

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COPOLÍMEROS GRAFTIZADOS DE QUITINA  
E QUITOSANA COM MONÔMEROS ACRÍLICOS, ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE  
Ca (II) E APLICAÇÕES NA TECNOLOGIA DO PAPEL.**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
"MESTRE EM CIÊNCIAS"**

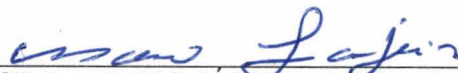
**LIGIA FURLAN**

**FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
MARÇO DE 1993.**

COPOLÍMEROS GRAFTIZADOS DE QUITINA E QUITOSANA COM MONÔMEROS  
ACRÍLICOS. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE Ca (II) E APLICAÇÕES NA  
TECNOLOGIA DO PAPEL.

LIGIA FURLAN

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



PROF. Dr. MAURO CÉSAR MARGHETTI LARANJEIRA

ORIENTADOR



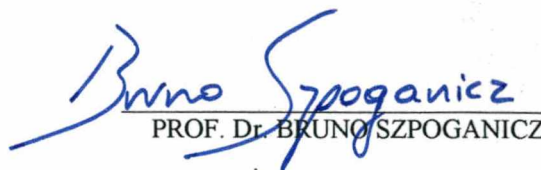
PROF. Dr. BRUNO SZPOGANICZ

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. Dr. MAURO CÉSAR MARGHETTI LARANJEIRA



PROF. Dr. BRUNO SZPOGANICZ



PROF. Dr. LUIZ FERNANDO DIAS PROBST

DEDICO ESTE TRABALHO COM  
MUITO CARINHO AOS MEUS  
QUERIDOS PAIS...

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela sua grande luz.

Ao professor Dr. Mauro C. M. Laranjeira, pela sua grande ajuda em todos os momentos na realização deste trabalho e sobretudo pela amizade.

Ao professor Dr. Eduardo Stadler e as professoras Dras. Maria de Nazaré de Matos Sanchez e Marilene Klug, por toda contribuição e pelo constante carinho.

A todos os amigos do laboratório Q.M.C.312, em especial ao professor Valfredo Tadeu de Fávere, por todo apoio, colaboração e amizade e ao amigo Clóvis Antônio Rodrigues pelo grande auxílio e disposição dispensada na confecção deste trabalho.

Ao professor Dr. Ivan Gonçalves de Souza, pelo seu grande incentivo.

Ao professor Dr. Bruno Szpoganicz, pelas valiosas sugestões e como coordenador por estar sempre disposto a entender a posição de seus alunos.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Dias Probst, pela gentileza na correção deste trabalho.

Ao professor Dr. Rosendo Augusto Yunes, pelo empréstimo do seu agitador mecânico para a realização da parte inicial deste trabalho.

Ao professor Dr. Yoshitaka Gushiken e ao Ubirajara Rodrigues do Instituto de Química da UNICAMP, pelo auxílio na obtenção dos espectros infravermelho com Transformada de Fourier.

Ao amigo Noel Levi, da Companhia Paranaense de Energia Elétrica, pela atenção e disponibilidade na realização dos testes de rigidez dielétrica.

A Elisa H. S. Moecke, por toda sua contribuição.

Ao técnico Ivens Wagner de Abreu Jr., do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC (LABMAT), pelo grande auxílio na realização dos testes de tração mecânica.

A Regina C. Zimmermann, pela colaboração no início do trabalho.

Aos funcionários da secretaria de Pós-graduação em Química, Jadir e Graça, pela atenção dispensada e aos demais funcionários do Departamento de química, sempre prestativos.

As "meninas da biblioteca", pela ajuda e paciência na devolução dos livros quase sempre atrasados.

A todos os amigos do curso de Pós-Graduação, que as amizades nos façam crescer cada vez mais como seres humanos.

A toda minha família, em especial as minhas queridas irmãs, sem palavras.

A CAPES/ CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, quero agradecer aos demais professores do Departamento de Química da UFSC, pelos conhecimentos transmitidos, que possibilitaram a conquista de mais este espaço hoje.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRAC.....	xv
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos e Relevância do Trabalho.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Conceitos Básicos: Polímeros e Polimerização.....</b>	<b>2</b>
1.2.1. Reações de Polimerização.....	3
i) Polimerização via Adição.....	3
ii) Polimerização por Condensação.....	4
iii) Polimerização por Emulsão.....	4
<b>1.3. Copolímeros e Reações de Copolimerização.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4. Tipos de Iniciação Para Reações de Copolimerização.....</b>	<b>6</b>
1.4.1. Geração de Radicais Livres.....	6
1.4.2. Iniciação Química.....	7
1.4.3. Iniciação por Radiação Eletromagnética.....	8
1.4.3.1. Química da Radiação de Polímeros.....	9
<b>1.5. Elemento Cério-Ocorrência e Propriedades.....</b>	<b>10</b>
1.5.1. Utilização de Cério(IV) como iniciador redox.....	10
<b>1.6. Química dos Biopolímeros: Quitina e Quitosana.....</b>	<b>13</b>
1.6.1. Ocorrência da Quitina.....	13
1.6.2. Estrutura Química da Quitina, Propriedades e Aplicações.....	14
1.6.3. Solubilidade.....	17
1.6.4. Ocorrência da Quitosana e Propriedades.....	17
1.6.5. Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana.....	19

	i) Espectroscopia Infravermelho.....	19
	ii) Titulação Potenciométrica.....	20
<b>1.7.</b>	<b>Degradação de Polímeros.....</b>	<b>21</b>
<b>1.8.</b>	<b>Aplicações da Quitina e Quitosana.....</b>	<b>24</b>
<b>1.9.</b>	<b>Propriedades da Acrilamida.....</b>	<b>25</b>
	1.9.1. Poliacrilamida.....	26
	1.9.1.1. Propriedades Químicas.....	27
	i) Reação de Hidrólise.....	27
	ii) Reação de Metilação.....	27
	iii) Reação de Mannich.....	28
	iv) Reação de Hofmann.....	28
	1.9.1.2. Processamento Industrial.....	28
	1.9.2. Ácido Acrílico.....	29
	1.9.2.1. Ácido Poliacrílico.....	30
<b>1.10.</b>	<b>Química do Papel.....</b>	<b>30</b>
	1.10.1. Histórico.....	30
	1.10.2. Matérias Primas para a Produção de Papel.....	31
	1.10.3. Obtenção da pasta celulósica ou Polpa.....	32
	1.10.4. Importância dos Aditivos na Produção De Papel.....	32
	1.10.5. Alguns Aditivos Utilizados na Indústria de Papel.....	33
	i) Aditivos Derivados da Celulose.....	33
	ii) Polímeros de Acrilamida.....	33
	iii) Mecanismo de Resistência.....	33
	1.10.6. Processos de Tratamento na Superfície do Papel.....	33
	1.10.7. Propriedades Químicas.....	34
	1.10.8. Propriedades Físicas do Papel.....	34
	i) Força de Tensão.....	34
	ii) Força de ruptura.....	36
	iii) Força de Estilhamento.....	36
<b>1.11.</b>	<b>Característica Elétrica dos Materiais.....</b>	<b>36</b>
	1.11.1. Rigidez Dielétrica.....	36
<b>1.12.</b>	<b>Estudos de Adsorção.....</b>	<b>37</b>
	1.12.1. Cimentos Dentários.....	38
	<b>CAPÍTULO II</b>	
	<b>PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>

<b>2.1.</b>	<b>Reagentes.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2.</b>	<b>Equipamentos.....</b>	<b>41</b>
<b>2.3.</b>	<b>Extração da Quitina.....</b>	<b>42</b>
	2.3.1. Síntese da Quitosana.....	45
<b>2.4.</b>	<b>Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana.....</b>	<b>45</b>
	2.4.1. Titulação Potenciométrica.....	45
	2.4.2. Espectroscopia Infravermelho.....	47
<b>2.5.</b>	<b>Preparação das Reações de Graftização de Monômeros Vinílicos sobre Quitina e Quitosana.....</b>	<b>49</b>
	2.5.1. Preparação das Soluções de Cério (IV).....	49
	2.5.2. Graftização da Acrilamida sobre Quitina.....	49
	2.5.3. Graftização da Acrilamida sobre Quitosana.....	51
	2.5.4. Graftização do Ácido Acrílico sobre Quitina.....	51
	2.5.5. Determinação das Porcentagens de Graftização e Eficiência.....	52
<b>2.6.</b>	<b>Reações de Polimerização.....</b>	<b>53</b>
	2.6.1. Polimerização da Acrilamida.....	53
	2.6.2. Polimerização do Ácido Acrílico.....	54
<b>2.7.</b>	<b>Mistura Física.....</b>	<b>57</b>
	2.7.1. Quitina e Poliacrilamida.....	57
	2.7.2. Quitina e Ácido Poliacrílico.....	57
<b>2.8.</b>	<b>Impregnação dos Papéis de Filtro, Kraft e Isolante.....</b>	<b>57</b>
	2.8.1. Impregnação dos Papéis de Filtro e Semi-Kraft.....	57
	2.8.2. Impregnação do Papel Isolante.....	58
	2.8.3. Testes de Rigidez Dielétrica.....	58
<b>2.9.</b>	<b>Estudos da Adsorção de Ca (II) sobre a Quitina e Quitina Graftizada com Ácido Poliacrílico.....</b>	<b>59</b>
	2.9.1. Preparação da Solução De EDTA 0.1M.....	59
	2.9.2. Preparação da Solução de CaCO <sub>3</sub> 5 x 10 <sup>-3</sup> M.....	59
	2.9.3. Efeito do pH na Adsorção de Ca(II) sobre a Quitina e Quitina-g-(PAA).....	59
	2.9.4. Cinética de Adsorção de Ca (II) sobre a Quitina e Quitina-g-(PAA).....	61
	2.9.5. Isotermas de Adsorção da Quitina e Quitina-g-(PAA).....	61
	2.9.6. Concentração do Metal Em Solução.....	61



<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1. Reações de Graftização da Quitina com Poliacrilamida.....</b>	<b>63</b>
3.1.1. Efeito da Concentração do Iniciador redox.....	63
3.1.2. Efeito da Concentração do Monômero.....	64
<b>3.2. Mecanismo da Graftização.....</b>	<b>66</b>
<b>3.3. Evidência da Graftização.....</b>	<b>69</b>
3.3.1. Espectroscopia Infravermelho.....	70
3.3.2. Análise Elementar.....	74
3.3.3. Mistura Física.....	74
<b>3.4. Testes de Tração Realizados nos Papéis de Filtro Semi-Kraft e Isolante.....</b>	<b>78</b>
<b>3.5. Rigidez Dielétrica.....</b>	<b>80</b>
<b>3.6. Estudo de Adsorção.....</b>	<b>81</b>
 <b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
 <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>98</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Fontes comerciais e ocorrência da quitina/quitosana.....	14
Tabela 2.	Algumas características físico-químicas gerais da quitina e quitosana.....	18
Tabela 3.	Efeito da concentração do iniciador cério(IV) na graftização da acrilamida sobre quitina.....	64
Tabela 4.	Efeito da concentração do monômero acrilamida na graftização sobre quitina com o iniciador redox (IV).....	65
Tabela 5.	Análise elementar para a quitosana, quitina, PAM, e copolímeros graftizados.....	74
Tabela 6.	Determinação da resistência à tração do papel filtro com e sem tratamento prévio da superfície.....	78
Tabela 7.	Determinação da resistência à tração do papel semi-kraft com e sem tratamento prévio da superfície.....	79
Tabela 8.	Determinação da resistência à tração do papel isolante com e sem tratamento prévio da superfície.....	79
Tabela 9.	Testes de rigidez dielétrica realizados sobre o papel isolante.....	81
Tabela 10.	Adsorção de íons Ca(II) para a quitina, quitosana com %D=97, quitina fosfatada insolúvel, quitosana fosfatada insolúvel e quitina-g-(PAA) (%G=45).....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representação de cadeias poliméricas.....	3
Figura 2.	Classificação de polímeros e copolímeros.....	5
Figura 3.	Estrutura química da quitina, quitosana e celulose.....	16
Figura 4.	Curva termogavimétrica da quitosana em nitrogênio e em fluxo de ar e Termograma DSC.....	23
Figura 5.	Estrutura da poliacrilamida na forma aniônica, não-catiônica e catiônica.....	26
Figura 6.	Esquema do teste de tração do papel.....	35
Figura 7.	Estrutura do ácido galacturônico.....	38
Figura 8.	Esquema explicando a estrutura do cimento de ionômero de vidro..	39
Figura 9.	Componentes da casca de camarão e etapas de separação.....	43
Figura 10.	Espectro da quitina tirado em KBr.....	44
Figura 11.	Curva de titulação potenciométrica para a quitosana.....	46
Figura 12.	Espectro infravermelho da quitosana mostrando o método da linha base, tirado em filme.....	48
Figura 13.	Esquema reacional para a preparação dos copolímeros graftizados de quitina/quitosana.....	50
Figura 14.	Espectro infravermelho da poliacrilamida, tirado em KBr.....	55
Figura 15.	Espectro infravermelho do ácido poliacrílico, tirado em KBr.....	56
Figura 16.	Esquema reacional para o estudo da adsorção de Ca (II) sobre a quitina-g-(PAA).....	60
Figura 17.	Evidência da copolimerização com graftização pela fotólise de soluções degaseadas de PVA e íons uranila na presença de acrilamida.....	69
Figura 18.	Espectro infravermelho da quitosana graftizada com poliacrilamida, tirado em KBr.....	71
Figura 19.	Espectro infravermelho da quitina graftizada com poliacrilamida, tirado em KBr.....	72
Figura 20.	Espectro infravermelho da quitina graftizada com ácido poliacrílico, tirado em KBr.....	73
Figura 21.	Espectro infravermelho da quitina após extração da mistura física com ácido poliacrílico, tirado em KBr.....	76

Figura 22. Espectro infravermelho da quitina após extração da mistura física com poliacrilamida, tirado em KBr.....	77
Figura 23. Efeito do pH na adsorção de Ca (II) sobre a quitina em meio aquoso.....	83
Figura 24. Cinética de adsorção de Ca (II) sobre a quitina em meio aquoso.....	84
Figura 25. Isoterma de adsorção de Ca (II) sobre a quitina em meio aquoso....	85
Figura 26. Efeito do pH na adsorção de Ca (II) sobre a quitina-g-(PAA) em meio aquoso.....	86
Figura 27. Cinética de adsorção de Ca (II) sobre a quitina-g-(PAA) em meio aquoso.....	87
Figura 28. Isoterma de adsorção de Ca (II) sobre a quitina-g-(PAA) em meio aquoso.....	88
Figura 29. Linearização da isoterma de Langmuir para a quitina-g-(PAA) complexada com Ca (II) em meio aquoso.....	89
Figura 30. Linearização da isoterma de Langmuir para a quitina complexada com Ca (II) em meio aquoso.....	90
Figura 31. Espectro infravermelho com Transformada Fourier para a quitina-g-(PAA), tirado em KBr.....	93
Figura 32. Espectro infravermelho com Transformada Fourier para a quitina-g-(PAA) complexada com Ca (II), tirado em KBr.....	94
Figura 33. Mecanismo Postulado para a adesão de cimentos de poliacrilato e ionômero de vidro ao esmalte e a dentina.....	95

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

MA-	Metacrílico de metila
(acac) <sub>2</sub>	Acetilacetato
MEHQ-	Monometil éter de hidroquinona
AN-	Acrilonitrila
CMC-	Carboximetilcelulose
M-	Monômero
AA-	Ácido Acrílico
PAA-	Ácido Poliacrílico
AAM-	Acrilamida
PAM-	Poliacrilamida
CAN-	Nitrato de Cério (IV) amoniacal
GP-	Grau de Polimerização
%D <sub>1</sub>	Grau de Desacetilação
%G-	Porcentagem de graftização
%E-	Porcentagem de eficiência
DSC-	Calorímetro de Varredura Diferencial
Tg-	Curva Termogravimétrica
σ-	Força de tensão (N/Cm <sup>2</sup> )
Er-	Rigidez Dielétrica (KV.mm <sup>-1</sup> )
ε-	Distensão do papel (%)
n <sup>s</sup> -	Capacidade máxima de Adsorção (mM)
n <sub>2</sub> <sup>S</sup> -	Quantidade de metal adsorvido em mMoles por grama de Polímero.
[Me]-	Concentração de íons cálcio no equilíbrio (mM)
Quitina-g-(PAA)-	Quitina Graftizada com Ácido Poliacrílico
Quitina-g-(PAM)-	Quitina Graftizada com Poliacrilamida
Quitosana-g-(PAM)-	Quitosana Graftizada com Poliacrilamida
Insol-P-Quitina -	Quitina fosfatada insolúvel
Insol-P-Quitosana -	Quitosana fosfatada insolúvel

## RESUMO

O presente trabalho descreve a reação de graftização de monômeros acrílicos sobre quitina / quitosana, utilizando o íon  $Ce^{4+}$  como iniciador redox.

Os efeitos da variação das concentrações do iniciador cério (IV) e da acrilamida sobre a porcentagem de eficiência e graftização foram realizados a fim de compreender o mecanismo do processo estudado.

A evidência da graftização foi confirmada através do mecanismo da reação, da mistura física, da espectroscopia infra-vermelho e micro-análise.

As soluções dos copolímeros graftizados de quitosana e poliacrilamida com grau de graftização de 5% e 15% foram adicionadas à superfície de papel Kraft, resultando na melhoria das propriedades mecânicas, sem alterar a sua isolabilidade.

O copolímero de quitina graftizada com ácido poliacrílico mostrou uma capacidade para complexação de íons  $Ca^{2+}$ , através de estudos de efeito do pH, isotermas e cinéticas de adsorção, visando uma possível aplicação como ionômero de vidro.

## ABSTRACT

The present work describes the graft copolymerization of acrylic monomers (acrylamide /acrylic acid) onto chitin /chitosan using ceric ammonium nitrate as redox initiator in aqueous medium.

In order to provide subsidies to an understanding of the mechanism of the grafting reaction, the effects of variation of initiator and acrylamide concentrations have been studied.

The percentages of grafting and the efficiency of the process were calculated.

The evidence of grafting was also confirmed by elemental analysis, infrared spectroscopy and efficiency of the solvent used in the extraction of homopolymer in the graft reaction and physical mixture.

A surface treatment of filter and kraft paper with chitosan and copolymer polyacrylamide-chitosan solutions improved the tensile strength of paper.

It is important to remark that in the kraft paper treatment, the improvement of mechanical resistance was observed without decrease of its insulating capacity.

The graft copolymers polyacrylic acid- chitin were found to have good complexing ability for ions  $\text{Ca}^{2+}$ , verified by investigation the adsorption parameters, such as, pH effect, isotherms and rate adsorption.

Thus the graft copolymer is promising as a new material for an application in dentistry as glass ionomer.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Uma grande preocupação da indústria química, tem sido o desenvolvimento de produtos que são úteis em grande escala e economicamente viáveis. Ultimamente, métodos alternativos e a obtenção de novos produtos para preencher essas funções tornaram-se viáveis.

A utilização e importância de polímeros hidrossolúveis se dá em vários campos, tanto aplicados como de ciência básica. Pode-se mencionar seus usos nas indústrias têxteis, de tintas e corantes, no processamento de alimentos, nas tecnologias de separação, em medicina, biotecnologia, entre outras (1).

Neste sentido, amplos estudos envolvendo a preparação, propriedades e aplicações de polissacarídeos modificados através da copolimerização de enxerto (graft copolymerization), tem sido realizados, principalmente sobre a celulose e seus derivados.

O segundo polissacarídeo mais abundante após a celulose, o biopolímero quitina, que forma o exoesqueleto de insetos e crustáceos tem recentemente recebido grande atenção de cientistas e tecnólogos.

Um copolímero graftizado é constituído de uma molécula linear de polímero (cadeia principal), à qual são ligados, em intervalos, longos ramos de segmentos poliméricos (cadeias graftizadas) (2). Os vários métodos de síntese de copolímeros graftizados podem ser agrupados de acordo com o mecanismo envolvido na reação: aniônico, catiônico e de radical livre.

A importância desses novos produtos, deve-se ao fato de que muitas de suas propriedades encontram-se melhoradas quando comparadas com os materiais de partida.



Este trabalho descreve a reação de copolimerização via graftização de quitina e quitosana, envolvendo monômeros vinílicos (acrilamida e ácido acrílico), através do mecanismo via radical livre, com a utilização do íon cério (IV) como iniciador redox. O mecanismo em que se processam essas reações foi estudado através das variações das concentrações do iniciador redox e do monômero acrilamida.

Estudamos também as possíveis aplicações desses materiais, como aditivos de tratamento para o papel a fim de melhorar as propriedades mecânicas, elétricas e como resinas quelantes para íons cálcio, com possibilidade de aplicação como materiais restauradores para o setor odontológico.

## **1.2. CONCEITOS BÁSICOS: POLÍMEROS E POLIMERIZAÇÃO**

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas, que se chamam então macromoléculas, ganham características próprias gerais muito mais dominantes do que aquelas que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes (3).

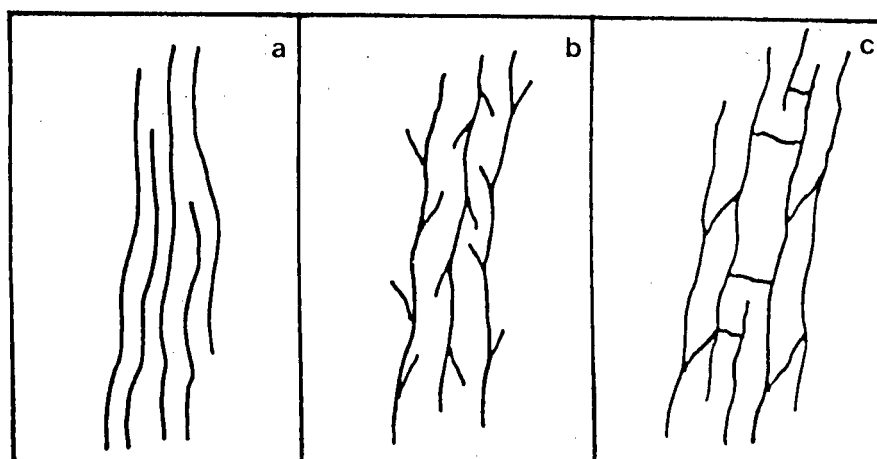
A reação química que conduz à formação de polímeros é a polimerização. Os compostos simples de que se fazem os polímeros chamam-se monômeros. Dentro dos processos conhecidos de polimerização destacam-se a polimerização por adição, por condensação e por emulsão (4).

Uma característica importante, relacionada com determinado material polimérico, encontra-se no seu grau de polimerização (*GP*), ou seja, o número de vezes que se repete a unidade básica na molécula do polímero. Entretanto, ao contrário do que ocorre com os produtos químicos comuns, os polímeros se constituem, na verdade, de uma mistura de moléculas com pesos moleculares variados, estatisticamente distribuídos em torno de um valor médio, assim sendo, o grau de polimerização dá uma indicação do comprimento médio das moléculas presentes. Logo, maiores graus de polimerização asseguram melhores propriedades físicas do produto (3,4).

Sob o ponto de vista molecular, o aspecto central da química de polímeros, está na sua cadeia de átomos, cuja distribuição é que irá, sem dúvida, influenciar e determinar a sua aplicabilidade. Polímeros podem apresentar moléculas sem ramificações (sendo então conhecidos como polímeros lineares) ou com ramificações.

Neste caso é possível que estas ramificações promovam a interligação de diferentes cadeias lineares, formando reticulados tridimensionais ou ligações cruzadas, (Figura 1).

Essas diferentes configurações moleculares afetam certas propriedades do polímero, especialmente a flexibilidade e a solubilidade. Polímeros com ligações cruzadas são termofixos enquanto que os lineares são termoplásticos (3,5).



**Figura 1.** Representação de cadeias poliméricas. a) Cadeia linear (sem ramificações); b) Cadeia com ramificações; c) Cadeia com ligações transversais, ou cruzadas, ou tridimensionais.

### **1.2.1. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO**

#### **i) POLIMERIZAÇÃO VIA ADIÇÃO**

Muitos polímeros especialmente os vinílicos, são formados por um processo chamado de reação de polimerização aditiva, na qual um monômero não-saturado, sob condições definidas de temperatura e pressão, na presença de um catalisador apropriado, polimeriza pela ruptura da ligação dupla, originando um processo de polimerização em cadeia (3,6).

A polimerização por adição exige a presença de um iniciador, a temperaturas elevadas, peróxidos orgânicos são cindidos em cadeias livres (7).

Acredita-se que muitas polimerizações de adição ocorram por um mecanismo de radicais livres, contudo encontraremos exemplos de reações de polimerização em cadeia que se produzem também pelo intermédio de íons orgânicos ou ainda através de radiações eletromagnéticas (3).

Além desses métodos, a polimerização de olefinas por adição pode ser feita por meio de certos sistemas catalíticos mais complexos, que permitem o controle do processo de polimerização, como catalisadores de Ziegler-Natta, no qual constituem um exemplo de polimerização por coordenação (3,4,7).

## ii) POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSACÃO

Este tipo de processo caracteriza-se por formar moléculas longas quando dois monômeros difuncionais reagem entre si, eliminando pequenas moléculas, como água, ácido clorídrico, entre outras.

Na prática, nem todas as reações de condensação são adequadas para a síntese de altos polímeros lineares, isto porque envolvem quase sempre a formação de reações paralelas apreciáveis o que dificultam e tornam o rendimento dessas reações muito menores (7).

A policondensação caracteriza-se também por ser uma reação em etapas em que não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, o crescimento macromolecular e a interrupção desse crescimento (3).

## iii) POLIMERIZAÇÃO POR EMULSÃO

Na polimerização em emulsão, os monômeros se acham emulsionados em um não-solvente, geralmente água, contendo um iniciador hidrossolúvel ao qual se adiciona um emulsificante, comumente um sabão. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase dispersa onde a reação tem lugar. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de polimerização, entre outros (2,8,9).

A polimerização em emulsão apresenta muitas vantagens, como, fácil controle de temperatura, os produtos formados tem pesos moleculares elevados, fácil agitação, a velocidade de polimerização também é elevada. Como desvantagens, ressalta-se a dificuldade da remoção completa do emulsificante, restringindo as aplicações do material (3).

### 1.3. COPOLÍMEROS E REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO

O grande progresso tecnológico dos últimos anos tem refletido numa maior preocupação pela busca de novos materiais, economicamente mais viáveis, com extensa faixa de aplicabilidade e competitivos com os materiais clássicos.

Assim, os polímeros de cadeias com mais de um tipo de unidade monomérica, chamados de "copolímeros", que geralmente apresentam propriedades superiores aos seus homopolímeros (cadeias com apenas um tipo de unidade monomérica), foram escolhidos entre esses materiais especiais. A capacidade dessa cadeia polimérica de se ordenar com uma distribuição completamente aleatória (copolímero estatístico) ou com uma alternância rigorosa das unidades (copolímero alternado) ou ainda quando se alternam sequências de unidades químicas iguais (copolímeros em bloco), que irá, sem dúvida, caracterizar e influenciar nas suas propriedades, (Figura 2) (1,3,10).

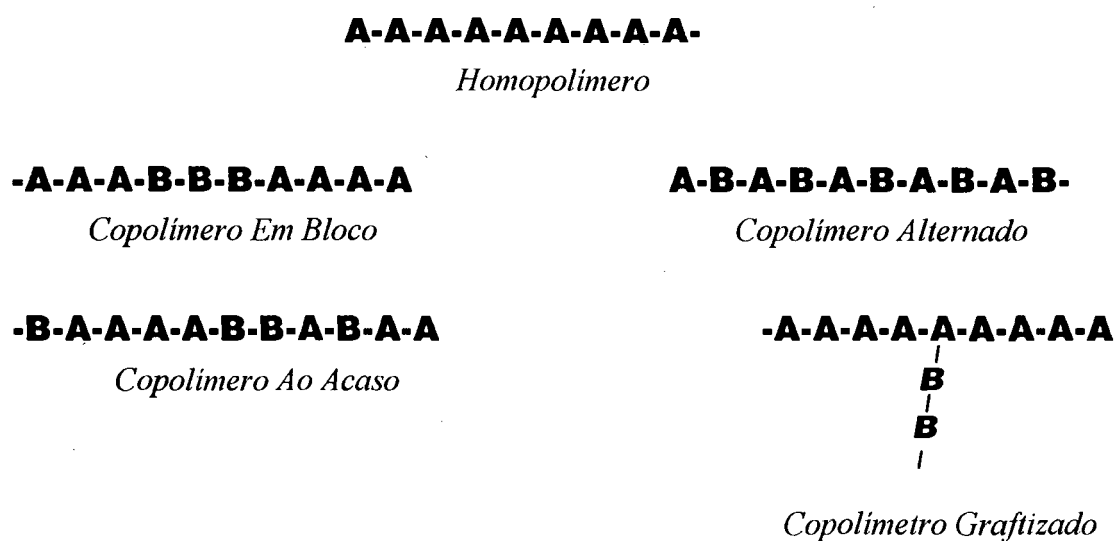


Figura 2. Classificação de polímeros e copolímeros

No caso particular deste trabalho, a atenção é dada à uma classe especial de copolímeros chamados de copolímero graftizado ou enxertado, "graft copolymer". A literatura mostra que recentemente estudos de reações de copolimerização com graftização com polímeros naturais, vem despertando um grande interesse.

Vários polímeros sintéticos como metacrilato de metila (11-20), butil acrilatos (20), ácido acrílico (11,21), acetato de vinila (11,14,17), acrilonitrila (12,13,15), acrilamida (13,18,19), foram graftizados sobre a celulose usando vários sistemas iniciantes. O objetivo tem sido, não somente, no sentido de compreender melhor o mecanismo que se processam essas reações, mas encontra-se na busca por novos materiais com porcentagens de graftização para diferentes aplicações.

A síntese de copolímeros graftizados envolve a formação de sítios ativos na cadeia principal do polímero, através de qualquer método iniciador e ainda na presença de um monômero que seja polimerizável. Os copolímeros graftizados podem ainda ser sintetizados via iniciação catiônica, aniônica ou radical livre.

Tem-se estudado essas reações extensivamente com uma variedade de sistemas iniciadores, como exemplo, transferência de cadeia, alta energia de radiação, baixa energia de radiação, na presença de sensibilizadores e ainda com sistemas redox (2,7).

Entre as técnicas mencionadas anteriormente, a copolimerização via radical livre, com nitrato de cério (IV) amoniacal como iniciador redox, foi utilizada neste trabalho, visto esse método apresentar inúmeras vantagens sobre outros.

Dados de literatura comprovam ser o iniciador cério (IV), bastante efetivo para esse tipo de reação. De uma maneira geral, as vantagens em se utilizar esta técnica, está no fato das reações poderem ser conduzidas a temperatura ambiente e com pouca formação de homopolímero, relativa facilidade de aplicação e também pela eficiência de graftização (22).

## **1.4. TIPOS DE INICIAÇÃO PARA REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO**

### **1.4.1. GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES**

Algumas reações orgânicas, como as reações de adição, tem lugar através de intermediários que possuem um número ímpar de elétrons e conseqüentemente um elétron desemparelhado. Tais intermediários se conhecem por radicais livres. A

estabilidade desses radicais varia amplamente. Os radicais primários são menos estáveis e mais reativos que os radicais secundários, os quais são por sua vez menos estáveis que os terciários (8).

Na polimerização por adição, a geração de radicais livres pode ser feita pelos seguintes processos: através de radiações eletromagnéticas, que podem ser de baixa energia (calor (23-25), radiação u.v (26,27),) ou de alta energia (raios gamma (28,29), elétrons), ou ainda através da iniciação química (30).

A iniciação química tem ampla aplicação industrial e pode ser realizada pela decomposição térmica de peróxidos e hidroperóxidos orgânicos, azocompostos, através da iniciação iônica que é promovida por carbocátions ou carbânions, ou ainda por sistemas redox (7).

Na iniciação química por oxi-redução, a decomposição dos iniciadores do tipo peróxido é bastante acelerada pela presença de um agente redutor (3).

#### 1.4.2. INICIAÇÃO QUÍMICA

Existem várias maneiras de se iniciar as reações de copolimerização com monômeros vinílicos, nesse sentido, a iniciação química pode fornecer tanto radicais livres, quanto íons, conforme o tipo de cisão, homolítica ou heterolítica dos iniciadores.

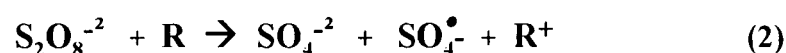
A decomposição dos iniciadores do tipo peróxido em sistemas aquosos é normalmente acelerada pela presença de um agente redutor. Esta aceleração permite alcançar elevadas velocidades de formação de radicais à baixas temperaturas nos sistemas em emulsão (3,8).

Um sistema típico é formado pelo peróxido de hidrogênio e ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ), conhecido como "*Reagente de Fenton*" (31-33).

Na ausência de um monômero polimerizável, o peróxido se decompõe em radicais livres da seguinte maneira:

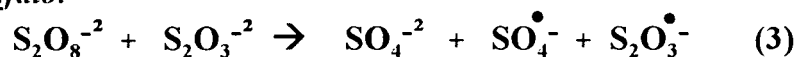


Outro iniciador redox do tipo peróxido amplamente utilizado é o íon persulfato (32,34). Com um agente redutor (R) a reação é:

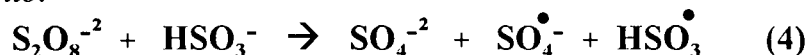


Os agentes redutores frequentemente utilizados são:

-i) *íon tiosulfato:*



-ii) *íon bissufito:*



Os per-compostos orgânicos e inorgânicos tem especial importância como iniciadores para polimerização via radical livre. Os per-compostos orgânicos são geralmente empregados em polimerização em massa ou solventes orgânicos. Já os inorgânicos são primariamente usados para polimerização em solução aquosa, suspensão ou emulsão (7). Os mais apropriados per-compostos orgânicos são hidroperóxidos, dialquil peróxidos, diacil peróxidos, entre outros. Suas decomposições em radicais livres podem ser feitas termicamente ou por alta irradiação ou ainda por reação redox. A velocidade de decomposição dos per-compostos orgânicos depende da sua estrutura e da temperatura.

