correspondem aos primeiros registros de suspensões coloidais. (Burns, 1985; Guo; Lewis, 1999; Lewis, 2000; Anaissi; Villalba; Fujiwara, 2010)

Com o passar do tempo, a experiência de artesãos deu lugar ao estudo das características e propriedades de sistemas desse tipo, em que partículas são misturadas a um meio líquido, o que levou aos avanços tecnológicos ocorridos na área de cerâmicas, assim como em indústrias farmacêutica e alimentícia entre outras. O termo colóide, ou sistema coloidal, foi usado então, para descrever sistemas em que uma fase descontínua é dispersa em uma fase contínua, como partículas dispersas, não somente em líquidos, mas também em gases ou sólidos. Essas partículas possuem formas variadas e dimensões nanométricas (1nm - 1µm) estão (Myers, 1999; Xia et. al.,2000; Mcgechan; Lewis, 2002)

A nanotecnologia é uma área de pesquisa de extrema relevância atualmente, mas materiais com partículas nanométricas não são novos. Na Idade Média já eram produzidos vidros com partículas em escala nanométrica, e quatro ou cinco séculos antes de Cristo, alquimistas manipulavam o ouro coloidal, também com partículas nanométricas. (Burns, 1985) No entanto, a revolução nanotecnológica tem sua gênese no controle das estruturas dos materiais, o que foi possibilitado por equipamentos modernos. Materiais nanoestruturados normalmente exibem propriedades superiores comparados a materiais convencionais. Esse fato desencadeou pesquisas sobre compósitos nanocerâmicos de alta

durabilidade, assim como suas aplicações em filtros ultrafinos, supercondutores maleáveis e conectores de fibra ótica. A maior dificuldade para obter cerâmicas nanoestruturadas é o controle do tamanho das partículas, tanto no corpo a verde, como no processo de sinterização. (Mukhopadhyay; Basu, 2007)

Sistemas coloidais se distinguem pelo fato das partículas estabelecerem interações partícula/partícula, partícula/solvente e apresentarem elevada relação área/volume em relação ao meio em que estão dispersas. Uma ilustração de um sistema coloidal é apresentada na *Figura 1* (Myers, 1999; Vasconcellos; Pereira; Fonseca, 2005) Como resultado dessas interações, as forças de superfície influenciam fortemente o comportamento do sistema. (Darrel, 2003; Bimal et al.; 2004; Vincent, 1974; Lewis, 2000; Oliveira et al., 2000; Lyckfeldt; Palmqvist; Carlstrom, 2009)

Figura 1: Desenho esquemático de partículas em diferentes formatos com pelo menos uma dimensão na faixa de colóide: a) placa plana; b) cilíndrica; c) gota. (Myers, 1999)

A exigência por produtos de alta qualidade, levou ao desenvolvimento de novas técnicas para o processamento cerâmico, visando à produção de materiais de alta qualidade a partir de pós-cerâmicos. (Darrel, 2003; Bimal et al., 2006; Bouhamed et al., 2007; Amirthan et al., 2009)

Técnicas visando baixo custo e produção de materiais duráveis, empregam conceitos de moldagem de suspensões cerâmicas com alto teor de sólidos. (Ortega et al., 1997; Gulokvski et al., 2008) Esses sistemas, normalmente aquosos, com baixa toxicidade e baixo custo, são preparados a partir de pós como óxido de alumínio ou alumina, (Al_2O_3), um dos materiais mais utilizados na preparação de peças e componentes de cerâmica avançada. A alta concentração de sólidos das suspensões é desejável para a obtenção de peças com maior densidade, reduzindo assim fraturas de estresse durante a sinterização. (Antón et al., 2001; Laucournet et al., 2001; Gogotsi, 2003; Lyckfeldt; Palmqvist; Carlstrom, 2009)

Independentemente do destino final dos produtos é sempre necessário controlar a estrutura da suspensão inicial, sua evolução e comportamento durante as etapas de fabricação. Desde a síntese dos pós, a preparação das suspensões, consolidação e conformação, até a remoção do solvente e sinterização das peças, qualquer defeito permanecerá até o produto final, comprometendo propriedades e futuras aplicações. (Lewis, 2000; Oliveira et al., 2000; Zeming; Ma, 2001; Cerrutti, 2009) Para obtenção de cerâmicas com alta qualidade é essencial que a suspensão contenha partículas de tamanho uniforme, baixa viscosidade e seja estável em determinados intervalos de tempo. Esses requisitos permitem que sistemas coloidais, como suspensões cerâmicas, alcancem estabilidade. (Vincent, 1974; Paik, 2000)

Uma grande variedade de polímeros, provenientes de rotas petroquímicas, é utilizada para auxiliar e manter essa estabilidade. Quando incorporados à suspensão, promovem a dispersão adequada através de interações entre a superfície das partículas cerâmicas e grupos específicos desses polímeros. Nessa classe de compostos estão os polieletrólitos, polímeros que possuem grupos com cargas em sua estrutura, ou que podem assumir cargas em solução, podendo contribuir para a estabilidade da suspensão como consequência da modificação do perfil elétrico das partículas do sistema, conforme detalhado posteriormente. (Ortega et al., 1997; Raichur, 2007; Palmqvist; Holmberg, 2008; Bráulio et al., 2009)

No presente trabalho, a estabilização de suspensões de alumina foi estudada empregando-se derivados de biomacromoléculas oriundas de fontes renováveis, visando oferecer uma alternativa aos polímeros sintéticos obtidos de rotas petroquímicas.

Quando as primeiras preocupações com o meio ambiente surgiram, o objetivo era somente reduzir emissões de gases como clorofluocarbono (CFC), Metano (CH₄), ácido nítrico (HNO₃) e dióxido de carbono (CO₂, responsável por 64% do efeito estufa).

Já faz algum tempo que há uma tendência em mudar esse foco, o qual passa a levar em consideração o impacto ambiental de todo um ciclo de produção, desde a obtenção de matérias primas até o desenvolvimento e obtenção de um produto. É um enfoque preventivo que atua nas causas dos problemas ambientais, ou seja, os produtos. Para este ser considerado sustentável, deve-se levar em conta não só aspectos ambientais mas também aspectos sociais e econômicos, e o impacto na sociedade . Utilizar matéria prima oriunda de recursos renováveis e/ou resíduos é o primeiro passo no sentido desta nova consciência ambiental e sustentabilidade. (Marx, 2008)

Sustentabilidade pode ser definida como: suprir necessidades das pessoas que vivem hoje, sem comprometer a capacidade de gerações futuras (Marx, 2008)

O desenvolvimento sustentável é um termo utilizado para definir um novo modelo de desenvolvimento que leva em conta a ideologia capitalista e a crescente preocupação com os limites ambientais do planeta. Como mencionado, para um produto ser considerado sustentável, deve-se levar em conta sua história, desde a escolha de matérias primas até a chegada ao mercado.

Derivados de biomacromoléculas normalmente apresentam índices de sustentabilidade superior aos de polímeros sintéticos, como poliacrilatos, extensivamente utilizados como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. (Hirata; Nishimoto; Tshihara, 1992 ; Sun et al., 2002; Singh,; Menchavez; Takai, 2005)

A tabela 1 apresenta resumidamente uma avaliação da sustentabilidade dos derivados de biomacromoléculas preparados no presente trabalho, em relação ao poliacrilato de sódio. Os índices exibidos são referentes a algumas das matérias primas mais utilizadas para fabricação de produtos diversos. São índices previamente calculados com base nos índices de sustentabilidade para matérias primas e formulações químicas. (Marx, 2008)

O Life Cycle Impact Assessment (LCIA) é um dos métodos utilizados para avaliar o impacto ambiental de um produto ao longo do seu ciclo de vida. Para o cálculo desses índices são inicialmente selecionadas categorias de impacto ambiental onde estão incluídas emissões de gases, consumo de energia e pontos de impacto, como saúde humana e biodiversidade. Na etapa seguinte, indicadores são utilizados para avaliar os impactos ambientais, como toxicidade, riscos para o usuário, consumo de energia, subprodutos gerados, emissão de gases, resíduos, sendo classificados e caracterizados através de uma matriz na qual recebem pesos diferenciados. (Life Cycle Assessment ISO14040, 1997; ISO14042, 1997; Marx, 2008). O peso atribuído aos indicadores depende do método utilizado, o qual pode incluir normalizações, agrupamentos de resultados e entrevistas. Após análise criteriosa dos dados, o resultado é o mapeamento dos indicadores e sua classificação por ordem de importância. Constrói-se a matriz com os diferentes pesos atribuídos aos indicadores avaliados e através de ferramentas e equações matemáticas obtêm-se os índices de sustentabilidade. (Halog; Schultmann; Rentz, 2001; Abele et al., 2005; Seliger; Mertins, 2007; Gamero; Azorin; Cortés, 2010; Zeng et al., 2010)

A maioria dos projetos de produtos sustentáveis utiliza a medida de impacto ambiental como principal critério de avaliação e controle para avaliar a performance de um produto ou processo. A norma ISO14042/1997 parte do Life Cycle Assessment (LCA), a qual consta na ISO14040/1997 é o principal método para avaliação de impactos ambientais. (Abele et al., 2005; Ehrenfeld, 2005)

A tabela 1 mostra exemplo das categorias e do peso atribuído a elas para o cálculo dos índices de sustentabilidade. A tabela 2, mostra os índices de sustentabilidade para os derivados das biomacromoléculas estudadas neste texto. Os valores mostrados na tabela 1

foram retirados da tabela de matriz de geração de índice de sustentabilidade apresentada em Marx, 2008. Nessa tabela, os índices de sustentabilidade são dados já previamente calculados, para essências naturais, corantes, solventes, CMC (carboximetilcelulose) e alguns polímeros sintéticos obtidos através de rotas petroquímicas como o poliácrlato.

Tabela 1: Exemplo de critérios para geração da matriz de índice de sustentabilidade - (IS)

Critério	Requisitos para seleção de matérias primas sustentáveis	Peso
Impacto humano	Atoxicidade; efeitos sobre usuários; riscos patológicos	0,341
Impacto ambiental	Ser 1 recurso renovável; ser reciclável; ser inócuo ao meio ambiente; ser biodegradável	0,171
Geração de resíduos	Número de sub-produtos que gera; tipo de sub-produtos	0,114
Qualidade	Resistência; durabilidade; variabilidade; rendimento; vida útil; necessidade de manutenção	0,085
Processo facilitado	Segurança e simplicidade e controle do processo; facilidade de manuseio/trabalho	0,068
Disponibilidade	Disponibilidade regional; facilidade de obtenção; abundância; logística/distribuição; confiança nos fornecedores e prazos	0,049
Custo	Preço ; custo de obtenção; custo – benefício	0,049
Usabilidade	Facilidade de uso em diferentes aplicações; adaptabilidade quanto ao processo; adequação ao que se destina	0,043
Aparência	Cor, beleza; valor estético; valor agregado	0,038
Mercado consumidor	Adequação aos requisitos do cliente; aceitação no mercado; demanda	0,034
Ferramenta matemática	$IS = \sum_{j=1}^n FQ_{ij} \times \text{peso}$	

Adaptado de: MARX, A.M. Índice de sustentabilidade para matérias-primas e formulações químicas. **Gestão de Produção, Operações e Sistemas**. v. 3, n.4, p. 29-44, 2008.

Tabela 2: Índice de sustentabilidade, (IS), do derivado de biomacromolécula, (carboximetilcelulose – CMC) e do polímero sintético poliacrilato.

Índice de Sustentabilidade: IS			
Polímero sintético: poliacrilato		Derivado de biomacromolécula: CMC	
Origem: petróleo		Origem: Plantas/ bagaço de cana/Resíduos da indústria pesqueira	
Poliacrilato	IS: 6,0	CMC	IS: 7,4
Solventes	IS: 2,76	H ₂ O	IS: 7,97
Propeno	IS: 2,75	NaOH	IS: 4,05
Acetonitrila	IS: 4,02	ETOH/MEOH/Isopropanol	IS: 6,36
IS Total: 3,8		IS Total: 6,6	
Parâmetros do IS			
1 -2:		Desfavorável:	
3 -7		Moderado	
9		Favorável	

Adaptado de: MARX, A.M. Índice de sustentabilidade para matérias-primas e formulações químicas. **Gestão de Produção, Operações e Sistemas**. v. 3, n.4, p. 29-44, 2008.

Observa-se na tabela 2 que o IS para a CMC é 31% maior em relação ao IS do poliacrilato. Não se levou em conta os IS para os resíduos da indústria petroquímica como águas residuais, fluidos de perfuração, borra oleosa. Seria necessário avaliar todos esses componentes para se obter o índice de acordo com as normas do IS. Porém, os dados da tabela 1 fornecem uma idéia da diferença na produção e no impacto ao ambiente, causado pela obtenção de dois produtos utilizados para o mesmo fim, no caso, agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina: o poliacrilato e o derivado de biomacromolécula CMC, (carboximetilcelulose). Não há na literatura IS calculado para os derivados de quitosana e lignina (carboximetilquitosana, CMQ e carboxilmetil lignina, CML, respectivamente), porém esses também são oriundos de matérias primas renováveis e foram preparados nas mesmas condições da carboximetilcelulose. Vale ressaltar que o etanol,

utilizado na purificação dos derivados de celulose, (CMC) e quitosana (CMQ), aproximadamente 3 litros para cada 3g de CMC ou CMQ, pode ser destilado e reaproveitado. Da mesma forma, o álcool isopropílico utilizado também na síntese de carboximetilação, embora em quantidades bem menores do que o etanol, também pode ser reciclado.

O presente estudo envolveu a identificação de condições em que derivados de celulose, quitosana e lignina permitem a estabilização de suspensões aquosas de alumina, em função do pH do meio, assim como do tempo.

1.1 Biomacromoléculas

1.1.1 Celulose

Em 1838, o químico francês Anselme Payen após tratar tecidos de plantas com ácidos e amônia, extraiu com água e éter uma fibra sólida e resistente. Através de análise elementar determinou sua fórmula molecular, $(C_6H_{10}O_5)$ e observou similaridade com a fibra do amido. Na apresentação de seu trabalho na Academia Francesa em 1839, atribuiu a essa fibra o nome de celulose, o açúcar da parede celular das plantas. Hoje, sabe-se que a celulose pode ser produzida por alguns organismos como bactérias (*Acetobacter xylinum*) e também por animais marinhos, os tunicados ou urochordata, (do grego *oura*, cauda; do latim *chorda*, cora, + *ata*, caracterizado por). (Freitas et al., 1996; Romling, 2002) A **Figura 2** apresenta esquematicamente as principais formas de obtenção da celulose.

Figura 2: Representação esquemática das formas de obtenção de celulose. (Melo, 2007)

Mesmo antes de sua identificação, a celulose já era utilizada como vestimenta, (algodão) e para obtenção de energia e material de construção, (madeira). Desde o papiro egípcio, a humanidade se tem valido da adaptação e modificação de materiais de celulose. (Klemm et al., 2005; Melo, 2007)

Em 1846 Christian Schoenbein, químico suíço, acidentalmente descobriu a nitrocelulose, tratando algodão com ácido nítrico e John Hyatt, em 1869, utilizando cânfora com agente plastificante, conferiu à nitrocelulose maior flexibilidade, produzindo o primeiro

polímero termoplástico de grande importância comercial, o celulóide, demonstrando que novos materiais poderiam ser produzidos a partir de modificações químicas da celulose. (Klemm et al.,2005)

Já em 1870 a Hyatt Manufacturing Company produzia celulóide em escala industrial tendo a celulose como matéria prima. (Klemm et al.,2005)

A modificação química da celulose, *Figura 3*, permite obter derivados, solúveis em solventes variados, de grande interesse e com inúmeras aplicações, como os éteres de celulose. Isto, aliado ao fato de ser obtida de fonte renovável, faz com que a celulose seja considerada por muitos como a matéria prima do futuro. (Heinze; Liebert, 2001; Barthel; Heinze, 2006)

Figura 3: Representação esquemática da modificação química da celulose para obtenção de derivados.

Apesar do imenso interesse acadêmico e industrial, a utilização plena do potencial da celulose ainda encontra obstáculos, pois a sociedade está arraigada à utilização de polímeros e outros materiais obtidos do petróleo, como também à energia obtida pela queima do combustível fóssil. (Zhu et al., 2006) Devido à sua estrutura com inúmeros grupos hidroxila, *Figura 2*, capazes de interagir entre si formando ligações hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, a celulose é insolúvel na maioria dos solventes. Somente solventes muito específicos solubilizam a celulose, possibilitando então a modificação química em meio homogêneo. (Nehls et al., 1994; Ramos, 2005; Ramos; Frollini; Heinze, 2005)

A busca por solventes para celulose teve grande sucesso nas últimas décadas, mas trouxe problemas ambientais. É o caso do processo tradicional de extração de celulose para obtenção da viscose, com soda cáustica e ácido sulfúrico. (Zhang et al., 2005) Solventes como dimetilacetamida (DMAc), usado com cloreto de lítio (LiCl), dimetilsulfóxido (DMSO)/fluoreto de tetrabutil amônio são apropriados para preparar derivados de celulose em meio homogêneo, porém apresentam alta toxicidade e volatilidade, e reciclagem não trivial. Os solventes interagem fisicamente com os grupos hidroxilas da celulose levando ao intumescimento inter ou intracristalino. O solvente penetra nas regiões não cristalinas no intumescimento inter cristalino, causando “inchamento” das fibrilas da celulose e enfraquecimento da intensidade das ligações hidrogênio das regiões cristalinas. No intumescimento intra cristalino, o solvente penetra nas regiões inter e intra cristalinas levando a modificações e desintegração da estrutura cristalina da celulose. As moléculas do solvente se inserem nas cadeias da celulose rompendo as ligações hidrogênio. Ambos permitem melhor penetração e acesso dos reagentes para derivatização da celulose em meio homogêneo. (Ramos, 2005; Morgado, 2009) Porém, a elevada reatividade desses solventes também pode levar a reações paralelas como a oxidação das hidroxilas alcoólicas da celulose a aldeídos e cetonas (oxidação de Swern), gerando produtos indesejáveis. A oxidação Swern, em homenagem a Daniel Swern, é a reação química na qual uma hidroxila primária ou secundária de um álcool é oxidada a um aldeído ou cetona. (Barthel; Heinze, 2006)

Há também crescente interesse em sais hidratados para dissolver celulose, que são eficientes e recicláveis. No entanto esses necessitam de altas temperaturas para dissolver a celulose. Também, a presença de água pode levar a reações indesejáveis durante a derivatização da celulose, como por exemplo a água, que pode provocar a hidrólise do éster, na reação de esterificação da celulose. (Barthel; Heinze, 2006; Ciacco et al., 2010)

Líquidos iônicos também têm sido utilizados para dissolver celulose. (Zhang et al., 2005; Barthel; Heinze, 2006; Heinze; Koschella, 2005a) São menos agressivos ao meio ambiente, com vantagens adicionais como troca do ânion ou do cátion de acordo com o objetivo, mas requisitam temperaturas superiores a 80°C para a completa dissolução da celulose, além do controle da presença de água no meio reacional.

A utilização de líquidos iônicos em escala industrial também encontra dificuldades devido ao elevado custo. Outro aspecto que gera polêmica é que os líquidos iônicos são considerados solventes “verdes”, ou seja, não são prejudiciais ao meio ambiente. A discussão se refere à adequação dos líquidos iônicos segundo as normas que consideram um solvente ou um processo “limpo”. Para tanto, é preciso que todas as etapas, desde a síntese, sua utilização como solvente em reações, sua remoção e reciclagem, sejam consideradas não prejudiciais ao meio ambiente, em termos de gasto energético, resíduos e custo/benefício. (Sheldon, 2005; Kralisch et al., 2005) Obviamente, comparando-se com solventes normalmente utilizados para dissolver a celulose em meio homogêneo, os líquidos iônicos apresentam vantagens inegáveis.

Embora a síntese em meio heterogêneo inicialmente restrinja o acesso dos reagentes aos pontos reacionais, presentes somente na superfície da cadeia de celulose, (*Figura 4*) é possível em meio aquoso, e a partir de tempo e temperatura menores do que as normalmente usadas em reações homogêneas de derivatização, se obter, a partir da celulose microcristalina de baixa massa molar média, um grau de substituição (GS) suficiente para garantir boa solubilidade da carboximetilcelulose (CMC) em água.

