

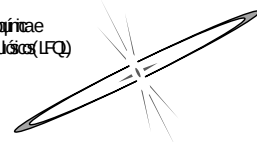


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Física e
Química de Lignocelulose (LFQ)



DERIVATIZAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO
DE UMA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA DE
AÇÚCAR

Cristiano Soares de Souza

Uberlândia – MG
2006

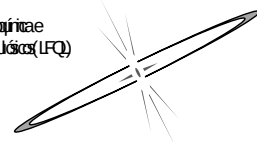


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Física e
Química de Lignocelulose (LFQ)



DERIVATIZAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO
DE UMA LIGNINA DO BAGAÇO DA CANA DE
AÇÚCAR

Cristiano Soares de Souza

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Reinaldo Ruggiero, Prof. Dr.

Uberlândia, Maio de 2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S729d Souza, Cristiano Soares de, 1972-
Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da
cana de açúcar / Cristiano Soares de Souza. - 2006.

79 f. : il.

Orientador: Reinaldo Ruggiero.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses. I. Ruggiero, Reinaldo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 544

*“Quando estiver em dificuldades e pensar em desistir,
lembre-se dos obstáculos que já superou.
Olhe para trás.*

*Se tropeçar e cair, levante,
não fique prostrado, esqueça o passado.
Olhe para frente.*

*Ao sentir-se orgulhoso, por alguma realização pessoal,
sonde suas motivações.
Olhe para dentro.*

*Antes que o egoísmo o domine, enquanto seu coração é sensível,
socorra aos que o cercam.
Olhe para os lados.*

*Na escalada rumo às altas posições, no afã de concretizar seus sonhos,
observe se não está pisando em alguém.
Olhe para baixo.*

*Em todos os momentos da vida, seja qual for sua atividade,
busque a aprovação de Deus.
Olhe para cima.*

*Nunca se afaste de seus sonhos, pois se eles se forem,
você continuará vivendo,
mas terá deixado de existir”*

Charles Chaplin

Dedico este trabalho à minha família,
em especial a minha esposa Sinara.

Agradecimentos

A Deus, pela oportunidade de concluir mais uma etapa dessa breve passagem;

Aos meus pais, José Agostinho de Souza e Maria Soares de Souza, pela forma que me educaram e pelo carinho e amor que sempre me deram;

À minha esposa, Sinara Ávila Pinheiro Souza, que com paciência e compreensão me apoiou em todos os momentos de meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero, pela sua orientação, amizade e dedicação que muito contribuíram para a minha formação;

Às minhas irmãs, Cristina Soares de Souza e Nelcy Soares de Souza, que tanto me ajudaram e me incentivaram no decorrer do meu trabalho;

A todos os professores do IQ-UFU, em especial Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho e Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernandez, pela ajuda em discussões que tanto enriqueceram meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho e ao amigo Daniel Alves Cerqueira, pelos experimentos de DSC;

Ao Prof. Dr. Alexandre Marleta, pelo material cedido e pelas importantes discussões sobre meu trabalho;

A todos os meus amigos de laboratório, especialmente Leandro Gustavo da Silva, Inácio Ramos Leite, Fernando Rosa Gomes e Renata Faria de Souza, pelas contribuições na parte experimental e durante algumas discussões;

A CAPES pela bolsa inicialmente concedida e, pelo suporte financeiro ao projeto CAPES/COFECUB 422/03/05.

A FAPEMIG pelo suporte financeiro ao projeto CEX-707/04.

Ao IQ-UFU, pelo uso de sua estrutura;

Índice

<i>Índice de figuras</i>	I
<i>Termos adotados</i>	III
<i>Resumo</i>	IV
<i>Abstract</i>	V
<i>Introdução Geral</i>	1
<i>Cana-de-açúcar</i>	2
<i>Lignina</i>	4
<i>Referências Bibliográficas</i>	9
<i>Capítulo I</i>	11
<i>1 Eterificação da lignina DHR (Dedini Hidrólise Rápida)</i>	11
<i>1.1 Introdução</i>	12
<i>1.1.1 Ligninas como polieletrólitos (polímeros modificados)</i>	12
<i>1.1.2 Formação do álcali de lignina</i>	13
<i>1.1.3 Eterificação do álcali de lignina</i>	14
<i>1.2 Objetivos</i>	17
<i>1.3 Experimental</i>	18
<i>1.3.1 Materiais e Reagentes</i>	18
<i>1.3.2 Procedimentos</i>	19
<i>1.3.3 Carboximetilação</i>	19
<i>1.3.4 Determinação do GS (grau de substituição)</i>	19
<i>1.3.5 Titulação Complexiométrica</i>	19
<i>1.3.6 Determinação do GS por complexação com íons Nd⁺³</i>	20
<i>1.3.7 IV (espectroscopia na região do infravermelho)</i>	20

1.3.8 UV/Visível.....	20
1.3.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	21
<i>1.4 Resultados e discussões.....</i>	<i>22</i>
1.4.1 Caracterização das diferentes CML-Na em termos de GS.....	22
1.4.2 Avaliação do GS por titulação complexiométrica.....	22
1.4.3 Avaliação do efeito do solvente e do processo de purificação no valor de GS..	24
1.4.4 Determinação do GS pela complexação com íons Nd^{+3}	26
1.4.5 Caracterização das CML-Na por espectroscopia de IVTF.....	28
1.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	31
<i>1.5 Referências bibliográficas.....</i>	<i>33</i>
 <i>Capítulo II.....</i>	 <i>35</i>
<i>2 Determinação da Concentração de agregação crítica do polieletrólito Carboximetil- lignina de sódio.....</i>	<i>35</i>
<i>2.1 Introdução.....</i>	<i>36</i>
2.1.1 Surfactantes.....	36
2.1.2 Micelas.....	37
2.1.3 Estrutura micelar.....	37
2.1.4 Concentração Micelar crítica (cmc).....	38
2.2 Objetivos.....	40
2.3 Experimental.....	41
2.3.1 Procedimentos.....	41
2.3.2 Determinação da concentração de agregação crítica (CAC).....	41
<i>2.4 Resultados e discussões.....</i>	<i>42</i>
2.4.1 Determinação da Concentração de agregação crítica (CAC).....	42
2.4.2 Estimativa da Concentração de agregação crítica (CAC).....	43

2.5 Referências bibliográficas.....	49
Capítulo III.....	51
3 Dopagem de matrizes poliméricas (CML-Na) com íons neodímio (Nd^{+3}).....	51
3.1 Introdução.....	52
3.1.1 Dopagem de matrizes poliméricas.....	52
3.1.2 Neodímio (Nd).....	53
3.2 Objetivos.....	56
3.3 Experimental.....	57
3.3.1 Procedimentos.....	57
3.3.2 IV (espectroscopia na região do infravermelho).....	57
3.3.3 UV/Visível.....	57
3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	57
3.3.5 Reação de protonação da CML-Na.....	58
3.3.6 Reação de complexação da CML-Na com íons Nd^{+3}	58
3.4 Resultados e discussões.....	61
3.4.1 Caracterização dos compostos CML-H, CML-Nd e CML-Poli por IVTF.....	61
3.4.2 Caracterização por espectroscopia de UV/Visível.....	63
3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	66
3.5 Referências bibliográficas.....	68
4 Conclusões.....	70
5 Sugestões para trabalhos futuros.....	71
6 Apêndice.....	72
7 Produção bibliográfica.....	79
7.1 Trabalhos em Eventos.....	79

Índice de Figuras

Introdução Geral

Figura 1 -Distribuição de macromoléculas no bagaço de cana ³	3
Figura 2 -Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.....	4
Figura 3 -Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina.....	5
Figura 4 -Unidades básicas arilpropanóides presentes na lignina ¹²	6
Figura 5 -Modelo proposto para lignina de madeiras ¹³	7

Capítulo I

Figura 6 -Reação de formação do álcali de lignina.....	15
Figura 7 -Reação de Carboximetilação do álcali de lignina.....	15
Figura 8 -Reação de Titulação complexiométrica da CML-Na com Polidimetildialilamônio.....	23
Figura 9 -Curva padrão para a determinação da concentração da solução aquosa de Nd(NO ₃) ₃ em diferentes concentrações.....	26
Figura 10 - Relação da massa de CML-Na utilizada na reação com Nd(NO ₃) ₃ versus ganho de massa em %.....	27
Figura 11 -Espectro no infravermelho da lignina DEDINI junto à CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI.....	28
Figura 12 -Espectro no infravermelho da lignina DEDINI junto à CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI.....	29
Figura 13 -Curvas de DSC da lignina DEDINI e da CML-Na.....	31

Capítulo II

Figura 14 -Representação esquemática de uma micela esférica ⁶	38
Figura 15 -Espectro de fluorescência do composto Pireno à concentração de $1,0 \times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³ , à diferentes concentrações de CML-Na ($\lambda_{exc.} = 334\text{nm}$).....	43
Figura 16 -Relação obtida entre a intensidade de fluorescência a 334nm para soluções de Pireno de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³ , variando-se a concentração de CML-Na, em meio aquoso.....	44
Figura 17 -Curva $\Delta^2 I / \Delta C^2$ a 372,5 nm versus concentração de CML-Na, para soluções de Pireno de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol.dm ⁻³ .As medidas foram feitas em meio aquoso.....	45

Figura 18 -Intensidade de emissão de fluorescência do excímero, em diferentes concentrações de CML-Na.....	46
Figura 19 -Relação das bandas I e III do pireno em diferentes concentrações de CML-Na produzidas a partir da lignina DEDINI.....	47

Capítulo III

Figura 20 -Diagrama dos níveis de energia para o íon Nd^{+3}	53
Figura 21 -Reação de protonação da CML-Na.....	59
Figura 22 -Reação de complexação da CML-Na com íons Nd^{+3}	60
Figura 23 -Espectro no infravermelho da CML-H junto com espectro da CML-Nd.....	61
Figura 24 -Espectro no infravermelho da CML-H junto com espectro da CML-Poli....	62
Figura 25 -Espectros de absorbância (Kubelka-Munk) para a lignina DEDINI, complexo Lignina-polidimetildialilamônio, CML-Na, CML-H, CML-Nd e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	63
Figura 26 -Espectros de Absorção dos Polímeros de lignina sólidos (Kubelka-Munk): CML-H, CML-Na, CML-Nd, comparados com o sal de Neodímio $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3]$	64
Figura 27 -Curvas de DSC da lignina DEDINI, CML-Na e do Complexo CML-Nd.....	66

TERMOS ADOTADOS

CMC-Na, carboximetilcelulose de sódio;

CML-Na, carboximetil-lignina de sódio;

CML, carboximetil-lignina;

CAC, concentração de agregação crítica;

GS, grau de substituição;

$\Delta^2 I / \Delta C^2$, segunda derivada da intensidade de fluorescência em relação a concentração de carboximetil-lignina de sódio;

I_I, intensidade de emissão do pireno em 372 nm;

I_{III}, intensidade de emissão do pireno em 383 nm;

TC, titulação complexiométrica;

λ_{exc} , comprimento de onda do excímero;

Conc_{CML}, concentração de carboximetil-lignina;

CIDDA, cloreto de polidimetildialilamônio;

IV, espectroscopia na região do infravermelho;

CML-H, carboximetil-lignina protonada;

CML-Nd, carboximetil-lignina de neodímio;

CML-Poli, carboximetil-lignina com polidimetildialilamônio;

DSC, Calorimetria Diferencial de Varredura;

UV/Vis, espectroscopia na região do ultravioleta e visível;

RESUMO

Neste trabalho a lignina resultante da hidrólise do bagaço de cana de açúcar, denominada Dedini Hidrólise Rápida (DHR) foi quimicamente modificada para produzir novos materiais. A reação feita com o monocloroacetato de sódio resultou em um polieletrólito aniônico denominado Carboximetil Lignina de Sódio (CML-Na) extremamente solúvel em água em pH acima de 5,5. O grau de substituição (GS) obtido por Titulação Complexiométrica se situou entre 0,42 e 0,49 tendo como base a unidade p-hidróxifenil da lignina. Uma forma ácida e insolúvel em água desta molécula foi também obtida (CML-H). O polieletrólito CML-Na ao reagir com o íon neodímio em solução aquosa de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ formou um complexo insolúvel em água (CML-Nd). Estudos espectroscópicos (UV/Visível, IR, Fluorescência) deste material mostraram a incorporação do metal na matriz polimérica e propriedades que possibilitam sua utilização em dispositivos fotônicos. A presença da banda de neodímio em 880nm referente à transição eletrônica $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ é importante pela seletividade deste no complexo metálico de lignina. Um estudo para avaliar a agregação do polieletrólito foi feito pela determinação da Concentração de Agregação Crítica (CAC) usando o pireno como sonda fluorescente. O valor medido foi $1,4 \times 10^{-2} \text{ g.dm}^{-3}$. O uso deste material como estabilizante de suspensão de alumina na produção de materiais cerâmicos e, no sequestro de metais na purificação de água, estão entre algumas de suas possíveis aplicações. A análise térmica DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) mostrou uma diminuição na temperatura de degradação de 395°C para 330°C quando a lignina foi transformada no polieletrólito CML-Na e, sua exotérma passou para 270°C quando complexada com o íon neodímio. Quando comparados os calores de degradação da lignina pura e do polieletrólito CML-Na não observamos grandes diferenças. Mas ao contrário pode-se observar um aumento significativo quando o metal sódio foi substituído pelo neodímio.

Palavras-Chaves: Lignina, Hidrólise, Calorimetria Exploratória Diferencial e Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

Lignin obtained hydrolyzing sugar cane bagasse using DHR treatment (Dedini's Rapid Hydrolysis) was chemically modified with the aim to produce new materials. The reaction performed with sodium monochloroacetate results in an anionic polyelectrolyte (CML-Na) soluble in water at $\text{pH} > 5.5$. The degree of substitution measured by compleximetric titration ranged from 0.42 to 0.49 based on the lignin p-hydroxyphenyl unit. Doped with neodymium ion, from aqueous solution of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, generates the complex water insoluble CML -Nd. UV/Visible, IR and fluorescence spectroscopic investigation of these materials proved the incorporation of the rare earth metal as well as properties which support the possibilities of its use in photonic devices. The existence of a band at 880nm due to Neodymium electronic transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ permits the selective lignin metal complex excitation. The polyelectrolyte properties were investigated determining the Critical Aggregation Concentration (CAC) using pyrene as a probe. The value $14 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$, corresponding to a CMC of approximately 22 atoms of carbon in a linear polyelectrolyte, was obtained. Use of this material such as stabilizing aqueous alumina suspension in ceramic industries and to complex heavy metal ions to clean water is some important applications. Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed a decrease from 395°C to 330°C when lignin reacts to produce the sodium polyelectrolyte, and to 270°C when doped with the Nd^{3+} . The heat liberate doesn't change significantly comparing the degradation of pure lignin and sodium polyelectrolyte. However, an intense increase occurs when one changes to neodymium containing form.

Key Words: Lignin, Hydrolyzing, Differential Scanning Calorimetry and Sugar Cane.

INTRODUÇÃO GERAL

CANA-DE-AÇÚCAR

Mais do que elemento essencial no desenvolvimento econômico do Brasil, a cana-de-açúcar transformou-se em um dos principais produtos agrícolas brasileiros. Na cozinha, desdobra-se em utilidades; na indústria, colabora para a produção de alimentos mais saudáveis, de fácil conservação. Dela vem o álcool combustível, a energia elétrica. Também pode-se produzir papel, plásticos, produtos químicos.

A cana-de-açúcar é versátil, palavra que, aliás, justificaria mais um hífen: cana-de-açúcar-versátil. Se preferirmos, grama-de-açúcar-versátil, pois a cana é uma gramínea, cujo potencial, variado e complexo, ainda pode ser muito explorado. No Brasil, em menos de 1% das terras agricultáveis plantam-se 4,5 milhões de hectares de cana (duas vezes a área do estado do Piauí), matéria-prima que permite a produção de energia natural, limpa e renovável.

A cana é em si mesma, usina de enorme eficiência: cada tonelada tem um potencial energético equivalente ao de 1,2 barris de petróleo. O Brasil é o maior produtor do mundo, seguido por Índia e Austrália. Na média, 55% da cana brasileira geram álcool e 45%, açúcar. No Brasil, planta-se cana no Centro-Sul e no Norte-Nordeste, o que permite dois períodos de safra. Plantada, a cana demora de um ano a ano e meio para ser colhida e processada pela primeira vez, mas a cada ciclo devem ser feitos investimentos significativos para manter a produtividade¹.

Nos últimos anos, tem havido uma crescente tendência em se utilizar de forma mais eficiente os resíduos agro-industriais, tais como o bagaço de cana-de-açúcar, como matéria prima para aplicações industriais. O bagaço da cana-de-açúcar é um resíduo produzido em grandes quantidades pelas indústrias de álcool e açúcar, e é utilizado principalmente como fonte de energia para o funcionamento da própria indústria². Porém, o restante do bagaço ainda continua sendo uma ameaça para o meio ambiente e, um importante objetivo a ser alcançado é uma utilização mais adequada para esses resíduos.

Tem sido descritos vários processos e produtos que utilizam o bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima. Destes incluem-se geração de eletricidade, produção de polpa e papel, e produtos baseados em fermentação². Aproximadamente 40-50% do bagaço de cana-de-açúcar é formado de celulose. Outros 25-35% são hemiceluloses,

um polímero amorfo usualmente composto de xilose, arabinose, galactose, glicose e manose. O restante em sua maioria é formado por lignina².

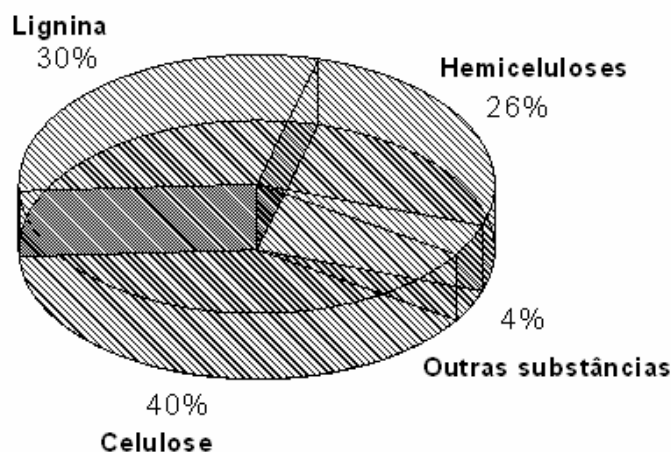


Figura 1-Distribuição de macromoléculas no bagaço de cana ³.

A lignina é a segunda macromolécula de origem vegetal em abundância produzida pela natureza depois da celulose. Ela é obtida, sobretudo por extração depois de cozimento das fibras vegetais na fabricação de polpa e de papel. Outros processos que produzem a lignina incluem explosão de vegetais por vapor de água e separação dos componentes das fibras lignocelulósicas por solventes seletivos. A maioria das ligninas produzidas é queimada na própria indústria na geração de energia que alimenta a produção da mesma. Um novo método de produção de lignina em alta escala surgiu recentemente com o desenvolvimento de um novo processo de produção de etanol por hidrólise de bagaço de cana de açúcar⁴. O processo DHR (Dedini Hidrólise Rápida) tem gerado como subproduto lignina alcalina, gerando também perspectivas reais de seu aproveitamento.

LIGNINA

O termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen³ para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado. Durante um longo tempo, a constituição química desse resíduo permaneceu obscura. Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma macromolécula constituída de unidades do álcool coniferílico mantidas juntas através de ligações do tipo éter. Em 1940, estudos baseados em reações clássicas da química orgânica levaram a concluir que, de uma forma geral, a lignina era constituída de unidades fenilpropanóides unidas por ligações éter e carbono-carbono³ (figura 02).