Os hidroperóxidos são em geral termicamente menos estáveis do que os diacil ou os dialquil peróxidos (5,6,8).

Imoto e colaboradores (35), tem estudado a polimerização via radical livre de monômeros vinílicos com soluções aquosas de poliestirenosulfonato ou polivinilfosfonato.

Misra e colaboradores (11), realizaram estudos da reatividade do oxiacetilacetato de vanádio  $\text{VO}(\text{acac})_2$  como iniciador para a graftização de metacrilato de metila (MA) e ácido acrílico (AA), sobre a lã. Acetilacetato de vários elementos de transição como,  $\text{Fe}^{+3}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Mn}^{+3}(\text{acac})_2$ , têm sido amplamente utilizados. Íons metálicos com estados de valência elevados, como,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{V(V)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  também têm sido usados como iniciadores para a polimerização de um número considerável de monômeros vinílicos(36). Compostos do tipo *AZO* (Azobisisobutironitrilo), que decompõem-se termicamente, são utilizados em muitos trabalhos (23,24).

### **1.4.3. INICIAÇÃO POR RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA**

A decomposição térmica de um iniciador tem a desvantagem de que a velocidade de geração de radicais livres não pode ser controlada com rapidez. Por outro lado, utilizando-se a polimerização fotoiniciada, esta velocidade pode ser controlada com muito mais precisão e a geração de radicais se pode fazer variar instantaneamente controlando apenas a intensidade da luz inicial. A luz de comprimento de onda suficientemente curto pode ser empregada para iniciar a polimerização diretamente. Se costuma empregar iniciadores fotoquímicos, tais como, a benzoína ou o azobisisobutironitrilo, que se decompõe em radicais livres mediante a luz ultravioleta na região de 360 nm. Na fotopolimerização se utilizam esses iniciadores à temperatura bastante baixas para que não experimentem uma decomposição térmica apreciável. As fontes adequadas de luz de 360 nm, são lâmpadas de mercúrio (26,27,37), ou lâmpadas fluorescentes com recobrimentos especiais (8).

#### **1.4.3.1. QUÍMICA DA RADIAÇÃO DE POLÍMEROS**

Em muitos casos, o mecanismo da polimerização por radiação não é claramente entendido.

Primeiramente, as moléculas são excitadas e ionizadas. Os elétrons secundários são emitidos com velocidades relativamente baixas e produzem mais íons ao longo de suas trajetórias. Em poucos segundos, tem lugar as reordenações moleculares nos íons e moléculas excitadas, acompanhadas por desativação térmica ou dissociação das ligações de valência.

A dissociação dessas ligações, leva a produção de íons ou radicais cujas vidas dependem das velocidades de difusão.

Na dissociação das ligações do tipo *C-H* ou *C-C*, podem ocorrer simultaneamente tanto a degradação, como a formação de ligações cruzadas no polímero. A tendência a degradação está relacionada com a ausência de átomos de hidrogênios terciários.

Em polímeros com cadeias laterais volumosas, tais como o polimetacrilato de metila (*PMMA*), ocorre também a degradação extensiva dessas cadeias a produtos gasosos.

A formação de ligações cruzadas por radiação tem efeito benéfico sobre as propriedades mecânicas de alguns polímeros e se realiza comercialmente, como exemplo, para se produzir o plástico polietileno com maior estabilidade (5,7,8).



Muitos estudos de reações de copolimerização com polímeros naturais utilizando-se o método da radiação tem sido realizados.

Takahashi e colaboradores (14), estudaram a graftização fotoinduzida do metilmetacrilato (*MMA*), sobre a quitina, oxiquitina e quitosana.

Garnett e Yen(29), realizaram trabalhos envolvendo o efeito ácido na graftização de monômeros com polímeros através da radiação.

## 1.5. ELEMENTO CÉRIO - OCORRÊNCIA E PROPRIEDADES

O cério (*Ce58*), é o mais comum do grupo dos lantanídeos, sua fonte principal é a areia monazítica. Ce (IV) é o único lantanídeo  $+4$  que existe em solução aquosa e em fase sólida. O íon cérico em solução pode ser obtido a partir do elemento em estado tripósitivo ( $Ce^{3+}$ ), por tratamento com um agente oxidante poderoso, tal como, perodissulfato ou o bismutato, em um meio acidificado com ácido nítrico(38).

O íon hidratado amarelo-alaranjado  $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$ , é bastante ácido, hidrolisa-se facilmente, possivelmente só existe em soluções concentradas de *HClO<sub>4</sub>*.

O cério tetrapósitivo tem uma considerável tendência à formação de sais duplos em alguns dos quais ele parece estar presente como complexo aniônico. Existem provas de que no estado sólido, este "sal duplo" deve formular-se como um complexo do tipo hexanitratocerato (IV),  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ .

A característica mais importante das soluções de Cério (IV), é seu forte poder oxidante. A solução oxida também aldeídos e cetonas no átomo de carbono- $\alpha$  (38,39).

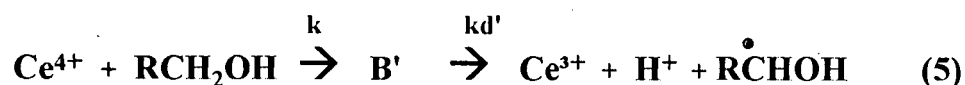
### 1.5.1. UTILIZAÇÃO DE CÉRIO(IV) COMO INICIADOR REDOX

O uso do íon cérico como iniciador redox para reações de copolimerização de enxerto foi proposto pela primeira vez por Mino e Kaizerrman em 1958 (22).

Muitos estudos sobre substratos celulósicos utilizando-se Cério (IV) como iniciador redox tem sido publicados (15,18,20).

Íons céricos formam um efetivo par redox com vários agentes redutores como álcoois primários (40,41), aldeídos (16,40), ácidos (40) e aminas (40,41), para a polimerização de monômeros vinílicos. No caso de álcoois, o mecanismo da reação

inicial através do sistema redox  $Ce^{4+}$ , pode ser escrito geralmente pela seguinte forma (22,41):



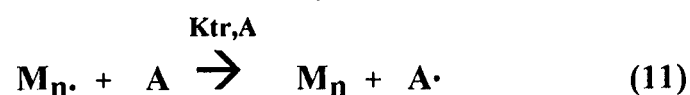
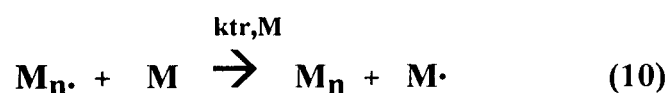
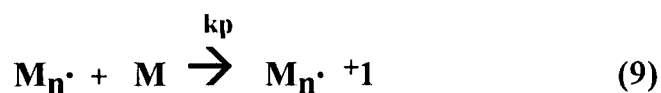
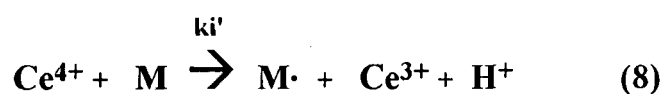
onde  $Ce^{4+}$  representa o complexo cérico presente em solução aquosa,  $B'$ , o complexo álcool-cérico que dissocia-se originando o radical livre  $\overset{\bullet}{R}CHOH$ , pela abstração do próton ligado ao carbono, que é capaz de iniciar a polimerização.

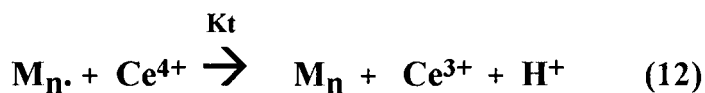
Saha. e Chaudhuri (41), investigaram o efeito de aminas na polimerização de monômeros vinílicos iniciados pelo íon cérico. A formação de um complexo similar entre o sal cérico e trietilamina foi observado:



onde possivelmente  $Ce^{4+}$  é o íon que catalisa a reação,  $A$  é a amina,  $B$  é o complexo cérico-trietilamina e  $A^{\bullet}$  é o radical livre formado a partir da amina.

Em presença de um monômero ( $M$ ), o radical livre  $A^{\bullet}$  inicia a reação em cadeia, como é mostrado a seguir:





onde  $M$  representa o monômero,  $M\cdot$  o radical formado pela reação de radicais primários ou através do íon cérico com o monômero,  $M_n\cdot$  e  $M_n$  o crescimento da cadeia do polímero e a finalização respectivamente, e  $K$  representa as constantes de velocidades para as respectivas reações.

As reações (6), (7) e (8) representam então as etapas de iniciação, a reação (9), a etapa de propagação, as reações (10) e (11), de transferência de cadeia envolvendo monômero e amina, respectivamente. A reação (12) representa a etapa de terminação por oxidação da cadeia do polímero pelo íon cérico.

Leza e colaboradores (36,40), realizaram estudos sobre a capacidade do íon  $Ce^{4+}$  de iniciar a polimerização do monômero 4-vinilpiridina (*4-VP*), sobre a celulose carboximetilada e fibras de celulose modificadas, na ausência de um agente redutor.

Eles comprovaram que quando a celulose é oxidada por sais de cério como, nitrato ou sulfato de cério (IV) amoniacal, radicais livres capazes de iniciar a polimerização vinílica são formados na celulose. Desde que os radicais produzidos são extensivamente formados na celulose, a reação de graftização é usualmente mais favorecida do que a formação do homopolímero.

Outros trabalhos envolvendo monômeros vinílicos, como acrilonitrila (41), acrilamida (42,43), ácido acrílico (42), usando cério (IV) como iniciador redox têm sido investigados.

Recentes trabalhos realizados no Departamento de Química da UFSC, mostraram também a eficiência em se utilizar o íon cério (IV) como iniciador redox para as reações de copolimerização via graftização. Moecke (22) e Baggio (44), realizaram estudos sobre quitina e quitosana através de reações de copolimerizações via graftização com o monômero vinílico acrilonitrila (*AN*). Para essas reações foi investigado o efeito da concentração do iniciador cério (IV), da temperatura, tempo de reação e concentração do monômero, no meio reacional.

Os resultados obtidos por Moecke (22) e Baggio (44) estão de acordo com o mecanismo proposto por Saha e Chaudhuri (41) para a graftização sobre a celulose.

Recentemente trabalhos de graftização de acrilamida e ácido acrílico sobre quitina, desenvolvido por Kurita e colaboradores (42), e de acrilamida sobre

quitosana, desenvolvido por Kim e colaboradores (43), tem sido descritos, utilizando-se condições experimentais diferentes das empregadas neste trabalho.

O método descrito por Kim (43), diferencia deste trabalho basicamente no processo de extração do homopolímero, utilizando uma mistura de água e acetona. Já o método descrito por Kurita (42), apresenta como principais diferenças o tempo de extração muito reduzido e um enorme excesso de íon cério (IV) utilizado para iniciar a reação de copolimerização.

## 1.6. QUÍMICA DOS BIOPOLÍMEROS: QUITINA E QUITOSANA

### 1.6.1. OCORRÊNCIA DA QUITINA

O segundo polissacarídeo mais comum na natureza, a quitina, é produzida por uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos. O termo quitina é derivado do grego, da palavra *CHITON*, significando um revestimento protetor para invertebrados.

A quitina foi isolada por volta de 1884, mas surpreendentemente considerando sua abundância ela permaneceu negligenciada por um longo tempo. É estimado que mais de bilhões de toneladas desse material é produzido anualmente, principalmente por animais marinhos e compreende uma grande parte dos componentes da estrutura orgânica desses invertebrados.

Muito embora, esses animais tenham um período de vida muito curto, eles possuem uma enorme capacidade de regeneração. A Tabela 1, mostra importantes fontes de quitina. Ela está presente na pele e carapaça de artrópodos, juntamente com proteínas, lipídios e carbonato de cálcio.

Constitui 1,4% do peso de insetos. As cascas de crustáceos contém 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas, lipídios e carbonato de cálcio. Os tegumentos ou ("cuticles") descalcificados em crustáceos contém 55 a 85% de quitina. A quitina é produzida sobre o corpo inteiro do animal por uma simples camada de célula composta pela epiderme (45).

**tabela 1 . Fontes comerciais e ocorrência da quitina / quitosana**

<i>Artrópodos (invertebrados)</i>		
<b>Animais marinhos</b>	<b>Insetos</b>	<b>Microorganismos</b>
Anelidos	Escorpião	Algas verdes
Moluscos	Aranha	Levedura(tipo B)
Coelenterados	Brachiopodos	Fungos(parede celular) <sup>b</sup>
Crustáceos	Formiga	Mycelia Penicillium <sup>b</sup>
Lagosta <sup>a</sup>	Barata	Algas verdes e marrons
Siri <sup>a</sup>	Besouro	Espório
Camarão <sup>a</sup>		Chytridiacee
Camarão graudo <sup>a</sup>		Blastocladiaceae
Krill <sup>b</sup>		Ascomydes

**a.** Recursos atuais

**b.** Futuros recursos potenciais quando a demanda aumentar.

### **1.6.2. ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**

A quitina é um biopolímero de alto peso molecular constituído predominantemente de unidades de  $\beta$  -(1-4)-2-acetamido-2-desoxi- *D*-glicose, (Figura 3a).

Pode ser considerada como um derivado da celulose, na qual os grupos hidroxilas referentes ao carbono-2, são substituídos por resíduos acetamido e por essa razão assemelha-se a celulose em muitas de suas aplicações. Sua estrutura foi estabelecida por volta de 1930 e é baseada em sua hidrólise química e enzimática <sup>(45)</sup>. A quitina existe em três diferentes formas polimórficas, descritas como  $\alpha$ -quitina,  $\beta$ -quitina e  $\gamma$ -quitina, dependendo da sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água.

A  $\alpha$ -quitina é a mais abundante e mais estável forma polimórfica natural, mas durante o processo de separação ela pode ser convertida nas outras formas. A estrutura cristalina da quitina foi estabelecida por difração de Raio-X <sup>(45)</sup>.

A  $\alpha$ -quitina encontrada em artrópodos, apresenta como característica principal em sua estrutura a orientação das cadeias em direções opostas (antiparalelas),

sendo a estrutura estabilizada por ligações de hidrogênio intra e inter-molecular (45,46). A estrutura cristalina proposta por Carlstrom (46) baseada na configuração de cadeia não linear é a mais satisfatória especialmente sob o ponto de vista estereoquímico.

Embora a quitina seja estudada extensivamente, nenhum trabalho foi publicado definitivamente sobre seu peso molecular. Devido a sua natureza ela é menos atacada pelos reagentes químicos que a celulose, ou seja, é mais estável quimicamente. Através de dados sobre a viscosidade em ácido nítrico, foi observado que o peso molecular da celulose e da quitina obtida a partir de cascas de siri (*Scylla serrata*) ou seja,  $\alpha$ -quitina, foram da mesma magnitude, em torno de  $1,036 \times 10^6$  Daltons (46).

Ainda não foi possível calcular com estimada precisão o conteúdo de grupos amins livres na  $\alpha$ -quitina. Muitos estudos têm sido realizados e indicaram que cerca de 10% dos grupos aminos nas cadeias de quitina não se encontram acetilados (45-48).

Alguns autores (46) têm proposto que 16% dos resíduos na  $\alpha$ -quitina são desacetilados.

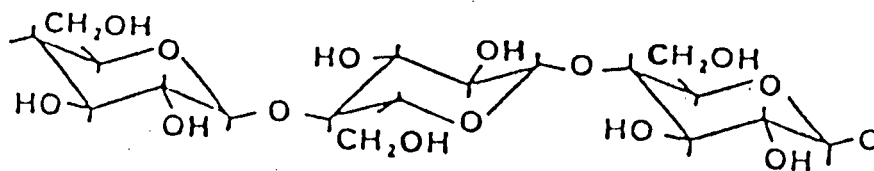
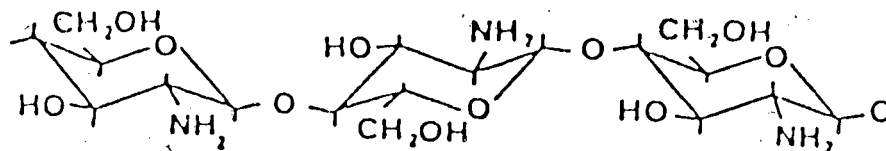
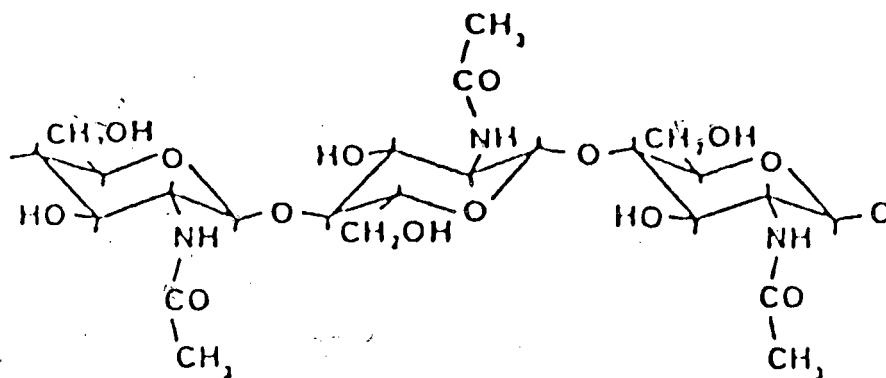


Figura 3. Estrutura química : (a): Quitina, (b): Quitosana e (C): Celulose.

### 1.6.3. SOLUBILIDADE

A quitina é um sólido cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Ela se dissolve em ácidos minerais concentrados com simultânea degradação do polímero. O único solvente prático para a quitina é *N,N*-dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio. Contudo, a quitina também pode ser dispersa em uma solução concentrada e quente de tiocianato de lítio e assim proceder sua reprecipitação em álcool, acetona ou água (45,49,50).

A grande estabilidade observada da quitina, bem como, da celulose, a qual possibilita a elas servirem como constituintes estruturais em plantas e animais, é devido a disposição equatorial estável de todos os substituintes e as semelhanças nos anéis de  $\beta$ -(1-4)-piranose. A configuração  $\beta$  das ligações glicosídicas também permitem uma estrutura de cadeia aproximadamente linear com fortes ligações de hidrogênio (45).

### 1.6.4. OCORRÊNCIA DA QUITOSANA E PROPRIEDADES

A quitosana, polissacarídeo usualmente preparado pela purificação e *N*-desacetilação da quitina, através de uma reação de hidrólise básica, apresenta em maior proporção, em sua cadeia unidades de  $\beta$ -(1-4)-2-amino-deoxi-D-glicose, (Figura 3b). Pode ser considerada como um heteropolissacarídeo binário por apresentar também em sua estrutura unidades de  $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose. A quitosana também apresenta uma estrutura química similar a celulose, mas exhibe muitas propriedades diferentes destas. De fato, devido a presença de grupos aminos, a quitosana é considerada mais versátil quimicamente do que a celulose. Esse grupo confere a quitosana solubilidade em uma específica faixa de pH (aproximadamente até 6.0), em solventes tais como ácidos orgânicos diluídos (ácido acético, ácido fórmico) e ácidos inorgânicos, para originar soluções viscosas. Confere também propriedades como polieletrólitos e agente quelante, tem-se também uma grande possibilidade de formação de filmes, fibras e membranas (45,51-59).

A seguir, na Tabela 2, são descritas algumas propriedades físico-químicas da quitina e quitosana:



**Tabela 2. Algumas características físico-químicas gerais da quitina e quitosana**

<i>Parâmetros</i>	Quitina	quitosana
Característicos		
Peso molecular <sup>a</sup> (Daltons)	10 <sup>6</sup> (quitina nativa) 1-5 x 10 <sup>5</sup> (produto comercial)	1.5 x 10 <sup>5</sup> (produto comercial)
Grau de polimerização <sup>a</sup> (Nº médio de unidades repetidas na molécula)	600-1800	600-1800
Composição idealizada (Composição empírica)	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N
Conteúdo de nitrogênio(%) (produto comercial)	6-7	7-9.5
Umidade (%) (Produto seco ao ar)	2-10	2-10
Extensão de grupos desacetilados (%)	10	60-80
Viscosidade,Cps	insolúvel	250-2500 (em AcOH 1%)

**a** - Peso molecular e grau de polimerização (*GP*) é variável e depende da origem. O produto comercial tem baixo peso molecular e grau de polimerização devido a uma inevitável degradação durante o processo de extração.

Muitos estudos estão sendo realizados para se determinar a extensão da *N*-acetilação (ou seja, a determinação da porcentagem de grupos acetilas presente na cadeia polimérica).

Entre essas técnicas destacam-se a espectroscopia IV <sup>(60)</sup>, espectroscopia *UV* <sup>(61)</sup>, *RMN* <sup>(62,63)</sup>, cromatografia gasosa <sup>(61,64)</sup> e titulação potenciométrica <sup>(65)</sup>. Recentemente as técnicas de *RMN* e cromatografia gasosa tem sido empregadas.

A técnica de espectroscopia IV, também é útil para comprovar a remoção do grupamento acetila da estrutura da quitosana, através do desaparecimento da banda de carbonila da amida. O espectro da quitina apresenta bandas características da amida nas

regiões:  $1655\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento  $C=O$ , em  $1555\text{ cm}^{-1}$ , a deformação  $N-H$ , em  $1313\text{ cm}^{-1}$ , referente as ligações  $CN$  e  $CH_2$ . Considerando a região de  $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , as bandas em  $3100$  e  $3265\text{ cm}^{-1}$  foram designadas ao "*stretching NH*" (46,60).

O espectro da quitina apresenta bandas também em  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $3480\text{ cm}^{-1}$ , devido a forte vibração do "*stretching OH*".

O espectro da quitosana apresenta a banda característica da deformação  $NH_2$  na região de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , predominando sobre a banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$  da quitina. A banda em  $1555\text{ cm}^{-1}$  da quitina desaparece (22).

Um novo método para determinação do grau de  $N$ -acetilação da quitosana foi proposto por Aiba (61) baseado na espectroscopia ultravioleta, utilizando as absorbâncias em  $220\text{ nm}$ , (referentes aos grupos acetamidas), vem recebendo atenção dos analíticos.

O princípio pode ser aplicado utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta pressão (*HPLC*), com um suporte de permeação a gel e um detector u.v.

Foi constatado que as áreas dos picos de absorção u.v. nos cromatogramas foram proporcionais as concentrações de grupos acetamidas, e portanto, há uma relação linear com o grau de  $N$ -acetilação das amostras simples de quitosana.

O método é útil também para a caracterização da quitosana pois o seu peso molecular pode ser avaliado conjuntamente.

Quitina e quitosana serão estudadas no presente trabalho como possíveis substratos para a ocorrência de reações de graftização.

### **1.6.5. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA**

A seguir serão descritas duas técnicas mais utilizadas na determinação do grau de desacetilação da quitosana: a espectroscopia infravermelho e a titulação potenciométrica.

#### **i) ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO**

Alguns autores (46,60) propuseram a técnica da espectroscopia infravermelho para a determinação do grau de  $N$ -acetilação da quitosana. O método envolve o uso da banda de amida I, em  $1655\text{ cm}^{-1}$ , como uma medida do conteúdo dos

grupos de *N*-acetila, e a banda referente a hidroxila, em 3450 cm<sup>-1</sup>, como um padrão interno para correções de espessura do filme e concentração da quitosana.

A análise da quitosana completamente *N*-acetilada mostrou que o valor da razão das absorvâncias (A<sub>1655</sub>/A<sub>3450</sub>), foi 1,33, utilizando-se o método da linha base e os máximos valores das absorções.

Assumindo que o valor da razão é zero para a quitosana completamente desacetilada e que há uma relação linear entre o conteúdo de grupos *N*-acetilas e a absorvância da banda de amida I, a porcentagem de grupos aminos acetilados é dada pela fórmula:

$$\% \text{ N-ACETIL} = ( 1 - (A_{1655}/A_{3450}) \times ( 1/1,33) ) \times 100 \quad (13)$$

Contudo uma possível objeção para o uso da banda de absorção em 3450 cm<sup>-1</sup> como um padrão interno, é que erros podem ser originados, devido ao efeito da absorção de água, na intensidade dessa banda.

No entanto, a aplicação da técnica da espectroscopia IV para análise do grau de desacetilação de amostras simples de quitosana, foi considerada importante para determinar a sensibilidade do método e seus resultados (46).

## ii) TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

O principal método utilizado para determinação da porcentagem de desacetilação da quitosana (titulação potenciométrica), foi descrito por Broussignac (65). O método envolve a titulação da quitosana em presença de um excesso de ácido forte, com *NaOH* 0,1 M. A neutralização da função *NH*<sub>3</sub><sup>+</sup> e do excesso de ácido, é definido pelos dois pontos de inflexão observados.

Aplicando-se a fórmula:

$$\% \text{ NH}_2 = 16,1 ( V_2 - V_1 ) \times M_b / W \quad (14)$$

É possível determinar o conteúdo de grupos acetilas presentes na quitosana; onde *V*<sub>1</sub>, *V*<sub>2</sub>, *W* e *M*<sub>b</sub>, representam o volume de base referente ao primeiro ponto de equivalência, para o segundo ponto de equivalência, peso original do polímero e molaridade da base, respectivamente.

## 1.7. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

No sentido químico clássico, o termo degradação significa destruição da estrutura. Em uma de suas acepções relativas aos polímeros, se considera como qualquer processo que leve a deteriorização de suas propriedades e portanto a redução do peso molecular.

Há dois tipos gerais de processos de degradação dos polímeros, um dos quais, a ruptura ou cisão se produz em pontos ao longo da cadeia, deixando fragmentos que são usualmente grandes quando comparados com a unidade do monômero. Outra maneira seria através de um processo de despolimerização em cadeia, implicando na liberação sucessiva de unidades do monômero a partir de um extremo da cadeia.

A degradação de polímeros pode ser produzida por muitos fatores: temperatura, água, oxigênio, radiação, organismos biológicos. Tanto a cadeia principal, como as laterais, podem ser afetadas pelo processo de degradação, e conseqüentemente, perdas irreversíveis nas propriedades físicas do material podem ocorrer.

Recentemente muita atenção tem sido dada aos polissacarídeos como materiais poliméricos. Um grande número de estudos das propriedades, no estado sólido, desses polímeros renováveis tem aparecido na literatura e se tornado relevantes (3,5,8).

Neste ponto de vista, informações fundamentais do processamento de polímeros é usualmente obtida por análise térmica, no qual provém um conhecimento acerca das transições principais desses materiais.

Na análise termogravimétrica (*T.G*), as aplicações características incluem dados sobre a estabilidade térmica, temperatura de decomposição, composição e algumas informações sobre a distribuição das sequências nos copolímeros (7,8).

A Figura 4, mostra para a quitosana em pó a curva termogravimétrica (*t.g*), obtida em atmosfera inerte e num fluxo de ar e o termograma *DSC*, respectivamente.

Depois de uma diminuição do peso inicial, devido a uma perda de 10% de água (desde a temperatura ambiente até a faixa de 150 °C), a curva mostra uma etapa de degradação nas proximidades de 320 °C. Depois desse fenômeno de perda de peso, aproximadamente, 40 % de resíduo é deixado, no qual volatiliza mais rapidamente na presença de ar do que em atmosfera inerte.

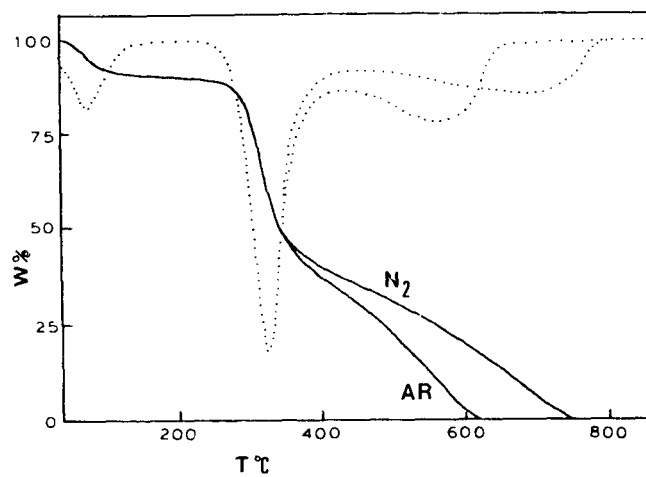
Em condições análogas experimentais, outros polissacarídeos como amilose, dextrana, mostraram uma etapa de degradação na curva *t.g*, em aproximadamente 300 °C, que caracteriza-se por ser a mesma faixa de temperatura encontrada para a quitosana.

Com referências as perdas de água, o valor de 10 % obtido neste experimento, aumenta para 11,5 % quando a quitosana , isotermicamente tratada a 120 °C por 8,5 horas.

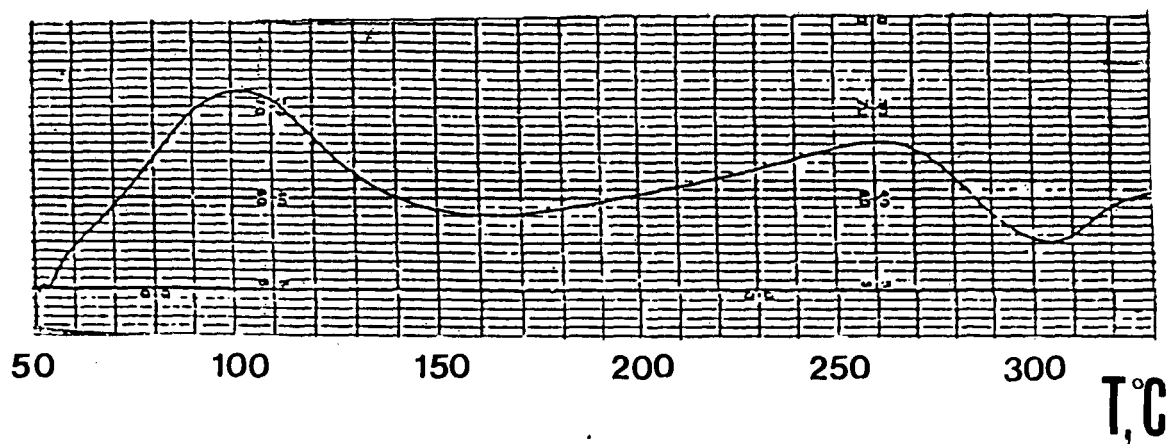
O conteúdo de água de (10 - 15 %) , é esperado , e comumente , encontrado em polissacarídeos. Nestes polímeros, a degradação térmica evita frequentemente outras observações com respeito a transição vítrea e fusão, no qual devido a notável rigidez dos anéis de açúcar na cadeia principal, poderia ocorrer preferencialmente a altas temperaturas <sup>(60)</sup>.

A quitosana com aproximadamente 80% de desacetilação mostra um pico endotérmico na faixa de 100 °C, que corresponde à água absorvida, seguido de um efeito exotérmico a 304 °C, provavelmente devido a decomposição do grupo amino <sup>(22,67)</sup>.

A calorimetria de varredura diferencial (*DSC*) tem mostrado ser um método importante na evidência da graftização <sup>(22)</sup>.



(a)



(b)

**Figura 4.** (a) Curva termogravimétrica da quitosana em nitrogênio e em fluxo de ar; (b) Termograma DSC. As linhas pontilhadas, na primeira figura, representam as curvas derivadas.

## 1.8. APLICAÇÕES DA QUITINA E QUITOSANA

Algumas das possíveis aplicações da quitina e quitosana estão listadas abaixo:

**1. TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES:** Desde que a maioria das impurezas coloidais na água transportam uma carga negativa, polímeros catiônicos são geralmente usados e muito importantes para o tratamento de águas e efluentes industriais. A capacidade que a quitosana apresenta para complexar metais de transição pode ser uma alternativa para os processos tradicionais de tratamento de águas (45,68,69).

**2. PROCESSAMENTO DO PAPEL:** A possibilidade da utilização da quitosana como aditivo de força na indústria de papel foi considerada a partir de 1970 (45). O polímero é utilizado principalmente como aditivo de superfície para o papel. Deste modo, obtêm-se uma folha de papel de alta qualidade, mais resistente, proporcionando uma superfície lisa que melhora a qualidade de impressão (45,70).

**3. APLICAÇÕES MÉDICAS E FARMACÊUTICAS** (45,71-74):

- i) Membranas para hemodiálise;
- ii) Cicatrizantes de feridas e queimaduras;
- iii) Agente anticolesterol;
- iv) Fator anticoagulante do sangue;
- v) Materiais dentários;
- vi) Biomembrana artificial para encapsulação de enzimas.

**4. APLICAÇÕES ÓTICAS:** Lentes de contato feitas a partir da quitina são mais biocompatíveis com relação as produzidas por plásticos sintéticos (45,71).

**5. APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA TÊXTIL:** Quitina e quitosana proporcionam maior receptividade para a tintura de certas fibras sintéticas e vítreas (45).

**6. APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS:** Através da reação de pirólise da quitina, à 900 °C, são produzidos compostos conhecidos como pirazinas, que estão presentes em vários alimentos e identificados como componentes aromatizantes (45,75).

