

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Juliana Ladeira Vidal

**MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE SUBSTRATOS NATURAIS E
SEU USO PARA A REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Juiz de Fora

2016

Juliana Ladeira Vidal

**MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DE SUBSTRATOS NATURAIS E
SEU USO PARA A REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração em Química Orgânica, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Richard Michael Grazul

Juiz de Fora

2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter colocado tantas pessoas maravilhosas em minha vida.

À minha família: minha mãe, Maria de Lourdes, meu pai, Armando e minha irmã: Tatiana. Vocês são minha fonte de energia, sabedoria e amor. Muito obrigada por me apoiar nos momentos mais difíceis, até quando são os momentos mais difíceis de vocês. Pela educação, amor, preocupação, dedicação e carinho incondicionais. Nada disso seria conquistado se vocês não estivessem do meu lado, muito obrigada!

Ao meu querido namorado-irmão, Arthur, por me aguentar. Por aturar a minha falação em épocas de provas, por sempre ter a maior paciência comigo mesmo quando a minha estava esgotada e por todo o amor durante esses 9 anos! Não sei imaginar minha vida sem você e o Ciganóide, muito obrigada por tudo!

À Dinha, por cuidar de mim todo esse tempo.

Aos meus queridos amigos de faculdade, que deixaram tudo mais fácil e divertido: Alice, Babi, Bethânia, Carol, Elaisas, Ju, Lara, Daniel, Marcel, Vinícius, Rodrigo e Pedro por sempre me salvar. Foram muitos tapinhas nas costas, risadas mudas, loirisses, caronas e conversas no carro durante esses 5 anos, que nunca serão esquecidos!

Ao meu trio maravilha, Ray Ray, Isabelyssons e Aninha. Em muito pouco tempo vocês se tornaram algumas das pessoas mais importantes de minha vida! Muito obrigada por tudo! Ao meu casal preferido Ju e Zão, pelo apoio, ajuda, ensinamentos, discussões e pescotapas de sempre. Pra fechar e não menos importante, ao Renight! Valeu Renight! Você é 10!

Agradeço aos mestres que me ajudaram ao longo dessa caminhada. Aos professores Adilson, Marcone e Alexandre pelos ensinamentos em sala de aula que mudaram minha maneira de lidar com muitas situações ao longo da minha carreira acadêmica e de minha vida.

Por fim, agradeço ao meu querido orientador, Richard, pela paciência e pelos ensinamentos de todos esses anos que serão levados por mim para sempre.

Muito obrigada!

“A ciência não pode desvendar o mistério máximo da natureza.
E isso é porque, em última análise, nós mesmos somos parte do
mistério que estamos tentando desvendar.”

Max Planck

RESUMO

O formaldeído é uma substância química com características nocivas ao ser humano, mas que possui ampla aplicação em diversas áreas nos dias atuais. Uma dessas aplicações consiste na conservação dos corpos de cadáveres a serem utilizados em estudos nos laboratórios de anatomia. O alto custo com o descarte dessas soluções no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora serve como estímulo do trabalho, que consiste no tratamento das soluções de formaldeído após um processo de adsorção utilizando-se celulose e seus derivados como adsorvente. Sintetizam-se derivados de celulose à partir de celulose microcristalina e serragem, mas inclina-se o estudo para a utilização de serragem, visando uma maior relação custo-benefício. Analisam-se alguns parâmetros a fim de se atingir a otimização do processo, obtida a uma temperatura de 70°C durante 28 horas, em pH=6, utilizando-se uma razão massa de substrato/volume de solução equivalente a 202,5 mg/mL. Após estudos realizados com isotermas de adsorção verifica-se a melhor descrição do processo através do modelo de Freundlich, que considera a adsorção realizada em multicamadas através sistemas heterogêneos. Conclui-se que a serragem é capaz de adsorver aproximadamente 65% de formaldeído dessas soluções e que a matéria orgânica contida em solução influencia de maneira positiva o processo de adsorção. Além disso, realiza-se uma escala colorimétrica que permita aos técnicos dos laboratórios anatômicos controlar a concentração de formaldeído nos tanques.

Palavras-chave: Celulose. Serragem. Formaldeído. Resíduos. Adsorção.

ABSTRACT

Formaldehyde is a chemical substance with harmful characteristics to humans, but it has wide application in many areas today. One of them is the preservation of dead bodies to be used in studies anatomy laboratories. The high cost of disposal of these solutions at the Institute of Biological Sciences at the Juiz de Fora Federal University serves as a stimulus work, consisting in the treatment of formaldehyde solutions after an adsorption process using cellulose and its derivatives as adsorbent. Cellulose derivatives are synthesized starting from microcrystalline cellulose and sawdust, but leans the study to the use of sawdust, aimed at greater cost-effectiveness. Some parameters were analyzed in order to achieve optimization of the process, obtained at a temperature of 70 ° C for 28 hours, at pH 6 using a ratio of the substrate mass/volume of solution equal to 202,5 mg/mL. After studies of adsorption isotherms, the best description of the process was achieved by Freundlich model, which considers the adsorption held in multilayer through heterogeneous systems. The study concludes that the sawdust is able to adsorb about 65% of formaldehyde solution and the organic matter contained in solution influences positively the process of adsorption. In addition, colorimetric scale is made, that allows the technicians of the anatomical laboratories control the concentration of formaldehyde in the tanks.

Keywords: Cellulose. Sawdust. Formaldehyde. Residues. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da localização da celulose, hemicelulose e lignina no interior de uma folhosa.....	18
Figura 2 - Estrutura química primária da celulose	19
Figura 3 - Monômeros importantes presentes na estrutura da hemicelulose.....	20
Figura 4 - Estrutura química primária dos glucoroxilanos.....	20
Figura 5 - Estrutura química dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, respectivamente	20
Figura 6 - Estrutura química primária da lignina	21
Figura 7 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 1	30
Figura 8 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 1	30
Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 2	32
Figura 10 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 2	32
Figura 11- Espectro de IV do composto 2 em KBr	33
Figura 12 - Espectro de IV do composto 3 em ATR.....	34
Figura 13 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 3	35
Figura 14 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 3	35
Figura 15 - Espectro de IV do composto 4 em janelas de NaCl.....	37
Figura 16 - Espectro de IV da CMC em ATR.....	39
Figura 17 - Espectro de IV de S em ATR	39
Figura 18 - Espectro de IV do composto 5 (CMC) em ATR	40
Figura 19 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 5 (CMC).....	41
Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (CMC).....	42
Figura 21 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (CMC) – 160,00 a 170,00 ppm.....	43
Figura 22 - Espectro de IV do composto 5 (S) em ATR	44
Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 5 (S).....	45
Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (S).....	46
Figura 25 - Espectro de IV do composto 6 (CMC) em ATR	47
Figura 26 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 6 (CMC).....	48
Figura 27 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 6 (CMC).....	49
Figura 28 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 6 (CMC) – 50,00 a 76,00 ppm.....	50
Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 500 MHz) do composto 7 (CMC)	51
Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d^6$, 500 MHz) do composto 8 (CMC)	53
Figura 31 - Espectro de IV do composto 8 (CMC) em ATR	54
Figura 32 - Espectro de RMN ^1H ($\text{DMSO}-d^6$, 500 MHz) do composto 8 (S).....	55
Figura 33 - Expansão do espectro de RMN ^1H ($\text{DMSO}-d^6$, 500 MHz) do composto 8 (S) – 4,00 a 5,20 ppm.....	56
Figura 34 - Espectro de IV do composto 8 (S) em ATR.....	57
Figura 35 - Representação do mecanismo de catálise ácida na reação entre hidroxilas da hemicelulose e celulose com formaldeído (pH=4,00).....	64
Figura 36 – Representação do mecanismo de catálise ácida na reação entre hidroxilas da lignina com formaldeído (pH=4,00).....	64

Figura 37 - Representação do mecanismo de catálise básica na reação entre hidroxilas da hemicelulose e celulose com formaldeído (pH=10,00).....	64
Figura 38 – Representação do mecanismo de catálise básica na reação entre hidroxilas da lignina com formaldeído (pH=10,00).....	64
Figura 39 - Espectro de RMN de ¹ H (DMSO- <i>d</i> ⁶ , 500 MHz) do composto 8 após reação com CH ₂ O em t=28 h e T=70°C	73
Figura 40 - Padrão a ser utilizado para controle da concentração de formaldeído nos tanques de cadáveres	90
Figura 41 - Estabilização do formaldeído por bissulfito de sódio.....	106
Figura 42 - Representação da metodologia aplicada para a determinação de formaldeído nas amostras.....	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reação entre fenol e excesso de formaldeído: Processo Bakelite	22
Esquema 2 - Síntese do composto 1	29
Esquema 3 - Síntese do composto 2	31
Esquema 4 - Síntese do composto 3	34
Esquema 5 - Síntese do composto 4	36
Esquema 6 - Síntese do composto 5	38
Esquema 7 - Síntese do composto 6	47
Esquema 8 - Síntese do composto 7	51
Esquema 9 - Síntese do composto 8	53

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Remoção de formaldeído em função do pH nos estudos preliminares para S	62
Gráfico 2 – Remoção de formaldeído em função de t após tratamentos sucessivos com nova massa de adsorvente disponível para S, composto 5 e composto 8.....	68
Gráfico 3 – Remoção de formaldeído em função de t para S em T=30,40,50,60 e 70°C	70
Gráfico 4 – Remoção de formaldeído em função de t para o composto 5 em T=30,40,50,60 e 70°C	71
Gráfico 5 – Remoção de formaldeído em função de t para o composto 8 em T=30,40,50,60 e 70°C	72
Gráfico 6 - Remoção de formaldeído em função de m/v para S e compostos 5 e 8.....	75
Gráfico 7 – Remoção de formaldeído em função do pH para S e composto 5	77
Gráfico 8 - Isoterma de adsorção experimental para S	80
Gráfico 9 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Langmuir para S	81
Gráfico 10 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Freundlich para S	81
Gráfico 11 - Isoterma de adsorção experimental para o composto 5	82
Gráfico 12 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Langmuir para o composto 5	83
Gráfico 13 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Freundlich para o composto 5	83
Gráfico 14 - Isotermas de adsorção de formaldeído pela S.....	84
Gráfico 15 - Isotermas de adsorção de formaldeído pelo composto 5	85
Gráfico 16 - Curva de calibração para a análise de formaldeído	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média das madeiras de coníferas e folhosas	19
Tabela 2 - Faixas de fusão e rendimentos obtidos para os compostos sintetizados	37
Tabela 3 - GS, rendimentos, PAM e GSH obtidos para os derivados de celulose sintetizados ..	58
Tabela 4 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de t e T para os derivados	60
Tabela 5 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de m/v para S	61
Tabela 6 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação do pH para S	63
Tabela 7 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de Ci para S.....	65
Tabela 8 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t para S e seus derivados	68
Tabela 9 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação dos parâmetros t e T para S	70
Tabela 10 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t e T para o composto 5.....	71
Tabela 11 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t e T para o composto 8.....	72
Tabela 12 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de m/v para S e compostos 5 e 8	75
Tabela 13 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação do pH para S e composto 5	77
Tabela 14 - Resultados obtidos durante o estudo de isotermas de adsorção para S	79
Tabela 15 - Resultados obtidos durante o estudo de isotermas de adsorção para o composto 5. 79	
Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos adsorventes utilizados	86
Tabela 17 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação utilizando soluções de formaldeído dos tanques de cadáveres, para S, compostos 5 e 8	88
Tabela 18 - Comparação entre os métodos vigentes e o método proposto para tratamento das soluções de formaldeído.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Attenuated Total Reflectance
cat.	Catalisador
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CDCl ₃	Clorofórmio Deuterado
CMC	Celulose Microcristalina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO- <i>d</i> ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado
exp.	Experimental
F.M.	Fórmula Molecular
GS	Grau de Substituição
GSH	Grau de Substituição Hidroxílico
Hz	Hertz
ICB	Instituto de Ciências Biológicas
INCA	Instituto Nacional de Câncer
IV	Infravermelho
lit.	Literatura
MHz	Mega Hertz
M.M.	Massa Molar
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
PAM	Porcentagem de Aumento de Massa
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN de ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
S	Serragem de Cedro Rosa
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
UV	Ultravioleta
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{RP}	Coeficiente de afinidade
c	Fator de heterogeneidade
C_0	Concentração inicial de adsorbato
C_{eq}	Concentração de adsorbato no equilíbrio
C_i	Concentração inicial de formaldeído
δ	Deslocamento químico
$I_{\text{substituente}}$	Integral dos prótons do substituinte
I_{UAG}	Integral dos prótons da unidade de anidroglicose
J	Constante de acoplamento
K_F	Constante de Freundlinch
K_L	Constante de Langmuir
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlinch
K_{RP}	Constante de Redlich-Peterson
m/v	Razão massa/volume
M_m	Massa do derivado de serragem
M_s	Massa de serragem sem modificação
$M_{\text{substituente}}$	Massa molar do substituinte
n	Grau de polimerização
$N_{\text{substituente}}$	Número de prótons do substituinte
N_{UAG}	Número de prótons da unidade de anidroglicose
q	Quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente
q_m	Massa de substrato necessária para saturar a monocamada de adsorvente
R	Substituinte
t	Tempo
T	Temperatura
TA	Temperatura Ambiente
V	Volume da solução
W	Massa de adsorvente utilizada
SQ_E	Soma dos quadrados dos resíduos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 JUSTIFICATIVA	27
3 OBJETIVOS	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTITUINTES	29
4.1.1 Preparação e caracterização do 4-benziloxibenzoato de metila (1).....	29
4.1.2 Preparação e caracterização do ácido 4-benziloxibenzoico (2).....	31
4.1.3 Preparação e caracterização do cloreto de 4-benziloxibenzoíla (3)	33
4.1.4 Preparação e caracterização do cloreto de 4-metoxibenzoíla (4)	36
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE CELULOSE..	38
4.2.1 Preparação e caracterização do benzoato de celulose (5).....	38
4.2.2 Preparação e caracterização do 4-benziloxibenzoato de celulose (6).....	46
4.2.3 Preparação e caracterização do 4-hidroxibenzoato de celulose (7).....	50
4.2.4 Preparação e caracterização do 4-metoxibenzoato de celulose (8)	52
4.3 DETERMINAÇÃO DOS GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO E RENDIMENTOS OBTIDOS	57
4.4 REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO PELOS SUBSTRATOS	59
4.4.1. Estudos preliminares.....	59
4.4.1.1. Avaliação inicial dos parâmetros: Tempo (t) e Temperatura (T).....	59
4.4.1.2. Avaliação inicial do parâmetro: Razão massa de substrato por volume de solução de formaldeído (m/v).....	61
4.4.1.3 Avaliação inicial do parâmetro: pH.....	62
4.4.1.4. Avaliação inicial do parâmetro: Concentração inicial de formaldeído (Ci)....	65
4.4.1.5. Conclusões dos estudos preliminares.....	66
4.4.2. Estudos finais.....	66

4.4.2.1. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Tempo (t)	66
4.4.2.2. Estudos finais de avaliação simultânea dos parâmetros: Tempo e Temperatura (t+T)	69
4.4.2.3. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Razão massa de adsorvente por volume de solução de formaldeído (m/v).....	74
4.4.2.4. Estudos finais de avaliação do parâmetro: pH.....	76
4.4.2.5. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Concentração inicial da solução de formaldeído (Ci) e estudo das isotermas de adsorção	78
4.4.3. Utilização das soluções do laboratório de anatomia (ICB)	88
4.5 DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR COMPARAÇÃO COLORIMÉTRICA NOS LABORATÓRIOS DE ANATOMIA	89
5 CONCLUSÕES.....	92
6 MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS.....	96
6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	96
6.1.1. Síntese e caracterização do composto 1	96
6.1.2. Síntese e caracterização do composto 2	97
6.1.3. Síntese e caracterização do composto 3	98
6.1.4. Síntese e caracterização do composto 4	99
6.1.5. Síntese e caracterização do composto 5	100
6.1.6. Síntese e caracterização do composto 6	102
6.1.7. Síntese e caracterização do composto 7	103
6.1.8. Síntese e caracterização do composto 8	104
6.2 METODOLOGIA UTILIZADA PARA OS ESTUDOS DE REAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO NAS AMOSTRAS	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
ANEXO A – ESPECIFICAÇÕES FORMALDEÍDO EM SOLUÇÃO 37%.....	118
ANEXO B – LISTA DOS COMPOSTOS PREPARADOS.....	119

1 INTRODUÇÃO

O formaldeído é uma substância classificada como carcinogênica (Grupo 1), tumorigênica e teratogênica pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer, possuindo características corrosivas, tóxicas e combustíveis (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER, 2005). Naturalmente, é produzido pela radiação solar em substâncias húmicas na água, na troposfera a partir da oxidação de hidrocarbonetos e liberado durante a combustão de biomassa (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2002; AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA DO CÂNCER, 2006). Entretanto, as fontes antropogênicas de produção da substância são alvos de maior preocupação.

A produção mundial de formaldeído em solução 37%, ultrapassa 21 bilhões de quilos anualmente (DUONG *et al.*, 2011). No Brasil, essa produção chegou a 862 mil toneladas em 2000 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FORMOL E DERIVADOS, 2011). Sua aplicação é extremamente ampla, mas a maior parte do formaldeído produzido é destinada às indústrias de resinas, couro, madeira, tecidos, borracha, cimento e fertilizantes (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2002; AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA DO CÂNCER, 2006). Dependendo da região, cerca de 0,7 a 20% da produção anual do composto é destinada a aplicações envolvendo a preservação de peças anatômicas e cadáveres, como desinfetante de hospitais e agente microbiano em cosméticos (AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA DO CÂNCER, 2006; LIMBERGER, 2011).

O descarte inadequado de formaldeído pode causar diversos problemas para a biota aquática, apresentando um efeito agudo para diversos organismos em concentrações aproximadas de 1 mg/L (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 1989; 2002). Além disso, o pH do meio pode ser alterado e diversas reações de polimerização e oxidação-redução podem ser desencadeadas, gerando subprodutos com moderada ou baixa faixa de biodegradação (KITCHENS *et al.*, 1976).

No município de Juiz de Fora, o despejo inapropriado de substâncias tóxicas é de extrema importância ambiental. Na respectiva cidade, existem apenas duas estações de tratamento de efluentes (Barreira do Triunfo e Barbosa Lage), com percentual médio de tratamento de 5,16% (CONFERÊNCIA DAS CIDADES, 2010). A maioria dos efluentes domésticos e industriais constitui 79% da poluição do Rio Paraibuna e também é responsável pela contaminação do Rio Paraíba do Sul (COMPANHIA DE SANEAMENTO MUNICIPAL, 2001). A Resolução n° 340/2011, que revoga a Resolução n° 357/2005 do

CONAMA não estabelece padrões de lançamento de efluentes para o formaldeído, mas a Organização Mundial da Saúde recomenda que este limite seja da ordem de 0,1 mg/L (PROGRAMA INTERNACIONAL DE SEGURANÇA QUÍMICA, 1991).

Nos laboratórios de anatomia do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora, aproximadamente 50 mil litros de formaldeído em solução são pagos para possuírem uma disposição final adequada por ano. (GRAZUL, 2014)¹. O formaldeído em solução, também chamado de formalina ou formol, consiste em 37 a 50% de formaldeído em 6 a 15% de álcool metílico, adicionado como estabilizante para reduzir sua polimerização intrínseca (INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER, 2005).

De maneira geral, os efluentes domésticos podem passar por três etapas de tratamento, dependendo da região e das características químicas e físicas do esgoto a ser tratado (BAIRD; CANN, 2008). A etapa de tratamento primário é inteiramente de natureza mecânica e inclui a passagem do resíduo por uma grade e, posteriormente, por uma lagoa ou tanque de decantação. No fundo da lagoa forma-se um lodo de partículas insolúveis que pode ser digerido anaerobicamente, enquanto em sua superfície é formado um líquido oleoso constituído de gordura, óleo e graxas que é retirado na forma de espuma. Nessa etapa, aproximadamente 30% da DBO é removida (BAIRD; CANN, 2008). Na etapa de tratamento secundário, a matéria orgânica restante é oxidada a dióxido de carbono e água ou convertida para lodo através da utilização de microrganismos em um processo de aeração. Essa etapa é capaz de reduzir a DBO para valores inferiores a 100 mg/L (BAIRD; CANN, 2008). A etapa terciária de tratamento, também conhecida como tratamento avançado ou químico inclui a remoção de substâncias específicas da água antes de sua desinfecção final (BAIRD; CANN, 2008).