Figura 4: Estrutura molecular da celulose com destaque para pontos acessíveis: a) sistema heterogêneo; b) sistema homogêneo. (Dawsey; McCormick, 1990)

Neste trabalho, para obter o derivado de celulose, carboximetil celulose (CMC), e o derivado de quitosana, carboximetil quitosana (CMQ), optou-se pela reação de carboximetilação em meio heterogêneo.

1.1.1.1 Carboximetil celulose – CMC

A CMC foi sintetizada pela primeira vez em 1918 por Jensen, (patente nº 322, 2031) e começou a ser produzida comercialmente em 1920 pela Farbenindustrie, Alemanha. Desde então, procurou-se aperfeiçoar o processo tecnológico, otimizando condições de síntese desse derivado (Heinze; Koschella, 2005b). No Brasil, a CMC é produzida comercialmente por uma única empresa, a **Denver** (Grupo Formitex). Sua produção destina-se especificamente à indústria alimentícia, sendo geralmente utilizada como espessante em sorvetes, sucos e molhos. A CMC comercial normalmente tem grau de substituição (GS) entre 0,4 e 1,0 (Barba et al., 2002).

Para obter produtos com GS específicos é preciso controlar a síntese, e esta foi uma das razões para que a CMC fosse preparada neste trabalho, ao invés de se usar produtos disponíveis comercialmente. A *Figura 5* mostra de forma esquemática a preparação de CMC a partir da celulose, em meio alcalino. A alcalinização da celulose tem como objetivo potencializar o caráter nucleofílico das hidroxilas, (OH) para o ataque ao carbono eletrofílico do agente eterificante, ácido monocloroacético, na figura 4 apresentado como um sal de sódio.

Figura 5: Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose.

Desde 1924, a síntese da CMC em meio heterogêneo vem produzindo derivados de celulose com graus de substituição de até 1,0, buscando sempre a otimização das condições de reação para se obter GS maiores. (Heinze et al., 1999; Heinze; Koschella, 2005b; Heydarzadeh; Najafpour; Nazari-Moghaddam, 2009)

Utilizando-se razões molares diversas de NaOH e do agente eterificante, assim como diversificando a celulose de partida, GS de até 2,3 já foram obtidos em reações de carboximetilação em meio heterogêneo. (Barba et al., 2002; Kutsenko et al., 2002; Varshney et al., 2006)

Normalmente esses derivados de celulose são obtidos de celulose fibrosa. A celulose microcristalina, embora com alto índice de cristalinidade, (80%) apresenta baixa massa molar média, assim as regiões cristalinas apresentam menores dimensões e cristaltos menores, (Ramos, 2005) o que de certa forma pode facilitar o acesso do reagente às hidroxilas reativas, indicadas na [Figura 4](#), em derivatização em meio heterogêneo.

Em particular, não há muitas referências sobre a carboximetilação de celulose microcristalina, que **foi usada no presente trabalho**, e que tem como característica baixa massa molar média. Qi e colaboradores prepararam CMC com GS entre 0,2 – 0,6 utilizando celulose microcristalina, porém, em síntese em meio homogêneo (NaOH/uréia). (Qi et al., 2009) No presente trabalho, esta celulose foi escolhida devido a sua baixa massa molar média, o que também favorece a atuação como agente de estabilização de suspensões cerâmicas, conforme detalhado posteriormente.

Além da preparação e aplicação da CMC, no presente trabalho também foi considerada a aplicação da lignina carboximetilada.

1.1.2 Lignina

A cana de açúcar tem sido um importante cultivo no Brasil e recentemente, tornou-se ainda mais importante devido à produção de etanol, ou bioetanol como também é chamado, para uso como combustível para automóveis. (Sun et al., 2004; Chuan et al., 2006; Shaikh et al., 2009) No Brasil, o bagaço de cana de açúcar é a matéria prima mais adequada para obter etanol, devido à disponibilidade em grandes quantidades e baixo custo. No bagaço de cana, a lignina corresponde a aproximadamente 20% da composição total, sendo, extraída pelo processo organossolve, (solvente orgânico), processo Kraft (processo de cozimento de cavacos de madeira em soda cáustica e sulfato de sódio, como parte do processo de obtenção de celulose para fabricação de papel) ou por hidrólise. (Pandey et al., 2000; Frollini et al., 2004; Ramos, 2005; Hoareau et al., 2006) A indústria brasileira Dedini foi pioneira na tecnologia de extração de lignina e sacarificação da celulose para obtenção do bioetanol, a partir do bagaço de cana de açúcar. Através do processo patenteado DHR (Dedini Rapid Hydrolysis), a lignina é extraída rapidamente via processo organossolve,

gerando celulose e hemicelulose para obtenção de açúcares, os quais são então fermentados, produzindo o etanol. (Oliverio; Hilst 2004)

O processo DHR a partir de material celulósico como o bagaço de cana de açúcar, consiste de três etapas, (*Figura 6*) e permite rápido acesso à celulose e hemicelulose com a dissolução da lignina. A lignina restringe o acesso à celulose e hemicelulose, tendo portanto que ser removida previamente. As condições de remoção da lignina em outros processos são severas e demoradas, (horas) e o meio em que se processa a hidrólise ataca o açúcar formado, diminuindo o rendimento da reação. Através do processo DHR, a lignina é dissolvida em solvente apropriado, o açúcar é formado rapidamente (minutos), elevando o rendimento da reação e o meio reacional é fracamente ácido. A lignina é extraída, separada e filtrada logo após a formação dos açúcares. A lignina, subproduto do processo DHR, é normalmente queimada após a extração para produção de energia. **No presente trabalho, a lignina usada para preparar carboximetil lignina, foi isolada a partir do processo DHR.**

Figura 6: Esquema das 3 etapas de produção do bioetanol a partir de materiais celulósicos. (Olivério; Hilst, 2004)

O termo lignina foi introduzido em 1938 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento de madeira com ácido nítrico. (Fengel, 1989) Foi utilizada comercialmente pela primeira vez em 1927 pela Marathon Corporation, de Rothschild, Wisconsin (EUA) para obter energia através de sua combustão. Desde então outras aplicações surgiram e a lignina passou a ser utilizada como substituta de fenol em resinas, como reforço em compósitos, em adesivos e plásticos biodegradáveis. (Chiellini et al., 2001; Çetin; Ozmen, 2002; Hoareau et al., 2006; Souza, 2006)

A lignina não possui estrutura constituída por unidades repetitivas, ou seja, corresponde a uma biomacromolécula que não pode ser classificada como polímero. (Kubo, 2005; Trindade et al., 2005; Notley; Norgren, 2008; Fengel 1989) A *Figura 7* ilustra de forma esquemática as unidades fenil propânicas, (Hidroxifenila, Guaiacila, Siringila), presentes na lignina, assim como um dos modelos propostos para sua estrutura.

Figura 7: a) Unidades fenil propânica; b) estrutura da lignina: modelo de Nimz (1974), lignina da Faia (*Fagus silvática*).

A proporção de lignina, e a proporção das diferentes unidades fenil-propânicas, variam conforme a espécie vegetal considerada. No bagaço de cana de açúcar, a lignina representa cerca de 21% e sua estrutura contém maiores proporções das unidades guaiacila e siringila, em comparação à unidade hidroxifenila: (1:2:0,8) respectivamente. (Caraschi, 1997; Souza, 2006)

Neste trabalho, procurou-se valorizar a lignina, utilizando-se um derivado, Carboximetil lignina (CML), como agente de estabilização de suspensões cerâmicas.

1.1.2.1 Carboximetil lignina – CML

A carboximetil lignina, utilizada na forma de sal de sódio, (CMLNa) *figura 8*, foi preparada a partir da lignina organossolve, isolada do bagaço de cana de açúcar.

Figura 8: Representação esquemática: a) formação do álcali lignina; b) reação de carboximetilação. (Souza,2006)

A reação de modificação da lignina para obter a CMLNa ocorre em duas etapas: ativação das hidroxilas fenólicas e alifáticas como nucleófilos, pela ação do NaOH . O $\text{Na}^{(+)}$ é

então incorporado à cadeia formando o álcali de lignina, (*Figura 8a*). Na segunda etapa o agente eterificante ácido monocloroacético, (*Figura 8b*) é adicionado, ocorrendo a substituição nucleofílica.

1.1.3 Quitina: Quitosana

A quitina, um polissacarídeo linear formado por unidades 2-acetamida-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligações do tipo β (1 $\rightarrow$ 4), está presente no exoesqueleto de crustáceos, insetos e moluscos e nas paredes celulares de algumas espécies de fungos. Em termos de ocorrência a quitina fica atrás somente da celulose. Como mostra a *Figura 9*, sua estrutura é similar à da celulose, com ligações hidrogênio inter e intramoleculares, que lhe confere alta cristalinidade. (Silva; Antonelli; Hernandez, 2006) Sua função está relacionada à proteção dos organismos, podendo também ser encontrada em revestimentos de intestino, traquéia, junções de músculos, esqueleto interno e como proteção da asa de insetos. Do grego “khitón”, significa caixa de proteção, e esse termo foi utilizado pela primeira vez por Bradconnot em 1811, trinta anos antes do isolamento da celulose. Porém, sua aplicação industrial é bem menos abrangente que a da celulose. (Delezuk, 2010)

Figura 9: Parte da estrutura molecular: a) quitina; b) celulose.

A indústria de processamento de frutos do mar gera imensa quantidade de quitina, que por ter biodegradação muito lenta se torna um sério problema ambiental. A utilização de quitina para obter derivados hidrossolúveis é desejável para diminuir a quantidade desse rejeito.

A quitosana é um biopolímero biodegradável e não tóxico. Sua estrutura contém unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-acetamida-2 desoxi-D-glicopirranose cuja composição é variável, dependendo do grau residual de acetilação. Quitosana nada mais é do que o termo utilizado para a quitina com certo grau de acetilação. (Figura 10) Com grau de acetilação menor que 50% tem-se a quitosana, usada em áreas como agricultura, como estabilizante para suspensões de SnO_2 , na indústria de alimentos e no desenvolvimento de fármacos. (Baumann; Faust, 2001; Baumann; Liu; Faust, 2003; Silva; Antonelli; Hernandes, 2006; Castro; Gouvêia, 2003)

Figura 10: Parte da estrutura molecular da quitosana (obtida por desacetilação da quitina).

A quitosana, obtida da desacetilação da quitina, é solúvel em soluções diluídas de ácido, com massa molar média, pKa e viscosidade de suas soluções, que dependem do grau de desacetilação. Apresenta grupos amino ($-\text{NH}_2$), que podem ser protonados em meio ácido, gerando grupos amônio ($-\text{NH}_3^{(+)}$). Isso confere caráter polieletrólítico à quitosana em meio ácido. O pKa da quitosana varia entre 6,5 -7,0, assim, os grupos amino são protonados em grande extensão em pH inferior a 6,5. Quitosanas com alto grau de desacetilação são difíceis de obter, pois o aumento deste, aumenta a possibilidade de degradação da biomacromolécula. Na desacetilação da quitina, grupos acetamidas são substituídos por grupos amino, através de hidrólise em solução altamente alcalina. (Figura 10).

1.1.3.1 Carboximetil quitosana – CMQ

A reação de carboximetilação da quitosana permite obter derivados solúveis em uma ampla faixa de pH. A CMQ é um dos derivados de maior importância devido às características como atividade antifúngica, baixa toxicidade e propriedades de membrana para liberação de fármacos. (Guo et al., 2006; Cho et al., 2010) É o único derivado da quitosana que apresenta tanto grupos -COOH quanto -NH₂. (Chen et al., 2003), como ilustra a *Figura 11*.

Figura 11: Parte da estrutura molecular da O-carboximetilquitosana e N-carboximetilquitosana, (na forma de sal de sódio).

A carboximetilação pode ocorrer em dois sítios ativos gerando produtos diferentes. Quando o sítio reativo for o grupo amino obtém-se a N-carboximetilquitosana, ao passo que é obtida a O-carboximetilquitosana se o sítio reativo for a hidroxila.

As hidroxilas alcoólicas são nucleófilos mais fracos do que os grupos amino, devido à maior afinidade por elétrons dos átomos de oxigênio. Para obter O-carboximetilquitosana a reação deve ser feita em meio fortemente alcalino, para ativação das hidroxilas. Em caso contrário, os grupos amino terão preferência e o produto será a N-carboximetilquitosana, com mais grupos amino, substituídos pelo grupo carboxílico, que as hidroxilas. Na realidade, o que se obtém normalmente é a N- O- carboximetilquitosana, com graus diferentes de N- e

O- carboximetilação. A *Figura 12* apresenta de forma esquemática a reação da quitosana com ácido monocloroacético, o agente eterificante, para obtenção da O-carboximetil quitosana.

Figura 12: Representação esquemática da reação de O-carboximetilação da quitosana. (Abreu, 2000)

Estas modificações foram feitas visando conferir caráter polieletrólítico aos derivados de celulose, lignina e quitosana.

As biomacromoléculas carboximetiladas foram consideradas como agentes de estabilização de suspensões coloidais, especificamente, suspensões aquosas de alumina.

1.2 Suspensões coloidais

Até aproximadamente a metade do século XX, grande parte dos processos usados para fabricação de peças cerâmicas dependia exclusivamente de resultados empíricos e uma boa dose de intuição. Inovar em processos de fabricação e no projeto de peças, exigiu pesquisa e conhecimento do comportamento dos materiais cerâmicos, além de testes de qualidade para o produto final. Princípios físico-químicos correspondem a uma das bases da ciência do processamento cerâmico, (Reed, 1995; Ortega et al., 1997, Salvini; Innocentini; Pandolfelli, 2002) pois as características de um material advêm das suas propriedades físico-químicas, composição e estrutura. Cada aplicação do material cerâmico exige um tipo de propriedade específica, que pode ser conseguida através do controle das propriedades da suspensão inicial. (Shmuradko et al., 2007; Gulocovski et al., 2008)

A formação de aglomerados afeta a microestrutura do material cerâmico. O controle das forças que levam à aglomeração das partículas é, portanto, essencial no processamento cerâmico. (Ortega et al., 2008)

Sistemas particulados, suspensões coloidais e mesmo sistemas secos, apresentam partículas com elevada área superficial por unidade de volume. Isso torna importante a atuação das forças de superfície, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas e o comportamento reológico. (Oliveira et al., 2000; Wang; Nicholson, 2001)

As forças de van der Waals são as principais causadoras da aglomeração de partículas. Surgem da interação entre dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes nas partículas. A interação entre dois dipolos individuais é fraca, porém a

somatória de todas as componentes atrativas de todos os dipolos elétricos das partículas, potencializa as forças de atração. (Hunter, 1993)

Em sistemas coloidais, as partículas são maiores que as moléculas do solvente em que estão dispersas. Porém, são suficientemente pequenas para exibir movimento browniano. A interação entre os átomos de cada partícula causa um efeito aditivo, também atrativo, fazendo com que as forças de van der Waals atuem em maiores distâncias: forças de Hamaker. (Yokosawa, 1996)

Partículas em suspensão se movem de forma rápida e aleatória, como resultado da colisão entre estas e as moléculas do líquido em que estão dispersas, e também entre partícula /partícula, o que pode levar a aglomeração, como ilustra a *Figura 13*.

Figura 13: Aglomeração de partículas em suspensão, na ausência de forças repulsivas, como resultado das colisões entre elas. (Oliveira et al., 2000)

Os aglomerados de partículas são estruturas tridimensionais e porosas que aprisionam parte do líquido, como a água, destinada à separação dessas partículas. A aglomeração é inevitável, já que os dipolos elétricos são inerentes à matéria e as forças de

van der Waals, atrativas, estão sempre presentes. (Vasconcelos; Pereira; Fonseca, 2005) A energia de interação atrativa depende da separação entre as partículas. Em distâncias muito pequenas a energia potencial, responsável pela aglomeração, alcança seu valor mínimo e as partículas se aglomeram. Por outro lado, quando a superposição das camadas eletrônicas dos átomos superficiais prevalece, as partículas tendem a se afastar, elevando a energia potencial do sistema. (Vincent, 1974)

Partículas sólidas dispersas em um líquido podem adquirir cargas elétricas na superfície como resultado de reações, por exemplo, de protonação e desprotonação. (Vincent, 1974; Oliveira et al., 2000)

Essas cargas dão origem à dupla camada elétrica (DCE), que se caracteriza por uma camada de íons, adsorvida sobre a partícula devido à atração eletrostática e uma segunda camada mais externa e difusa de contra íons, projetada para o meio da solução. (Ticianelli; Gonzalez, 1998, Oliveira et al., 2000) (*Figura 14*).

Figura 14: Representação esquemática da dupla camada elétrica – DCE. (Oliveira et al., 2000)

Os contra íons são atraídos eletrostaticamente pelas cargas elétricas originadas na superfície das partículas, a primeira camada, chamada **camada de Stern**. O número de contra-íons que consegue se adsorver é limitado, dependendo de seu tamanho e valência, e devido a essa limitação espacial não conseguem neutralizar totalmente a carga superficial, apenas reduzindo linearmente o potencial de superfície, (Ψ_0) para o chamado **potencial de Stern**, (Ψ_δ), de mesmo sinal de (Ψ_0). Outros íons de carga contrária continuam a ser atraídos eletrostaticamente para regiões próximas à partícula, formando uma segunda camada ao redor da partícula, a chamada **camada difusa**. (Vincent, 1974; Oliveira et al., 2000, Cruz et al., 2005)

O potencial de Stern pode ser estimado através de técnicas eletrocinéticas em que a mobilidade e velocidade de partículas carregadas, são medidas através da aplicação de um campo elétrico. Os valores obtidos correspondem ao chamado potencial zeta. O potencial zeta está diretamente relacionado com o potencial de superfície das partículas. Assim, o potencial elétrico gerado pela dupla camada elétrica é dado em valores médios de potencial zeta, que corresponde ao potencial elétrico no plano de cisalhamento. Esse plano é um limite entre os íons que permanecem ligados à dupla camada elétrica e os que adquirem mobilidade quando submetidos a um campo elétrico, ou seja, o valor do potencial zeta, corresponde, à carga superficial das partículas. (Vincent, 1974; Oliveira et al., 2000)

As forças de atração e repulsão de uma dispersão coloidal podem ser estudadas a partir da Teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), que descreve a estabilidade de uma suspensão coloidal em termos das contribuições de forças atrativas, como as de van der Waals, e de repulsão devido à dupla camada elétrica, ou ainda, quando as partículas estão num intervalo de distâncias em que a repulsão predomina. Assim, para que uma suspensão coloidal seja estável, não apresente aglomerados de partículas, as forças de repulsão têm que superar as forças de atração. (Vincent, 1974; Deshiikan; Papadopoulos, 1998; Oliveira et al., 2000; Darrel, 2003; Tavacoli; Dowding; Routh, 2007)

A *Figura 15* mostra a variação da energia potencial com a distância à partícula, em que o potencial elétrico vai diminuindo até alcançar a neutralidade. As forças de repulsão necessárias para evitar a agregação e/ou aglomeração dependem do potencial elétrico, ou potencial de Stern, ao redor de cada partícula. (Ortega et al., 1997; Tavacoli; Dowding; Routh, 2007)

Em curtas distâncias, as forças de van der Waals são mais efetivas e as partículas se atraem levando o sistema à aglomeração. Neste ponto, as partículas se encontram no chamado potencial mínimo secundário, em que a agitação térmica, pode afastar novamente as partículas. A partir deste ponto, se as forças atrativas continuam atuando, as partículas alcançam o chamado potencial mínimo primário, em que a agregação do sistema torna-se irreversível.