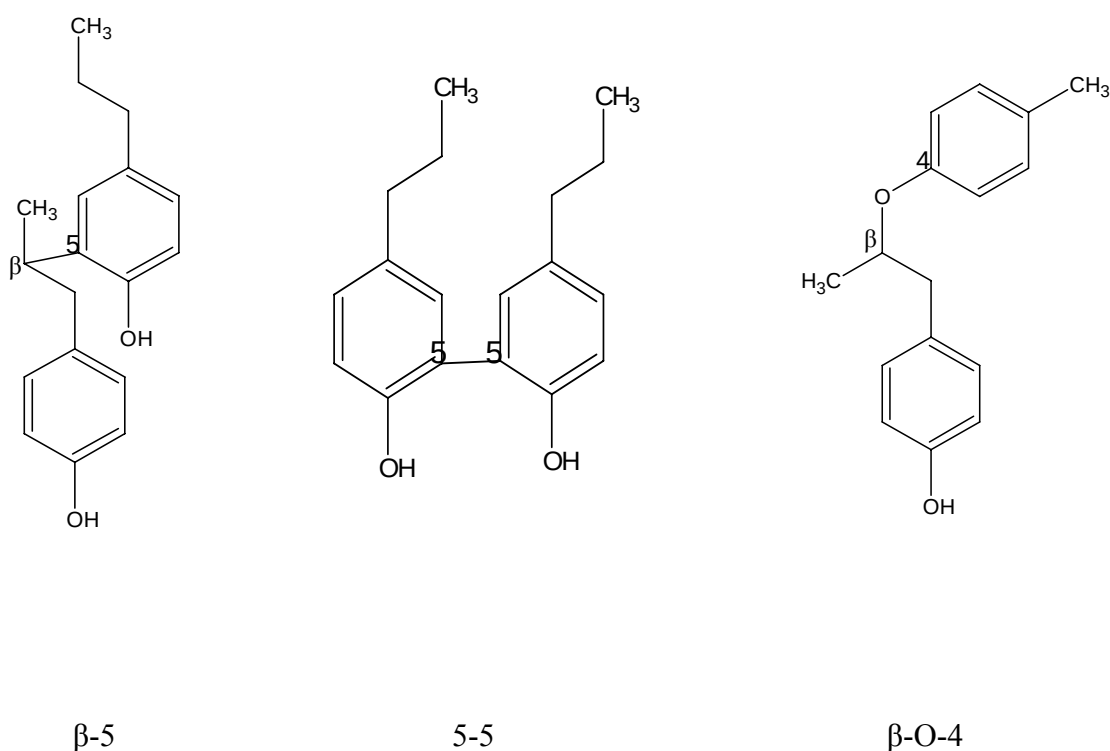


Figura 02. Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina³.

Apesar das evidências experimentais, alguns cientistas contestavam a natureza aromática da lignina no seu estado nativo. Somente em 1954, Lange⁵ mostrou que os espectros no ultravioleta (UV) de seções finas da madeira eram característicos de

compostos aromáticos e, de acordo com os estudos químicos desenvolvidos na década de 40, as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina foram classificadas como p-Hidróxifenila, Guaiacila e Siringila (Figura 03).

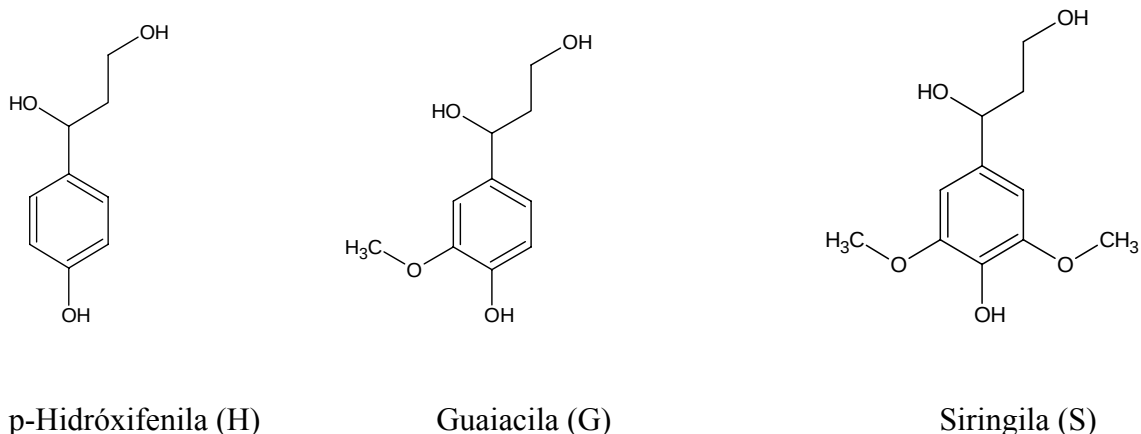
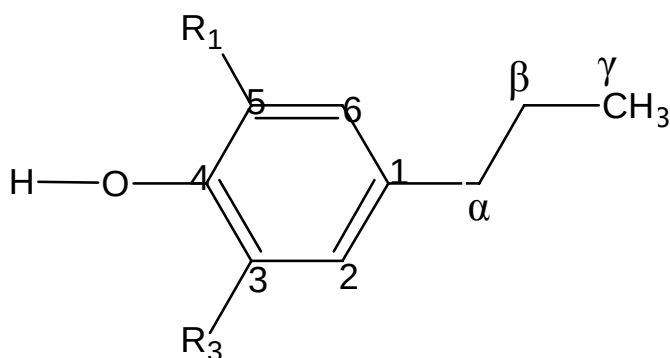


Figura 03. Principais unidades aromáticas presentes na macromolécula de lignina³.

Baseado em informações obtidas através da análise dos tipos de ligações e grupos funcionais presentes, modelos estruturais para a lignina foram construídos. A primeira fórmula química para o sistema macromolecular foi proposta por Freudenberg em 1968 e confirmada posteriormente por outros pesquisadores⁵. Atualmente, o paradigma aceito para a estrutura da lignina é que a macromolécula está presente na madeira na forma de uma rede tridimensional amorfa. Entretanto, alguns pesquisadores⁶ têm sugerido uma definição menos geral, baseada nas possíveis mudanças estruturais existentes em ligninas presentes em diferentes regiões morfológicas da madeira.

As ligninas se enquadram entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera³ e são exclusivamente formadas dentro da parede celular. As ligninas, cuja composição decorre da combinação dos álcoois coniferílico e p-cumarílico, apresentam estruturas moleculares de natureza mais complexa⁷ do que se as mesmas fossem constituídas da combinação dos precursores álcoois coniferílico e sinapílico^{8,9}. Provavelmente o aumento do número de ligações intermonoméricas apresenta papel importante neste contexto. Essa variação composicional constitui também um indicativo dos valores da concentração da unidade subestrutural β -O-4 (éter fenilglicerol- β -aril)¹⁰. Essa unidade tem sido considerada a base estrutural nas ligninas isoladas de plantas.

Ligninas compostas primariamente por álcool coniferílico são denominadas de ligninas guaiacílicas e aquelas formadas predominantemente com álcool sinapil são denominadas de ligninas siringílicas¹¹. Em uma estrutura arilpropanóide, os carbonos do anel fenólico são identificados com números arábicos, no sentido horário, e os carbonos do segmento propanóide são identificados com as letras gregas α , β e γ , a partir do anel fenólico.



$R_1 = H$; $R_3 = H$: Unidade p-Hidróxifenila

$R_1 = OCH_3$; $R_3 = OCH_3$: Unidade Siringil

$R_1 = H$; $R_3 = OCH_3$: Unidade Guaiacil

Figura 04-Unidades básicas, arilpropanóides, presentes na lignina¹².

A lignina apresenta uma estrutura macromolecular aromática que confere rigidez à parede celular e às diferentes regiões do material lignocelulósico, atua como agente de ligações cruzadas entre as células gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Pelo decréscimo que causa na permeação de água através das paredes da célula dos tecidos condutores do xilema, a lignina apresenta uma importante atuação no transporte interno da água, nutrientes e metabólicos. Tecidos lignificados resistem mais ao ataque de microorganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular¹¹.

A figura 05 mostra um modelo proposto para lignina de madeiras.

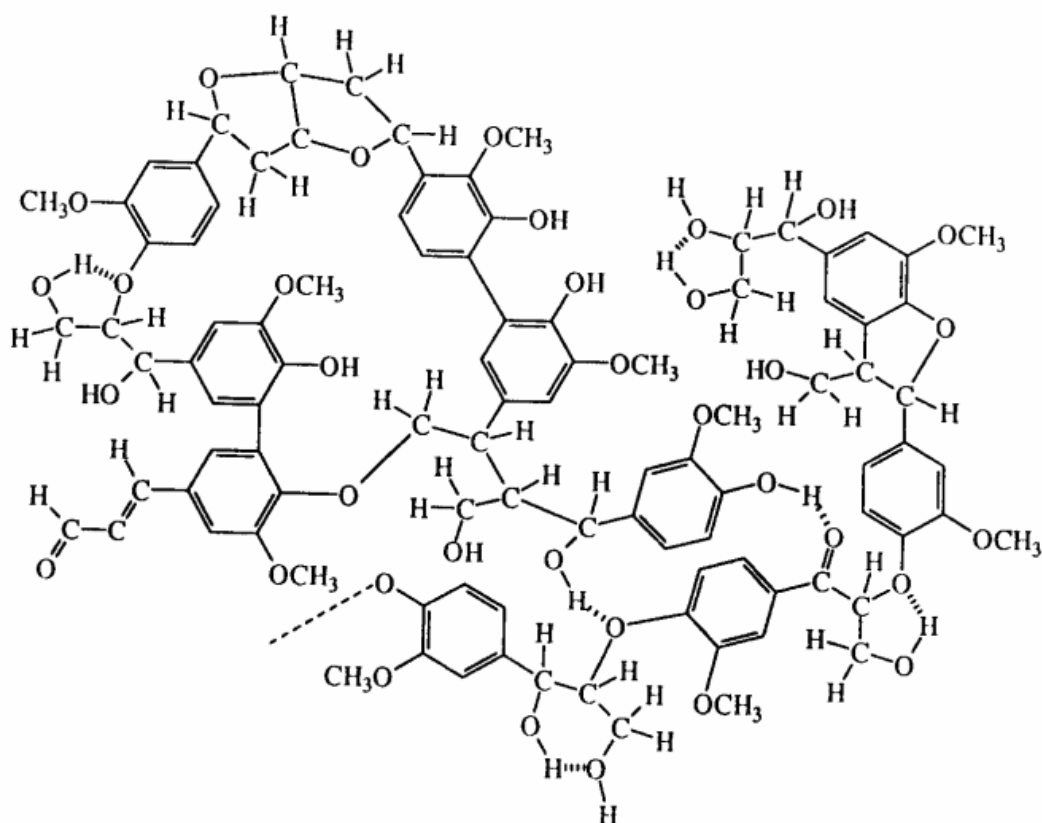


Figura 05-Modelo proposto para lignina de madeiras¹³

Diferentes tipos de lignina podem ser observados, em função de sua composição em álcoois. Na madeira macia, a lignina apresenta principalmente subunidades guaiacila. Na madeira dura, estão presentes as subunidades guaiacila e siringila em uma relação 1: 2,5. No caso do bagaço da cana, além de subunidades guaiacila e siringila, ocorrem também resíduos derivados do álcool p-cumárico (subunidades p-Hidróxifenila), resultando em uma proporção G:S:H de 1:2:0,8. O álcool p-cumárico é altamente reativo, por apresentar as posições C3 e C5 do anel fenólico livres para ligações C-C, altamente resistentes aos métodos de degradação química¹⁴.

Neste trabalho, utilizou-se a lignina DHR (Dedini Hidrólise Rápida), derivada do bagaço de cana como matéria prima em vários processos. Foi produzido um polieletrólito aniônico denominado carboximetil-lignina de sódio (CML-Na), determinou-se seu grau de substituição por duas técnicas diferentes e, procedeu-se à caracterização da CML-Na utilizando IVTF, DSC e UV/Visível. Neste trabalho, também determinou-se a concentração de agregação crítica do polieletrólito CML-Na utilizando o pireno como sonda fluorescente. Verificou-se também a viabilidade de se produzir filmes utilizando o polieletrólito CML-Na complexado com o íon terra-rara neodímio (Nd^{+3}), em vista de aplicações tecnológicas em dispositivos fotônicos. O complexo formado, aqui denominado carboximetil-lignina de neodímio (CML-Nd), também foi caracterizado utilizando-se IVTF, UV/Visível e DSC. Como já foi mencionado anteriormente, a lignina é um produto natural sendo encontrado em abundância. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi tentar agregar valor a este material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. *Agroindústria da Cana-de-Açúcar: Alta Competitividade*. 2005. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp>. Acesso em: 30 de abril de 2005.
- 2 SUN, J. X.; SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, Hong Kong, v.84, p.331-339, 2004.
- 3 FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood, chemistry ultrastructure, reactions*. New York: Walter de Gruyter, 1984. p.167-181.
- 4 UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO. *Agroindústria da Cana-de-Açúcar: Alta Competitividade*. 2003. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp>. Acesso em: 30 de abril de 2005.
- 5 SJOSTROM, E; *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. New York: Academic Press, 1981. p71.
- 6 GLASSER, W. G.; SARKANEN, S.; *Lignin: Properties and Materials*. New York: ACS, 1989. p 2; p 262.
- 7 FORSS, K.; FREMER, K. E. Comments on nature of coniferous lignin, *Journal at Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, New York, n.37, p. 531-547, 1983.

- 8 ABREU, H. dos S. Biossíntese de lignificação. Rio de Janeiro: EDUR, 1994. 63p.
- 9 WHETTEN, R.; SEDEROFF, R. *Lignin biosynthesis*. The plant cell, Rockville, v.7, p. 1001-1013, 1995.
- 10 HWANG, H. R. A lignification mechanism, *Journal of Theoretical Biology*, London, n.116, p. 21-44, 1985.
- 11 BUXTON, D. R.; MERTENS, D. R.; FISHER, D. S. Forage quality and ruminant utilization. *Agronomy Monography*, Madison, v.34, p.229-266, 1996.
- 12 MELO, E. I. *Caracterização do polieletrólito aniônico, CMC-Na, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar in natura, polpa e polpa branqueada*. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.
- 13 A Partial structure of a hypothetical lignin molecule from European beech (*Fagus sylvatica*). After Nimz 1974. Disponível em <http://www.plantphys.net/printer.php?ch=13&id=24> >. Acesso em: 26 de outubro de 2005.
- 14 VAN, S. J.; WITTOUCK, N.; ALMGREM, M.; DE SHYVER, F. C.; MIGUEL, M. da G. The role of polymer flexibility on the interaction with surfactant micelle interactions studied by dynamic fluorescence quenching. *Canadian Journal Chemistry*, v73, p.1765-1772, 1995.

Capítulo I

Eterificação da lignina DHR (DEDINI Hidrólise
Rápida)

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Ligninas como Polieletrólitos (Polímeros Modificados)

Ligninas alcalinas produzidas a partir da hidrólise de resíduos de bagaço de cana de açúcar na produção de etanol têm sido quimicamente modificadas em nosso grupo de pesquisa com o objetivo de agregar valor a este rico resíduo orgânico.

Este tipo de lignina é importante visando sua utilização como resina colante na composição das fibras de bagaço de cana de açúcar na elaboração de painéis. Por ser um material natural da própria fibra vegetal, seu aproveitamento após modificações químicas é desejável. A carboximetilação desta lignina torna a mesma totalmente solúvel em água o que facilita sua caracterização por metodologias apropriadas como espectroscopia de absorção (UV/Vis) e emissão na região do UV e visível (Fluorescência), espectroscopia na região de infravermelho (IVTF) e ressonância magnética nuclear (RMN) e ainda mesmo cromatografia líquida de exclusão por tamanho (CLAT).

O éter de lignina (CML-Na) é bastante solúvel em água e, esta solubilidade varia com o grau de substituição (GS). A substituição ocorre de forma não uniforme durante a eterificação. O inchamento ocorre durante a ativação da lignina pelo hidróxido de sódio². Quando a lignina é intumescida, o hidrogênio das hidroxilas alifáticas e fenólicas são afastados do oxigênio gerando o nucleófilo (—O^-) que é mais reativo do que as próprias hidroxilas. O metal alcalino (Na) então é incorporado às macromoléculas de lignina formando um produto intermediário que denominou-se de Álcali de Lignina (hidroxilatos). Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se com mais facilidade³.

Neste trabalho, a lignina extraída por hidrólise do bagaço de cana, foi alcalinizada em suspensão e usada na síntese do polieletrólito carboximetil-lignina de sódio (CML-Na). O meio básico torna os prótons das hidroxilas presentes na cadeia

macromolecular lábeis o bastante para serem afastados formando estruturas do hidroxilato de sódio. A reação seguinte é a carboximetilação que deve ocorrer preferencialmente nos grupos fenolatos devido à sua maior acidez. O produto formado passa a se comportar como um fluído cada vez menos viscoso ⁴. O polímero formado na eterificação é então precipitado em mistura de água/álcool, e purificado com sucessivas lavagens desta mistura. Dessa forma obtém-se uma substância cujas propriedades diferem significativamente da lignina de partida.

A CML-Na é um derivado preparado em duas etapas, a partir da reação entre a lignina e o NaOH, formando o álcali de lignina (sal), que em seguida, reage com o ácido monocloroacético (ou sal monocloroacetato de sódio), sob condições controladas ^{1,2,5}.

1.1.2 Formação do álcali de lignina

A alcalinização é de grande importância, pois é condicionante da etapa seguinte. Nela ocorre o inchamento, facilitando o acesso do reagente eterificante ¹. Os íons hidroxilas provenientes da base são capazes de enfraquecer as possíveis ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, provocando maior separação dos agregados macromoleculares. Com isso, as estruturas da lignina ficam intumescidas. Mas, como o agente empregado, NaOH, é pouco volumoso, as macromoléculas de lignina são pouco afastadas umas das outras. Desta forma, não ocorre a dissolução da lignina o que implica numa síntese em fase heterogênea ³. Neste tipo de síntese, o solvente incha a lignina, mas não a dissolve. Assim somente os grupos hidroxilas da lignina que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados. Se a lignina está presente em um meio que não favoreça o seu intumescimento, as reações de substituição se limitarão mais fortemente às suas superfícies ³. Se as estruturas de lignina estão em um meio que favoreça seu intumescimento, expondo as partes mais internas dos agregados, um número muito maior de grupos hidroxilas da lignina será substituído.

A reação representada na figura 06 é do tipo ácido/base, em que as hidroxilas da lignina (ácido fraco) reagem com uma base forte (NaOH) produzindo sal (álcali de lignina) e água.

1.1.3 Eterificação do Álcali de lignina

A reação de eterificação para a formação da carboximetil-lignina de sódio (CML-Na), figura 7, é realizada entre o álcali de lignina (hidroxilatos) e o ácido monocloroacético, ou seu sal. Esta reação pode ser realizada tanto em fase sólida como em suspensão de misturas hidroalcóolicas empregando álcool t-butílico, isopropílico ou etílico ^{1,2}. Nas reações de formação do álcali de lignina e eterificação do álcali de lignina, representadas pelas figuras 06 e 07, a lignina está representada por uma unidade siringila.

FORMAÇÃO DO ALCALI DE LIGNINA

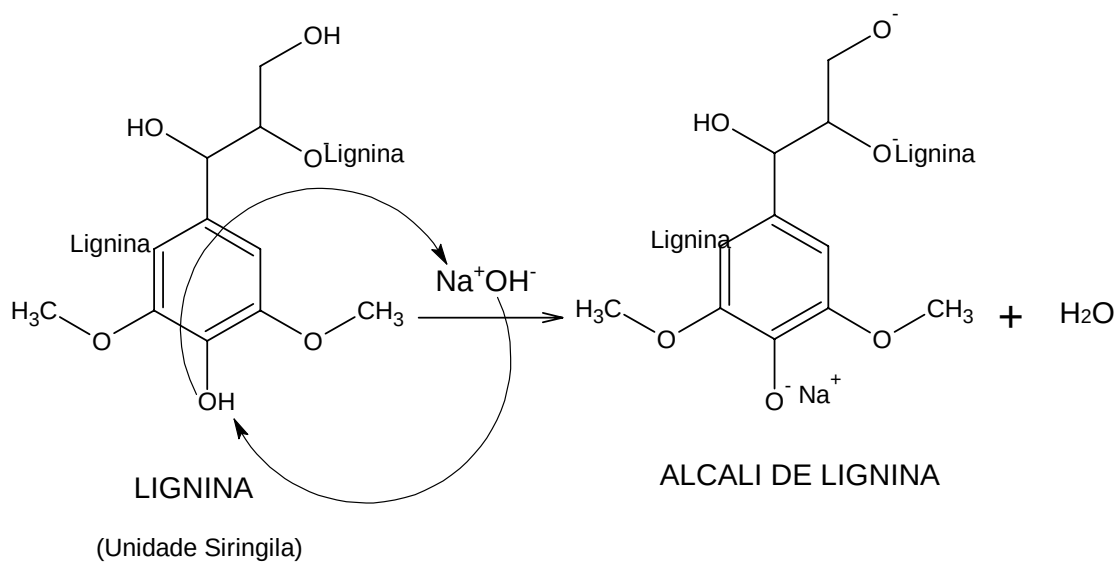


Figura 06-Reação de formação do àlcali de lignina

ETERIFICAÇÃO DO ALCALI DE LIGNINA

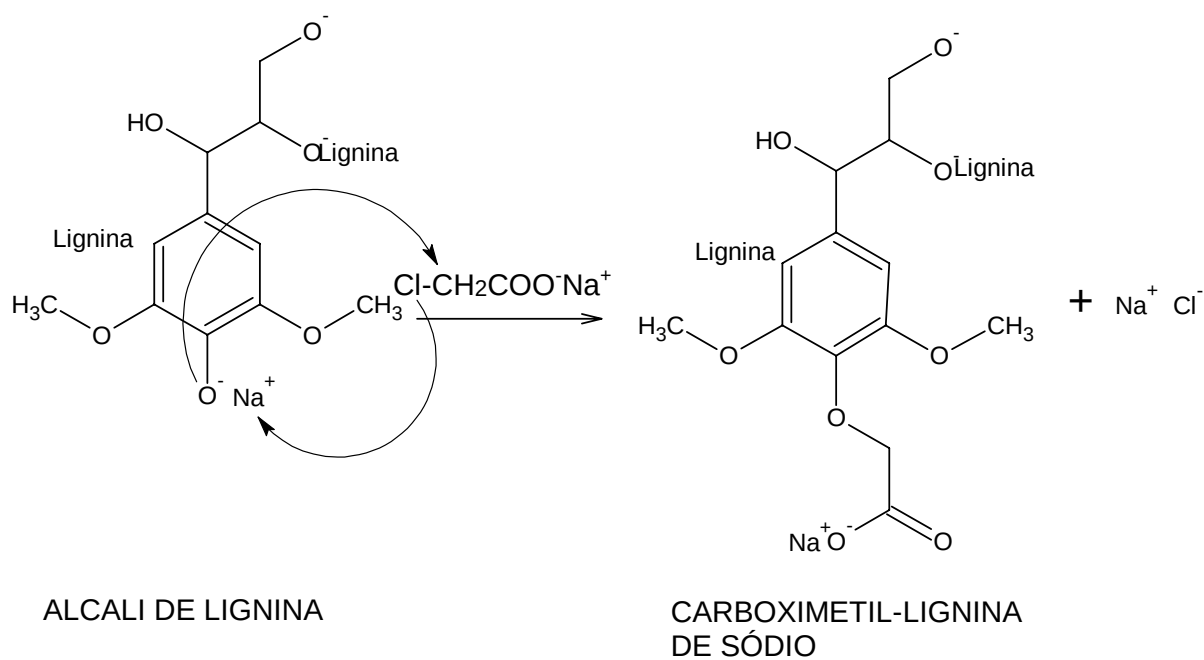
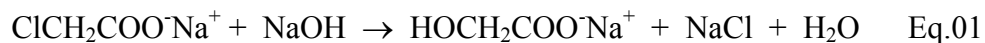


Figura 07-Reação de Carboximetilação do àlcali de lignina

Paralelamente, ocorre também a formação do glicolato de sódio, de acordo com a reação representada na equação 01.