No caso dos resíduos de formaldeído, processos primários e secundários são geralmente empregados e capazes de remover até 90% de formaldeído dessas soluções (LU; HEGEMANN, 1998), enquanto os processos anaeróbicos, cada vez mais utilizados, podem remover até 99% (PEREIRA; ZAIAT, 2009). Processos oxidativos avançados também demonstraram certa eficiência no procedimento, removendo 17% de formaldeído em solução (BACARIM, 2007): Apesar dos processos biológicos apresentarem grande eficiência na remoção de formaldeído, a substância age como tóxica durante a digestão biológica, devido à sua ação desinfetante (DINSDALE; HAWKES; 2000). Além disso, em

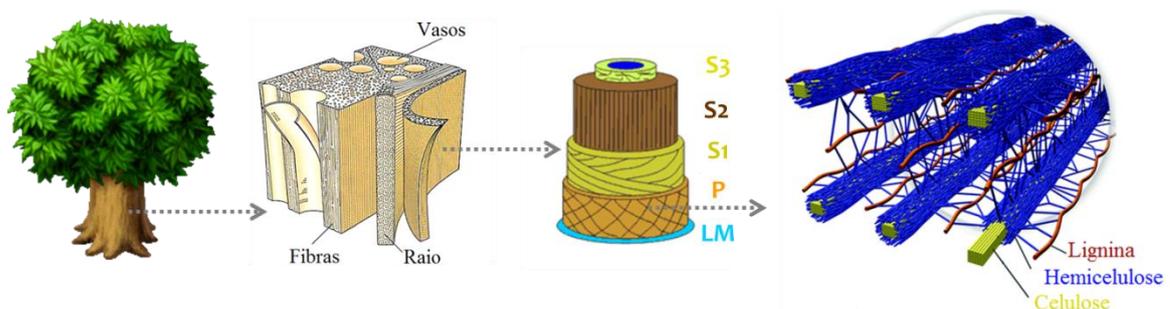
¹ GRAZUL, R.M. Comunicação pessoal realizada entre o professor Richard Michael Grazul e os técnicos dos laboratórios de anatomia do ICB em 10 fev. 2014.

nenhum estudo envolvendo processos de tratamento aeróbios e anaeróbios foi obtido sucesso utilizando-se concentrações de formaldeído superiores a 3000 mg/L (OLIVEIRA, 2001).

Polímeros naturais, como a celulose, amido e quitina, têm sido alvo de estudos da química de polímeros moderna, que está orientada para a criação de materiais biodegradáveis, procurando atender exigências econômicas e ecológicas cada vez mais rigorosas (TKACHEVA *et al.*, 2013). Os materiais poliméricos são amplamente utilizados atualmente, nas áreas da indústria, agricultura, ciência, engenharia, entre outras (TKACHEVA *et al.*, 2013). Um exemplo desse tipo de material consiste na serragem. As madeiras e, portanto, as serragens, podem ser agrupadas em duas classes, de acordo com suas características: as madeiras de coníferas (também conhecidas como “madeiras moles”) e folhosas (“madeiras duras”) (CARVALHO *et al.*, 2009). Dentro dessa classificação, a madeira de Cedro Rosa (*Cedrella Fissilis*) a ser utilizada no trabalho, pode ser classificada como uma folhosa.

Estruturalmente e ultraestruturalmente, esse tipo de madeira apresenta três tipos de células (as dos vasos, fibras e raio), cujas paredes são formadas por diversas camadas (lamela média, parede primária, parede secundária externa, secundária média e secundária interna) compostas por microfibrilas celulósicas (CARVALHO *et al.*, 2009; KLOCK; ANDRADE, 2013). Essas microfibrilas são compostas por celulose, hemicelulose e lignina, que apresentam composição variável em função do tipo de madeira apresentado, como mostra a **Tabela 1** (KLOCK; ANDRADE, 2013). Na **Figura 1**, observa-se uma representação esquemática da localização dos constituintes no interior da madeira de uma folhosa.

Figura 1 - Representação esquemática da localização da celulose, hemicelulose e lignina no interior de uma folhosa



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

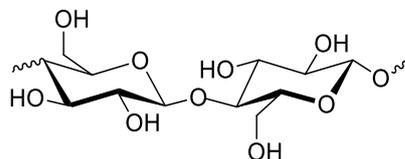
Tabela 1 – Composição média das madeiras de coníferas e folhosas

CONSTITUINTE	CONÍFERAS	FOLHOSAS
Celulose	(42 ± 2)%	(45 ± 2)%
Hemicelulose	(27 ± 2)%	(30 ± 5)%
Lignina	(28 ± 2)%	(20 ± 4)%
Extrativos	(5 ± 3)%	(3 ± 2)%

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

A celulose é o polímero natural mais abundante, e por possuir alta resistência, biocompatibilidade, não-toxicidade, biodegradabilidade e acessibilidade, é um produto utilizado nas indústrias farmacêuticas, papel, roupas, fibras, cosméticos, entre outras, mas que geralmente apresenta limitações em diversas áreas de sua aplicação (HON, 1996; TKACHEVA *et al.*, 2013). Com o objetivo de minimizar a restrição apresentada por esse material, aumentar seu valor intrínseco e sua posição competitiva como um material funcional e como tecnologia emergente, a modificação da estrutura desse polímero é essencial (HON, 1996; TKACHEVA *et al.*, 2013). Empresários e cientistas, inteirados do ótimo investimento econômico representado pela produção de novos derivados de celulose, têm se esforçado para valorizar a preparação dos mesmos e para a obtenção de novos polímeros (HON, 1996). Em termos de estrutura, a celulose consiste em um homopolissacarídeo linear, contendo 10 a 15 mil unidades de seu monômero D-glicose, conectados por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, como observado na **Figura 2** (HON, 1996).

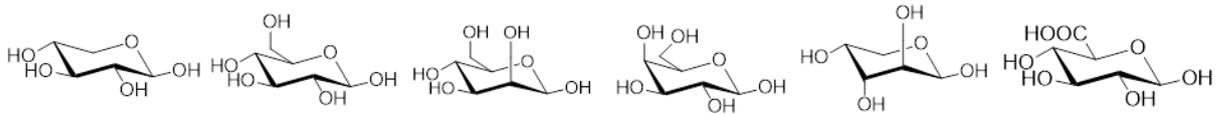
Figura 2 - Estrutura química primária da celulose



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Já a hemicelulose consiste em um heteropolissacarídeo de pentoses, hexoses e ácidos de açúcares. Seus monômeros mais importantes consistem na xilose, glicose, manose, galactose, arabinose e ácido glucorônico, cujas estruturas podem ser visualizadas na **Figura 3** (WANG, 2010).

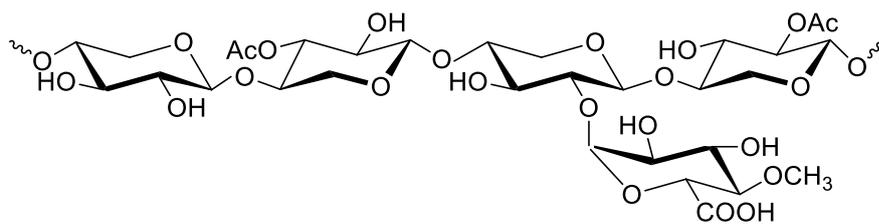
Figura 3 - Monômeros importantes presentes na estrutura da hemicelulose



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

De maneira geral, as hemiceluloses são referidas pelos açúcares que contém. No caso das folhosas, a xilose é o monômero mais importante, ocorrendo na forma de glucoroxilanos (WANG, 2010). Nestas estruturas, anéis da unidade de xilose são conectadas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ com grupos acetila substituídos no carbono 2 ou 3. Além disso, monômeros de xilose são substituídos por cadeias de ácido 4-O-metilglucorônico conectadas à cadeia principal por ligações $\alpha(1\rightarrow2)$, como mostra a **Figura 4** (WANG, 2010).

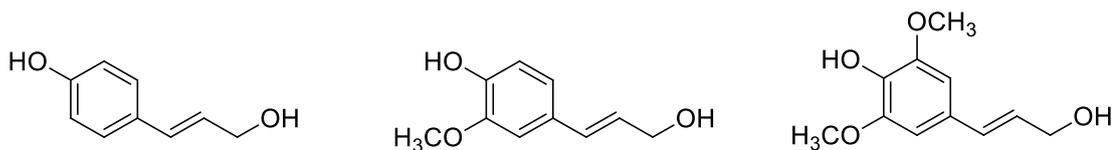
Figura 4 - Estrutura química primária dos glucoroxilanos



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

A lignina, por sua vez, consiste em uma macromolécula advinda da polimerização de três tipos de álcoois: cumarílico, coniferílico e sinapílico. Suas estruturas podem ser visualizadas na **Figura 5**. No caso das madeiras de folhosas, os álcoois coniferílico e sinapílico são os mais abundantes (KLOCK; ANDRADE, 2013).

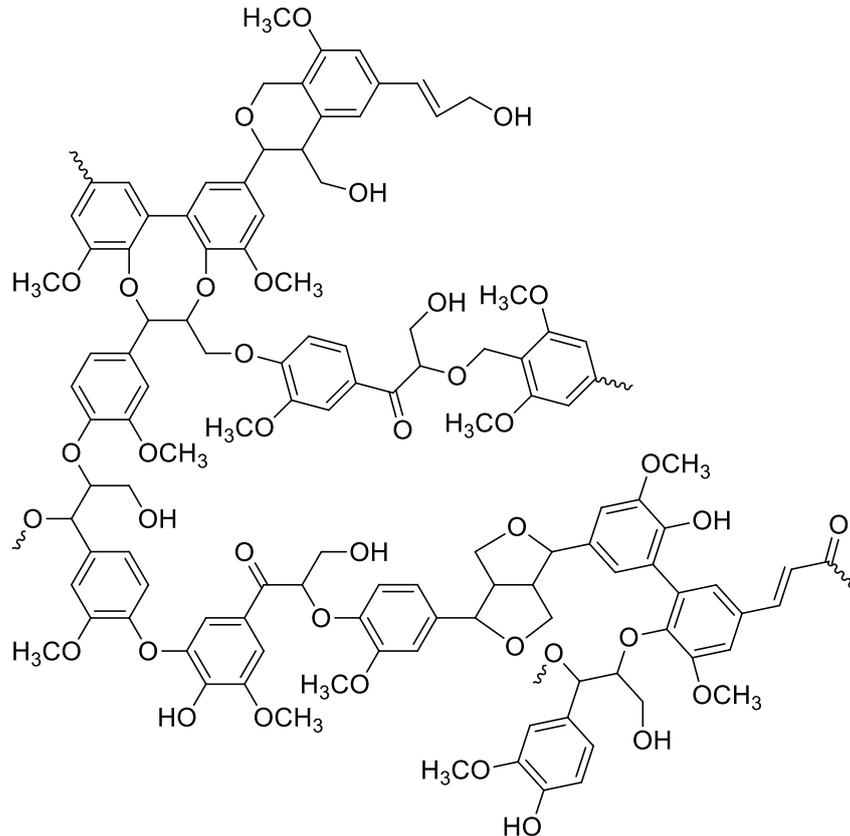
Figura 5 - Estrutura química dos álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico, respectivamente



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

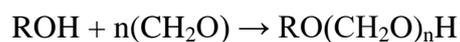
Além dos álcoois, a lignina também apresenta outros monômeros em concentrações menores, como aldeídos, cetonas, ésteres, acetatos, entre outros. A estrutura primária da lignina pode ser observada na **Figura 6** (KLOCK; ANDRADE, 2013).

Figura 6 - Estrutura química primária da lignina

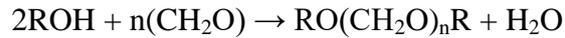


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

A serragem e a celulose têm sido utilizadas no tratamento de resíduos por serem substratos disponíveis, renováveis e capazes de imobilizar poluentes orgânicos e inorgânicos (ALBERTINI; CARMO; PRADO FILHO, 2007; ALILA; BOUFI, 2009; ANTUNES *et al.*, 2010; BRÁS; SANTOS; ALVES, 1999; BOUHDADI *et al.*, 2001; CRINI, 2004; GÉRENTE *et al.* 2000; LIANG *et al.*, 2005; SCHNEEGURT *et al.*, 2001; ZHOU *et al.*, 2004). De maneira geral, os grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina são capazes de reagir com o formaldeído por meio de cinco maneiras diferentes: (ARAKI, 1964; GRUNTFEST; GAGLIARDI, 1948; ROFF, 1958):

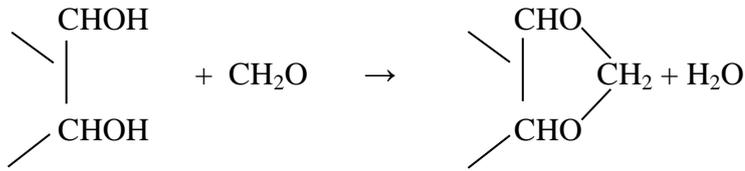


II) Formação de acetais: $2ROH + CH_2O \rightarrow ROCH_2OR + H_2O$



III) Deposição de formaldeído nas fibras do substrato.

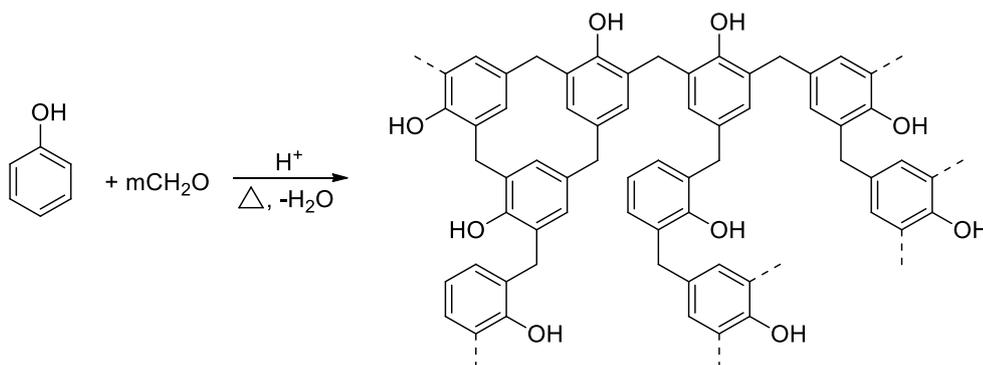
IV) Fechamento de anel pela reação de uma molécula de formaldeído com dois grupos hidroxila adjacentes:



V) Reações do tipo Bakelite.

As reações do tipo Bakelite podem ocorrer com a lignina da serragem ou substratos derivados de celulose. Nessa reação, o formaldeído pode, em excesso, reagir com substâncias contendo anéis aromáticos e grupos doadores de elétrons, formando polímeros (MARCH; SMITH, 2007; WANG, 2010). O primeiro relato desse tipo de reação ocorreu em 1874, ano em que Von Bayer reagiu fenol e aldeídos sem interesse em sua aplicação. Essa função ficou a cargo de Baekeland em 1904, que ao reagir formaldeído e fenol produziu inúmeros produtos comerciais úteis, destacando a importância do plástico e verniz (SOCIEDADE AMERICANA DE QUÍMICA, 1993; BIJKER; HUGHES; PINCH, 1989). Esse processo ficou conhecido então, como processo Bakelite, que pode ser visualizado no **Esquema 1**. Von Euler, Hultzsch, Megson, Ziegler entre outros pesquisadores continuaram os estudos de Baekeland, desenvolvendo novas áreas de aplicação para as resinas fenólicas, que incluem a produção de adesivos, ligantes resistentes à temperatura, plásticos laminados, fibras sintéticas e fotorresistentes para a produção de microchips, entre vários outros (SOCIEDADE AMERICANA DE QUÍMICA, 1993; BIJKER; HUGHES; PINCH, 1989).

Esquema 1 - Reação entre fenol e excesso de formaldeído: Processo Bakelite



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Considerando-se o processo Bakelite, acredita-se que a síntese de novos derivados de celulose contendo grupos doadores de elétrons ligados ao anel aromático aumente a capacidade de remoção de formaldeído pela celulose. A benzoílação da celulose é um processo conhecido desde 1932, e desde então, novos agentes benzoílaantes e novas condições reacionais têm sido exploradas para a produção de novos materiais com propriedades exclusivas e úteis (WEBBER, 1932; RIMBÖCK; KASTNER; MANNSCHRECK, 1986; FRANCOTTE; WOLF, 1992; CHEN *et al.*, 2003).

Supõe-se que, além da existência de um processo de ligações químicas estar envolvido no mecanismo de remoção de formaldeído pelos substratos, pode haver um processo de simples adsorção em sua superfície. A adsorção, por definição, trata-se de um fenômeno no qual certos componentes de uma fase fluida, seja ela líquida ou gasosa, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (SCHMAL, 2010; ZOLA, 2009). Geralmente esse processo é dividido em dois mecanismos com conceitos distintos: a adsorção física e a adsorção química. A fisissorção ocorre a baixas temperaturas, o processo inverso de dessorção é praticamente simultâneo ao processo direto e as forças que ligam as moléculas do adsorbato à superfície do substrato são de baixa intensidade e facilmente rompidas, geralmente ocorrendo em multicamadas (SCHMAL, 2010; ZOLA, 2009). Já a quimissorção, ideia inicialmente introduzida por Langmuir, caracteriza-se pela forte interação química entre o fluido e a interface, geralmente com ocorrência de ligações covalentes, ocorrendo em temperaturas superiores às de condensação dos gases com a formação de uma monocamada (SCHMAL, 2010; ZOLA, 2009). Apesar dos dois conceitos distintos, em sistemas complexos é comum que os processos de adsorção física e química ocorram simultaneamente (ZOLA, 2009).

Para a descrição da interação entre o poluente e o adsorvente, as isotermas de adsorção são fundamentais. Elas permitem uma melhor compreensão da natureza da interação, permitindo a otimização do mecanismo de adsorção, expressão das propriedades da superfície e comparação entre o comportamento dos adsorventes para diversos sistemas e condições experimentais (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010). Um dos modelos de isoterma mais importante para explicação dos fenômenos envolvidos nos processos de adsorção foi elaborado por Langmuir, em 1916 (FOO; HAMEED, 2010; TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). Esse modelo considera que a superfície do substrato é recoberta por um grande número de sítios definidos e localizados, sendo que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula de adsorbato até a formação de uma

monocamada. Além disso, o modelo considera um equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas e as moléculas livres, sendo a interação entre as últimas considerada desprezível (SCHMAL, 2010; ZOLA, 2009). Através da isoterma de Langmuir, de suas equações e linearizações, é possível, experimentalmente, estimar a adsorção máxima de cada material adsorvedor. A **Equação 1** descreve a Equação de Langmuir (ANTUNES *et al.* 2010; ZOLA, 2009):

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente (mg/g), q_m é a massa de soluto adsorvida necessária para saturar a monocamada de adsorvente (mg/g), C_{eq} é a concentração no equilíbrio de adsorbato (mg/L) e K_L é a constante de Langmuir (L/mg). O valor de q pode ser calculado através do balanço de massa descrito pela **Equação 2** (ANTUNES *et al.* 2010):

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{W} \quad (2)$$

Em que C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg/L), C_{eq} é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L), V é o volume de solução utilizado (L) e W é a massa de adsorvente utilizada (g). Já os valores das constantes K_L e q_m podem ser determinados através da linearização da **Equação 2**, descrita pela **Equação 3** (ANTUNES *et al.* 2010):

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (3)$$

Em que o coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico de C_{eq}/q em função de C_{eq} , a partir de valores experimentais equivale a $1/q_m$, enquanto o coeficiente linear da reta fornece o valor de $1/q_m \cdot K_L$. O modelo de Langmuir se ajusta relativamente aos dados experimentais de muitos sistemas, apesar de ser um modelo teórico e não levar em conta a heterogeneidade da interface adsorvedora (ZOLA, 2009).

O modelo de isoterma de Freundlich, apesar de ser um modelo empírico e não possuir uma base teórica é frequentemente utilizado para descrever fenômenos de adsorção envolvendo multicamadas em superfícies altamente heterogêneas, cuja energia de adsorção

seja variada em função de sua cobertura para cada sítio ativo (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010). A **Equação 4** é conhecida como Equação de Freundlich:

$$q = K_F C_{eq}^{\left(\frac{1}{c}\right)} \quad (4)$$

Onde a constante K_F é descrita como a constante de Freundlich (mg/g) que está relacionada à capacidade de adsorção e c é o fator de heterogeneidade, que está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (DEBRASSI *et al.*, 2011). Sua forma linear é dada pela **Equação 5** (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011):

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{c} \log C_{eq} \quad (5)$$

Os valores de C_{eq} e K_F podem ser obtidos através do coeficiente angular e linear obtidos pela construção de um gráfico de $\log C_{eq}$ em função do $\log q$. O valor do coeficiente linear da reta equivale a $\log K_F$ enquanto o valor do coeficiente angular equivale a $1/c$.