Figura 15: Energia potencial de interação entre duas partículas. (Williams, 1994)

Por outro lado, em distâncias em que as forças de van der Waals não são mais atuantes, a interpenetração das duplas camadas elétricas das partículas causa repulsão entre as mesmas, via interação eletrostática. A ação destas forças resulta em um sistema

estável. (Williams, 1994; Jyh-Ping,1999; Lemaire et al., 2001) Vale observar que alguns autores utilizam o termo agregação para descrever partículas no potencial mínimo primário, situação em que a instabilidade do sistema coloidal é irreversível, e aglomeração para quando a agitação térmica pode desfazer a união de partículas. (Gregory, 1985)

Como mencionado anteriormente, para se obter suspensões dispersas é preciso que as forças de repulsão superem as forças de atração entre as partículas. O aumento das forças repulsivas pode ocorrer através do desenvolvimento das cargas elétricas na superfície das partículas, em contato com o meio, ou por adsorção de polímeros. A adsorção de um polímero neutro, por exemplo, pode dificultar a aproximação das partículas por impedimento físico. Quando o polímero é um polieletrólito, a adsorção específica de grupos ionizáveis na superfície das partículas, acrescenta uma barreira eletrostática ao impedimento estérico, da mesma forma impedindo que as partículas se aproximem. Os mecanismos de estabilização de suspensões portanto, podem ser classificados em **eletrostáticos** (formação de cargas elétricas na superfície das partículas), **estéricos** (barreira física devido à adsorção de polímero neutro) e **eletrostéricos** (combinação dos dois efeitos anteriores, por adsorção de polieletrólito). No eletrostático, a dupla camada elétrica formada ao redor de cada partícula imersa em água, impede a aproximação das partículas devido à repulsão de cargas superficiais de mesmo sinal.

No impedimento estérico, o polímero adsorvido sobre a superfície da partícula pode adquirir conformação mais enovelada ou estendida, dependendo de sua afinidade com o solvente. Interações favoráveis entre o polímero e o solvente permitem maior solvatação das cadeias e o distanciamento entre elas. Desta forma o polímero adsorvido se estende para o meio da suspensão criando uma barreira estérica sobre cada partícula, impedindo a aproximação das mesmas. Pode se considerar duas possibilidades: se o solvente estabelece fortes interações com o polímero (“good solvent”), as interações solvente-polímero são favoráveis e a solvatação favorece o distanciamento entre as cadeias. As moléculas do polímero adsorvidas sobre as partículas de alumina promovem então a estabilização da suspensão.

Por outro lado, se o solvente não estabelece fortes interações com o polímero (“bad-solvent”), este tende a expulsar o solvente através da interpenetração de suas cadeias. Esta situação faz com que estas cadeias se aproximem e se distanciem das partículas, de alumina por exemplo, consequentemente promovendo a aglomeração das mesmas. (Evanko; Dzombak; Novak, 1996) A *figura 16* ilustra a adsorção do polímero em função da distância entre as partículas.

Figura 16: *Interpenetração de cadeias poliméricas devido à aproximação de duas partículas. (Myers, 1999)*

Para que ocorra efetivamente repulsão entre as cadeias, a energia livre envolvida na aproximação das cadeias poliméricas deve ser positiva: $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ ou uma combinação de ambas que resultem em um valor positivo de energia livre. (Hunter, 1993) Caso a energia livre seja negativa, a aproximação das partículas é que será favorecida.

$$\Delta G_{\text{aprox.cadeia}} = \Delta H_{\text{aprox.cadeia}} - \Delta S_{\text{aprox.cadeia}} \quad (1)$$

Para distância $D > 2L$ (*Figura 16*) a cadeia polimérica adsorvida gera uma barreira estérica, cuja espessura é suficiente para minimizar a atuação das forças de van der Waals, evitando a aglomeração das partículas. Para distância $L < D < 2L$, as cadeias se interpenetram,

fazendo com que as moléculas do solvente sejam expulsas da região de interação entre as cadeias. A interação polímero-polímero aumenta e a interação polímero-solvente diminui. Como o polímero deve ter afinidade pelo solvente (liofílico), esta proximidade entre as partículas poliméricas é desfavorável. Nesta situação, o fator entálpico aumenta, resultando na estabilização da suspensão.

Para distância $D < L$, ocorre redução na entropia do sistema, resultando em forte repulsão entre as partículas. As cadeias ficam confinadas em uma pequena região, reduzindo a entropia configuracional das mesmas. Esta perda de entropia gera um fator de repulsão no sistema, estabilizando a suspensão (fator entrópico).

No mecanismo eletrostérico, há duas contribuições para a estabilização. Quando o polímero adsorvido, possui afinidade com o solvente, o que faz com que sua cadeia se estenda para a solução causando impedimento estérico e se ainda é um polieletrólito, há contribuição elétrica de grupos dissociados desse polieletrólito, que modificam o perfil da dupla camada elétrica das partículas. (Figura 17)

Figura 17: Representação esquemática da adsorção do polímero sobre a superfície de uma partícula, evidenciando as interações deste com a dupla camada elétrica da partícula. (Luckham, 1997)

A conformação do polímero e propriedades da superfície do óxido, por exemplo alumina, pH e presença de cargas no meio, contribuem para uma efetiva adsorção do polímero sobre a superfície do óxido. (Graule; Gauckler, 1993; Palmqvist; Holmberg, 2008)

A discussão sobre adsorção de polímeros sobre a superfície de óxido em meio aquoso deve levar em conta primeiramente, a interface óxido-líquido. Quando óxidos como Al_2O_3 , TiO_2 ou Fe_2O_3 estão imersos em solução aquosa, a superfície tende a coordenar moléculas de água e a dissociação dessas moléculas gera cargas no sistema, que migram para a interface óxido-líquido levando à formação da dupla camada elétrica, (DCE) (Vincent, 1974; Oliveira et al., 2000; Bouhamed et al., 2007)

A dupla camada elétrica é de suma importância para se entender a adsorção de polímeros e surfactantes. A carga de superfície do óxido é influenciada pelo pH do meio, e para maior parte desses sistemas, os íons $\text{OH}^{(-)}$ e $\text{H}^{(+)}$ são determinantes do potencial. Para a alumina, as equações 2 e 3 representam, de forma simplificada, o comportamento do óxido em meio aquoso.

a) Meio aquoso ácido: a superfície hidratada da partícula de alumina sofre protonação, apresentando majoritariamente carga positiva em sua superfície:

b) Meio aquoso alcalino: ocorre desprotonação fazendo com que a superfície da alumina apresente maior quantidade de sítios negativos, segundo a reação:

Em determinados valores de pH, a superfície do óxido apresenta cargas superficiais positivas e negativas em igual número, o que caracteriza o chamado **ponto de carga zero (pcz)**. O pcz é um parâmetro importante para descrever o fenômeno interface-óxido-água, pois a carga superficial tem grande efeito sobre a adsorção de todos os íons, incluindo polieletrólitos. (Esumi, 1999)

O trabalho pioneiro de ceramistas demonstrou importante relação entre estrutura, propriedades e processamento cerâmico. Do controle no tamanho de partículas e do crescimento dos grãos durante o processo de sinterização, dependem a qualidade dos objetos cerâmicos. (Stober; Fink; Bohn, 1968; Lange, 1983; Lewis, 2000) A intensificação de pesquisas e o desenvolvimento de novas técnicas de processamento cerâmico e avaliação da estabilidade e qualidade de produtos obtidos, tem possibilitado a produção de pós cerâmicos com controle de pureza, morfologia e tamanho de partículas. (Somasundaran; Yu, 1996; Lewis, 2000; Horden, 2004) Graule e Gauckler, em 1993, utilizaram moléculas aromáticas do tipo fenol ou benzeno para obter suspensões de alumina estáveis. Os anéis aromáticos, dependendo da posição de seus substituintes, orto, meta ou para, possibilitavam a dispersão das partículas de alumina através da adsorção e formação de complexos entre a superfície da alumina e grupos hidroxilas presentes nos anéis aromáticos. Pashley e Israelachvili, em 1983, utilizaram soluções concentradas de cátions como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} em suspensões de alumina e sílica com o intuito de verificar se cátions divalentes seriam capazes de se adsorver sobre duas partículas ao mesmo tempo separando-as e estabilizando a suspensão. O aumento da força iônica devido à presença dos cátions, porém, causava a compressão da dupla camada elétrica, aumentando o alcance de atuação das forças atrativas de van der Waals e causando a aglomeração das partículas. A utilização de polieletrólitos tem especial importância na estabilização de suspensões cerâmicas, pois traz vantagens sobre dispersantes iônicos, incluindo a estabilidade das suspensões. (Guo; Lewis, 1999; Guo et al., 1998) Polímeros sintéticos, obtidos de rotas petroquímicas tem sido extensivamente usados como agentes de estabilização de suspensões de alumina. Poliacrilatos de amônia e de sódio, estão entre os mais utilizados. (Hirata; Nishimoto; Ishima, 1992; Zupancic; Lapasin; Kristoffersson, 1999; Guo et al., 1998; Yokosawa, 1996; Greenwood; Kendall, 2000; Vasconcelos et al., 2003; Wu et al., 2010)

Na literatura, pouco constam trabalhos sobre estabilização de suspensões cerâmicas utilizando-se macromoléculas e/ou polímeros de fontes naturais, (Yokosawa; Frollini, 2002; Yokosawa; Frollini; Pandolfelli, 2002; Cerrutti, 2005; Cerrutti et al., 2010), a utilização dos

sintéticos, como o PAA, continua sendo a opção mais utilizada. (Tallon et al., 2007; Tallon; Limacher; Franks, 2010; Wu et al., 2010; Zhang; Lu; Su, 2010; Yoon et al., 2010)

Em trabalhos anteriores a este, foram desenvolvidos estudos visando a obtenção de suspensões cerâmicas estáveis utilizando macromoléculas (polieletrólíticas ou não) oriundas de fontes naturais, tais como cosmédia guar (leguminosa originária da Índia), (Yokosawa, 1996) lignossulfonato de sódio, (Yokosawa; Frollini, 2002a; Yokosawa, 2002b), taninos (Mimosa Acácia) e trimetilquitosana, (Cerrutti, 2005; Cerrutti, et al., 2009).

No presente trabalho, a celulose microcristalina e a quitosana consideradas, foram selecionadas como material de partida por apresentarem baixa massa molar média, o que favorece a interação das cadeias poliméricas de seus derivados, (CMC e CMQ) com a superfície das partículas de alumina. (Heinze et al., 1999; Yokosawa, 2002b)

Polímeros com maior massa molar podem atuar de forma mais eficiente contra a aglomeração, pois quanto mais longas as cadeias, mais longas as alças e caudas e, portanto, maior e mais espessa a camada polimérica ao redor da partícula. Porém, um polímero com alta massa molar média, pode se adsorver sobre duas ou mais partículas diferentes, ao invés de se fixar sobre uma partícula. Desta forma, a interação da mesma cadeia polimérica com duas ou mais partículas simultaneamente conduz à aglomeração por pontes: “bridging effects”. (*Figura 18*)

Figura 18: a) Adsorção molécula polimérica de baixa massa molar em uma única partícula - sistema estabilizado estericamente; b) sistemas contendo baixa concentração e/ou alta massa molar: polímero pode se adsorver em duas ou mais partículas – agregação por pontes. (Myers, 1999)

A terceira biomacromolécula considerada foi a lignina, passível de ser derivatizada como as duas anteriores. Sua estrutura não linear (**Figura 7**), não recobre a partícula do óxido, mas pode atuar como uma barreira estérica à aproximação de outra partícula.

O derivado de lignina carboximetil-lignina, (CML) foi derivatizado pelo grupo do Prof.Dr. Reinaldo Ruggiero, da Universidade Federal de Uberlândia, MG, como colaboração em parte desse trabalho.

2 Objetivos

Obter e caracterizar derivados solúveis em água, de celulose e quitosana, carboximetilcelulose (CMC) e carboximetilquitosana (CMQ) respectivamente, com diferentes graus de substituição (GS), através da síntese de carboximetilação em meio heterogêneo.

Agregar valor à lignina, subproduto do processo de obtenção de etanol a partir da cana de açúcar e ao resíduo de indústrias de processamento de pescado, a quitina, da qual se obtêm a quitosana e posteriormente o derivado carboximetilado.

Utilizar os derivados de celulose (CMC), lignina (CML) e quitosana (CMQ), como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina, visando substituição de polieletrólitos sintéticos oriundos de rotas petroquímicas, normalmente usados neste processo.

3 Parte experimental

3.1 Materiais

Celulose microcristalina Avicel: Valdequímica Produtos para laboratório – Comércio e Importação, São Paulo – SP. Massa molar média viscosimétrica 20500 g mol^{-1} (Ramos, 2005)

Quitosana: Polymar Industrial Comércio Importação e Exportação Ltda, Fortaleza – CE.

Carboximetil Lignina: obtida de lignina extraída no processo de obtenção de bioetanol, gentilmente cedida por Dedini S.A. (Piracicaba, SP) e carboximetilada posteriormente, em reação em meio heterogêneo. (Souza, 2006)

Alumina: gentilmente cedida por Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda. - São Paulo – SP, calcinada, em grãos, área superficial $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (método BET), tamanho de partícula máximo $1.0 \mu\text{m}$, granulometria – mash #325. Informações do fabricante.

Ácido monocloroacético – Acros Organics – New Jersey – USA

Hidróxido de Sódio – Qhemis – Industria Brasileira LTDA. – São Paulo – SP

Ácido clorídrico, ácido acético, etanol e álcool isopropílico – Synth – Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda. – Diadema – SP.

3.2 Preparação de carboximetil celulose (CMC)

3.2.1 Reações de carboximetilação

Em uma reação típica, 5g de celulose microcristalina foi suspensa em 130 mL de isopropanol com agitação mecânica durante 20 min, temperatura ambiente. Em seguida adicionou-se lentamente, no decorrer de 30 min, 34g de NaOH solução aquosa e, em seguida, também lentamente, adicionou-se 12g de ácido monocloraacético suspenso em 15,0 mL de isopropanol. Elevou-se a temperatura até 55°C, assim permanecendo durante 3,5 h. Após o término da reação resfriou-se até temperatura ambiente e suspendeu-se o precipitado em 500 mL de metanol (80%), neutralizando-o com ácido acético até pH 7,0. O precipitado foi filtrado, lavado com etanol 80% e etanol absoluto e seco em temperatura ambiente. Outras reações foram feitas variando-se a quantidade do reagente eterificante, ácido monocloraacético, buscando-se obter produtos com diferentes graus de substituição, (GS), a fim de avaliar possível efeito deste parâmetro na ação da CMC como agente de estabilização da suspensão de alumina.

3.2.1.1 Reação de re-carboximetilação da CMC com o objetivo de obter produtos com maior GS.

Para essa reação, uma amostra de CMC preparada previamente foi re-carboximetilada nas mesmas condições descritas no item anterior, visando também, obter produtos com maiores GS.

3.2.2 Purificação

Todas as amostras de CMC foram purificadas seguindo-se o procedimento descrito a seguir:

Dissolveu-se em 500 mL de água destilada 2,5g de CMC, sob agitação mecânica por 12h. Foram adicionados 500 mL de solução de NaCl 0,2 molL⁻¹, seguido de agitação por mais 30

min. Filtrou-se a solução e separou-se o filtrado. No filtrado foi adicionado etanol absoluto até a completa turvação da solução. O produto decantou e foi filtrado. Suspendeu-se o precipitado em solução de etanol 80% (v/v), agitou-se por 30 min, sendo que o produto decantou e foi filtrado novamente. Esse procedimento foi repetido com soluções de etanol (85 e 90)%. No final, lavou-se o precipitado com metanol e secou-se à temperatura ambiente. (Britto, 2003)

3.3 Carboximetil lignina CML

A lignina foi gentilmente cedida por indústrias Dedini, tendo sido isolada através do processo organossolve, que corresponde a uma etapa do processo DHR, Dedini Hidrólise Rápida. (Olivério; Hilst, 2004; Souza, 2006)

A carboximetil lignina utilizada neste trabalho foi preparada e caracterizada, quanto ao GS, sob a supervisão e responsabilidade de Prof. Reinaldo Ruggiero, (Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG). A massa molar média da lignina de partida 2.600 g mol^{-1} , determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho, SEC (Carvalho; Frollini, 1999).

A carboximetilação da lignina foi feita utilizando-se 1g de lignina; 2,7g de NaOH; 1,2g de ácido monocloroacético durante 3,5h; 60°C . O grau de substituição da CML foi obtido por titulação potenciométrica. Essas titulações são feitas após a conversão da amostra de CMLNa em sua respectiva forma ácida através de eluição em coluna de cátions (Amberlite IR-120H). As titulações foram realizadas com micro-bureta (precisão 0,05 mL) e pHmetro. Através dos dados obtidos, construiu-se a curva de pH versus volume adicionado de base (NaOH). O ponto de inflexão da curva de volume de base versus pH da solução, marca o ponto de equivalência. O GS foi calculado utilizando-se a equação 4. (Caraschi, 1997; Souza, 2006)

$$\overline{\text{GS}} = \frac{162 \text{ E}}{\text{M} - 80 \text{ E}} \quad (4)$$

Sendo:

GS = grau de substituição

M = massa (g) da amostra

E = número de equivalentes de base utilizada em equivalente L⁻¹

Para a CML usada no presente trabalho, o GS obtido foi de 0,5.

3.4 Caracterização da quitosana e preparação da carboximetilquitosana (CMQ)

3.4.1 Purificação da quitosana

Suspendeu-se 3,0 g de quitosana em 1L solução de ácido acético (1%) e deixou-se sob agitação mecânica por 24h, temperatura ambiente. Após 24h a suspensão foi filtrada sob pressão positiva através de membranas com porosidade de 0,5 e 0,8 mm, (Millipore-White). A solução obtida foi neutralizada com NaOH 1M, para precipitação da quitosana e centrifugada. O precipitado obtido, (quitosana) foi lavado com água destilada até a neutralidade e seco a temperatura ambiente.

3.4.2 Determinação da massa molar média viscosimétrica (Mv) da quitosana.

Equipamento: Viscosímetro AVS - 350 – (capilar de vidro, do tipo Ubbelohde, diâmetro $\Phi = 0,53\text{mm}$), acoplado a um módulo diluidor automático AVS – 20. Ambos da Schott-Geräte.

A massa molar média da quitosana utilizada foi calculada a partir da viscosidade intrínseca da quitosana. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi determinada pela extrapolação à diluição infinita da curva de viscosidade reduzida versus concentração da solução de quitosana. (*Figura 19*)

Figura 19: Viscosidade reduzida da solução de quitosana em função da concentração.

A solução diluída é necessária pois dessa forma a viscosidade intrínseca pode ser descrita como função da sua concentração, já que em sistema diluído não estão presentes as interações intermoleculares. Assim, é válida a relação de Huggins, dada pela equação da reta. (Equação 5)

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot C \quad (5)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \text{viscosidade reduzida em mLg}^{-1}$$

$$[\eta] = \text{viscosidade intrínseca mLg}^{-1}$$

$$k_H = \text{constante de Huggins}$$

$$C = \text{concentração da solução gmL}^{-1}$$

Para essa análise utilizou-se 150 mg de quitosana purificada, conforme descrito previamente, e seca em estufa a vácuo por 24 h, em 25 mL de solução de ácido acético (0,6 mol L⁻¹). Após 24 h de agitação foi adicionado 25 mL de solução de acetato de sódio (0,4 mol L⁻¹), para estabilizar e manter a força iônica da solução anterior. A solução foi filtrada sob

pressão positiva (filtros 0,45 mm Millipore – White) e alíquotas de 15 mL foram adicionadas no capilar de vidro do viscosímetro. Mediu-se os tempos de escoamento a 25°C e utilizou-se a média de três determinações, cuja variação não foi maior que 0,5%. O valor de viscosidade obtido por extrapolação, (*Figura 18*), foi utilizado na determinação da massa molar viscosimétrica da quitosana de partida, (Equação 6).

$$[\eta] = K' \overline{M}_v^\alpha \quad (6)$$

Onde K' (0,076) e α (0,76) são constantes de Mark-Houwink, para dado solvente e temperatura, as quais dependem do grau médio de acetilação do polímero. (Rinaudo; Milas; Dung, 1993; Signini; Campana, 1999; Delezuk, 2009)

3.4.3 Determinação do grau de acetilação (GA) da quitosana.

3.4.3.1 Titulação Condutimétrica

Para essa análise, foi preparada uma solução com 1,0 mg de quitosana previamente purificada e 25 mL de ácido clorídrico 0,05 molar.

A solução foi mantida sob agitação magnética durante 15h a temperatura ambiente. Após esse período a solução foi transferida para balão volumétrico de 110mL e o volume foi completado com água destilada. Duas alíquotas de 50mL da solução foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,1M (previamente padronizada com biftalato de potássio), a temperatura ambiente. A neutralização da solução de quitosana foi acompanhada através de medidas de condutividade, utilizando um condutímetro modelo Handylab LF1 e titulador automático Titronic Universal, ambos da Schott-Geräte.