**7. APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS:** A primeira aplicação da quitosana em cosméticos foi divulgada pela " Fine Cosmetics Co. of Japan ", em 1986 (45). A quitina e quitosana podem entrar na composição de cremes, xampus e dentríficos. O produto obtido pela oxidação da quitina com hipoclorito, tem propriedades cosméticas similar ao polissacarídeo natural, ácido hialurônico (*HLA*), e portanto, tem sido usado como seu substituto.

**8. FOTOGRAFIAS:** Em fotografias coloridas a quitosana tem sido utilizada como agente fixador de complexos de prata (45).

**9. CROMATOGRAFIA:** A quitina tem sido utilizada na cromatografia em camada delgada para a separação de ácidos e alguns fenóis (45,76-78).

**10. ELETRODOS MODIFICADOS:** Em recentes trabalhos foi mostrado que a quitina e seus derivados tem a capacidade de adsorver ou acumular determinados ânions, como nitrito, ferricianeto, permanganato, entre outros (79).

## 1.9. PROPRIEDADES DA ACRILAMIDA

Acrilamida,  $H_2C=CHCONH_2$ , é o mais simples e importante membro de uma série de aminas acrílicas e metacrílicas. O material começou a ser comercializado em 1954 e desde então seus estudos tem-se mostrado prosseguir constantemente. A acrilamida é facilmente hidrolisada por catálise ácida ou básica para resultar em íons acrilatos ou ácido acrílico, respectivamente, sendo que devido a reatividade do grupo amida, ela ainda pode ser utilizada em reações de " *crosslinking* ". Há muitos compostos similares a acrilamida, incluindo alguns de ácidos carboxílicos com caráter aniônico, derivados da hidrólise de aminas ou da copolimerização com ácido acrílico e também uma variedade de copolímeros catiônicos, facilmente sintetizados via copolimerização com outros monômeros (80).

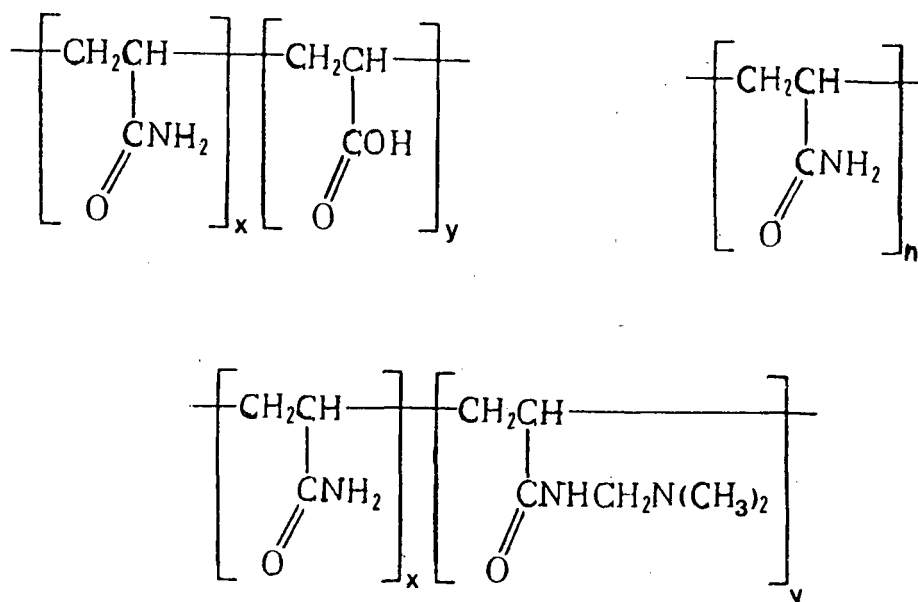


### 1.9.1. POLIACRILAMIDA

A polimerização da acrilamida realizada sob atmosfera de nitrogênio, em meio aquoso, conduz à formação do seu homopolímero, poliacrilamida. A poliacrilamida (*PAM*), faz parte de uma versátil família de polímeros sintéticos de grande aplicação.

O sólido granular é um duro polímero vítreo e bastante higroscópico, com densidade de 1,302g/ml à 23°C. A poliacrilamida tem uma boa estabilidade térmica quando comparada com outros polieletrólitos, contudo a sua degradação ocorre com tempo prolongado de aquecimento e elevadas temperaturas. O polímero é infinitamente solúvel em água, embora os valores práticos são um pouco limitados devido a sua viscosidade. A viscosidade da poliacrilamida em água aumenta consideravelmente com o peso molecular e diminui com o aumento da temperatura.

A poliacrilamida se refere a uma classe de polímeros, onde o constituinte principal, a acrilamida, como podemos verificar, na Figura 5, onde destacam-se os copolímeros aniônicos, não-aniônicos e catiônicos <sup>(80)</sup>.



**Figura 5.** Estrutura da poliacrilamida na forma aniônica, não-aniônica e catiônica, respectivamente.

A poliacrilamida catiônica e aniônica são polieletrólitos e exibem uma esperada sensibilidade para sais e pH. Excesso de cloreto de sódio, como exemplo, pode

viscosidade aumenta até um pH alcalino e intermediário. Contudo, até o pH menor que 3,8 a viscosidade diminui, assim como, o número de grupos aniônicos aumenta até a formação de um precipitado insolúvel com cerca de 28 % de grupos de ácido acrílico no copolímero <sup>(80)</sup>.

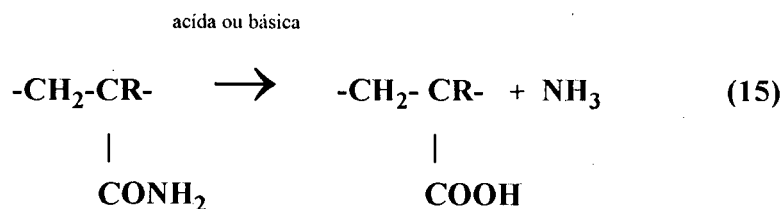
### 1.9.1.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS

Entre as principais reações envolvendo a poliacrilamida destacam-se <sup>(80)</sup>:

#### i) REAÇÃO DE HIDRÓLISE

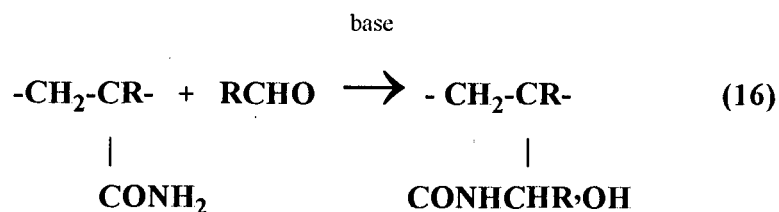
A velocidade de hidrólise da poliacrilamida sob condições básicas é mais rápida do que em condições ácidas.

Hidróxidos e carbonatos são usados como agentes hidrolisantes.



#### ii) REAÇÃO DE METILAÇÃO

A poliacrilamida sofre metilação na presença de formaldeído sob condições ácidas e básicas.

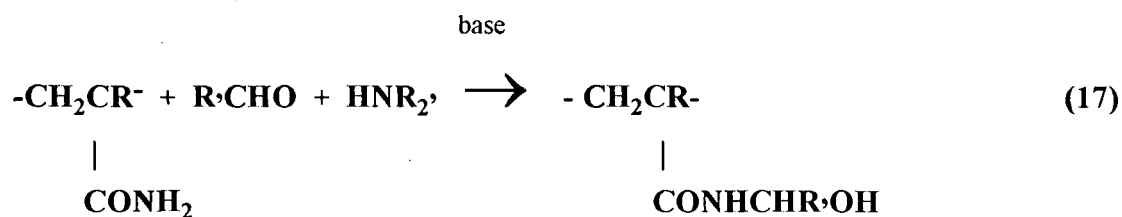


onde:

**R=H ou CH<sub>3</sub> e R' = H ou um radical alquil.**

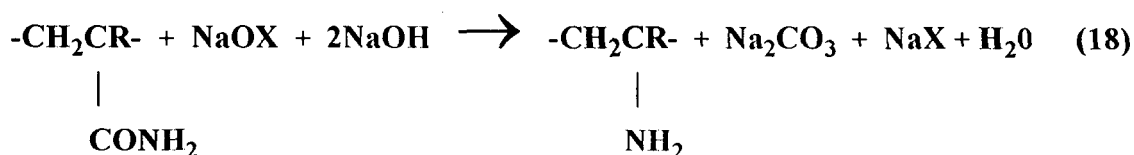
### iii) REAÇÃO DE MANNICH

A reação da poliacrilamida com formaldeído e amina produz poliacrilamida amino-metilada.



### iv) REAÇÃO DE HOFMANN

A poliacrilamida é submetida a degradação de Hofmann na presença de hipoclorito de sódio e em condições básicas.



#### 1.9.1.2. PROCESSAMENTO INDUSTRIAL

A poliacrilamida é encontrada em várias formas e granulometria dependendo do tipo de polimerização, secagem e pulverização empregadas (81,82). A técnica mais comum envolve a polimerização em solução aquosa utilizando-se iniciadores redox.

A acrilamida forma polímeros com alto peso molecular com iniciadores tais como: peróxidos, pares redox e compostos Azo, ela também polimeriza na presença de radiação u.v, aquecimento, alta energia de radiação, entre outras técnicas (9).

O peso molecular do polímero pode ser variado dependendo das condições utilizadas na sua polimerização, como: concentração do monômero, concentração do iniciador, temperatura de polimerização, agente de transferência de cadeia. A polimerização da acrilamida iniciada por raios-  $\gamma$  também tem sido estudada extensivamente. (9,80).

A poliacrilamida aniônica é feita pela hidrólise "*in situ*" do homopolímero acrilamida, com álcali ou pela copolimerização com ácido acrílico. As condições de copolimerização são similares aquelas para preparação do homopolímero. Para a preparação da poliacrilamida catiônica, dois processos são bastante empregados: pós-reação da poliacrilamida com formaldeído e dimetilformamida (reação de Mannich) e copolimerização. O polímero pode ser purificado pela precipitação de uma solução aquosa com metanol, etanol ou acetona <sup>(80)</sup>.

A polimerização em fase-dispersa e a polimerização em uma mistura de solventes em solução são outros processos alternativos para produzir polímeros com alto peso molecular.

Uma das aplicações da poliacrilamida aniônica encontra-se na clarificação de águas e também como agente floculante.

Os polímeros aniônicos e catiônicos, também podem ser utilizados na manufatura do papel e recuperação de óleos <sup>(80,83)</sup>.

O grupo amida oferece um sítio de reatividade para mudança do caráter iônico ou para a possibilidade de "crosslink". Teoricamente, a poliacrilamida pode ser não-aniônica, contudo, na prática, a polimerização em meio aquoso ou quando o polímero encontra-se em solução, podem ocasionar um pequeno grau de hidrólise, originando um polímero com características aniônicas. A hidrólise pode ser controlada até valores menores que 0,2 % e polímeros com cerca de 4,0 % de hidrólise são geralmente considerados não-aniônicos <sup>(80)</sup>.

### 1.9.2. ÁCIDO ACRÍLICO

O termo acrilato refere-se a uma classe de polímeros derivados do ácido acrílico ( $CH_2=CHCOOH$ ) e metacrílico ( $CH_2=C(CH_3)COOH$ ). A rota sintética através da oxidação ao ar da acroleína é o processo mais favorável industrialmente para a manufatura do ácido acrílico. Ele é considerado um ácido moderadamente forte, com constante de dissociação de  $5,5 \times 10^{-5}$ , apresenta densidade de 1,045 g/ml e ponto de ebulição igual à 141°C. Entre seus derivados mais comuns encontram-se os ésteres acrílicos, anidridos acrílicos e acroleína. O ácido acrílico é muito irritante e tóxico para olhos e pele, geralmente é estocado com inibidores, como, hidroquinona ou monometil éter de hidroquinona (*MEHQ*), para evitar a sua polimerização. A polimerização em meio aquoso, via radical livre, leva a formação do ácido poliacrílico <sup>(80)</sup>.

### 1.9.2.1. ÁCIDO POLIACRÍLICO

Os ácidos poliacrílico e polimetacrílico podem ser feitos pela polimerização e copolimerização de monômeros ou pela hidrólise de ésteres de poliacrilatos ou da poliacrilonitrila.

As reações de polimerização dos monômeros: ácido acrílico e metacrílico são realizadas em  $\leq 25\%$  de solução aquosa, com convencional iniciação via radical livre, como exemplo, peroxidissulfato, em uma temperatura em torno de 90 à 100 °C. As velocidades de polimerização são rápidas na faixa de pH compreendida entre 2 à 5 (80,84).

Os copolímeros podem ser preparados também pela técnica de polimerização-emulsão. Uma importante família de produtos feitos por essa técnica são as emulsões acrílicas solúveis em álcali. Esses produtos são copolímeros de ácidos metacrílicos e acrilatos e ésteres metacrilatos, como exemplo, copolímeros de butil-acrilatos e ácido metacrílico.

Derivados de ácido poliacrílicos são usados em indústrias, nas mais diversas aplicações: em tecidos, petróleo, papel, cosmético, tratamento de águas, tintas e fundição(9,80).

O poliacrilato de sódio é usado como espessante em látex, aglutinante em tecidos e também para retardar as crostas formadas em caldeiras. Emulsões solúveis acrílicas são empregadas no revestimento do papel. Poliacrilato de sódio com alto peso molecular em combinação com amido é usado como floculante para clarificação do minério-bauxita.

Há muitas aplicações para o " *crosslinked* " de ácido poliacrílico, como exemplo, no revestimento para a parte posterior do carpet e na indústria de cosméticos.

Uma das razões da ampla faixa de aplicações do ácido poliacrílico, é devido a sua grande solubilidade em água. O ácido poliacrílico é também solúvel em solventes polares, tais como, etanol, metanol, dimetilformamida e também em bases diluídas. Ele é insolúvel em solventes, tais como, cetonas e hidrocarbonetos (80,9,84).

## 1.10. QUÍMICA DO PAPEL

### 1.10.1. HISTÓRICO

A palavra papel é derivada de " *papyrus* ", preparados à base de tiras extraídas dos caules de certo bambú egípcio pelo pressionamento. O papel foi aparentemente originado na China por volta de 105 AC, primeiramente foi feito de linho

e cânhamo e também através das fibras de certas cascas de árvores. Sua produção desenrolou-se da China para o Japão onde começou seu processamento.

Países como a Espanha e a Itália destacaram-se muito cedo como centros produtores de papel europeu e já sugeriam o uso da madeira como fonte de fibras para produção de papel <sup>(85)</sup>.

### **1.10.2. MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE PAPEL**

As matérias primas fibrosas podem ser classificadas em vegetais, animais, minerais e artificiais. As fibras usadas na fabricação de pasta celulósica para o papel são obtidas, quase exclusivamente, a partir de matérias-primas vegetais (algodão, linho, pinus). O aumento do consumo de papel, ao longo dos anos, levou à procura de novas fontes de fibras vegetais, encontrando na madeira uma excelente matéria-prima <sup>(86)</sup>.

#### **COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA**

<b>COMPONENTE</b>	<b>PRESENÇA (%)</b>
Celulose	50
Hemicelulose	20
Lignina	15 à 35
Constituintes menores	10

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\beta$ -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear, conforme a estrutura representada pela Figura 3c, (pg. 16).

As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra.

Uma folha produzida exclusivamente de fibras de celulose é porosa, sendo sua superfície pouco lisa e pouco resistente.

Produtos químicos são adicionados, portanto, para dar ou melhorar certas propriedades do papel. Estes produtos podem ser <sup>(86)</sup>:

- ⇒ Agentes de colagem interna e adesivos
- ⇒ Floculantes de fibras
- ⇒ Cargas (dióxido de titânio, carbonato de cálcio)
- ⇒ Pigmentos e corantes
- ⇒ Ácidos, sais, bases, etc.

### **1.10.3. OBTENÇÃO DA PASTA CELULÓSICA OU POLPA**

A polpação é um processo de separação das fibras da madeira mediante a utilização de energia química e/ou mecânica. Sendo que os mais utilizados pelas fábricas nos dias atuais é o processo de polpação Kraft. O polpeamento da madeira para a obtenção da pasta celulósica, consiste na redução da madeira ao estado fibroso através do cozimento com produtos químicos que removem total ou parcialmente a lignina. No caso do processo Kraft esses agentes ativos de cozimento são hidróxidos de sódio e sulfeto de sódio <sup>(85-87)</sup>.

O processo foi desenvolvido para remover também as grandes quantidades de óleos e de resinas nestas madeiras.

Após a finalização deste procedimento seguem-se outros, como, purificação da pasta celulósica, desfibramento, lavagem, secagem, branqueamento, adição de pigmentos entre outros <sup>(86)</sup>.

### **1.10.4. IMPORTÂNCIA DOS ADITIVOS NA PRODUÇÃO DO PAPEL**

Na produção de papel, os aditivos químicos exercem um papel fundamental e podem ser adicionados na polpa, antes da formação da folha, isto é, adição interna, ou na folha resultante após completa ou parcial secagem. A escolha do método a ser utilizado depende primariamente dos efeitos desejados.

Aditivos de força são usualmente utilizados internamente quando se deseja obter uma resistência uniforme em toda a estrutura fibrosa do papel. Por outro lado, um aditivo de superfície fornece essa característica apenas às camadas mais externas <sup>(85)</sup>.

O tratamento funcional da superfície do papel envolve muito dos mesmos aditivos que são usados internamente.

### **1.10.6. ALGUNS ADITIVOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DE PAPEL**

i) **ADITIVOS DERIVADOS DA CELULOSE:** Carboximetil celulose (*CMC*), é o principal derivado da celulose usado como aditivo de resistência na manufatura do papel. De maneira similar ao amido e polímeros de acrilamida aniônicos, provoca uma grande resistência à penetração de líquidos sobre o papel, ou seja, resistência à umidade (85).

ii) **POLÍMEROS DE ACRILAMIDA:** Por volta de 1950, poliacrilamida aniônica e catiônica foram introduzidas como aditivos de resistência para o papel. A vantagem desses polímeros sintéticos sobre amidos e borracha natural é a facilidade no qual o peso molecular e o grau de substituição de grupos aniônicos e catiônicos podem ser variados. Esses aditivos de poliacrilamida além de melhorarem a resistência à umidade, também contribuem para a aceleração da remoção de água da folha (processo de drenagem), originando assim uma folha úmida mais forte e portanto mais resistente também a ruptura durante o seu processamento (85).

iii) **MECANISMO DE RESISTÊNCIA:** O principal efeito de um aditivo de resistência-seca ("dry-strength"), é para melhorar o grau de ligação entre as fibras. Do total de melhorias da força de tensão e ruptura da folha, 60 % são atribuídas ao aumento da força de ligação, 25 % à melhoras na formação da folha, 15% na formação de novas ligações. Então, 75 % do aprimoramento da resistência seca está diretamente relacionadas à melhoria das ligações (85).

Aparentemente o efeito de um aditivo de resistência seca é para dar extraadesão entre as fibras ligadas, ou seja, resultar em uma resistência maior durante o processo de formação da folha.

### **1.10.6. PROCESSOS DE TRATAMENTO NA SUPERFÍCIE DO PAPEL**

O mais comum método para aplicação e tratamento químico da superfície do papel é pela compressão. Neste processo, o papel seco, no qual usualmente é coagulado (aglutinado), para prevenir o excesso de penetração de água, é encoberto e deixado em contato, ambos os lados em uma solução ou dispersão em toda sua extensão.

Pode-se utilizar também rolos compressores para a aplicação de aditivos na superfície do papel, principalmente quando se utiliza soluções de alta viscosidade.



As aplicações do tipo spray seriam viáveis quando se trata de papéis mais finos (papel seda). Um outro processo que se encontra em desenvolvimento é a aplicação de produtos químicos na superfície do papel em forma de espuma. Visto que esta possui menor conteúdo de água com relação ao seu líquido equivalente, este processo envolveria uma maior economia com relação ao tempo de secagem da folha (85).

### **1.10.7. PROPRIEDADES QUÍMICAS**

A composição química do papel é determinada pelos tipos de fibras utilizadas e também por algumas substâncias não-fibrosas incorporadas ou aplicadas no papel durante a sua manufatura ou subseqüentes operações. Como exemplo, amido, gomas, polímeros resistentes ou polieletrólitos catiônicos.

Entre as propriedades do papel que são afetadas diretamente pela composição química das fibras encontram-se a cor, opacidade, estabilidade, resistência e propriedades elétricas.

Enfim, podemos ressaltar, que a produção de papel envolve uma grande variedade de espécies que dependem exclusivamente da sua finalidade. Papéis usados como isolantes elétricos devem ser livres de eletrólitos, para documentos permanentes, devem possuir baixa acidez, como papéis de embrulho, devem possuir pouco brilho e grande resistência. Todos esses fatores são dependentes da escolha certa de um aditivo utilizado durante a sua fabricação (86,87).

### **1.10.8. PROPRIEDADES FÍSICA DO PAPEL (85,87)**

#### **i) FORÇA DE TENSÃO: (" TENSILE STRENGTH ")**

É a força por unidade de extensão paralela ao plano da folha que é requerida para produzir falha em uma amostra de largura (1,50 cm) e comprimento (25,00 cm) específicos. A resistência do papel também pode ser expressa em termos do comprimento do papel que pode ser suportado em uma extremidade sem romper-se.

O peso do corpo de prova pode ser colocado automaticamente como uma função da elongação resultante, conforme , mostrado pela Figura 6.

Quando dividimos o peso pela pequena área da secção transversal Ao do corpo de prova, alcançamos a correspondente tensão  $\sigma$  , equação (19), que é obtida

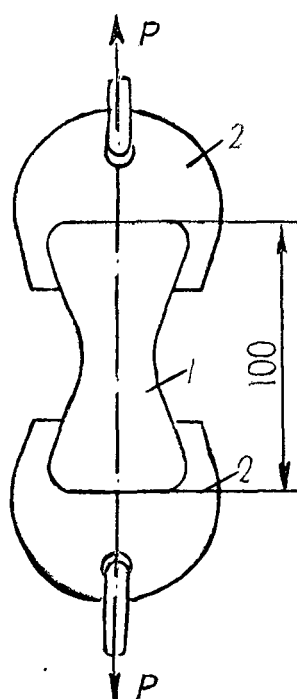
quando divide-se o máximo do peso suportado,  $L_{max}$ , pela área inicial da secção transversal  $A_0$ :

$$\sigma = L_{max} / A_0 \quad (19)$$

A distensão,  $\epsilon$  ("strain"), é a mudança por unidade de comprimento na dimensão linear do corpo de prova. Sendo, portanto, a extensão  $\delta = l - l_0$ , que ocorre até o peso máximo,  $L_{max}$ , dividido pelo comprimento inicial,  $l_0$  :

$$\epsilon = (\delta / l_0) \times 100 \% \quad (20)$$

O resultado é expresso em termos de porcentagem. Os dados da força de tensão e distensão, são, portanto, medidas relacionadas com o peso extremo que pode ser suportado pelo material.



**P = FORÇA DE RUPTURA**

**1 = AMOSTRA**

**2 = MORDAÇA**

**Figura 6.** Esquema do teste de tração do papel. 1- Corpo de prova. 2- Mordças.  
3- Força de ruptura.

ii) **FORÇA DE RUPTURA: ("BURSTING STRENGTH" )**

É a pressão hidrostática requerida para romper uma determinada amostra. Também é expressa em termos da pressão requerida para produzir ruptura em uma área circular do papel (30,5 mm de diâmetro), quando a pressão é aplicada em uma velocidade controlada. Está relacionada, também, com a força de tensão e é usada continuamente pela indústria de embalagens e recipientes.

iii) **FORÇA DE ESTILHAMENTO: ("TEARING STRENGTH" )**

Também chamada de resistência interna de estilhamento, representa a força média requerida para rasgar (despedaçar) uma folha simples de papel, sob condições padronizadas, no qual a espécime é cortada antes de ser destruída.

Outras propriedades físicas relacionadas com o papel seriam a dureza, resistência à penetração de líquidos, resistência à dobras e conteúdo de umidade.

## 1.11 CARACTERÍSTICA ELÉTRICA DOS MATERIAIS

Qualquer meio dielétrico quando submetido a um campo suficientemente forte, torna-se um condutor, fenômeno conhecido como ruptura dielétrica (85).

### 1.11.1. RIGIDEZ DIELÉTRICA

Rigidez dielétrica de um material isolante é a relação entre a tensão aplicada entre dois eletrodos, sob a qual ocorre perfuração do isolante em condições de ensaio especificadas, considerando a distância entre os mesmos (88). A rigidez elétrica de um dielétrico, V/m, ao perfurá-lo em um campo uniforme, é dada pela fórmula:

$$E_r = U_p / h \quad (21)$$

onde:  $U_p$  , é a tensão de perfuração no qual começa a ruptura do dielétrico  $V$ ; e  $h$  é a espessura do dielétrico no lugar da perfuração,  $m$ .

Como os dielétricos se perfuram a tensões relativamente grandes, os valores da rigidez dielétrica se calculam em megavolts por metro de espessura do material no lugar de perfuração,  $(MV/m)$ .

Em geral,  $E_r$ , diminui quando aumenta-se a espessura do dielétrico e ao elevar-se a temperatura (85).

## 1.12. ESTUDO DE ADSORÇÃO

A grande utilização de polímeros em muitos processos industriais é a razão para o interesse de muitas pesquisas no estudo dos fenômenos das interfaces solução (polímero- sólido)<sup>(86)</sup>.

A acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido constitui o fenômeno de adsorção. O material sobre cuja superfície ocorre a adsorção chama-se adsorvente; a substância adsorvida é o adsorvato <sup>(90,91)</sup>.

A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção a interface <sup>(90)</sup>.

O mecanismo da adsorção depende de parâmetros tais como: estrutura, composição química, propriedades físico-químicas e natureza do adsorvente e adsorvato <sup>(89)</sup>.

É conveniente representarmos a adsorção por meio de isotermas, relacionando as quantidades adsorvidas por unidade de adsorvente a temperatura constante. As isotermas podem ser de vários tipos e muitas delas podem ser descritas pela equação de Langmuir <sup>(92)</sup>, como é mostrado a seguir:

$$n_2^s = K' n^s [C_2] / 1 + K'[C_2] \quad (22)$$

onde:

$n_2^s$  - Representa a quantidade de moles de soluto da espécie adsorvida por grama de adsorvente;

$n^s$  - Capacidade máxima de adsorção;

$C_2$  - Concentração da espécie adsorvida no equilíbrio;

$K'$  - Constante de equilíbrio de adsorção.

Através da linearização da equação anterior e multiplicando-se ambos lados pela concentração no equilíbrio,  $[C_2]$ , obtêm-se:

$$C_2 / n_2^s = 1 / K' n^s + [C_2] / n^s \quad (23)$$

Cujo gráfico de  $C_2 / n_2^s$  x  $[C_2]$  fornece a capacidade máxima de adsorção,  $1 / n^s$ , que corresponde ao coeficiente angular da curva, e intercepto de  $1 / K' n^s$ , podendo dessa forma ser estimada a constante de equilíbrio de adsorção.

A quitina, um polímero natural, juntamente com seus derivados podem ser usados para pré-concentrar íons metálicos em solução <sup>(92)</sup>. As propriedades de adsorção de copolímeros podem ser diferentes daquelas observadas para homopolímeros. Para a molécula de ácido poliacrílico (*PAA*), onde somente grupos *COOH* estão presentes na cadeia, seu comportamento é dependente da razão  $[-COOH] / -[COO-]$  <sup>(89)</sup>.

A quitina graftizada com ácido poliacrílico foi estudada no presente trabalho como adsorvente para íons  $Ca^{2+}$ , onde foi estudada a influência do pH, cinética de adsorção, concentração do íon metálico no processo de adsorção.

### 1.12.1 CIMENTOS DENTÁRIOS

Um componente das paredes celulares de plantas é a hemicelulose, que contém polímeros de ácido galacturônico, (Figura 7), onde os grupos carboxilatos estão ligados ao íon  $Ca^{2+}$ .

Supõem-se que o íon  $Ca^{2+}$ , liga duas moléculas carregadas negativamente, especialmente aquelas contendo carboxilatos ou fosfatos, funcionando então como um adesivo entre moléculas <sup>(93,94)</sup>.

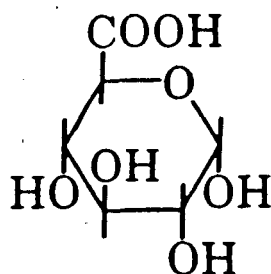
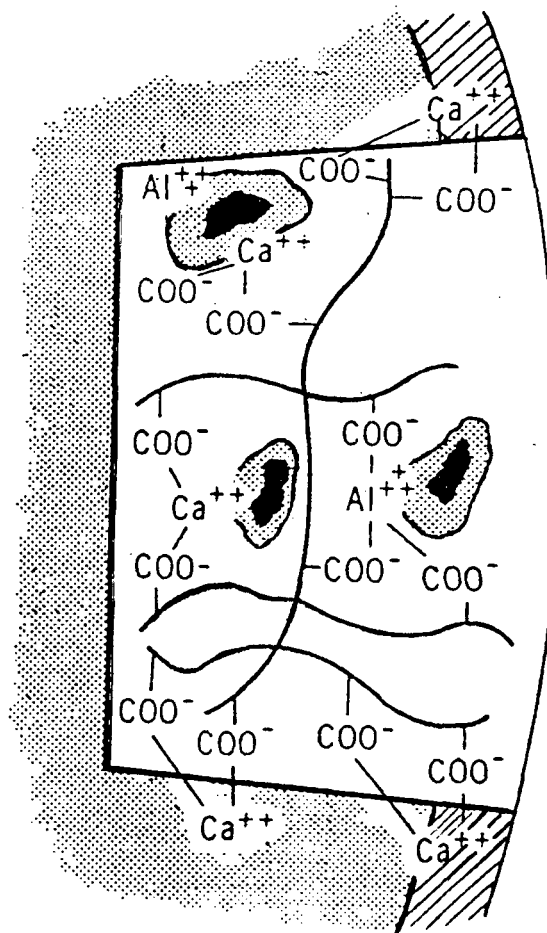


Figura 7. Estrutura do ácido galacturônico

O presente trabalho apresenta também como finalidade, um estudo da possível aplicabilidade dos copolímeros grafitizados de quitina com ácido poliacrílico, como materiais restauradores no setor odontológico. Neste caso um mecanismo de adesão similar ao descrito para a hemicelulose, é observado entre o cálcio existente na estrutura dentária com a dentina.

O mecanismo de adesão ao esmalte e a dentina verifica-se através da reação dos grupos carboxílicos do ácido poliacrílico como cálcio da estrutura dentária e, talvez, o colágeno da dentina, conforme é mostrado pela Figura 8 <sup>(95)</sup>.



**Figura 8.** Esquema explicando a estrutura do cimento de ionômero de vidro.

Na Figura 8, as partículas pretas representam partículas de vidro de silicato aluminico, (composto por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}_3$  e  $\text{AlPO}_4$ ), que não reagiram, circundadas pelo gel (estrutura pontilhada) que se forma quando íons de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são desprendidos do vidro, como resultado do ataque pelo ácido poliacrílico. Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  formam polissais com os grupamentos  $\text{COO}^-$  do ácido poliacrílico, para formar uma estrutura com ligações cruzadas. Os grupamentos carboxílico reagem com o cálcio do esmalte e da dentina.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. REAGENTES

A acrilamida *P.A.* e hidroquinona *P.A.*, foram adquiridas da VETEC Química Fina Ltda, também foi utilizada a acrilamida *P.A.* e quitosana *P.A.* (obtida a partir de cascas de siri), fornecidas pela SIGMA CHEM. Co. Nitrato de cério (IV) amoniacal, 99%, ácido acrílico, 99%, com  $d=1,05$ , estabilizado com 50mg de monometila éter hidroquinona, pentóxido de fósforo e Tris-(Hidroximetil)-amino metano, foram adquiridos da RIEDEL-de Haen AG-D-3016 Seelza-1. ácido acético, acetona, ácido clorídrico, hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, foram adquiridos junto a MERCK CHEM. Co. e apresentavam pureza analítica.

Etilenodiaminatetracetatodissódico,  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *P.A.*, foi adquirido da Qeel Indústrias Químicas S.A.

ChemBond na forma de pó, foi adquirido da AD International Limited, (England).

O gás nitrogênio, super sêco, foi proveniente da WHITE MARTINS S.A.

Para os ensaios de tração foram usadas amostras de papel kraft de proveniência da Companhia Nacional de Papéis, formato (66 x 96) cm, tipo 80 e amostras de papel filtro adquiridas junto a Klabin Fabricadora de Papéis, formato (40 x 40) cm, gramagem-80, ordem de produção-3203.

#### 2.2. EQUIPAMENTOS

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica marca Sartorius, modelo BA-210S. As medidas de pH foram realizadas com um pH-metro B374-Micronal, utilizando-se um eletrodo de vidro combinado.



Para a síntese dos copolímeros graftizados e estudos de adsorção, foi utilizado um banho termostaticado, modelo MQBT 299-20-Microquímica Ind. Com. Repr.Ltda e agitadores magnéticos modelo AMA 102 e agitador horizontal com velocidade controlada ambos da Microquímica.

Os espectros infravermelhos (IV), para a caracterização dos polímeros, foram obtidos em filme ou pastilhas de KBr e foram realizados no aparelho Infrared Spectrophotometer marca Perkin-Elmer modelo 781, existente no Departamento de Química da UFSC.

Os espectros I.V com Transformada de Fourier foram realizados no aparelho Infrared Spectrophotometer Perkin-Elmer modelo 1600 existente no Departamento de Química da Universidade de Campinas, (UNICAMP).