Outro modelo matemático utilizado para caracterizar processos de adsorção consiste no modelo de Langmuir-Freundlich ou modelo de Sips. Em concentrações baixas de adsorbato, o modelo de Sips é reduzido à isoterma de Freundlich considerando multicamadas de adsorção, enquanto em concentrações altas segue o modelo de adsorção em monocamadas de Langmuir (FOO; HAMEED, 2011). Esse modelo pode ser representado pela **Equação 6**:

$$q = \frac{K_{LF} q_m C_{eq}^c}{1 + K_{LF} C_{eq}^c} \quad (6)$$

Onde q é definido como a quantidade de poluente adsorvida no equilíbrio (mg/g), K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich (L/mg), q_m a capacidade máxima de adsorção, q a quantidade de poluente adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_{eq} a constante de adsorbato no equilíbrio (mg/L) e c o parâmetro de heterogeneidade.

Outro modelo bastante utilizado é a isoterma de Redlich-Peterson, cuja equação para caracterização de processos de adsorção é representada pela **Equação 7**:

$$q = \frac{K_{RP}C_{eq}}{1+a_{RP}C_{eq}^c} \quad (7)$$

Neste modelo, o parâmetro q é definido como a quantidade adsorvida do poluente no equilíbrio (mg/g), C_{eq} é a concentração do adsorbato nessas condições (mg/L), K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson, a_{RP} é o coeficiente de afinidade (L/mg) e c o parâmetro de heterogeneidade (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

No caso da adsorção de formaldeído pela serragem, o mecanismo envolvido não é completamente descrito na literatura. Pela reatividade demonstrada anteriormente entre os grupos hidroxila e a substância, acredita-se tratar de um fenômeno químico, e não da simples interação entre as moléculas participantes (ROFF, 1959; 1963).

2 JUSTIFICATIVA

Como apresentado anteriormente, a necessidade da disposição adequada de resíduos contendo formaldeído é de primordial importância devido a sua natureza tóxica, corrosiva e carcinogênica. Além disso, os resíduos dos laboratórios de anatomia são conhecidos por possuírem alta toxicidade, baixa biodegradabilidade e também composição variável, como gorduras e tecidos fixados. Essa alta concentração de matéria orgânica provoca um significativo aumento da DBO na água, prejudicando a biota aquática. Apesar da existência de outros processos já relatados e comprovados na literatura (MURPHY *et al.*, 1989; LOTFY; RASHED, 2002; LIMBERGER, 2011), a busca por métodos mais econômicos e viáveis para a remoção de formaldeído de efluentes aquosos é de suma importância para o meio ambiente e para as indústrias e institutos de pesquisa que utilizam grandes quantidades do respectivo produto. Buscando o benefício econômico e visando a utilização de recursos renováveis, o presente trabalho consiste em desenvolver uma nova metodologia aplicável para a remoção de formaldeído utilizando serragem e celulose modificadas, cujos derivados sejam capazes de imobilizar a substância.

3 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho consistem na obtenção de novos derivados de serragem e celulose microcristalina através da esterificação de cloretos de ácidos aromáticos contendo grupos doadores de elétrons, capazes de formar ligações cruzadas com o formaldeído e, conseqüentemente, imobilizar essa substância para que seja removida de soluções de formol.

Uma vez determinada a eficácia dos novos derivados, pretende-se ainda desenvolver um novo processo, eficiente e economicamente viável para o tratamento dessas soluções, com o intuito de reduzir os custos e facilitar os procedimentos necessários para a disposição ecologicamente correta dos resíduos, através da otimização dos parâmetros reacionais, como temperatura, tempo, massa de substrato, fluxo de formaldeído, entre outros.

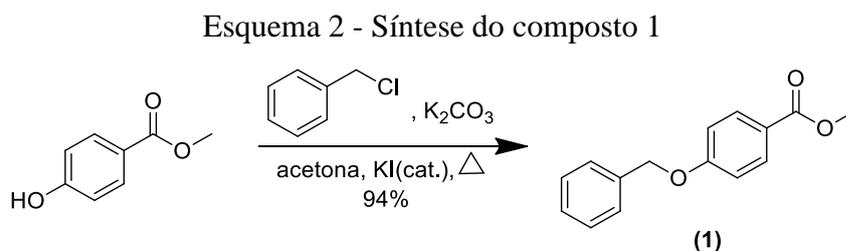
Um objetivo secundário é o desenvolvimento de uma metodologia analítica conveniente que permita ao Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora monitorar e manter as concentrações adequadas (que devem ser de aproximadamente 10% formaldeído) nos tanques de cadáveres e órgãos, o que evita desperdícios relacionados à sua utilização.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTITUENTES

4.1.1 Preparação e caracterização do 4-benziloxibenzoato de metila (**1**)

Neste trabalho, o composto **1** foi sintetizado pela reação de substituição do 4-hidroxibenzoato de metila com cloreto de benzila, na presença de carbonato de potássio, iodeto de potássio como catalisador e acetona, sob agitação, aquecimento e refluxo durante 8 horas (RAMA *et al.*, 2015). O isolamento do éster foi realizado mediante filtração do meio reacional com o solvente da reação, seguida de posterior recristalização (**Esquema 2**).



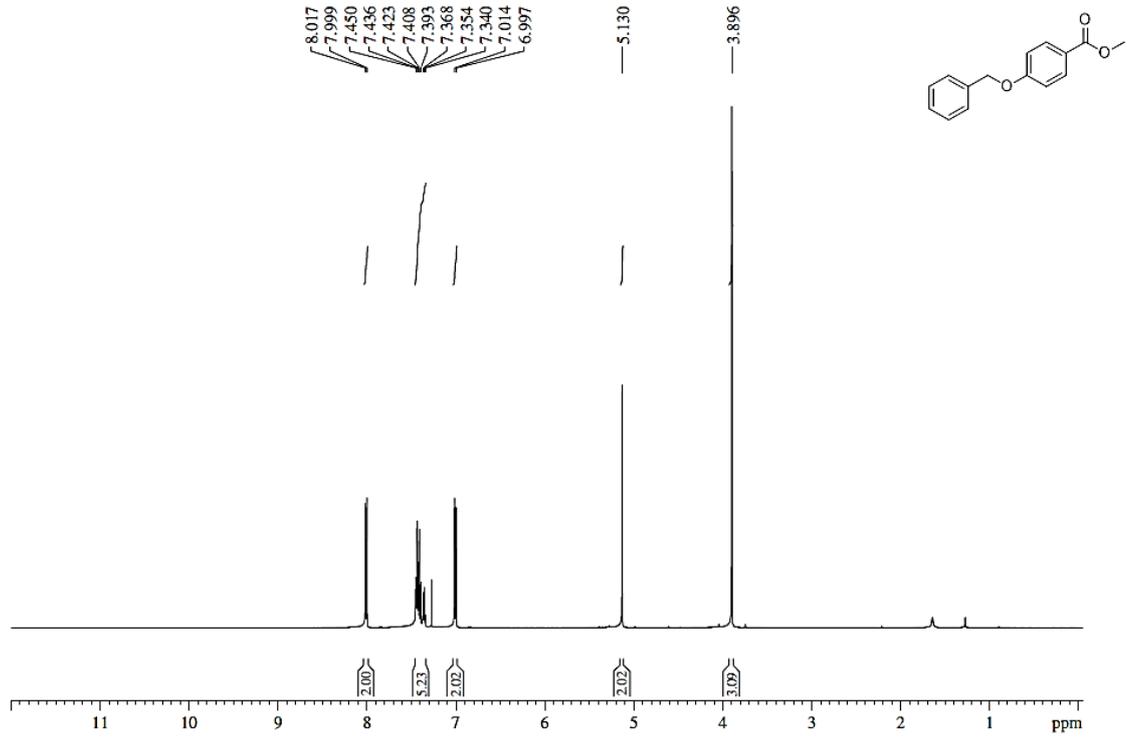
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A análise do espectro de RMN de ^1H do composto **1**, que pode ser visualizado na **Figura 7**, revelou a presença de dois dupletos em $\delta 8,01$ (2H, d) e $\delta 7,01$ (2H, d), indicativos da presença dos quatro hidrogênios do anel aromático parassubstituído.

Foi possível verificar, em $\delta 7,34-7,45$ (5H, m), a existência de um multipletto que pode ser atribuído aos cinco hidrogênios do anel aromático do grupo protetor adicionado, um singletto em $\delta 5,13$ (2H, s) conferido aos dois hidrogênios metilênicos e um singletto em $\delta 3,90$ (3H, s) correspondente aos prótons do grupo CH_3 . O espectro de RMN de ^{13}C da substância pode ser visualizado na **Figura 8**.

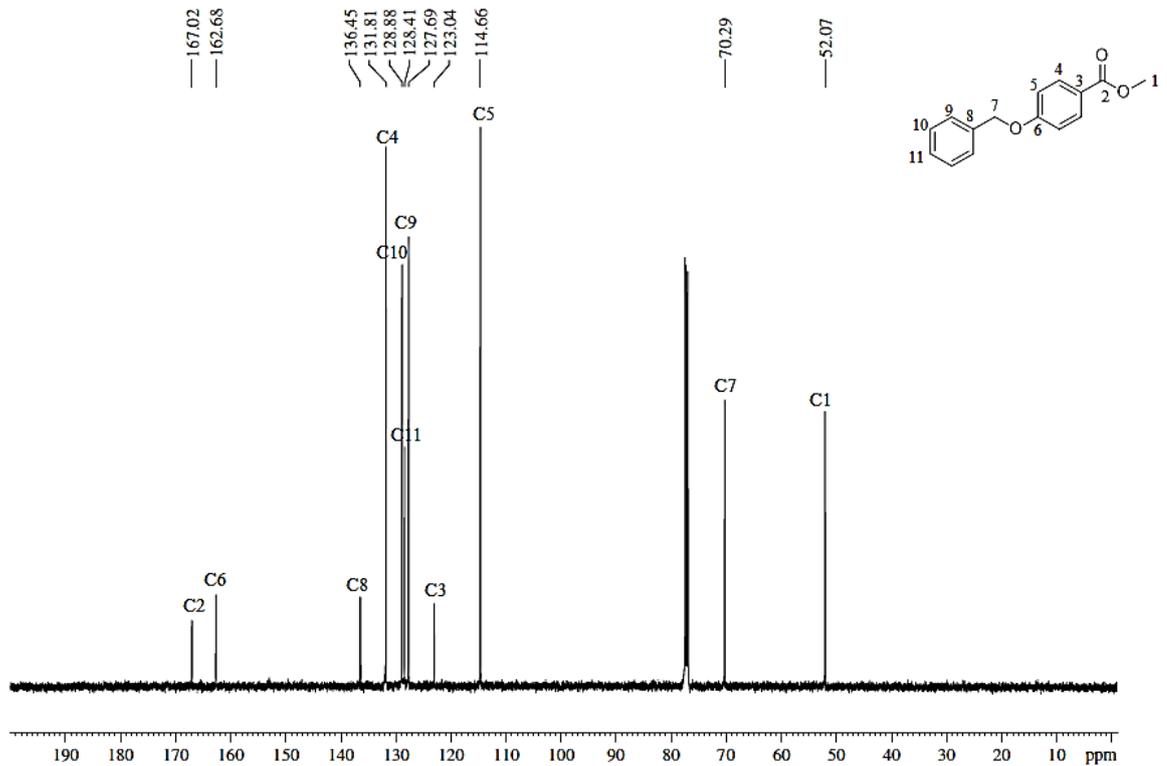
O sinal mais desblindado, em $\delta 167,02$ revelou a presença do carbono C2 referente à carbonila e em $\delta 162,68$ verificou-se a existência do sinal que pode ser atribuído ao carbono C6 aromático diretamente ligado ao átomo eletronegativo de oxigênio. Os sinais entre $\delta 114,66$ e $\delta 136,45$ podem ser conferidos aos carbonos dos anéis aromáticos, enquanto os sinais em $\delta 52,07$ e $\delta 70,29$, atribuídos aos carbonos com ligações do tipo sp^3 C7 e C1, respectivamente (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 7 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 1



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

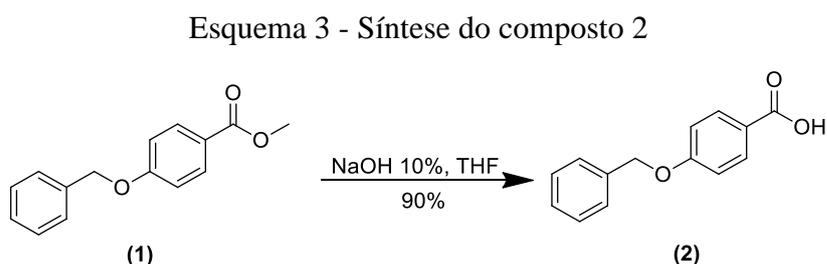
Figura 8 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 1



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

4.1.2 Preparação e caracterização do ácido 4-benziloxibenzoico (2)

O **Esquema 3** representa a síntese do ácido 4-benziloxibenzoico (2), que foi realizada a partir da hidrólise básica do 4-benziloxibenzoato de metila (1) em hidróxido de sódio 10% e THF, sob agitação, aquecimento e refluxo durante 4 horas (RIZZO, 2009). O produto foi isolado mediante precipitação com ácido clorídrico 10% até pH inferior a 2, seguida de posterior filtração a vácuo utilizando-se água gelada para as lavagens.



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

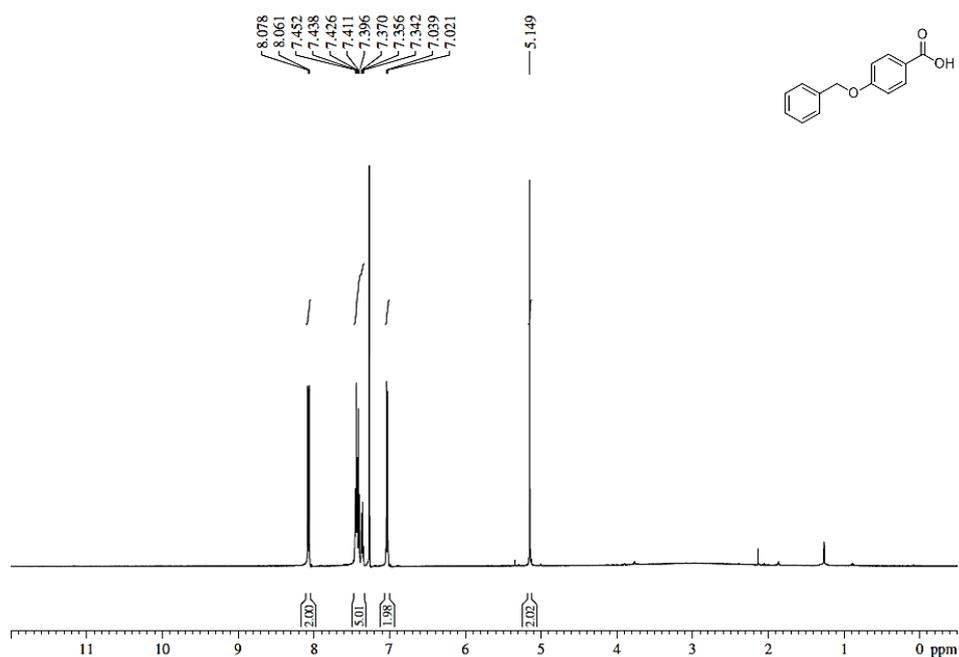
Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram utilizados para confirmação da estrutura do ácido 4-benziloxibenzoico sintetizado.

Na **Figura 9**, pode-se visualizar o espectro de RMN de ^1H do composto 2. O pico referente aos três hidrogênios do grupo metil do éster não é mais observado, mas em compensação, também não é possível observar o pico referente ao próton do grupo carboxila, que deveria estar em $\delta 11,0-12,0$. Este fato ocorre devido à possível transferência de próton entre o solvente deuterado e a amostra, que faz o pico do respectivo próton se alargar e mostrar uma intensidade muito pequena ou até mesmo não ser visualizado.

Em $\delta 7,03$ (2H, d) e $\delta 8,07$ (2H, d) são observados os sinais indicativos da presença do anel aromático parassubstituído, assim como em $\delta 7,34-7,45$ (5H, m) são observados os sinais referentes aos prótons aromáticos da estrutura. O sinal indicativo da presença dos hidrogênios metilênicos ainda pode ser observado em $\delta 5,15$ (2H, s) (PAVIA *et al.*, 2010).

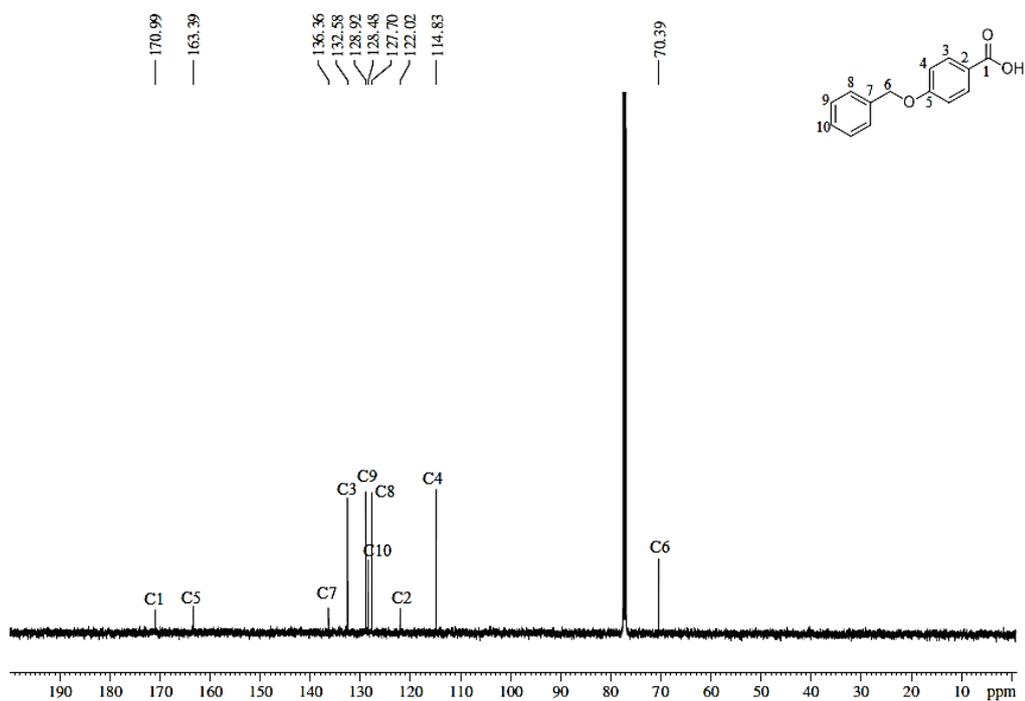
Como auxiliar na determinação da estrutura, foi realizado um espectro de RMN ^{13}C da substância, que pode ser visualizado na **Figura 10**. O sinal em $\delta 170,99$ é indicativo da presença carbonila do ácido carboxílico C1, e os sinais entre $\delta 114,83$ e $\delta 163,39$ podem ser atribuídos aos carbonos dos anéis aromáticos. O sinal em $\delta 70,39$ pode ser conferido ao carbono sp^3 da substância, representando por C6 (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 2



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

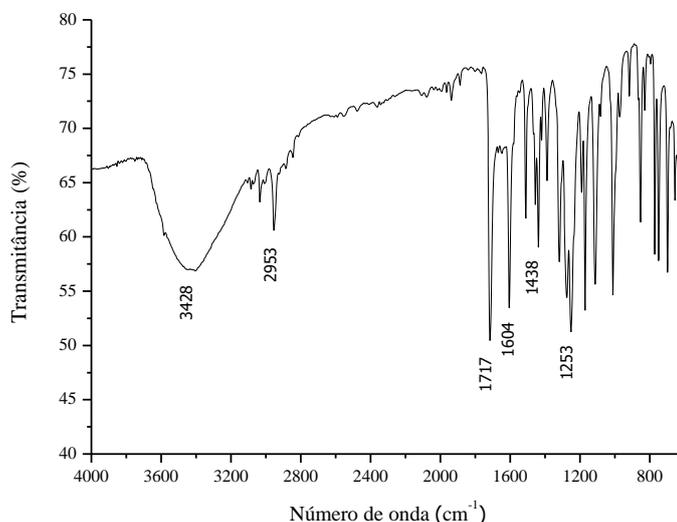
Figura 10 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 2



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Utilizando-se a espectroscopia de absorção na região do IV utilizando pastilhas de KBr foi possível a confirmação da estrutura. O espectro pode ser visualizado na **Figura 11**.