3.4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Próton H^1 (RMN)

Para essa análise 10 mg de quitosana, previamente purificada, foram dissolvidas em 2 mL de solução HCl/ D₂O (1%), sob agitação magnética, por 24h. A solução obtida foi colocada em tubos de RMN e a medida feita a 80°C em espectrômetro BRUKER AC200. Os espectros foram calibrados a partir dos sinais da água em 4,1ppm.

3.4.4 Preparação da Carboximetilquitosana – CMQ

Para obtenção da carboximetilquitosana utilizou-se quitosana comercial Polymar, grau de desacetilação GD e grau de acetilação GA obtidos por titulação condutimétrica e por ¹HRMN, conforme descrito previamente. A partir da quitosana purificada, a carboximetilquitosana foi obtida nas mesmas condições da reação para obtenção da carboximetilcelulose. (item 3.2.1.) A purificação das CMQ foi realizada seguindo-se procedimento do item 3.2.2.

3.5 Caracterização de CMC, CMQ, CML

3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear de Próton H^1 (RMN)

As amostras de CMC foram submetidas à hidrólise ácida com uma mistura de D₂SO₄ e H₂O, (25 % v/v) ambos deuterados, 2,5 h a 90°C. A CMC assim como a CMQ são macromoléculas, que devido à complexidade de suas estruturas podem apresentar espectros de ressonância com sobreposição de diversos sinais, referentes a hidrogênios de diferentes grupos funcionais e em diferentes posições. A hidrólise é feita, portanto, para que as cisões entre as unidades repetitivas das cadeias poliméricas, leve a frações oligoméricas e/ou monoméricas, para que os sinais dos picos obtidos possam ser mais nítidos e separados, facilitando a análise. Utilizou-se 50 mg de amostra de CMC, para cada mL de solvente. As soluções foram colocadas em tubos de RMN e os espectros obtidos com 4000 varreduras, a temperatura ambiente. (Caraschi, 1997)

Para as amostras de CMQ, a hidrólise foi feita a temperatura ambiente, utilizando-se solução HCl/D₂O 1% e a medida de ¹HRMN a 80°C.

A partir dos espectros de RMN calculou-se o grau de substituição, (GS) das amostras de CMC utilizando a razão entre as áreas dos picos relacionados aos hidrogênios das carboximetilas (a) e dos seis prótons ligados ao anel da unidade β-D-glicopirranose (b). (Equação 7)

$$\overline{GS} = \frac{a/2}{b/6} \quad (7)$$

Para obtenção do GS das amostras de CMQ o cálculo deveria ser feito utilizando a intensidade dos picos entre (4.06-4.3) ppm, referentes aos prótons do -CH₂COO substituídos no nitrogênio do grupo amino, sobre o C2, e dos prótons do -CH₂COO substituídos na hidroxila sobre o C6 da quitosana carboximetilada, (I_b), a intensidade do pico em 3.1 ppm (I₂) e em 4.5 ppm (I_c), utilizando as equações 8 e 9.

$$\frac{1}{2} \left(\frac{I_b}{I_2} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{I_c}{I_2} \right) \times 100 \quad (9)$$

3.5.2 Análise Elementar

Como será discutido posteriormente, possivelmente a intensidade de I₂ não foi proporcional a todos os núcleos correspondentes a este sinal, o que levou a valores não realistas de GS. Assim, a razão C/N, obtida a partir de análise elementar, foi usada como estimativa do GS.

Esta análise foi feita em equipamento EA 1110, modelo CHNS-O da CE Instruments. Utilizou-se aproximadamente 3 mg das amostras de CMQ, previamente secas em estufa a vácuo, 60°C por 24h.

3.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Para a espectroscopia na região de infravermelho, foi usado um Espectrômetro Bomem – modelo MB-102. As amostras, CMC, CMQ e CML foram secas em estufa a vácuo (60°C) durante 24h. Para cada análise 1mg de amostra foi pesada e pastilhada com 0,1 g de KBr.

3.5.4 Difração de raio X

A cristalinidade das amostras de CMC e CMQ foram determinadas através de medidas de difração de raios X, realizadas em Difratorômetro Universal modelo URD-6, CARL ZEISS JENA, à potência 40 kV/80 mA e $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5406\text{\AA}$. As amostras foram previamente secas em estufa vácuo (60°C) durante 24h. O índice de cristalinidade foi obtido pela equação 10.

$$I_c = \left(1 - \frac{I_{\text{máx.}}}{I_{\text{min.}}}\right) \times 100 \quad (10)$$

Onde I_{min} é um mínimo de difração, correspondente à parte não-cristalina da amostra e $I_{\text{máx}}$ é um máximo de difração, correspondente à parte cristalina. (Ramos, 2005; Morgado, 2009)

3.5.5 Análises Térmicas: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para essas análises, usou-se analisador termogravimétrico Shimadzu - TGA – 50 e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em equipamento Shimadzu - DSC – 50. As

condições de análise foram: Atmosfera: N₂; fluxo 20 mLmin⁻¹; Taxa de aquecimento 20°Cmin⁻¹; isoterma 5 min; Intervalo de temperatura: TG - 25-700°C; DSC - 25-450°C. As amostras de CMC, CMQ e CML foram secas em estufa a vácuo (60°C, 72h). Para cada análise, em torno de 6,0 mg de amostra, (CMC, CMQ e CML) foram pesados em porta amostra de platina. A análise da lignina foi feita em atmosfera de ar sintético.

3.5.6 Determinação da massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (HPS-SEC– Size Exclusion Chromatography)

Através da técnica HPS-SEC é possível caracterizar polímeros e macromoléculas em termos de massas molares médias, (M_n,M_w) e polidispersividade (M_w/M_n), obtendo-se também a curva de distribuição das massas molares.

A concentração das amostras foi de 4mgmL⁻¹ e o sistema aquecido a 160°C sob intensa agitação por 1,5h. Após este período, o sistema foi resfriado lentamente sob agitação, e a solução obtida, mantida sob agitação por mais 22,5h, a temperatura ambiente.

Antes de serem injetadas, as soluções foram filtradas através de membranas Glassfaser Mikrofilter-GMF 3 de 47 mm de diâmetro e 1,2 µm de poro. A curva de calibração foi construída com padrões de Pullulan de massas molares: 1.600.000, 380.000, 212.000, 100.000, 48.000, 23.700, 12.200, 5.800, 738 e 180 gmol⁻¹.

A utilização de um padrão permite a construção das curvas cromatográficas. Dentre os padrões comerciais disponíveis, o Pullulan é o mais adequado para análise de derivados de polissacarídeos, por ser o que apresenta maior semelhança estrutural com os mesmos. O Pullulan é um polissacarídeo linear, constituído de unidades de maltotriose ligadas entre si. A *Figura 20* mostra parte da sua estrutura.

Figura 20: Parte da estrutura do Pullulan.

A massa molar ponderal média das amostras de CMC, CMQ, foi avaliada utilizando um sistema cromatográfico Shimadzu, com detecção por índice de refração diferencial, RID-6A, com pré-coluna Plgel+coluna Plgel Mixed (10 μm). Para a análise de dados utilizou-se o programa GPC Software for Class - LC10. Como fase móvel, (eluente), solução aquosa 0,1 N NaNO_3 , fluxo de 1 mLmin^{-1} , pressão 27 kgf/cm^2 , temperatura de 35°C, para as amostras de CMC. Tampão ácido acético 0,3M/0,2M acetato de sódio, para as amostras de CMQ.

3.6 Avaliação dos éteres de celulose (CMC) de quitosana (CMQ) e de lignina (CML) como agentes de estabilização de suspensões de alumina.

Os produtos obtidos, carboximetilcelulose, carboximetilquitosana e carboximetil lignina, foram testados como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina, através de medidas de viscosidade, tamanho médio de partícula e potencial zeta.

As medidas de viscosidade, potencial zeta e tamanho de partícula foram feitas para suspensão de alumina sem agentes de estabilização, em função do pH, assim como em função do pH, em função do tempo e da quantidade de CMC, CMQ e CML adicionada.

3.6.1 Viscosidade

Foram preparadas suspensões de alumina com alto teor de sólidos, (60% em massa) o que reflete condições de produção de diversos materiais. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica durante 1h, antes do início das medidas e o pH ajustado com soluções de NaOH e HCL (0,1 M). O equipamento usado foi um Viscometer Brookfield Viscometer –DV II, utilizando spindle n. 3 e velocidade de rotação 3 rpm, sendo estas, condições selecionadas a partir de trabalhos prévios. (Yokosawa,2002b)

3.6.2 Tamanho de partículas e Potencial Zeta

Para medidas de potencial zeta e tamanho médio de partícula foram preparadas suspensões de alumina, 2% em massa, (requisitos dos equipamentos usados). A suspensão foi mantida sob agitação mecânica durante 1h, antes do início das medidas e o pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCL (0,1 M). O equipamento usado foi um Zeta Potential Analyzer, ZETA PALS - Brookhaven Instruments Corporation.

Devido a avarias no equipamento disponível no IQSC/USP, as medidas de potencial zeta para avaliação do derivado de quitosana, CMQ, com agente de estabilização da suspensão de alumina, foram realizadas em equipamento da Microtrac, um zetâmetro modelo Zetatrac. (Laboratório de Química do Instituto de Física de São Carlos, IFSC/USP). As amostras para essas análises foram preparadas nas mesmas condições descritas para as amostras de CMC e CML.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos derivados de biomacromoléculas obtidos: CMC, CMQ e CML

Além da aplicação das macromoléculas carboximetiladas como agente de estabilização de suspensões de alumina, pretendeu-se neste estudo, caracterizar as mesmas segundo técnicas típicas da área de materiais macromoleculares.

4.1.1 Caracterização da CMC

4.1.1.1 ^1H RMN

Os graus de substituição (GS) das amostras de CMC foram obtidos a partir dos espectros de ^1H RMN, (*Figura 21*). Os picos sob a chave azul referem-se às áreas dos hidrogênios das carboximetilas (3,1-3,7 ppm), e os picos sob a chave vermelha aos seis prótons ligados ao anel da unidade β -D-glicopirranose (4,0-4,4 ppm). A razão entre as duas áreas, equação 7, fornece o GS da CMC.

Figura 21: Espectro de ^1H RMN mostrando os picos utilizados para o cálculo do GS das CMC.

O espectro da *Figura 21* refere-se à CMC com GS 1,3, sendo que os demais espectros (não mostrados), apresentaram picos semelhantes. Os GS obtidos (0,7; 1,8) para as outras amostras de CMC, foram também calculados utilizando a equação 7. O GS 1,8 corresponde a amostra de CMC re-carboximetilada, (experimental item 3.2.1.1).

4.1.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A *Figura 22* mostra os espectros na região do infravermelho para amostras de CMC e da celulose de partida.

Figura 22: Espectro na região do infravermelho: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8

Na reação de carboximetilação, as hidroxilas dos carbonos C-2, C-6 e C-3 da celulose, são ativadas por NaOH, tornando-se nucleófilos mais potentes. Esses nucleófilos atacam o carbono eletrofílico ($-\text{CH}_2$) do ácido monocloroacético. O grupo carboxilato é então incorporado à cadeia de celulose através de reação de substituição nucleofílica, (*Figura 5*) gerando a carboximetilcelulose. Bandas referentes aos grupos carboxilatos, resultantes da reação de carboximetilação, podem ser observadas na *figura22*, como segue: entre 1400 e 1421 cm^{-1} deformação axial simétrica de $\text{COO}^{(-)}$; entre 1598 e 1602 cm^{-1} estiramento de COONa (sal de sódio da CMC); em torno de 2900 cm^{-1} estiramento de CH ; 1060 cm^{-1} estiramento de CH-O-CH . (Tomaz, 1994; Heinze, 1999; Britto, 2003; Biswal, 2004) A banda em 1160 que aparece no espectro da CMC GS 1,3 é referente a estiramento de ligação C-O. (Silverstein; Bassler; Morrill, 1994) Comparando-se os espectros a e b, (*Figura 22*), se observa certa diminuição da intensidade da banda em 3348 cm^{-1} , típica de vibrações dos grupos OH, como consequência do consumo destes grupos na reação de carboximetilação. No entanto, como a umidade residual presente resulta em bandas nesta região, típicas da água, é difícil usar esta região para análise quantitativa.

4.1.1.3 Difração de raio X

O arranjo das cadeias de celulose faz com que os grupos OH formem ligações intra e inter-moleculares, resultando em regiões cristalinas. A alta densidade de energia coesiva das ligações hidrogênio, nesta região, leva à insolubilidade da celulose em água e a menor acessibilidade de solventes e reagentes.

Vários métodos são usados para determinar a cristalinidade. A partir da difração de raio X, pode-se determinar o índice de cristalinidade, I_c , comparando-se a intensidade dos picos obtidos, utilizando a equação 10. (Fan, 1987)

Para a celulose, as intensidades máximas de difração (I_{max}) são atribuídas às regiões cristalinas e compreendem os ângulos $\theta \approx 22^\circ$ - 23° , a intensidade mínima (I_{min}) é atribuída a regiões não cristalinas em $\theta \approx 18^\circ$ - 19° . (Fan, 1987) Durante a carboximetilação, a estrutura cristalina é afetada, inclusive pela presença dos íons $\text{Na}^{(+)}$. (Cheng, 1996) A presença dos

grupos substituintes nos derivados de celulose, CMC, confere graus de liberdade às cadeias, que não são possíveis na rede cristalina da celulose de partida. (Nevell, 1985) A [figura 23](#) apresenta os difratogramas de raios X da celulose e das amostras de CMC. A intensidade do pico característico da região cristalina da celulose em $\theta = 22^\circ$ diminui consideravelmente nos difratogramas para amostras de CMC, sendo deslocado para aproximadamente $\theta = 20^\circ$

Figura 23: Difratogramas de raios X: a) CMC e celulose microcristalina, b) CMC com diferentes GS.

Para a celulose microcristalina, sem derivatização, o $I_{\text{máx}}$ foi calculado em $\theta = 22^\circ$ e o I_{min} em $\theta = 18^\circ$. Para as amostras de CMC, o $I_{\text{máx}}$ foi calculado nos difratogramas de raios X em $\theta \approx 20^\circ$, e o I_{min} em $\theta \approx 14^\circ$. A partir destes valores, e da equação 10, os respectivos índices de cristalinidade (I_c) foram calculados. (Tabela 3)

Tabela 3: Índice de cristalinidade (I_c) para celulose microcristalina e CMC com GS diversificado.

Amostras	I_c (%)
Celulose microcristalina	80%
CMC GS 0,7	60%
CMC GS 1,3	40%
CMC GS 1,8	43%

Conforme mencionado, as interações da celulose com NaOH diminuem a cristalinidade da mesma. O tratamento de celuloses fibrosas com NaOH (mercerização) diminui a agregação das cadeias e modifica o empacotamento das mesmas. A presença do hidróxido de sódio altera a conformação dos grupos hidroximetila, ($-\text{CH}_2\text{OH}$) presentes na estrutura da celulose, ou seja, antes da mercerização as cadeias de celulose estão paralelas umas as outras (celulose I) e após o tratamento, adotam uma conformação anti-paralela (celulose II). O íon $\text{Na}^{(+)}$ rompe as ligações hidrogênio intra-moleculares da celulose conferindo graus de liberdade e favorecendo a rotação dos grupos ($-\text{CH}_2\text{OH}$). Desta forma, a mercerização é de suma importância nos processos de reações, assim como de solubilização da celulose, uma vez que esse tratamento é capaz de diminuir o índice de cristalinidade, além de afastar os feixes de fibras. (Ramos, 2005; Morgado, 2009) No presente trabalho, além de ser submetida a NaOH, a celulose microcristalina foi derivatizada neste meio. A introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$ afasta ainda mais as cadeias, dificultando o empacotamento das mesmas e, portanto, diminuindo a cristalinidade. (Tabela 3)

4.1.1.4 Determinação da massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A análise via SEC permite, a determinação e distribuição da massa molar, mas também permite analisar se existe agregação entre cadeias. Os valores de massa molar média obtidos por SEC não devem ser comparados diretamente com o valor da massa molar média da celulose, obtido por viscosimetria, já que as condições da medida são diferentes, como por exemplo, o solvente utilizado. Porém, uma massa molar muito acima do valor da massa molar da celulose de partida, pode ser indicativo de agregação de cadeias poliméricas. Os cromatogramas obtidos, (*Figura 24*), mostram perfil similar para as três amostras de CMC, GS (0,7; 1,3; 1,8).

Figura 24: Cromatografia de Exclusão por Tamanho: a) CMC GS 0,7; b) CMC GS 1,3; c) CMC GS 1,8; d) curvas superpostas.

A tabela 4 apresenta os valores de massa ponderal molar média, e da polidispersidade das amostras de CMC, com diferentes GS.

Tabela 4: Dados referentes a massa molar média das amostras de CMC.

GS	Pico 1	
	Mw gmol ⁻¹	Mw/Mn
Carboximetil celuloses		
0,7	127.880	2,5
1,3	177.000	3,7
1,8	254.500	2,1

As diferenças entre as massa molares pode ser indicativo de cadeias com alto grau de agregação. Além disso, os valores médios de massa molar aumentam devido a introdução dos grupos carboximetila, que substituem os hidrogênios das hidroxilas na reação de carboximetilação. A CMC GS 1,8, que tem o maior GS em relação as outras CMCs, apresentou maior massa molar média. Além da influência da maior quantidade de grupos substituídos, a diferença com a massa molar média da CMC 1,3 indica que pode haver maior agregação das cadeias para essa CMC, levando ao maior valor de massa molar média observado. A CMC GS 1,3, apresentou massa molar média intermediária em relação as duas outras amostras de CMC. A maior polidispersividade dessa CMC indica tamanhos variados de cadeias, o que pode contribuir para uma adsorção mais eficiente sobre as partículas de alumina e explicar a melhor performance dessa CMC, como agente de estabilização da suspensão, que será discutido posteriormente. A CMC GS 0,7, com menor grau de substituição apresentou menor valor de massa molar como esperado, já que possui menor quantidade de grupos substituídos.

4.1.1.5 Análises térmicas: Termogravimetria - TG e Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

A celulose, assim como as CMC, foram caracterizadas via análise térmica.

Na avaliação da estabilidade térmica da celulose, normalmente se observa, a temperaturas relativamente baixas, perda de água residual. Com o aumento da temperatura, ocorrem reações de despolimerização com a quebra de ligações glicosídicas, levando à formação de levoglucosanas. (*Figura 25*) Esta reação também ocorre com perda de água, resultando em produtos anidros.

Eventos abaixo de 300°C correspondem a perda de água adsorvida ou absorvida pela celulose, reações de oxidação, formação de compostos carbonilados, lactonas e aldeídos. (Khan, 2005; Han et al., 2010) Reações acima de 300°C incluem redução do grau de polimerização, surgimento de radicais livres com perda de água, formação de monóxido e dióxido de carbono e finalmente formação de resíduos como o carvão. No intervalo entre 300°C e 400°C ocorre rápida perda de massa, sendo que a taxa máxima dessa perda ocorre em aproximadamente 360°C, seguindo até 390°C, temperatura em que este processo se completa. Nessa faixa de temperatura, ocorre a decomposição térmica principal da celulose com a formação de levoglucosanas devido à quebra de ligações glicosídicas. (Nevell, 1985)

Figura 25: Reações de eliminação de água da celulose durante a decomposição térmica. (Scheirs; Camino; Tuniati, 2001)

As reações começam com uma eliminação intramolecular de água, (*Figura 25a*) na unidade repetitiva da celulose UAG. Esta reação envolve C-2 e C-3 gerando a forma enólica da celulose, (*Figura 25b*), em equilíbrio com a forma ceto, (*Figura 25c*). Forma-se então a anidrocelulose, que por sua vez passa por uma reação de transglicosilação levando à levoglucosana (*Figura 25d*). Com o contínuo aquecimento, pode ocorrer mais uma reação de

eliminação de água intramolecular, como ilustrado na [figura 25](#). (Scheirs; Camino; Tuniati, 2001; Ramos, 2005)

A [figura 26](#) apresenta a curva de TG/DTG para celulose microcristalina e para as CMC.