O número médio de hidroxilas substituídas por unidade siringil, guaiacil ou p-hidroxifenil é denominado Grau de Substituição (GS). O Grau de Substituição é um parâmetro importante que define algumas propriedades do polieletrólito. Neste trabalho o grau de substituição da CML-Na foi determinado por titulação complexiométrica e comparado com um método empírico envolvendo a reação de complexação com íons neodímio (Nd^{+3}).

1.2 OBJETIVOS

Produzir o polieletrólito aniônico Carboximetil-lignina de sódio (CML-Na) em etanol e isopropanol, a partir da lignina DEDINI, a fim de agregar valor a este material.

Caracterizar as Carboximetil-ligninas em função do grau de substituição (GS), por titulação complexiométrica e complexação com íons Nd^{+3} .

Caracterizar a CML-Na por metodologias como espectroscopia de absorção (UV/VIS) e emissão na região do UV e visível (fluorescência), espectroscopia na região do infravermelho (IVTF), e análise térmica (DSC).

1.3 EXPERIMENTAL

1.3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Reagentes	Procedência
I- Cloreto de polidimetildialilamônio	ALDRICH
II- Ácido monocloroacético	VETEC
III- Ácido acético	QUIMEX
IV- Hidróxido de Sódio	REAGEN
V- Ácido clorídrico	VETEC
VI- H ₂ O ₂	SYNTH
VII- Ácido sulfúrico	SYNTH
VIII- Etanol absoluto	VETEC
IX- Etanol	QUIMEX
X- Metanol	SYNTH
XI- Isopropanol	VETEC
XII- Pireno	ALDRICH
XIII- Lignina	DEDINI
XIV- Dioxano	ACROSS

1.3.2 Procedimentos

1.3.3 Carboximetilação

Cada grama da lignina seca foi vigorosamente agitado com 27,0 mL de isopropanol ou de etanol, em um reator de vidro com agitador magnético, enquanto 2,7 mL de uma solução aquosa de NaOH 30% foi adicionada gota a gota durante 30 min, à temperatura ambiente. Após agitação por mais 1 h e 30 min, 1,20 g de ácido monocloroacético foram adicionados dentro de um período de 30 min. A mistura foi agitada por mais 3 h e 30 min. a 55° C. Filtrou-se a solução, e colocou-se o material filtrado em suspensão em 67,0 mL de etanol aquoso (95% em volume), e neutralizado com ácido acético. Após a filtração, o produto foi lavado várias vezes com etanol (95%), a fim de eliminar impurezas e alguns produtos intermediários. A CML produzida foi secada em um forno à temperatura de aproximadamente 60° C até massa constante ⁶.

1.3.4 Determinação do GS

1.3.5 Titulação Complexiométrica

Uma amostra de 30 mg de CML-Na purificada foi dissolvida em 30 mL de água destilada, sob agitação contínua. Quando necessário o valor do pH foi ajustado para 7,0 pela adição de algumas gotas de HCl ou NaOH 1 mol.dm⁻³. Com uma bureta automática, foi adicionado numa vazão de 0,2 mL.min⁻¹ sob agitação contínua solução aquosa 0,1 mol.dm⁻³ (com base na unidade monomérica) de cloreto de polidimetildialilamônio, até uma abrupta floculação e clarificação da solução turva ⁷.

1.3.6 Determinação do GS por complexação com íons Nd^{+3}

Foi realizada também a reação da CML-Na com o sal nitrato de neodímio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, para formar um complexo denominado carboximetil-lignina de neodímio (CML-Nd). O complexo formado também é insolúvel em água.

Preparou-se uma solução aquosa de CML-Na com volume 15 mL e concentração molar igual a $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Preparou-se então uma solução de nitrato de neodímio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de volume 2,5 mL e concentração molar $0,7838 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e, utilizando um agitador magnético reagimos as soluções, à temperatura ambiente. Observou-se um repentino aumento na viscosidade da solução. A solução obtida foi filtrada à vácuo com filtro sinterizado e, seca em um forno à uma temperatura de aproximadamente 80°C . Logo após, foi transferida para uma câmara de vácuo e deixada até massa constante.

Como o $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ é um sal extremamente higroscópico preparou-se uma curva padrão para determinar exatamente a concentração da solução nitrato de neodímio a ser utilizada.

1.3.7 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (IVTF)

Os espectros de IV foram obtidos em aparelho IVTF Spectrum 1000 – Perkin-Elmer. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção de 100:1 KBr/amostra. As amostras foram secas por 12 h, numa temperatura de 60°C , e colocadas em um dessecador contendo CaCl_2 .

1.3.8 UV/VISIVEL

Foram preparadas soluções aquosas de CML-Na, solução de lignina/Dioxano, e amostras sólidas de lignina DEDINI e CML-Na. Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-VIS Recording Spectrophotometer, Model UV-2501 PC-Shimadzu.

Para as amostra sólidas foram feitos espectros de reflectância (transformado em absorbância por Kubelka-Munk) utilizando o mesmo espectrofotômetro.

1.3.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise foi feita usando um equipamento DSC SP Rheometric Scientific. Amostras na forma de pó de lignina DEDINI e CML-Na com massas de aproximadamente 5 mg foram pesadas e colocadas em porta amostras de alumínio apropriadas para serem analisadas. As amostras foram aquecidas de uma temperatura de 45° C até 500° C a uma velocidade de 5° C.min⁻¹ sob um fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹.

1.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.4.1 Caracterização das diferentes CML-Na em termos de GS

As CML-Na produzidas a partir de ligninas alcalinas DEDINI apresentaram valores de GS, determinados por Titulação Complexiométrica, entre 0,42 e 0,47 por unidade C9. Os valores obtidos por essa metodologia foram comparados com os valores determinados pela reação de complexação com íons Nd^{+3} (ver seção 1.4.4) e, apresentaram resultados bem próximos. A tabela 1 mostra os resultados obtidos por Titulação Complexiométrica.

1.4.2 Avaliação do GS por Titulação Complexiométrica

A medida é baseada na formação de um complexo polieletrólito insolúvel em água e sua abrupta sedimentação (floculação), após a adição do polieletrólito catiônico em concentração acima da razão estequiométrica ^{6,7}.

Cálculos:

Eq:2

$$C = \frac{TM \ 100}{WP}$$

Onde: C = Concentração de grupos carboxi dada em mmol/g de CML-Na
T = Volume do titulante em mL (cloreto de polidimetildialilamônio)
P = Percentagem de pureza da CML-Na
M = Molaridade do titulante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
W = Massa da amostra (mg)

$$GS = \frac{162c}{1000 - 80c}$$

Eq:3

**Reação de Titulação
Complexiométrica**

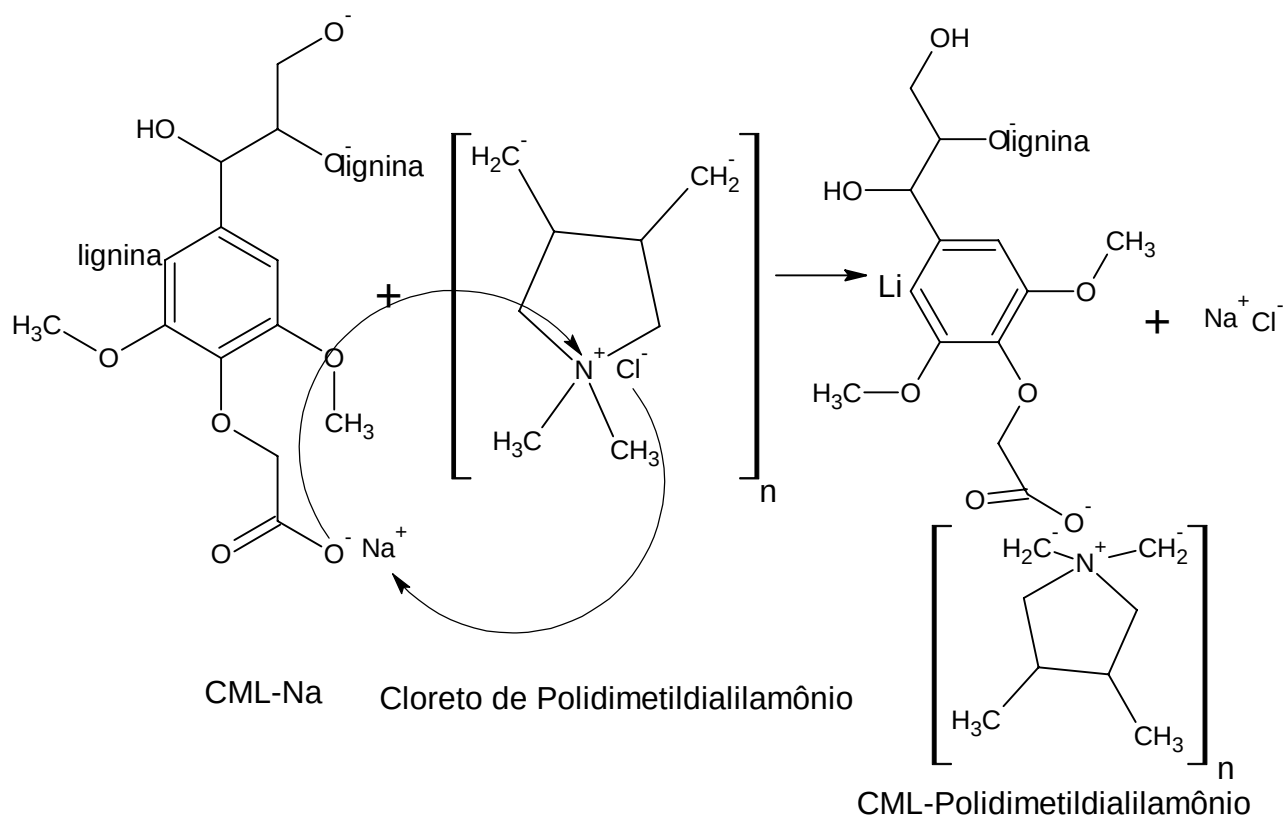


**Figura 08-Reação de titulação
complexiométrica da CML-Na com Cloreto de
polidimetildialilamônio**

1.4.3 Avaliação do efeito do solvente no processo de purificação e no valor de GS.

Para se produzir CML-Na a partir da lignina DEDINI, utilizou-se dois solventes (etanol e isopropanol) e, também diferentes procedimentos para fazer a purificação das CML-Na. Acredita-se que o processo de purificação da CML-Na é extremamente importante, já que se eliminam outros produtos indesejáveis, como por exemplo, o glicolato de sódio, que também é produzido durante a carboximetilação. A presença destes outros produtos deve influenciar na caracterização do produto final, mas em princípio não deve afetar os valores de GS.

Pode-se observar pela tabela 01 que os valores de GS não sofreram grandes variações com as mudanças dos solventes e dos métodos de purificação. O maior valor de GS obtido (0,49) foi ao se produzir CML-Na em etanol comercial e purificá-la com metanol aquecido a 55° C. Mas este procedimento não se mostrou muito bom devido ao fato de que, como a CML-Na é muito solúvel em solvente polar (água), ao se fazer a purificação com metanol (solvente muito polar), ocorre uma grande perda deste material, que dificilmente pode ser recuperado posteriormente. Como pode ser visto na tabela 01, a utilização de isopropanol como solvente não se mostrou muito interessante já que, além de ser um solvente de custo elevado em relação ao etanol, não se obteve nenhum valor de GS elevado o bastante para justificar sua utilização. O procedimento mais viável parece ser a utilização de etanol comercial como solvente e também na purificação, já que os valores de GS obtidos por este método estão muito próximos dos demais e, o etanol é um solvente de baixo custo e de fácil aquisição.

De qualquer maneira, o processo mesmo em etanol envolve pequenas perdas de material referentes aos fragmentos menores que são bastante solúveis mesmo neste solvente. Uma forma de recuperação interessante é a reprecipitação do polieletrólito em meio ácido.

A tabela a seguir mostra os solventes utilizados nos processos de produção, os métodos de purificação e os valores de GS obtidos por titulação complexiométrica.

Tabela 01-Dados referentes ao GS por titulação complexiométrica com cloreto de polidimetildialilamônio.

CML-Na	solvente	Purificada com	GS
I	Etanol comercial	Etanol 95% (comercial)	0,47
II	Isopropanol	Etanol 95% (comercial) + metanol aquecido	0,45
III	Isopropanol	Soluções de isop/H ₂ O 70/30, 80/20, 90/10	0,42
IV	Etanol comercial	Metanol aquecido	0,49
V	Etanol comercial	Etanol 95% (comercial)	0,44
VI	Isopropanol	Soluções de isop/H ₂ O 70/30, 80/20, 90/10	0,45

Os valores de GS obtidos para as CML-Na são próximos e comprovam que o método utilizado parece ter sido bem sucedido, e que aparentemente o grau de substituição independe do processo de purificação. Esses valores de grau de substituição entre 0,42 e 0,49 mostram que aproximadamente metade dos grupos hidroxilas OH fenólicos foram substituídos.

1.4.4 Determinação do GS pela complexação com íons Nd^{+3}

Para determinar o grau de substituição (GS) da CML-Na, utilizou-se alternativamente o nitrato de neodímio, mais precisamente os íons Nd^{+3} complexados com CML-Na. O nosso objetivo foi substituir os íons Na^+ pelos íons Nd^{+3} e estimar quantos grupos foram substituídos, ou seja, seu GS.

O $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ é um sal extremamente higroscópico e, para termos a certeza da concentração da solução utilizada preparamos uma curva padrão de calibração que é vista na figura 09:

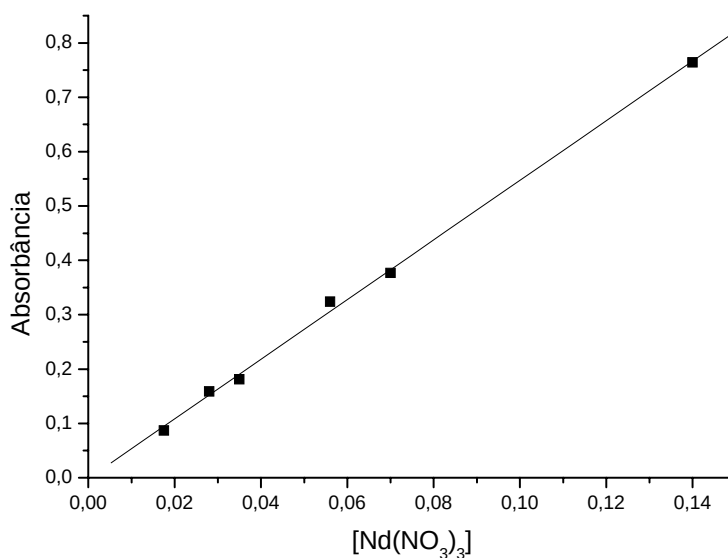


Figura 09-Curva padrão para determinação da concentração da solução de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ em diferentes concentrações.

O ponto de equivalência da complexação envolvida na troca do íon Na^+ pelo íon Nd^{3+} pode ser determinado pela quantificação dos complexos insolúveis formados em diferentes concentrações de CML-Na dissolvidos em água com uma concentração constante de íons Nd^{3+} em solução aquosa. Massas de CML-Na dissolvidas em 15 mL de água foram: 20 mg, 70 mg, 100 mg, 300 mg, 600 mg, 700 mg. A cada uma destas soluções foram adicionados 2,5 mL de uma solução de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 0,7838 mol.dm⁻³.

Os complexos insolúveis obtidos foram filtrados e secos em um forno a uma temperatura de 80° C e, transferidos para uma câmara de vácuo até massa constante.

Um ganho de massa foi observado na medida em que a quantidade de Nd^{3+} estava em excesso em relação às massas crescentes de CML-Na, e que este ganho de massa diminuía na medida em que a massa de CML-Na aumenta, até atingir a estequiometria do ponto de equivalência, que corresponde ao zero de ganho de massa. Como pode ser visto figura 10 os dados se enquadram com 98% de correlação numa curva exponencial decrescente.

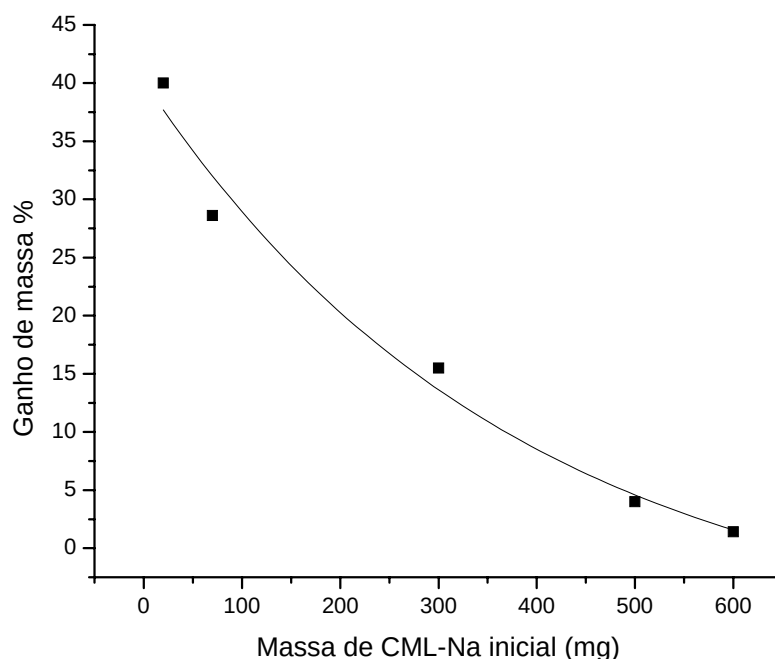


Figura 10 - Relação da massa de CML-Na utilizada na reação com $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ versus ganho de massa em %.

Verificou-se que no ponto de equivalência as quantidades correspondiam a 0,001959 mols de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ e 0,002255 mols de CML-Na, ou seja, para cada um mol de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado 1,302 mols de CML-Na. Considerando que cada unidade monomérica da lignina possui apenas um ponto de substituição na geração da CML-Na e, que o íon Nd^{+3} pode se ligar a até três unidades de CML-Na, temos que neste caso substituição de 100% equivale a um $\text{GS} = 1$. Como temos uma relação de 1,302 mols de CML-Na para cada mol de Nd^{+3} , isto equivale a um **$\text{GS} = 0,43$** .

Este resultado é bem próximo aos valores de GS obtidos por Titulação complexiométrica utilizando o polieletrólito catiônico polidimetildialilamônio. Nesta determinação do GS, o valor médio obtido foi de $0,44 \pm 0,01$. Esses resultados mostram

que o procedimento usado na estimativa do GS é bom estando bem correlacionado com o procedimento padrão.