Figura 11- Espectro de IV do composto 2 em KBr



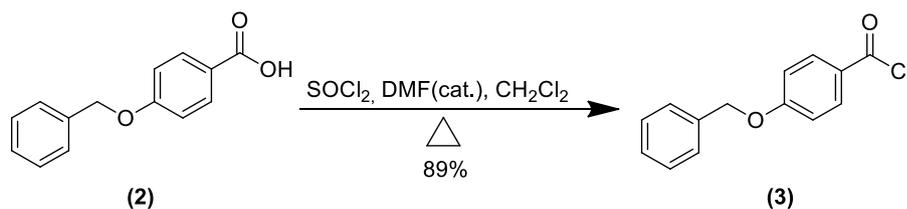
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Observou-se em 3428 cm^{-1} uma banda larga referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ relacionado a hidroxila do ácido carboxílico e em 1717 cm^{-1} , o estiramento da ligação $\nu(\text{C=O})$. O baixo valor da frequência de estiramento da carbonila pode ser explicado pela conjugação da ligação C=O com o anel aromático e pelo efeito de retirada de elétrons do átomo de oxigênio diretamente ligado ao carbono. Em 2953 cm^{-1} , observou-se o estiramento $\nu(\text{C-H})$ em carbonos sp^3 , enquanto entre 1604 e 1438 cm^{-1} , foi possível observar as absorções de estiramento da ligação $\nu(\text{C=C})$ de carbonos com hibridização sp^2 . O estiramento $\nu(\text{C-O})$ pode ser observado em 1253 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010)..

4.1.3 Preparação e caracterização do cloreto de 4-benziloxibenzoíla (3)

O **Esquema 4** representa o cloreto de 4-benziloxibenzoíla (**3**), sintetizado pela reação do ácido 4-benziloxibenzoico (**2**) com cloreto de tionila, em diclorometano anidro, na presença de DMF como catalisador, sob aquecimento, refluxo e agitação durante 2 horas (SAHLBERG, 1999). O produto foi isolado evaporando-se os solventes e reagentes utilizados no processo.

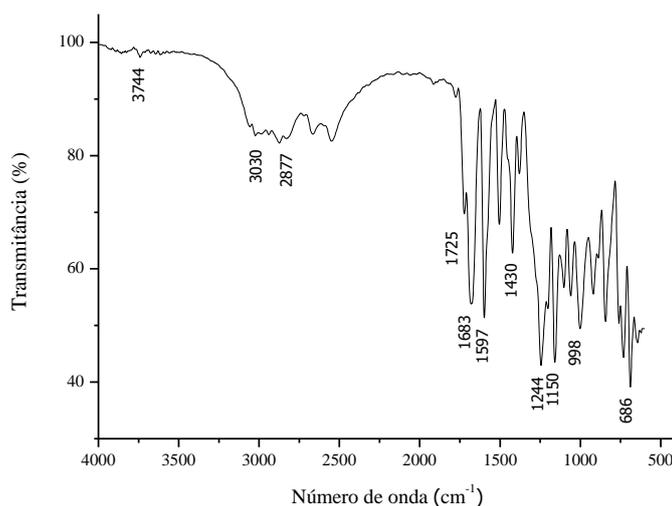
Esquema 4 - Síntese do composto 3



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

O espectro do cloreto de 4-benziloxibenzoíla obtido no aparelho de IV utilizando-se a técnica de ATR pode ser visualizado na **Figura 12**.

Figura 12 - Espectro de IV do composto 3 em ATR

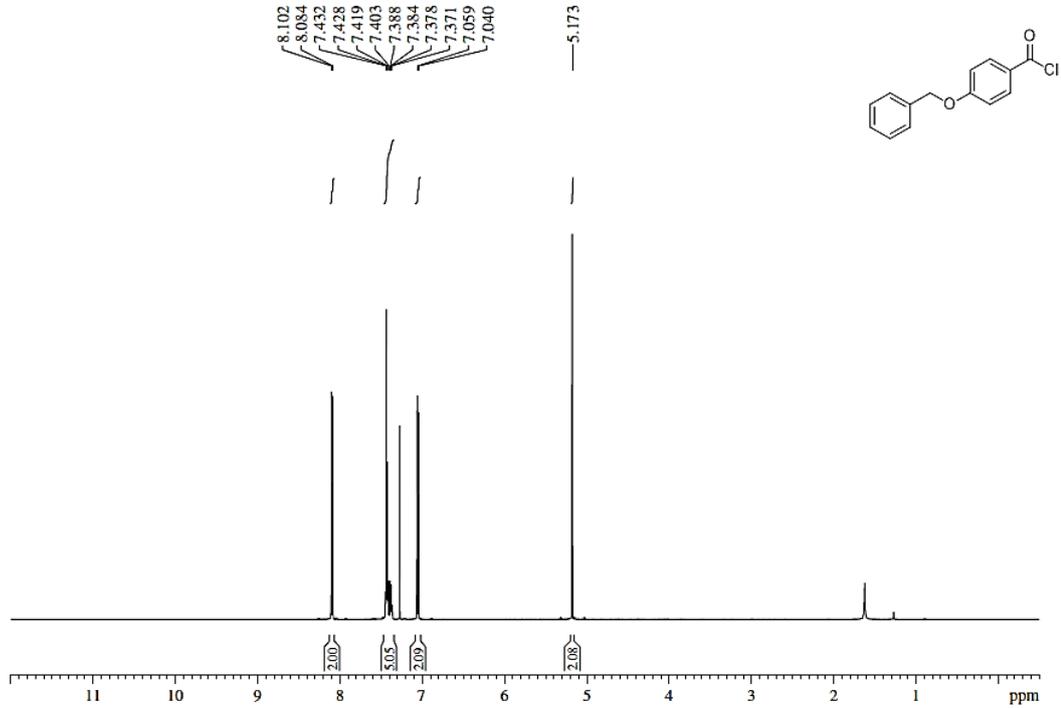


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Verificou-se a inexistência do estiramento $\nu(\text{O-H})$, bem característica no espectro de IV do ácido 4-benziloxibenzoico. Além disso, foi observado o estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1725 cm^{-1} , que aparece como um duplete devido à ressonância de Fermi, originada da interação da vibração da carbonila com uma harmônica do estiramento ($=\text{C-C}$) que aparece em 998 cm^{-1} . A harmônica da vibração de estiramento $\nu(\text{C=O})$ ocorre em 3744 cm^{-1} . Em 3030 e 2877 , observam-se os estiramentos $\nu(=\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-H})$ respectivamente, enquanto entre 1597 e 1430 são observadas as vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$. As absorções de estiramento $\nu(\text{C-O})$ são observadas em 1244 e 1150 cm^{-1} e o estiramento $\nu(\text{C-Cl})$, em 686 cm^{-1} (PAVIA

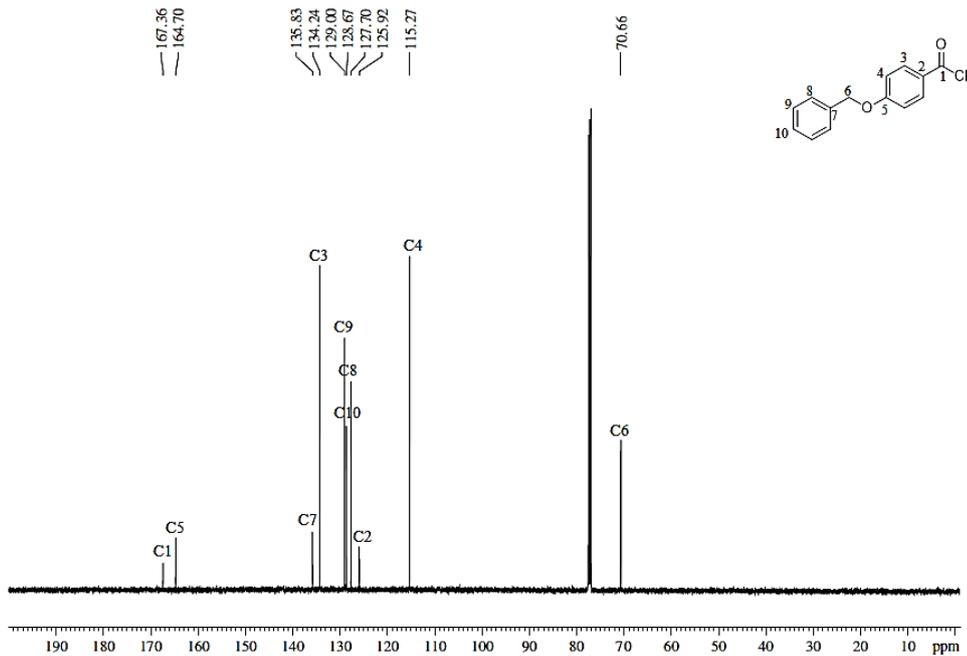
et al., 2010). Como auxiliares na caracterização da substância, foram realizados os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do cloreto de acila, visualizados nas **Figuras 13 e 14**, respectivamente.

Figura 13 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 3



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 14 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 3



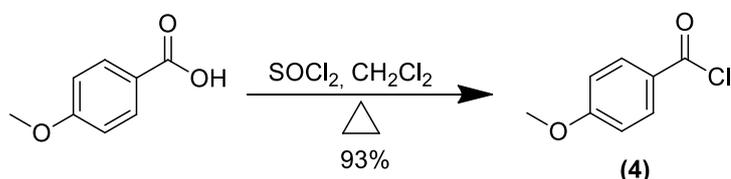
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Assim como nos espectros anteriores, os sinais indicativos da existência do anel aromático parassubstituído podem ser visualizados em δ 7,05 (2H, d) e δ 8,09 (2H, d), os sinais atribuídos ao outro anel aromático podem ser visualizados em δ 7,37-7,43 (5H, m) enquanto o sinal em δ 5,17 (2H, s) é indicativo da presença dos hidrogênios metilênicos (PAVIA *et al.*, 2010). O espectro de RMN ^{13}C da substância é muito similar ao espectro do composto **2** (**Figura 10**). A diferença observada entre os dois espectros consiste no sinal referente ao carbono da carbonila, representado por C7, com um valor de δ 170,99 no ácido carboxílico e δ 167,36 no haleto de acila.

4.1.4 Preparação e caracterização do cloreto de 4-metoxibenzoíla (**4**)

O cloreto de 4-metoxibenzoíla (**4**), representado pelo **Esquema 5**, foi sintetizado a partir da reação do ácido 4-metoxibenzoico com cloreto de tionila em diclorometano, sob aquecimento (80°C), refluxo e agitação durante 40 minutos. O produto foi isolado mediante evaporação do excesso de cloreto de tionila e solvente adicionado (SAHLBERG, 1999).

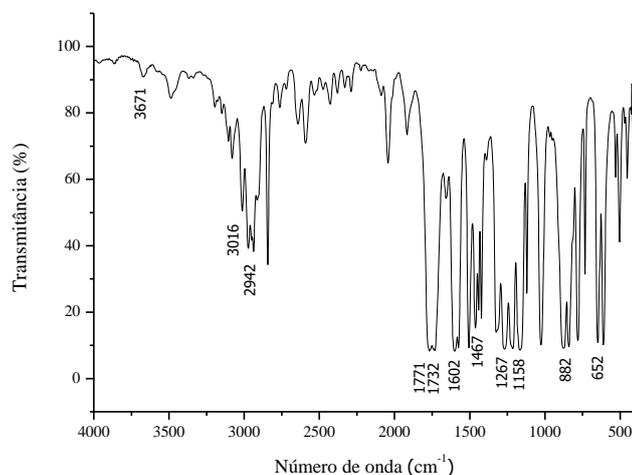
Esquema 5 - Síntese do composto **4**



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Como o composto sintetizado apresentava-se como um óleo amarelo, sua caracterização foi realizada utilizando-se a espectroscopia de IV e faixa de fusão. O espectro de IV utilizando-se janelas de NaCl do composto **4** pode ser observado na **Figura 15**. Verifica-se o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1771 cm^{-1} , que aparece como um duplete devido à ressonância de Fermi, advinda da interação da vibração da carbonila com uma harmônica do estiramento ($=\text{C}-\text{C}$) que aparece em 882 cm^{-1} . A harmônica da vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ pode ser observada em 3671 cm^{-1} , enquanto em 3016 e 2942, observam-se os estiramentos $\nu(\text{C}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}-\text{H})$ respectivamente. O estiramento $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ocorre em 652 cm^{-1} , em 1602 e 1467 cm^{-1} são observadas as vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ e em 1244 e 1150 cm^{-1} observam-se em as absorções de estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$ (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 15 - Espectro de IV do composto 4 em janelas de NaCl



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Como os compostos **1**, **2**, **3** e **4** são descritos na literatura, suas caracterizações foram realizadas utilizando faixas de fusão, espectroscopia de radiação no IV e RMN ^1H e ^{13}C . Na **Tabela 2**, encontram-se as faixas de fusão e os rendimentos encontrados para os respectivos compostos sintetizados.

Tabela 2 - Faixas de fusão e rendimentos obtidos para os compostos sintetizados

COMPOSTOS	RENDIMENTOS (%)	FAIXAS DE FUSÃO (°C)	
		Literatura	Experimental
1	94	98 - 100 (FORREST <i>et al.</i> , 1951)	99,9 - 100,0
2	90	191 - 192 (TRANCHIMAND <i>et al.</i> , 2006)	191,7 - 191,9
3	89	110 (CAVALLITO E JOHANNES, 1943)	110,1 - 110,4
4	93	24 (SCHÖNENBERGER <i>et al.</i> , 1964)	Óleo (medido a uma temperatura de 22°C)

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

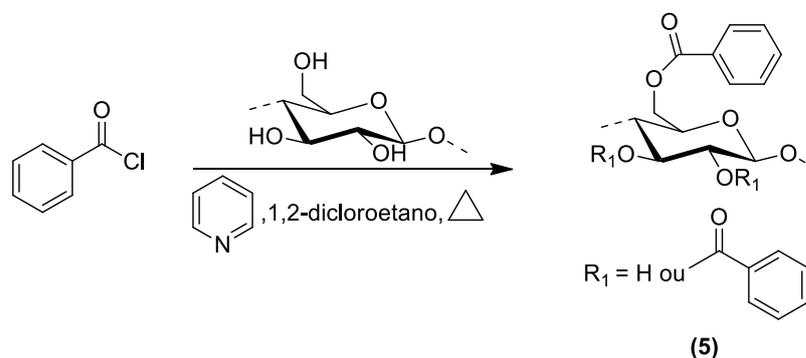
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DE CELULOSE

4.2.1 Preparação e caracterização do benzoato de celulose (5)

Primeiramente, decidiu-se sintetizar o benzoato de celulose a partir da celulose microcristalina (CMC), por ser um produto já caracterizado (WEBBER, 1932) e com um grau de pureza elevado. Após a caracterização do produto e verificação do êxito da benzoilação, decidiu-se então, a utilização de serragem de Cedro Rosa (*Cedrela fissilis* Vell.) (S) como material de partida para a reação, por se tratar de um substrato mais disponível e pela possibilidade de reutilização de um material com baixo valor agregado (EVANS *et al.*, 2002), apesar de ser um material mais complexo do ponto de vista químico (composto de lignina, celulose, hemicelulose e açúcares).

O **Esquema 6** representa a síntese do benzoato de celulose (5), realizada utilizando-se cloreto de benzoíla, CMC ou S sem nenhum pré-tratamento adicional, em piridina e 1,2-dicloroetano (WEBBER, 1932). A piridina neutraliza o ácido clorídrico gerado como subproduto da reação (EVANS *et al.*, 2002). A mistura foi deixada sob aquecimento (95°C), agitação e refluxo durante 24 horas. O isolamento foi realizado adicionando-se bicarbonato de sódio 10% até pH levemente alcalino (pH ~ 8) para a hidrólise do excesso de haleto de acila. O produto foi isolado mediante filtração com água quente e metanol.

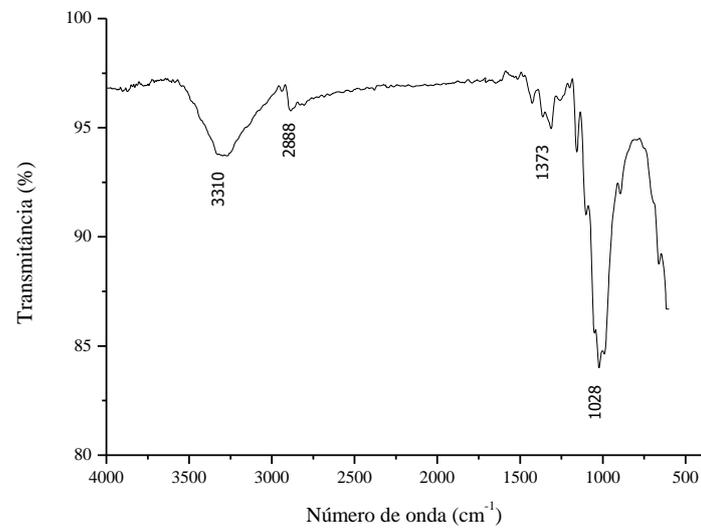
Esquema 6 - Síntese do composto 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para a caracterização dos derivados de celulose sintetizados, primeiramente, utilizou-se da espectroscopia de absorção na região do IV. Na **Figura 16**, pode-se observar o espectro de IV da CMC utilizando-se a técnica de ATR.

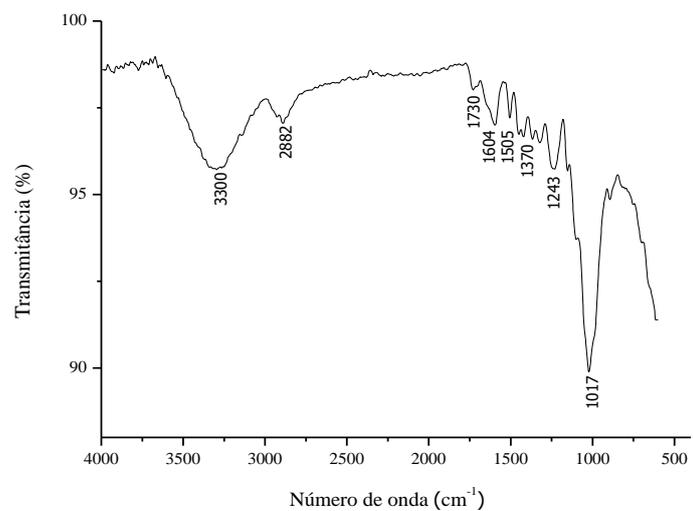
Figura 16 - Espectro de IV da CMC em ATR



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Em 3310 e 2888 cm^{-1} , é possível observar a absorção de estiramento $\nu(\text{O-H})$ e $\nu(\text{C-H})$ em carbonos sp^3 , respectivamente. Em 1373 cm^{-1} é observada a vibração de dobramento $\delta(\text{O-H})$, enquanto em 1028 cm^{-1} é observada a vibração de estiramento $\nu(\text{C-O})$ no respectivo polímero (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 17 - Espectro de IV de S em ATR

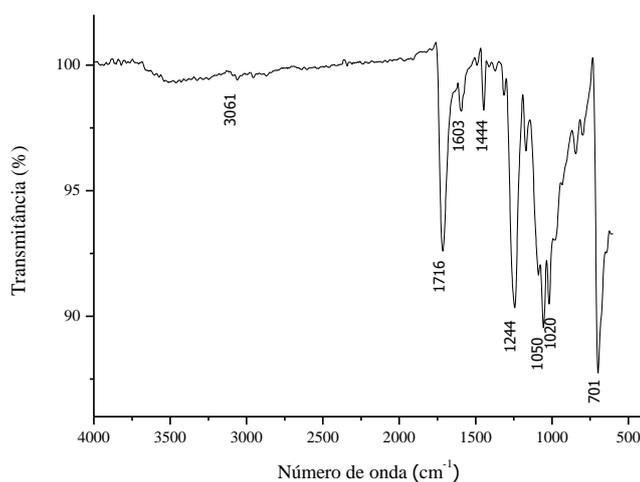


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

As respectivas bandas também são observadas no espectro de IV em ATR da serragem, que se encontra na **Figura 17**. As vibrações de estiramento $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C-H})$ em carbonos sp^3 e $\nu(\text{C-O})$ encontram-se em 3300, 2882 e 1017 cm^{-1} , respectivamente, enquanto a vibração de dobramento $\sigma(\text{O-H})$ ocorre em 1370 cm^{-1} . Em 1730 cm^{-1} , é observada a vibração de estiramento $\nu(\text{C=O})$ que pode ser atribuída aos grupos acetila e carboxila da hemicelulose ou aos grupos aldeído e cetona da lignina. Em 1505, 1604 e 1243 cm^{-1} são observadas as vibrações de estiramento $\nu(\text{C=C})$ dos carbonos sp^2 da lignina (PAVIA *et al.*, 2010).

Para a caracterização do composto **5** a partir da CMC, primeiro foi realizado um espectro de IV utilizando a técnica ATR, que pode ser visualizado na **Figura 18**. Observa-se a significativa diminuição da banda de estiramento $\nu(\text{O-H})$, enquanto há o aparecimento de uma banda característica em 1716 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento $\nu(\text{C=O})$ do éster. Em 1603 e 1444 cm^{-1} são observadas as absorções de estiramento $\nu(\text{C=C})$ do anel benzílico, enquanto em 1244, 1050 e 1020 cm^{-1} observam-se as absorções de estiramento $\nu(\text{C-O})$. Observa-se em 701 cm^{-1} o dobramento fora do plano $\sigma(=\text{C-H})$ do anel aromático e em 3061 cm^{-1} , o estiramento $\nu(\text{C-H})$ em carbonos sp^2 (PAVIA *et al.*, 2010).