Para as determinações da força de tensão das amostras de papéis de filtro, Kraft e isolante, foi utilizada uma máquina de ensaio universal de tração, marca WOLPERT, existente no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia mecânica da UFSC.

As micro-análises dos materiais poliméricos estudados foram feitas no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para as medidas de espessura foi utilizado um micrômetro digital marca Mitutoyo, existente no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os testes de rigidez dielétrica foram realizados pelo Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica-LAC da Companhia Paranaense de Energia-COPEL.

### **2.3. EXTRAÇÃO DA QUITINA**

A quitina foi extraída a partir de cascas de camarão (*Xiphopenaeus Kroyeri*), de acordo com os métodos descritos na literatura (22,44). O esquema ilustrado na Figura 9, evidencia o seu processamento, onde destacam-se as etapas de tratamento ácido, básico e com hipoclorito de sódio. A quitina assim obtida, foi caracterizada através da técnica de espectroscopia infravermelho (Figura 10).

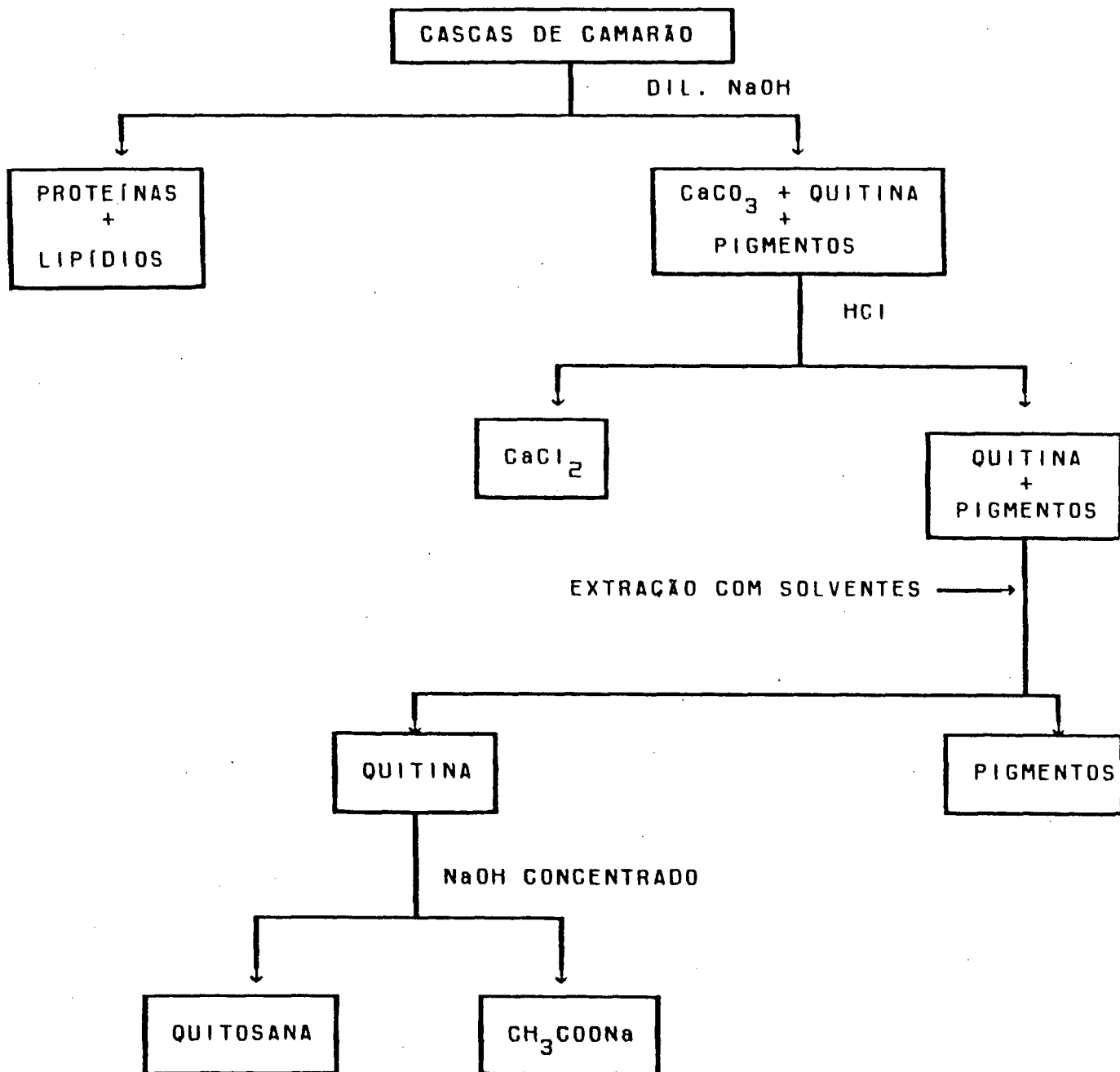


Figura 9. Componentes das cascas de camarão e etapas de separação

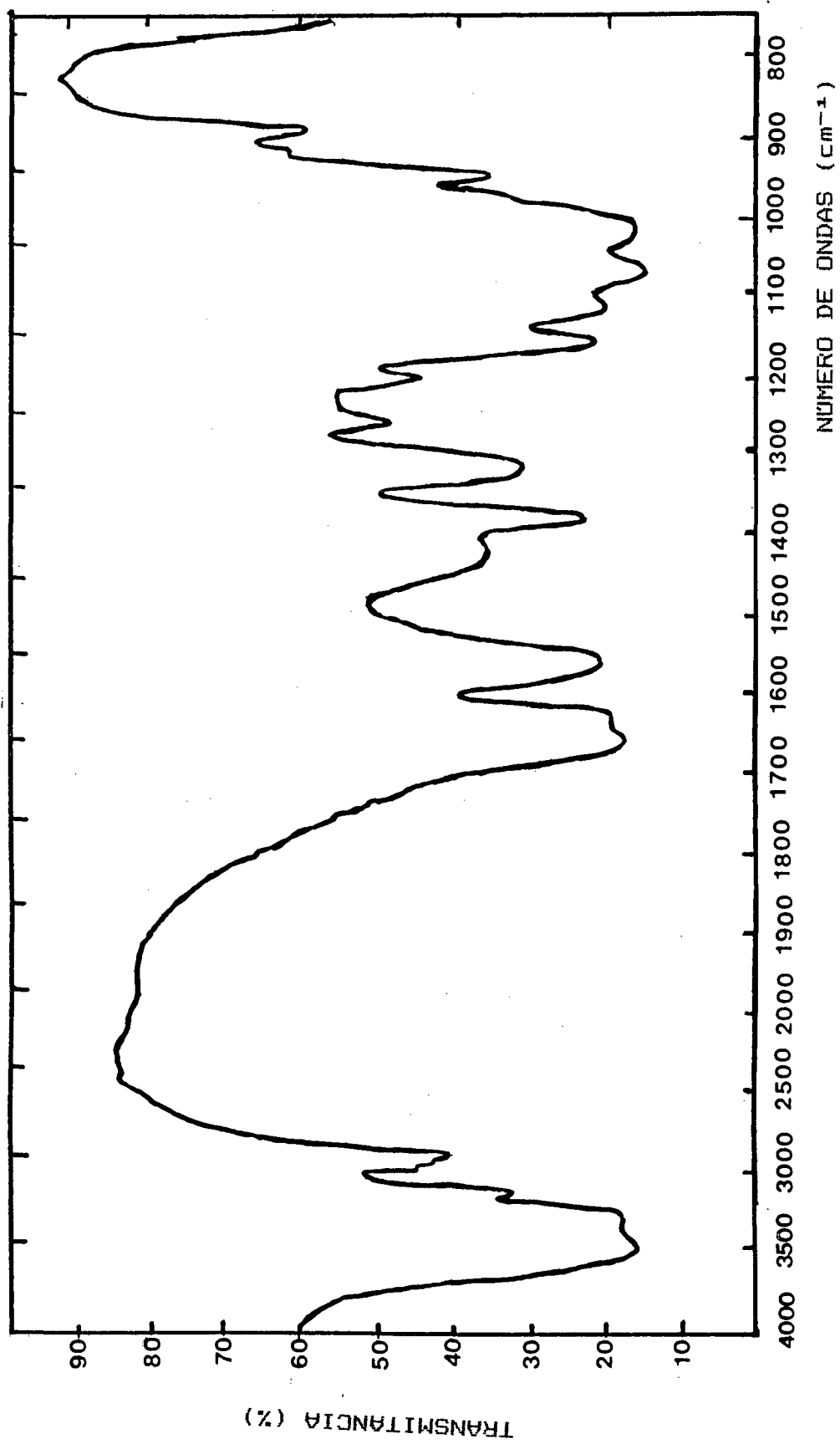


FIGURA 10. ESPECTRO DA QUITINA TIRADO EM KBI.

### 2.3.1. SÍNTESE DA QUITOSANA

A quitosana, polímero constituído de unidades de  $\beta$ -((1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glicose), foi sintetizada a partir da reação de hidrólise básica da quitina, conforme à adaptação de métodos descritos na literatura (22,44,96-98).

Alternativamente, outros métodos tem sido descritos com o intuito de se obter quitina desacetilada. O método descrito por Sryanarayana (99) foi baseado na impregnação da quitina com *NaOH 50% (m/v)* na proporção de *1:4 (m/v)*. O produto assim formado, apresentou um aspecto bastante pastoso e foi seco em estufa por aproximadamente 2 horas à 60 °C. Este processo pode ser repetido várias vezes até a obtenção do produto com grau de desacetilação apreciável (99).

Este método é sem dúvida, mais econômico e também apresenta a vantagem de poder ser utilizado conjuntamente com o método convencional (refluxo).

## 2.4. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

### 2.4.1. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA (65)

Para essa técnica, foi dissolvida uma amostra de 0,5 gramas de quitosana, previamente seca em Abden Halden, na presença de pentóxido de fósforo, em *20 ml de HCl 0,3 N (m/v)*.

Em seguida, a mistura foi diluída em aproximadamente 400 ml de água destilada, sob agitação, e então foi processada a sua titulação com *NaOH 0,1 M (m/v)*.

A titulação foi levada até o volume final de 100 ml, os correspondentes valores de pH foram então anotados e plotados contra o volume de base gasto na titulação, conforme é mostrado pela Figura 11.

O grau de desacetilação, foi calculado através da equação (14), (página 20), utilizando-se os valores dos volumes correspondentes aos dois pontos de equivalência. A porcentagem de grupos aminos livres encontrada para a quitosana através dessa técnica foi de 85 %.

Para a quitosana da Sigma foi necessário realizar a sua purificação através da dissolução em ácido acético 3 % (v/v) e posterior precipitação com *NaOH 1,0 M (m/v)*. O valor encontrado para o grau de desacetilação, foi de 79 %.

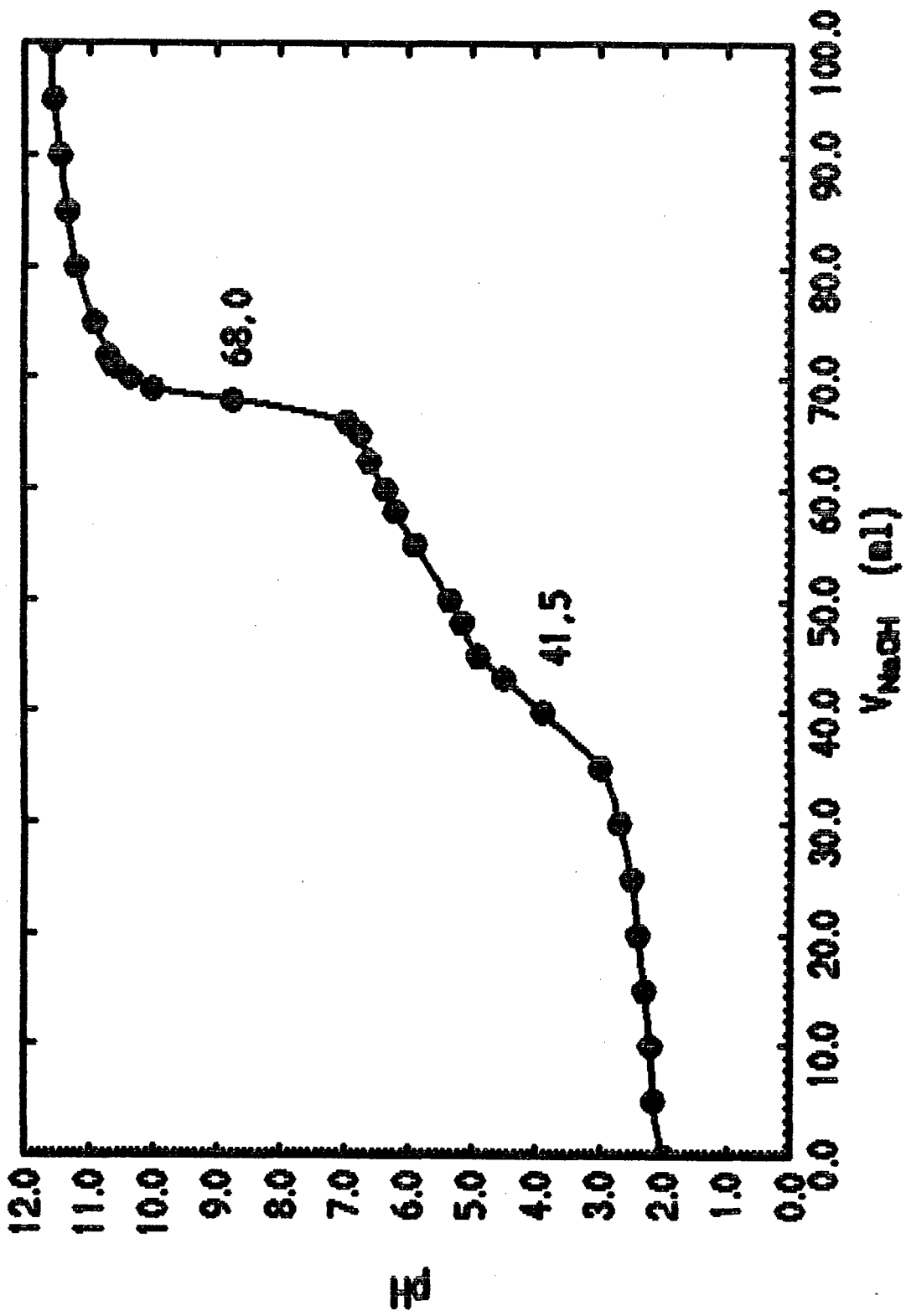


FIGURA 11. CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA PARA A QUITOSANA •

#### 2.4.2. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO (60)

Com a finalidade de se obter filmes de espessuras mais delgadas, aproximadamente, 200 mg de quitosana da Sigma, previamente purificada, foi dissolvida em 100 ml de uma solução de ácido acético à 1% , sob agitação constante e aquecimento moderado. A solução formada foi dispersa em uma chapa de aquecimento e então colocada em estufa a 60 °C por 24 horas para evaporação do solvente.

O filme assim formado, foi fixado na área retangular de uma amostra de papel cartolina cujas dimensões são aquelas utilizadas para espectroscopia infravermelho.

A porcentagem de grupos aminos livres foi determinada através da equação (13), (página 20), considerando as absorbâncias determinadas a partir do logaritmo da razão da intensidade da luz incidente pela luz transmitida, utilizando-se o método da linha base, conforme encontra-se especificado na Figura 12.

O valor encontrado para o grau de desacetilação foi em torno de 83,2% .

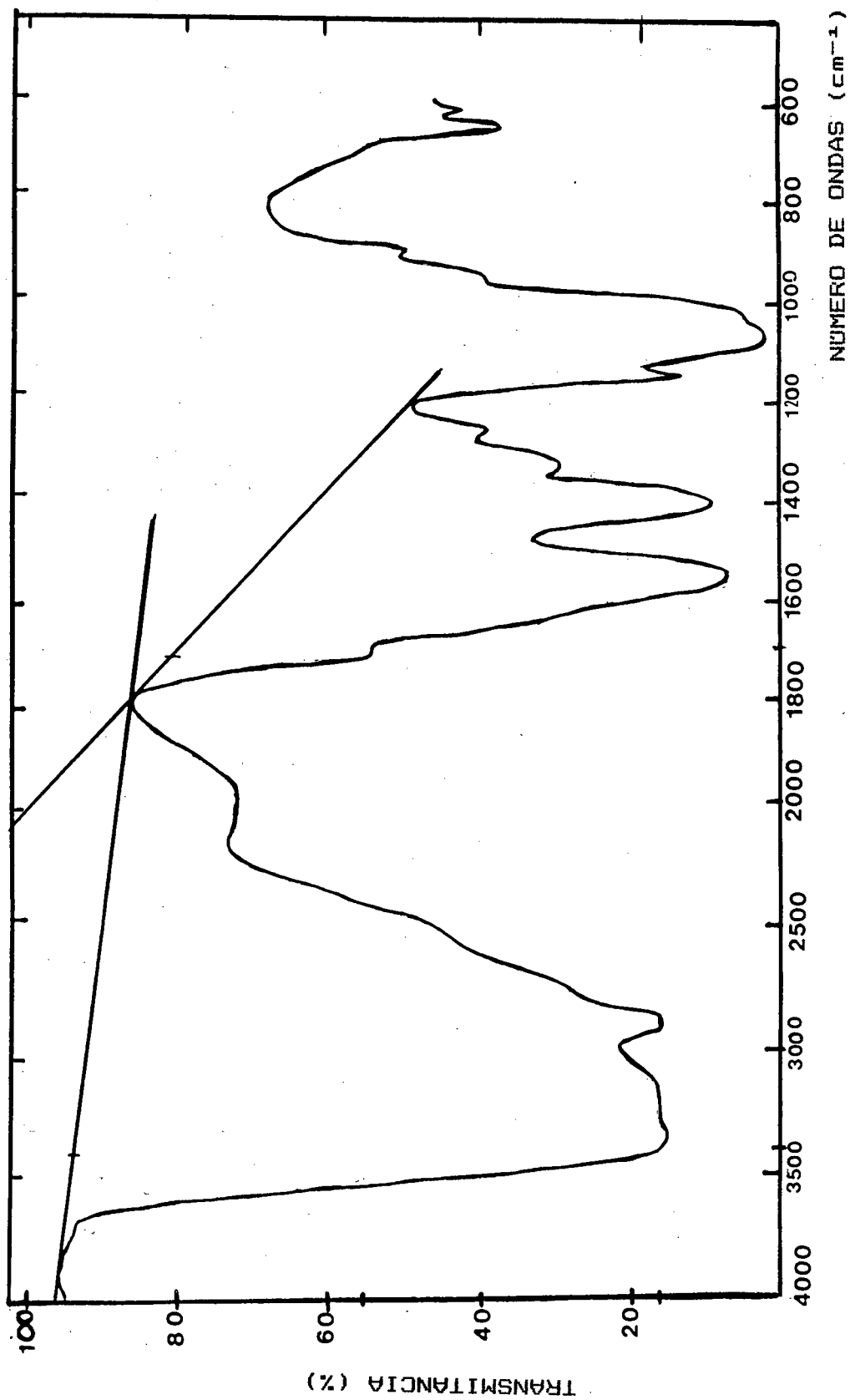


FIGURA 12. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITOSANA, MOSTRANDO O MÉTODO DA LINHA BASE, TIRADO EM FILME.

## 2.5. PREPARAÇÃO DAS REAÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINÍLICOS SOBRE QUITINA E QUITOSANA

### 2.5.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CÉRIO (IV)

Nitrato de cério (IV) amoniacal, (CAN), foi previamente dessecado a 80 °C durante 2 horas.

Aproximadamente 5,482 gramas do iniciador foram dissolvidas em 6,5 ml de  $HNO_3$  concentrado. Em seguida foram adicionadas porções sucessivas de 10 ml de água destilada, a intervalos constantes a fim de evitar a precipitação de sais mistos, e então a solução foi transferida para um balão de 100 ml. A padronização dessa solução foi realizada com trióxido de arsênio utilizando-se ferroína como indicador (100).

A partir da solução de cério (IV) 0,1 M em ácido nítrico 1 M, utilizada como padrão, foram obtidas as soluções em concentrações  $5 \times 10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  e  $10^{-4}$  M em ácido nítrico 1 M.

Através da mesma técnica também foi preparada a solução de cério (IV) 0,2 M em ácido nítrico 1 M.

### 2.5.2. GRAFTIZAÇÃO DA ACRILAMIDA SOBRE QUITINA

O monômero acrilamida, foi inicialmente recristalizado em acetona e seco sob vácuo com pentóxido de fósforo.

A reação de copolimerização da acrilamida sobre quitina foi realizada num sistema reacional, (Figura 13), constituído de uma cela com capacidade de 100 ml, acoplada a um banho termostatizado a 25 °C, no qual foram adicionados uma quantidade definida do polímero ( 2,0 g de quitina) e o solvente apropriado para a reação (45 ml de água destilada). A reação foi mantida sob fluxo de  $N_2$  até a completa remoção do oxigênio presente, por aproximadamente 1 hora. Decorrido esse tempo, foi dado continuidade a reação, com a adição de uma solução aquosa de acrilamida com concentração pré-estabelecida. Após o intervalo de 5 minutos, que foi mantido constante para todas as reações, foi adicionada certa quantidade de nitrato de cério (IV) amoniacal com concentrações variadas em ácido nítrico 1 M.

Para essas reações tanto a adição do monômero como iniciador redox foram realizadas com seringas, sendo o sistema mantido sob agitação magnética. Após o

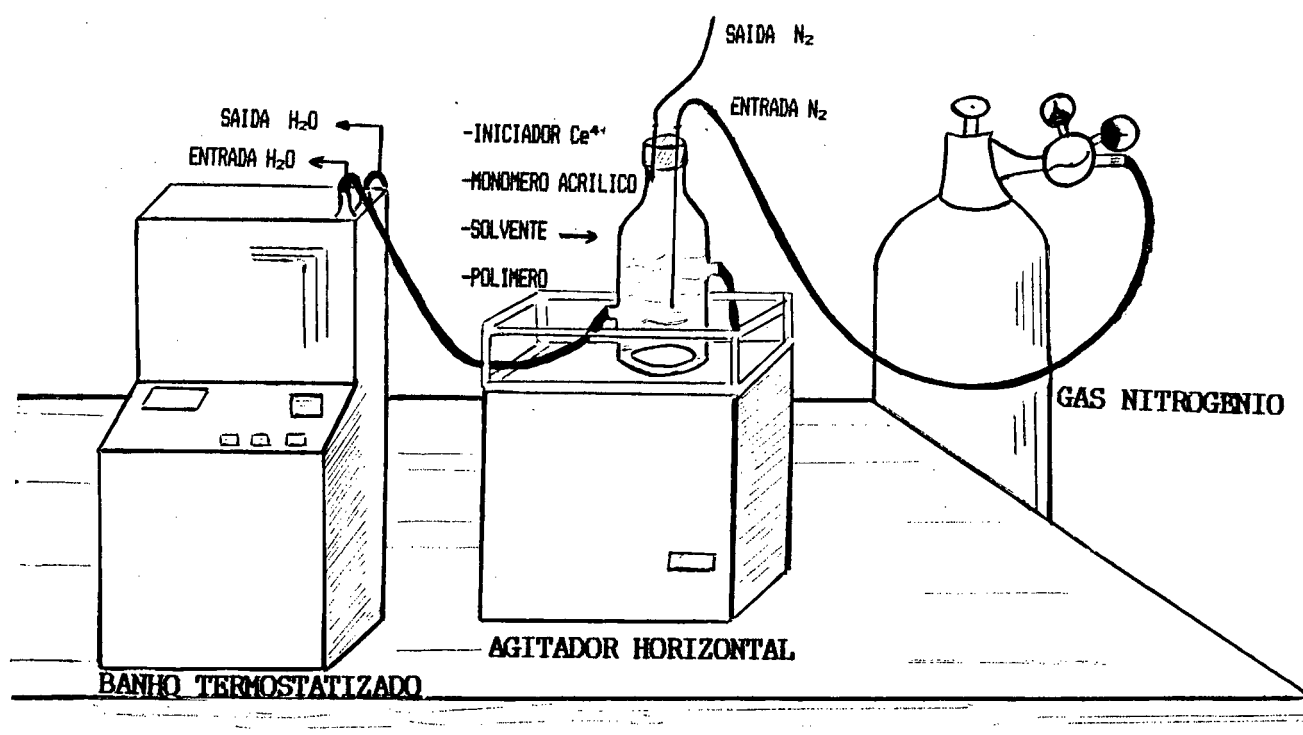


intervalo de mais 5 minutos, o frasco foi selado e transferido para um agitador do tipo horizontal, onde permaneceu por um período de 4 horas.

Finalizando este tempo, foi adicionado à mistura reacional 2,0 ml de uma solução à 1 % (m/v) de hidroquinona, que funciona como terminador para as reações de polimerização. O copolímero graftizado foi precipitado em 500 ml de acetona, isolado por filtração e seco sob vácuo com pentóxido de fósforo à temperatura ambiente. A massa foi então determinada.

A remoção do homopolímero formado durante a reação, foi realizada em um extrator do tipo soxhlet, utilizando-se água destilada como solvente até ser verificado peso constante do produto originado.

Para a copolimerização da quitina com acrilamida, uma série de reações foram realizadas variando-se as concentrações do cério (IV) e monômero, a fim de confirmar o mecanismo de graftização.



**Figura 13.** Esquema reacional para a preparação dos copolímeros graftizados de quitina/quitosana.

### **2.5.3. GRAFTIZAÇÃO DE ACRILAMIDA SOBRE QUITOSANA**

As reações de copolimerização da acrilamida sobre quitosana foram realizadas sob duas condições experimentais distintas. Nos primeiros trabalhos quando foi utilizada a quitosana obtida a partir de cascas de camarão, as reações foram realizadas em um balão de 3 bocas, com capacidade de 200 ml, no qual foi adicionado 2,0 g do polímero, juntamente com 45 ml de uma solução de ácido acético 3 % (m/v). A reação foi mantida sob fluxo de nitrogênio, a 25 °C e agitação mecânica moderada. Depois do período de 1 hora de reação, foi adicionado 0,5 ml de uma solução de nitrato de cério (IV) 0,1 M em ácido nítrico 1 M e após 5 minutos 3,0 g de acrilamida sólida foi acrescentada ao sistema. O frasco foi então selado e mantido sob agitação mecânica por 3 horas. Hidroquinona foi utilizada como terminador da reação. Em seguida procedeu-se com as mesmas etapas de isolamento do copolímero realizadas anteriormente.

A extração do homopolímero foi realizada à temperatura ambiente, com água destilada até a sua completa remoção. A massa final foi então determinada.

Porém, quando foi utilizada quitosana proveniente de cascas de siri as condições reacionais foram um pouco alteradas.

Devido a maior viscosidade apresentada por essas soluções de quitosana, foi realizado o estudo das reações em uma cela com capacidade de 150 ml, acopladas a um banho termostático a 60 °C, sob atmosfera inerte e utilizando-se, neste caso, 100 ml de solvente. Foi adicionado então, 1,5 ml do iniciador e em seguida uma solução a 50 % (m/v) de acrilamida em ácido acético 3 % . A solução resultante foi mantida sob forte agitação no sentido horizontal por um período de 3 horas. Neste procedimento, hidróxido de sódio 1 M foi utilizado para a precipitação do copolímero. O gel obtido foi lavado com água destilada até a completa neutralização e então foi realizada a etapa de extração do homopolímero que foi efetuada a 60 °C, durante 2 horas, com água destilada.

O copolímero depois de isolado foi seco em estufa a 60 °C durante 24 horas. A massa final foi então determinada.

O copolímero quitosana/poliacrilamida acima sintetizado foi utilizado neste trabalho no tratamento da superfície do papel isolante.

### **2.5.4. GRAFTIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO SOBRE QUITINA**

As reações de graftização do ácido acrílico sobre quitina também foram realizadas em meio heterogêneo de maneira similar aquelas com acrilamida.

Foram adicionados 1,0 g, (ou 0,45 g), do polímero e 45 ml de água destilada em um reator de capacidade de 100 ml, acoplado a um banho termostatizado a 60 °C. O sistema reacional foi mantido sob fluxo de  $N_2$  por 1 hora. Após decorrido este tempo, foi adicionado quantidades definidas do iniciador redox e logo em seguida do monômero, dependendo da escolha das condições de cada reação. Todo o sistema foi mantido sob agitação magnética constante. O fluxo de  $N_2$  foi então interrompido, o frasco selado e mantido em agitação horizontal moderada em tempos determinados. O copolímero foi diluído em 800 ml de água destilada e dessa forma precipitado sob forte agitação magnética. O produto na forma de flocos foi filtrado sob vácuo e então agitado durante 2 horas a 60 °C, utilizando-se água destilada como solvente, a fim de se efetuar a completa remoção do homopolímero. O produto foi seco em estufa a 60 °C até peso constante.

O copolímero quitina/ácido poliacrílico foi utilizado neste trabalho no estudo de adsorção de íons  $Ca^{2+}$ .

### **2.5.5. DETERMINAÇÃO DAS PORCENTAGENS DE GRAFTIZAÇÃO E EFICIÊNCIA**

Para os respectivos cálculos das porcentagens de graftização (%G) e eficiência (%E), foram utilizadas as equações abaixo:

$$\%G = P_2 - P_1 / P_1 \times 100 \quad (24)$$

$$\%E = P_2 - P_1 / P_3 \times 100 \quad (25)$$

onde:

$P_1$  = Corresponde ao peso do polímero utilizado (quitina/quitosana);

$P_2$  = Peso do copolímero graftizado após a extração do homopolímero;

$P_3$  = Massa de monômero utilizada nas reações.

## 2.6. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

### 2.6.1. POLIMERIZAÇÃO DA ACRILAMIDA

Dois processos distintos foram utilizados para a polimerização da acrilamida utilizando-se iniciadores redox.

No primeiro processo, em um balão de 250 ml, com três bocas, 1,25 g de acrilamida pura foi dissolvida em 1,25 ml de água destilada e refluxada sob atmosfera de nitrogênio, em um banho de glicerina e com agitação magnética. Nesta solução foram então adicionados 6,25 ml de uma solução aquosa 0,1 M de sulfato ferroso amoniacal ( $(NH)_2Fe(SO)_2 \cdot 6H_2O$ ) e 6,25 ml de uma solução 0,1 M de peróxido de hidrogênio.

O gás nitrogênio foi mantido por mais 5 minutos para eliminar o oxigênio presente e então a polimerização foi levada a temperatura ambiente, em torno de 20 °C. Depois de 30 minutos a solução viscosa foi adicionada gota à gota com vigorosa agitação em 10,25 ml de metanol contendo algumas gotas de ácido clorídrico. O precipitado o qual possui uma cor marrom devido a presença do hidróxido férrico, foi redissolvido em 12,5 ml de água. Quantidade suficiente de amônia foi então adicionada para precipitar todo ferro na forma de hidróxido, o material foi filtrado e a solução polimérica resultante foi novamente adicionada gota à gota em 125 ml de metanol. Depois da filtração com sucção a poli(acrilamida) foi seca em vácuo à temperatura ambiente. No entanto, o rendimento final da reação não foi considerado satisfatório.

O segundo processo também envolve a polimerização da acrilamida, em meio aquoso, sob atmosfera de nitrogênio e agitação. A polimerização foi levada a temperatura ambiente nas mesmas condições reacionais que a reação de copolimerização da quitina com acrilamida. Aproximadamente 2,5 ml de nitrato de cério (IV) amoniacal 0,1 M em ácido nítrico 1 M foi adicionado ao meio reacional. Depois de um período de três horas de reação, o polímero foi precipitado em uma grande soma de acetona. A poli(acrilamida) assim obtida após a secagem em estufa a 60 °C, tem um aspecto bastante duro e resistente.

A poli(acrilamida) obtida pelos dois métodos citados, foi utilizada na caracterização dos copolímeros grafitizados, através da técnica de espectroscopia infravermelho, conforme é mostrado na Figura 14.

### 2.6.2. POLIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACRÍLICO

A polimerização do ácido acrílico pode ser realizada a temperatura ambiente ou a 60 °C e em meio aquoso, sendo mantida sob atmosfera de  $N_2$  e agitação.

A utilização do iniciador Cério (IV) é também bastante viável para essa reação. O ácido poliacrílico precipita na presença de solventes apolares tais como cetonas, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e ésteres (22).

O ácido poliacrílico assim obtido, foi também utilizado na caracterização dos copolímeros grafizados através da técnica de espectroscopia infravermelho, conforme encontra-se especificado na Figura 15.