Figura 26: Curvas TG e DTG: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8; N_2 ($20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$); $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na [figura 26a](#) observa-se a taxa máxima de perda de massa da celulose em torno de 360°C, temperatura em que ocorre a decomposição térmica principal, levando à formação de levoglucosanas.

Nas curvas de TG/DTG para as amostras de CMC, (*Figura 26 b,c,d*) dois estágios de decomposição são observados, sendo um pico intenso que varia entre 305 e 372 °C, correspondendo à decomposição da cadeia principal. Nas curvas correspondentes à perda de massa e na DTG, (melhor visualizado para GS 1,8) se observa outros estágios de decomposição, provavelmente relacionados à decomposição dos grupos carboximetila. A perda de massa inicial, (abaixo de 100°C) deve ser devida à umidade das amostras. A temperaturas mais altas, ocorre decomposição do esqueleto da cadeia celulósica e também perda de CO₂ devido a descarboxilação. (Kaloustian,1997; Biswal, 2004) Na tabela 5 observa-se que as temperaturas de início de perda de massa para as CMC são menores que a da celulose microcristalina. A diminuição da cristalinidade, comparativamente a celulose de partida, também pode ter sido uma das responsáveis pelo início da decomposição de CMC em menores temperaturas. Dentre as CMC, o início da decomposição é deslocado para menores temperaturas, conforme aumenta GS. Isto pode estar relacionado a diferentes grupos –OH (ligados a C2, C3, C6) que progressivamente vão sendo substituídos, e que alteram a organização das cadeias, diminuindo a cristalinidade. Observa-se que CMC GS 1,3 e CMC GS 1,8 têm cristalinidade e início de decomposição térmica próximas, (Tabela 3 e *figura 26*, respectivamente)

Observa-se, (Tabela 5) que conforme aumenta o GS aumenta a perda de massa no 1º estágio, como consequência do caráter altamente hidrofílico do grupo carboximetila introduzido, e também da diminuição da cristalinidade, (Tabela 3), pois a umidade é mais facilmente absorvida por regiões não cristalinas.

Tabela 5: Dados da decomposição térmica das CMC, obtidos por TGA.

Amostra	Perda de massa 1º estágio (%)	Temperatura inicial T_i (°C)	Temperatura final T_f (°C)	Perda de massa 2º estágio ($T_i - T_f$)	Temperatura de decomposição máxima T_d (°C)
Celulose microcristalina	3,3	324,6	402,1	84,6	373,8
CMC GS 0,7	5,0	277,4	348,6	45,0	322,3
CMC GS 1,3	7,5	269,0	329,8	39,2	308,0
CMC GS 1,8	8,9	278,5	327,2	30,3	305,2

T_i : temperatura inicial de decomposição; T_f : temp. final de decomposição; T_d : temp. de decomposição valor máximo.

A [Figura 27a](#) apresenta a curva de DSC para celulose microcristalina.

Figura 27: DSC: a) celulose microcristalina; b) CMC GS 0,7; c) CMC GS 1,3; d) CMC GS 1,8; N_2 (20mL.min⁻¹); 20°C.min⁻¹.

A curva DSC para celulose microcristalina apresenta pico exotérmico em 390°C, consistente com a curva de TG da [Figura 26a](#), em que a temperatura de decomposição máxima (T_d) para essa celulose foi de 374°C. Ainda, um segundo pico exotérmico é observado, acima de 500°C. (Huang; Li, 1998; Das; Saikia; Dass, 2004; Khan, 2005) O pico endotérmico de baixa intensidade, em torno de 340°C, ([Figura 27,a](#)) pode corresponder à

volatilização de água fortemente ligada à estrutura, (água estrutural), via ligações hidrogênio.

Analisando as curvas de DSC para a CMC (*Figura 27b*), observa-se um pico mais intenso em torno de 100°C, comparativamente à celulose microcristalina, devido ao maior teor de umidade, conforme indicado por TGA, (Tabela 5) e os picos exotérmicos deslocados para menor temperatura. A menor cristalinidade (portanto, maior conteúdo de regiões não cristalinas) das CMCs, comparativamente a celulose (Tabela 3) pode facilitar a decomposição térmica das CMCs deslocando os eventos para menores temperaturas, conforme também observado no TGA.

Os eventos térmicos referentes a perda de massa da decomposição da CMC e o pico exotérmico nas curvas de DSC, (*Figura 27b,c,d*) são simultâneos. (Han et al., 2010) A decomposição das amostras de CMC GS 0,7 e GS 1,8 é detectada nas curvas de DSC em temperatura próximas às das curvas DTG. (*Figura 26*) A CMC GS 1,8 apresenta curva de DSC com dois picos exotérmicos, (*Figura 26d*) em temperaturas bem próximas, consistentes com os dois eventos térmicos mostrados na curva DTG. Nas outras amostras, não se observa os dois picos bem separados, mas é possível detectar a presença deles. (*Figuras 26,b,c*)

O comportamento térmico dos agentes de estabilização de suspensões de alumina é importante para o processamento cerâmico, pois esses agentes e/ou aditivos devem ser eliminados antes do processo de sinterização. O processamento cerâmico consiste em um primeira etapa, em que a matéria prima na forma de pós, (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , Si_3N_4 , entre outras), é misturada com vários aditivos, entre eles os agentes de estabilização. Estes vão conferir uma melhor dispersão das partículas e maior estabilização das suspensões. Depois vem a etapa da conformação, através de diversas técnicas como compactação, prensagem a frio, ou a quente, colagem, extrusão, entre outras.

Nessa etapa se obtêm o chamado corpo a verde das cerâmicas, ou seja, a peça já na forma que deverá ter no final de todo o processo. Com a peça conformada é iniciado o processo da queima, destinado à eliminação de água e dos aditivos. Nesse período, cerca de

24h, a temperatura não ultrapassa os 350°C, portanto, os aditivos e/ou agentes de estabilização devem ser volatizados nessa etapa. Na sequência, é iniciado o processo de sinterização, em temperaturas entre 950 e 2000 °C. Nessa etapa, ocorre o crescimento das partículas, chamadas de grãos, que se fundem unindo-se uns aos outros, devido ao calor, acompanhada de remoção de poros e diminuição do volume (cerca de 50%) entre os grãos. Quanto menor o tamanho das partículas, no corpo a verde antes da queima, maior a reatividade entre elas (maior superfície total a ser eliminada na sinterização) reduzindo a temperatura e o tempo necessários na sinterização, e a porosidade final do cerâmico. (Mukhopadhyay; Basu, 2007)

A suspensão tendo sido estabilizada pelos agentes, como as CMC, permite que nessa etapa, a diminuição da porosidade e o crescimento dos grãos ocorram de forma mais homogênea, o que por sua vez, resultará em produtos com maior densidade e qualidade. (Hotza, 1997; Silva; Antonelli; Hernandes, 2006; Menezes; Souto; Kiminami, 2007)

4.1.2 Caracterização CMQ

O valor da massa molar média da quitosana, obtido através da equação 5, foi de 50.000 g mol⁻¹

4.1.2.1 ¹HRMN

A caracterização do derivado de quitosana, (CMQ), por métodos espectroscópicos como ¹HRMN, espectroscopia na região de infravermelho, é dificultada, devido a complexidade estrutural desse derivado, que leva à sobreposição de picos. A reação de carboximetilação, dificilmente é completa, ou seja, alguns grupos hidroxila, (OH) e amino, (NH₂) permanecem sem serem carboximetilados. Ainda, a quitosana de partida também não é totalmente desacetilada, contendo unidades 2-acetamida-2-desoxi-o-glicopirranose, remanescentes da desacetilação parcial. A análise do espectro de ¹HRMN da quitosana é mais simples que de CMQ pois os picos característicos da amostra, normalmente são bem visualizados. (*Figura 28*)

Figura 28: Espectro de ^1H RMN ilustrando os picos utilizados para o cálculo do GA da quitosana.

O grau de acetilação, (GA) obtido através do espectro de ^1H RMN, para a quitosana foi de 29% e o obtido por titulação condutimétrica (curva não mostrada) foi de 36%. Estes cálculos foram feitos usando a razão entre as áreas dos hidrogênios do C3 e do C2 do CH_3 (picos entre as chaves na [figura 28](#)) e a equação 6, respectivamente.

Os picos entre (2.0-2.4) ppm são referentes a hidrogênio de grupo metila do grupo acetamida, em 3.1ppm, ligação hidrogênio do C2 da unidade glicosamina, em 4.0 ppm ligações hidrogênio, C3, C4, C5, C6, da unidade glicopirranose e entre (4,40 - 5,0)ppm, H do C1. (Chen et al., 2003; Abreu; Campana, 2009; Delezuk, 2010)

A partir do espectro da CMQ, ([Figuras 29a,b](#)) não é simples avaliar o grau de carboximetilação da quitosana, pois o sinal do H do C2, pode corresponder a um H próximo de um grupo $-\text{NH}_2$, ou $-\text{NHCOCH}_3$, ou $-\text{NHCH}_2\text{COONa}$, o que pode levar a uma multiplicidade

de picos. A integração dos picos correspondentes a H2 é usada no cálculo de GS (Equação 9), portanto, qualquer imprecisão nesta avaliação será refletida no valor de GS. O cálculo do GS para a O-carboximetilquitosana, CMQ 1 (equação 9) resultou em 72% para substituição nas hidroxilas (OH), e para a CMQ 2, preparada a partir de excesso de ácido monocloroacético, 24% de substituição nas hidroxilas foi obtido. Os cálculos para avaliar N-carboximetilação levaram a valores não realistas. Assim, para estimar a extensão da carboximetilação, a razão C/N foi avaliada via análise elementar. A introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$ deve aumentar a porcentagem de C e, portanto, a razão C/N.

Figura 29: Espectro de ^1H RMN ilustrando as áreas dos picos que podem ser utilizados para o cálculo do GS: a) CMQ 1; b) CMQ 2.

4.1.2.2 Análise Elementar

Os resultados de análise elementar levam a razões C/N de 5,2; 6,1 e 6,2 para quitosana, CMQ 1 e CMQ 2 respectivamente. Essa razão aumentou 17% para CMQ 1 e 19,2% para CMQ 2, comparativamente a quitosana. Esses resultados indicam que CMQ 2 tem um GS um pouco superior ao de CMQ 1.

4.1.2.3 Espectroscopia na região do Infravermelho

No espectro na região do infravermelho observa-se bandas características da quitosana e das CMQ. (*Figura 30*) Para a quitosana a banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} é referente a deformação axial do grupo OH e a de deformação axial em 2895 cm^{-1} , de C-H. Essas duas bandas aparecem também nos espectros das CMQs. A banda em 1655 cm^{-1} é referente a C=O do grupo acetamida, a em 1378 cm^{-1} é referente a deformação angular de CH_3 , e a banda em 1323 cm^{-1} é referente a amida III. (Chen et al., 2003; Abreu; Campana, 2009)

Para a CMQ, a maior mudança no espectro é o aumento das intensidades da bandas na região de $1600\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$, referentes ao grupo carboximetila, introduzido na reação de carboximetilação. (Brugnerotto, 2001) Ainda bandas em $1598 - 1599\text{ cm}^{-1}$, referente a deformação angular de N-H de grupo amino e em $1411-1417\text{ cm}^{-1}$, de deformação axial assimétrica de COO. (Shigemasa; Sashiwa; Saimoto, 1996; Chen et al., 2003; Abreu; Campana, 2009) Bandas entre 1070 e 1060, referentes a deformação angular de -C-O. (Shigemasa; Sashiwa; Saimoto, 1996)

Estes espectros foram usados também para estimar a extensão de substituição de CMQ1 e CMQ 2, usando a razão das intensidades das bandas observadas em torno de 1415 cm^{-1} , e em torno de 1320 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de grupos -COO e de amida III, respectivamente.

Figura 30: Espectroscopia na região do infravermelho para: a) quitosana e CMQ1; b) quitosana e CMQ2.

Os valores obtidos foram de $GS = 0,64$ (0,6) para CMQ 1 e $GS = 0,76$ (0,8) para CMQ 2, ou seja, CMQ 2 possui um GS um pouco superior ao de CMQ 1, confirmando a tendência observada na análise elementar de C e N.

4.1.2.4 Difração de raio X

Na carboximetilação da quitosana ocorrem mudanças no arranjo estrutural devido à substituição de grupos OH e/ou NH_2 da quitosana, por grupos carboximetila. Esses últimos, mais volumosos, fazem com que o derivado CMQ adote um novo arranjo estrutural, menos ordenado em relação à quitosana de partida. Isso pode ser observado na medida de difração de raio X, (Figura 31), pela diferença na intensidade dos picos da curva da quitosana e da CMQ 1. Os índices de cristalinidade para CMQ 1, (Figura 31) e CMQ 2 (figura não mostrada) foram calculados pela razão entre o máximo das curvas, (θ entre 20° e 25°) e os mínimos das curvas (θ entre 10° e 15°), usando a equação 10.

Figura 31: Difractogramas de raios X: quitosana e CMQ 1.

Os índices de cristalinidade da quitosana e CMQs, (Tabela 6), mostram diminuição da cristalinidade das CMQs em relação à quitosana de partida.

Tabela 6: Índice de cristalinidade (I_c) para quitosana e CMQ

Amostras	I_c (%)
Quitosana	72%
CMQ 1	45%
CMQ 2	53%

A diminuição da cristalinidade pode ter ocorrido devido a formação de O- e N-carboximetila o que causa mudanças na organização estrutural da quitosana, ou seja, nas regiões cristalinas.

4.1.2.5 Análises térmicas Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Na *figura 32*, as curvas de TG/DTG mostram perdas de massa e temperaturas de decomposição para a quitosana e seus derivados CMQ. Observa-se um primeiro evento térmico em todas as amostras entre 25°C e 100°C referente a perda de água residual. No intervalo de temperatura entre 200°C e 300°C, observa-se o início dos eventos térmicos referentes à decomposição das amostras.

Figura 32: Curvas TG e DTG: a) quitosana; b) CMQ 1; c) CMQ 2; N_2 ($20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$); $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A tabela 7 apresenta as temperaturas e perdas de massa para quitosana e CMQ. A perda de massa para as amostras de CMQ é ligeiramente menor em relação a quitosana, com exceção da CMQ 2 com perda de massa de 4,6%. A presença de grupos carboximetila na estrutura das CMQ leva a uma temperatura de início de decomposição menor, cerca de 30°C para a CMQ 1 e 50 °C para CMQ 2.

Tabela 7: Dados da decomposição térmica da quitosana e das CMQ, obtidos por TGA.

Amostra	Perda de massa	Temperatura inicial	Temperatura final	Perda de massa	Temperatura de decomposição máxima
	1º estágio	Ti (°C)	Tf (°C)	2º estágio	Td (°C)
	(%)			(Ti - Tf)	
Quitosana	3,4	256	354	34,7	296
CMQ 1	3,2	212	308	29,0	264
CMQ 2	4,6	216	268	25,7	243

A CMQ 2 mostra ainda um segundo evento térmico em 597°C. A CMQ 2 apresenta maior índice de cristalinidade que a CMQ 1, e as avaliações referentes à extensão de carboximetilação, (análise elementar e IV) apontam no sentido de maior grau de substituição para esta amostra. Estes fatores podem levar a diferença observada.

Nas curvas de DSC, *figura 33*, observa-se picos correspondentes às decomposições observadas nas DTG.

Figura 33: DSC: a) quitosana; b) CMQ 1; c) CMQ 2; $\text{N}_2(20\text{mL.min}^{-1}); 20^{\circ}\text{C.min}^{-1}$.

O máximo de decomposição observado em 296°C na curva DTG da quitosana, (*Figura 32a*) é observado como um pico endotérmico na curva DSC. (*Figura 33a*) A decomposição é exotérmica (observa-se um pequeno pico exotérmico a 244°C), mas, se os produtos de decomposição são voláteis, o pico endotérmico, correspondente à vaporização destes produtos, pode mascarar o pico exotérmico. Um comportamento similar é observado para as CMQ.

4.1.2.6 Determinação da massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Para as CMQ, o valor de massa molar média foi menor do que da quitosana de partida. Deve-se considerar para analisar estes dados, que a conformação das cadeias muda quando grupos carboximetila são introduzidos, levando a volumes hidrodinâmicos diferentes, comparativamente à quitosana. Este fato tem influência na determinação de massa molar média. Ainda, os dados obtidos têm como referência um padrão com diferente volume hidrodinâmico, tanto em relação a quitosana, como a CMQ. Este conjunto de fatores também explicam a diferença entre a massa molar média da quitosana, determinada por SEC (Tabela 8) e viscosimetria ($50.000 \text{ g mol}^{-1}$), além dos diferentes solventes usados e das diferenças inerentes as diferentes técnicas.

Figura 34: Cromatografia de Exclusão por Tamanho: a) quitosana; b) CMQ 1 e 2, curvas superpostas.

Tabela 8: Dados referentes a massa molar média das amostras de quitosana e CMQ.

GS	Pico 1	
Amostras	Mw gmol ⁻¹	Mw/Mn
Quitosana	373.593	5,62
CMQ 1	80.952	1,43
CMQ 2	155.259	3,06

Além dos fatores previamente mencionados, o meio reacional em que foram preparadas as CMQ podem ter levado a degradação parcial das cadeias, o que leva a massas molares comparativamente menores de CMQ, com relação a quitosana. Deve-se destacar que esta degradação parcial, se ocorreu, favorece a aplicação pretendida, como agente de estabilização de suspensões cerâmicas, conforme será discutido posteriormente.

4.1.3 Caracterização CML

4.1.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

A *figura 35 a,b* mostra os espectros da CML e da lignina de partida, respectivamente. As principais bandas referentes à lignina aparecem em 1326 cm⁻¹, vibração de anel siringílico, 1265cm⁻¹, vibração de anel guaiacílico, ambas com contribuições de estiramento C-O. Banda em 1214 cm⁻¹, referente ao estiramento C-O e C-C de anel aromático, 1117 cm⁻¹, deformação no plano de C-H de anel siringílico, 1460 cm⁻¹, deformação assimétrica de CH₃ e CH₂, banda em 1512 cm⁻¹ vibração de estruturas aromáticas, banda na região (1600 - 1740)cm⁻¹, referente a carbonila de éster, banda em 3450 cm⁻¹, deformação axial de OH e finalmente em 2920 cm⁻¹, deformação axial de C-H de metila.

Figura: 35: Espectros na região do infravermelho para a lignina (processo DHR) e para CML. (Souza, 2006)

O espectro na região do infravermelho, da CML, [figura 35a](#), revela bandas típicas do íon carboxilato em 1603 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} referentes a deformações axiais assimétricas e simétricas de C-O respectivamente. Mostra também a deformação axial de C-O de alcoóis e fenóis na região entre $(1200 - 1000)\text{ cm}^{-1}$ e banda intensa em 3424 cm^{-1} de OH alifáticos. A

grande intensidade dessa banda se explica pelo fato de que a reação de carboximetilação ocorre preferencialmente na OH fenólicas e o GS obtido para a CML é de 0,5, portanto ainda há um grande número de OH alifáticas não substituídas.