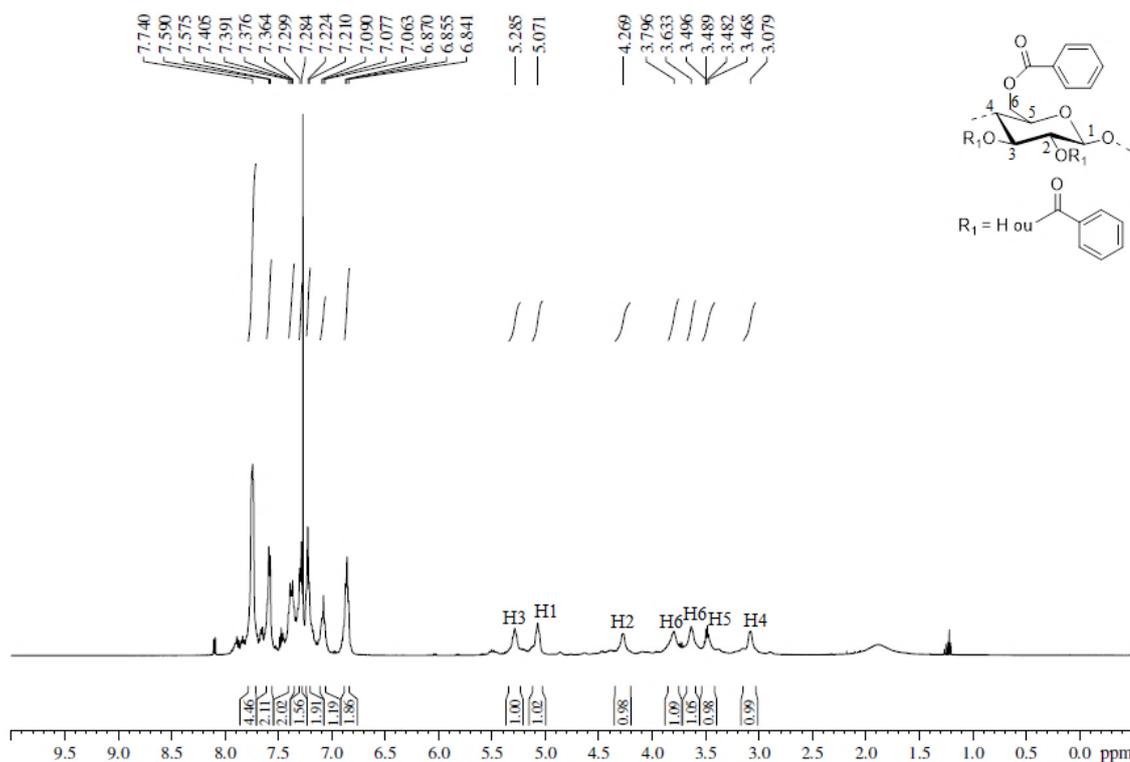
Figura 18 - Espectro de IV do composto 5 (CMC) em ATR



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Na **Figura 19** é possível observar o espectro de RMN ^1H realizado após a reação do cloreto de benzoíla com CMC.

Figura 19 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 5 (CMC)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

São indícios relevantes da formação do benzoato de celulose os sinais em δ 6,84-7,74 (15H, m), que podem ser atribuídos aos prótons do anel aromático e os sinais em δ 3,08 (1H, s), δ 3,48 (1H, m), δ 3,63 (1H, s), δ 3,80 (1H, s), δ 4,27 (1H, s), δ 5,07 (1H, s) e δ 5,28 (1H, s), referentes aos prótons da unidade de anidroglicose (CERQUEIRA *et al.*, 2010; PAVIA *et al.*, 2010). Os dois hidrogênios do grupo metilênico da celulose são diastereotópicos e, portanto, não equivalentes, apresentando sinais distintos.

Um parâmetro importante relacionado à síntese de derivados de polissacarídeos consiste no Grau de Substituição (GS). O GS, por definição, é a média do número de grupos hidroxila substituídos em uma unidade de anidroglicose (HON, 1996; ZHANG *et al.*, 2009). O GS máximo para a celulose é 3,0, já que uma unidade de anidroglicose possui três grupos hidroxila passíveis de substituição. Este parâmetro pode ser calculado através do espectro de RMN de ^1H , utilizando-se uma equação que relaciona a soma das integrais dos prótons contidos no substituinte e a soma das integrais dos prótons de uma unidade de anidroglicose. Como a relação entre os números de prótons não é linear, são necessários alguns fatores de correção na equação para a determinação do GS (GOODLETT; DOUGHERTY; PATTON, 1971), como mostra a **Equação 8**.

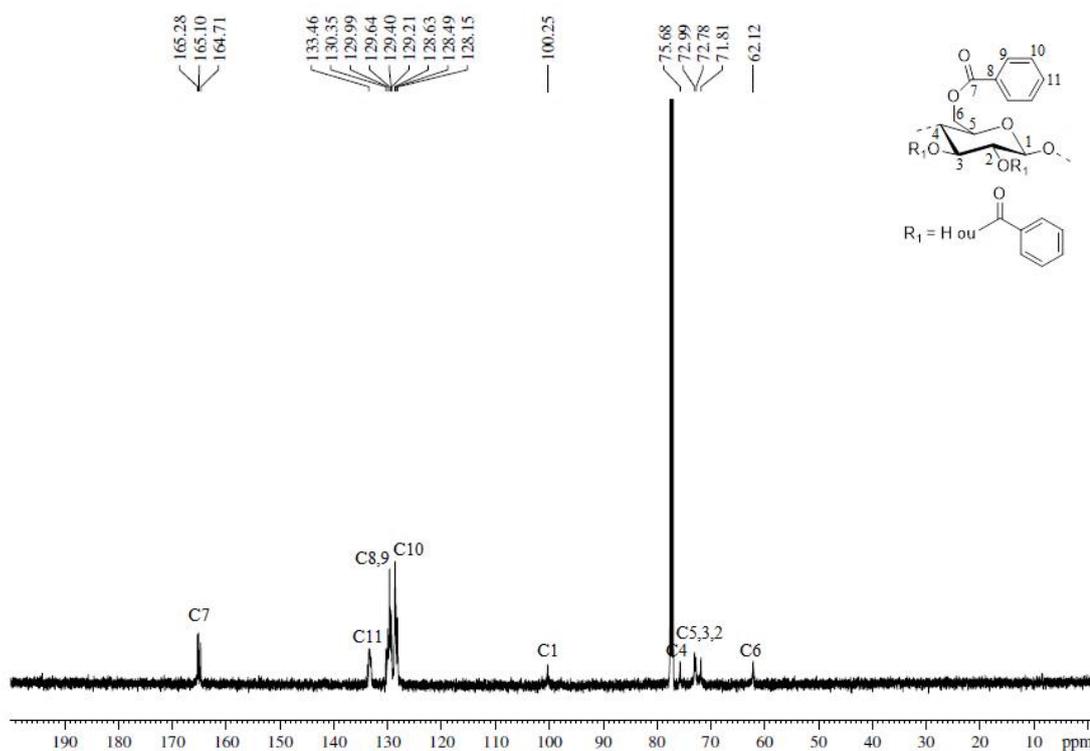
$$GS = \frac{N_{UAG} \times I_{\text{substituente}}}{N_{\text{substituente}} \times I_{UAG}} \quad (8)$$

Nesta equação, N_{UAG} corresponde ao número de prótons da unidade de anidroglicose, $I_{\text{substituente}}$ corresponde à integral dos prótons do substituinte, $N_{\text{substituente}}$ corresponde ao número de prótons do grupo inserido e I_{UAG} corresponde à integral dos prótons da unidade de anidroglicose. A partir do espectro representado pela **Figura 19**, é possível o cálculo do GS para a substância. Utilizando-se a **Equação 8**, têm-se que:

$$GS = \frac{N_{UAG} \times I_{\text{substituente}}}{N_{\text{substituente}} \times I_{UAG}} = \frac{7 \times 15,11}{5 \times 7,11} = 2,98$$

Portanto, através do espectro de RMN de ^1H foi possível o cálculo de um GS de 2,98 para o composto **5** (CMC). O espectro de RMN de ^{13}C do composto, que serviu como auxílio na caracterização de sua estrutura, pode ser observado na **Figura 20**.

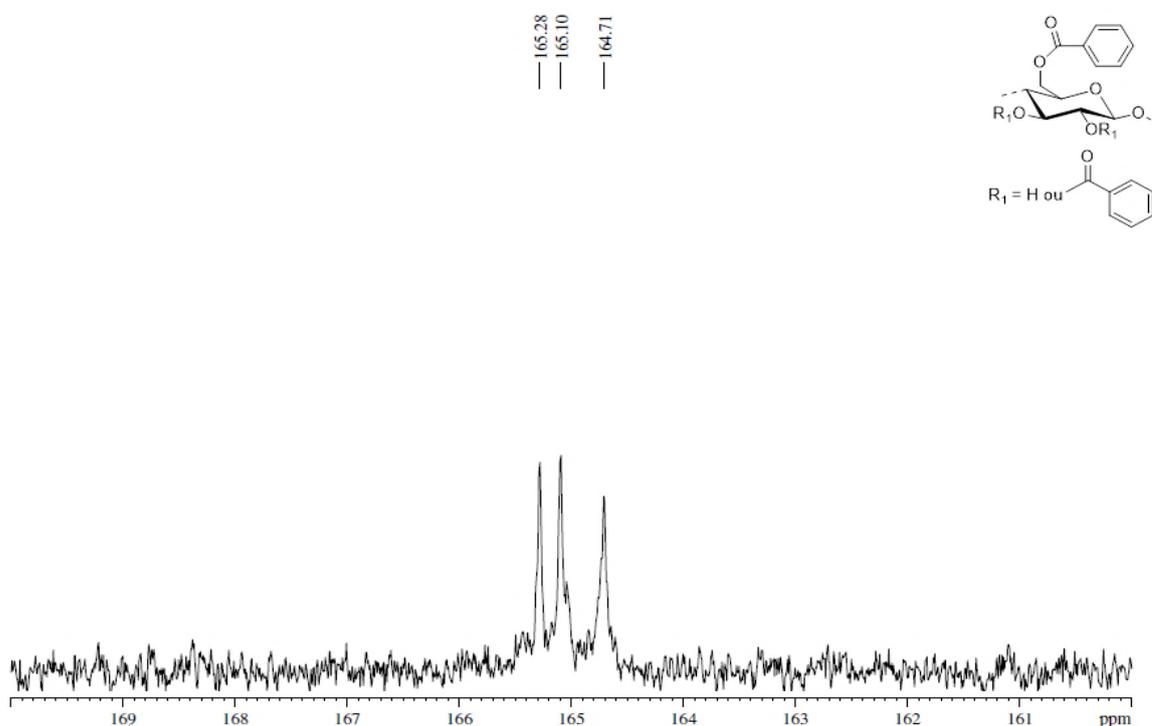
Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (CMC)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Sugere-se a formação da estrutura desejada pela observação dos sinais entre $\delta 128,15$ e $\delta 133,46$ que podem ser atribuídos aos carbonos do anel aromático, e os sinais entre $\delta 62,12$ e $\delta 100,25$, que podem ser conferidos aos carbonos da unidade de anidroglicose. Em $\delta 164,71$; $\delta 165,10$ e $\delta 165,28$ encontram-se três sinais referentes ao carbono C7 da carbonila (PAVIA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009). Estes três picos sugerem fortemente a existência de três carbonilas no derivado de celulose, em ambientes químicos diferentes. A expansão dos sinais entre $\delta 160,00$ e $\delta 170,00$ pode ser observada na **Figura 21**.

Figura 21 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (CMC) – 160,00 a 170,00 ppm



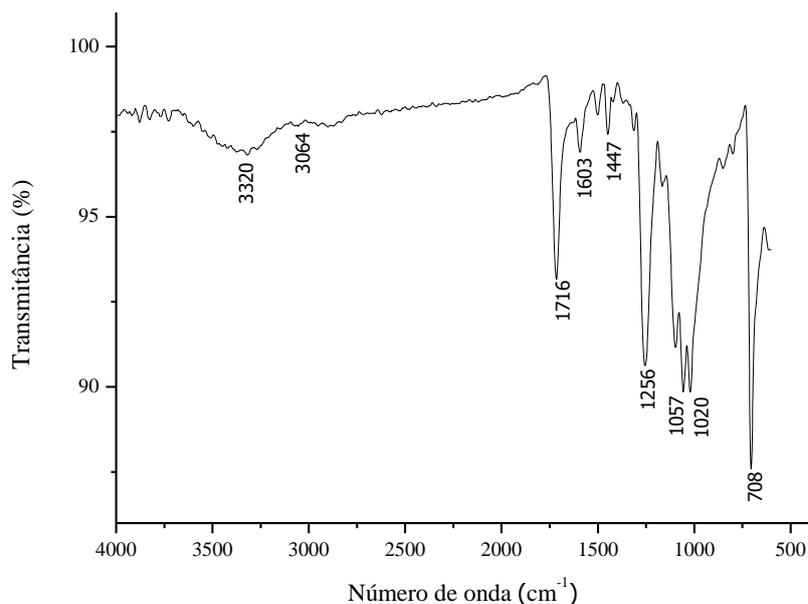
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Dessa maneira pode-se, através dos espectros de IV, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , dizer que ocorreu uma modificação completa da celulose na síntese do composto **5** a partir de CMC, envolvendo os três grupos hidroxila presentes na estrutura do material de partida.

Para a caracterização do composto **5** a partir de S, primeiramente foi realizado um espectro de IV utilizando a técnica ATR, que pode ser visualizado na **Figura 22**. Observando-se este espectro, verifica-se certa diminuição da intensidade dos picos relativos ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ em 3320 cm^{-1} , e o aparecimento de uma banda em 1716 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ do éster. Em 1603 e 1447 cm^{-1} observam-se as vibrações de

estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$, em 1256, 1057, 1020 cm^{-1} as vibrações de estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$, em 708 cm^{-1} o dobramento fora do plano $\sigma(\text{C}=\text{H})$ e em 3064 cm^{-1} o estiramento $\nu(\text{C}-\text{H})$ (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 22 - Espectro de IV do composto 5 (S) em ATR



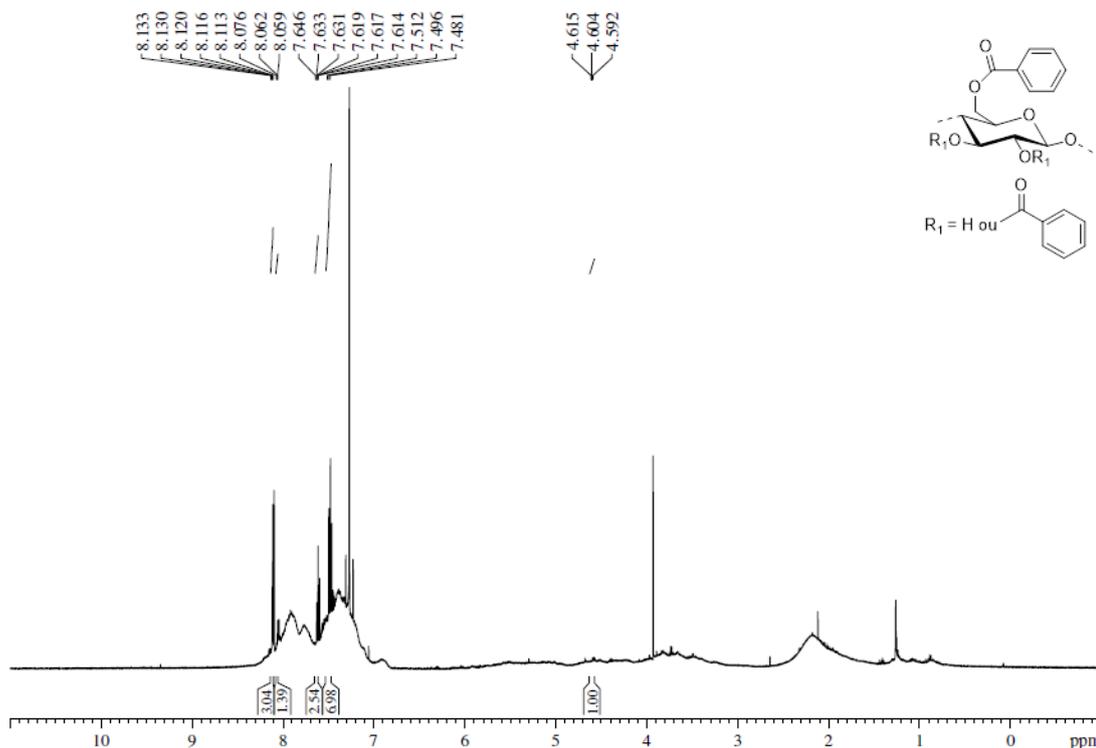
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Através do espectro acima, é possível apenas sugerir um menor GS do composto **5** (S) em relação ao composto **5** (CMC).

Na **Figura 23** é possível observar o espectro de RMN de ^1H do composto **5** (S). Por se tratar de uma amostra complexa, de impureza inerente e solubilidade limitada em CDCl_3 , seus picos não puderam ser observados com clareza.

Entretanto, em $\delta 7,48-8,13$ (14H, m) é observado um conjunto de picos revelando a existência de prótons aromáticos, enquanto em $\delta 4,60$ (1H, m) observa-se um sinal que pode ser atribuído ao próton da unidade de anidroglicose (PAVIA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2009).

Figura 23 - Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto 5 (S)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Apesar da não localização de todos os prótons referentes à celulose, calculou-se o GS da substância, assumindo-se o valor da integral obtida no pico visualizado como equivalente para todos os outros prótons da unidade de anidroglicose.

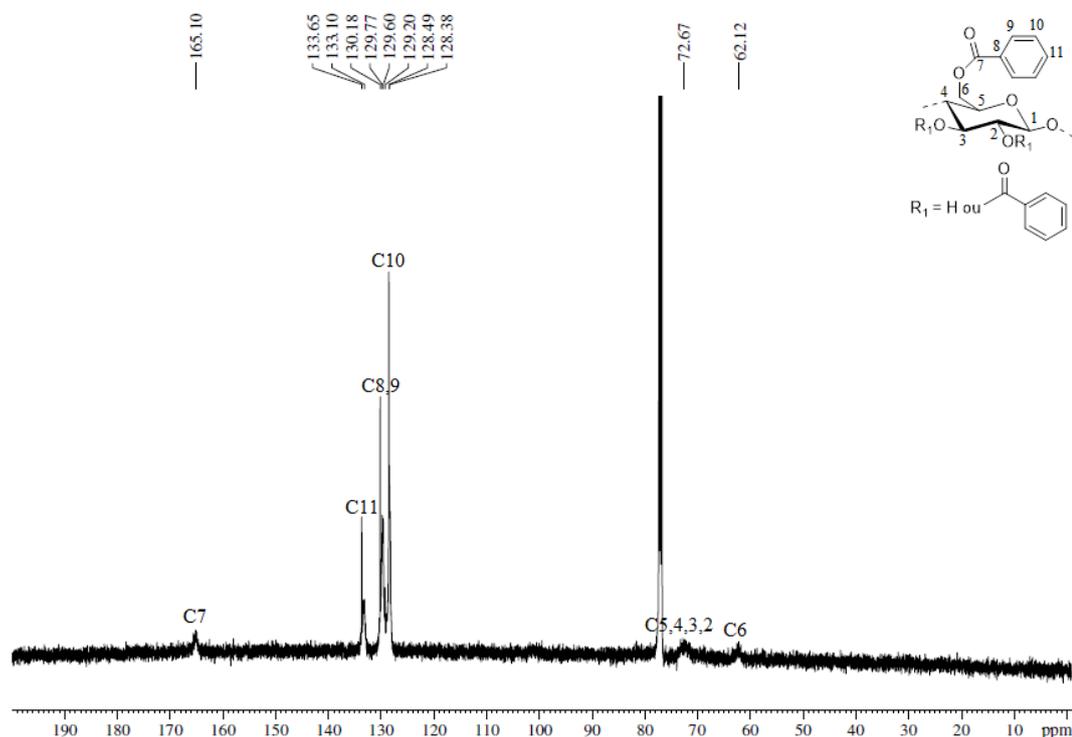
Utilizando-se a **Equação 8** (Página 42), têm-se que:

$$\text{GS} = \frac{N_{\text{UAG}} \times I_{\text{substituinte}}}{N_{\text{substituinte}} \times I_{\text{UAG}}} = \frac{7 \times 13,95}{5 \times 7,00} = 2,79$$

Dessa maneira, foi possível a obtenção de um GS de 2,79 para o composto 5 (S), menor que o GS encontrado utilizando-se CMC como material de partida da reação. Entretanto, para os derivados de S, o valor de G é aproximado, pois não há garantia de que os grupos hidroxila contidos também na hemicelulose e nos extrativos também tenham sofrido algum tipo de reação.