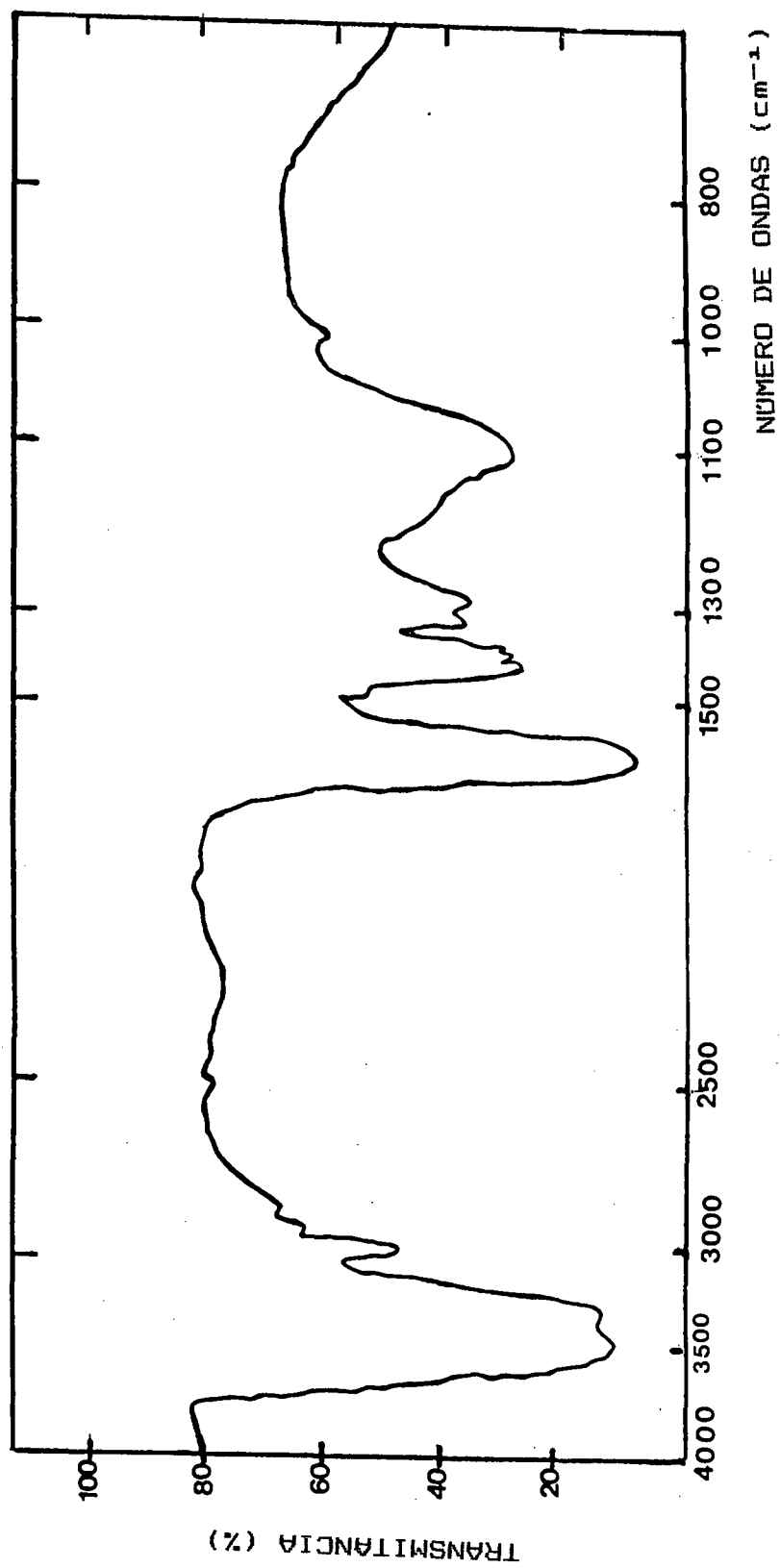


FIGURA 14. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA POLIACRILAMIDA, TIRADO EM KBr.

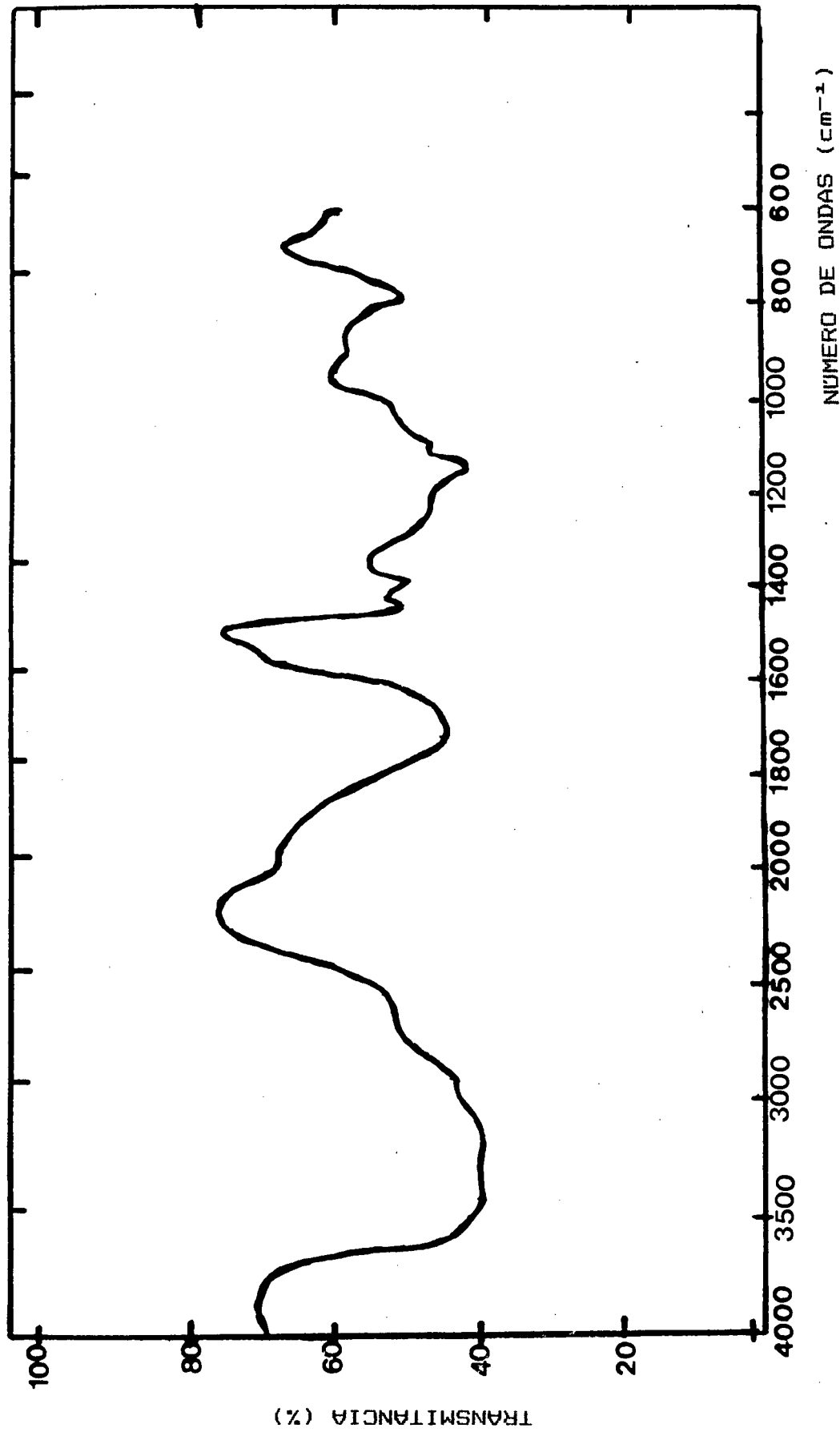


FIGURA 15. ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ÁCIDO POLIACRÍLICO, TIRADO EM KBr.

## 2.7. MISTURA FÍSICA

### 2.7.1. QUITINA E POLIACRILAMIDA

Devido a dificuldades na obtenção do polímero poliacrilamida na forma de pó, sua mistura física com quitina foi realizada pelo método indireto.

Dessa forma, primeiramente foi realizada a polimerização do monômero em solução aquosa, com o iniciador redox cério (IV). Hidroquinona foi adicionada como terminador da reação. Foi misturado, então, uma quantidade definida de quitina (1,026 g), a essa solução e assim procedida a precipitação da poliacrilamida formada em solução com acetona. O produto foi filtrado e extraído por um período de 4 horas, com água destilada em soxhlet.

A massa final de quitina recuperada após a secagem foi de 0,9830 g.

### 2.7.2. QUITINA E ÁCIDO POLIACRÍLICO

A mistura de 1,5000 g de quitina com 1,0005 g de ácido poliacrílico foi deixada por um período de 4 horas em um extrator soxhlet, com água destilada como solvente. O produto final foi seco em estufa a temperatura de 60 °C até peso constante.

A massa final de quitina recuperada foi igual a 1,438 g.

## 2.8. IMPREGNAÇÃO DOS PAPÉIS DE FILTRO, KRAFT E ISOLANTE

### 2.8.1. IMPREGNAÇÃO DOS PAPÉIS DE FILTRO E SEMI-KRAFT

Para o estudo de tração sobre as amostras de papéis de filtro e semi-kraft, corpos de prova com 25 cm de comprimento e  $(1,50 \pm 0,05 \text{ cm})$  de largura, de acordo com as normas da *ABNT(101,102)*, foram impregnados com soluções a 2% (m/v) de quitosana em ácido acético 10% (v/v) e com 2% de quitosana graftizada com poliacrilamida em ácido acético 10%.

As amostras foram deixadas em contato com as respectivas soluções pelo período de 1 hora e 30 minutos, após o qual as mesmas foram secas em sentido vertical a temperatura ambiente.



Para a determinação das trações de ruptura, as amostras foram cortadas no sentido longitudinal das fibras.

Foram ensaiados 10 corpos de prova para cada espécime de papel.

Contudo, estudos preliminares realizados sobre a força de ruptura para 5 amostras de papéis kraft e de filtro, indicaram um erro percentual desprezível quando comparados com aqueles realizados com 10 corpos de prova.

Assim, todos os resultados seguintes passaram a ser realizados utilizando-se apenas 5 amostras para cada tipo de papel.

### **2.8.2. IMPREGNAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE**

Para a impregnação de papéis do tipo isolante, muito utilizados como dielétricos em circuitos de capacitores e resistores, foi necessário obter-se uma superfície mais uniforme, homogênea e com aspecto mais liso.

Embora os testes de tração para esse tipo de papel também tenham sido realizados conforme a metodologia descrita anteriormente, optou-se por novas técnicas de aperfeiçoamento, como aquelas descritas a seguir.

Corpos de prova foram impregnados com soluções a 1 % de quitosana em ácido acético a 10 % e com 1 % de quitosana graftizada com poliacrilamida em ácido acético 10 % . As amostras foram mantidas em solução pelo período de 1 hora e 30 minutos, após o qual foram colocadas em uma placa de vidro e expostas a vapores de amônia, com o intuito de formar um filme bastante uniforme na superfície que ficou em contato com a placa de vidro.

Depois de secas, as amostras foram cuidadosamente retiradas da placa de vidro e então cortadas nas mesmas dimensões citadas anteriormente.

Todos os ensaios de resistência foram realizados numa máquina de ensaio de tração universal, a temperatura ambiente, com umidade relativa controlada e com 180 mm de distância entre as garras, seguindo as normas **NBR 7536<sup>(101)</sup>** e **NBR 6740<sup>(102)</sup>**.

### **2.8.3. TESTES DE RIGIDEZ DIELÉTRICA**

Os testes de rigidez dielétrica realizados sobre o papel isolante impregnado com soluções a 1% de quitosana e quitosana graftizada com poliacrilamida (*quitosana-g-PAM*), em ácido acético a 10%, foram realizados pelo Laboratório

Central de Eletrotécnica e Eletrônica-LAC da Companhia Paranaense de Energia-COPEL, de acordo com as normas da ABNT, NBR 5405 ABR/1983 (88).

## **2.9. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE $\text{Ca}^{2+}$ SOBRE A QUITINA E QUITINA GRAFTIZADA COM ÁCIDO POLIACRÍLICO**

### **2.9.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE EDTA 0.1 M**

O ácido etilenodiaminotetracético (*EDTA*), na forma dissódica ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), foi dessecado mediante aquecimento em estufa a 80 °C, durante 3 dias. Foram dissolvidos 9.305 g desse material em água destilada e a solução obtida foi transferida para um balão de 250 ml.

A solução de EDTA 0,1 M foi utilizada como padrão primário para a preparação da solução de EDTA 0,01 M.

### **2.9.2. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE $\text{CaCO}_3$ $5 \times 10^{-3}$ M**

Em um béquer de 100 ml, foram dissolvidos 0,500 g de carbonato de cálcio em um volume mínimo de *HCl 1:1 (v/v)*. A mistura foi aquecida em uma chapa de aquecimento até a secura, o sólido foi resfriado e então foi adicionado água destilada.

A solução resultante foi transferida para um balão de 1000 ml. A solução de  $\text{CaCO}_3$  foi padronizada com *EDTA 0,01 M* utilizando-se murexida como indicador. A concentração final encontrada foi de  $5,05 \times 10^{-3}$  M.

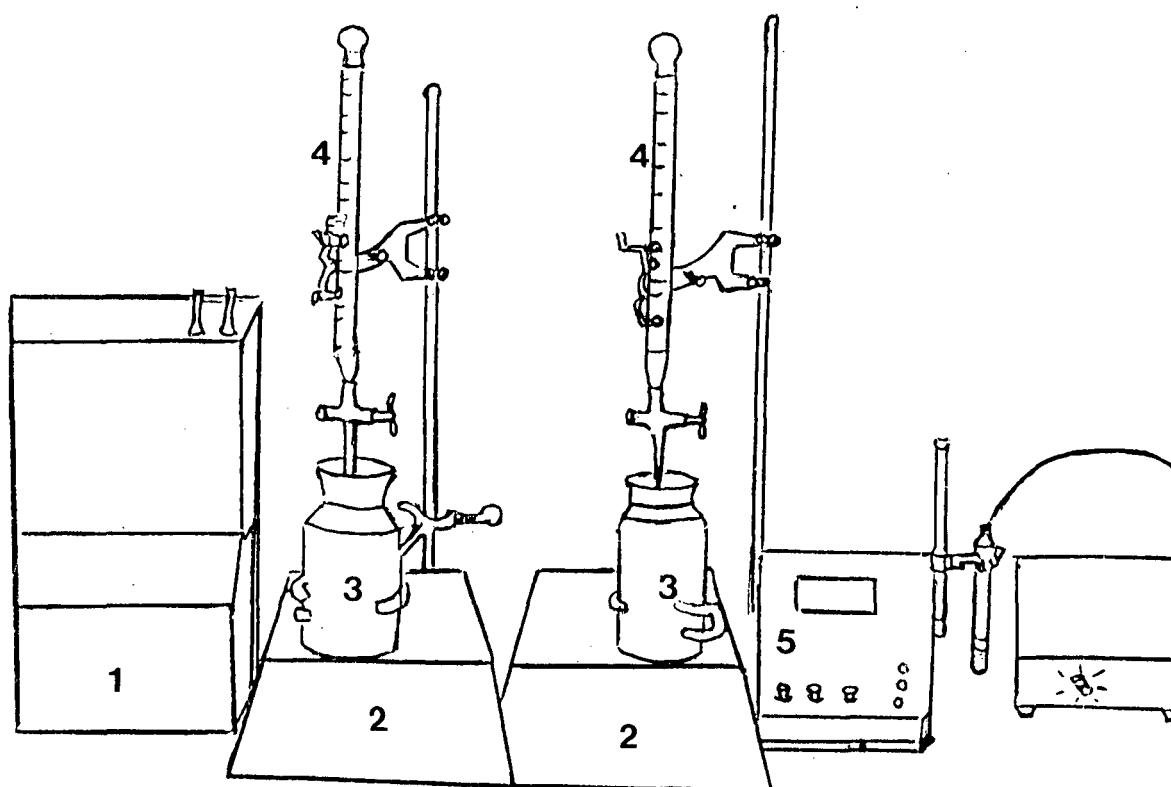
### **2.9.3. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE ÍONS $\text{Ca}^{2+}$ SOBRE QUITINA E QUITINA-g-(PAA)**

Em uma cela de capacidade de 100 ml acoplada a um banho termostatizado a 25 °C, foi adicionado 100 mg de quitina ou quitina graftizada com ácido poliacrílico, *quitina-g-(PAA)*, 10 ml de solução padrão de  $\text{CaCO}_3$  e 40 ml de água destilada. A quantidade de metal complexado foi medida após o tempo de contato do metal com o polímero (ou copolímero) de 60 minutos, sob agitação constante.

Para medir o efeito do pH na complexação de íons  $Ca^{2+}$ , a mistura polímero-metal (copolímero-metal), foi ajustada em diversos valores de pH com  $HCl$  1 M ou  $NaOH$  0,1 M. O material foi então filtrado para um balão volumétrico de 100 ml, lavado três vezes com água destilada e completado até a marca.

O resultado em mMoles de metal adsorvido por grama de material, foi plotado versus pH e assim determinado a faixa ótima.

Todos os experimentos foram sempre realizados em duplicata.



**Figura 16.** Esquema reacional para o estudo da adsorção de  $Ca^{2+}$  sobre a quitina-g-(PAA). 1-Banho termostático; 2- Agitadores magnéticos; 3- Celas termostáticas; 4- Buretas; 5- pH-metro.

#### **2.9.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS $Ca^{2+}$ SOBRE QUITINA E QUITINA-g-(PAA)**

Em uma cela de capacidade de 100 ml, acoplada a um banho termostaticado a 25 °C, foram adicionados 100 mg de quitina ou quitina-g-(PAA), 10 ml de solução tampão 0,1 M de tritisol preparada no pH ótimo de adsorção, 10 ml de solução padrão de  $CaCO_3$  e 30 ml de água destilada. As soluções foram agitadas constantemente em intervalos de tempos variados até se atingir o equilíbrio químico.

O material foi então filtrado para um balão volumétrico de 100 ml, lavado três vezes com água destilada e completado até a marca .

O resultado em mMoles de metal adsorvido por grama de material foi plotado versus o tempo em minutos.

#### **2.9.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÍONS $Ca^{2+}$ SOBRE A QUITINA E QUITINA-g-(PAA)**

Em uma cela termostaticada foi adicionado 100 mg do polímero ou (copolímero), juntamente com 10 ml de solução tampão de tritisol no pH ótimo e volumes específicos de água destilada e da solução padrão de  $CaCO_3$ , variando-se portanto, a concentração do metal.

A quantidade de metal complexado foi medida a 25 °C, sob agitação constante, após o tempo de contato do metal com o polímero de 60 minutos.

O resultado em mMoles de metal adsorvido por grama de material foi plotado versus a concentração do metal no equilíbrio.

#### **2.9.6. CONCENTRAÇÃO DO METAL EM SOLUÇÃO**

Para se determinar a capacidade de adsorção polímero-metal ou (copolímero-metal), foram realizadas titulações complexiométricas com *EDTA 0,01M*.

Uma alíquota de 10 ml das respectivas soluções, foram transferidas para um béquer de 50 ml, onde foi acrescentado 30 ml de água destilada e 2 ml de solução de *NaOH 1 M* e então foi procedida a titulação com *EDTA 0,01 M* utilizando-se murexida como indicador.

Sabendo que:

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{Ca}^{2+}} \quad (26)$$

A quantidade em mMoles de metal adsorvido por grama do polímero (copolímero), pode ser determinada pela seguinte fórmula:

$$n_2^s = n_i - n_f / w \quad (27)$$

onde:

- $n_2^s$  → Representa a quantidade em mMoles de metal adsorvido por grama de material;
- $n_i$  → Número de moles iniciais na solução;
- $n_f$  → Número de moles finais;
- $w$  → Peso do polímero quitina ou copolímero em gramas.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### **3.1. REAÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO DA QUITINA COM ACRILAMIDA**

Para as reações de copolimerização da quitina com acrilamida, foram investigados os efeitos da concentração do iniciador redox cério (IV) e concentração do monômero, sobre os parâmetros %G e %E, porcentagem de graftização e eficiência respectivamente.

##### **3.1.1. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO INICIADOR REDOX**

A Tabela 3 , mostra o efeito da concentração do iniciador cério (IV), sobre as porcentagens de graftização e eficiência.

Verificou-se que elevando-se a concentração de  $Ce^{4+}$ , os valores de %G e %E tendem a aumentar, apresentando os valores máximos de 34,5% e 22,8%, respectivamente, para uma concentração de  $Ce^{4+}$  de  $3,592 \times 10^{-3}$  moles/ litro.

Acima deste valor a graftização diminui. Isto pode ser atribuído ao íon cérico que em elevadas concentrações forma radicais terminais, resultando na inibição do crescimento da cadeia polimérica.

Comportamento similar também foi observado por muitos autores (22,44).

**Tabela 3.** Efeito da concentração do iniciador cério (IV) na graftização da acrilamida sobre quitina.

Exp. N <sup>o</sup> a	Ce <sup>4+</sup> ml(M) <sup>b</sup>	Ce <sup>4+</sup> x 10 <sup>3</sup> M <sup>c</sup>	AAM (g) <sup>d</sup>	AAM M <sup>e</sup>	G (%)	E (%)
1	2,0(0,001)	3,59 x 10 <sup>-2</sup>	3,0	0,758	.	.
2	2,0(0,01)	3,59 x 10 <sup>-1</sup>	3,0	0,758	4,5	3,0
3	2,0(0,05)	1,79	3,0	0,758	6,0	4,0
4	1,0(0,1)	1,83	3,0	0,772	8,9	5,9
5	2,0(0,1)	3,59	3,0	0,758	34,5	22,1
6	2,5(0,1)	4,40	3,0	0,751	12,5	8,3
7	2,0(0,2)	7,10	3,0	0,758	10,4	6,7

a Reações de copolimerização da quitina (2,0 g) em 45 ml de água destilada.

Experimentos realizados a  $(25,1 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ , durante 4 horas, com soluções de acrilamida a 50 %.

b Nitrato de cério (IV) amoniacal 0,1 M em ácido nítrico 1 molar.

c Molaridade do Ce<sup>4+</sup> na mistura reacional.

d Massa de acrilamida utilizada nas reações.

e Molaridade da acrilamida na mistura reacional.

### 3.1.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO MONÔMERO

O efeito da concentração do monômero sobre os parâmetros de graftização está mostrado na Tabela 4.

O aumento de %G e %E são proporcionais a concentração de acrilamida, apresentando os valores máximos para uma concentração de monômero igual a 0,910 moles/litro.

Acima deste valor as respectivas porcentagens diminuem. Isto pode ser explicado pelo fato das cadeias graftizadas agirem como barreiras de difusão, impedindo a entrada do monômero e cério (IV) na cadeia principal do polímero. Outra razão a considerar seria o fato de que em elevadas concentrações de acrilamida, o cério (IV) dá

preferência para a formação do complexo com o monômero, conduzindo a uma maior formação de homopolímero (22).

**Tabela 4.** Efeito da concentração do monômero acrilamida na graftização sobre quitina com o iniciador redox cério (IV).

Exp. N <sup>o</sup> <sup>a</sup>	Ce <sup>4+</sup> ml(M) <sup>b</sup>	Ce <sup>4+</sup> x 10 <sup>3</sup> M <sup>c</sup>	AAM M <sup>d</sup>	G (%)	E (%)
1	2,0(0,1)	3,66	0,464	8,5	9,4
2	2,0(0,1)	3,63	0,612	25,0	20,8
3	2,0(0,1)	3,59	0,758	34,5	22,1
4	2,0(0,1)	3,56	0,910	42,1	23,4
5	2,0(0,1)	3,53	1,041	5,0	2,4

- a** Reações de copolimerização da quitina (2,0 g) em 45 ml de água destilada, com soluções aquosas de acrilamida a (30%, 40%, 50%, 60% e 70%), respectivamente. Experimentos realizados a  $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ , pelo período de 4 horas.
- b** Nitrato de cério (IV) amoniacal 0,1 M em  $\text{HNO}_3$  1 M.
- c** Molaridade do  $\text{Ce}^{4+}$  na mistura reacional.
- d** Concentração da acrilamida na mistura reacional.

O monômero acrilamida, caracteriza-se por apresentar uma velocidade de homopolimerização maior que a graftização.

Muitos autores tem se preocupado com o seu estudo e verificaram que com a utilização de certa quantidade de nitrato de cobre, a homopolimerização pode ser controlada, favorecendo então o processo de graftização (103).

Kantouch e colaboradores (13) estudaram o efeito da graftização dos monômeros acrilonitrila (AN), metacrilato de metila (MMA) e acrilamida (AAM), sobre algodão carboximetilado, utilizando cério (IV) como iniciador redox.

Eles comprovaram que para todos os substratos estudados, o rendimento de graftização obtido quando utilizada a AN, foi muito maior do que para o MMA. A acrilamida, por outro lado, produz baixas porcentagens de graftização. Esta discrepância



foi atribuída as diferenças de reatividades dos monômeros, que depende da solubilidade, polaridade, tamanho molecular, natureza química, etc.

EbBoh e Aknowu <sup>(18)</sup> estudaram a graftização da acrilamida sobre acetato de celulose, iniciada pelo íon cérico e maiores porcentagens de graftização foram encontradas a temperatura mais elevadas, como a 60 °C.

De uma maneira geral, o aumento da conversão da graftização com a variação da temperatura, está relacionado com o sistema iniciador empregado e com o monômero a ser polimerizado.

### 3.2. MECANISMO DA GRAFTIZAÇÃO

Vários autores <sup>(12,13)</sup> tem se preocupado em estudar o mecanismo das reações de copolimerização segundo os possíveis sítios de graftização de polissacarídeos.

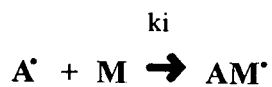
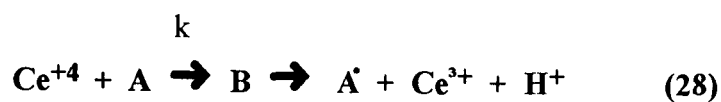
No caso da celulose esses sítios poderiam ser a hidroxila na posição do ( $C_6$ ), o grupo glicol da posição ( $C_2-C_3$ ) e a hidroxila na cadeia terminal ( $C_1$ ) <sup>(22)</sup>.

Hebeish e colaboradores <sup>(12)</sup> observaram que a oxidação da celulose com o íon  $Ce^{4+}$  ocorre principalmente no grupo hidroxila secundário da unidade glicol com clivagem da ligação  $C_2-C_3$ . A clivagem da ligação glicol ocorre em altas concentrações de  $Ce^{4+}$ , (0,5 M), e com prolongado período de oxidação da celulose, (18-24 h).

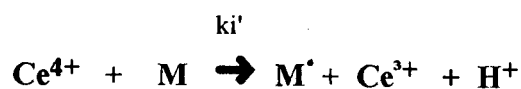
Estudos sobre a oxidação de álcoois, como, álcool polivinílico, pinacol e compostomodelo como 1,2-ciclohexanodiol com  $Ce^{4+}$  comprovaram o mecanismo acima postulado.

Entretanto, Kulkarni e Mehta <sup>(12)</sup> tem estudado a oxidação da celulose por  $Ce^{4+}$  e mostraram que no estágio inicial da oxidação, a reação procede muito rapidamente devido a formação de um complexo  $Ce^{4+}$ -celulose, com a oxidação do grupo hemiacetal do polímero.

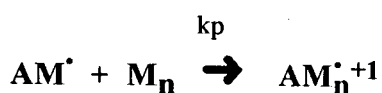
Kantouch e colaboradores <sup>(13)</sup> propuseram o seguinte mecanismo, generalizando as etapas de reações para o sistema (celulose-íon cérico-monômero vinílico) em meio aquoso.



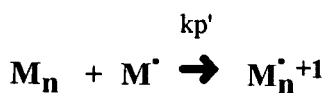
(iniciação da graftização) (29)



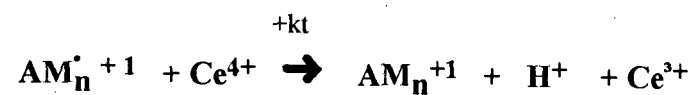
(iniciação da homopolimerização) (30)



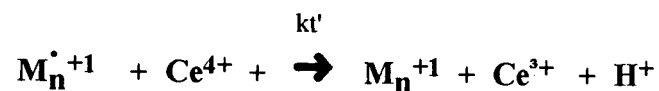
(propagação da graftização) (31)



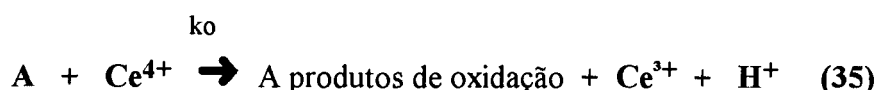
(propagação da homopolimerização) (32)



(terminação da graftização) (33)



(terminação da homopolimerização) (34)



onde:  $Ce^{4+}$ ,  $M$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $K$  e  $(ki, ki', kp, kp', kt, kt', ko)$  são respectivamente, o íon que catalisa a reação, monômero vinílico, celulose, complexo-cérico-celulose, constante de equilíbrio e constantes de velocidade.

As seguintes observações foram feitas para o esquema reacional descrito acima:

- i) O consumo de cério (IV) pode ser maior para a oxidação (reação 28 e 35) ou menor igual para a graftização (reação 28 e 33), se todo o monômero é efetivamente graftizado sobre a celulose.
- ii) O consumo total de cério (IV) durante a graftização pode ser maior do que durante a oxidação da celulose se algum homopolímero é formado (reação 30 e 34).
- iii) O consumo total do cério (IV) durante a graftização pode ser menor do que durante a oxidação se o polímero graftizado forma uma barreira e inibe a difusão dos íons cérico.

A quitina e quitosana possuem além do grupo hidroxila, grupamentos amido e amino respectivamente, que interagem com o íon cério (IV), formando complexos em que há transferência de um elétron, gerando sítios de radicais livres tanto na molécula de quitina ou quitosana, como na molécula do monômero (22).

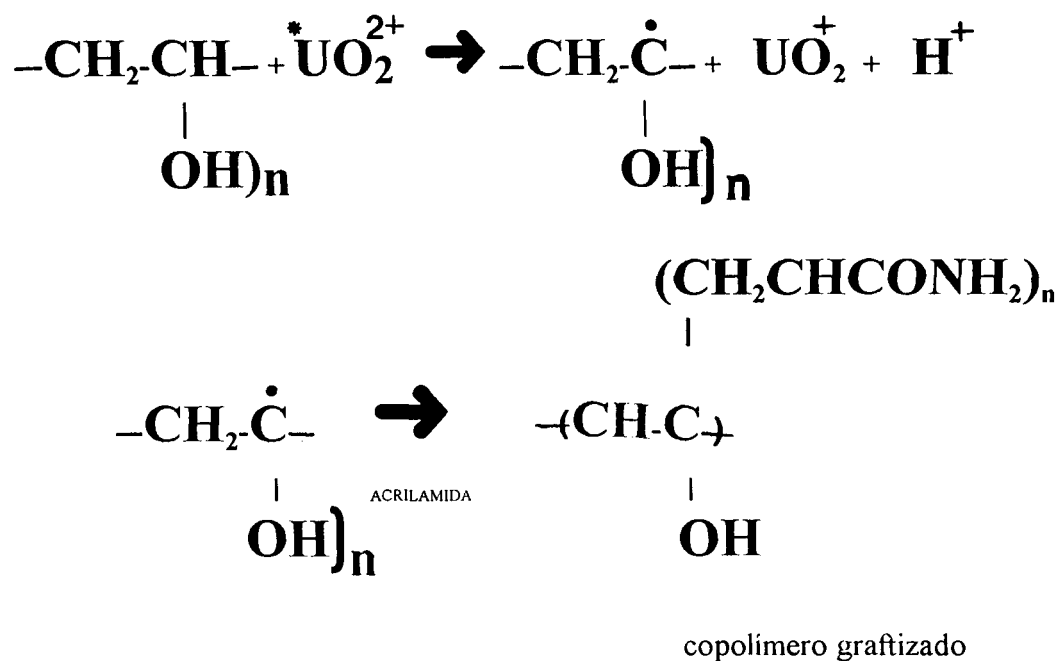
Entretanto, nenhuma prova experimental foi demonstrada para confirmar os possíveis sítios de graftização.

Recentemente Burrows e colaboradores (104,105) tem estudado a copolimerização com graftização do álcool polivinílico (*PVA*) e poliacrilamida (*PAA*), foto iniciada através do íon uranila. Este trabalho foi um dos primeiros a não só evidenciar o mecanismo mas também os sítios de graftização.

Estes autores tem comprovado que com álcoois primários e secundários a reação de graftização ocorre com abstração de um átomo de hidrogênio  $\alpha$  pelo íon uranila excitado, produzindo um radical  $\alpha$ -hidróxi alquila, conforme está mostrado na Figura 17.

A formação de um radical intermediário sobre a cadeia do polímero é confirmada pela obtenção de polímeros graftizados quando se fotolisa soluções degaseadas de *PVA* e íon uranilo na presença de acrilamida.

A reação de graftização da acrilamida sobre quitina ou quitosana provavelmente pode ocorrer através do radical  $\alpha$ -hidroxialquila, no grupo hidroxila, como demonstrado pelo trabalho de Burrows e colaboradores (104.105), tendo ainda como possibilidade de ocorrer nos grupos amino e amido do polissacarídeo.



**Figura 17.** Evidência da copolimerização com graftização pela fotólise de soluções degaseadas de PVA e íons uranila na presença de acrilamida.

### 3.3. EVIDÊNCIA DA GRAFTIZAÇÃO

### 3.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os copolímeros graftizados de quitina-g-(*PAA*), quitina-g-(*PAM*) e quitosana-g-(*PAM*), bem como os respectivos biopolímeros, foram caracterizados pela técnica de espectroscopia IV.

O espectro infravermelho da quitosana graftizada com poliacrilamida, (Figura 18), mostra uma forte absorção em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a banda de amida I, referente ao agrupamento  $C=O$ , que encontra-se também presente no espectro da poliacrilamida pura (Figura 14, pg-55). Comportamento similar também foi observado por Kim e colaboradores<sup>(43)</sup>.

A Figura 19, mostra o espectro infravermelho da quitina graftizada com poliacrilamida, onde destacam-se as bandas de amida I e II em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1540\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a poliacrilamida, em adição com aquelas da quitina.