4.1.3.2 Análises térmicas Termogravimetria - TG e Calorimetria diferencial Exploratória – DSC

De forma geral, as análises térmicas de lignina e derivados, mostram curvas termogravimétricas com duas etapas de degradação, ocorrendo perda de massa inicial, (aproximadamente 15%) na temperatura de 100°C a 120°C (água ou umidade residual) e perda de massa, (aproximadamente 50%) em 350 °C. Acima desta temperatura há perda de massa de aproximadamente 20%. (Leonowicz et al., 1999; Souza, 2006, Shaikh, 2009)

A lignina degrada entre as temperaturas de (380 a 400)°C, envolvendo produtos de maior massa molar como fenóis, menos voláteis. (Kaloustian,1997) O pico observado na curva dTG com máximo em 400°C (*Figura 36a*) está relacionado ao início da decomposição, alcançando seu máximo em torno de 550°C com a decomposição dos anéis aromáticos. (Ramires, 2010)

Figura 36: Curvas termogravimétricas a) TG lignina; b) DSC lignina; (atmosfera de ar sintético); c) TG, d) DSC para a CML; atmosfera de N₂; 20mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

A CML apresenta temperatura de decomposição em torno de 300°C, uma queda de cerca de 50°C em relação à lignina de partida. O grupo carboxila introduzido na estrutura da lignina, através da reação de carboximetilação, se decompõe em temperaturas menores. A eliminação de CO₂ dos grupos CH₂COO⁽⁻⁾, pelo aquecimento, pode gerar intermediários que também serão degradados. Esse efeito pode se propagar pela estrutura da CML, fazendo

com que a temperatura de decomposição diminua. (Leonowicz et al., 1999; Souza, 2006) (Figura 36c,d)

4.2 Aplicação da CMC como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina

4.2.1 Estabilização de suspensões coloidais

A adsorção de polieletrólitos depende fortemente de parâmetros eletrostáticos, assim como das cargas na superfície do óxido e do polieletrólito. O sucesso da adsorção de um polieletrólito leva à maior estabilidade de suspensões coloidais ou suspensões cerâmicas, como as de alumina. (Vasconcelos et al., 2003)

A estabilidade de uma solução aquosa de alumina pode ser verificada via medidas de viscosidade, e de potencial zeta. Da estabilidade dependem o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas na suspensão. Os resultados obtidos nestas análises são relatados na sequência deste texto.

4.2.2 Viscosidade

Um dos principais requisitos para uma suspensão ser estável é sua fluidez, a qual é indicada pela viscosidade do meio. A forma mais utilizada para controlar a viscosidade é a adição de agentes externos, como polímeros ou polieletrólitos, que possam contribuir para a dispersão das partículas do sistema. As estabilizações estérica e eletrostática, podem ser controladas pela adsorção do agente estabilizante sobre as partículas de alumina da suspensão. Essa adsorção se dá em sítios da partícula de alumina, com os quais a CMC possui afinidade. A CMC é um polieletrólito com $pK_a \approx 4,0$, próximo ao pK_a do ácido acético (4,75), portanto com acidez considerável. A CMC é normalmente solúvel em água a partir de grau de substituição (GS), 0,4. (Caraschi, 1997; Britto, 2003)

O grupo carboxílico (-COOH), presente na estrutura da CMC, dissociado ou não, pode estabelecer interações eletrostáticas com a superfície das partículas de alumina, levando estabilidade à suspensão. (*Figura 37*)

Figura 37: Esquema ilustrativo das possíveis interações entre a CMC e a superfície da alumina: a) pH = pH pcz; b) pH > pH (pcz = ponto de carga zero).

A *Figura 38* mostra a variação da viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função da quantidade de CMC adicionada, mantendo-se o pH em 7,5, que está no intervalo que inclui o ponto de carga zero (pcz) desta alumina, conforme mostrado posteriormente em medidas de potencial zeta, *figura 44*. No ponto de carga zero, a carga resultante da superfície das partículas de alumina é praticamente nula e nesse intervalo de pH as partículas estão fortemente agregadas dentro de um potencial mínimo de energia, de acordo com a teoria DLVO. (*Figura 15*)

Entre pH 7,0 e 8,5, a suspensão de alumina apresenta os valores mais altos de viscosidade, (*Figura 39*) devido a uma intensa aglomeração de partículas. Neste intervalo a superfície das partículas de alumina apresenta cargas positivas e negativas aproximadamente em igual número, (equações 2 e 3), favorecendo a atração eletrostática entre as mesmas e consequentemente, a aglomeração.

Figura 38: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função da massa de CMC GS (0,7; 1,3; 1,8) adicionada; pH 7,5.

Observa-se uma diminuição acentuada na viscosidade da suspensão de alumina na presença de CMC, sendo que a partir de 0,10% de CMC essa diminuição é mais evidente, (pH 7,5, dentro do intervalo do pcz), para as CMC com diferentes valores de GS.

Embora um maior GS implique em maior número de grupos que podem participar das interações mostradas na [figura 37](#), deve-se também levar em conta que a repulsão eletrostática entre grupos $\text{-COO}^{(-)}$ pode aumentar também, levando a conformações de CMC mais estendidas, o que pode dificultar a adsorção sobre as partículas de alumina.

Com a quantidade de CMC adicionada mantida fixa em 0,15%, para CMC GS 0,7 e 1,3 e 0,25% para CMC GS 1,8, por esta levar a menor viscosidade com porcentagens de massa maiores, ([Figura 38](#)), observa-se na [Figura 39](#) a dependência da viscosidade da suspensão de alumina com o pH. Também são incluídos os resultados da alumina, sem CMC. Em meio

ácido, a suspensão de alumina é estável porque as partículas estão carregadas positivamente, (equação 2) o que leva a intensa repulsão eletrostática entre as mesmas, impedindo a aglomeração. A consequência dessa estabilização é a baixa viscosidade verificada. (*Figura 39*)

Figura 39: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função do pH sem agente de estabilização e com 0,15% de CMC (GS 0,7 e 1,3) e 0,25% de CMC GS 1,8 adicionadas.

O comportamento reológico da suspensão é influenciado por diversos fatores como características do meio, (viscosidade, densidade), característica das partículas, (distribuição granulométrica, área superficial), tipo de interação entre elas. Dentre esses vários fatores, destaca-se a concentração dos sólidos presente na suspensão. Existe um limite da quantidade de sólidos que uma suspensão pode suportar devido ao fato de que quanto mais partículas estiverem presentes, maior perturbação podem causar nas linhas de fluxo da suspensão, aumentando assim sua viscosidade. (Vincent, 1974; Yokosawa, 2002b) O comportamento da suspensão se torna mais complexo com a adição de polieletrólitos cuja

concentração, massa molar média e conformação em solução, também influenciam a viscosidade e a estabilidade da suspensão.

Fazendo-se uma primeira análise, as cadeias de CMC com maior GS (1,3 e 1,8) têm maior número de grupos carboxílicos presentes em sua estrutura. Parte desses grupos estão dissociados em meio ácido ($pK_a \text{ CMC} \approx 4,0$). Dessa forma, as cadeias podem adquirir conformação espacial mais estendida, devido à repulsão mútua entre os grupos $\text{COO}^{(-)}$

A conformação mais estendida da cadeia de CMC também favorece a diminuição da espessura da camada adsorvida. Neste caso, a distância entre as partículas é diminuída e as forças de van der Waals passam a atuar. A energia do sistema se eleva devido à restrição do espaço entre a CMC adsorvida e as partículas, e a cadeia de CMC se desorve. Cria-se um gradiente de concentração entre as partículas de alumina, menor do que no restante da suspensão, gerando uma pressão osmótica que atrai as partículas de alumina a fim de eliminar a água entre elas. Uma quantidade de CMC é desorvida levando a polímeros livres em suspensão. A combinação de CMC livre e a pressão osmótica, gerada pela desorção, favorecem a aglomeração das partículas e o aumento da viscosidade, (“depletion effect”) Esses efeitos são mais atuantes em suspensões com alto teor de sólido, (barbotina), como no caso deste trabalho. (Vincent, 1974; Oliveira et. al, 2000; Yokosawa; Frollini, 2002a)

A cadeia estendida da CMC pode adsorver-se sobre mais de uma partícula, desta forma formando um espécie de ponte entre as partículas, unindo-as ao invés de separá-las. Efeito conhecido como “bridging effects” já mencionado antes, (item 1.2). (Vincent, 1974; Yokosawa; Frollini, 2002a) Esse efeito pode ter ocorrido com parte das cadeias de CMC GS 1,8, cuja diminuição na viscosidade da suspensão foi a menor entre as CMCs, mesmo com adição de maior quantidade de massa desta CMC. No entanto, no intervalo de pH entre 6,0 e 10,0, a viscosidade da suspensão é menor na presença de CMC GS 1,8.

Para pHs mais altos, principalmente a partir da faixa que inclui o pcz, nota-se um intenso efeito conseqüente da adição de CMC, para todos os GS estudados. (*Figura 39*) Deve-se levar em conta que os maiores valores de viscosidade, para essa alumina, estão

entre pH 7,0 e 8,5, mas até pH em torno de 9,0, a viscosidade ainda é elevada. Portanto, a CMC atua de forma eficaz, diminuindo a viscosidade da suspensão de forma significativa, neste intervalo de pH.

A adsorção de polieletrólitos depende fortemente de parâmetros eletrostáticos como cargas de superfície da alumina e do polieletrólito, que dependem do pH do meio. Os grupos carboxílicos dissociados da CMC, através de interações eletrostáticas, podem se adsorver sobre a superfície das partículas de alumina. A força de atração entre partículas coloidais surge de interações dipolo-dipolo, dipolo induzido e dispersão, portanto, dependem da estrutura química das superfícies de interação ou flutuações instantâneas na densidade eletrônica de átomos. Essas interações ocorrem entre todos os átomos das partículas e se juntam em um único efeito aditivo. Desta forma, forças de van der Waals podem atuar em distâncias mais longas. A adsorção da CMC modifica o perfil atrativo dessas forças, pois pode interagir com a dupla camada elétrica das partículas de alumina. (Vincent, 1974; Hunter, 1981)

A presença da CMC adsorvida induz um fator diferente às interações atrativas e repulsivas. A mudança na carga de superfície da alumina, devida às interações entre a dupla camada das partículas de alumina com grupos (COO^{-}) da CMC, pode levar à estabilização por **efeito eletrostático**. O potencial elétrico da superfície das partículas de alumina, antes dependente somente do pH do meio, na presença da CMC passa a ser influenciado pelas cargas dos grupos (COO^{-}). A distância entre as partículas aumenta com o aumento de cargas presentes. A espessura da dupla camada elétrica aumenta e como consequência disso, aumenta a distância de separação entre as partículas. Além disso, mesmo que a adsorção se dê num único ponto de ancoragem entre a cadeia polimérica e a partícula de alumina, grupos COO^{-} não adsorvidos, num mesmo segmento de cadeia, podem repelir-se mutuamente. Como a CMC possui estrutura linear e é um polímero liofílico, a cadeia polimérica pode ser expandida, gerando uma “barreira” entre as partículas da suspensão, gerando o **efeito estérico** de estabilização.

Esses dois efeitos, estérico e eletrostático combinados no chamado **efeito eletrostérico** são os responsáveis por estabilizar a suspensão de alumina, quando a CMC está presente, evitando a aglomeração das partículas.

4.2.3 Medidas de Tamanho médio de Partículas

A ausência de aglomerados é evidência de uma suspensão mais estável, o que é refletido normalmente em uma baixa viscosidade, como discutido previamente. A medida do tamanho médio das partículas da suspensão pode complementar a análise, pois partículas com tamanhos menores são indício de poucos aglomerados. As *Figura 40* e *Figura 41* apresentam medidas de tamanho médio de partícula da suspensão de alumina na presença e ausência das CMC. Em todas as medidas, o tamanho médio das partículas é muito menor na presença de CMC. Nos valores de pH onde, na ausência de CMC a aglomeração das partículas é alta, (como pH 7,5), o tamanho médio das partículas é maior e consequentemente a viscosidade é mais elevada.

O tamanho de partículas foi determinado usando a técnica de espalhamento de luz, que simplificada mede flutuações, em função do tempo, da intensidade do espalhamento de luz causado por partículas coloidais, quando uma fonte de radiação eletromagnética incide sobre essas partículas: **Efeito Doppler**. (*Figura 40/Figura 41*). Na suspensão contendo CMC a pH 7,5, os tamanhos das partículas permanecem próximos a 300 nm, o que é muito menor comparativamente às partículas de alumina na ausência de CMC.

Figura 40: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função da massa de CMC adicionada; pH 7,5; 26°C.

Para valores baixos de pH, como já discutido nos resultados de viscosidade, a suspensão de alumina é estável, mesmo sem incorporação dos polieletrólitos, (CMC). Isso leva a menores tamanhos de partículas, como mostra a [Figura 41](#). Não há, portanto, vantagem na adição de CMC, que causa aumento no tamanho das partículas, o que pode ser consequência das cadeias livres no meio. Assim como nas medidas de viscosidade, a vantagem de adicionar CMC é evidente em valores de pH mais altos. ([Figura 41](#))

Figura 41: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do pH com 0,2% de CMC adicionada; 26°C.

Na medida de tamanho médio em função do tempo, (*Figura 42*), observa-se que as partículas da suspensão, na presença da CMC conseguiram se manter mais estáveis, durante todo o intervalo de tempo das medidas. Em contrapartida, as partículas na ausência da CMC, se aglomeraram, ocorrendo precipitação parcial no primeiro minuto após o início das medidas, o que foi visualmente observado. Os aglomerados são estruturas maiores do que as partículas que os originam e são mais influenciados pelo efeito da gravidade. A separação sólido-líquido, no caso a água, é rápida e a sedimentação favorecida.

Figura 42: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do tempo com 0,2 % de CMC adicionada; pH 7,5; 26°C.

Considerando-se o tempo em que as partículas da suspensão se mantiveram estáveis, cerca de 1,5h, e o tempo necessário para a moldagem de peças cerâmicas, por extrusão, prensagem ou colagem, geralmente inferior a 30 min, a estabilidade da suspensão promovida pelas CMC é adequada. (Hotza, 1997; Alves, 2006)

A *Figura 43* apresenta os gráficos da distribuição dos tamanhos médios das partículas da suspensão, em diferentes valores de pH.

Figura 43: Distribuição dos tamanhos médios das partículas da suspensão aquosa de alumina com adição de 0,2% das CMC; 26°C.

Observa-se que em meio ácido, (*Figura 43a*) a alumina apresenta curva estreita e tamanho médio de partícula em aproximadamente 200 nm. Na presença da CMC GS 1,3 a curva é estreita e com valores médios de tamanho de partícula entre 600 e 700 nm. Para a

CMC GS 0,7 os tamanhos de partícula mostram maior extensão da curva cobrindo valores entre 100 e 400 nm. A largura da curva indica tamanho variado das partículas, porém mantendo-os ainda em valores que indicam boa dispersão das partículas (400 nm). A CMC GS 1,8 eleva o tamanho médio das partículas, como detectado nas medidas de viscosidade. (*Figura 38*). Neste caso a cadeia de CMC com maior número de grupos substituintes, portanto com maior repulsão entre os grupos, que leva a cadeias mais esticadas, pode causar o efeito “depletion” (4.2.2), aumentando o tamanho das partículas. Em pH 8,0, *Figura 43b*, já dentro do intervalo do pcz, observa-se que na presença de todas as CMC as curvas são estreitas e o tamanho das partículas atinge um máximo de 600 nm, diferenciando-as da curva da alumina sem estabilizante, que é larga e com tamanhos médios de partícula com máximo em torno de 1200 nm.

Em pH 10,0, este efeito é menos pronunciado, devido à repulsão entre as partículas de alumina que majoritariamente estão negativamente carregadas, o que impede aglomeração, mas ainda assim, a presença de CMC leva à suspensão mais estável. (*Figura 43c*)

O tamanho e a distribuição das partículas determinam a densidade e o empacotamento das partículas. A eficiência do empacotamento se reflete na porosidade, que por sua vez, implica na resistência mecânica da peça de alumina sinterizada, ou seja, na qualidade do produto final. (Oliveira et al., 2000)

Com distribuição mais estreita, a tendência é se obter distribuição de poros também estreita, já que o tamanho de poros diminui com a redução do tamanho das partículas. Desta forma, com uma distribuição de tamanhos de partícula adequada é possível se obter compactos com porosidade controlada.

4.2.4 Potencial zeta

O potencial zeta pode ser usado para prever a estabilidade de uma suspensão. Altos valores de potencial zeta são indicativos de grande quantidade de cargas elétricas no

meio, o que pode fazer com que a repulsão eletrostática entre as partículas seja maior, aumentando a distância entre as partículas e a estabilidade da suspensão. (Figura 44 a/b)

Figura 44: Potencial zeta da suspensão aquosa de alumina: a) em função da porcentagem de massa de CMC adicionada, pH 7,5; b) em função do pH, (0,2 % de massa de CMC adicionada); 26°C.

Observa-se na *Figura 44b* que as amostras de CMC elevaram, em valores absolutos, o potencial zeta muito acima do valor do potencial da alumina, destacando-se os valores de pH entre 6,0 e 8,0 em que as partículas de alumina estão aglomeradas, na ausência de estabilizante, devido à forte atração eletrostática. Em meio alcalino, a CMC encontra-se amplamente dissociada, e grupos $\text{COO}^{(-)}$ se adsorvem sobre sítios positivos remanescentes da alumina. As interações entre o grupo $\text{COO}^{(-)}$ e a superfície da alumina estão mostradas na *figura 37*. (Oliveira et al., 2000)

O aumento do potencial zeta normalmente é considerado como indicativo de estabilidade da suspensão, já que maiores valores positivos ou negativos, significam maior quantidade de cargas de mesmo sinal sobre a superfície das partículas, o que leva a maior repulsão eletrostática entre as partículas e consequentemente, maior estabilidade.

O valor do potencial é a somatória das densidades de carga da superfície da partícula de alumina e do polieletrólito (CMC), e o valor negativo do potencial zeta reflete a carga da CMC, negativa nesse intervalo de pH, já que a alumina apresenta potencial zeta próximo de zero em torno de pH 7,0- 7,5, (pcz), (*Figura 44b*) e baixo valor, positivo ou negativo, abaixo e acima destes valores de pH, respectivamente. (Ishiduki; Esumi, 1997; Oliveira et al., 2000; Yokosawa, 2002b)

4.2.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV são obtidas após a eliminação de água, e a morfologia observada deve ser considerada apenas como um indicador do estado da suspensão.

Observa-se que a presença das três CMCs, nos valores de pH escolhidos (3,0; 8,0; 10,0), diminui o tamanho médio das partículas e melhora o empacotamento observando-se maior homogeneidade em relação à imagem obtida a partir da suspensão só de alumina. Os destaques são para CMC GS 1,3 em pH 3,0, em que a alumina mesmo sendo estável nesse pH, na presença da CMC 1,3 apresenta um empacotamento mais homogêneo, com menor incidência de vazios. (*Figura 45*) Em pH 8,0, dentro do intervalo do pcz da alumina, a imagem

obtida a partir de suspensão sem CMC mostra partículas com aspecto irregulares, com aglomerados e vazios entre as mesmas. Na presença das CMC, partículas com contornos mais definidos e menor quantidade de vazios. Destaque novamente para a CMC 1,3 com o melhor empacotamento observado. A CMC 1,8, que elevou a viscosidade da alumina em meio ácido, e requisitou maior quantidade para promover a estabilização da suspensão, apresentou tamanhos de partículas maiores e aspecto menos homogêneo em pH 3,0 e pH 8,0. (Figura 46) Para pH 10,0 as mesmas observações são válidas, a imagem obtida a partir de suspensão só de alumina apresenta aglomerados de partículas bem maiores do que na presença das CMC. Novamente, destaca-se a maior homogeneidade no empacotamento das partículas, quando presente CMC GS 1,3.(Figura 47)

Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25% da CMC 1,8 adicionadas, pH 3,0.

Figura 46: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25 da CMC 1,8 adicionadas, pH 8,0.

Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,15% das CMCs 0,7 e 1,3 e 0,25 da CMC 1,8 adicionadas, pH 10,0.

4.3 Aplicação da CML como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina

4.3.1 Viscosidade

A CML utilizada apresentou GS 0,5 e foi testada com agente de estabilização da suspensão de alumina. As interações entre CML e alumina em meio aquoso são similares as da *figura 37*, já que o grupo responsável pela adsorção é também o grupo carboxílico. No entanto, as estruturas da celulose (*Figura 4*) e da lignina (*Figura 7*) são muito diferentes.

Os resultados de viscosidade, tamanho médio de partícula e potencial zeta, em função da massa adicionada, são mostrados na *Figura 48*.

Figura 48: Suspensão aquosa de alumina em função da massa de CML adicionada: a) viscosidade; b) tamanho médio de partícula; c) potencial zeta.