Para ajudar na confirmação da estrutura, utilizou-se do RMN de ^{13}C , cujo espectro pode ser visualizado na **Figura 24**.

Figura 24 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 5 (S)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Devido às dificuldades mencionadas anteriormente, os picos dos carbonos da celulose não se apresentam nítidos, entretanto, podem ser observados. Em δ 165,10, é visualizado um pico largo referente aos carbonos da carbonila C7, enquanto em δ 62,12 e δ 72,67 são observados os carbonos dos açúcares C5,4,3,2 e C6, respectivamente. Entre δ 128,38 e δ 133,65 observam-se os carbonos aromáticos (PAVIA *et al.*, 2010).

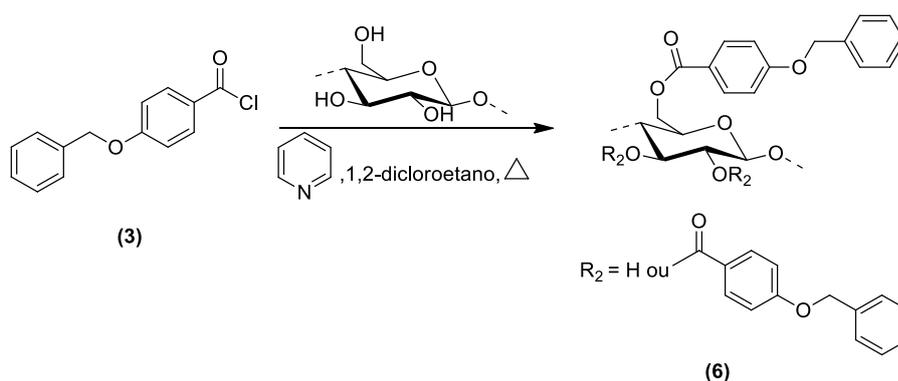
A literatura relaciona o parâmetro GS com a largura e intensidade dos picos observados em um espectro de RMN ^{13}C para derivados de celulose, já que a diminuição da intensidade do pico C1 e alargamento dos picos C7 e C5,4,3,2 são indicativos de um GS relativamente alto (ZHANG *et al.*, 2009). Essa relação explica a não visualização do pico em aproximadamente 100 ppm relativo ao carbono C1 da unidade de anidroglicose.

4.2.2 Preparação e caracterização do 4-benziloxibenzoato de celulose (6)

Verificando-se o funcionamento da síntese do composto 5 tanto com CMC como com S, decidiu-se aumentar a suposta reatividade dos compostos com formaldeído mediante a inserção de um grupo doador de elétrons no anel aromático. Com esse objetivo sintetizou-

se composto **6** a partir de CMC. O composto **6** foi obtido a partir da reação do cloreto de 4-benziloxibenzoíla (**3**) com CMC em piridina e 1,2-dicloroetano, sob aquecimento (95°C), agitação e refluxo durante 72 horas (WEBBER, 1932). O produto foi isolado adicionando-se bicarbonato de sódio 10% até pH levemente alcalino (pH ~ 8) para hidrólise do excesso de cloreto de acila e, em seguida, lavando-se o produto com água quente e metanol para retirada do solvente e piridina (**Esquema 7**).

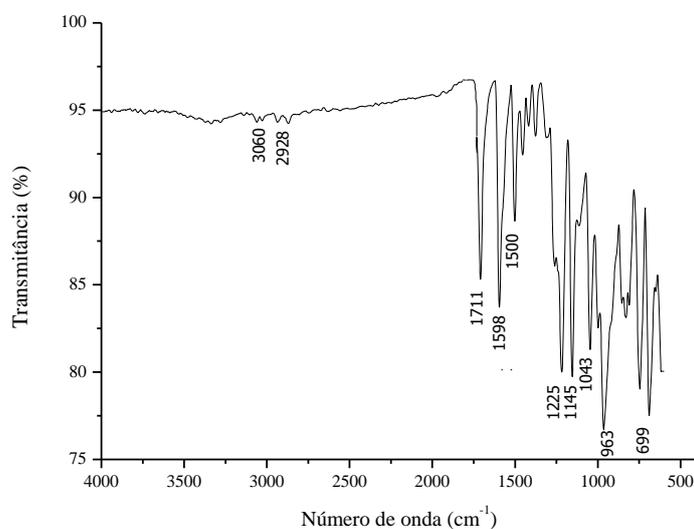
Esquema 7 - Síntese do composto 6



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para sua caracterização, inicialmente foi realizado um espectro de IV, que pode ser visualizado na **Figura 25**.

Figura 25 - Espectro de IV do composto 6 (CMC) em ATR

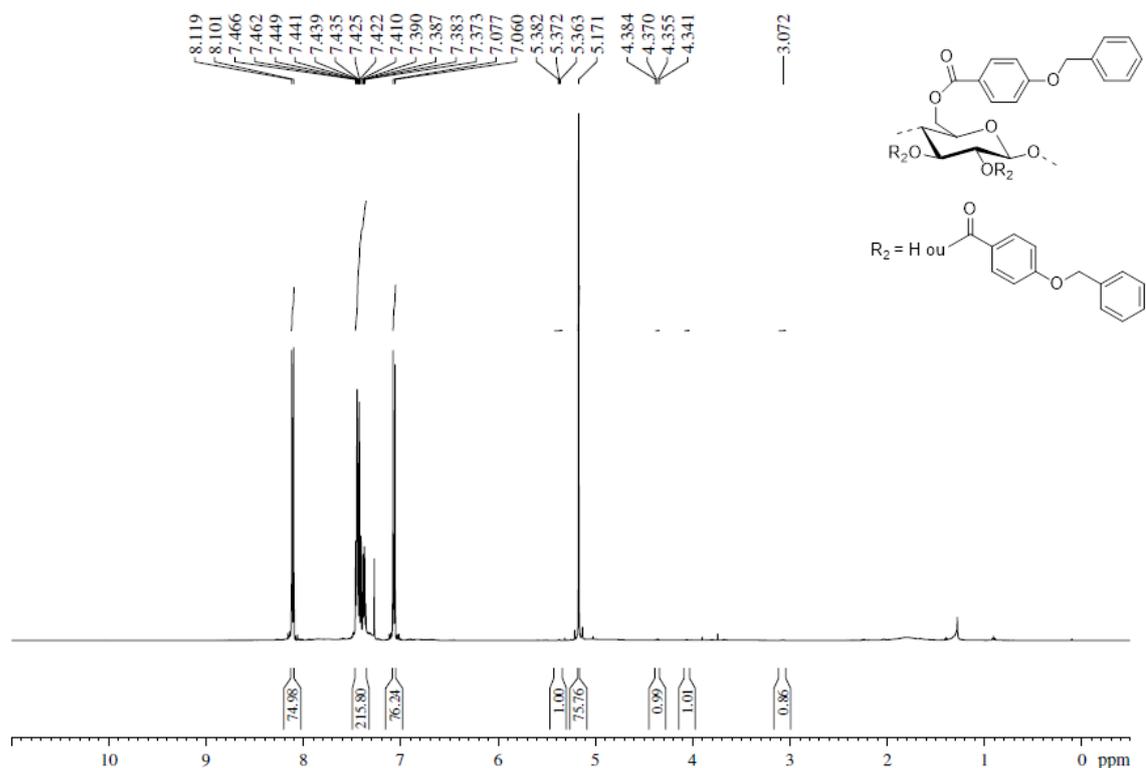


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Não são observados picos relacionados ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ em aproximadamente 3300 cm^{-1} , que podem ser visualizados com clareza no espectro de IV da CMC sem modificação, na **Figura 16**. Este fato é um indício relevante da ocorrência de total substituição dos grupos hidroxila na celulose e da obtenção de um GS relativamente alto e muito próximo de 3,0. As vibrações relacionadas aos estiramentos $\nu(\text{=C-H})$, $\nu(\text{-C-H})$ do grupo metilênico e $\nu(\text{C=O})$ da carbonila podem ser observadas em 3060 , 2928 e 1711 cm^{-1} , respectivamente. Em 1598 e 1500 observam-se as vibrações referentes ao estiramento $\nu(\text{C=C})$, as vibrações de estiramento $\nu(\text{C-O})$ podem ser observadas entre 1225 e 1043 cm^{-1} , enquanto a harmônica devido à ressonância de Fermi do estiramento da carbonila pode ser observada em 963 cm^{-1} e o dobramento fora do plano $\sigma(\text{=C-H})$, em 699 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010).

Na **Figura 26** é possível observar o espectro de RMN de ^1H do composto **6** (CMC).

Figura 26 - Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do composto **6** (CMC)



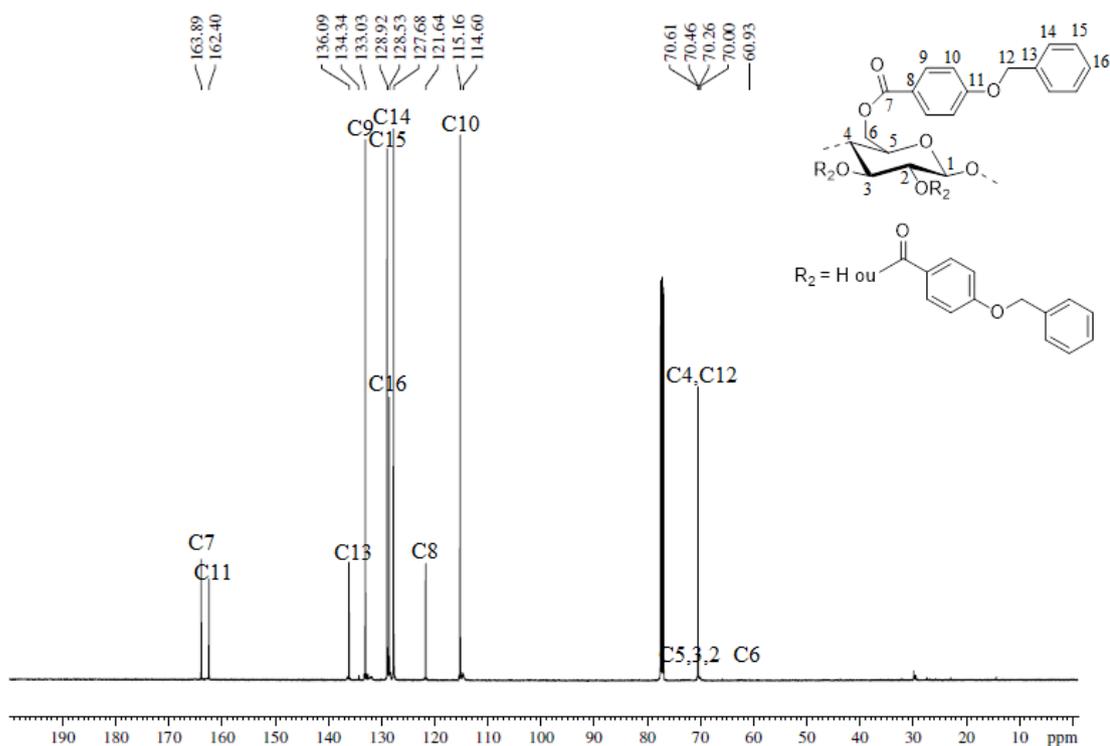
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

São indícios da formação do composto desejado os sinais em δ 7,07 (76H, d) e δ 8,11 (75H, d), que podem ser atribuídos aos hidrogênios do anel aromático parassubstituído. Em δ 7,37-7,47 (215H, m), podem ser observados os prótons do anel aromático

monossustituído, enquanto o sinal em δ 5,17 (76H, s) pode ser atribuído aos hidrogênios dos grupos metilênicos do substituinte do composto (PAVIA *et al.*, 2010). Como já observado anteriormente, também existiram dificuldades na observação e determinação dos prótons da celulose. Apesar de ser um derivado de CMC, a razão entre os prótons do anel aromático e da unidade de anidroglicose é muito grande e atuou como uma limitação na determinação do GS para o derivado.

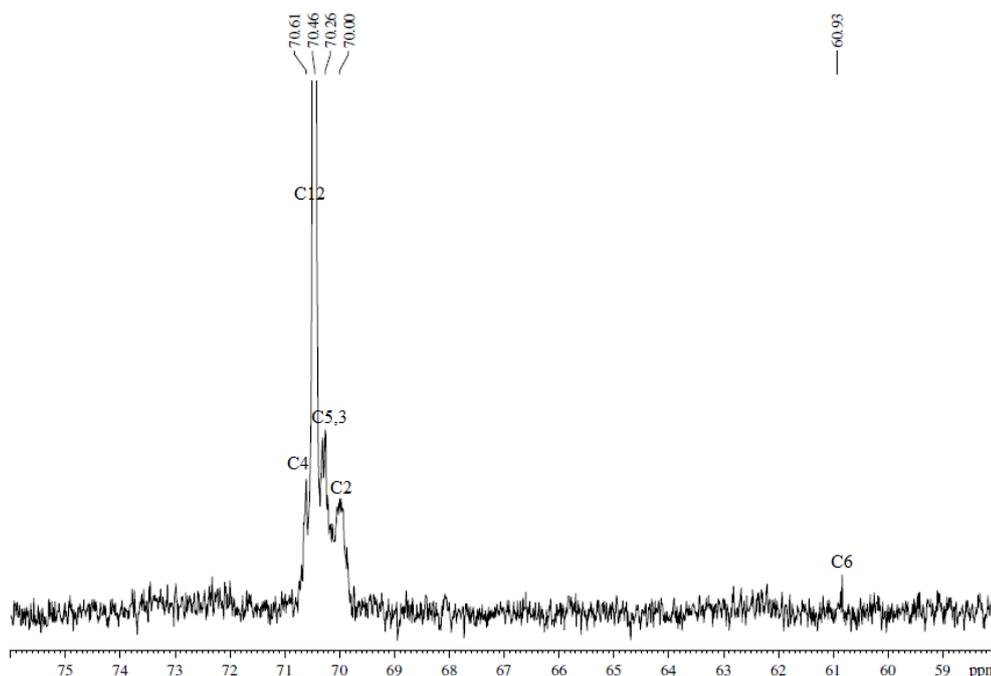
Visando uma melhor caracterização do produto, fez-se o RMN de ^{13}C do composto **6**, que pode ser visualizado na **Figura 27**. A expansão dos sinais entre 76,00 e 50,00 ppm é observada na **Figura 28**, em que são visualizados os carbonos da unidade de anidroglicose com maior nitidez.

Figura 27 - Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 6 (CMC)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 28 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do composto 6 (CMC) – 50,00 a 76,00 ppm



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

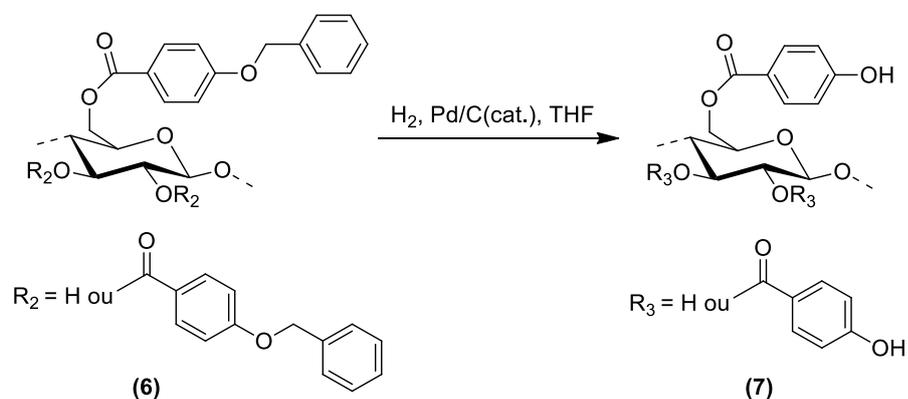
Em δ 163,89 é observado o sinal referente à carbonila da substância, representada por C7. O carbono do anel aromático diretamente ligado ao átomo de oxigênio eletronegativo C11 pode ser visualizado em uma região mais desblindada de δ 162,40. Os outros carbonos aromáticos encontram-se na região de δ 114,60 e δ 136,09, enquanto os carbonos que podem ser atribuídos à celulose podem ser visualizados entre δ 60,93 e δ 70,61 (PAVIA *et al.*, 2010). O sinal referente ao grupo metilênico pode ser visualizado em δ 70,46. Assim como observado no espectro do composto **5** (S) na **Figura 22** (Página 46), também existe a dificuldade em visualizar o sinal referente ao carbono C1 em aproximadamente 100 ppm devido à relação entre a diminuição deste pico e obtenção de um valor de GS relativamente alto (ZHANG *et al.*, 2009).

4.2.3 Preparação e caracterização do 4-hidroxibenzoato de celulose (**7**)

O composto **7** foi sintetizado pela hidrogenação do composto **6** em THF, utilizando paládio em carvão 10% como catalisador e gás hidrogênio (MARCH; SMITH, 2007). Foram adicionados água e hidróxido de amônio no meio reacional até pH ~ 9, na tentativa de

formação do sal solúvel do produto. O produto foi filtrado utilizando-se água para as lavagens. Em seguida, após adição de ácido clorídrico 10%, o produto foi precipitado (**Esquema 8**).

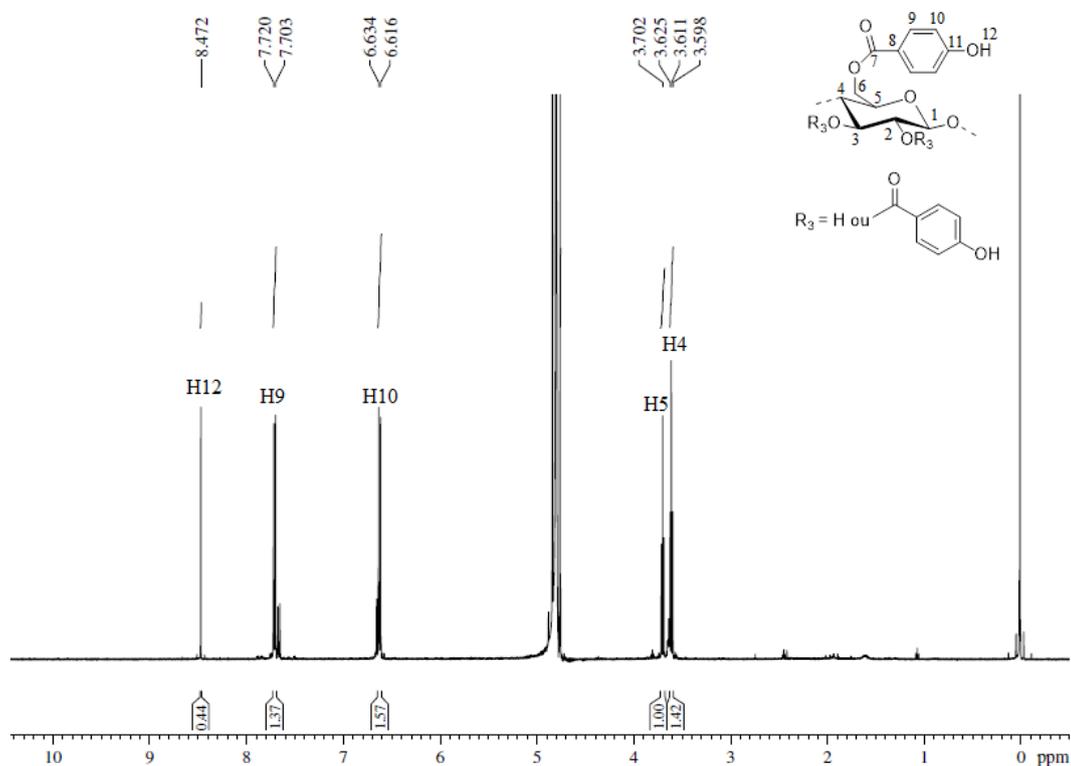
Esquema 8 - Síntese do composto 7



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Na **Figura 29** pode ser visualizado o RMN de ^1H do composto **7**.