1.4.5 Caracterização das CML-Na por Espectroscopia na região de Infravermelho (IVTF).

Por esta técnica é possível verificar diferenças entre a lignina DEDINI e a CML-Na comparando bandas características dos compostos sintetizados com bandas invariantes presentes no material, de maneira a confirmar a formação dos produtos da reação de carboximetilação, através da diminuição da intensidade de certas bandas, ou o aumento na intensidade de outras.

A reação de derivatização da lignina produzindo a CML-Na proporciona um aumento na intensidade e na definição da banda de carbonila, sendo um forte indício de que a reação ocorreu.

A seguir são apresentados os espectros da lignina pura DEDINI e CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI.

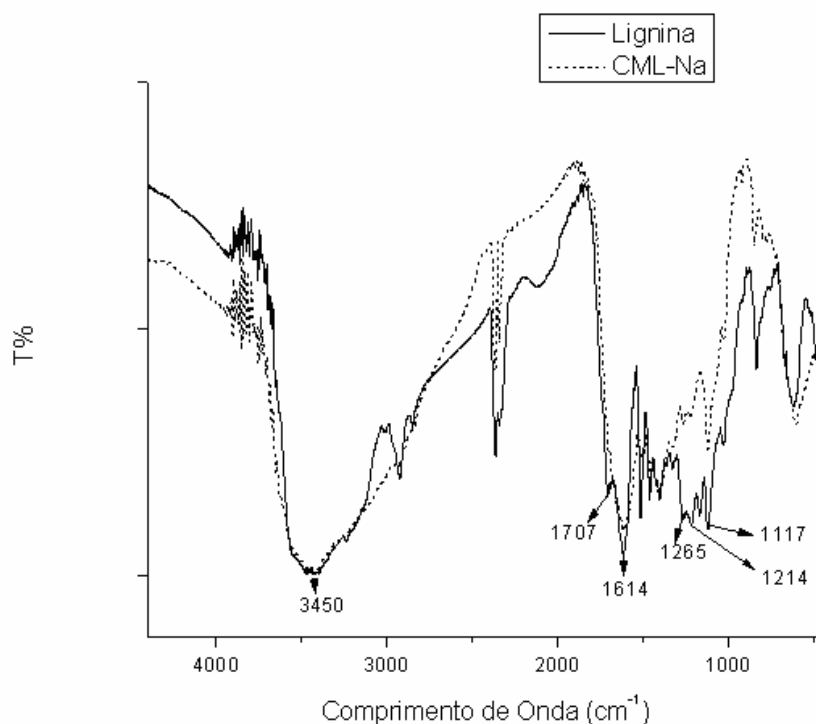


Figura 11-Espectro na região do Infravermelho da lignina DEDINI junto à CML-Na produzidas a partir da lignina DEDINI.

A figura 12 mostra um espectro de infravermelho com uma ampliação da região entre 500 nm e 1900 nm, para uma melhor visualização das bandas desta região.

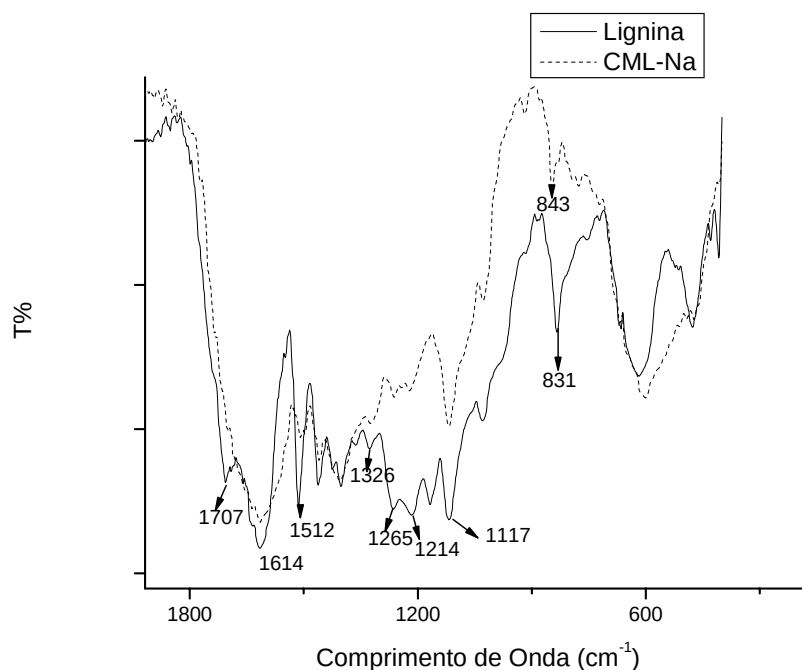


Figura 12-Espectro no Infravermelho da lignina DEDINI junto à CML-Na produzidas a partir da lignina DEDINI.

As principais bandas de absorção no IV foram listadas a seguir:

- *1326 cm^{-1} -Vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento de C-O e de estruturas condensadas⁸.
- *1265 cm^{-1} -Vibração do anel guaiaicílico com contribuição do estiramento de C-O⁸
- *1214 cm^{-1} -Estiramento de C-O, C-C com estiramento de C-O sensível a substituição do anel aromático⁸.
- *1117 cm^{-1} -Deformação (no plano) de C-H (típico de anel siringílico)⁸.
- *1460 cm^{-1} -Deformação assimétrica em CH_3 e CH_2 .
- *1512 cm^{-1} -Vibração do esqueleto aromático.
- *1600-1740 cm^{-1} -Sugere a existência de carbonila de éster, de cetona não conjugada, de carbonila cetônica e ou aldeídica conjugada.
- *3450 cm^{-1} -Larga deformação axial de O-H.
- *2920 cm^{-1} -Deformação axial de C-H de metila.

Os espectros de IV da lignina DEDINI e da CML-Na revelaram a presença de sinais em 1326, 1265, 1214 e 1117 cm^{-1} , que justificam a existência de alta concentração de unidades siringil e guaiacil⁸. As vibrações de deformação axial de C-O em álcoois e fenóis produz uma banda forte na região de 1260-1000 cm^{-1} do espectro⁹. Porém o modo vibracional complica-se mais com a presença de ramificações e insaturações⁹. Como a CML-Na e a lignina são extremamente ramificadas fica difícil fazer uma análise mais detalhada destes sinais.

Pode-se observar, no entanto uma diminuição na intensidade dos picos em 1326, 1265 e 1214 cm^{-1} no espectro da CML-Na em relação ao da lignina, provavelmente devido à carboximetilação da lignina. Observa-se também um aumento na intensidade do pico a 1614 cm^{-1} que é característico de carbonila, o que nos leva a concluir que a reação de derivatização realmente ocorreu, já que durante a carboximetilação da lignina ocorre a introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$, aumentando assim a quantidade de grupos carbonila na lignina.

As bandas características do íon carboxilato ($-\text{COO}^-$) aparecem na região de 1600-1590 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . Estas bandas provêm das deformações axiais assimétricas e simétricas de C-O, respectivamente⁹. Podemos observar na figura 12 que na CML-Na esta banda está bem mais nítida, o que era de se esperar já que na carboximetilação ocorre a formação de íons carboxilato.

Pode-se observar ainda na figura 11 que a banda referente ao estiramento de OH em torno de 3430 cm^{-1} não varia significativamente com a reação de carboximetilação. Isto pode ser devido ao fato de que, como foi observado o grau de substituição obtido foi em torno de 43%, ou seja, existe ainda um grande número de hidroxilas fenólicas que não foram substituídas. Além disto, como a reação de eterificação deve ocorrer preferencialmente nas hidroxilas fenólicas, um número muito grande de OH alifáticos devem estar presentes na estrutura da CML-Na.

1.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Muitos trabalhos têm utilizado a análise térmica (DSC) para estudar os componentes das paredes das células das plantas tais como celulose, hemicelulose e lignina¹⁰. Neste trabalho examinou-se as atribuições das exotérmicas do DSC de amostra da lignina DEDINI e da CML-Na, com o intuito de confirmar a reação de derivatização da lignina, e entender melhor o comportamento térmico destes materiais frente às mudanças químicas realizadas.

A figura 13 mostra as curvas de DSC da lignina e do polieletrólito CML-Na.

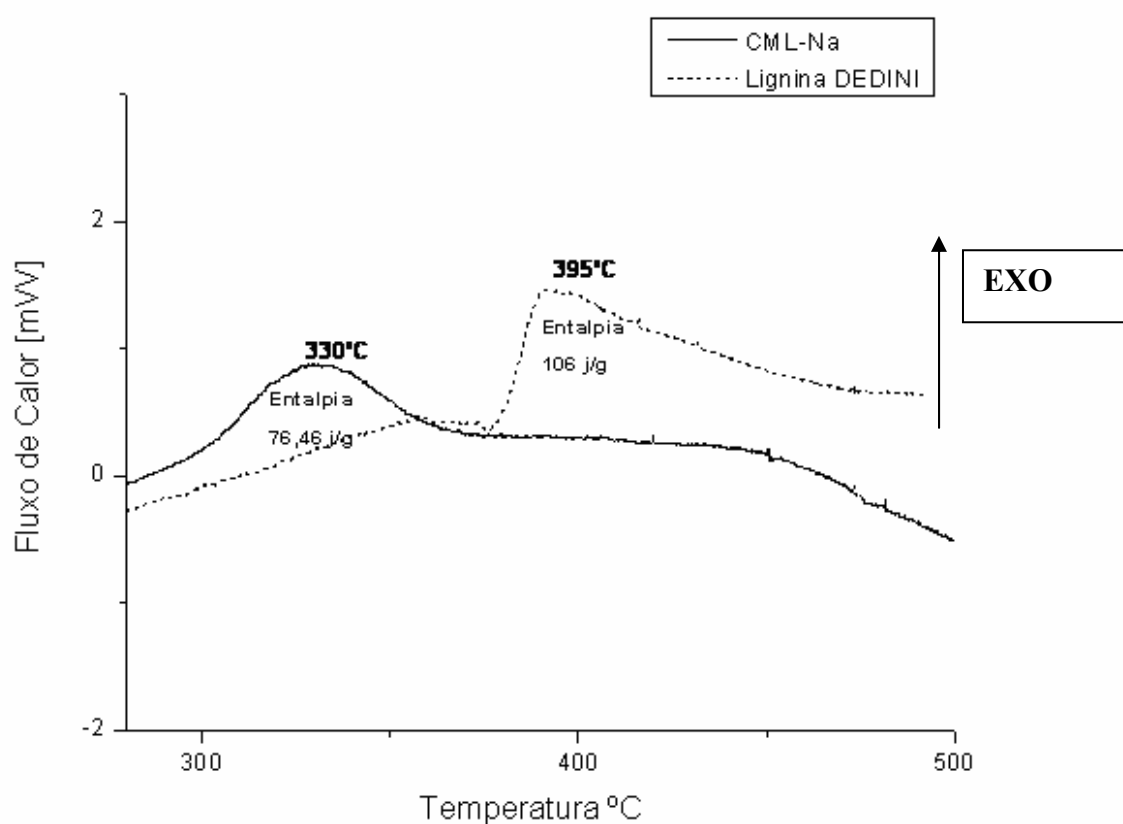


Figura 13-Curvas DSC da lignina e da CML-Na

Pela figura 13 pode-se observar que a exoterma de degradação da CML-Na ocorre a uma menor temperatura que para a lignina DEDINI. Uma possível explicação para este comportamento é que, na CML-Na ocorre a decomposição do grupo carboxi que foi introduzido, além do esqueleto da lignina. A eliminação de CO₂ dos grupos

CH_2COO^- provocada pelo aquecimento, pode gerar outros sítios possíveis de decomposição térmica, e o efeito pode se propagar para o esqueleto da lignina, que passa a se decompor a uma menor temperatura, comparada com a lignina DEDINI que não possui o grupo carboximetil em sua estrutura. Pela análise do DSC podemos verificar que a exoterma de degradação da lignina pura está em torno de 395°C , ao passo que a exoterma de degradação do polieletrólito de lignina (CML-Na) cai para 330°C uma queda de 65°C .

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 CARASCHI, J. C. *Estudo das Relações Estrutura Propriedades de Carboximetilcelulose Obtida a partir da Derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar*. 1997.Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- 2 NICHOLSON, M. D.; MERRITT, F. M. Cellulose ethers. In Nevel, T. P.; ZERONIAN, H. S. *Cellulose Chemistry and its application*. New York, *John Wiley, Ellis Horwood limited*: Chichester, 1985.
- 3 IPT- Instituto de pesquisa Tecnológica. *Celulose e Papel*. São Paulo, IPT, 1988, p.559.
- 4 BLASS, A.; Processamento de Polímeros. Florianópolis, *Dausfc*, 1988, p.16.
- 5 JUST, K. E.; MAJEWICZ, T.G. Cellulose ethers. In Herman Mark. *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. New York, John Wiley, 1985. v.3, p. 226-269.
- 6 KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. *Comprehensive Cellulose Chemistry: Analytical methods in cellulose chemistry*. 1998, v.1, p. 217-222, p.240.
- 7 HONG, L. Tr.; BORRMEISTER, B.; DAUZENBERG, H.; PHILIPP, B..Analytical methods in cellulose chemistry. *Zellst. Pap.*section 3,8”, **1978**, v.5, p.207-210.
- 8 ABREU, H. S.; OERTEL. A. C. Estudo químico da Lignina de *Paullinia rubiginosa*. *Cerne*, 1999, v.5, p. 52-60.
- 9 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL. T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc. 1979. 3ª edição, p. 65-140.

10 TSUJIYAMA, S.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC Thermograms of Wood and its Components. Department of Forest Science, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University. Kyoto, *Thermochimica Acta*, 2000. v.351, p. 177-181.

Capítulo II

Determinação da Concentração de Agregação Crítica (CAC) do polieletrólito Carboximetil-lignina de sódio (CML-Na)

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Surfactantes

Surfactantes são moléculas anfifílicas, isto é, possuem estrutura peculiar composta de uma região polar (cabeça polar) e de uma região apolar (cauda hidrofóbica). Essa natureza dual dos surfactantes é responsável pelos fenômenos de micelização e adsorção em interfaces reduzindo a tensão superficial. Os surfactantes são classificados de acordo com a natureza da cabeça polar em aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros. A parte apolar é constituída de uma ou mais cadeias lineares de hidrocarbonetos que podem ser de diferentes comprimentos e conter ou não ligações insaturadas. Existem também surfactantes não lineares, com cadeias ramificadas.

Com o aumento da concentração de surfactantes, há dois efeitos a serem considerados: Primeiro, leva a um aumento na força iônica da solução, relativo ao aumento de íons em solução, provocado pela ionização do surfactante, causando uma diminuição na repulsão eletrostática entre os grupos terminais devido à “blindagem” das cargas. Segundo, tende a aproximar as cadeias hidrocarbônicas que têm uma natureza hidrofóbica. Com o aumento da concentração, as forças que contribuem para a dissolução do surfactante serão superadas por forças que tendem a agregar as partes hidrofóbicas das moléculas ¹.

Pode-se, a partir daí, considerar dois diferentes cenários, onde, em um deles, temos: Se a cauda carbônica for suficientemente longa, ocorrerá uma separação macroscópica; Ou por outro lado, pode ocorrer a formação de micelas. No caso de formação de micelas, esta concentração é um parâmetro específico para cada surfactante e é chamada de concentração micelar crítica (cmc)². Vale a pena enfatizar que a formação de micelas não resulta em fases macroscopicamente visíveis, mas, sim, na formação de uma fase termodinamicamente estável, um sistema supramolecular heterogêneo, com moléculas do surfactante agregadas, dissolvidas no volume aquoso ^{1,3}. Na verdade, em uma faixa de concentrações muito abaixo da cmc, moléculas do surfactante podem se concentrar na superfície da solução aquosa, alterando algumas características dessa solução, como, por exemplo, a tensão superficial ⁴.

2.1.2 Micelas

Micelas são estruturas dinâmicas, sendo formadas e destruídas constantemente como demonstradas em estudos cinéticos. O tempo médio de residência de um monômero em uma micela e o tempo de vida médio de uma micela depende do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante, sendo que quanto maior a cauda, mais longos são esses tempos. Para o dodecil sulfato de sódio (SDS), o tempo de residência médio de um monômero na micela é cerca de 10^{-5} s e o tempo de vida médio das micelas de SDS é de 10^{-3} s⁵.

Nas estruturas formadas por surfactantes, conhecidas como micelas normais, a “cabeça” volta-se para a fase aquosa e a região carbônica fica protegida, formando uma cavidade apolar. Quando a organização se dá em um meio não aquoso, as micelas reversas ou invertidas são formadas, sendo que nessa situação a “cabeça” do tensoativo fica voltada para o interior da micela constituindo um núcleo hidrofílico do agregado².

As micelas são, ainda, responsáveis pela grande maioria das aplicações práticas de surfactantes nas mais diversas áreas devido à sua importante propriedade de promover a solubilização de compostos poucos solúveis no meio em que se encontram.

2.1.3 Estrutura Micelar

O modelo clássico para estruturas de micelas proposto por Hartley, em 1939, sugere que as micelas sejam essencialmente gotículas líquidas de dimensões coloidais com os grupos polares da molécula de surfactante situados na superfície conforme representado na figura 14.

Para uma micela normal, a cavidade carbônica interna é conhecida como Núcleo, enquanto que a região formada pela “cabeça” é hidratada e recebe o nome de camada de Stern. A região mais externa, formada pelos contra-íons em solução é conhecida por camada de Gouy-Chapman².

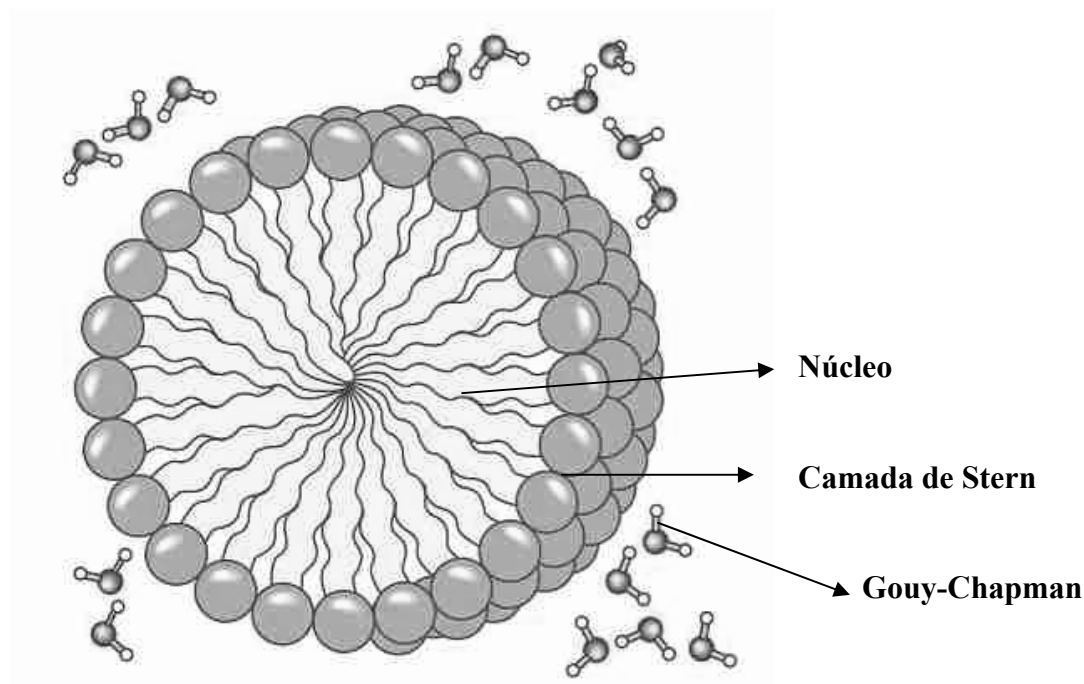


Figura 14-Representação esquemática de uma micela esférica. As extremidades polares são representadas por esferas e as partes hidrofóbicas são representadas por hastes alongadas ⁶.

2.1.4 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (cmc)

Na cmc, algumas propriedades físicas de uma solução de surfactante sofrem alterações bruscas em seu comportamento; este fato permite a determinação deste parâmetro através do acompanhamento do comportamento destas propriedades em função da concentração do surfactante. Experimentalmente, a cmc pode ser determinada por uma grande variedade de técnicas ⁷, envolvendo medidas de propriedades físicas tais como: tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, pressão osmótica, absorção de corantes, índice de refração, e etc.

É importante notar que a magnitude da faixa de concentração correspondente à cmc, depende da propriedade física que está sendo medida. Existem, portanto, diferenças sistemáticas entre as várias técnicas para a determinação da cmc. Por exemplo, uma técnica sensível à mudança na concentração de monômeros (tensão superficial) ou sensível à concentração de micelas (espalhamento de luz).

Neste trabalho, foi preparado um polieletrólito a partir da lignina DEDINI ao qual se denominou carboximetil lignina de sódio (CML-Na) e, através de fluorescência utilizando o pireno como sonda, determinou-se sua concentração de agregação crítica (CAC). Prefere-se utilizar o termo CAC ao termo cmc para o agregado, porque acredita-se que o polieletrólito CML-Na deve formar agregados irregulares, já que ele não possui uma cauda hidrofóbica bem definida e, os grupos polares estão distribuídos de forma aleatória.