A quantidade de 0,25% em massa, em relação à quantidade em massa de alumina, de CML foi a quantidade que levou a melhor interação com a superfície das partículas de alumina, nas condições escolhidas. Acima de 0,30%, a viscosidade é elevada devido à

presença do polieletrólito livre na suspensão, (*Figura 48a*). Assim a CML livre, e em excesso, pode contribuir para esse aumento. Ainda, a CML é um polieletrólito não linear, podendo estabelecer interações com a superfície de várias partículas ao mesmo tempo, quando presente em grande quantidade, formando aglomerados que aumentam a viscosidade. Para o tamanho de partícula e o potencial zeta, 0,2% em massa, foram suficientes para diminuir o tamanho médio das partículas e elevar, em módulo, o potencial zeta da suspensão. (*Figura 48b,c*)

A partir da quantidade de CML que levou aos melhores valores dos parâmetros considerados, foram obtidas as medidas de viscosidade, potencial zeta e tamanho de partícula em função do pH. (*Figuras 49; 50a,b*)

Figura 49: Viscosidade da suspensão aquosa de alumina em função do pH com 0,25% de CML adicionada.

A *Figura 49* mostra que no intervalo de pH entre 3,0 e 6,0, as partículas de alumina com cargas positivas se repelem mutuamente o suficiente para manter baixos valores de

viscosidade. No entanto, a presença de CML não eleva o valor da viscosidade. No intervalo de pH em que se insere o pcz, entre pH 7.0 e 8.5, a viscosidade da suspensão, sem estabilizantes, alcança seus maiores valores, já que nesses valores de pH coexistem partículas com cargas positivas e negativas em aproximadamente igual número, levando a forte atração eletrostática. Quando se adiciona a CML, esse polieletrólito encontra sítios positivos para a sua adsorção. Como a CML não é uma macromolécula linear, não há o recobrimento da partícula de alumina, e sim interações pontuais, porém, com a mesma eficiência e potencialidade estérica e eletrostática, suficientes para impedir a aproximação de outras partículas de alumina.

4.3.2 Tamanho médio de Partícula e Potencial Zeta

A evidência de um sistema estável pode ser indicada por maior concentração de cargas positivas ou negativas na superfície das partículas, pois uma grande quantidade de cargas de mesmo sinal faz com que as partículas se afastem umas das outras devido à forte repulsão eletrostática. O polieletrólito adsorvido sobre as partículas elevou fortemente o potencial zeta para valores negativos e, no caso da CML, deslocou o pcz para valores menores de pH: de pH 7,0 para pH 4,0, indicativo da adsorção da CML, que neutralizou parcialmente a carga das partículas.(*Figura 50a*)

Quando a CML adsorve-se sobre as partículas positivas de alumina, a condição de neutralidade existente no pcz é alterada, já que passa a existir uma carga elétrica superficial vinda do polieletrólito. Dessa forma, a condição de neutralidade só será possível novamente em valores menores de pH.(*Figura 50a*)

No intervalo de pH entre 3,0 e 5,0, observa-se uma diminuição no valor absoluto do potencial zeta quando a CML é adicionada. Acima de pH 4,0, grupos carboxílicos dissociados ($-\text{COO}^-$) interagem com as partículas de alumina carregadas positivamente, porém a adsorção não é suficiente para levar a resultado semelhante ao gerado pela forte repulsão eletrostática existente em meio ácido.

Figura 50: Suspensão aquosa de alumina em função do pH a) Potencial zeta; b) Tamanho médio de partícula, com 0,2% de CML adicionada.

Na *Figura 50b*, observa-se considerável diminuição no tamanho médio das partículas no intervalo de pH que compreende o pcz. A CML cria uma barreira estérica e eletrostática, que impede a aproximação e aglomeração das partículas de alumina.

A confirmação de que as partículas de alumina permanecem em suspensão é obtida com a medida de tamanho de partícula em função do tempo. Na *Figura 51*, comparando-se os tamanhos das partículas, na ausência e na presença de CML, observa-se que a CML mantém os tamanhos das partículas em valores mínimos, durante todo o tempo da medida. Os valores são uniformes, dentro de um intervalo entre 50 e 100 nm, enquanto que os tamanhos na ausência de CML permanecem em intervalos mais amplos. Em pH 4,0, a *figura 51a* indica partículas entre 200 e 500 nm, enquanto que em pH 7,0, no intervalo que inclui o pcz, o tamanho varia de 800 a 1600 nm (*Figura 51b*).

Figura 51: Tamanho médio de partícula da suspensão aquosa de alumina em função do tempo com 0,2% de CML adicionada: a) pH 4,0; b) pH 7,0; c) pH 9,0.

Em pH 4,0, meio ácido, favorável à estabilização da suspensão só com alumina, esta apresenta certa estabilidade na ausência de CML. Mesmo assim, a CML consegue atuar, não diminuindo significativamente os tamanhos, mas mantendo as partículas em suspensão por mais tempo, já que os tamanhos médios com CML permanecem constantes no período de tempo em que as medidas foram feitas. Em pH 7,0, a atuação da CML é bem mais contundente, pois além de manter os tamanhos estáveis no tempo, os diminui

consideravelmente, comparativamente a suspensão sem CML. A *figura 51c* mostra que a CML também melhora a estabilidade da suspensão em pH 9,0.

Foram avaliadas as distribuições de tamanho de partícula e imagens a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV), das amostras de suspensão, previamente secas em estufa a vácuo para eliminação de água, em alguns valores de pH. Destaca-se novamente que a morfologia observada não é necessariamente aquela da suspensão, mas as imagens guardam semelhança com o comportamento das partículas em suspensão. A *Figura 52a*, pH 3,0, mostra que a adição de CML aumenta o valor médio do tamanho das partículas. Porém, a imagem MEV da superfície das partículas na *Figura 52b* sugere uma suspensão mais estável, com partículas mais homogêneas em termos de tamanho, comparando-se com a suspensão só de alumina. Em pH 7,0, a curva de distribuição é mais larga na presença de CML (*Figura 52d*), porém com valor médio menor, comparando-se com a curva de alumina sem CML.

Em pH 9,0 a suspensão contendo CML, apresenta curva mais estreita e com tamanhos médios menores. (*Figura 52g*)

Figura 52: Distribuição dos tamanhos médios das partículas da suspensão aquosa de alumina: **a** (pH 3.0); **d** (pH 7.0); **g** (pH 9.0). **MEV** da suspensão de alumina com 0,2% de CML: **b** (pH 3.0); **e** (pH 7.0); **h** (pH 9.0); **MEV** da suspensão de alumina sem CML: **c** (pH 3.0); **f** (pH 7.0); **i** (pH 9.0).

Nas imagens de MEV, em pH 7,0 e 9,0 das *Figura 52e/49h*, respectivamente, observa-se que a presença de CML diminui o número de vazios e grandes aglomerados de partículas. A superfície das partículas ficou com aspecto mais homogêneo, contrastando com o aspecto

das imagens, com interstícios e espaços entre as partículas, na ausência de CML, mostradas nas *Figura 52f/i*.

4.4 Aplicação da CMQ como agente de estabilização de suspensões aquosas de alumina

4.4.1 Viscosidade

A adição de aproximadamente 0,8g das amostras foi suficiente para diminuir a viscosidade em cerca de 60% em relação à viscosidade original da suspensão. O efeito para a CMQ 1 foi mais pronunciado. No geral, estas suspensões foram agitadas por um tempo superior ao usado para CMC e CML. As cadeias de CMQ se encontravam muito agregadas, requisitando um tempo maior para desagregação e posterior ação como estabilizante. (*Figura 53*)

Na CMQ, além de grupos carboximetila, grupos amino, hidroxila, acetamida, podem estabelecer fortes interações intermoleculares, favorecendo a agregação entre as cadeias.

Figura 53: Viscosidade da suspensão de alumina em função da quantidade de CMQ adicionada; (pH ~7,5).

A partir dos resultados da viscosidade em função da quantidade de CMQ adicionada, (Figura 53) adicionou-se a uma nova suspensão a quantidade de 0,8g de CMQ para a avaliação de viscosidade em função do pH. (Figura 54)

Figura 54: Viscosidade da suspensão de alumina em função do pH com adição de 0,2% das CMQ.

A *figura 55* mostra algumas dentre as possíveis interações entre a superfície das partículas de alumina e as CMQ.

Figura 55: Representação esquemática de algumas dentre as possíveis interações entre a superfície das partículas de alumina e a CMQ.

As possíveis interações mostradas na *figura 55*, permitiram que no intervalo de pH entre 6,0 e 8,0 (em que se insere o pcz), a viscosidade da suspensão diminuísse, comparativamente a suspensão sem estabilizante. (*Figura 54*)

4.4.2 Tamanho médio de partícula

A *figura 56a* mostra a variação do tamanho das partículas de alumina na presença das CMQ. No valor de pH em que a medida foi feita, o tamanho médio das partículas com as CMQ é menor em comparação à suspensão somente com alumina. Nas medidas feitas em função do tempo, o valor médio das partículas se manteve aproximadamente constante, e bem menor que o da suspensão sem estabilizante, durante cerca de 20 minutos. A partir desse ponto se observa uma elevação no valor do tamanho médio de partículas, mas ainda com tamanhos inferiores àqueles da suspensão sem estabilizante. (*Figura 56b*).

Figura 56: Tamanho médio de partícula da suspensão de alumina: a) em função da quantidade de CMQ adicionada; b) em função do tempo, pH 7,0; 26°C.

A [figura 57](#) mostra a medida de tamanho de partículas em função do pH com adição das CMQ. O desempenho das macromoléculas é satisfatório em todo o intervalo de pH

medido, mostrando menores tamanhos médios de partículas em relação à suspensão de alumina na ausência das mesmas, porém como mostrado na *figura 56b*, o tamanho das partículas não deve ser o mesmo com o passar do tempo.

Figura 57: *Tamanho de partícula da suspensão de alumina em função do pH com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.*

A *figura 58*, mostra a distribuição do tamanho médio das partículas para suspensão com CMQ.

Figura 58: Distribuição do tamanho de partículas da suspensão de alumina e com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.

A presença das CMQ estreita a curva de distribuição, mostrando tamanhos menores de partículas em pH 7,0 e 9,0, relação a suspensão de alumina. Para pH 3,0, embora o tamanhos sejam maiores na presença de CMQ, o tamanho máximo observado foi em torno de 500 nm.

4.4.3 Potencial Zeta

A *figura 59* mostra potencial zeta para a suspensão de alumina na presença das CMQs. O potencial zeta é ligeiramente maior na presença das CMQs no intervalo do pcz, evidência de adsorção dessas macromoléculas sobre a superfície da alumina.

Figura 59: Potencial zeta para suspensão de alumina e com 0,4% de CMQ adicionada; 26°C.

Observa-se na *figura 59*, certa oscilação dos sinais das cargas de superfície sugerindo que o sistema varia, respondendo de forma diferente para cada valor ou intervalo de pH analisado.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 60, 61 e 62 mostram as imagens de MEV para o sólido obtido após evaporação de água, a partir de suspensão de alumina.

Figura 60: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 3,0.

Figura 61: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 8,0.

Figura 62: Microscopia eletrônica de varredura, (MEV) da suspensão de alumina com adição de 0,2% das CMQs adicionadas, pH 9,0.

Observa-se, principalmente em pH 8,0 e 9,0, (*Figuras 61; 62*) em que a alumina é pouco estável, que a adição das CMQ leva a um melhor empacotamento das partículas em relação a prévia suspensão só com alumina, mostrando partículas menores e aspecto mais homogêneo, com menor presença de vazios, como ocorre na suspensão sem adição das CMQ. Em meio ácido, (*Figura 60*), embora a suspensão de alumina seja estável na ausência de estabilizante, a CMQ 2 mostra suspensão com melhor empacotamento das partículas.

Comparando-se a atuação das duas CMQ, a CMQ 2 no conjunto de dados, foi mais eficiente em relação a CMQ 1. Embora a viscosidade medida em função do pH, tenha mostrado que a CMQ 1 manteve a viscosidade em valores menores do que a CMQ, em todo o intervalo de pH escolhido, a atuação das duas, entre pH 6,0 e 8,0 (pcz) foi idêntica. Para as medidas de tamanho de partícula em função do pH, em função do tempo e distribuição de tamanho de partículas, a CMQ 2 apresentou melhores resultados mostrando tamanhos médios de partícula menores e mais estáveis em maior intervalo de tempo. As imagens de MEV, também mostraram melhor empacotamento e homogeneidade de partículas para suspensão contendo a CMQ 2.

5 Considerações Finais

A *figura 63* mostra os melhores resultados para viscosidade da suspensão de alumina na presença dos derivados CMC, CMQ e CML. A medida foi feita em função de pH, podendo-se observar o efeito da presença das três biomacromoléculas carboximetiladas dentro do intervalo do pcz.

Figura 63: Viscosidade em função do pH para suspensão aquosa de alumina sem estabilizante e com adição dos derivados CMC, CML, CMQ.

Considerando todo o intervalo de pH, a CMC com GS 1,3 mostrou desempenho um pouco superior ao de CML e CMQ 2. A massa molar média da celulose de partida era consideravelmente baixa (em torno de 20.000 g mol⁻¹), o que favoreceu a adsorção desse derivado carboximetilado sobre as partículas de alumina, conforme discutido previamente. Dentre as CMC, aparentemente, a substituição de aproximadamente 50% das hidroxilas por grupos carboximetila, da CMC GS 1,3, levou a cadeias com conformação e número de grupos com carga que favoreceram a adsorção na superfície das partículas de alumina, estabilizando eficazmente a suspensão.

6 Conclusão

Os resultados mostram que a síntese em meio heterogêneo foi eficiente, produzindo derivados de celulose, lignina e quitosana adequados para aplicação como agentes de estabilização de suspensões de alumina.

O conjunto de dados obtidos permite afirmar que os três derivados polieletrólíticos das biomacromoléculas, CMC, CMQ e CML, são alternativas aos polímeros sintéticos obtidos de fontes não renováveis, normalmente utilizados como agentes de estabilização. As biomacromoléculas carboximetiladas são eficientes como agentes de estabilização da suspensão aquosa de alumina, principalmente através do mecanismo eletrostático.

A atuação dos derivados, principalmente os de celulose e lignina, levaram a resultados muito próximos aos resultados obtidos com polímeros sintéticos, permitindo valores de viscosidade entre 5,0 e 9,0 (10^{-3} cPs), enquanto que com a adição do agente de estabilização poliacrilato de sódio, por exemplo, os valores de viscosidade ficam em torno de 4,0 a 8,0 (10^{-3} cPs). Quanto ao tamanho médio de partículas, a adição dos derivados permitiu a obtenção de distribuições de tamanhos estreitas e de baixos valores médios, (400nm) e 200 nm para o derivado de melhor atuação como agente de estabilização, a CMC GS 1,3.

7 Referências

- ABELE, E.; ANDERL, R.; BIRKHOFER, H.G. Environmental friendly product development: methods and tools. Londres: Springer, 2005. p. 318 -325.
- ABREU, R.F.; CAMPANA-FILHO, S.P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. **Carbohydrate Polymers**. v. 75, p. 214-221, 2009.
- ALVES, J. F. L. Processamento de materiais cerâmicos, 2006. Disponível em <www.fe.up.pt/~falves>. Acesso em 03 fev.2010.
- AMIRTHAN, G.; UDAYAKUMAR, A.; BHANU PRASAD, V.V.; BALASUBRAMANIAN, M. Synthesis and characterization of Si/Sic ceramics prepared using cotton fabric. **Ceramics International**. v. 35, p. 967-973, 2009.
- ANAISSE, J.A.; VILLALBA, J.C.; FUJIWARA, S.T. Caracterização e propriedades do material nanoestruturado β -FeOOH/betonita. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2007-2014, 2010.
- ANTÓN, N.; VELASCO, F.; GORDO, E.; TORRALBA, J.M. Statistical approach to mechanical behavior of ceramic matrix composites based on Portland clinker. **Ceramics International**. v. 27, p. 391-399, 2001.
- BARTHEL,S.; HEINZE, T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. **Green Chemistry**. v. 8, p. 301-306, 2006.
- BARBA, C.; MONTANÉ, D.; RINAUDO, M.; FARRIOL, X. Synthesis and characterizations of carboxymethylcellulose (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. **Cellulose**. v. 9, p. 319-326, 2002.
- BAUMANN, H.; FAUST, V. Concepts for improved regioslective placement of O-sulfo, N-sulfo, N-acetyl and N-carboxymethylchitosan groups in chitosan derivatives. **Carbohydrate Research**. v. 331, p. 43-47, 2001.
- BAUMANN, H.; LIU, C.;FAUST, V. Regioselectively modified cellulose and chitosan derivatives for mono-and multilayer surface coatings os hemocompatible biomaterials. **Cellulose**. v. 10, p. 65-74, 2003.
- BIMAL, P.S.; BHATTACHARJEE, S.; LAXMIDHAR, B.; DILIP, S.K. Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence Darvan C. **Ceramics International**, v. 30, p. 939-946, 2004.
- BIMAL, P.S.; MENCHAVEZ, R.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Characterization of concentrated colloidal suspension: A new approach. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 300, p. 163-168, 2006.
- BISWAL, D.R. Characterization of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer **Carbohydrate Polymers**. v. 57, p. 379 -387, 2004.

BOUHAMED, H.; BOUFI, S.; MAGNIN, A. Dispersion of alumina suspension using comb-like and diblock copolymers produced by RAFT polymerization of AMPS and MPEG. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 312, p. 279-291, 2007.

BRAULIO, M.A.L.; PIVA, M.F.L.; GUILHERME, F.L.S.; PANDOLFELLI, V.C. In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition. **Journal of American Ceramic Society**. v. 92, n. 2, p. 559-562, 2009.

BRITTO, D. **Estudos da obtenção e das propriedades de carboximetil celulose (CMC) e N,N,N-Trimetilquitosana (TMQ) e das interações do complexo polieletrólítico CMC/TMQ com 'Cu POT.2+', ácido húmico e atrazina**. 2003. 160 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F.M.; ARGUELLES-MONAL, W.; DESBRIERES, J.; & RINAUDO, M. An infrared investigations in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer**. v. 42, p. 3569-3580, 2001

BURNS, E.MC. **História da Civilização Ocidental**. Rio de Janeiro: Ed.Globo, 1985. 678 p.

CARASCHI, J.C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetil cellulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar**. 1997. 188 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em espumas fenólicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. P. 66-75, 1999.

CASTRO, R.H.R.; GOUVÊA, D. The influence of the chitosan adsorption on the stability of SnO₂ suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 23, p. 897-903, 2003.

CETIN, N.S.; OZMEN, N. FT-IR spectroscopy determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. **Carbohydrate Polymers**. v. 37, p. 395- 408, 1998.

CHEN, XI-GUANG; PARK, HYUN-JIN. Chemical characteristics of O-carboxymethylchitosan related to the preparation conditions. **Carbohydrate Polymer**. v. 53, p.355-359, 2003.

CHENG. F. Characteristics of carboxymethyl cellulose synthesized in two-phase medium C₆H₆-C₂H₅OH.I. Distribution of substituent groups in the anhydroglucose unit. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 61, p. 1831-1838, 1996.

CHIELLINI, E.; CENELLI, P.; FERNANDES, E.G.; KENAWY, S.E.; LAZZERI, A. Gelatin-based blends and composites. Morphological and thermal mechanical characterization. **Biomacromolecules**. v. 2, p. 806-811, 2001.

CHO, W.J.; OH, S.H.; KIM. I.G.; LEE, C.S.; LEE, J.H. Prevention of postsurgical tissue adhesion by a bi-layer membrane consisting of adhesion and lubrication layers. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**. v. 7, n.1, p. 49-56, 2010.

CHUAN, F.L.; REN, J.L.; XU, F.; LIU, J.L.; SUN, J.X.; SUN, R.C. Isolation and characterizations of cellulose obtained from ultrasonic irradiated Sugarcane bagasse. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 54, p. 5742-5748, 2006.

CERRUTTI, B.C. **Estabilização de suspensões aquosas de alumina pela adição de taninos e quitosana quaternizada** 2005. 86 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

CERRUTTI, B.C.; LAMAS, J.C.; BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S.P.; FROLLINI, E. Derivatives of biomacromolecules as stabilizers of aqueous alumina suspensions **Journal of Applied Polymer Science**. v. 117, p. 58-66, 2010.

CIACCO, G. T.; MORGADO, D.L.; FROLLINI, E.; POSSIDONIO, S.; SEOUD EL, O.A. Some aspects of acetylation of untreated and mercerized sisal cellulose. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 21, n.1, 71-77, 2010.