Figura 29 - Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 500 MHz) do composto **7** (CMC)



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Pode-se sugerir a formação do composto desejado após a visualização dos sinais em $\delta 8,47$ (0,44H, s) que pode ser atribuído à hidroxila fenólica, além dos sinais em $\delta 6,62$ (1,57H, d) e $\delta 7,71$ (1,37H, d) que podem se referir aos hidrogênios do anel aromático. Nem todos os picos da unidade de anidroglicose puderam ser observados no espectro, provavelmente devido ao fato do deslocamento químico do solvente encobrir os respectivos prótons, que deveriam ser visualizados entre $\delta 3,00$ e $\delta 5,00$. Entretanto, os sinais encontrados foram utilizados para o cálculo do GS da substância. Utilizando-se o valor de 1,42 como integral de referência para todos os prótons da estrutura, têm-se que:

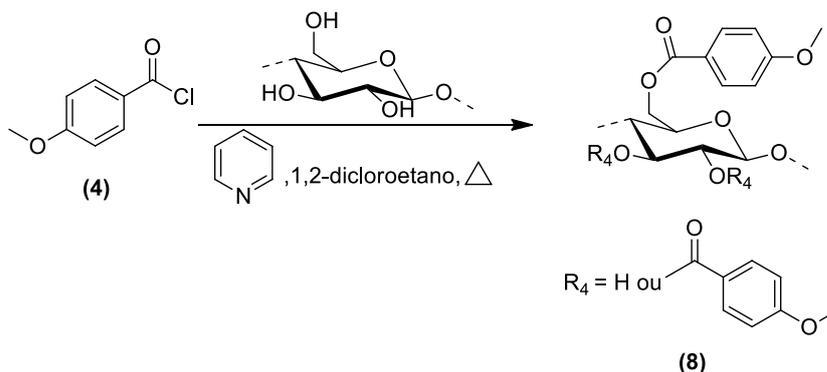
$$GS = \frac{N_{UAG} \times I_{\text{substituente}}}{N_{\text{substituente}} \times I_{UAG}} = \frac{7 \times 3,38}{5 \times 9,94} = 0,48$$

Portanto, obteve-se um GS de 0,48 para o composto **7**, indicando que houve uma diminuição do número de hidroxilas substituídas na unidade de anidroglicose, comparando-se com o composto **6**. Além de um GS menor, o composto **7** apresentou propriedades indesejadas para elaboração do procedimento, como solubilidade em água e instabilidade à luz. Dessa maneira, sua interação com formaldeído não foi medida e decidiu-se sintetizar novos derivados de celulose cuja remoção de formaldeído fosse possível de ser mensurada.

4.2.4 Preparação e caracterização do 4-metoxibenzoato de celulose (**8**)

Após a verificação de propriedades físicas indesejadas no produto que inicialmente seria o principal para medição da interação com o formaldeído, decidiu-se sintetizar novos derivados que, assim como o composto **7**, apresentariam grupos doadores de elétrons no anel aromático, mas que seriam insolúveis em água e estáveis a luz. A síntese do composto **8** foi realizada mediante reação do composto **4** com CMC ou S, em piridina e 1,2-dicloroetano (WEBBER, 1932). A mistura reacional foi deixada sob aquecimento e refluxo durante 24 horas e o produto foi isolado mediante lavagens com éter etílico, água e metanol. O **Esquema 9** representa esta reação.

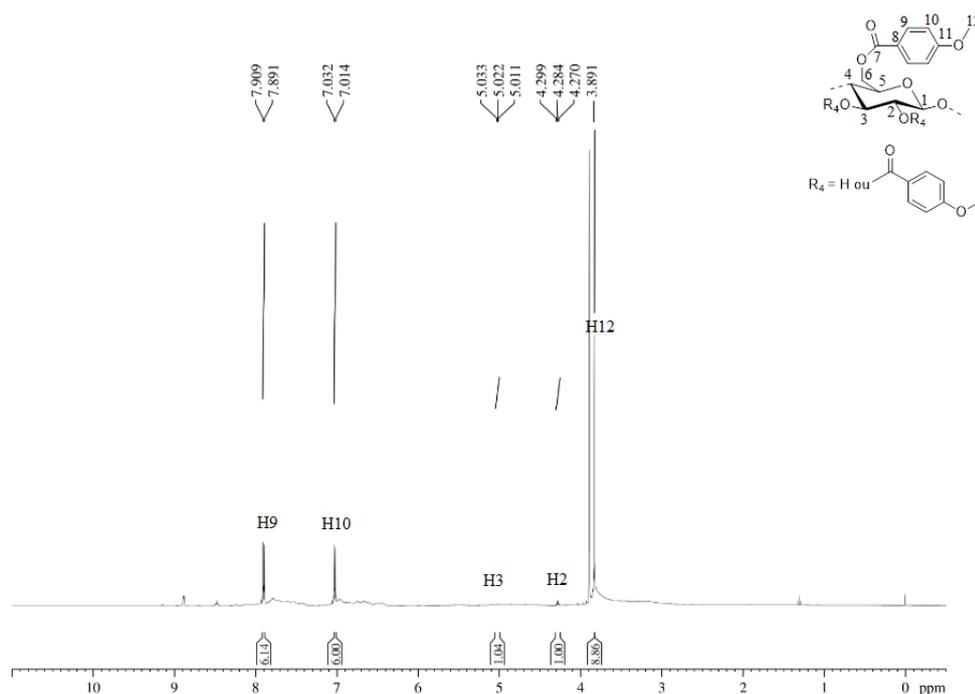
Esquema 9 - Síntese do composto 8



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Para a caracterização do composto **8** a partir de CMC, primeiramente realizou-se a espectroscopia de RMN de ^1H , cujo espectro pode ser visualizado na **Figura 30**. Sugere-se a formação da estrutura desejada, inicialmente pela existência dos sinais em δ 7,90 (6H, d) e 7,02 (6H, d), que podem ser atribuídos aos hidrogênios do anel aromático. Em δ 5,02 (1H, m) e δ 4,28 (1H, m), podem ser observados alguns dos prótons que podem ser referidos à unidade de anidroglicose, enquanto em δ 3,89 (9H, s) observa-se o sinal referente aos hidrogênios do grupo CH_3 , presente na estrutura (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) do composto 8 (CMC)



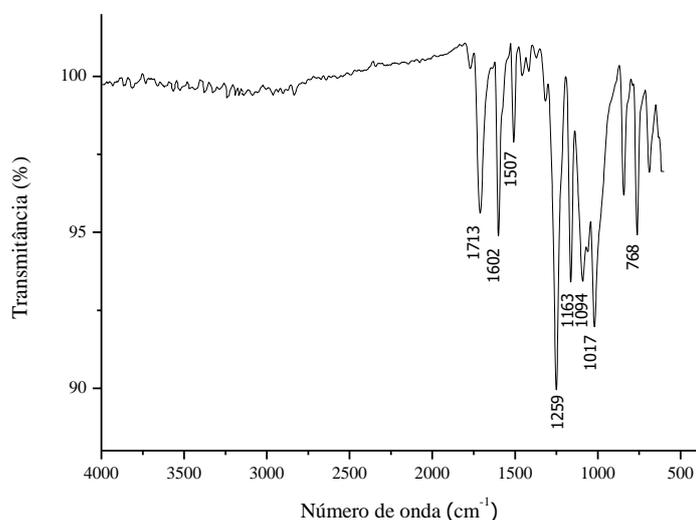
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

A localização de todos os prótons referentes aos hidrogênios da unidade de anidroglicose não foi realizada de maneira satisfatória, provavelmente devido ao fato do sinal dos prótons metílicos apresentar deslocamento químico na mesma faixa que os dos outros sinais da unidade de anidroglicose, encobrendo-os. Entretanto, utilizou-se a integral obtida para os sinais encontrados como referência para todos os outros hidrogênios. Dessa maneira, pode-se calcular o GS da substância, através da **Equação 8**.

$$GS = \frac{N_{UAG} \times I_{\text{substituente}}}{N_{\text{substituente}} \times I_{UAG}} = \frac{7 \times 21,00}{7 \times 7,00} = 3,00$$

Pode-se, portanto, afirmar que a estrutura sintetizada possui um GS máximo de 3,0 e que houve modificação completa das moléculas de celulose no composto **8** (CMC). Para auxílio na determinação da estrutura, fez-se um espectro de IV do composto, que pode ser visualizado na **Figura 31**.

Figura 31 - Espectro de IV do composto 8 (CMC) em ATR

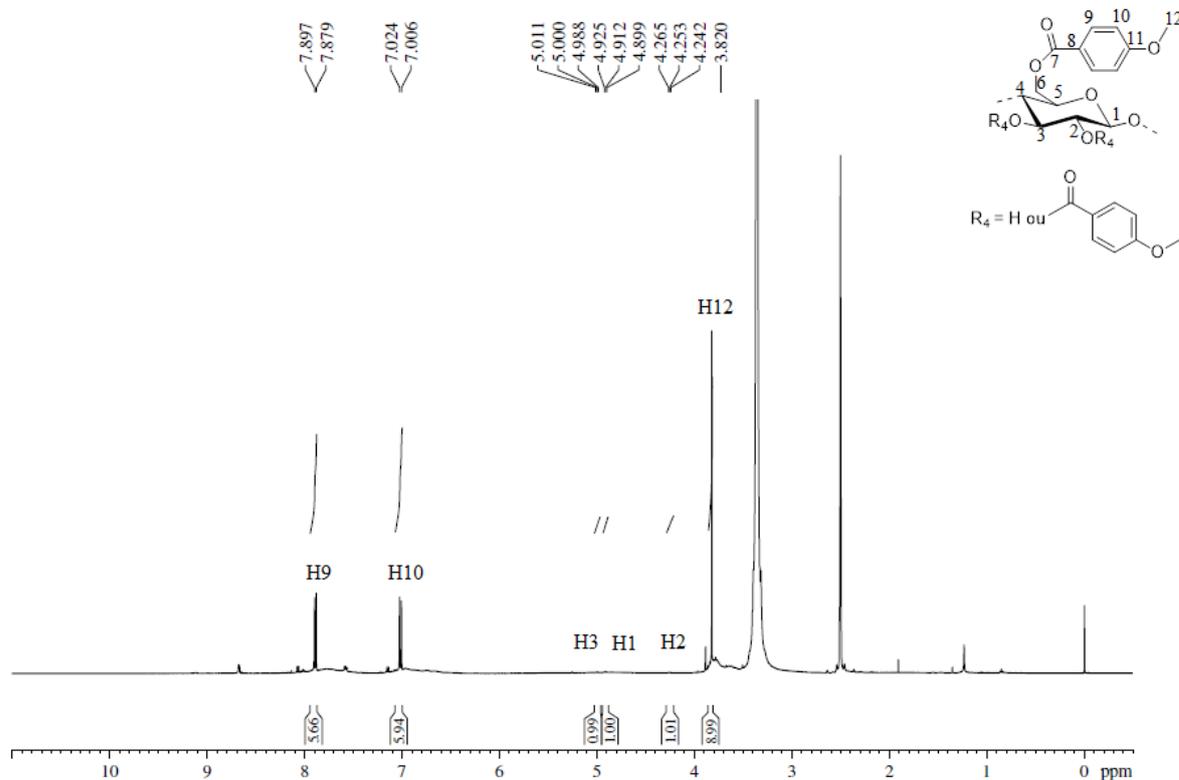


Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

O pico referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ da carbonila pode ser visualizado em $\nu(\text{C}=\text{O})$, enquanto em 1602 e 1507 cm^{-1} observam-se as vibrações relacionadas ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático. Entre 1259 e 1094, verificam-se os estiramentos $\nu(\text{C}-\text{O})$ e o dobramento fora do plano $\sigma(\text{C}-\text{H})$ em 768 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010).

A caracterização do composto **8** (S) foi inicialmente realizada utilizando-se a espectroscopia de RMN de ^1H , cujo espectro pode ser visualizado na **Figura 32**. São indícios relevantes da síntese do composto desejado os sinais existentes em δ 7,89 (6H, d) e δ 7,01 (6H, d), referentes aos hidrogênios do anel aromático parassubstituído. Em δ 3,82 (9H, s) pode ser visualizado o sinal referente aos hidrogênios do grupo metílico na extremidade da estrutura. Alguns sinais dos prótons da unidade de anidroglicose podem ser visualizados em δ 5,00(1H, m), δ 4,91 (1H, m) e δ 4,25 (1H, m) (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 32 - Espectro de RMN ^1H (DMSO- d^6 , 500 MHz) do composto 8 (S)



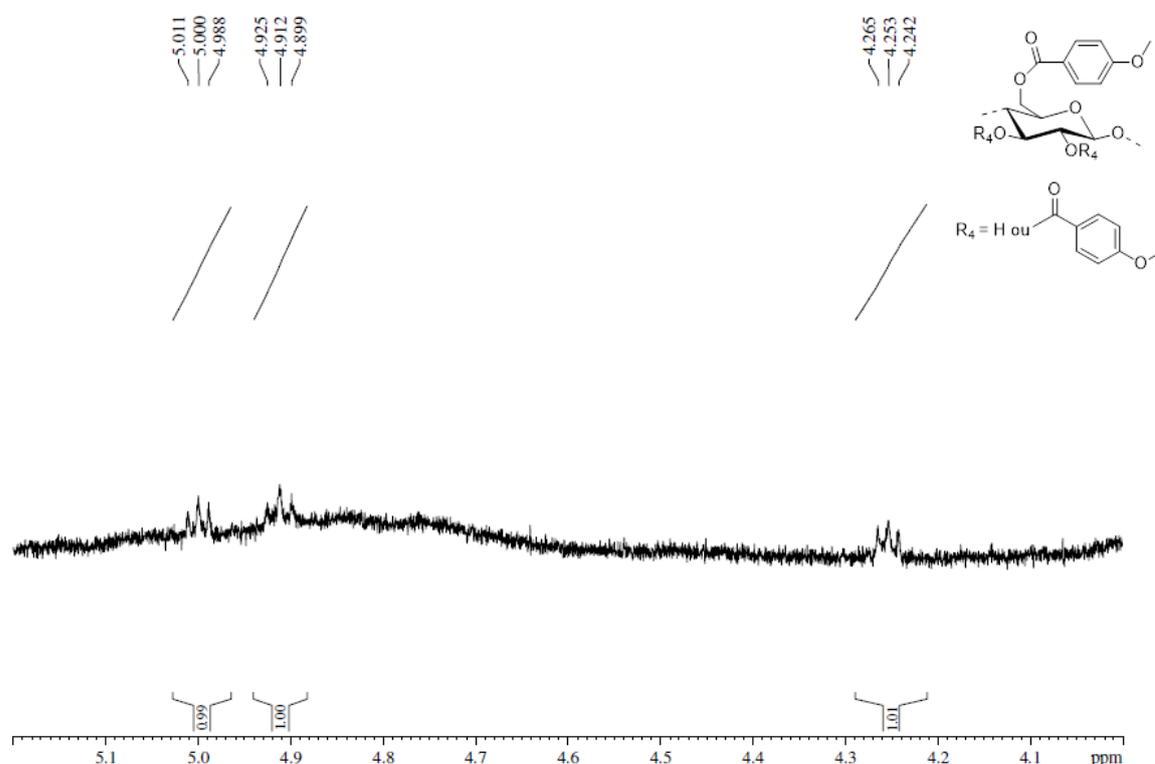
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Não foram encontrados todos os sinais referentes aos prótons da unidade de anidroglicose no espectro da substância. Acredita-se que a existência do sinal referente ao grupo metílico esteja encobrindo alguns dos sinais que possuem deslocamento químico entre 4,00 e 3,00 ppm. Dessa maneira, aproximou-se a integral obtida nos picos encontrados para todos os sinais referentes aos prótons da celulose. Foi possível então, o cálculo do GS para a substância. Utilizando-se a **Equação 8** (Página 42), têm-se que:

$$GS = \frac{N_{UAG} \times I_{\text{substituinte}}}{N_{\text{substituinte}} \times I_{UAG}} = \frac{7 \times 20,59}{7 \times 7,00} = 2,94$$

Sendo assim, pode-se afirmar que houve uma modificação quase completa das moléculas de celulose contidas na serragem, com GS de 2,94. A expansão de 4,00 a 5,20 ppm do espectro pode ser visualizada na **Figura 33**, e demonstra com mais detalhes a existência dos sinais referentes aos prótons da unidade de anidroglicose encontrados, seus respectivos deslocamentos químicos, suas multiplicidades e suas integrais.

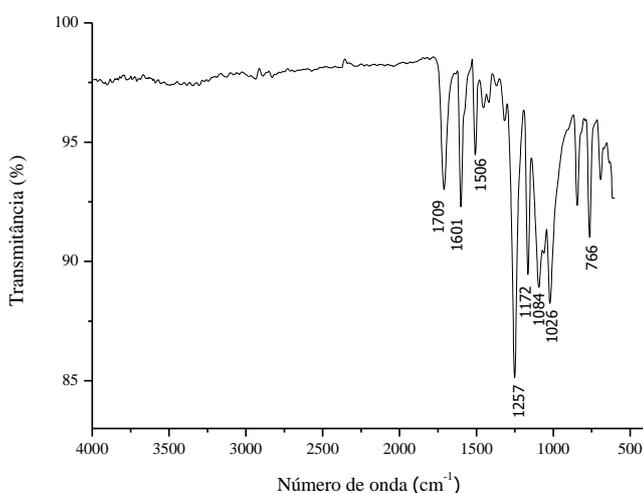
Figura 33 - Expansão do espectro de RMN ^1H (DMSO- d^6 , 500 MHz) do composto 8 (S) – 4,00 a 5,20 ppm



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Como auxiliar na determinação da estrutura da substância, utilizou-se a espectroscopia de absorção na região do IV. Seu espectro pode ser visualizado na **Figura 34**. Assim como nos espectros anteriores, observa-se em 1709 cm^{-1} o pico referente à vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ da carbonila, em 1601 e 1506 cm^{-1} os estiramentos $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático, entre 1257 e 1084 cm^{-1} as vibrações de estiramento $\nu(\text{C}-\text{O})$ e em 766 cm^{-1} o dobramento para fora do plano $\sigma(\text{C}-\text{H})$ (PAVIA *et al.*, 2010).

Figura 34 - Espectro de IV do composto 8 (S) em ATR



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

4.3 DETERMINAÇÃO DOS GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO E RENDIMENTOS OBTIDOS

Como visualizado anteriormente, a determinação precisa do GS através da **Equação 8** (Página 42) não foi possível para todos os derivados. As causas para essa impossibilidade variam da complexidade de alguns derivados até o encobrimento dos picos de celulose por picos dos substratos e dos solventes deuterados. Desta forma, durante o cálculo do GS, aproximou-se a integral de alguns picos de anidroglicose como referência para todos os outros.

No caso do composto **6** (CMC), não foi possível determinar a integral de nenhum próton de celulose, provavelmente devido à desproporcionalidade entre a sua razão em relação aos prótons aromáticos. Dessa maneira, seu GS foi aproximado pelo espectro de IV, em que não é observada nenhuma banda referente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$, procedimento esse encontrado várias vezes na literatura (HON;OU 1989; EVANS *et al.*, 2002; EVANS, 2009; PANDEY; CHANDRASHEKAR, 2006).

Visando uma melhor caracterização dos derivados de S, verificou-se na literatura uma propriedade geralmente utilizada, denominada Porcentagem de Aumento de Massa (PAM). Esse parâmetro auxilia na avaliação da determinação do GS desses substratos, e pode ser calculado a partir das **Equações 9 e 10** (YUAN *et al.*, 2010; 2013).

$$\text{PAM} = \frac{M_m - M_s}{M_s} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{GSH} = \frac{\text{PAM}}{M_{\text{substituente}}} \times 1000 \quad (10)$$

Nestas equações, M_m é a massa do derivado de serragem modificado, M_s a massa da serragem sem modificação e $M_{\text{substituente}}$ a massa molar do grupo a ser adicionado. O PAM é um parâmetro que possui uma relação importante com o GS de cada derivado, pois através dele é possível o cálculo do número de grupos hidroxílicos substituídos, em mmol/g.

Apesar de o PAM ser um parâmetro utilizado em alguns trabalhos (YUAN *et al.*, 2010; 2013), não foi possível estabelecer uma relação entre os valores calculados e o GS das substâncias. Suspeita-se que o motivo para esta discordância encontra-se no não seguimento completo da metodologia aplicada no que se refere ao pré-tratamento das amostras de serragem. Geralmente, as amostras passam por um processo de extração em uma mistura de tolueno e etanol em um aparato de Soxhlet para a eliminação dos extrativos do material (YUAN *et al.*, 2010; 2013). Esse procedimento não foi realizado com a serragem utilizada visando uma melhor relação custo-benefício no processo de remoção de formaldeído pelos substratos. Os valores encontrados para os parâmetros calculados encontram-se na **Tabela 3**.

Tabela 3 - GS, rendimentos, PAM e GSH obtidos para os derivados de celulose sintetizados

COMPOSTOS	GS	RENDIMENTO (%)	PAM (%)	GSH (mmol/g)
5 (CMC)	2,98	96	181	1723
5 (S)	2,79	70*	94	8,98
6 (CMC)	3,0	89	337	1599
7 (CMC)	0,45	90	-	-
8 (CMC)	3,00	86	204	1658
8 (S)	2,94	31*	7	58

*Rendimentos calculados considerando-se a serragem composta apenas por celulose pura.

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Para o cálculo dos rendimentos, aproximou-se a serragem composta apenas por celulose pura devido ao fato da celulose representar a maioria (aproximadamente 40%) de sua composição química.

Os compostos **5** (S) e **8** (S) apresentaram menores rendimentos se comparados aos compostos **5** (CMC) e **8** (CMC). O parâmetro GS obtido através do parâmetro PAM e pelos espectros de RMN também foram reduzidos para os respectivos derivados.