Para a quitina graftizada com ácido poliacrílico, observa-se a banda característica da deformação axial  $C=O$  dos ácidos carboxílicos em aproximadamente  $1740\text{ cm}^{-1}$  (figura 20), que também está presente no espectro do ácido poliacrílico puro, (figura 15, pg. 56).

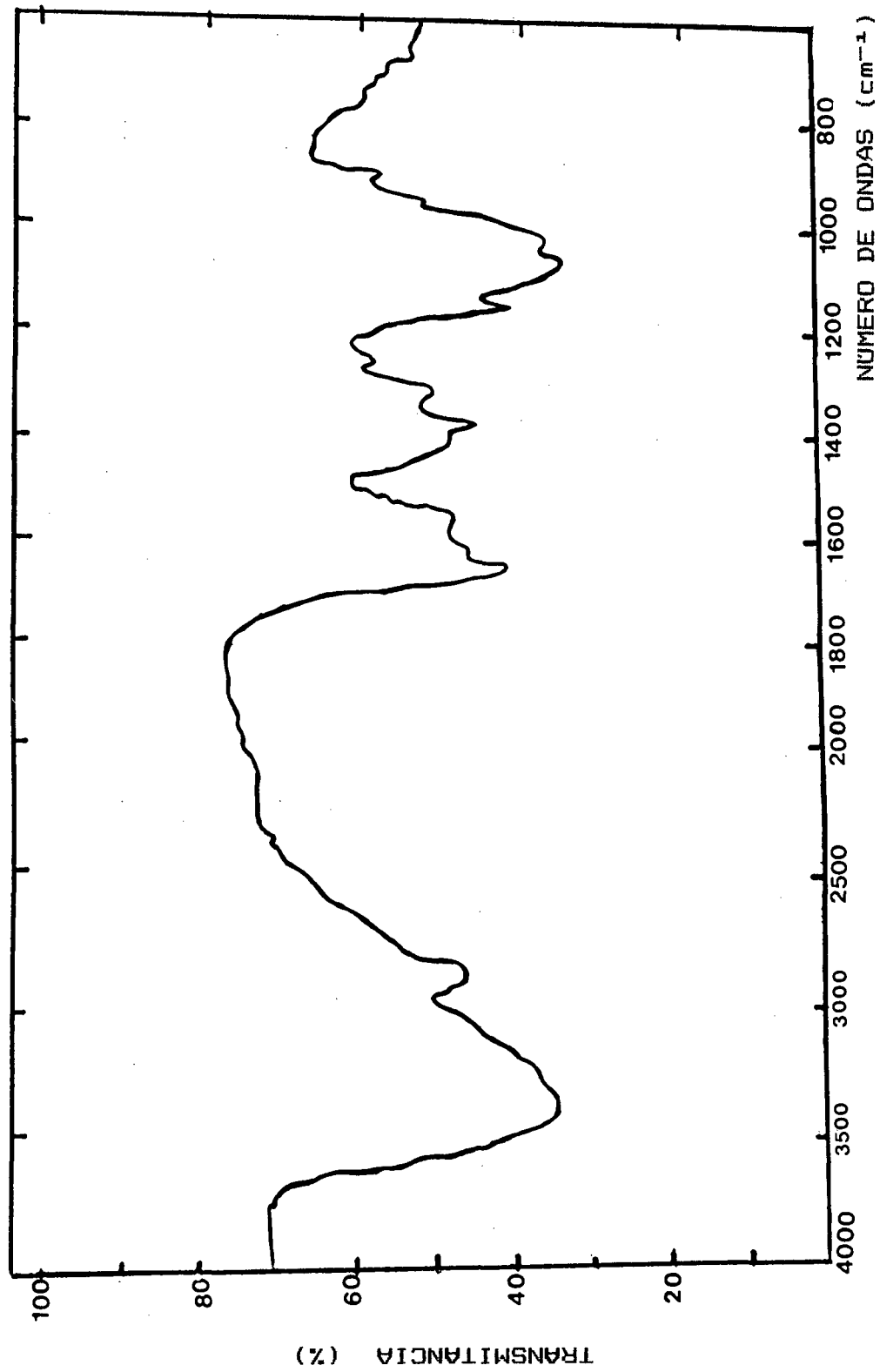


FIGURA 18. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITOSANA GRAFTIZADA COM POLIACRILAMIDA, TIRADO EM KBr.

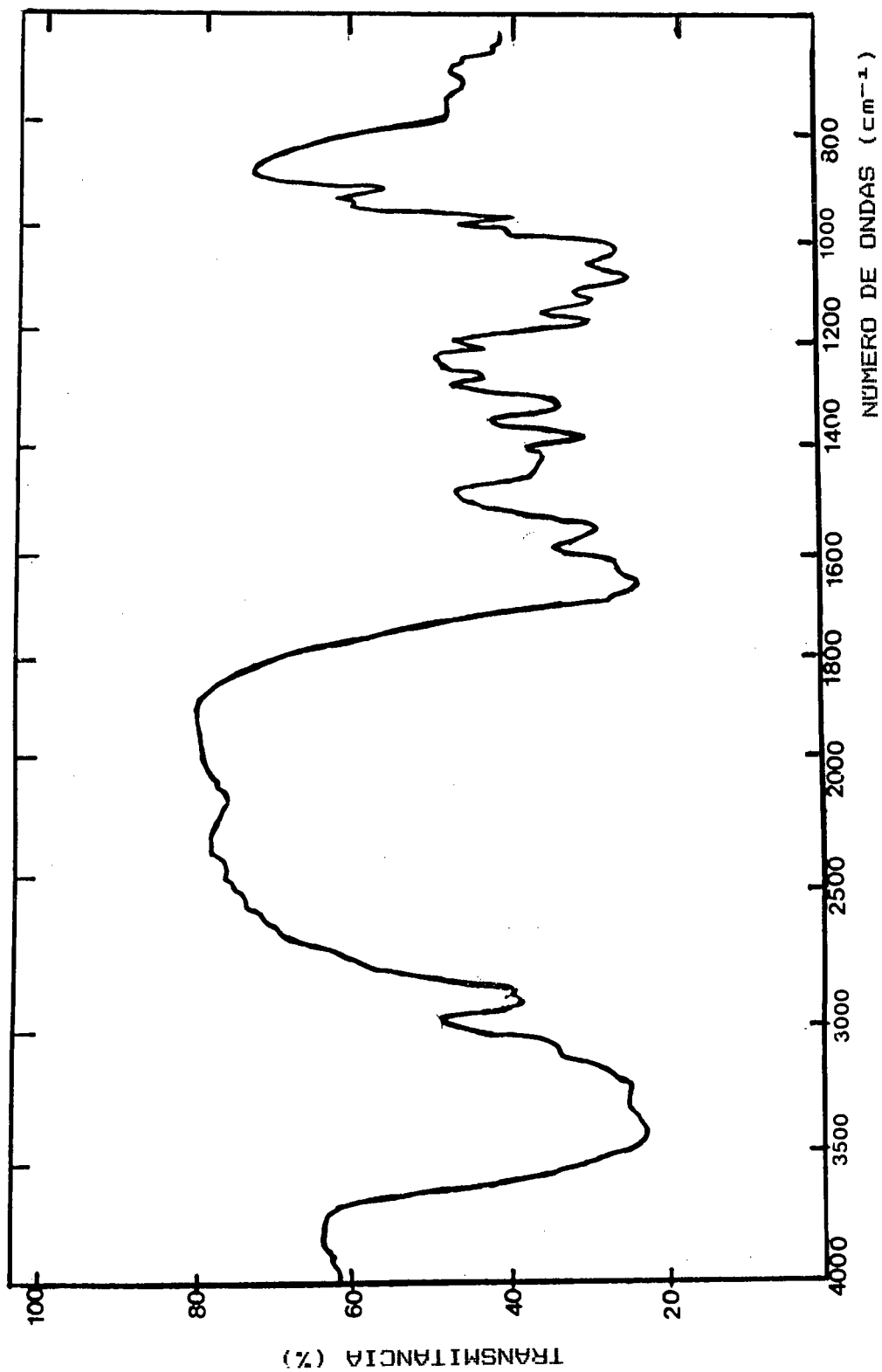


FIGURA 19. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITINA GRAFTIZADA COM POLIACRILAMIDA  
TIRADO EM KBr.

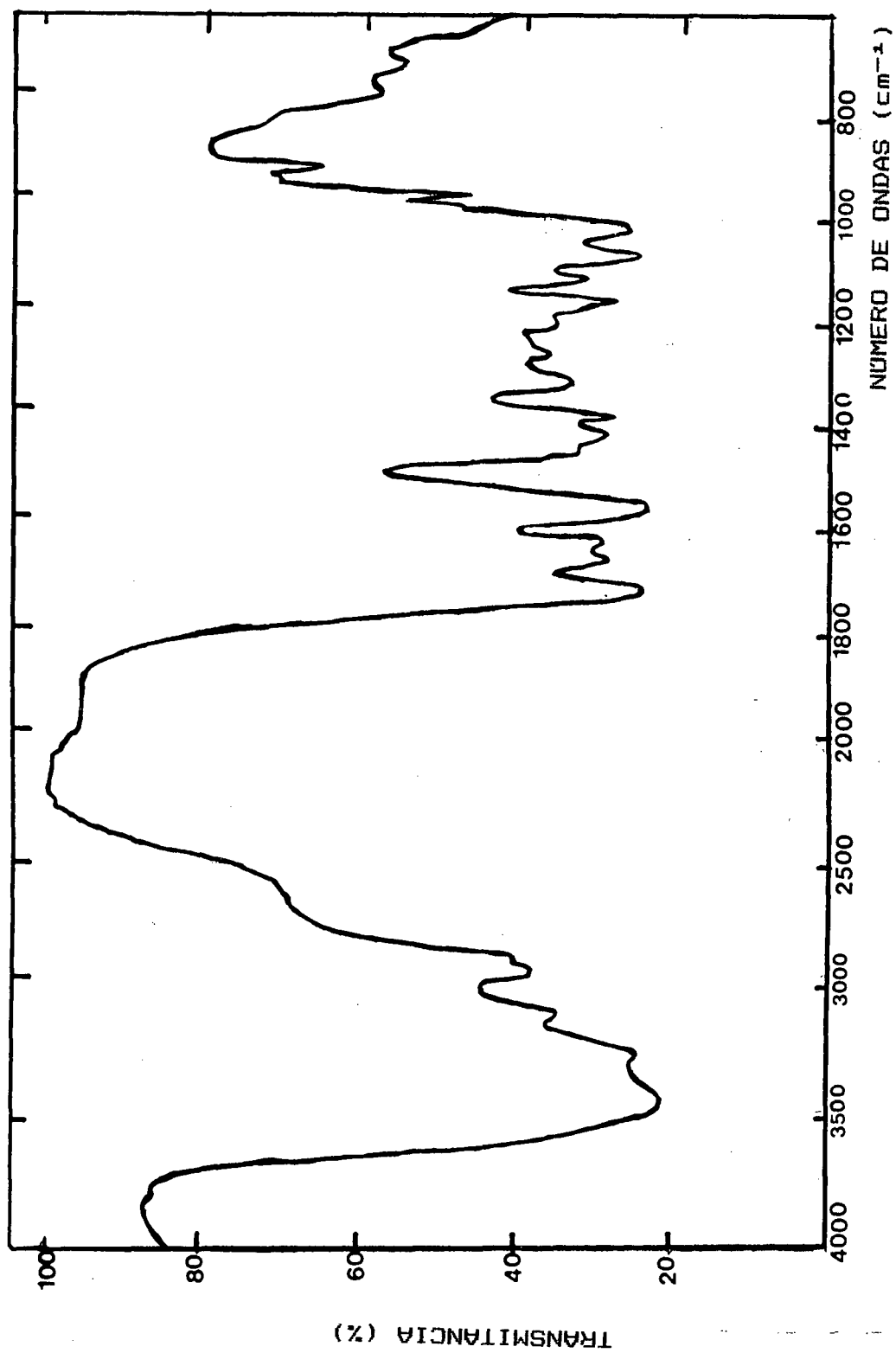


FIGURA 20. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITINA GRAFTIZADA COM ÁCIDO POLIACRÍLICO,  
TIRADO EM KBr.



### 3.3.2. ANÁLISE ELEMENTAR

Os resultados obtidos das análises de  $C,H,N$  para as amostras grafitizadas de quitina e quitosana com os monômeros acrílicos, também são útil para a caracterização dos copolímeros grafitizados.

Os valores calculados e encontrados para as amostra de quitina, quitosana, poliacrilamida e copolímeros grafitizados são ilustrados na Tabela 5:

**Tabela 5.** Análise elementar para a quitosana, quitina, PAM e copolímeros grafitizados.

Amostras	Valores calculados			Valores encontrados		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
PAM	50,70	7,04	19,71	50,70	7,22	19,50
Quitosana(%D=79) <sup>a</sup>	41,02	7,15	7,45	41,13	7,32	7,35
Quitosana-g-(PAM) (com %G=15.6) <sup>b</sup>	38,73	6,99	7,60	38,51	7,16	7,54
Quitina (%D=15) <sup>c</sup>	43,84	6,76	6,64	43,85	6,56	6,08
Quitina-g-(PAM) (com %G=34.5) <sup>d</sup>	46,13	6,29	8,54	46,15	6,90	8,97
Quitina-g-(PAA) (com %G=45) <sup>e</sup>	43,30	6,07	4,85	43,34	6,11	4,34

As amostras a, b, c, d, e contém 1, 00, 1,60, 0,78, 0,30 e 1,10 mol de água, respectivamente.

### 3.3.3. MISTURA FÍSICA

Através dos testes realizados de mistura física da quitina com ácido poliacrílico e quitina com poliacrilamida, foi possível verificar a eficiência do solvente (água destilada) utilizado na remoção total dos respectivos homopolímeros formados durante a reação de copolimerização via graftização, confirmada através da recuperação total da massa utilizada de polissacarídeo.

Os espectros IV do polímero quitina, após a extração dos homopolímeros (ácido poliacrílico e poliacrilamida), estão registrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Comprova-se assim, que não houve nenhuma modificação química nos biopolímeros quando estes encontram-se misturados com os monômeros já polimerizados, na ausência do iniciador redox.

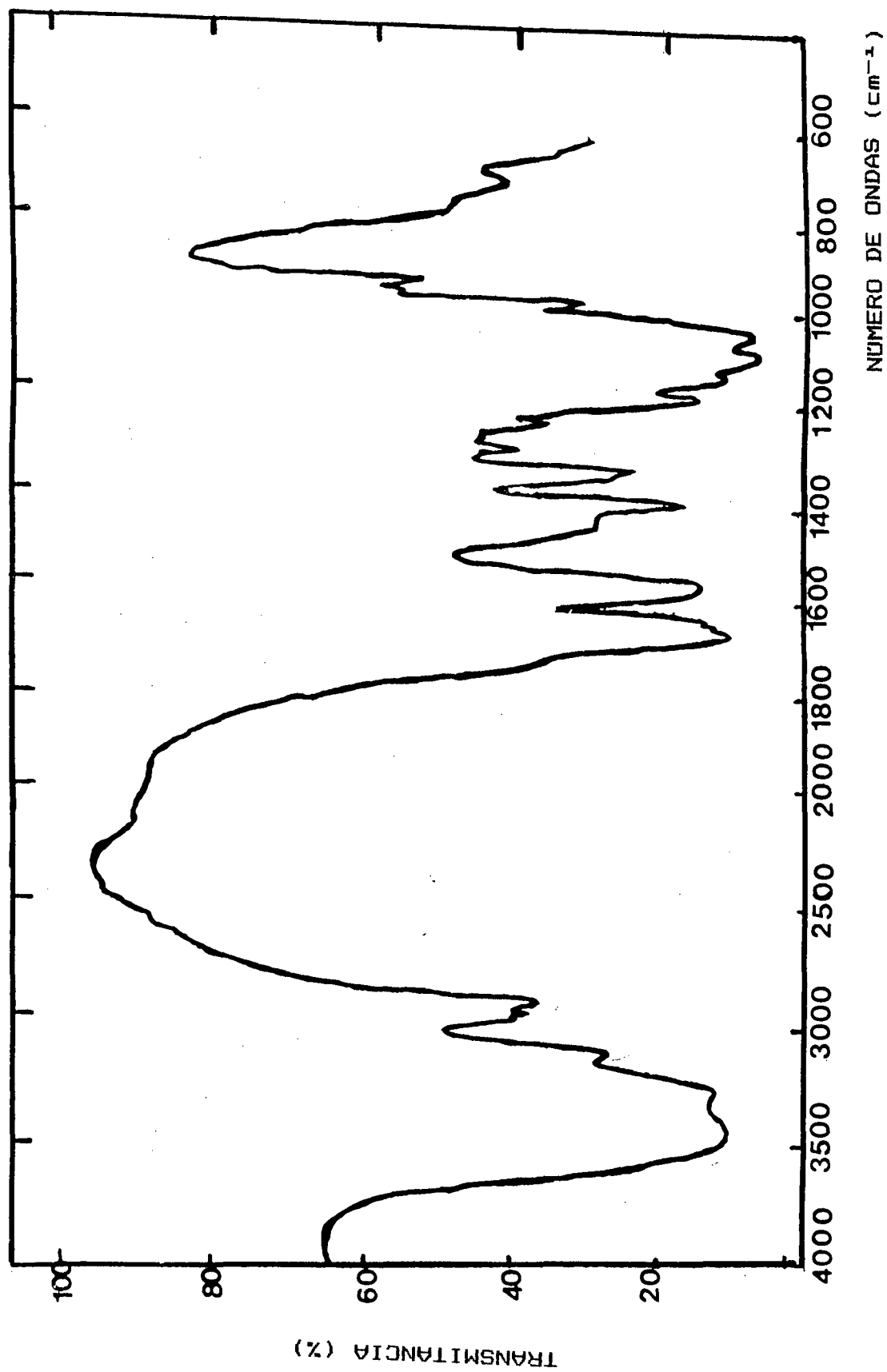


FIGURA 21. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITINA APÓS EXTRAÇÃO DA MISTURA FÍSICA COM ÁCIDO POLIACRÍLICO, TIRADO EM KBI.

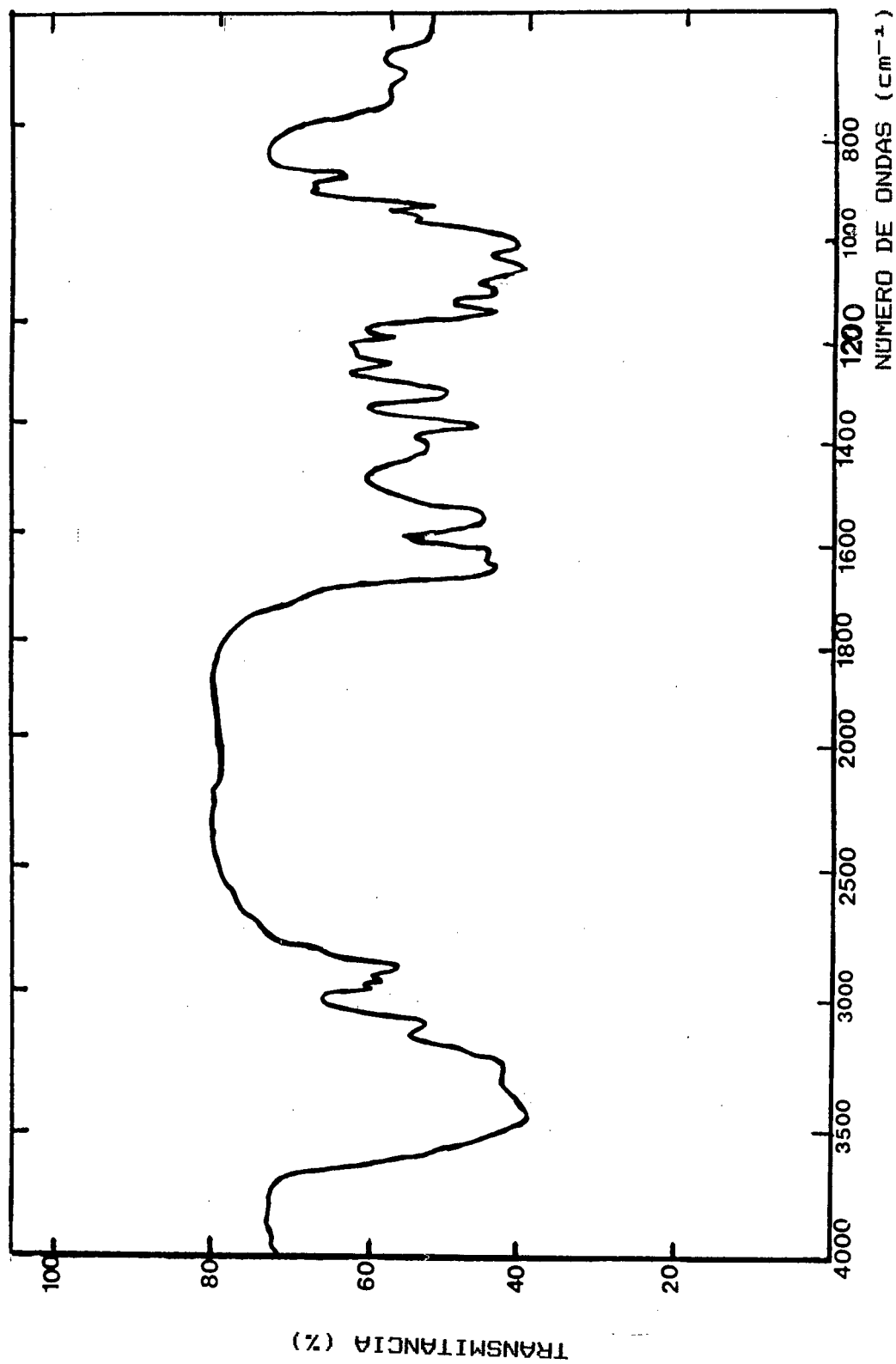


FIGURA 22. ESPECTRO INFRAVERMELHO DA QUITINA APÓS EXTRAÇÃO DA MISTURA FÍSICA COM POLIACRILAMIDA, TIRADO EM KBr.

### 3.4. TESTES DE TRAÇÃO MECÂNICA REALIZADOS NOS PAPÉIS FILTRO, SEMI-KRAFT E ISOLANTE.

Para a realização dos testes de tração mecânica os papéis foram impregnados com soluções de quitosana e quitosana-g-(*PAM*) que apresentavam baixas porcentagens de graftização (%G=5,0 e %E=3,3), para a quitosana obtida a partir de cascas de camarão e (%G= 15,5 e %E= 10,4), para a quitosana obtida a partir de cascas de siri, visto que valores mais baixos de %G, geralmente resultam na melhoria da resistência mecânica do papel. Os resultados obtidos encontram-se especificados nas Tabelas 6, 7 e 8.

**Tabela 6.** Determinação da resistência à tração do papel filtro com e sem tratamento prévio da superfície.

Amostras	Papel filtro $\delta(N/cm^2)$
Sem tratamento	779 $\pm$ 2,88
Quitosana	1135 $\pm$ 6,87
Quitosana-g-( <i>PAM</i> )(%G=5)	1627 $\pm$ 2,84

**Tabela 7.** Determinação da resistência à tração do papel semi-Kraft com e sem tratamento prévio da superfície.

Amostras	Papel semi-Kraft $\delta(\text{N/cm}^2)$
Sem tratamento	1569 $\pm$ 2,07
Quitosana	1690 $\pm$ 3,48
Quitosana-g-(PAM) (%G=5)	1863 $\pm$ 2,83

**Tabela 8.** Determinação da resistência à tração do papel isolante com e sem tratamento prévio na superfície.

Amostras	Papel isolante $\delta(\text{N/cm}^2)$
Sem tratamento	2674 $\pm$ 1,55
Quitosana	3889 $\pm$ 1,90
Quitosana-g-(PAM) (%G=15,5)	3266 $\pm$ 3,68

Analisando os resultados de tração mecânica realizadas para as amostras de papéis filtro e semi-kraft, (Tabelas 6 e 7, respectivamente) nota-se uma melhoria na resistência dos mesmos, quando tratados com soluções de quitosana-g-(*PAM*) e quitosana a 2% em ácido acético 10% e soluções de quitosana a 1% em ácido acético 10% no caso do papel isolante, (Tabela 8).

Nota-se, no entanto, que aumentando-se a porcentagem de graftização para 15,5%, no caso do papel isolante, a resistência à tração dos copolímeros graftizados de quitosana-g-(*PAM*) diminuem.

Um comportamento similar também foi verificado por Akcelrud e Gomes (106) para os ensaios mecânicos de poli-(metacrilato de metila-g-uretana). Foi observado que com até 15% de poliuretana, os filmes dos copolímeros se mostraram reforçados em relação ao polímero não-graftizado (polimetacrilato de metila), sendo verificado uma diminuição da resistência quando o grau de graftização aumentou.

O mesmo efeito também foi observado por Moecke (22), no qual foi verificado que os papéis de filtro quando tratados com soluções do copolímero de quitosana graftizada com poliacrilonitrila, com %G= 10,7, apresentaram maiores valores de resistência mecânica, quando comparados com aqueles impregnados com soluções com porcentagens de graftização superior (%G=18,8 e %G=26,4). Os valores encontrados para o papel de filtro sem tratamento, papel de filtro tratado com solução a 2% de quitosana em ácido acético 10% e para o papel impregnado com solução a 2% de quitosana graftizada com poliacrilonitrila, em ácido acético 10%, com %G=10,7%, foram  $(686 \pm 0,71, 1370 \pm 1,45, 1620 \pm 1,24) \text{N/cm}^2$ , respectivamente.

O comportamento do material graftizado frente a resistência mecânica também está de acordo com os resultados obtidos por Kobayashi (107), usando acetato de quitosana. Tal comportamento deve-se, provavelmente, ao fato dos grupos aminos catiônicos da quitosana, formarem fortes ligações iônicas com os grupos hidroxílicos da superfície da fibra celulósica, mantendo assim a quitosana firmemente fixada ao papel.

### 3.5. RIGIDEZ DIELÉTRICA

A Tabela 9 fornece os dados de rigidez dielétrica realizados sobre o papel isolante impregnado com soluções de quitosana-g-(*PAM*) e quitosana pura.

**Tabela 9.** Testes de rigidez dielétrica realizados sobre o papel isolante.

Amostras <sup>a</sup>	$E_r$ (KV/mm)
Sem tratamento	$18,0 \pm 0,1$
Quitosana	$18,0 \pm 0,1$
Quitosana-g-(PAM)	$17,5 \pm 0,1$

a - Testes realizados sobre os papéis isolante impregnados com soluções de quitosana e quitosana graftizada com poliacrilamida , com %G=15,6, (proveniente de cascas de siri), a 1% em ácido acético 10%.

Analisando os resultados acima obtidos foi observado que o tratamento do papel com soluções de quitosana e quitosana graftizada, não diminui sua propriedade dielétrica.

O papel é o isolante mais eficiente que se conhece para uso em transformadores. Assim os valores obtidos de rigidez dielétrica para o papel tratado com quitosana e quitosana graftizada, praticamente iguais aos não tratados, garantem que o papel continua com as suas excelentes condições de isolabilidade.

### 3.6. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Para o estudo de adsorção foram utilizados copolímeros graftizados de quitina com ácido poliacrílico que apresentavam valores elevados de porcentagens de graftização (%G) e eficiência (%E), tendo em vista a possibilidade de aumentar a disponibilidade de sítios para a complexação de íons  $Ca^{2+}$ .

Assim, quando a reação foi processada com 0,45 g de quitina, com concentrações de  $Ce^{4+}$  e monômero na mistura reacional igual a  $5,45 \times 10^{-2}$  M e  $8,03 \times 10^{-1}$  M, respectivamente, os valores obtidos de %G e %E foram de 148% e 17,4%.



Quando foi utilizado 1,0 g de quitina, com concentrações de  $Ce^{4+}$  e monômero no meio reacional igual a  $3,15 \times 10^{-3}$  M e  $9,59 \times 10^{-1}$  M, respectivamente, os valores obtidos de %G e %E foram de 45% e 11,3%.

As Figuras (23-28), mostram o efeito do pH, cinética e isothermas de adsorção para a quitina e quitina graftizada com ácido poliacrílico, com grau de graftização em torno de 45%.

Através da linearização da isoterma de Langmuir, (Figura 29), o valor encontrado para a capacidade máxima de adsorção para a quitina graftizada com ácido poliacrílico foi de  $0,500 \pm 0,013$  mMoles de  $Ca^{2+}$ /g de copolímero, resultado bastante superior ao valor encontrado para a quitina pura no qual o valor máximo encontrado para a capacidade de adsorção foi de  $0,195 \pm 0,052$  mMoles de  $Ca^{2+}$ / g de quitina, (Figura 30).

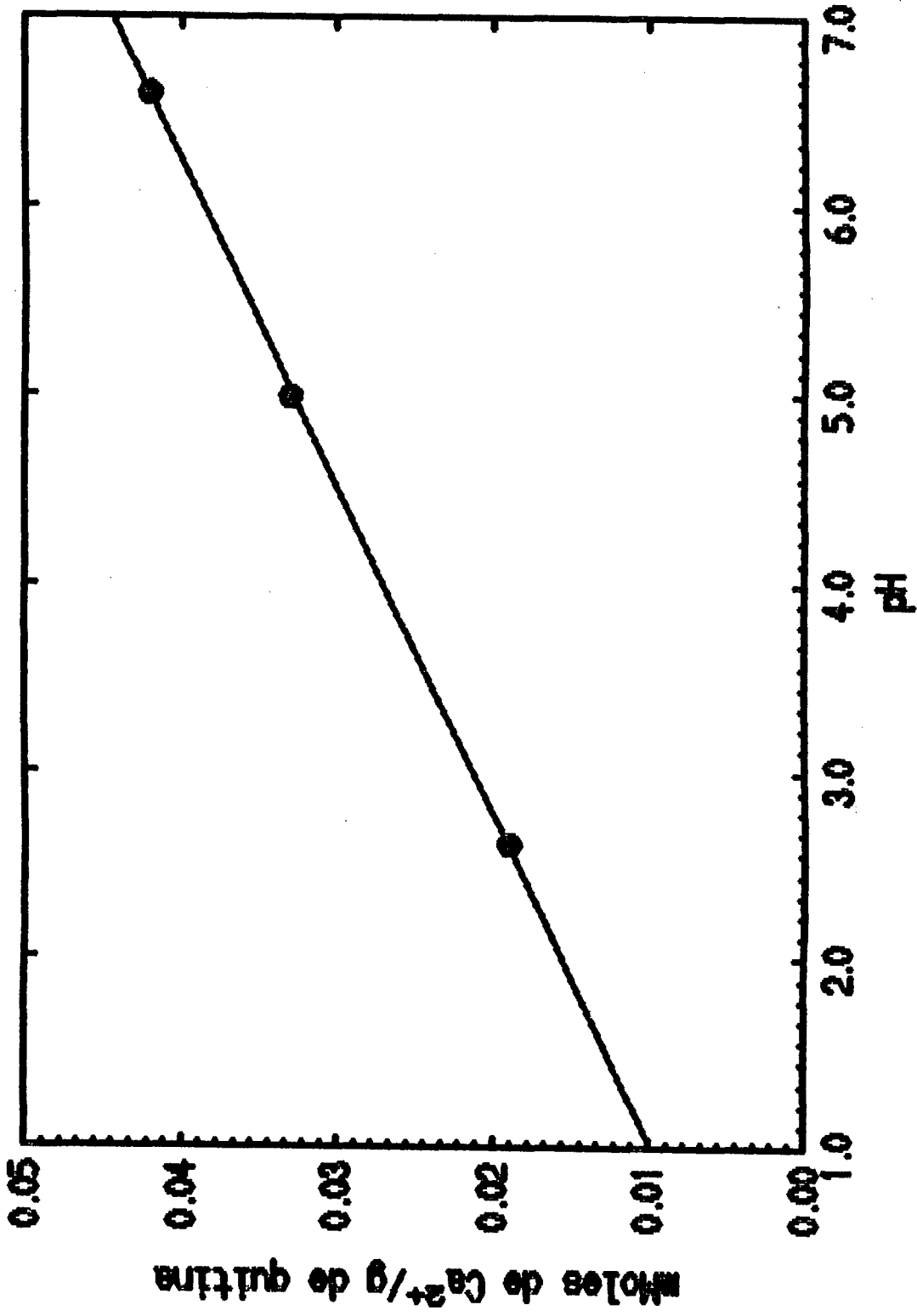


FIGURA 23. EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE  $\text{Ca}(\text{II})$  SOBRE A QUITINA EM MEIO AQUOSO.