2.2 OBJETIVOS

Determinar propriedades micelares (concentração de agregação crítica) das CML-Na, por fluorescência, usando o pireno como sonda, a fim de verificar sua viabilidade como tensoativo.

2.3 EXPERIMENTAL

2.3.1 Procedimentos

2.3.2 Determinação da concentração de agregação crítica (CAC)

Para a estimativa do valor da concentração de agregação crítica (CAC) das CML-Na, espectros de fluorescência da solução de pireno foram obtidos ($\lambda_{\text{exc.}} = 334$ nm), variando-se a concentração de CML-Na de 0 a $18 \cdot 10^{-3}$ g. dm^{-3} , já que a partir dessa concentração não foi verificado mais aumento na intensidade de fluorescência. Os espectros de fluorescência a temperatura ambiente foram obtidos empregando um espectrofluorímetro HITACHI modelo F-4500. A concentração do pireno foi de $1,0 \times 10^{-5}$ mol. dm^{-3} . A CAC foi estimada graficando-se a segunda derivada da intensidade de fluorescência da banda I do monômero com relação à variação de concentração da CML-Na, $\Delta^2 I / \Delta C^2$, contra a concentração de CML-Na ⁸.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Determinação da concentração de agregação crítica (CAC)

Várias técnicas espectroscópicas e sondas têm sido utilizadas para investigar o comportamento de macromoléculas em solução, entre elas: espectroscopia UV/Vis, fluorescência, e RMN. A espectroscopia de fluorescência é particularmente versátil, devido aos vários aspectos, estáticos e dinâmicos, que podem ser cobertos estudando os espectros de excitação e emissão, formação de excímeros, tempo de vida, transferência de energia, etc.

Existem diferentes técnicas que permitem determinar a cmc de um surfactante. Por exemplo, medidas de absorvância ⁹, intensidade de fluorescência de uma molécula sonda dissolvida ¹¹, estrutura fina vibrônica da emissão de pireno^{10,11}, tensão superficial.

Estudos utilizando pireno como sonda fluorescente, têm recebido atenção especial ¹². Além de sua baixíssima solubilidade em água ¹⁰, que faz com que o pireno migre quase que totalmente para regiões hidrofóbicas do sistema, o pireno tem interessantes propriedades fotofísicas que tornam esta uma molécula eficiente para uso como molécula sonda.

A propriedade utilizada mais frequentemente na caracterização de sistemas microeterogêneos é a dependência da intensidade das bandas vibrônicas do espectro do monômero de pireno com a vizinhança imediata. Seu espectro claramente mostra que as intensidades da estrutura fina vibracional sofrem perturbações significantes quando a polaridade do solvente é variada. Dos cinco picos frequentemente observados em solução, a razão entre os picos I e III, (I_1/I_3), é usada para discutir efeitos do micro-ambiente sobre a emissão de fluorescência do monômero de pireno. Pireno solubilizado em um ambiente hidrofóbico vai apresentar valores de I_1/I_3 menores do que pireno solubilizado em um ambiente polar ⁴.

A razão entre as intensidades dos picos na estrutura vibracional do espectro de emissão, I_1/I_3 , mede a polaridade do meio onde a sonda está localizada. São esperados valores altos para a razão I_1/I_3 , próximos a 1,8 ⁴, para o pireno em um meio polar, como soluções aquosas.

2.4.2 Estimativa da concentração de agregação crítica (CAC)

A figura 15 apresenta a variação observada na intensidade de fluorescência do pireno com o aumento da concentração de CML-Na.

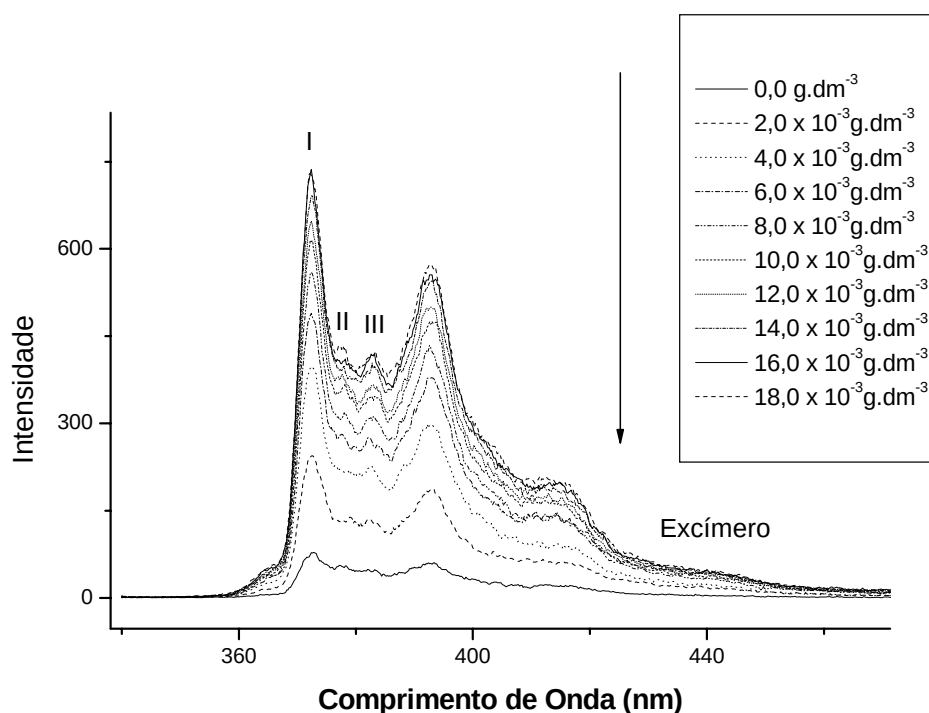


Figura 15-Espectro de fluorescência do composto pireno à concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, à, diferentes concentrações de CML-Na ($\lambda_{exc} = 334 \text{ nm}$).

Há, inicialmente, uma relação direta entre a intensidade de fluorescência do pireno, e a concentração de CML-Na. No entanto, a taxa de incremento da intensidade de fluorescência tende a diminuir à medida que a concentração de CML-Na cresce no meio, até tender a uma taxa nula. Nesta região define-se a concentração de agregação crítica (CAC).

A figura 16 apresenta a relação obtida entre a intensidade de fluorescência da banda I e a concentração de CML-Na.

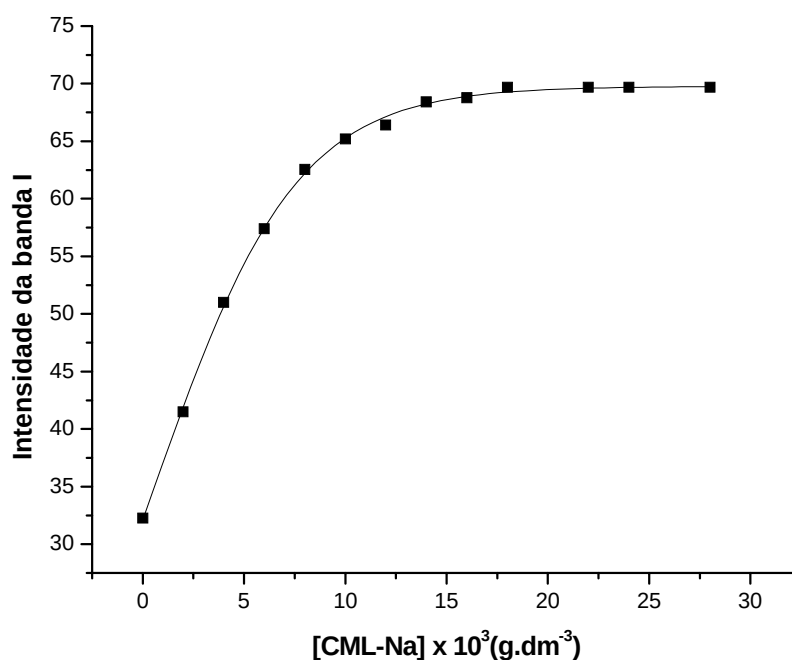


Figura 16-Relação obtida entre a intensidade de fluorescência a 334nm para soluções de Pireno de concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, variando-se a concentração de CML-Na, em meio aquoso.

A estimativa do valor da CAC feita analisando a mudança na inclinação da curva intensidade de fluorescência versus [CML-Na] não é muito segura. Em vista disso, essa estimativa não foi considerada. Entretanto, a partir da relação entre a segunda derivada da intensidade de fluorescência e a concentração de CML-Na, $\Delta^2 I / \Delta C^2$, versus concentração de CML-Na, foi possível obter um valor mais preciso para as CAC ².

A figura 17 apresenta a curva relativa à segunda derivada da curva formada pelos pontos da figura 16.

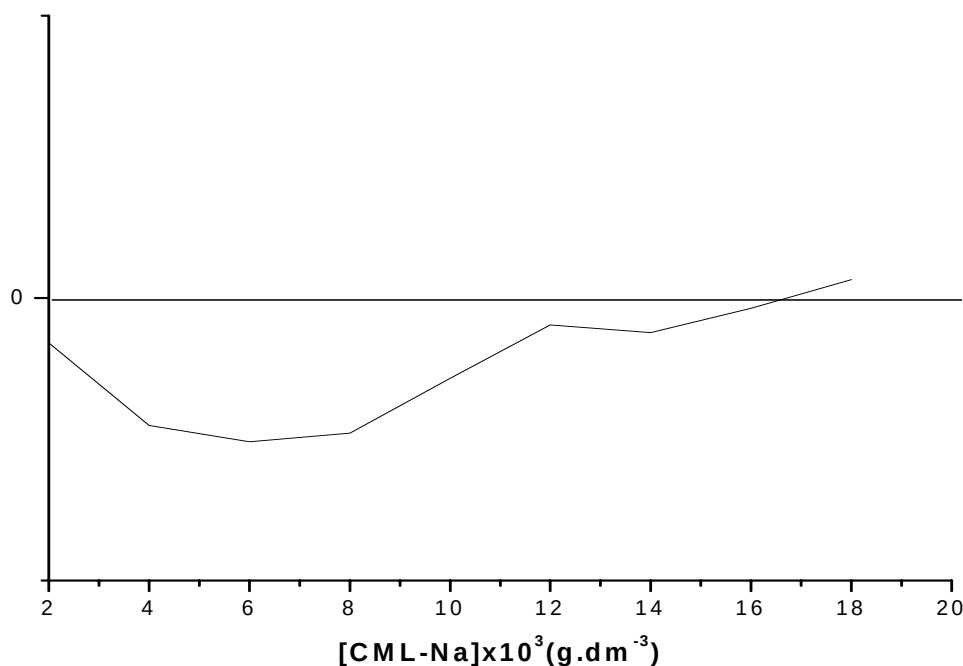


Figura 17-Curva $\Delta^2 I/\Delta C^2$ a 372,5 nm versus concentração de CML-Na, para soluções de Pireno de concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$. As medidas foram feitas em meio aquoso.

Todas as CML-Na produzidas em nosso laboratório obtiveram valores próximos de concentração de agregação crítica (CAC), em torno de $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ g.dm}^{-3}$. No intervalo de concentração de surfactante próximo da CAC o sítio de solubilização da sonda começa a mudar. Um aumento na intensidade de emissão do excímero de pireno pode ser observado em seu máximo de emissão em 475 nm. O máximo de emissão é coincidente com a região onde a sonda começa a mudar de ambiente, como evidenciado pela mudança na razão I_1/I_3 . Esses resultados indicam que antes da formação das micelas, a sonda migra do meio aquoso para um ambiente mais hidrofóbico formado pela agregação das moléculas de surfactante, que não caracterizam neste estágio uma estrutura de micela (agregado). Como a concentração desses pré-agregados é inicialmente baixa, mais de uma molécula de pireno pode estar presente em cada agregado, dando surgimento à emissão do excímero ⁴. A adição de quantidades maiores de surfactantes vai aumentar a concentração de pré-agregados e seu número de agregação, até a formação de micelas (agregados) verdadeiras, permitindo que as

moléculas de pireno sejam redistribuídas de modo que o sistema fique apenas com agregados vazios e ocupados no máximo por uma molécula de pireno.

A figura 18 mostra a intensidade de fluorescência do excímero versus a concentração de CML-Na.

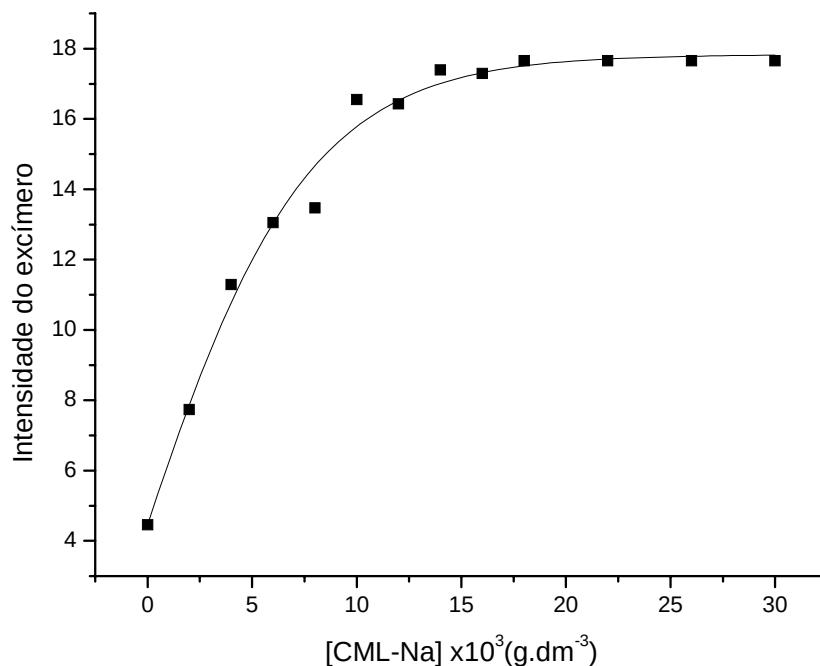


Figura 18-Intensidade de emissão de fluorescência do excímero, em diferentes concentrações de CML-Na.

A razão entre as intensidades das bandas I e III do pireno, em função da concentração de CML-Na, apresentou um comportamento diferenciado para todas as CML-Na produzidas, comparado ao comportamento do pireno em função do dodecil sulfato de sódio (SDS) ⁴. Enquanto que o valor da razão I_I/I_{III} diminui com o aumento da concentração de SDS, com todas as CML-Na produzidas, o valor da relação entre as bandas I e III aumenta com o aumento da $[CML-Na]$. A figura 19 mostra essa variação.

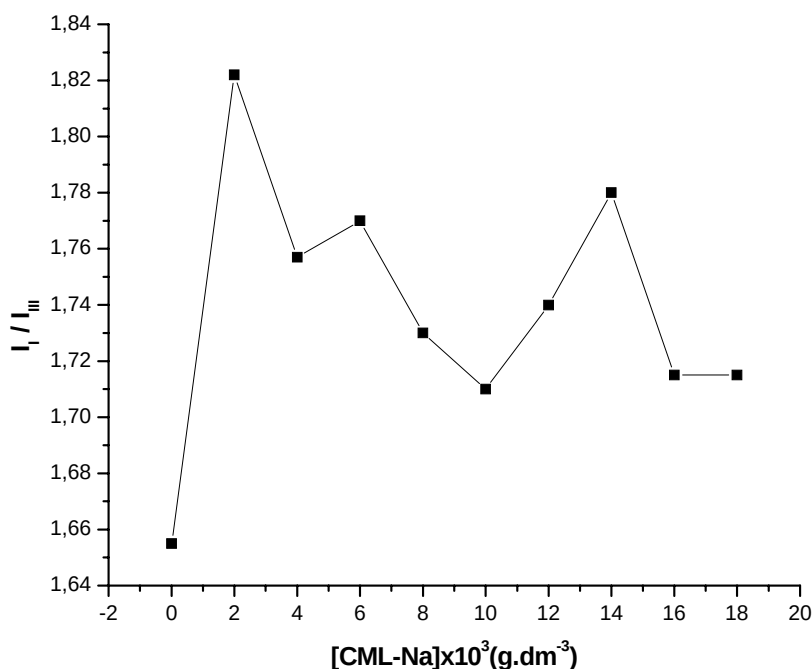


Figura 19-Relação das bandas I e III do pireno em diferentes concentrações de CML-Na produzidas a partir da lignina DEDINI.

Esse aumento da relação das bandas I e III com o aumento da [CML-Na], confirma um aumento na polaridade do meio onde a sonda se encontra alojada antes da formação do agregado verdadeiro. Para todas as CML-Na verifica-se uma variação nessa relação das bandas, em algumas faixas de concentração de CML-Na, isto indica que deve ocorrer mudanças constantes no sítio de polaridade onde a sonda se encontra. Verifica-se, no entanto que esta razão está sempre oscilando em torno de 1,74, o que era previsto para um meio polar como uma solução aquosa ⁴.

Um fator que deve ser levado em conta para este tipo de comportamento oscilante da relação das bandas I e III, é o caráter diferenciado do polieletrólito aniônico formado na matriz da lignina DEDINI. Ao carboximetilar a lignina, introduz-se grupos polares em posições aleatórias na matriz da lignina. Enquanto no SDS verifica-se um comportamento homogêneo devido a grande diferença no posicionamento do grupo polar em relação à cadeia apolar hidrocarbônica alifática, o que leva a proposição de um modelo esferiforme de micela ⁴. A CML-Na deve produzir enovelamentos criando microrregiões polares, que retêm a água no seu interior. Isto explica o comportamento

da relação de bandas I/III que hora cresce indicando um aumento na polaridade do sítio onde se encontra a sonda fluorescente, hora decresce indicando queda na polaridade do sítio.

Independentemente deste comportamento aleatório, em todas as amostras, a concentração de agregação crítica é estabelecida quando ocorre uma descontinuidade na propriedade físico-química medida. Isto se dá a partir de uma determinada CAC do polieletrólito, cuja confirmação é o comportamento da banda de fluorescência isolada do excímero e da banda I ⁸.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 STAM, V.; DEPAEMELAERE, S.; SCHRYVER, D.; FRANS, C. *Journal Chemistry Education*. Micellar aggregation numbers. A fluorescence study, v.75, p.93-98, 1998.
- 2 PAULA, Rodrigo de. *Aplicação de uma cumarina como sonda fluorescente e caracterização fotofísica e espectrométrica de três análogos de psolareno em meios homogêneo e microheterogêneo*. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de química de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.
- 3 OLIVEIRA, H. P. M. de.; GEHLEN, M. H.; *Langmuir: The ACS Journal of surfaces and colloids*. Characterization of mixed micelles of sodium dodecyl sulfate and tetraoxyethylene dodecyl ether in aqueous solution: Columbus (USA), v.18, p3792-3796, 2002.
- 4 SENA, G. L. *Caracterização fotofísica de sistemas microheterogêneos*. 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 1999.
- 5 LINDMAN, B.; WENNERSTROM, H. in “Solution Behavior of Surfactants Theoretical and Applied Aspects”. Ed. K.L. Mittal and E.J. Fendler. 1982, v.1.
- 6 MATERIALS DIGITAL LIBRARY. *Lab for Computational Nanoscience and Soft Matter Simulation*. Disponível em <<http://repository.matdl.org/handle/1862/1629?mode=full>> . Acesso em: 26 de outubro de 2005.
- 7 MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. “Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems”. *National Standard reference data systems (NSRDS)*: Washington, v.36, 1971.

- 8 MELO, E. I. *Caracterização do polieletrólito aniônico, CMC-Na, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar in natura, polpa e polpa branqueada*. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.
- 9 FURTON, K. G.; NORELUS, A. J. A novel colorimetric method for determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. *Journal Chemistry Education*, v.70, p.254-257, 1993.
- 10 KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies de micellar systems. *Journal Am. Chemistry Soc.* V.99, p.2039-2044, 1977.
- 11 VAN , S. J.; WITTOUCK, N.; ALMGREM, M.; DE SHYVER, F. C.; MIGUEL, M. da G. The role of polymer flexibility on the interaction with surfactant micelle interactions studied by dynamic fluorescence quenching. *Canadian journal Chemistry*, v.73, p.1765-1772, 1995.
- 12 WINNIK, F. M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chemical Reviews*, v.93, n.2, p.587-614, 1993.

Capítulo III

**Dopagem de matrizes poliméricas (CML-Na) com
íons neodímio (Nd^{+3})**

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1 Dopagem de matrizes Poliméricas

O estudo de novas matrizes hospedeiras para os íons terras raras, teve um grande impulso pelo interesse na área de telecomunicações. Em 1977, as fibras óticas foram utilizadas pela primeira vez em circuitos de telefonia. A partir desta data a pesquisa na melhoria da qualidade dessas fibras e a busca por novos materiais têm aumentado. Desde o início, as fibras empregadas nas redes de comunicação são de sílica (SiO_2), apesar de existir fibras de polímeros, que possuem um custo mais baixo e são mais fáceis de produzir. Ainda assim, as fibras de SiO_2 possuem características melhores. Para a transmissão dos sinais, nestas fibras, são empregados lasers com emissões em 850, 1300, 1380 e 1550 nm ⁸. Entretanto, matrizes constituídas de polímeros iônicos podem ser uma alternativa viável para hospedar os íons terras raras (TR).