CIACCO, G.T. **Celulose de sisal e bagaço de cana-de-açúcar: esterificação em meio homogêneo**. 2003. 147 f. (Dissertação-Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

CRUZ, C.D.R.; REINSHAGEN, J.; OBERACKER, R.; SEGADÃES, A.M.; HOFFMANN, M.J. Electrical conductivity and stability of concentrated alumina suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 289, p. 579-588, 2005.

DARRELL, V. Nanoscale charge nonuniformity and its effects on interparticle forces. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SURFACE AND COLLOID SCIENCE 2003, Foz do Iguaçu. **Book of Abstracts**, Foz do Iguaçu: IACIS, 2003. p. 149.

DAS, P.; SAIKIA, C.N.; DASS, N.N. Thermal behavior of some homogeneously polymethyl methacrylate (PMMA)-grafted high cellulose products. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 92, p. 3471-3478, 2004.

DAMSEY, T.R.; McCORMICK, C.L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: A literature review. *J.M.S.Rev.Macromo.Chem.Phys.*, v. 30, p. 405-440, 1990.

DELEZUK, M. J.A. **Desacetilação de beta-quitina assistida por ultra-som de alta intensidade e estudos dos efeitos da amplitude e do tempo de irradiação e da temperatura da reação**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

DESHIIKAN, S.R.; PAPADOPOULOS, K.D. Modified booth equation for the calculation of zeta potential. **Colloid Polymer Science**. v. 276, p. 117-124, 1998.

EHRENFELD, J. R. Eco-efficiency. **Journal of Industrial Ecology**. v. 9, p. 6-8, 2005.

ESUMI, K. **Polymer interfaces and emulsions**. New York: Marcel Dekker, 1999. 567 p.

EVANKO, C.R.; DZOMBAK, D.A.; NOVAK, Jr. J.W. Influence of surfactant addition on the stability of concentrated alumina dispersions in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 110, p. 219-233, 1996.

FAN, L.T. **Cellulose hydrolysis**. New York: Springer Verlag, 1987. 198p.

FENGEL, D. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613 p.

FREITAS, J.C.; OGATA, T.; VEIT, C.H.; KODAMA, M. Occurrence of tetrodotoxins and paralytic shellfish toxins in *Phallusi nigra* (Tunicata Ascidiacea) from the Brazilian coast. **Journal of Venomous Animals and Toxins**. v. 2, p. 2-5, 1996.

FROLLINI, E.; TRINDADE, W. G.; RAZERA, I. A. T.; CASTELLAN, A.; HOAREAU, W. Fenolic thermoset matrix reinforced with sugarcane bagasse fibers: Attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromolecular Material and Engineering**. v. 289, p. 728-736, 2004.

GAMERO, M.D.L.; AZORIN, J.F.M.; CORTÉS, E.C. The potential of environmental regulation to change managerial perception environmental management, competitiveness and financial performance. **Journal of Cleaner Production**. v. 18, p. 963-974, 2010.

GOGOTSI, G.A. Fracture toughness of ceramics and ceramics composites. **Ceramics International**. v. 29, p. 777-784, 2003.

GRAULE, T.; GAUCKLER, L. Electrostatic stabilizations of aqueous alumina suspensions by substituted phenols. **Third Euro-Ceramics**. v.1, p. 491-500, 1993.

GREENWOOD, R.; KENDALL, K. Effect of ionic strength on the adsorption of cationic polyelectrolytes onto alumina studied using electroacoustic measurements. **Powder Technology**. v. 113, p. 148-157, 2000.

GREGORY, J. **Polymeric flocculants: chemistry and technology of water-soluble polymers**. New York: Ed. Plenum Press, 1985. p. 307-308.

GULICOVSKI, J.J.; CEROVIC, L.S.; MILONJIĆ, S.K. Stability of alumina suspensions in the presence of Tiron. **Ceramics International**. v. 34, p. 23-26, 2008.

GUO, L.C.; ZHANG, Y.; UCHIDA, N.; UEMATSU, K. Adsorption effects on the rheological properties of aqueous alumina suspensions with polyelectrolyte. **Journal of American Ceramic Society**. v. 81, 549-556, 1998.

GUO, J.J.; LEWIS G.A. Aggregation effects of the compressive flow properties and drying behavior of colloidal silica suspensions. **Journal of American Ceramic Society**. v. 82, p. 2345-2358, 1999.

- GUO, Z.; CHEN, R.; XING, R.; LIU, S.; YU, H.; WANG, P.; LI, C.; LI, P. Novel derivatives of chitosan and their antifungal activities in vitro. **Carbohydrate Research**. v. 341, p. 351-354, 2006.
- HALOG, A.; SCHULTMANN, F.; RENTZ, O. Using quality function deployment for technique selection for optimum environmental performance improvement. **Journal of Cleaner Production** v. 9, p. 387-394; 2001.
- HAN, F.Q.; SHAO B.; WANG, Q.W.; GUO, C.G.; LIU, X.Y. Synthesis and characterization of carboxymethylcellulose and methyl methacrylate graft copolymers. **Pigment & Resin Technology**, v. 39, n. 3, p. 156-162, 2010.
- HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Carboxymethyl Ethers of cellulose and starch: A review. **Macromolecular Symposium**. v. 223, p. 13-39, 2005a.
- HEINZE, T.; KOSCHELLA, A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini-review **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, n. 2, p. 84-90, 2005b.
- HEINZE, T.; LIEBERT, T.; KLUFERS, P.; MEISTER, F. Carboxymethylation of cellulose in unconventional média. **Cellulose**. v. 6, p. 153-165, 1999.
- HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**. v. 26, p. 1886-1762, 2001.
- HEYDARZADEH, H.D.; NAJAFPOUR, G. D.; NAZARI-MOGHADDAM, A.A. Catalyst-free conversion of alkali cellulose fine carboxymethylcellulose at mild conditions. **World Applied Science Journal**. v. 6, p. 564-569, 2009.
- HIRATA, Y.; NISHIMOTO, A.; ISHIHARA, Y. Effects of polyacrylic ammonium on colloidal processing of alpha-alumina. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 100, p. 983-990, 1992.
- HORDEN, B.K. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in Colloid and Interfaces Science**. v.110, p. 19-48, 2004.
- HOREAU, W.; OLIVEIRA, F.B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. - Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. **Macromolecular Materials Engineering**. v.291, p. 829-839, 2006.
- HOTZA, D.; Artigo revisão: Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**. v. 43, p. 283-284, 1997.
- HUANG, M-R.; LI, X-G. Thermal degradation of cellulose and cellulose esters. **J. Appl.Polym.Sci**. v. 68, p. 293-304, 1998.
- HUNTER, R.J. **Introduction to modern colloid science**. Oxford: Oxford University, 1993. 489 p.

HUNTER, R.J. **Zeta Potential in Colloid Science-Principles and Applications**. London: Academic Press, 1981. 385 p.

ISHIDUKI, K.; ESUMI, K. The effect of pH on adsorption of poly(acrylic acid) and poly(vinylpyrrolidone) on alumina from their binary mixtures. **Langmuir**. v. 13, p.1587-1591, 1997.

JYH-PING HSU. **Interfacial forces and fields: theory and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 469-479.

KALOUSTIAN, J. Analyse thermique de la cellulose et de quelques derives etherifies et esterifies. **Journal of thermal analysis**. v. 48, p. 791- 804, 1997.

KHAN, F. Characterization of methyl methacrylate grafting onto preirradiated biodegradable lignocelluloses fibers by γ -radiation. **Macromolecular Bioscience**. v. 5, p. 78-89, 2005.

KRALISCH, D.; STARK, A.; KORSTEN, S.; KREISEL,G.; ONDRUSCHKA, B. Energetic, environmental and economic balances: spice up your ionic liquid research efficiency. **Green Chemistry**. v. 7, p. 301-309, 2005.

KUBO, S.; KADLA, J.F. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. **Biomacromolecules**. v. 6, n. 5, p. 2815 –2821, 2005.

KUTSENKO, L.I.; IVANOVA, N.P.; KARETNIKOVA, E.B.; BOBASHEVA, A.S.; BOCHEK, A.M.; PANARIN, E.F.Characteristics of aqueous solutions methyl-cellulose and polymethacrylamidoglucose mixtures. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v.75, n. 2, p. 314-318, 2002.

LANGE, F.F. Processing related fracture origins. **Journal of the American Ceramic Society**. v.65, p. 396-408, 1983.

LAUCOURNET, R. PAGNOUX, C.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J,F. Catechol derivatives and anion adsorption onto alumina surfaces in aqueous media: influence of the electrokinetic properties. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 869-878, 2001.

LEMAIRE, E.; MERHI,D.; PÉREZ, A.T.; VALVERDE, J.M. Mechanical stresses of a layer of colloidal particles aggregated by means of an electric field. **Journal of Electrostatics**. v. 53, p. 107-121, 2001.

LEONOWICZ, A.; MATUSZEWSKA, A.; LUTEREK, J.; ZIEGENHAGEN, D.; WASILEWSKA, M.W.; CHO, NAM-SEOK; HOFRICHTER, M.; ROGALSKI, J. Review: Biodegradation of lignin by white Rot Fungi. **Fungal Genetics and Biology**. v. 27, p. 175-185, 1999.

LEWIS, J.A. Colloidal processing of ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.

LUCKHAM,P.F.; ROSSI,S. **The colloidal and rheological properties of betonite suspensions**. London: Academic Press, 1997.

LYCKFEKDT, O.; PALMQVIST, L.; CARLSTROM, E. Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols. **Journal of the European Ceramics Society**. v. 29, p. 1069-1076, 2009.

MARX, A.M. Índice de sustentabilidade para matérias-primas e formulações químicas. **Gestão de Produção, Operações e Sistemas**. v. 3, n.4, p. 29-44, 2008.

MCGECHAN, M. B.; LEWIS, R.R. Review: Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, Part I: General principles. **Biosystems Engineering**. v. 83, n. 3, p. 255-273, 2002.

MELO, J.C.P. – **Síntese e caracterização da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica de interação com cátions metálicos**. 2007. 64 f. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2007.

MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**.v. 53, p. 1-10, 2007.

MORGADO, D.L. – **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetato de celulose/celulose e quitosana/celulose**. 2009. 304 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MUKHOPADHYAY, A.; BASU, B. Consolidation-microstructure-property relationships in bulk nanoceramics and ceramics nanocomposites: a review. **International Materials Review**. v. 52, n. 5, p. 257-288, 2007.

MYERS.D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications**. New York: Wiley-VCH, 1999. 501p.

NEHLS, I.; WAGENKNECHT, W.; PHILLIP, B.; DOROTHEA, S. Characterizations of cellulose and cellulose derivatives in solution by high resolution ¹³ C-NMR spectroscopy. **Prog.Polym.Sci**.v. 19, p. 29-78, 1994.

NEVELL, T.P. **Cellulose Chemistry and its Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 398 p.

NOTLEY, S.M.; NORNGREN, M. Adsorption of a strong polyelectrolyte to model lignin surfaces. **Biomacromolecules**. v. 9, p. 2081-2086, 2008.

OLIVEIRA, R.I., STUART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. p. 7-83.

ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI,V.C.; RODRIGUES ,J.A.;SOUZA,D.P.F. Aspects of rheology and stability of ceramic suspensions. Part III: Electrosteric stabilization mechanism of alumina suspensions. **Cerâmica**. v. 43, n. 280, p. 77-83, 1997.

- OLIVERIO, J.L.; HILST, A.G.P. **International Sugar Journal**. Revolutionary process for producing alcohol from sugarcane bagasse. v. 106, n. 1263, p. 168-172, 2004.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 74, p. 69-80, 2000.
- PASHLEY, R.M.; ISRAELACHVILI, J.N. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} chloride solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 97, n. 2, p. 446-454, 1984.
- PEDRERO, F.M.; MIRANDA, M.T.; SCHMITT, F.V.; FERNÁNDEZ, J.C. Structure and stability of aggregates formed by electrical double-layered magnetic particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 306, p. 158-165, 2007.
- PAIK, U. Influence of solids concentration on the isoelectric point of aqueous suspension of the Barium titanate. **Journal of the American Society**. v. 83, n. 10, p. 2381-2384, 2000.
- PALMQVIST, L.; HOLMBERG, K. Dispersant adsorption and viscoelasticity of alumina suspensions measured by quartz crystal microbalance with dissipation monitoring and in situ dynamic rheology. **Lagmuir**. v. 24, p. 9989-9996, 2008.
- QI, H.; LIEBERT, T.; MEISTER, F.; HEINZE, T. Homogeneous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution. **Reactive & Functional Polymers**. v. 69, p. 779-784, 2009.
- RAMIRES, E.C. **Tese: Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicol reforçadas com fibras naturais**, 2010. 277 f. Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- RAMOS, L.A.; FROLLINI, E.; HEINZE, TH. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. **Carbohydrate Polymer**. v. 60, p. 259- 267, 2005.
- RAMOS, L.A. **Correlação entre propriedade físico-químicas de celuloses e sua solubilização e derivatização em LiCl/DMAc e DMSO/TBAF.3H₂O**. 2009. 235 f.- Tese (Doutorado em Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- RAICHUR, M.A. Dispersion of colloidal alumina using Rhamnolipid Biosurfactant. **Journal of Dispersion Science Technology**. v. 28, p. 1272-1277, 2007.
- REED, J.S. **Principles of ceramic processing**. New York: John Wiley, 1995. 658 p.
- RINAUDO, M.; MILAS, M.; LÊ DUNG, P. Characterization of chitosan influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 15, p. 281-285, 1993.
- ROMLING, U. Molecular biology of cellulose production in bacteria. **Research in Microbiology**. v. 153, p. 205-212, 2002.

- SHAIKH, H. M.; PANDARE, K.V.; NAIR, G.; VARMA, A.J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. **Carbohydrate Polymer**. v. 76, p. 23-29, 2009.
- SALVINI, V. R., INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Influência das condições do processamento cerâmico na resistência mecânica e na permeabilidade dos filtros de Al_2O_3 -SiC. **Cerâmica**. v. 48, n. 307, p. 121-125, 2002.
- SELIGER, G.; Mertins, K. Sustainability in Production Engennering, 2007. Disponível em <http://fona.de/pdf/forum/2007/C_5_02_Seliger_abstract_L2L_2007.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2010.
- SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATI, W. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. **European Polymer Journal**. v. 37, p. 933-942, 2001.
- SHELDON, R. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. **Green Chemistry**. v. 7, p. 267-278, 2005.
- SHIGEMASA,, Y.; SASHIWA, H.; SAIMOTO, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 18, p. 237-242, 1996.
- SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride. **Polymer Bulletin**. v. 42, p. 159-166, 1999.
- SILVA, R.S.; ANTONELLI, E.; HERNANDES, A.C. Síntese de pós nonométricos e sinterização de cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ a baixas temperaturas. **Cerâmica**. v. 52, p.168-173, 2006.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p. 93-152.
- SINGH, B.P.; MENCHAVEZ, R.; TAKAI, C. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. **Journal of Colloidal and Interface Science**. v. 291, p. 181-186, 2005.
- SOMASUNDARAN, P.; YU, X. Dispersions: Progress and prospects. **Powder Technology**. v. 88, p. 305-307, 1996.
- SOUZA, C.S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar**. 2006. 79 f. (Dissertação Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006.
- SUN., J.X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterizations of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**. v. 84, p. 331-339, 2004.
- SUN, J.; GAO, L.; LI, W. Colloidal processing of carbon nanotube/alumina composites. **Chemistry of Materials**. v. 14, p. 5169 -5172, 2002.

SHMURADKO, V.T.; ROMAN, O.R.; IL'YUSHCHENKO, A.F.; FOMIKHINA, I.V. –Directed synthesis of multilayer structures in ceramic and refractory technology. **Refractories and Industrial Ceramics**. v. 48, n. 3, p. 189-194, 2007.

SOARES, S. Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. **Polymer degradation and stability**. v. 49, p. 275-283, 1995.

STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 26, p. 62-69, 1968.

TAVACOLI, S.W.; DOWDING, P.J.; ROUTH, A.F. **Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 293, p. 167-174, 2007.

TALLON, C. LIMACHER, M.; FRANKS, G.V. Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting. **Journal of the European Ceramic Society**. (2010) doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.03.019 in Press.

TALLÓN, C.; MORENO, R.; NIETO, M.; DARIUSZ, J.; ROKICKI, G.; SZAFRAN, M. Gelcasting performance of alumina aqueous suspensions with glycerol monoacrylate: A new low-toxicity acrylic monomer. **Journal of American Chemical Society**. v. 90, n. 5, p. 1386-1393, 2007.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: EDUSP, 1998, 232 p.

TRINDADE, W.G.; HOAREAU, W.; MEGIATTO, J.D.; RAZERA, I.A.T.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites. **Biomacromolecules**. v. 6, n. 5, p. 2485-2498, 2005.

VASCONCELOS, C.L.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C. Polyelectrolytes in solution and the stabilization of colloids. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 26, n. 1, p. 1-15, 2005.

VASCONCELOS, C.L.; MEDEIROS, D.W.O.; MOURA, ET AL. **Powder Technology**. v. 133, n. 1-3, p. 164-170, 2003.

VASHNEY, V.K.; GUPTA, P.K. ET AL. Carboxymethylation of α -cellulose isolated from *Lantana camara* with respect to degree of substitution and rheological behavior. **Carbohydrate Polymer**. v. 63, p. 40-45, 2006.

VINCENT, B. – **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 4. p. 193-277, 1974.

WIELAGE, B. – Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene. **Thermochimica Acta**. v. 377, p. 169-177, 1999.

WILLIAMS, R.A. **Colloid and surface engineering: applications on the process industries**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. 345 p.

XIA, Y.; GATES, B.; YIN, Y.; YU, L. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. **Advanced Materials**. v. 12, n. 10, p. 693-713, 2000.

WANG, G.; NICHOLSON, P. Influence of acidity on stability and rheological properties of ionically stabilized alumina suspension in ethano. **Journal of American Ceramic Society**. v. 84, n. 9, p. 1977-1980, 2001.

WU, L.; HUANG, Y.; WANG, Z.; LIU, L. Interaction and dispersion stability of alumina suspension with PAA in N,N'- dimethylformamide. **Journal of the European Ceramic Society**. v.30, p. 1327-1333, 2010.

YOKOSAWA, Mary M ; FROLLINI, E. . Effect of the addition of a cationic derivative of the natural polysaccharide guar gum on the stability of an aqueous dispersion of alumina. **Journal of Macromolecular Science. Pure and Applied Chemistry**. v. 39, n. 7, p. 709-721, 2002.

YOKOSAWA, M.M.; Pandolfelli,V.C.; Frollini,E. Influence of pH and time on the stability of aqueous alumina suspensions containing sodium polyacrylates: A revisited process. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 23, n. 6, p. 827-836, 2002.

YOKOSAWA, M.M. **Atuação de polímeros na estabilização de dispersões de alumina**. 1996. 109 f. (Dissertação-Mestrado)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

YOON, HE-JIN; KIM, UOONG-CHU; KIM, JI-HWAN; KOH, YOUNG-HAG; YOUNG,W.;KIM, HYOUN-EE. Macroporous alumina ceramics with aligned microporous walls by unidirectionally freezing foamed aqueous ceramic suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 93, n. 6, p. 1580-1582, 2010.

ZEMING, H.; MA, J. Densification and grain growth during interface reaction controlled sintering of alumina ceramics. **Ceramics International**. v.27, p. 261-264, 2001.

ZENG, S.X.; MENG, X.H.; YIN, H.T.; TAM, C.M.; SUN,L. Impact of cleaner production on business performance. **Journal of Cleaner Production**. v. 18, p. 975-983, 2010.

ZHANG, Z. LU, X.; SU, P. Dispersion of kaolin powders in sílica sols. **Applied Clay Science**. v. 49, p. 51-54, 2010.

ZHANG, H.; WU,J.; ZHANG, J.; HE, J. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. **Macromolecules**. v. 38, p. 8272-8277, 2005.

ZHU, S.; WU,Y.; CHEN, Q. YU,Z.; WANG, C.; JIN, S.; DING, Y.; WU, G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. **Green Chemistry**. v. 8, p. 325-327, 2006.

ZUPANCIC, A.; LAPASIN, R.; KRISTOFFERSSON, A. Rheological properties of aqueous α -Al₂O₃ suspensions: Influence of dispersant concentration. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 77, p. 627-636, 1999.