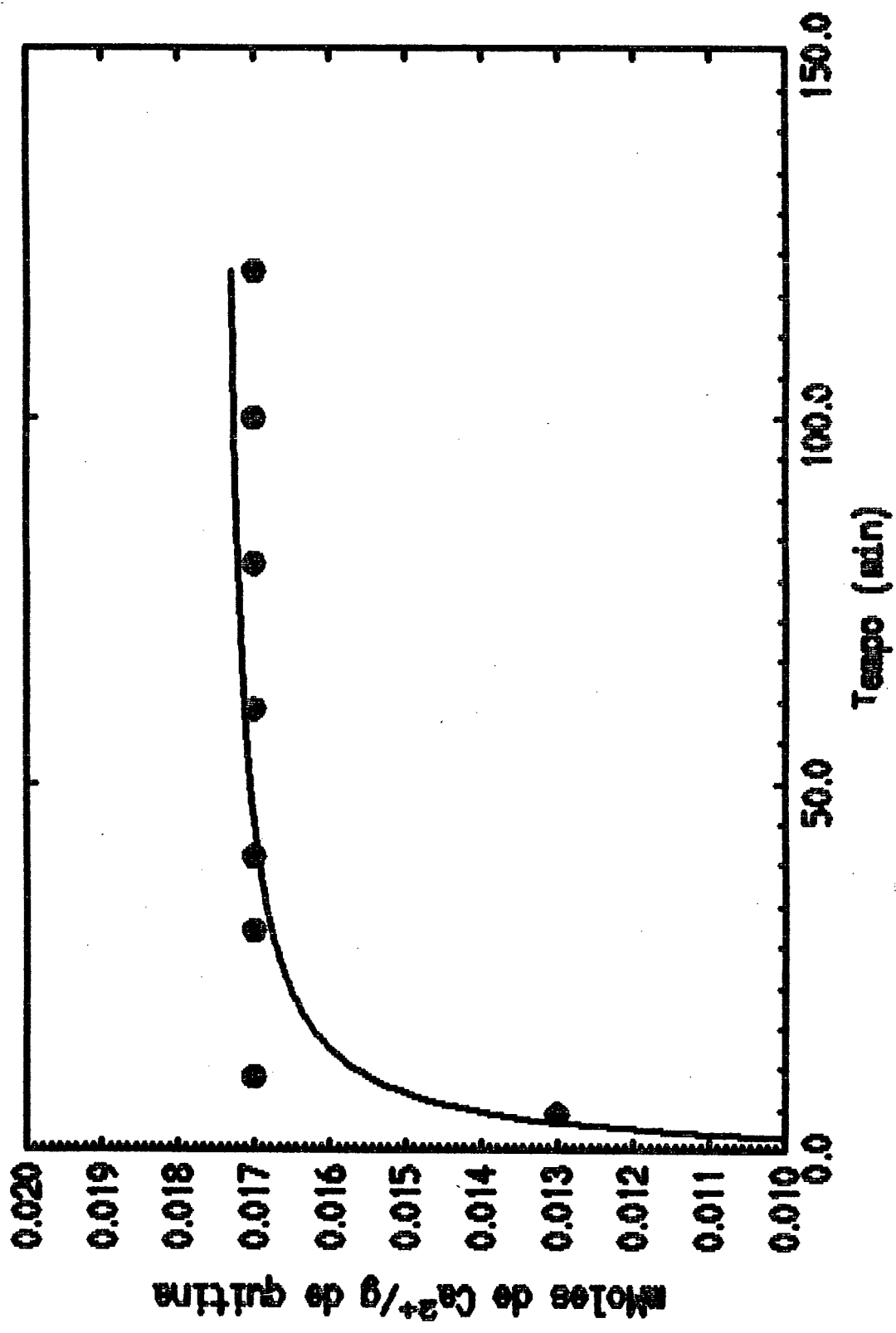


FIGURA 24. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Ca(II) SOBRE A QUITINA EM MEIO AQUOSO.

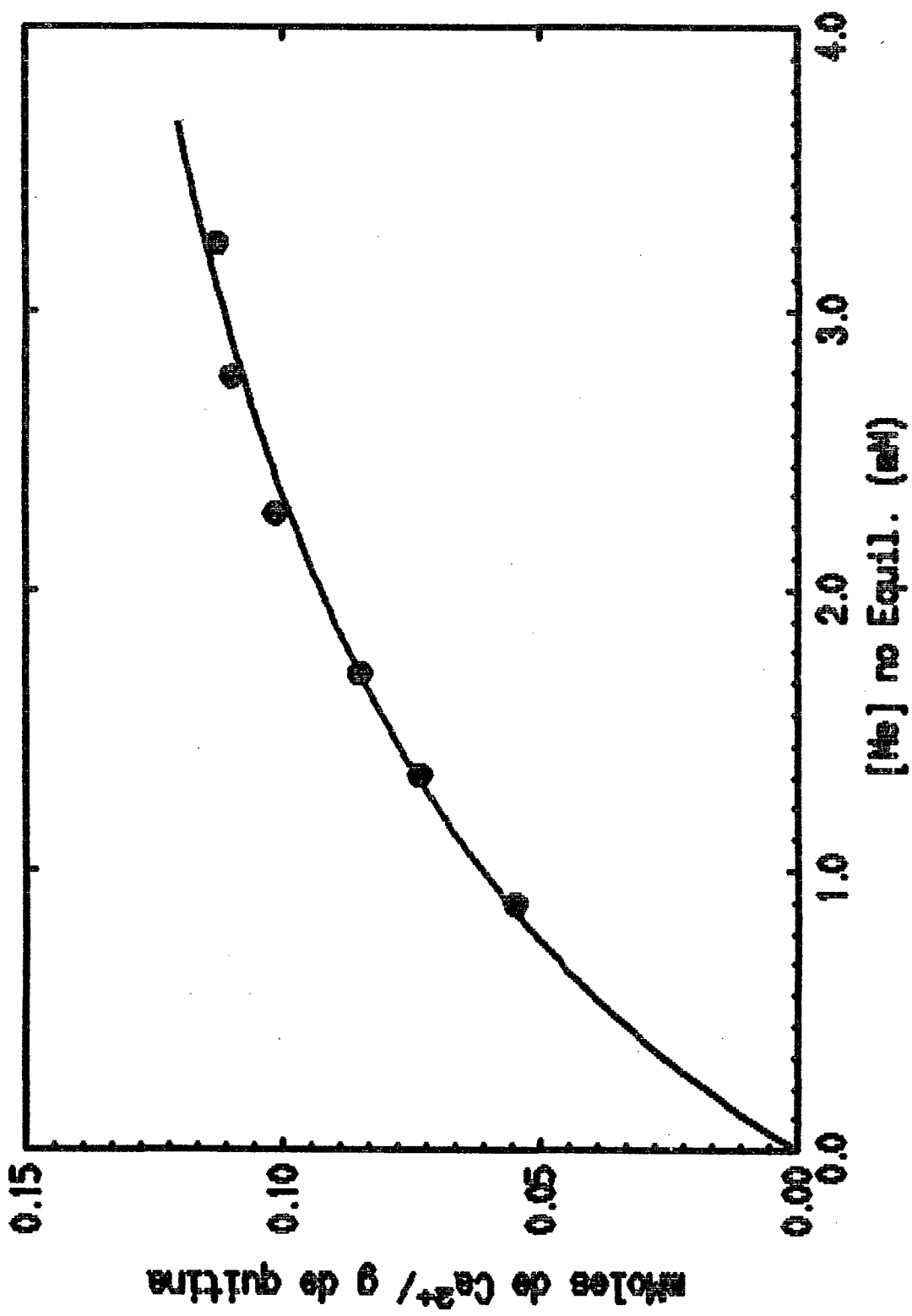


FIGURA 25. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE Ca(II) SOBRE A QUITINA EM MEIO AQUOSO.

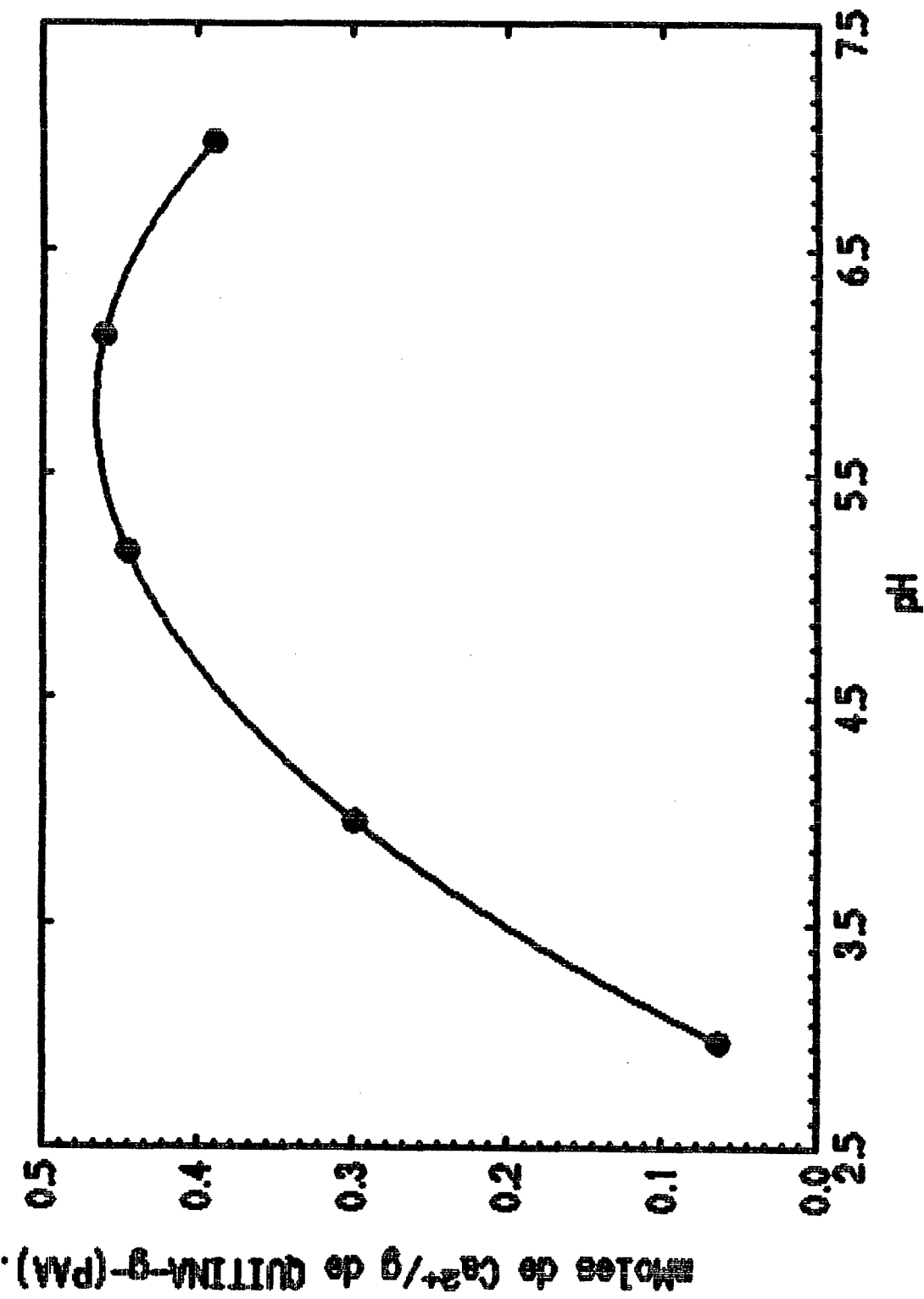


FIGURA 26. EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE Ca(II) SOBRE A QUITINA-g-(PAA), EM MEIO AQUOSO.

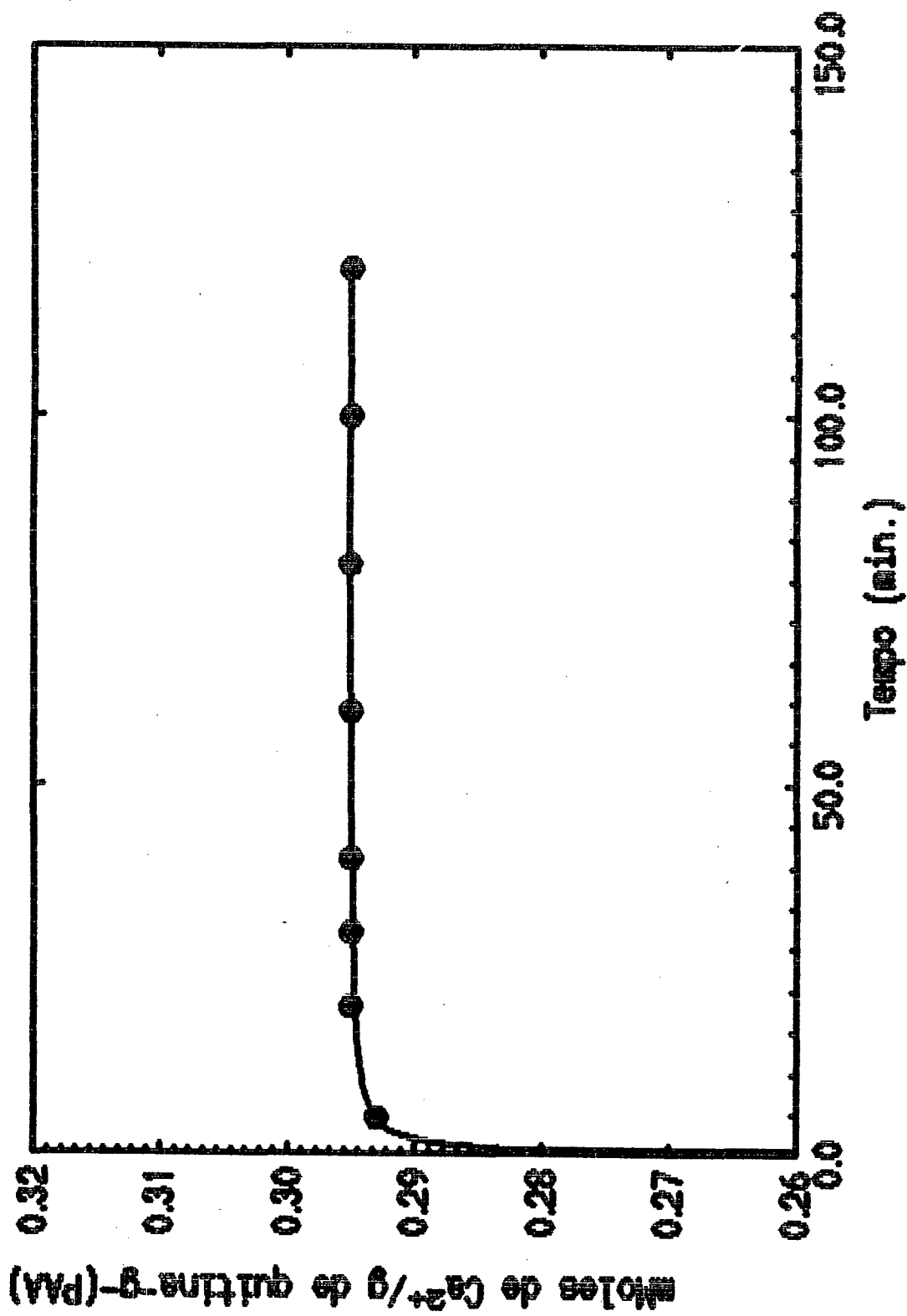


FIGURA 27. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE  $\text{Ca}^{2+}$  (II) SOBRE AQUITINA-g-(PAA), EM MEIO AQUOSO.

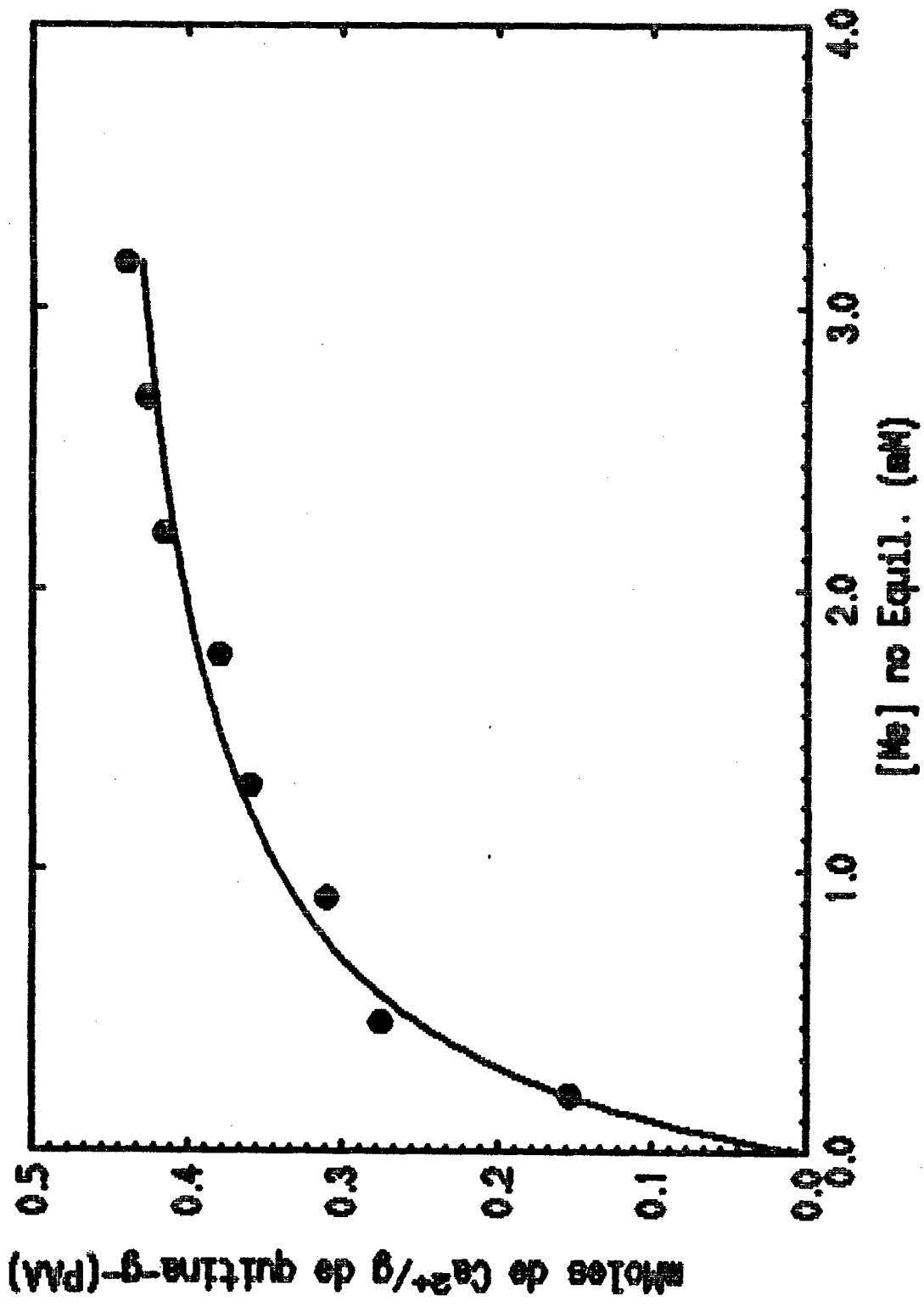


FIGURA 28. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE Ca(II) SOBRE A QUITINA-g-(PAA), EM MEIO AQUOSO.

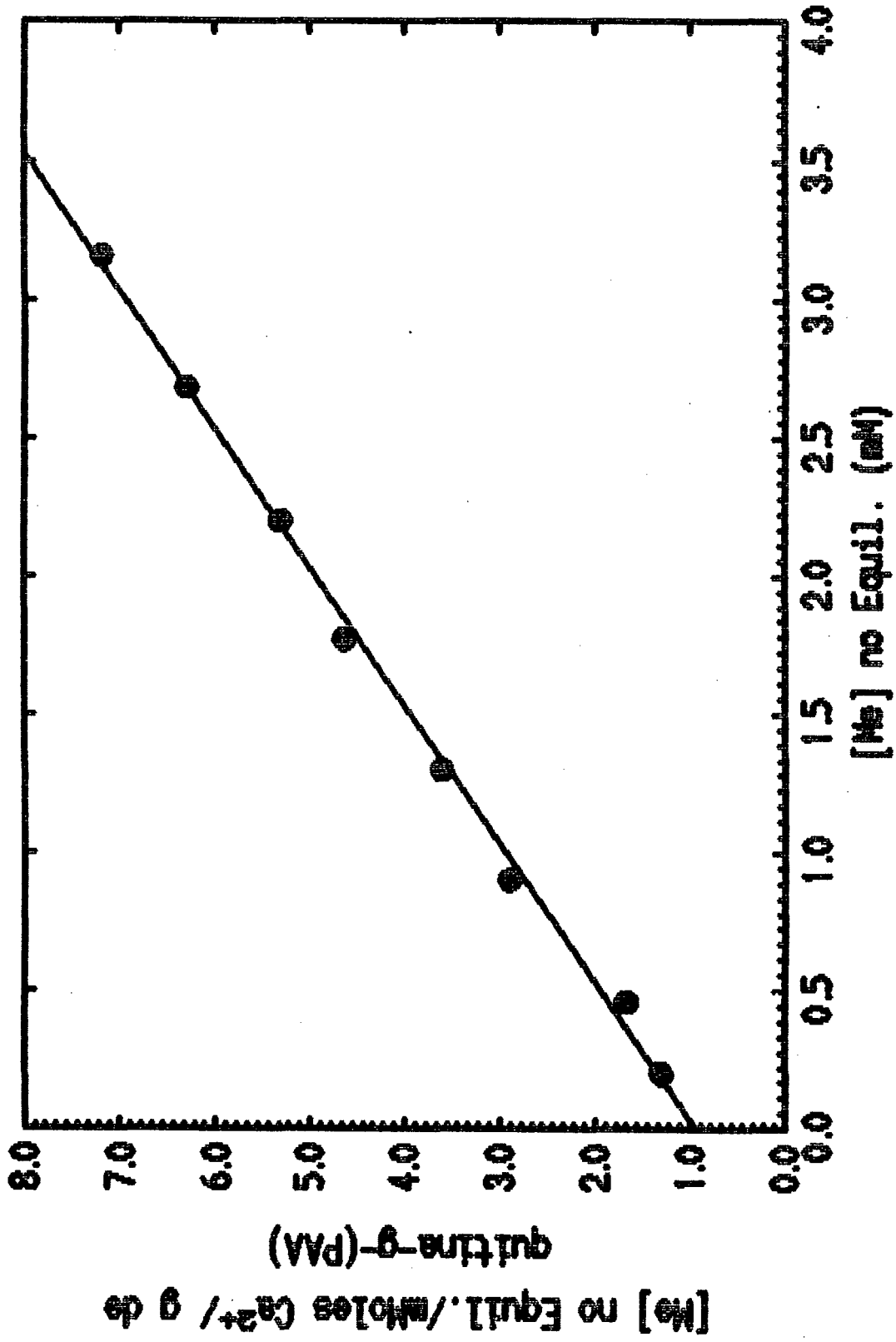


FIGURA 29. LINEARIZAÇÃO DE ISOTERMA DE LANGMUIR PARA A QUITINA-g-(PAA) COMPLEXADA COM Ca(II) EM MEIO AQUOSO.



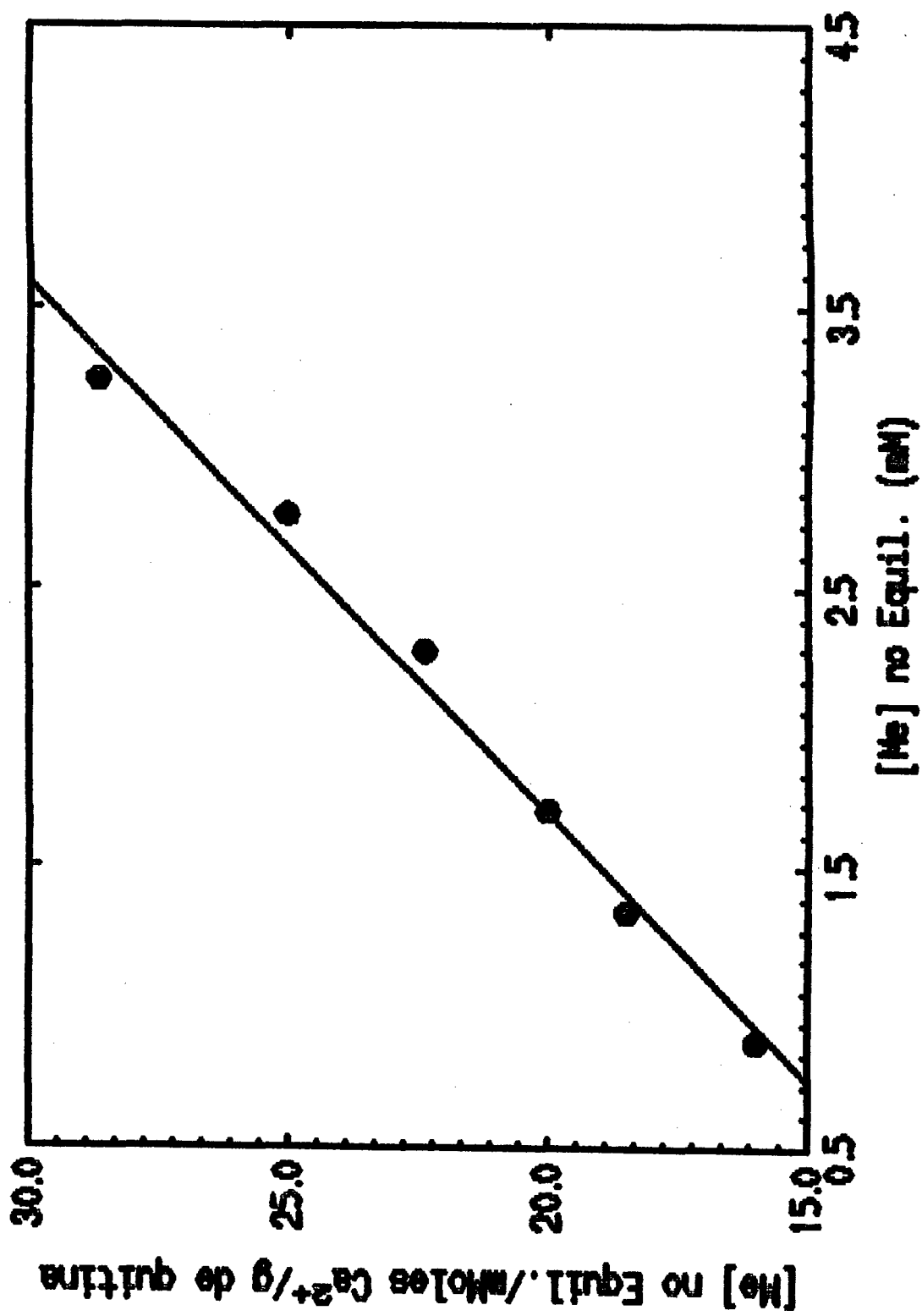


FIGURA 30. LINEARIZAÇÃO DA ISOTERMA DE LANGMUIR PARA A QUITINA COMPLEXADA COM Ca(II) EM MEIO AQUOSO.

Os resultados obtidos neste trabalho, para a capacidade máxima de adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para a quitina graftizada com ácido poliacrílico, podem ser comparados aos resultados obtidos por Nishi e colaboradores (108), para a quitina e quitosana fosforiladas e quitosana (97% desacetilada), Tabela 10.

**Tabela 10.** Adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para a quitina (com %D=15), quitosana (com % D=97), quitina fosfatada insolúvel (Insol-P-quitina), quitosana fosfatada insolúvel (Insol-P-quitosana) e quitina graftizada com ácido poliacrílico, (quitina-g-(PAA) (%G=45).

Amostras	Capacidade máxima de $\text{Ca}^{2+}$ (mEq/g)
Quitina	0,4 a
Quitosana	0,4 b
Insol-P-quitina	1,4 b
Insol-P-Quitosana	1,5 b
Quitina-g-(PAA)(%G=45)	1,0 a

**a** Este trabalho

**b** Nishi e colaboradores

Considerando o grau de graftização da quitina-g-(PAA) em torno de 45%, os resultados obtidos encontram-se praticamente equiparados aos resultados obtidos por Nishi e colaboradores (108) para a quitina fosforilada, (Insol-P-quitina), no qual apresentam um grau de fosforilação experimental em torno da unidade, muito embora, teoricamente, o grau máximo de substituição atingido seria 3.

Estudos de espectroscopia I.V. com Transformada de Fourier para a quitina fosforilada desenvolvido por Nishi e colaboradores (108), foram conduzidos para obter informações sobre os grupos funcionais ligados ao  $\text{Ca}^{2+}$ . As bandas de adsorção do grupo fosfato e do grupo amida mudaram significativamente quando comparadas com aquelas para a quitina não funcionalizada. Outras pequenas mudanças nas bandas de adsorção devido ao grupo amino e grupo hidroxila também foram observadas.

Um comportamento similar também foi verificado para a quitina grafitizada com ácido poliacrílico com %G= 148 (Figuras 31 e 32). Os espectros de I.V. com Transformada de Fourier, mostraram que as bandas de adsorção correspondentes a deformação axial do grupo C=O, ao redor de  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $1413\text{ cm}^{-1}$  e as bandas do grupamento amido, ao redor de  $3260\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial do NH),  $1655\text{ cm}^{-1}$  (amida I) e  $1550\text{ cm}^{-1}$  (amida II), foram deslocadas (Figura 32).

Os resultados obtidos com o copolímero com alto grau de graftização (148%) sugeriram que não somente o grupo carboxilato mas também o grupo amido e com menor possibilidade os demais grupos funcionais (amino e hidroxila), participam num "trabalho cooperativo" para a aumentar a capacidade de ligação com o metal.