Os espectros de absorção das terras-raras são úteis tanto para determinação qualitativa como para análise quantitativa desses elementos. Eles, às vezes, são utilizados como traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido por medicamentos em seres humanos e animais. Essa aplicação deve-se ao fato das terras-raras serem facilmente localizadas no organismo, por meios de técnicas espectroscópicas, pois suas bandas são muito finas e características. Por outro lado, as aplicações desses elementos devem-se às intensas emissões quase monocromáticas quando se encontram diluídos em redes hospedeiras adequadas. Frequentemente esses hospedeiros são terras-raras que possuem 0, 7 ou 14 elétrons na camada 4f, e compreendem o ítrio e lantânio, gadolínio e lutécio. Por exemplo: os televisores em cores, empregam o oxissulfeto de ítrio dopado com Eu^{3+} ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) para produzir a cor vermelha ⁹.

3.1.2 Neodímio (Nd)

O neodímio apresenta número atômico 60 e uma configuração eletrônica $4f^4 6s^2$. Ele pode ser encontrado em três estados de oxidação: $2+$ ($4f^4$, no NdI_2), $3+$ ($4f^3$ na maioria dos compostos) e $4+$ ($4f^2$, no CS_3NdF_7).

Os íons terras-raras têm uma longa história de aplicação ótica, e dentre eles o que mais se destacou, como meio ativo para laser, foi o Nd^{3+} . Embora não tenha sido o primeiro a emitir luz em um sólido, o neodímio tornou-se o mais importante ativador de lasers.

Para uma melhor compreensão dos lasers de Nd^{3+} , é necessária certa familiaridade com a estrutura dos níveis de energia desse íon. A figura 20 apresenta o diagrama dos níveis de energia para o Nd^{3+} .

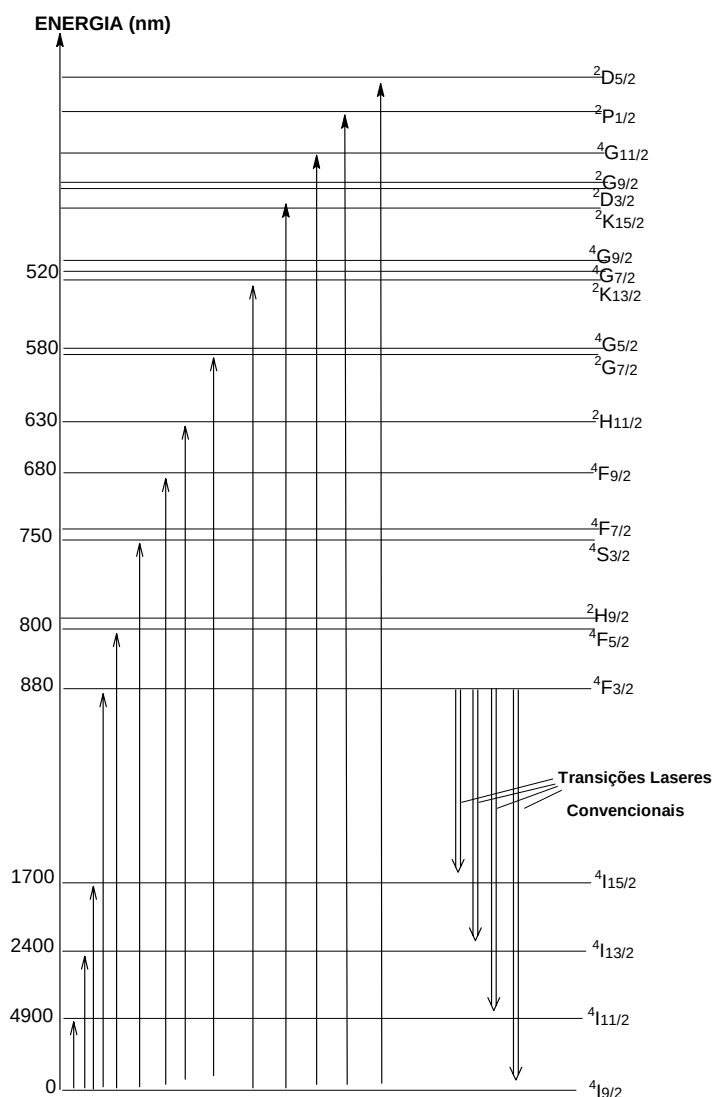


Figura 20-Diagrama dos níveis de energia para o íon Nd^{3+}

O estado fundamental apresenta uma configuração $^4I_{9/2}$ e a absorção de luz ocorre desse estado para vários níveis excitados. O íon excitado relaxa via transições radiativas ou não radiativas para o nível de laser $^4F_{3/2}$. Este possui um tempo de vida da ordem de 200-1100 μ s. O nível $^4F_{3/2}$ decai radiativamente através de quatro transições lasers: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\approx$ 1500 nm); $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ($\approx$ 1350 nm); $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ($\approx$ 1060 nm); e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ($\approx$ 880 nm), sendo que a primeira dificilmente é observada devido à relaxação-cruzada no Nd^{+3} ¹¹.

O íon Nd^{+3} possui absorção na região de 800 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$), o que possibilita a construção de um laser bombeado por laser de diodo ¹². Outra absorção característica do neodímio ocorre $\approx$ 580 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$).

De uma matriz para outra pode haver deslocamento, alargamento ou estreitamento das bandas de absorção ou emissão do íon. Isso ocorre devido ao desdobramento e deslocamento dos níveis de energia do íon luminescente pelo campo ligante no qual o íon está inserido.

As posições da maioria das bandas de absorção e emissão do íon são muito semelhantes na maioria das matrizes. As interações íons-matrizes influenciam diretamente nas intensidades e nos desdobramentos das bandas e estas interações não podem ser consideradas uma propriedade intrínseca do íon.

Em nosso grupo utilizou-se o polieletrólito carboximetil-lignina de sódio como matriz polimérica para ser dopado com o íon neodímio. Para tentar confirmar a complexação com o íon terra-rara (Nd^{+3}) do polieletrólito carboximetil lignina de sódio (CML-Na), fez-se a caracterização deste complexo por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF), UV/Visível e análise térmica (DSC).

Propriedades ópticas de matrizes poliméricas dopadas com íons de terras raras têm sido estudadas em vista de aplicações tecnológicas em dispositivos fotônicos ²⁻⁵. Recentemente foi observada eletroluminescência de diodos polímeros emissores de luz através do complexo de terfenil neodímio em blendas de poli(dioctifluorenocobenzotiazol) e lissamina-funcionalizada ⁶. Temos estudado o efeito de complexação de neodímio em filmes de poliestireno sulfonato de sódio (PSS-Na), após sua protonação por troca iônica em coluna de Amberlite IR-120, e mistura de soluções aquosas de PPS-H e nitrato de neodímio nas proporções apropriadas, após evaporação do solvente ⁷. Nestes estudos temos demonstrado que a incorporação do íon neodímio na matriz polimérica (Nd-PSS) não altera significativamente a estrutura eletrônica

interna do íon Nd^{+3} , podendo se constituir em um dopante com alta seletividade dentro do material.

A síntese de macromoléculas de lignina dopadas com íons de terras raras abre caminho para a introdução de outros metais e uma série de novos materiais baseados neste resíduo vegetal.

3.2 OBJETIVOS

Verificar a viabilidade de se produzir filmes utilizando CML-Na complexada com íons neodímio (Nd^{+3}), em vista de aplicações tecnológicas em dispositivos fotônicos.

Caracterização dos filmes complexados com neodímio por espectroscopia na região do UV/visível no estado fundamental (absorção), e excitados (excitação e emissão de fluorescência) e na região do infravermelho (IVTF) na identificação das principais bandas.

Caracterização destes complexos e da CML-Na utilizando análise térmica (DSC), a fim de confirmar a ocorrência das reações.

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Procedimentos

3.3.2 IVTF

Os espectros de IV foram obtidos em aparelho IVTF Spectrum 1000 – Perkin-Elmer. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção de 100:1 KBr/amostra. As amostras foram secas por 12 h, numa temperatura de 60° C, e colocadas em um dessecador contendo CaCl₂.

3.3.3 UV/VISIVEL

Foram preparadas amostras sólidas de CML-Nd, CML-H, lignina DEDINI, CML-Polidimetildialilamônio, CML-Na e, os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-VIS Recording Spectrophotometer, Model UV-2501 PC-Shimadzu.

Para as amostra sólidas foram feitos espectros de reflectância transformados para absorbância por Kubelka-Munk utilizando o mesmo espectrofotômetro.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O DSC foi feito usando um equipamento DSC SP Rheometric Scientific. Amostras na forma de pó de lignina DEDINI, CML-Na e CML-Nd com massas de aproximadamente 5 mg foram pesadas e colocadas em porta amostras de alumínio apropriadas para serem analisadas. As amostras foram aquecidas de uma temperatura de 45° C até 500° C a uma velocidade de 5° C.min⁻¹ sob um fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹.

3.3.5 Reação de Protonação da CML-Na

Para realizar a reação de protonação, pesou-se 1g de CML-Na e, utilizando-se um agitador magnético preparou-se uma solução aquosa de 200 mL. Utilizando-se uma bureta de 25 mL titulou-se a solução de CML-Na com HCl em excesso. O produto obtido foi lavado com água destilada em um filtro sinterizado N°: 4 utilizando-se uma bomba de vácuo até retirar totalmente o NaCl formado na reação. O filtrado então foi levado a um forno e deixado secar a uma temperatura de 80° C até massa constante. O produto obtido ao contrário da CML-Na inicial é totalmente insolúvel em água. Esta reação está representada na figura 19.

3.3.6 Reação de complexação da CML-Na com íons Nd^{+3}

Foi realizada também a reação da CML-Na com o sal nitrato de neodímio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, para formar um complexo que nós denominamos de Carboximetil-lignina de neodímio (CML-Nd). O complexo formado também é insolúvel em água.

Preparou-se uma solução aquosa de CML-Na com volume 15 mL e concentração molar igual a 15 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Preparou-se então uma solução de Nitrato de Neodímio $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ de volume 2,5 mL e concentração molar 0,7838 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e, utilizando um agitador magnético reagiu-se as soluções, à temperatura ambiente. Observou-se um repentino aumento na viscosidade da solução. A solução obtida foi filtrada à vácuo com filtro sinterizado. O filtrado foi então lavado com água destilada várias vezes para eliminar o nitrato de sódio produzido durante a reação. O complexo foi secado em um forno à uma temperatura de aproximadamente 80° C. Logo após foi transferido para uma câmara de vácuo e deixado até massa constante.

Como o $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ é um sal extremamente higroscópico preparou-se uma curva padrão para determinar exatamente a concentração da solução nitrato de neodímio a ser utilizada. Uma possível representação da reação de complexação da CML-Na com os íons Nd^{+3} está representada na figura 22.

Reação de Protonação

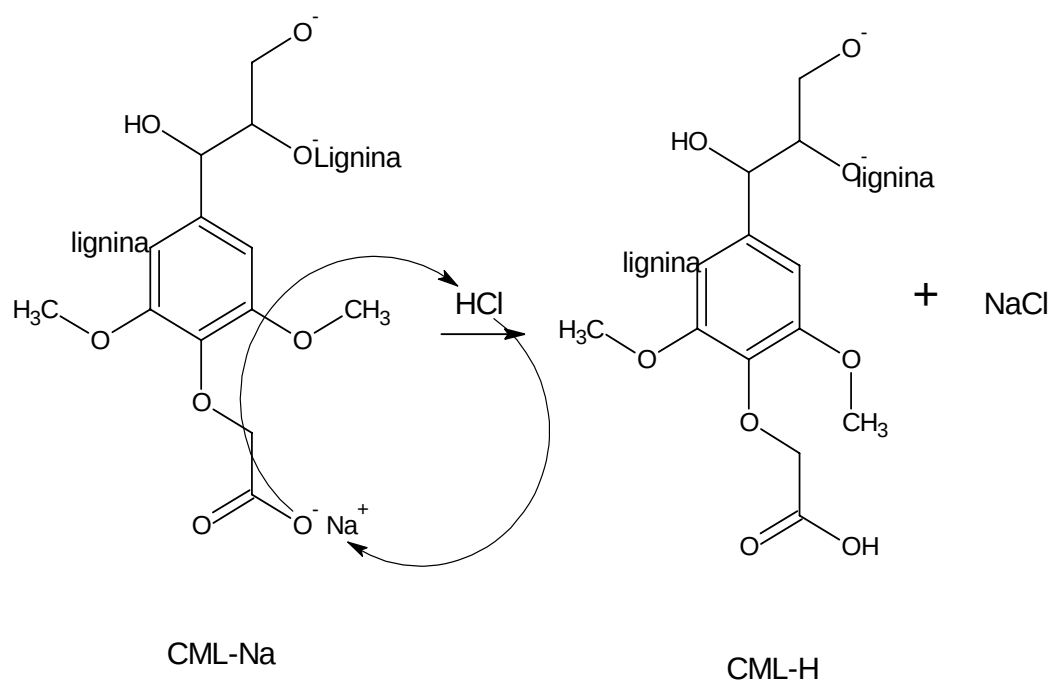


Figura 21-Reação de protonação da CML-Na

Reação de Complexação

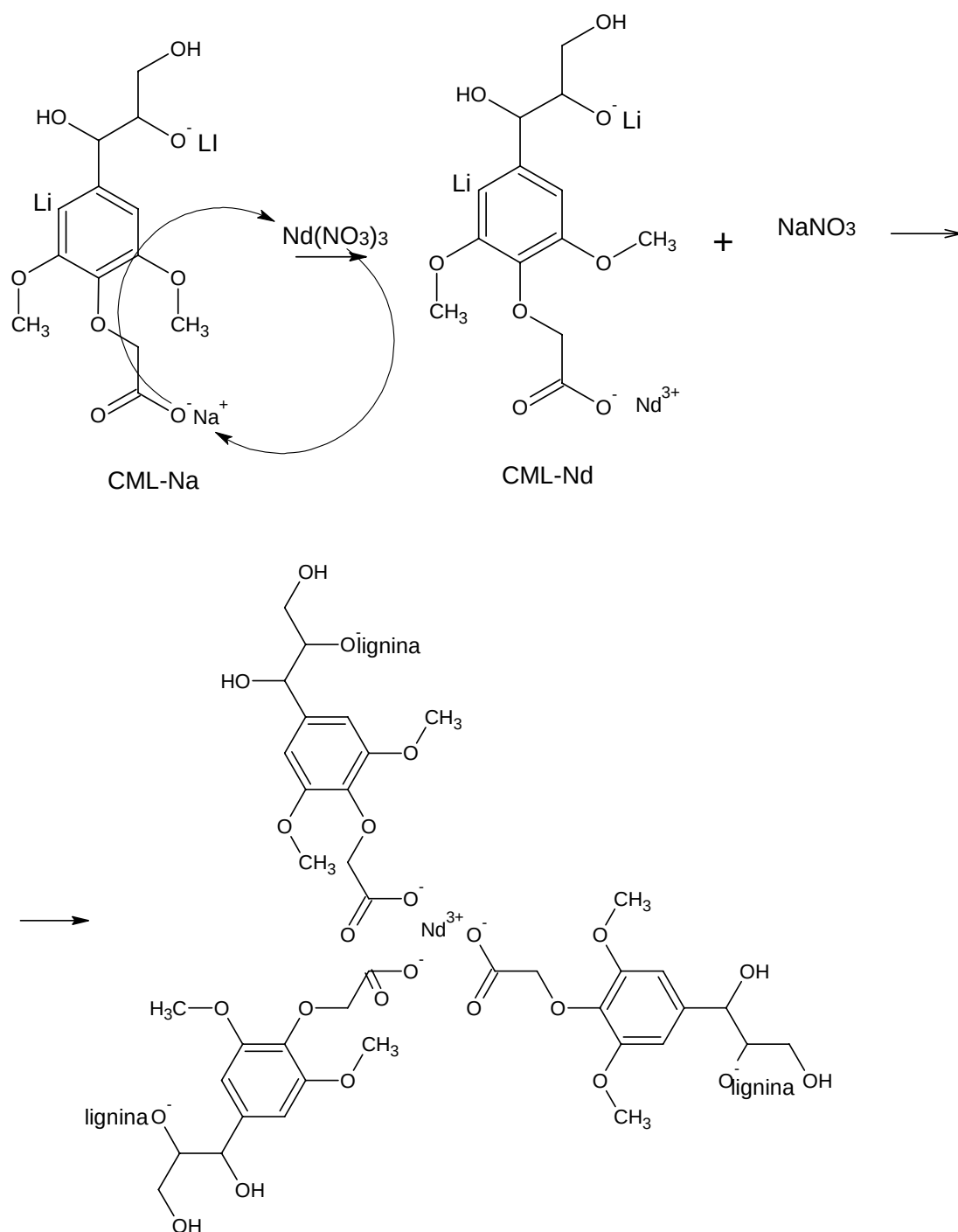


Figura 22-Provável reação de complexação da CML-Na com íons neodímio.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Caracterização dos Compostos CML-H, CML-Nd e CML-Polidimetildialilamônio por IVTF.

Para caracterizar os produtos CML-H, CML-Nd e CML com Polidimetildialilamônio foram feitos espectros de infravermelho e UV/Visível de todos eles e, as principais bandas foram analisadas e listadas a seguir:

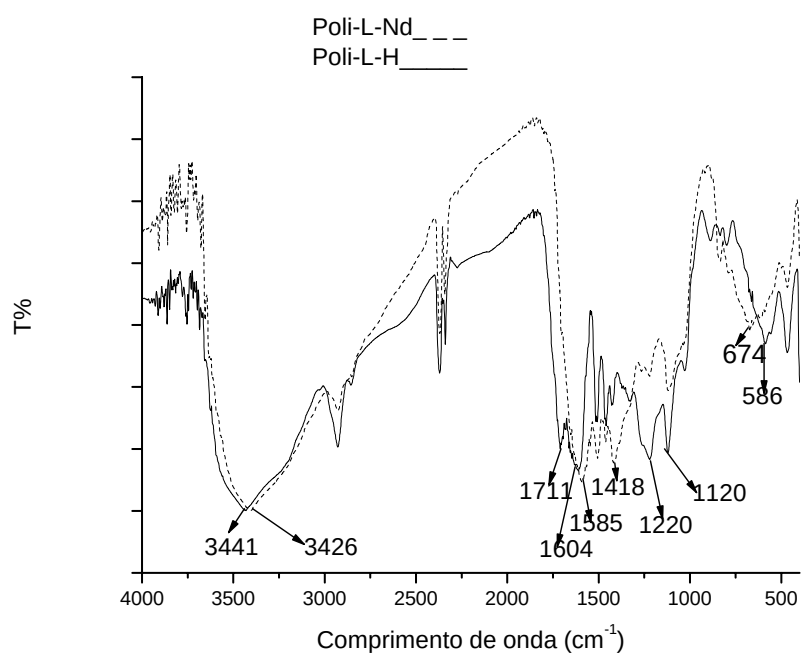


Figura 23-Espectro na região de infravermelho da CML-H junto com espectro da CML-Nd.

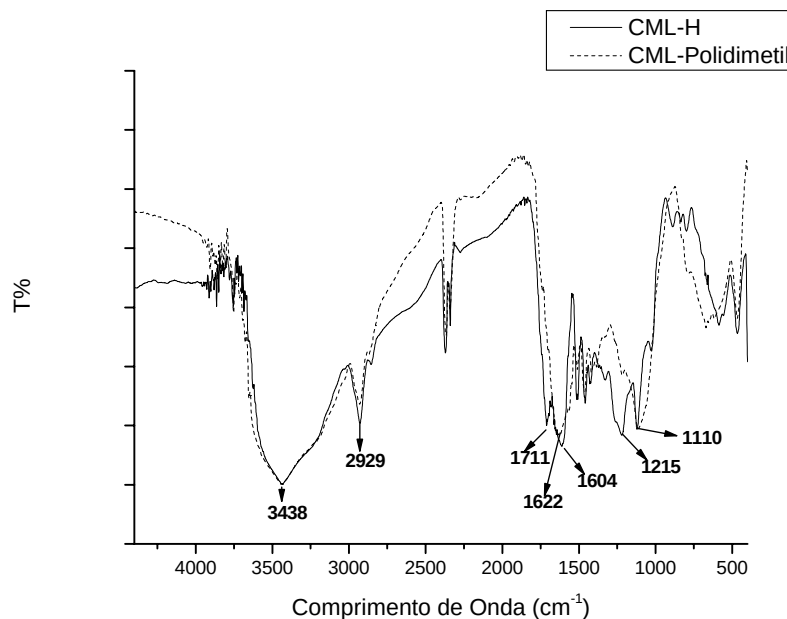


Figura 24-Espectro na região de infravermelho da CML-H junto com espectro da CML com polidimetildialilamônio

Pode-se observar tanto na figura 23 quanto na figura 24 que a banda de carbonila C=O de ácido carboxílico à 1710 cm^{-1} só aparece no espectro de CML-H desaparecendo na CML-Nd e CML com Polidimetil, pois, quando a reação de protonação ocorre, o metal Na dos grupos $-\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ da CML-Na é substituído por prótons H^+ formando grupos carboxílicos $-\text{CH}_2\text{COOH}$. Já na complexação com os íons Nd^{+3} o sódio é substituído pelo Nd e, na reação com o polidimetildialilamônio também não se formam grupos carboxílicos, o que nos permite dizer que a substituição realmente parece ter ocorrido.

A banda intensa vista na figura 23 à aproximadamente 1418 cm^{-1} só é vista no espectro do CML-Nd. Esta banda provavelmente se deve ao estiramento simétrico e assimétrico de C-O, que ocorre quando um ácido (CML-H) é convertido a sal orgânico (CML-Nd).

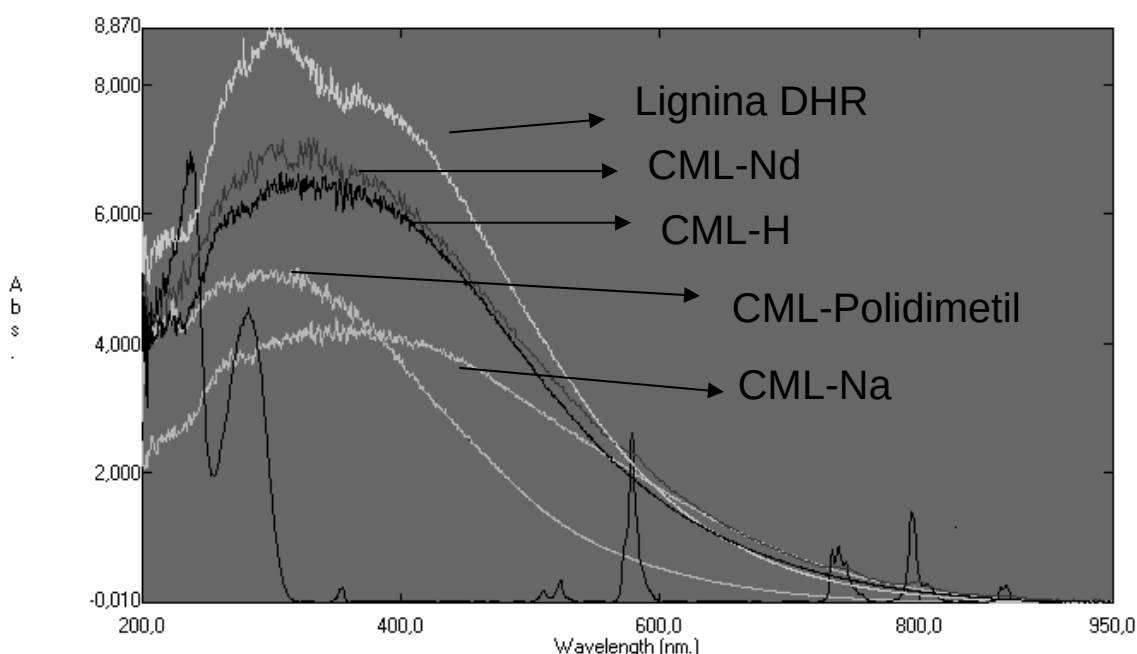
Pode-se ainda observar na figura 23 que a banda referente ao estiramento de OH em torno de 3430 cm^{-1} não varia significativamente após a dopagem com o neodímio. Isto mostra que a eterificação da lignina não elimina de forma significativa as hidroxilas, restando, portanto um grande número de hidroxilas presentes na estrutura da CML-Na. Devemos levar em conta que pelos dados de DS que obtivemos ($\text{DS}=0,43$),

implica na existência de um grande número de hidroxilas que não foram substituídas durante a reação de carboximetilação.

Essas evidências mostram que as reações de protonação e complexação foram bem sucedidas.

3.4.2 Caracterização por espectroscopia de UV/Visível

Com o intuito de confirmar a ocorrência das reações foram feitos espectros de UV/Visível da lignina DEDINI, complexo lignina polidimetildialilamônio, CML-Na, CML-H, CML-Nd e do sal $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.



Figuras 25-Espectros de Absorvância (Kubelka-Munk) para Lignina Bruta (DHR), complexo Lignina-polidialidimetilamônio, CML-Na, CML-H(protonado), CML-Nd (dopado), comparado com Sal $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$

A lignina bruta, Lignina DHR possui um espectro de absorvância no estado sólido (espectro de refletância transformado em absorvância por Kubelka-Munk), que apresenta duas bandas em 300 nm e outra em 380 nm. A derivatização química desta lignina, não altera significativamente seu espectro de absorção no estado sólido, como

pode ser visto na figura 25. No estado sólido (completamente seco), este polieletrólito sódico de lignina mostrado na figura 25 apresenta uma banda bastante larga na região que recobre as duas bandas da lignina não modificada, indo de 250 nm a 500 nm. A complexação deste polieletrólito de lignina com o cloreto de polidimetildialilamônio (um polieletrólito catiônico solúvel em água), produz um composto insolúvel em água que absorve menos em comprimentos de onda superiores, tendo um máximo em torno de 300 nm, absorvendo bem menos na região do visível acima de 400 nm, como se vê na figura 25.

A reação de complexação com íons Nd^{+3} produz um sólido com coloração menos intensa do que todos os outros. A protonação do polieletrólito de lignina produz um espectro de absorção que segue o padrão das outras modificações, e da lignina não modificada, com uma única banda forte em torno de 240 nm e com absorção alta na região do visível.

Quando este polieletrólito de lignina é dopado com nitrato de neodímio, torna-se um sólido insolúvel em água. O espectro de absorção na região do UV/ visível mostra claramente a presença do íon Nd^{3+} cujas bandas de absorção em 580 e 800 nm estão presentes e se referem às transições eletrônicas no visível $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ (580 nm) e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ (800nm) (figura 26).

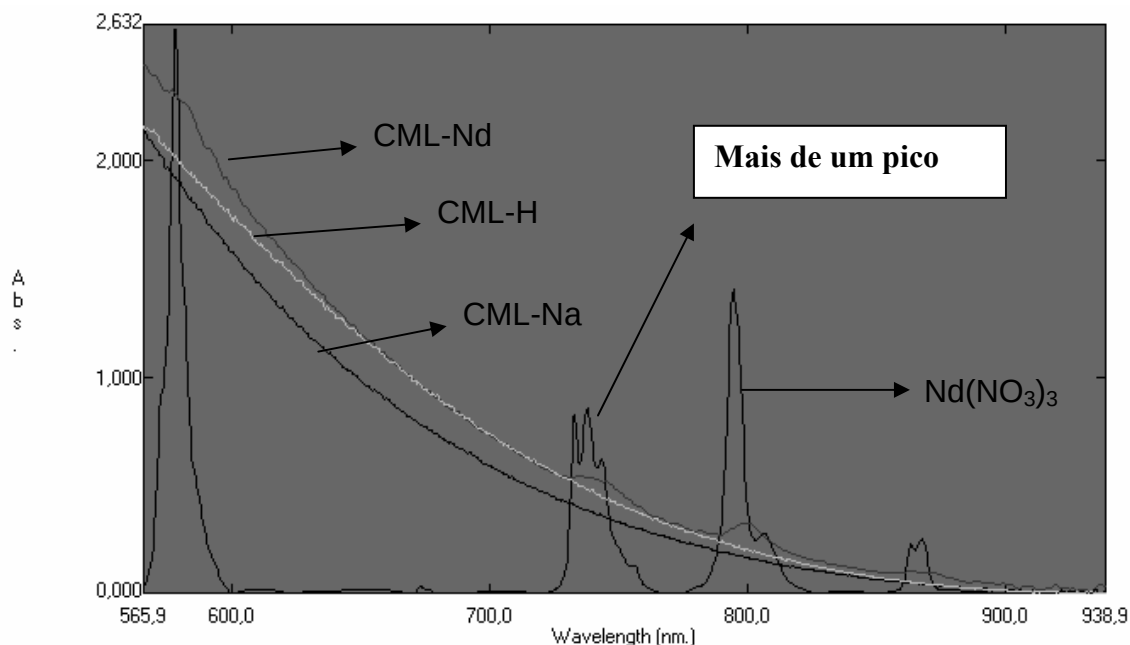


Figura 26-Espectros de Absorção dos Polímeros de lignina sólidos (Kubelka-Munk): CML-H, CML-Na, CML-Nd, comparados com o sal de Neodímio [$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$].

Pode-se observar na figura 26 que as bandas de absorção do neodímio em 750 nm, 800 nm e 880 nm possuem mais de um pico cada, que é característico de um único metal. Observando os mesmos sinais no espectro da CML-Nd, vê-se que agora tais picos se apresentam como uma única banda larga, o que caracteriza o recobrimento de bandas dos materiais na formação do complexo.

A grande seletividade do íon neodímio se mostra ao excitá-lo em 880 nm, pois, neste comprimento de onda consegue-se excitar apenas o íon Nd^{+3} já que as principais bandas de absorção da lignina estão abaixo de 800 nm.

3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica é um método conveniente e útil para a caracterização de materiais orgânicos. A figura 27 mostra as exotérmicas da lignina DEDINI, CML-Na e do complexo CML-Nd. Estas exotérmicas são atribuídas à degradação destes materiais¹³.

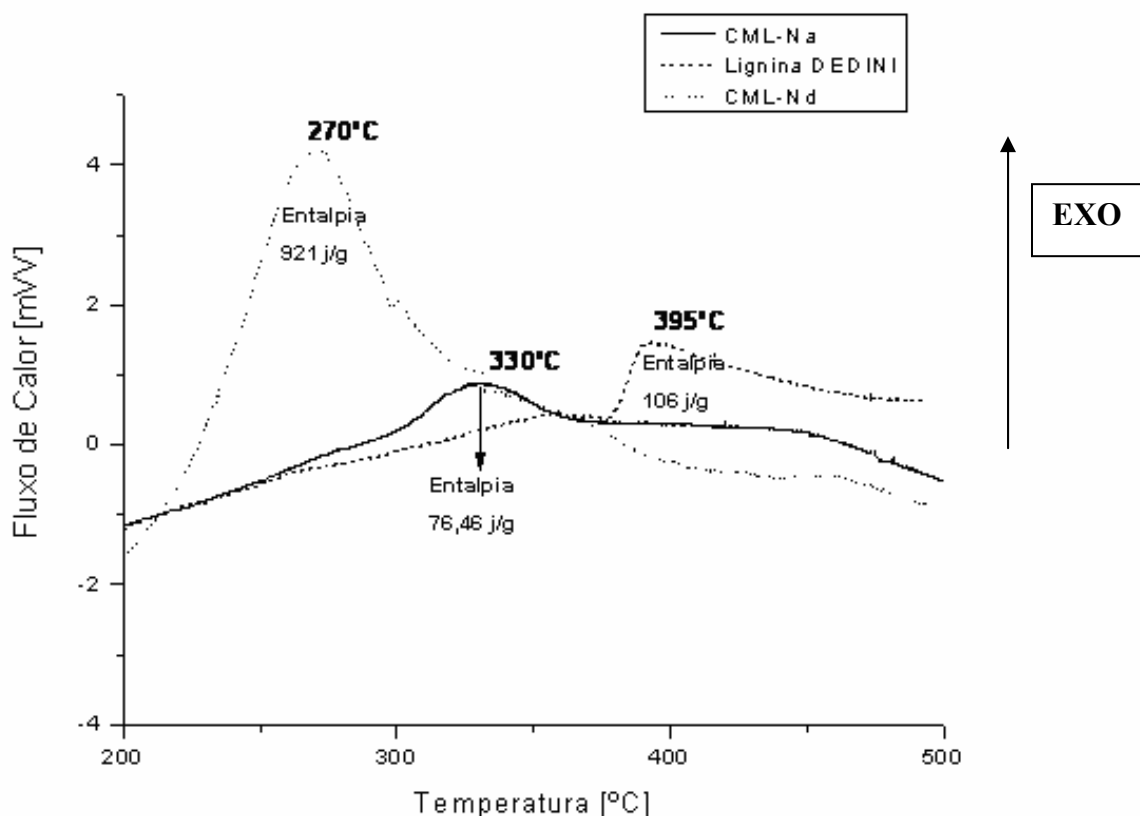


Figura 27-Curvas DSC da lignina DEDINI, CML-Na e do complexo CML-Nd

Assim como foi visto nas curvas DSC do capítulo I, os resultados encontrados aqui foram semelhantes àqueles, pois, podemos observar que a incorporação do íon neodímio na matriz polimérica da lignina também diminuiu a sua temperatura de degradação, sendo a menor de todas. Neste caso a dopagem se dá pela substituição do sódio pelo neodímio na CML-Na. Como o neodímio é trivalente, a estrutura provável da matriz polimérica dopada inclui 3 ligninas para cada íon Nd^{+3} (ver figura 22). A queda provocada nas temperaturas de degradação do material neste caso é de 60° C (de 330° C a 270° C). Isto pode ser indicativo de que a natureza do metal é importante na

degradação do ponto de vista energético, ou seja, no caso do sódio (mono substituído na matriz polimérica dentro do grupo carboximetil sódico) a queda na temperatura de degradação foi de 65° C. A simples substituição do metal sódio pelo neodímio diminui esta energia em mais 60° C na temperatura de degradação ¹³. Por outro lado, o calor liberado no processo de degradação do material não varia significativamente na formação do polieletrólito CML-Na (76,46 j/g para 106 j/g), mas cresce muito ao substituir o sódio pelo neodímio (921 j/g). Neste caso a natureza do metal na estrutura do polieletrólito parece influenciar bastante. Uma possível explicação para a menor temperatura de degradação da CML-Nd em relação às demais é que, provavelmente, a ligação entre os 3 grupos carboxi e o íon neodímio é mais fraca que a ligação entre o sódio e um único grupo carboxi, ocorrendo a quebra dessas ligações a uma temperatura menor. Com a quebra das ligações neodímio-grupo carboxi, deve ocorrer logo em seguida à eliminação de CO₂, que pode gerar outros sítios possíveis de decomposição térmica e o efeito pode se propagar para o esqueleto da lignina, como observado na decomposição da CML-Na no capítulo I.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MARK, H. F. Polyelectrolytes. In: Kroshwitz, J.I. *Encyclopedia de polymer science and engineering*. New York: John. Willey and Sons, v. 17, 1988. p759 .
- 2 JACQUIER, B: Laser spectroscopy of rare earth-doped glass waveguides, *Journal of alloys and compounds*, v.225, p.15-19, 1995.
- 3 HOMMERICH, U.; NYEIN, E. E.; LEE, D. S.; HEIKENFELD, J.; STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M.: Photoluminescence studies of rare earth (Er, Eu, Tm) in situ doped GaN, *Materials Science and Engineering B*, v.105, p.91-96, 2003.
- 4 PITOIS, C.; VESTBERG, R.; RODLERT, M.; MALMSTROM, E.; HULT, A.; LINDGREN, M.: Fluorinated dendritic polymers and dendrimers for waveguide applications, *Optical Materials*,v.21, p.499-506, 2002.
- 5 SLOOFF, L. H.; POLMAN, A.; CACIALLI, F.; FRIEND, R. H.; HEBBINK, G. A.; VEGGEL, F.C.J.M.; REINHOUDT, D.N.: Near- infrared electroluminescence of polymer light-emitting diodes doped with a lissamine- sensitized Nd⁺³ complex, *Applied Physics Letters*,v. 78, n.15, p.2122, 2001.
- 6 SUN, W.; JIANG, L.; WENG, J.; HE, B.; CEN, D.; SHEN, Z.: A novel bithiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes, *Reactive & Functional Polymers*, v.55, p.249-254, 2003.
- 7 SILVA, C. M.; RUGGIERO, R.; CRUZ, W. O.; MARLETTA, A. *Near-infrared emission of Nd-PSS films*. Trabalho apresentado no BWSP 2005.
- 8 HECHT, J. Entendendo Fibras Óticas, *Ed. Berkeley*: São Paulo, 1993, p.553.
- 9 MOELER, T.; Comprehensive inorganic chemistry the Chemistry of the Lanthanides. *Chapman & Hall, LTD*: London, v.4, p.171, 1973.

- 10 TRIFONOV, D.N.; O Preço da Verdade. *Ed. Mir Moscovo*: v.16, 1988.
- 11 MINISCALCO, W.J.; Óptical and Eletronic Properties of Rare Earth Íons in Glasses: in Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers. *Ed. Marcel Dekker*: v.44, 1993.
- 12 PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; SAMPAIO, J. A.; GAMA, S.; BAESSO, M. L.; Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Contendo Nd^{+3} . *Química Nova*: v.23, n:2, p 161-166, 2000.
- 13 TSUJIYAMA, S.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC Thermograms of Wood and its Components. Department of Forest Science, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University. Kyoto, *Thermochimica Acta*, 2000. v.351, p. 177-181.

4 CONCLUSÕES

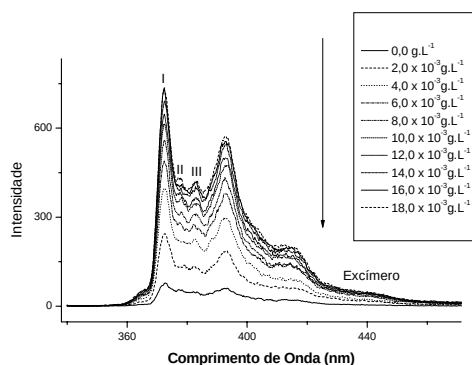
É possível produzir polieletrólitos a partir da lignina de bagaço de cana de açúcar, com propriedades características interessantes do ponto de vista de aplicações. A eterificação da lignina na primeira modificação gera um produto solúvel em água que pode ser também utilizado como agente de transferência de fase na estabilização de suspensões. A substituição do próton da hidroxila pelo grupo carboxi de sódio, na reação mostrou um coeficiente de substituição da ordem de 42% baseado na unidade C₉ da lignina. O sistema em solução aquosa produz micelas (ou agregados) acima de concentração micelar crítica de $14 \times 10^{-3} \text{ g.dm}^{-3}$. A complexação do polieletrólito com o íon neodímio (Nd^{+3}), produz um aglomerado insolúvel, em quantidades estequiométricas que confirmam o grau de substituição obtido. Medidas espectroscópicas na faixa do UV/Visível, Infravermelho, mostram a substituição, confirmados com segurança por medidas de parâmetros térmicos de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).

5 Sugestões para trabalhos futuros

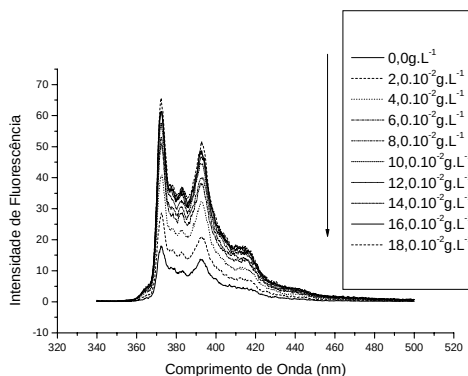
- Fazer a caracterização dos produtos formados (CML-Na, CML-H, CML-Nd), utilizando técnicas como RMN¹³C e RMN¹H.
- Avaliar através de técnicas apropriadas o tamanho das moléculas de lignina DHR
- Avaliar seu potencial como seqüestrante de metais em solução aquosa.
- Avaliar sua utilização como estabilizante de suspensão aquosa de alumina no processo de fabricação de cerâmicas.