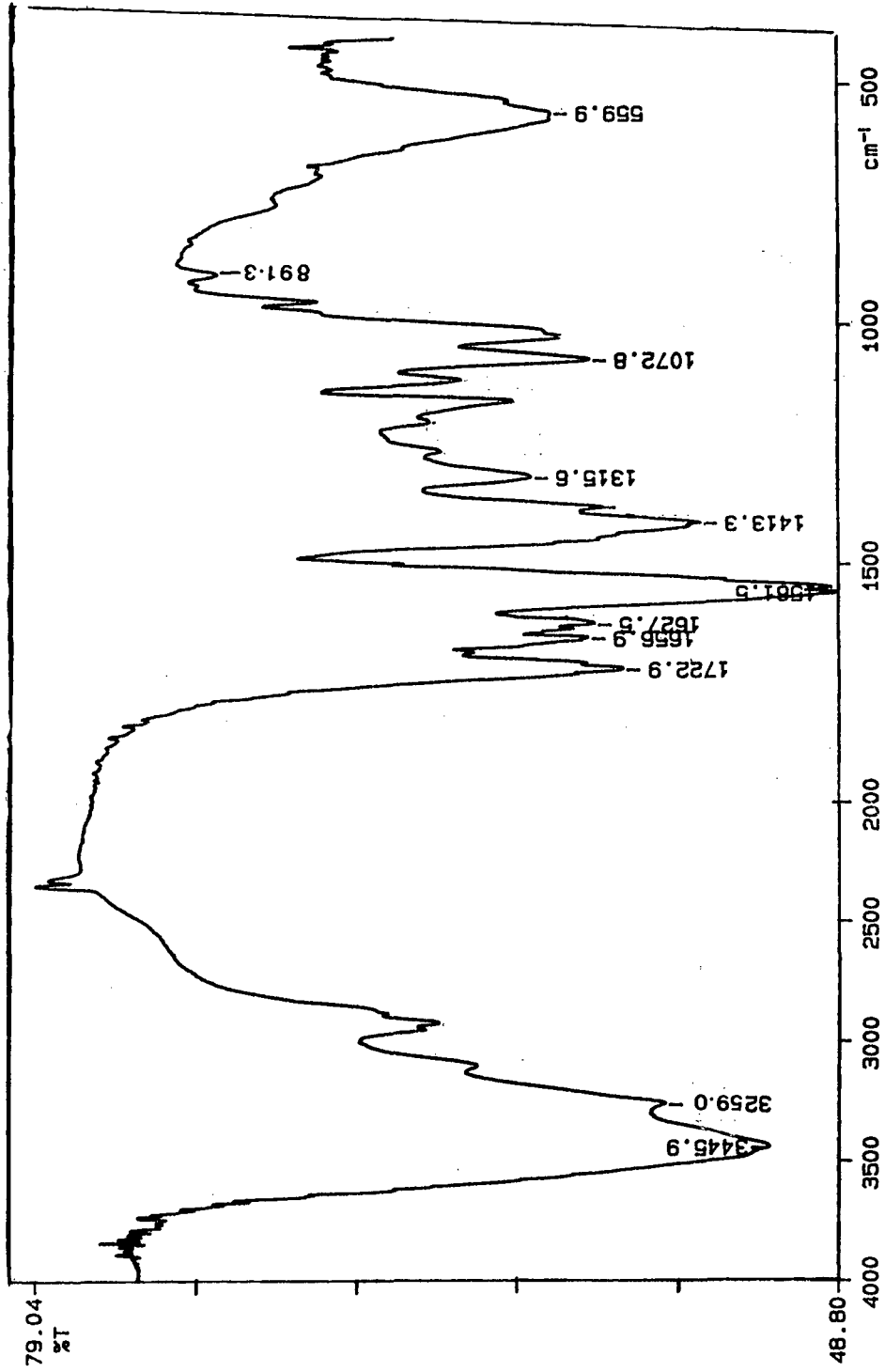


FIGURA 31. ESPECTRO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER PARA A QUITINA-g- (PAA)  
TIRADO EM KBr •

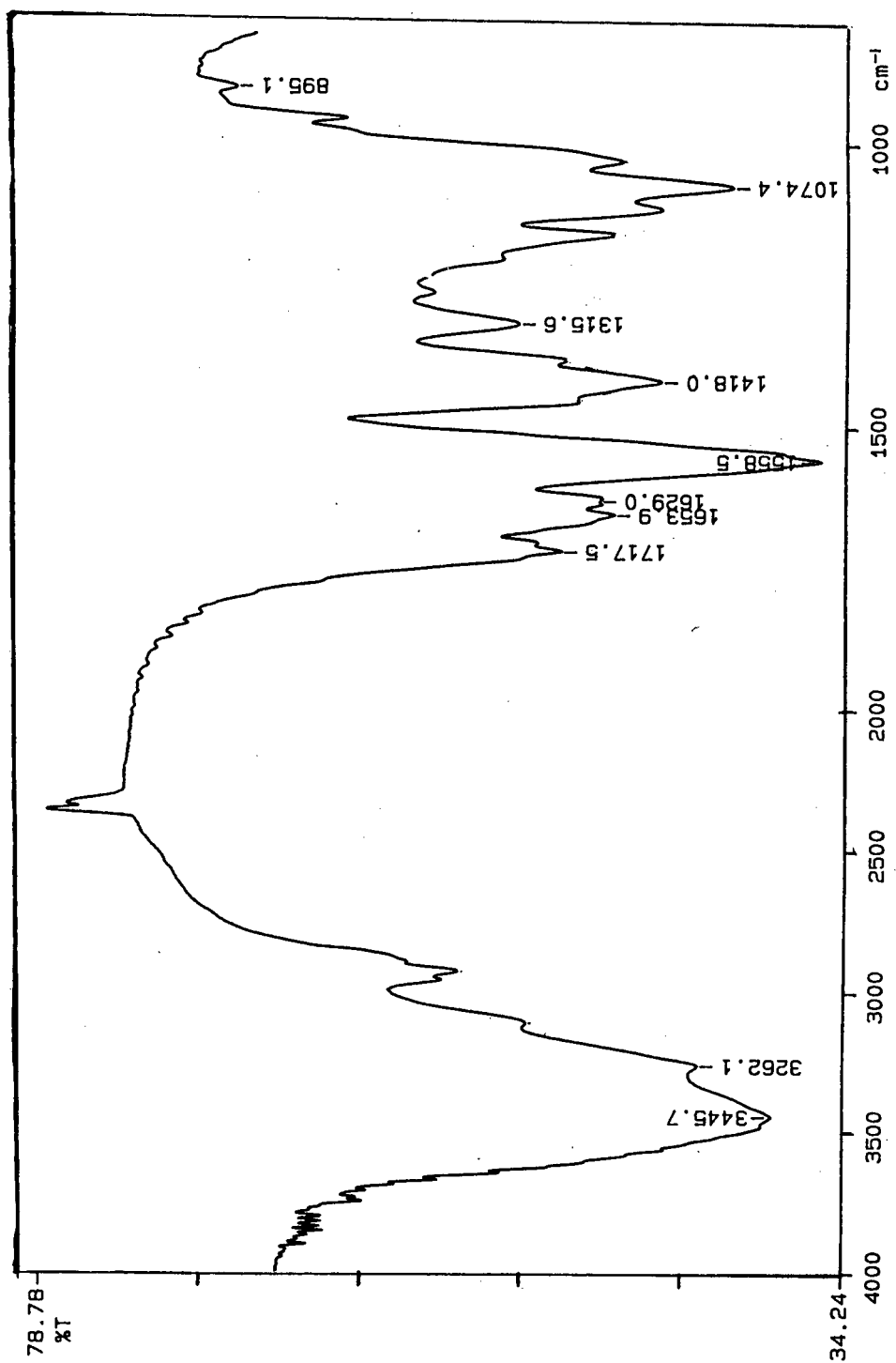
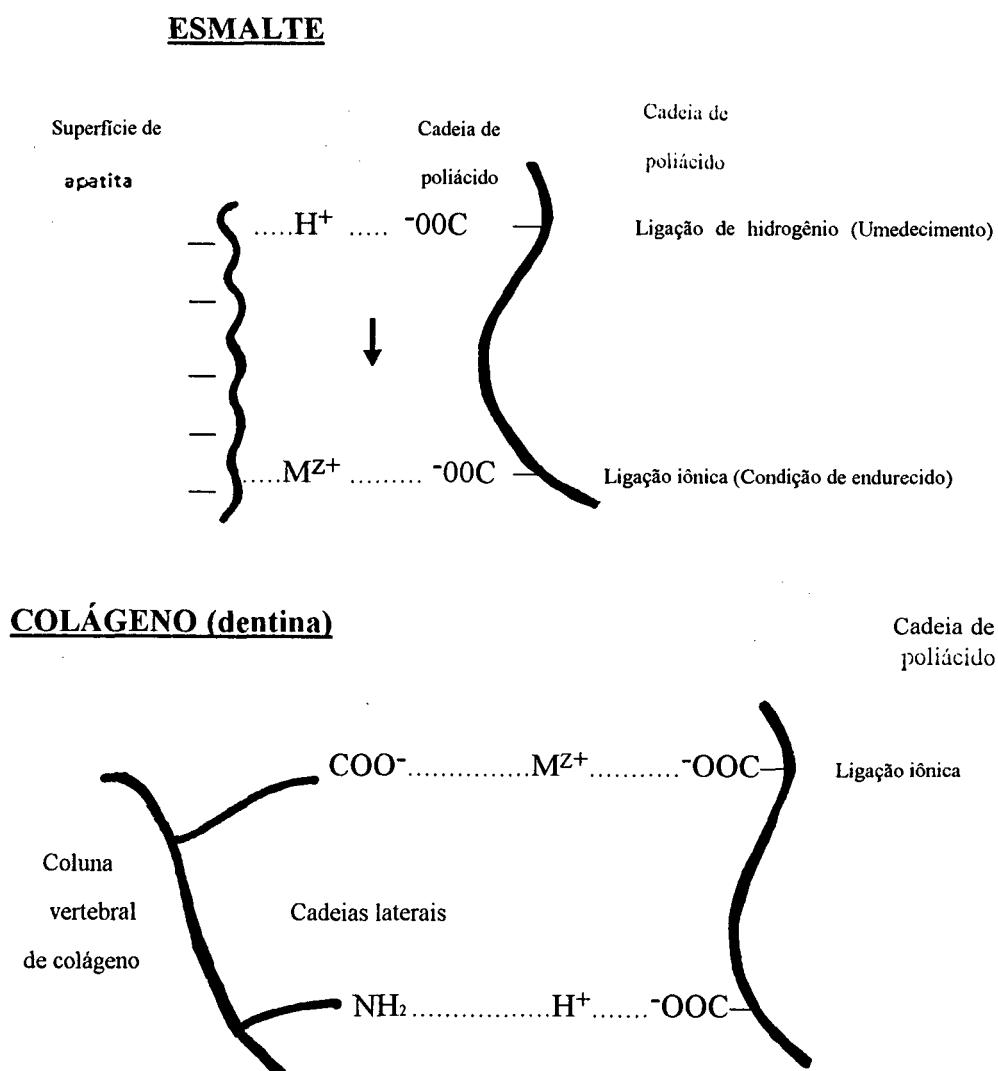


FIGURA 32. ESPECTRO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA FOURIER PARA A QUITINA-g-(PAA) COMPLEXADA COM Ca(II), TIRADO EM KBr •

Um comportamento semelhante foi ilustrado pelos trabalhos de adsorção de  $Ca^{2+}$  de Triggler (93) com o polímero de ácido galactorônico e de Cesaro e colaboradores (109) com os polímeros poligalacturonato e alginato .

Os resultados obtidos na adsorção de íons  $Ca^{2+}$ , pelo copolímero quitina-g-(PAA), sugerem que este material poderá ser utilizado como cimento restaurador à base de ionômero de vidro, conforme o mecanismo mostrado na Figura 33.

Este trabalho vem sendo desenvolvido em colaboração com o Departamento de Estomatologia da Universidade Federal de Santa Catarina.



**Figura 33.** Mecanismo postulado para a adesão de cimentos de poliacarboxilato e ionômero de vidro ao esmalte e dentina.

Na figura 33, o esquema superior mostra um mecanismo sugerido, onde a pasta de cimento, umedece e se adere à superfície da apatita do esmalte, por ligações de hidrogênio, proporcionadas pelos grupamentos ácidos carboxílicos livres. À medida que prossegue a reação, em sua maioria, essas ligações de hidrogênio, representadas pela seta, são substituídas pelos íons metálicos, originando pontes de íons metálicos, que proporcionam adesão do cimento ao esmalte.

O esquema inferior ilustra mecanismos de adesão possíveis entre esses cimentos e a dentina. O colágeno contém algumas cadeias ramificadas, que terminam em grupamentos de ácidos carboxílicos e outros, que finalizam em grupamentos amínicos. O primeiro pode ligar-se à massa de cimento por uma ponte de íon metálico, enquanto os últimos grupos ligam-se por pontes de hidrogênio.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas com o presente trabalho encontram-se assinaladas abaixo:

1. As porcentagens de %G e %E aumentam consideravelmente com a variação das concentrações do iniciador redox e monômero, para a quitina graftizada com poliacrilamida.
2. Quitina graftizada com ácido poliacrílico com %G=45,0 mostrou-se eficiente para a complexação de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , quando comparada com a quitina pura, no qual uma capacidade máxima de adsorção de  $0,500 \pm 0,013$  mMoles/g de copolímero foi encontrada.
3. Os principais sítios de ligações de  $\text{Ca}^{2+}$  sobre a quitina graftizada com ácido poliacrílico, são provavelmente os grupos carboxilatos, demonstrados pelos espectros I.V com Transformada de Fourier.
4. Os papéis de filtro, semi-kraft e isolante quando tratados com soluções de quitosana e quitosana graftizada com poliacrilamida, mostraram aumentar consideravelmente a resistência mecânica quando comparados com o papel sem tratamento.
5. Os valores obtidos de rigidez dielétrica para o papel isolante, praticamente iguais aos não tratados garantem que o papel continua com as suas excelentes condições de isolabilidade.
6. A água destilada mostrou-se ser um solvente bastante eficiente no processo de extração dos homopolímeros (ácido poliacrílico e poliacrilamida).
7. Os espectros de infravermelho e a micro-análise servem para caracterizar os copolímeros graftizados de quitina e quitosana.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BURROWS,H.D., FORMOSINHO,S.J.,MIGUEL,M.G.M. A interação entre o íon urânio e polímeros solúveis em água. Química Nova. v.14, n.4, p.257-261,1991.
2. OLIVEIRA,C.M.F., AMORIM,M.C.V., LUCAS,E.F. Polímeros Ciência e Tecnologia. n.2,p.29-34, Abr/Jun-1992.
3. MANO,E.B. Introdução a Polímeros. Ed. Blucher, São Paulo,1985.
4. BUSCHINELLI,J. Polímeros Orgânicos. Ed. Blucher, São Paulo, 1971.
5. TAGER,A. Physical Chemistry of Polymers. Mir Publishers, Moscow, 1972.
6. ROSEN,S.L. Fundamental Principles of Polymeric Materials. John Willey , New York, 1979.
7. ODIAN,G. Principles of Polymerization. John Willey, New York,1981.
8. BILLMEYER,F.W.JR. Ciência de los Polímeros .Ed. Revert, Barcelona, 1978.
9. MOLEYNEUX,F. Water-Soluble Synthetic Polymers Properties and Behavior. CRC Press, Inc., v.1, 1983.
10. MILLER,M.L. Block and Graft Polymers. Can.J.Chem., v.36 p.303-314,1958.
11. MISRA,B.N., MEHTA,I.K., SOOD,D.S. Grafting onto Wool. IX. Graft Copolymerization of Vinyl Monomers by of Vanadium Oxyacetylacetonate as Iniciador. J.Macromol. Sci-Chem., A 14, n.8, p.1255-1268,1980.
12. HEBEISH,A.,KANTOUCH,A.,EL-RAFIE,M. Graft Copolymerization of Vinyl Monomers with Modified Cotton. II. Grafting of Acrylonitrile and Methyl Methacrylate on Acrylated Cotton. J. Appl. Polym. Sci., v.15, p.11-24,1971.
13. KANTOUCH,A., HEBEISH,A., EL-RAFIE,M.H. Graft Copolymerization of Vinyl Monomers on Modified Cottons I. Grafting of Vinyl Monomers on Partially Carboxymethylated Cotton. Eur.Polym. J., v.6, p.1575-1586,1970.
14. MONSERRAT,S., FLAQUÉ,C. Vinylic Graft Copolymers of Cellulose.II. Thermal Degradation of Cellulose and its Vinylic Copolymers and Blends by Differential Scanning Calorimetry. J.Appl. Polym. Sci., v.42, p.3205-3213, 1991.
15. NOROBU,N., HIDEKI,Y., KOSAI,K. Permeability Throgh Cellulose Membranes Grafted with Vinyl Water in Membranes Swollen in Solutions. J.Appl.Polym.Sci., v.40. p.2007- 2014, 1990.
16. YOSHITAKA,O., YURIE,O., HITOSHI,K. Effects of Carbonyl and Aldehyde Groups in the Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on Cellulose with a Ceric Salt. J.Polym.Sci: Part A-1., v.5, p.2791-2805, 1967.

17. MONTSERRAT,S., FLAQUÉ,C. Vinyl Graft Copolymers of Cellulose.I. Effects of Monomer Concentrations and Crystallinity Index of Cellulosic Substrate on Grafting Vinyl Acetate Onto Cotton. J.Appl.Polym.Sci., v.42, p.3051- 3057 , 1991.
18. EGBOH,S.H.O., AKONWU,L.N. Graft Polymerization of Acrylamide onto Cellulose Acetate Initiated by Ceric Ion, Acta Polymerica., v.42, n.6, p.279-281, 1991.
19. NISHIOKA,N., UNO,M., KOSAI,K. Permeability Through Cellulose Membranes Grafted with Vinyl Monomers in a Homogeneous System. VII. Acrylamide Grafted Cellulose Membranes. J. Appl. Polym. Sci., v.41, p. 2857-2868,1990.
20. GRACZYK,T., HORNOF,V. Graft Copolymerization Reaction Conditions on the Consumption of Ceric Ion. J.Polym. Sci: Part A: Polym Chem., v.26, p.2019-2029, 1988.
21. MC DOWALL,D.J., GUPTA,B.S., STANNETT,V.T. Grafting of Vinyl Monomers to Cellulose by Ceric Ion Initiated. Prog. Polym. Sci., v.10, p.1-50, 1984.
22. MOECKE,E.H.S. Dissertação de Mestrado- Florianópolis, S.C, 1990.
23. YOU,H., TIRRELL,D.A. Radical Copolymerization of 2- Ethyl Acrylic and Methacrylic Acid. J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem., v.28, p. 3155-3163, 1990.
24. TRUMBO,D.L. Copolymerization Behavior of 2- Vinylbenzofuran Copolymers of Ethyl Acrylate, n- Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate. J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem., v.29, p. 357-360 , 1991.
25. TIAGI,A.K., CHOUDHARY,V.M., VARMA,I.K. Copolymerization Studies of Alkyl Methacrylates-I., Eur. Polym. J., v.26, n.11, p.1171-1175, 1990.
26. TAKAHASHI,A., SUGAHARA,Y., HORIKAWA,Y. Graft Copolymerization onto Chitosan By Photo- Induced and Initiator Method. Transaction., v.43,n.7,p.76-82,1987.
27. BOLTE,M.,MAILHOT,G. Acrylamide Polymerization Photo-Induced by a Chromium (VI)- Copper (II) Bicationic System in Aqueous Solution-I. Study of Copper Influence on the Primary Photoprocess. Polyhedron., v.10. n.2, p.237-242, 1991.
28. CHAPIRO,A., MANKOWSKI,Z. Influence Des Solvants Sur La Copolymerization Du vinyl-1- Imidazole Avec Le Styrene Et' Acrylonitrile. Eur. Polym. J., v.26, n.12, p.1267-1272, 1990.
29. GARNETT,J.L., YEN,N.T. Acid Effects in Radiation Grafting of Monomers to Polymers, Particulary, Polyethylene. Apud. CARRAHER,C.E.JR., TSUDA,M., Modifications of Polymers. Acs Symposium Series., p.243-261, U.S.A, 1980.

30. WANG, C.H. Redox- Initiated Polymerization of N- Vinylcarbazole and 4-Vinylpyridine by Metal Ions., Chemistry and Industry., p. 751-752, May 2, 1964.
31. DAINTON, F.S., SEAMAN, P.H. The polymerization of Acrylonitrile in Aqueous Solution. Part I. The Reaction Catalyzed by Fenton's Reagent at 25 °C. J. Polym. Sci., V.39, p.279-297, 1959.
32. MISRA, B.N., MEHTA, I.K., KHETARPAL, R.C. Grafting onto Cellulose. VIII. Graft Copolymerization of Poly( Ethylacrylate) Onto Cellulose by Uses of Redox Initiators Comparison of Initiator Reactivities. J. Polym. Sci: Polym Chem Ed., v.22, p.2767-2775, 1984.
33. MISRA, B.N., DOGRA, R., KAUER, I., JASSAL, J.K. Grafting onto Cellulose. IV. Effect of Complexing Agents on Fenton's Reagent ( $F^{2+} - H_2O_2$ )- Initiated Grafting of Poly(Vinyl Acetate). J. Polym. Sci: Polym. Chem Ed., v.17, p.1861-1863, 1979.
34. SARKAR, S., ADHIKARI, M.S., BANERJEE, M. KONAR, R.S. Persulfate Initiated Aqueous Polymerization of Acrylonitrile at 50 °C in an Inert Atmosphere of Nitrogen Gas. J. Appl. Polym. Sci., v.36, p.1865-1876, 1988.
35. IMOTO, M., OUCHI, T., SAKAE, M., MORITA, E., YAMADA, T. Vinyl Polymerization (383): Radical Polymerization of Vinyl Monomer With an Aqueous Solutions of Polystyrenesulfonate or Polyvinylphosphonate. Apud. GARRAHER, C.E., MINORU, T. Modification of Polymers. Acs Symposium Series, USA, 1980.
36. LEZA, M.L., CASINOS, I. GUZMAN, G.M. Graft Copolymerization of 4-Vinyl Pyridine onto Modified Cellulosic Fibers. The Ceric Ion Concentration Effect. J. Macromol. Sci-Chem: A v.27, n.4, p. 413-421, 1990.
37. FAGEOL, P., BOLTE, M., LEMAIRE, J. Initiation Mechanism of Acrylonitrile Polymerization Photoinitiated by Chromium (VI). J. Phys. Chem., v.92, n.1, p.239-243, 1988.
38. COTTON, F.A, WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry A Comprehensive Text. 3.ed. New York, Interscience, 1972.
39. KLUNBERG, J., ARGERSINGER, JR., GRSWOLD, E. Química Inorgânica. Ed.Revert, Barcelona, 1963.
40. LEZA, M.L., CASINOS, I., GUZMAN. Graft Copolymerization of 4-Vinylpyridine onto Partially Carboxymethylated Cellulose The Degree of Substitution Effect. J. Macromol. Sci-Chem: A, v;27, n.4, p.423-434, 1990.
41. SAHA, S.K., CHAUDHURI, A.K. Effect of Amines on the Ceric Ion-Initiated Polymerization of Acrylonitrile by Ceric Ion-Triethylamine Catalyst System. J. Polym. Sci: Part A-1 v.9, p.1505-1516, 1971.

42. KURITA,K., KAWATA,M., KOYAMA,Y., NISHIMURA,S.I. Graft Copolymerization of Vinyl Monomers onto Chitin with Cerium (IV) Ion., J. Appl.Polym.Sci., v.42, p.2885-2891, 1991.
43. KIM,K.H., KIM,K.S., SHIN,J.S. Graft Copolymerization of Chitosan and Acrylamide by using Ceric Ammonium Nitrate Initiator., Polymer (Korea)., v.11, n.2, p.133-138. 1987.
44. BAGGIO,O.C. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química UFSC, 1988.
45. MATHUR,N.K., NARANG,K.C. Chitin and Chitosan. Versatile Polysaccharides from Marine Animals. J. Chem. Ed., v.67. n.11, p. 938-942, 1990.
46. CARLSTROM,D. J.Biophys.Biochem.Cytol.,v.3,p.669,1957. Apud HACKMAN ,R. H. GOLDBERG ,M. Light- Scattering and Infrared-Spectrophotometric Studies of Chitin and Chitin Derivatives. Carbohydr. Res., v.38. p. 35-45, 1974.
47. MUZZARELLI,R.A. Encyclopedia of Polymer Science And Engineering., v.3. p.430-440, ed.2, 1985.
48. PANGBURN,S.H., TRESCONY,P.V., HELLER. Lysozyme Degradation of Deacetylated Chitin, its Films and Hydrogels. Biomaterials., v.3, p.105-108, 1982.
49. AUSTIN,P.R. Chitin and Solvents Solubility Parameters. In: ZIKAKIS,J.P. (Ed). Chitin/Chitosan Related Enzymes., New York, Academ. Press, p.227-237,1984.
50. TERBOJEVICH,M., CARRARO,C., COSANI,A. Solution Studies of the Chitin -Lithium Chloride-N,N-Dimethylacetamide System. Carbohydr. Res., v.180, p.73-86, 1988.
51. HIRANO,S., TSUNEYASU., KONDO.,Y. Heterogeneous Distribution of Amino Groups in Partially N- Acetylated Derivatives of Chitosan. Agric. Biol Chem., v.45, n.6, p.1335-1339, 1981.
52. MUZZARELLI,R.A.A., TANFANI,F., EMANUELLI,M., MUZZARELLI, M.G., CELIA,G. The Production of Chitosan of Superior Quality. J. Appl. Biochem., v. 3, p.316-321, 1981.
53. BOUGH,W.A., SALTER,W.L., WU,A.C.M., PERKINS,B.E. Influence of Manufacturing Variables on the Characteristics and Effectiveness of Chitosan Products. I. Chemical Composition, Viscosity, and Molecular-Weight Distribution of Chitosan Products. Biotechnol. Bioeng., v.20, p.1931-1943,1978.
54. OGAWA,K., INUKAI,S. X-Ray Diffraction Study of Sulfuric, Nitric, and Halogen Acid Salts of Chitosan. Carbohydr. Res., v.160, p.425-433, 1987.
55. GRANT,S., BLAIR,H.S., MCKAY,G. Water-Soluble Derivatives of Chitosan. Polym. Comm., v. 29, p. 342-344, 1988.

56. MUZZARELLI, R. A., TANFANI, F. N-(o-Carboxybenzyl) Chitosan and Dithiocarbamate Chitosan: New Chelating Derivatives of Chitosan. Pure e Appl.Chem., v.54, n.11, p.2141-2150, 1982.
57. HIRANO, S., TOBETTO, K., HASEGAWA, M., MATSUDA, N. Permeability Properties of Gels and Membranes Derived From Chitosan. J. Biom. Mat. Res., v.14, p. 477-486, 1980.
58. MOORE, K. G., ROBERTS, G. A. F. Chitosan Gels: Study of Reaction Variables. Int.J. Biol.Macromol., v.2, p.73-77, 1980.
59. CARLOGH, M., HUDSON, S., SMITH, B., SPADGENSKE, D. Diffusion Coefficients of Direct Dyes in Chitosan. J. Appl. Polym. Sci., v.42, p.3035-3038, 1991.
60. SANNAN, T., KURITA, K., OGURA, K., IWAKURA, Y. Studies on Chitin 7. I.R. Spectroscopic Determination of Degree of Deacetylation. Polymer., v.19, n.4, p.458-459, 1978.
61. AIBA, S. Studies on Chitosan: 1. Determination of the degree of N-Acetylation of Chitosan by Ultraviolet Spectrophotometry and Gel Permeation Chromatography. Int.J. Biol. Macromol., v.8, p.173-176, 1986.
62. VARUM, K. M., ANTHONSEN, M. W., GRASDALEN, H., SMIDSRØD, O. Determination of the Degree of N-Acetylation and Distribution of N-Acetyl Groups in Partially N-Deacetylated Chitins (Chitosans) by High-Field N.M.R. Spectroscopy. Carbohydr. Res., v. 211, p:17-23, 1991.
63. DOMARD, A., GEY, C., RINAUDO, M., TERRASSIN, C. <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H N.M.R. Spectroscopy of Chitosan and N-Trimethyl Chloride Derivatives. Int. J. Macromol., v.9, p.233-237, 1987
64. STOEVE, G., VELICHKOV, A. Direct Determination of Acetic Acid in Strongly Acidic Hydrolysates of Chitin and Chitin-Containing Biological Products by Capillary Gas Chromatography. J. Chromatogr., v.538, p. 431-434, 1991.
65. BROUSSIGNAC, P. Chim.Ind., Genie Chim., v. 99, p.1241, 1968. Apud DOMARD, A. pH and c.d. Measurements on a Fully Deacetylated Chitosan: Application to Cu<sup>2+</sup>-Polymer Interactions. Int. J. Biol. Macromol., v.9, p. 98-104, 1987.
66. PIZZOLI, M., CECCORULLI, G. SCANDOLA, M. Molecular Motions of Chitosan in the Solid State. Carbohydr. Res., v.222, p.205-213, 1991.
67. PENICHE-COVAS, C., JIMÉNEZ, M.S. Characterization of Silver-Binding Chitosan by Thermal Analysis and Electrom Impact Mass Spectrometry. Carbohydr. Polym., v.9, p.249-256, 1988.
68. HALL, L. D., YALPANI, M. Enhancement of the Metal-Chelating Properties of Chitin and Chitosan. Carbohydr. Res., v.83, p.05-07, 1980.

69. HIRANO,S., SENDA,H., YAMAMOTO,Y., WATANABE,A., Several Novel Attempts For the Use of The Potential Functions of Chitin and Chitosan. In: ZIKAKIS,J.P.(Ed). Chitin/Chitosan And Related Enzymes. New York, Academic Press Inc., p.78-95, 1984.
70. SLAGEL,R.C. Chitosan Graft Copolymer for Making Paper Products of Improved Dry Strength. Patented Nov. 6, 3,770,673, U.S.A, 1973.
71. ALLAN,G.G., ALTMAN,L.C., BENSIGER,R.E, GHOSH,D.K.,HIRABAYASHI,Y., NEOGI,A.N., NEOGI,S.Biomedical. applications of Chitin and Chitosan. In: ZIKAKIS,J.P.(ED). Chitin/Chitosan and Related Enzymes. New York, Academ Press Inc., p.119-133, 1984.
72. HAYASHI,T., IKADA,Y. Protease Immobilization onto Porous Chitosan Beads. J. Appl. Polym. Sci., v.42, p.85-92, 1991.
73. DUNSON, W.A. The Permeability of Chitin Films To Water and Solutes. In: ZIKAKIS,J.P.(ED). Chitin/Chitosan and Related Enzymes., New York, Academic Press Inc., p. 135-143, 1984.
74. HORTON,D., JUST,E.K. Preparation From Chitin of (1-4)2-Amino-2-Deoxy-<sup>3</sup>-D-Glucopyranuronan and its 2-SulfoAmino Analog Having Blood- Anticoagulant Properties. Abstr. Papers Amer. Chem. Soc. Meet., v.163, p.173-179,1972.
75. MUZZARELLI,R.A.A. Chitin and its Derivates: New Trends of Applied Research. Carboh.Polym., v.3, p.53-75, 1983.
76. STOEV,G., VELICHKOV,A. Direct Determination of Acetic Acid in Strongly Acidic Hydrolysates of Chitin and Chitin-Containing Biological Products by Capillary Gas Chromatography. Short Cmmunication, CHROM. 22847. Elsevier Science Publisheres B.V., Amsterdam, 1991.
77. HOLME,K.R., HALL,L.D., ARMSTRONG,C.R., WITHERS,S. Synthesis and Evaluation of Chitosan-Based, Affinity-Chromatography Materials. Carbohydr. Res., v.173, p.285-291, 1988.
78. SEO,T., AL GAN,Y., KANBARA,T., LIJIMA,T. The Selective Sorption of D,L-Amino Acids by Chemically Modified Chitosan Gels and its Application to Liquid Chromatography. J.Appl.Polym.Sci., v.88, p.997-1009, 1989.
79. RODRIGUES,C.A., STADLER,E., LARANJEIRA,M.C.M., FÁVERE V.T. Pre-concentration of Anions on Poly (N-acetyl-D-Glucosamine) Derivatives Modified Carbon Paste Electrode. J.B.C.S., v.3, n.3, 1992 .
80. OTHEMER,K. Encyclopedia of Chemical Tecnology. 3ed. J.Wiley, New York, v.1 , p.312-354, 1978.

81. TUNCA,U., SERHATLI,E., YAGCI.Y. Polymerization of Acrylamide Initiated by the Redox System Ce (IV)-4,4'-Azobis (4-Cyano Pentanol). Polymer Bulletin., v. 22, p.483-488, 1989.
82. CAKMAK,I., HAZER,B., YAGCI,Y. Polymerization of Acrylamide by the Redox System Cerium (IV) With Poly(Ethylene Glycol) with AZO Groups. Eur. Polym. J., v.27,n.1, p.101-103, 1991.
83. LATHA,A.G., GEORGE,B.K., KANNAN,K.G., NINAM,K.N. Synthesis of a Polyacrylamide Chelating Resin and Applications in Metal Ion Extractions. J. Appl. Polym. Sci., v.43, p.1159- 1163, 1991.
84. MILLER,M.L., O' DONNELL,K., SKOGMAN,J. Crystalline Polyacrylic Acid. J. Colloid. Sci., v.17, p.619-659, 1962.
85. OTHMER,K. Enciclopedia of Chemical- Tecnology. 3ed. J. Wiley, New York, v.16, p.768-825, 1978.
86. NOVAIS,F.A. Apostila de Celulose e Papel. Departamento De Engenharia Química Da UFSC- 1992.
87. NIKULIN,N. Ciência de los Materiales Eléctricos. Ed.Mir, URSS, 1978.
88. MATERIAIS ISOLANTES SÓLIDOS. DETERMINAÇÃO DA RIGIDEZ DIELETRICA SOB FREQUÊNCIA INDUSTRIAL. ABNT NBR 5405. Abr/1983.
89. CHIBOWSKI,S. Effect of Funcional Groups of Polyacrylamide and Polyacrylic Acid on their Adsorption onto TiO<sub>2</sub> Surface. J. Colloid. Interface Sci., v.140, n.2, p. 444-449, 1990.
- 90.RABOCAI,T. Físico-Química de Superfícies. São Paulo, Ed.Blucher, 1979.
91. PAIVA,O.M. Introdução à Química dos Colóides. São Paulo, Ed. Blucher, 1975.
92. ADAMSON,A.W. Physical Chemistry of Surfaces. 3.ed. New York, J.Willey, 1976.
93. OCHIAL,E. Principles and Applications in Bioinorganic Chemistry -V. J. Chem. Educ., v.66, n.8 , p.627-630, 1991.
94. OTHEMER,K. Encyclopedia of Chemical-Technology. 3ed. New York., v.7, p.461-523, 1978.
95. SKINNER,E.W. Materiais Dentários de Skinner. 8.ed. Rio de Janeiro, Ed. Interamericana,1984.
- 96.BLAIR,H.S., GUTHRIE,J., LAW,T.K., TURKINGTON,P. Chitosan and Modified Chitosan Membranes I. Preparation and Characterization. J.Appl.Polym.Sci., v.33, p.641-656, 1987.
- 97.RIGBY,G.W. Chemical Products and Process of Preparing the Same. U.S. 2, 072, p.771, 1936. Apud. MUZZARELLI,R.A. Chitin. Oxford, Pergamon Press, 1977.

98. KURITA,K. Chemical Modifications of Chitin and Chitosan. Apud. MUZARELLI, R. A., JEUNIAUX, C., GOODWAY, Q.W. Chitin in Nature and Technology. New York, Plenum Press, 1986.
99. RAO.S., YASHODHA,K.P., MAHENDRAKAR,N.S., PUTTARAJAPPA,P. Deacetylation of Chitin at Low Temperature by a Novel Alkali Impregnation Technique. Indian. J. Technol., v.25, p.194-196, 1987.
100. OHWEILER, O.A. Química Analítica Quantitativa. 3ed., v.2, Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 1981.
101. PAPEL CARTÃO E PAPELÃO: DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO. ABNT NBR 7536. dez/1985.
102. PAPEL CARTÃO E PAPELÃO: CONDICIONAMENTO PARA ENSAIOS. ABNT NBR 6740. ago/1981.
103. HOFFAMN,A.S., RATNER,B.D. The Radiation Grafting of Acrylamide to Polymeric Substrates in the Presence of Cupric Ion I. A Preliminary Study. Radiat. Phys. Chem. v.14, p.831- 838, 1979.
104. BURROWS,H.D., FORMOSINHO,S.J., SARAIVA,P. Photo- Oxidation of Poly (Vinyl Alcohol) by Uranyl Ion: A Route to Photo-initiated Graft Copolymerization. J. Photochem. Photobiol.A: Chem., v.63, p.67-73, 1992.
105. AZENHA,M.E.D.G., BURROWS,H.D., FORMOSINHO,S.J., MIGUEL, M. Photophysics of the Excited Uranyl Ion in Aqueous Solutions. J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1. v.85, n.8, p.265-2634, 1989.
106. AKCERUDIL,L. GOMES,A.S. Structure- Properties Relationships of Poly (Methyl Methacrylate-g-Urethane). In: Japan- Brasil Symposium on Science and Technology, v.1, p. 219- 233, 1984.
107. KOBAYASHI,Y., NISHIYAMA,M., MASTSUO,R., TOKURAS,S., NISHI,N. Application of Chitin and its Derivatives to Paper Technology, In: Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Chitin and Chitosan, Sapporo, Japan, jul.1982.
108. NISHI,N., MAEKITA,Y., NISHIMURA,S., HASEGAWA,O., TOKURA,S. Highly Phosphorylated Derivatives of Chitin, Partially Deacetylated Chitin and Chitosan as New Functional Polymers: Metal Binding Property of the Insolubilized Materials. Int. J. Biol. Macromol., v.9, p.109-114, 1987.
109. CESARO,A., CRESCENZI,V., DELBEN,F., GAMANI,A., LIUT,G.,PAOLETTI,S., RIZZO,R. Specific and Non-Specific Ion-Polysaccharide Interactions. Thermochimica Acta, v.199 p.1-15, 1992.