6 APÊNDICE

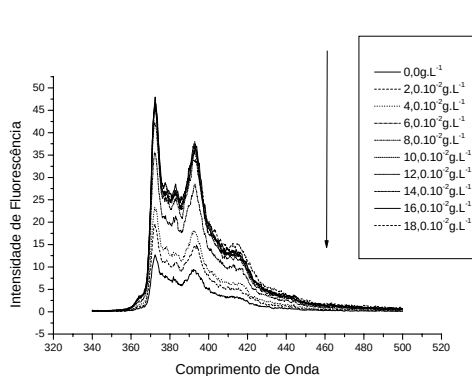
Apêndice/ Espectros de emissão



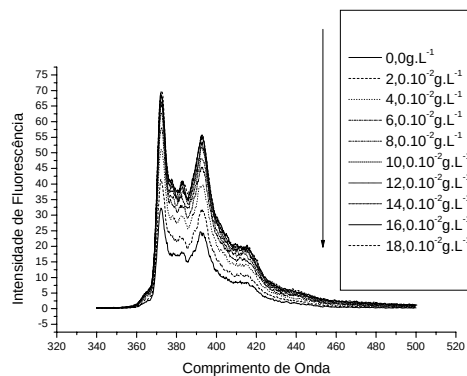
Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-Na etanol absoluto (04/02)



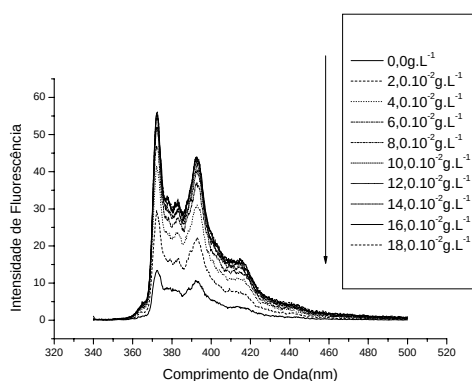
Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-Na isopropanol (23/02)



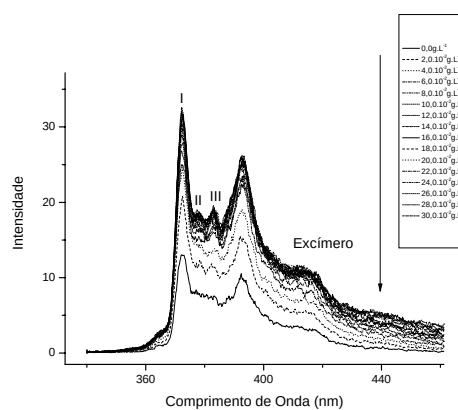
Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-na isopropanol (03/03)



Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-Na etanol absoluto (04/03)

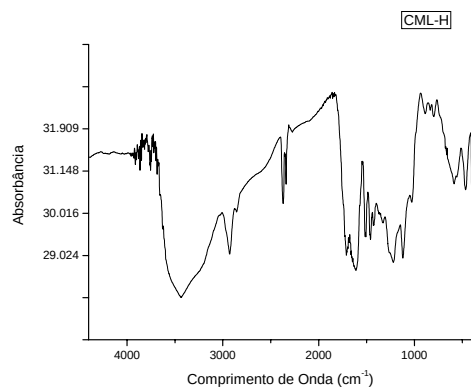


Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-Na isopropanol (03/03)

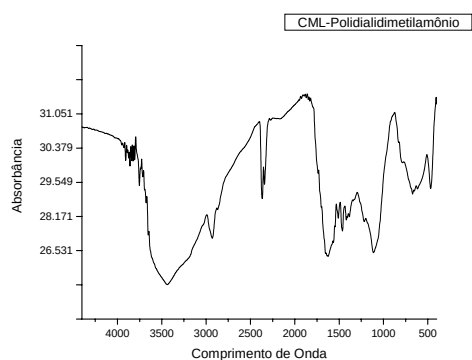


Espectro de Emissão do pireno em água com diferentes concentrações de CML-Na etanol absoluto (03/06)

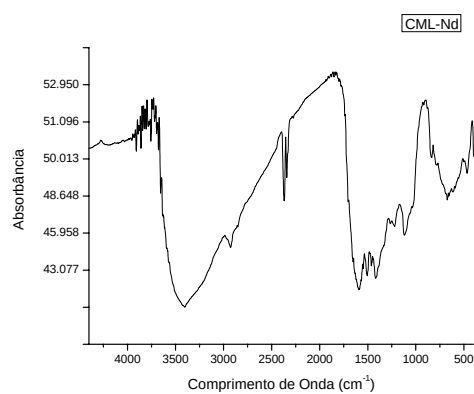
Apêndice/ Espectros IR



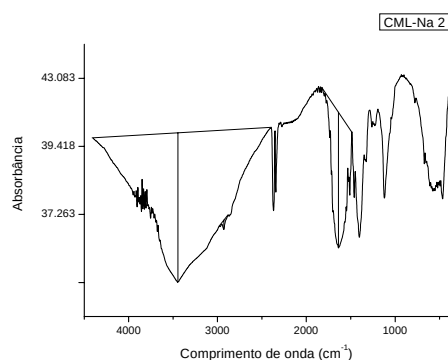
Espectro de infravermelho da carboximetil lignina protonada



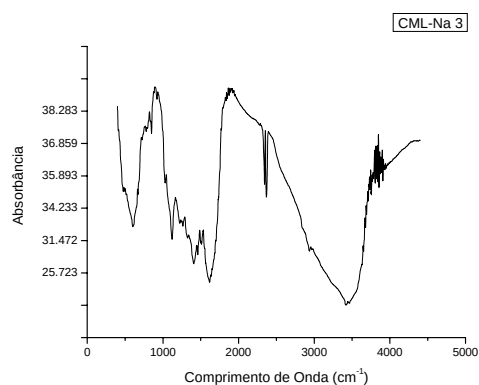
Espectro de infravermelho da carboximetil lignina reagida com polidialildimetilamônio



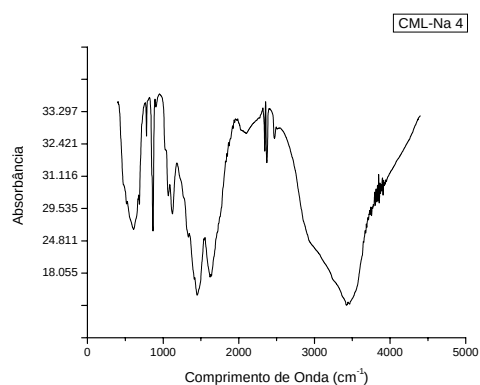
Espectro de infravermelho da carboximetil lignina de neodímio



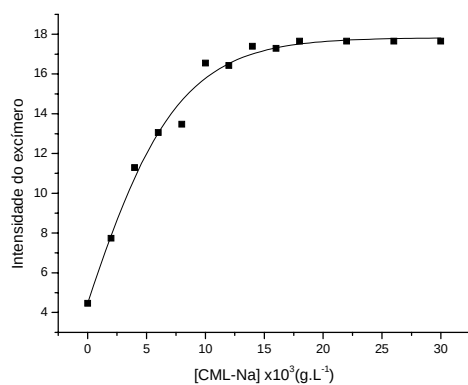
Espectro de infravermelho da CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI em Etanol absoluto



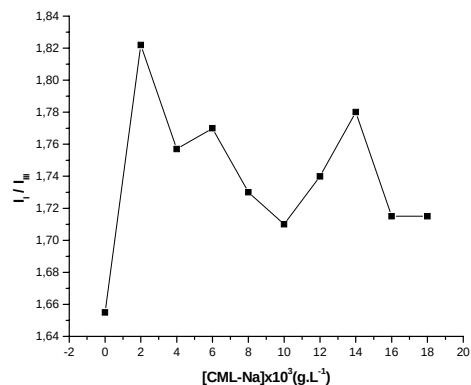
Espectro de infravermelho da CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI em isopropanol



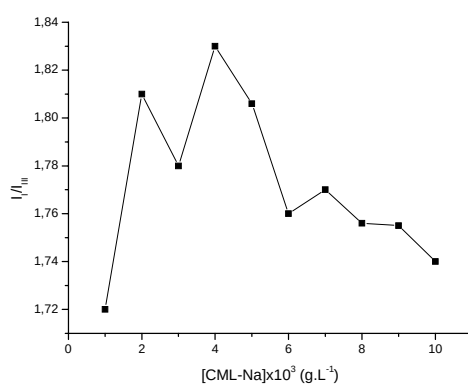
Espectro de infravermelho da CML-Na produzida a partir da lignina DEDINI em Etanol



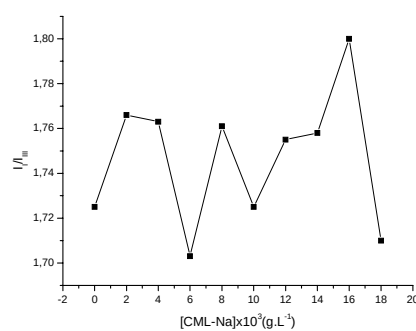
Intensidade de fluorescência do excímero de pireno em diferentes concentrações de CML-Na Etanol



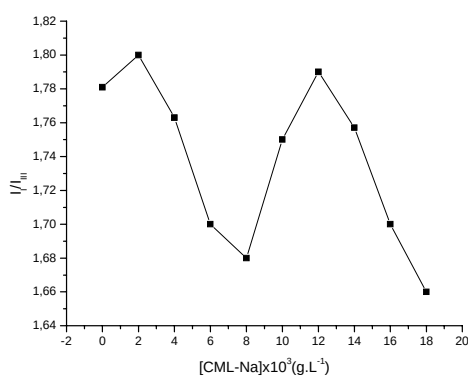
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes concentrações de CML-Na Etanol



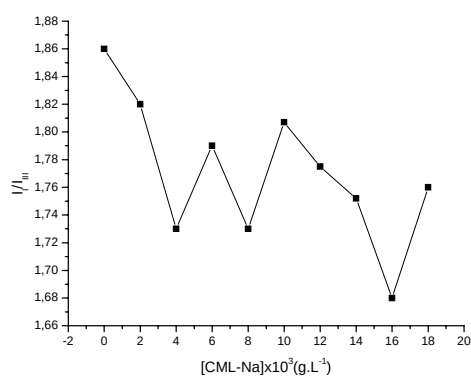
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes Concentrações de CML-Na isopropanol



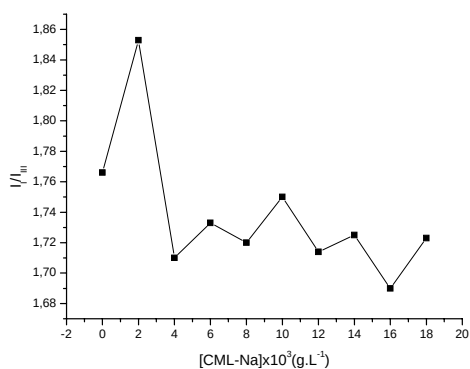
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes concentrações de CML-Na etanol



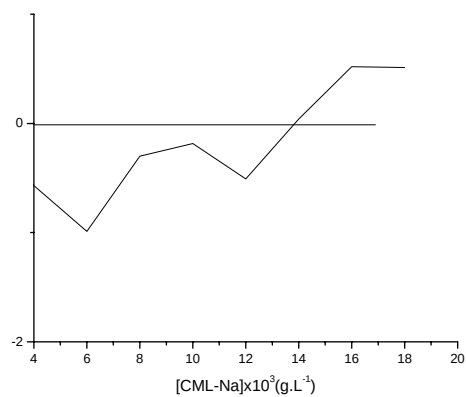
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes Concentrações de CML-Na isopropanol



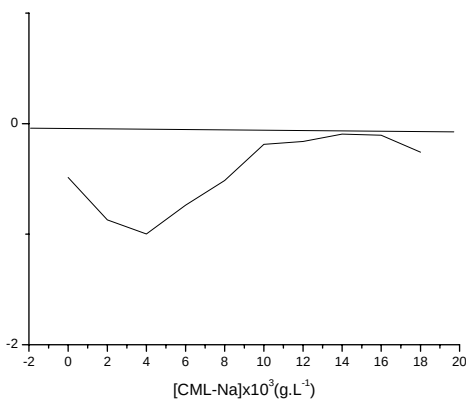
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes concentrações de CML-Na etanol



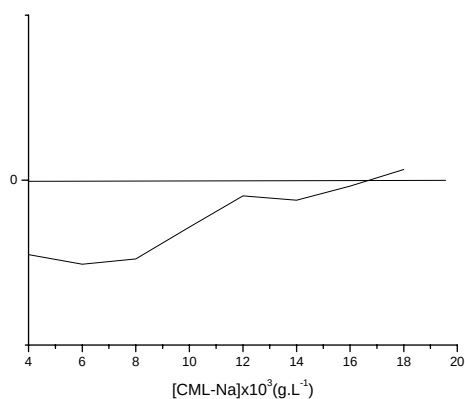
Relação das bandas I e III do pireno em diferentes Concentrações de CML-Na isopropanol



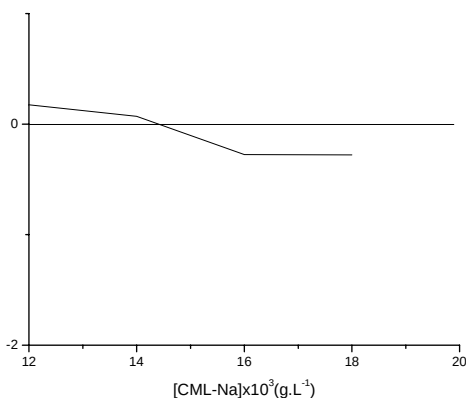
Curva $\Delta^2/\Delta C^2$ a 372,5nm versus concentração de CML-Na para soluções de pireno 1×10^{-1} Mol.dm⁻³



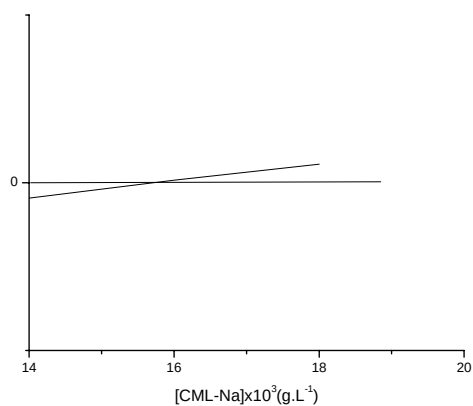
Curva $\Delta^2/\Delta C^2$ a 372,5nm versus concentração De CML-Na, para soluções de pireno 1×10^{-5} mol.dm⁻³



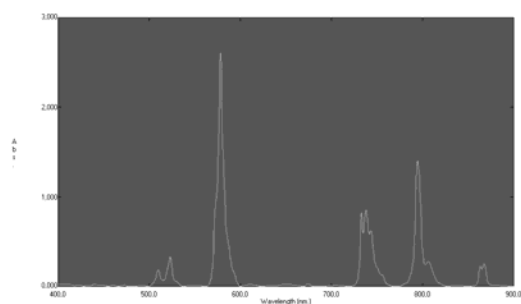
Curva $\Delta^2/\Delta C^2$ a 372,5nm versus concentração de CML-Na para soluções de pireno 1×10^{-5} mol.dm⁻³



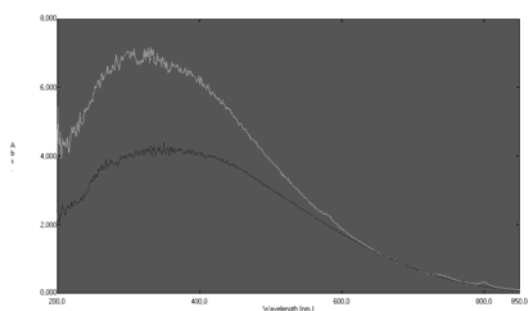
Curva $\Delta^2/\Delta C^2$ a 372,5nm versus concentração De CML-Na para soluções de pireno 1×10^{-5} mol.dm⁻³



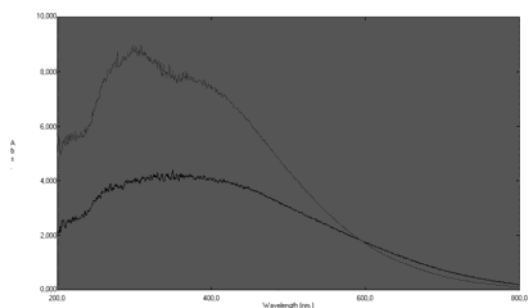
Curva $\Delta^2/\Delta C^2$ a 372,5 nm versus concentração de CML-Na para soluções de pireno $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



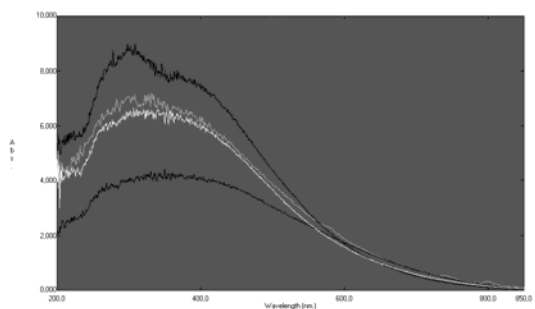
Espectro de absorção UV/Visível de solução aquosa de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$



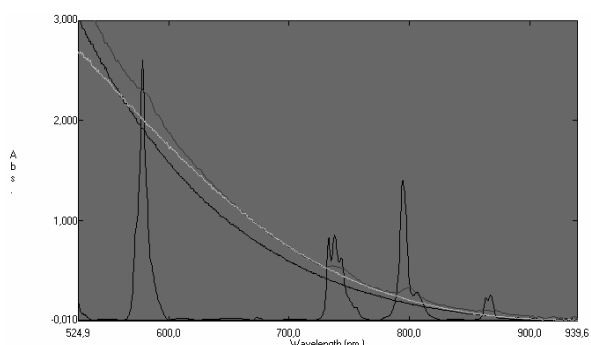
Espectro de absorção UV/Visível de amostras sólidas De CML-Na e CML-Nd



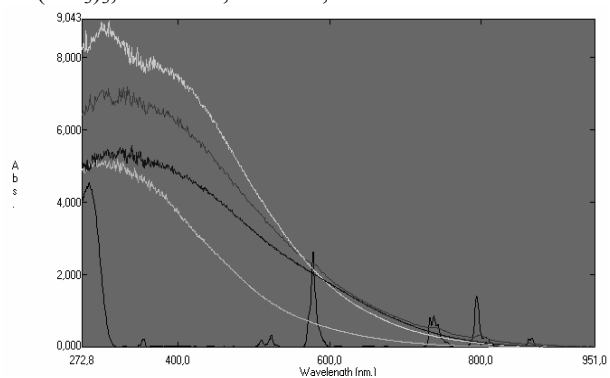
Espectros de absorção UV/Visível de amostras sólidas de Lignina DEDINI e CML-Na



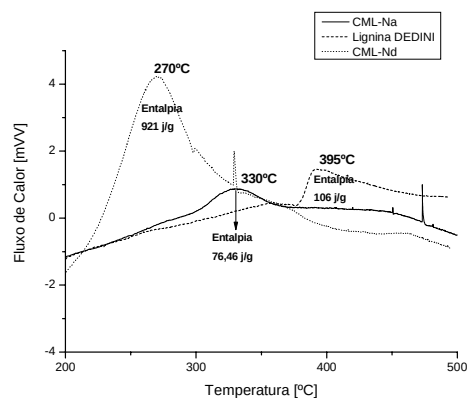
Espectros de absorção UV/Visível de amostras sólidas de Lignina DEDINI, CML-Na, CML-Nd e CML-H.



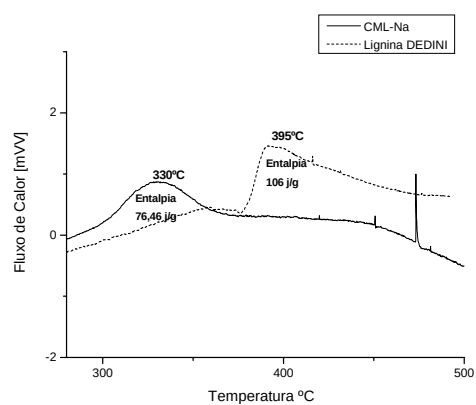
Espectros de absorção UV/Visível de amostras sólidas de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, CML-Nd, CML-H, CML-Polidimetil



Espectros de absorção UV/Visível de amostras sólidas de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, CML-Nd, CML-Na, CML-H, CML-Poli.



Curvas de DSC da CML-Na, CML-Nd, Lignina DEDINI



Curvas de DSC da CML-Na e Lignina DEDINI

7 Produção bibliográfica

7.1 Trabalhos em Eventos

Funcionalização de lignina de bagaço com íons de terras raras, Reinaldo Ruggiero, Alain Castellan, Alexandre Marletta, Leandro Gustavo da Silva, Inácio Ramos Leite, Fernando Rosa Gomes e Cristiano Soares de Souza, XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, novembro de 2005.

Estudo Espectroscópico da Fotoproteção de Fibras de Bagaço de Cana, Reinaldo Ruggiero, Antonio E. da Hora Machado, Leandro Gustavo da Silva, Renata Faria de Souza, Cristiano Soares de Souza, Inácio Ramos Leite e Fernando Rosa Gomes, XIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, novembro de 2005.

Estudo de polieletrólito de lignina de bagaço de cana de açúcar como agente estabilizante de suspensões de alumina, Cristiano Soares de Souza, Bianca Machado Cerrutti, Elizabete Frollini, Reinaldo Ruggiero e Alain Castellan, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, maio de 2006.

Estudo de lignina modificada de bagaço e dopada com neodímio, por calorimetria diferencial de varredura (DSC), Cristiano Soares de Souza, Reinaldo Ruggiero, Elizabete Frollini, Leandro Gustavo da Silva, Fernando Rosa Gomes, Inácio Ramos Leite, Daniel Alves Cerqueira, Guimes Rodrigues Filho, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, maio de 2006.