4.4 REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO PELOS SUBSTRATOS

Tendo em vista a influência do pH e da temperatura na reação entre celulose e formaldeído já descrita na literatura (GRUNTFEST; GAGLIARDI, 1948; ROFF, 1958; 1963), decidiu-se verificar como esses e outros parâmetros influenciariam a reação entre o formaldeído e os derivados de celulose sintetizados.

4.4.1. Estudos preliminares

4.4.1.1. Avaliação inicial dos parâmetros: Tempo (*t*) e Temperatura (*T*)

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $m/v=0,1$ mmol/mL; $C_i=9000$ mg/L; pH=6

Parâmetros variáveis: $t=4$ e 24 h; $T=T.A.$ e 65°C

Procedimento de avaliação inicial, não realizado em replicatas.

Realizado com todos os derivados sintetizados, com exceção do composto **7** (hidrossolúvel e instável à luz).

Na **Tabela 4**, encontram-se os resultados da remoção de formaldeído por cada substrato, em um período de 4 e 24 horas de reação.

Tabela 4 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de t e T para os derivados

COMPOSTOS	REMOÇÃO CH ₂ O (%) em t = 4h		REMOÇÃO CH ₂ O (%) em t = 24 h	
	T.A. (18°C)	T = 65°C	T.A. (25°C)	T = 65°C
5 (CMC)	2,8	35,6	19,5	34,0
5 (S)	2,0	3,5	11,4	41,8
6 (CMC)	52,8	27,7	39,4	26,7
7 (CMC)	23,7	51,7	2,39	5,10
7 (S)	3,9	26,5	0,5	1,70

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Analisando-se a **Tabela 4**, observa-se que, para os experimentos conduzidos em 4 horas à T.A., a remoção de formaldeído é a esperada de acordo com a reatividade dos substratos de celulose microcristalina sintetizados: os substratos que apresentam grupos doadores de elétrons ligados ao anel aromático absorvem mais formaldeído que os derivados contendo apenas o anel benzênico.

O aumento da temperatura parece influenciar positivamente a remoção de formaldeído em todos os derivados, com exceção do composto **6** (CMC), que acredita-se ser o mais reativo e ter alcançado seu limiar de absorção em um intervalo de tempo menor e em temperaturas baixas. Entretanto, o aumento do tempo influencia negativamente e significativamente todos os derivados contendo grupos doadores de elétrons ligados diretamente ao anel aromático, enquanto influencia positivamente os derivados que não os possuem. Dessa maneira, considerou-se, para elaboração do procedimento, o tempo e a temperatura como parâmetros críticos e dependentes entre si para realização da análise de remoção de formaldeído pelos substratos. Optou-se, portanto, em verificar a operação dos dois parâmetros simultaneamente durante um processo de avaliação mais aprofundado do experimento. Acredita-se que alguns fatores podem ser causadores das tendências não esperadas para alguns substratos mediante a medida da interferência do tempo e temperatura nas reações com formaldeído, incluindo amostragem e possibilidade de reações paralelas e

reversíveis. Apesar disso, pôde-se encontrar uma remoção de formaldeído de 52,8% composto **6**, em uma temperatura de 18°C durante 4 horas de reação.

4.4.1.2. Avaliação inicial do parâmetro: Razão massa de substrato por volume de solução de formaldeído (m/v)

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: t=4 h; T=T.A. (25°C); Ci=7504 mg/L; pH=6

Parâmetros variáveis: m/v= 16,2 mg/mL; 32,4 mg/mL; 48,6 mg/mL; 64,8 mg/mL; 81,0 mg/mL e 97,2 mg/mL

Procedimento de avaliação inicial, não realizado em replicatas.

Suposição de que a lignina da serragem seria capaz de remover formaldeído devido à possibilidade de reações do tipo Bakelite: realizado apenas com S, sem modificação (melhor relação custo-benefício).

Na **Tabela 5**, encontram-se os resultados após a avaliação inicial do parâmetro m/v.

Tabela 5 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de m/v para S

RAZÃO m/v (mg/mL)	CONCENTRAÇÃO FINAL CH ₂ O (mg/L)	REMOÇÃO CH ₂ O (%)
16,2	7064	5,86
32,4	6432	14,3
48,6	7364	1,86
64,8	7428	1,01
81,0	5244	30,1
97,2	5472	27,1

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Observando-se os resultados obtidos na **Tabela 5**, pode-se verificar que, para S, não foi observado um claro padrão de proporcionalidade entre a relação massa de substrato e volume de solução de formaldeído. Entretanto, observa-se que apenas a serragem, sem nenhuma derivatização ou pré-tratamento, é capaz de reduzir o teor de formaldeído em 27,1% e que, aumentando-se em 6 vezes a massa de S utilizada é possível aumentar em aproximadamente 5 vezes a remoção de formaldeído.

4.4.1.3 Avaliação inicial do parâmetro: pH

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: t=20 h; T=T.A. (30°C); $C_i=7300$ mg/L; m/v=81 mg/mL

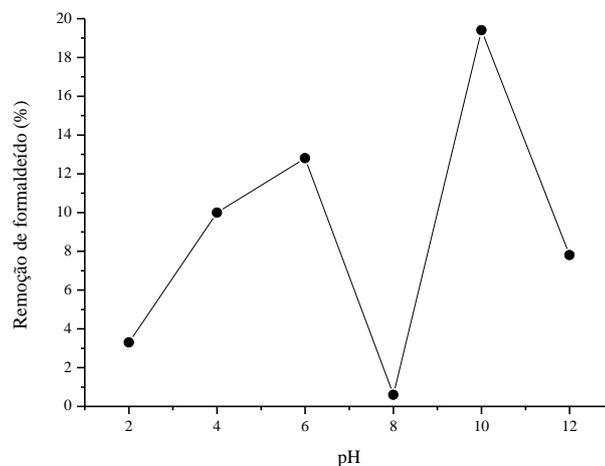
Parâmetros variáveis: pH=2, 4, 6, 8, 10 e 12.

Procedimento de avaliação inicial, não realizado em replicatas.

Realizado com S, após verificação de que o substrato, sem modificação, era capaz de remover formaldeído de soluções aquosas.

O comportamento da remoção de formaldeído em função do pH pode ser observado **Gráfico 1** e os resultados obtidos, na **Tabela 6**.

Gráfico 1 – Remoção de formaldeído em função do pH nos estudos preliminares para S



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 6 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação do pH para S

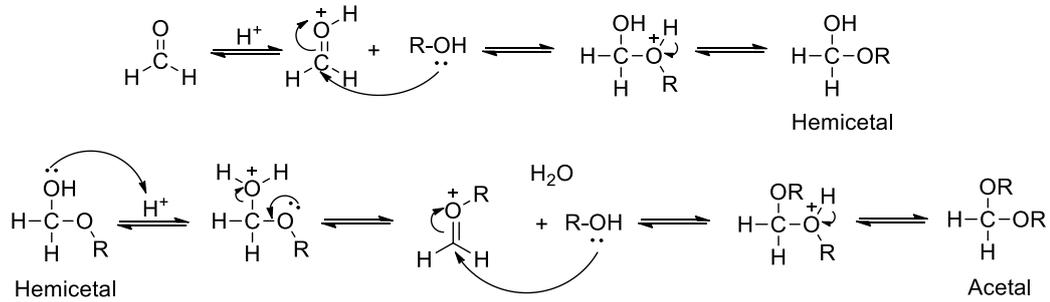
pH	CONCENTRAÇÃO FINAL CH ₂ O (mg/L)	REMOÇÃO CH ₂ O (%)
2	7057	3,3
4	6568	10,0
6	6368	12,8
8	7258	0,6
10	5887	19,4
12	6496	7,8

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Como pode ser visualizado na **Tabela 6** e no **Gráfico 1**, o pH é um parâmetro que interfere no sistema de adsorção de formaldeído pelos substratos. A maior remoção de formaldeído pela serragem é encontrada em pH = 10, mas em pH =6 também é encontrado um máximo local de remoção. O menor valor de remoção é encontrado ao utilizar-se o pH da solução de formaldeído sem ajustes, ou seja, pH=8,00.

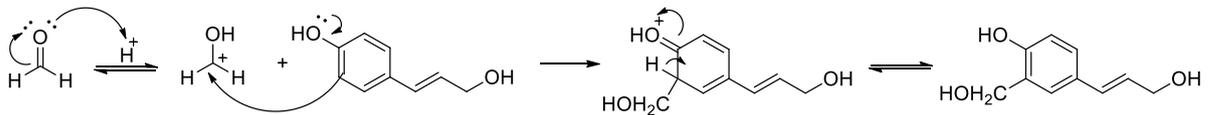
Acredita-se que os fenômenos de catálise ácida e básica possam ser os responsáveis pelos resultados encontrados. Nas Figuras **35 e 36**, observam-se os mecanismos de catálise ácida possivelmente operando entre as hidroxilas da celulose, hemicelulose e lignina, enquanto nas **Figuras 37 e 38** verificam-se os mecanismos de catálise básica supostamente operantes (SOLOMONS; FRYHLE, 2011; RAJ, 2008). Os mecanismos para a lignina foram representados utilizando-se uma molécula de álcool cumárico, entretanto, a mesma reação pode ocorrer com as outras partes da macromolécula.

Figura 35 - Representação do mecanismo de catálise ácida na reação entre hidroxilas da hemicelulose e celulose com formaldeído (pH=4,00)



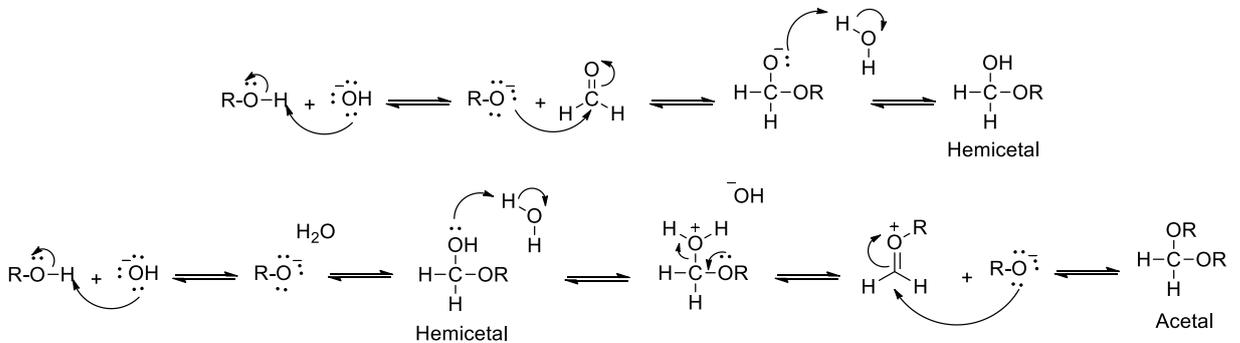
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 36 – Representação do mecanismo de catálise ácida na reação entre hidroxilas da lignina com formaldeído (pH=4,00)



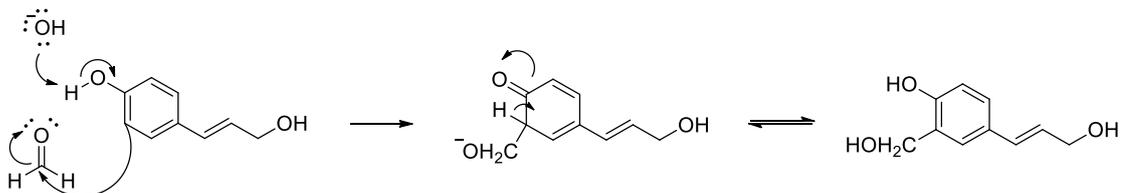
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 37 - Representação do mecanismo de catálise básica na reação entre hidroxilas da hemicelulose e celulose com formaldeído (pH=10,00)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Figura 38 – Representação do mecanismo de catálise básica na reação entre hidroxilas da lignina com formaldeído (pH=10,00)



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

4.4.1.4. Avaliação inicial do parâmetro: Concentração inicial de formaldeído (C_i)

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $t=20$ h; $T=T.A.$ ($30^\circ C$); $m/v=81$ mg/mL; $pH=6$

Parâmetros variáveis: $C_i=500$ mg/L; 2500 mg/L; 3000 mg/L; 3500 mg/L; 4000 mg/L; 4500 mg/L; 7000 mg/L; 9000 mg/L.

Procedimento de avaliação inicial, não realizado em replicatas.

Realizado com S, após verificação de que o substrato, sem modificação, era capaz de remover formaldeído de soluções aquosas.

Na **Tabela 7**, encontram-se os resultados obtidos durante a avaliação inicial do parâmetro C_i .

Tabela 7 - Resultados obtidos durante os estudos preliminares de avaliação de C_i para S

C_i CH ₂ O (mg/L)	C_f CH ₂ O (mg/L)	REMOÇÃO CH ₂ O (%)
~500	319	36,2
~2500	922	63,1
~3000	842	71,9
~3500	2422	30,8
~4000	2879	28,2
~4500	2381	47,1
~7000	2322	66,8
~9000	5671	37,0

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Observando-se os resultados obtidos, verifica-se que a concentração inicial da solução de formaldeído é um parâmetro significativo no processo de remoção de formaldeído pelos substratos naturais.

A maior remoção encontrada deu-se ao utilizar um valor de concentração inicial de formaldeído de 3000 mg/L (71,9%). Também é possível observar que o parâmetro concentração inicial é mais influente no sistema que o parâmetro referente à modificação do pH.

4.4.1.5. Conclusões dos estudos preliminares

Após os estudos preliminares de avaliação dos parâmetros, conclui-se que S, sem modificação, é capaz de remover formaldeído de soluções aquosas, em alguns casos de maneira mais eficiente que seus derivados.

Além disso, as existências de mínimos e máximos de remoção são indícios de processos de adsorção física e química ocorrendo de maneira simultânea, ao invés do fenômeno envolvendo reações químicas cruzadas do tipo Bakelite proposto inicialmente.

Inicialmente, a ideia do trabalho consistia na avaliação da influência dos parâmetros em todos os derivados sintetizados, sendo eles originários de S ou de CMC.

Entretanto, devido aos bons resultados de remoção obtidos somente com S e visando um procedimento com maior relação custo-benefício, decidiu-se tentar otimizar o procedimento utilizando a serragem como foco principal do trabalho, comparando seus resultados com os dos derivados sintetizados.

A partir deste momento no trabalho, não serão utilizadas as definições S e CMC, já que todos os derivados cujos estudos serão apresentados foram sintetizados a partir de S.

4.4.2. Estudos finais

4.4.2.1. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Tempo (t)

Após a interpretação dos resultados nos estudos preliminares, verificou-se que o tempo de reação tratava-se de um parâmetro crítico para a adsorção de formaldeído pelos adsorventes.

Dessa maneira, decidiu-se então verificar o comportamento do processo de remoção de formaldeído ao longo do tempo, utilizando-se tratamentos sucessivos com adsorventes com sítios ativos após um determinado intervalo.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: T=T.A. (30°C); $C_i=8168$ mg/L; $m/v=81$ mg/mL

Parâmetros variáveis: $t=4$ h e substrato (a cada 4 h de reação, o sobrenadante era filtrado e deixado em contato com nova massa de adsorvente com sítios ativos disponíveis para novo processo de adsorção).

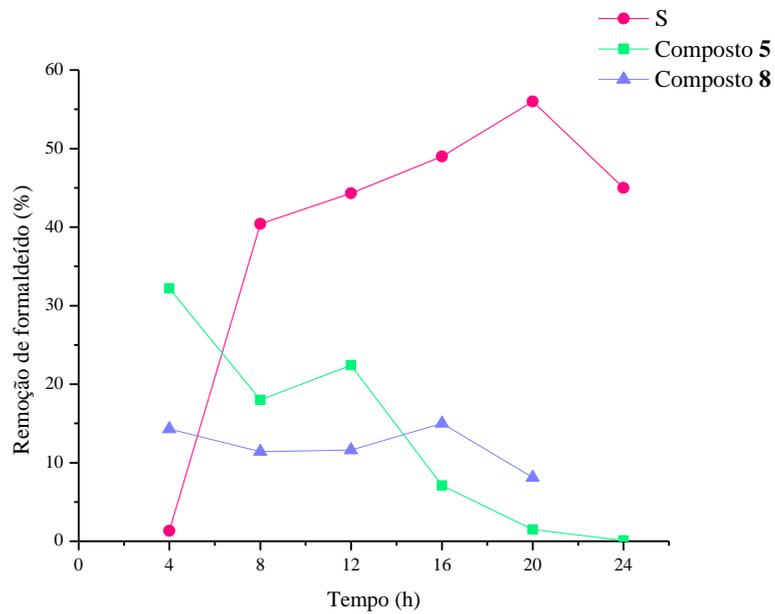
Procedimento realizado em duplicata. Resultados apresentados em função da média aritmética dos valores.

Realizado com S e seus derivados: compostos **5** e **8**

Esse procedimento teve como intuito simular o funcionamento do processo de tratamento em pequena escala, e verificar como o contato da solução de formaldeído com adsorventes com novos sítios ativos influenciaria o processo de remoção.

Os comportamentos da remoção de formaldeído em função do tempo para este experimento encontram-se no **Gráfico 2**. Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 8**.

Gráfico 2 – Remoção de formaldeído em função de t após tratamentos sucessivos com nova massa de adsorvente disponível para S, composto 5 e composto 8



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 8 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t para S e seus derivados

t (h)	REMOÇÃO CH ₂ O (%) - SERRAGEM	REMOÇÃO CH ₂ O (%) – COMPOSTO 5	REMOÇÃO CH ₂ O (%) – COMPOSTO 8
4	1,31	32,2	14,3
8	40,4	18,0	11,4
12	44,3	22,4	11,6
16	49,0	7,1	15,0
20	56,0	1,5	8,1
24	45,0	0,1	-

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Através da observação dos resultados obtidos na **Tabela 8**, a ideia da existência de um equilíbrio complexo envolvendo processos de adsorção simultâneos fica mais evidente. Como não foi visualizado nenhum tipo de comportamento que possibilitasse a determinação do tempo de equilíbrio, decidiu-se verificar se os resultados seriam similares utilizando-se temperaturas maiores para aumentar a constante de equilíbrio do sistema e sem os tratamentos sucessivos com nova massa de derivado disponível.

4.4.2.2. Estudos finais de avaliação simultânea dos parâmetros: Tempo e Temperatura (t+T)

Sugerindo-se a existência de um sistema complexo envolvido na adsorção de formaldeído pela serragem e seus derivados sintetizados, decidiu-se verificar os efeitos de t e T no processo de adsorção e verificação do tempo de equilíbrio.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $C_i=8992$ mg/L; $m/v=81$ mg/mL; $pH=6$; $T=30,40,50,60$ e 70°C

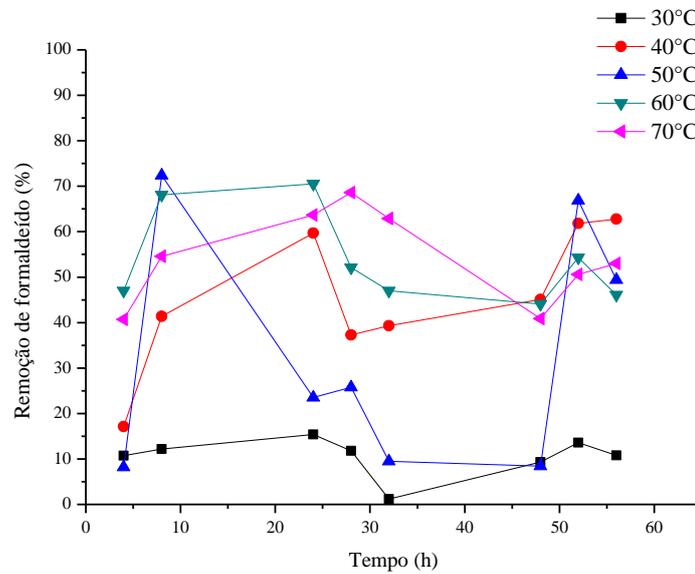
Parâmetros variáveis: $t=4$ e 16 h

Procedimento não realizado em replicatas.

Realizado com S e seus derivados: compostos **5** e **8**

Nos **Gráficos 3,4 e 5** é possível verificar a remoção de formaldeído em função do tempo, para S e os compostos **5** e **8** em cada temperatura analisada.

Gráfico 3 – Remoção de formaldeído em função de t para S em T=30,40,50,60 e 70°C



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 9 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação dos parâmetros t e T para S

t (h)	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=30°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=40°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=50°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=60°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=70°C
4	10,7	17,1	8,2	47,0	40,7
8	12,2	41,4	72,4	68,1	54,6
24	15,4	59,7	23,5	70,5	63,7
28	11,8	37,3	25,8	52,1	68,6
32	1,2	39,3	9,5	47,0	62,9
48	9,3	45,1	8,4	44,1	40,9
52	13,6	61,8	66,9	54,3	50,6
56	10,8	62,8	49,4	46,1	53,0

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 4 – Remoção de formaldeído em função de t para o composto 5 em T=30,40,50,60 e 70°C

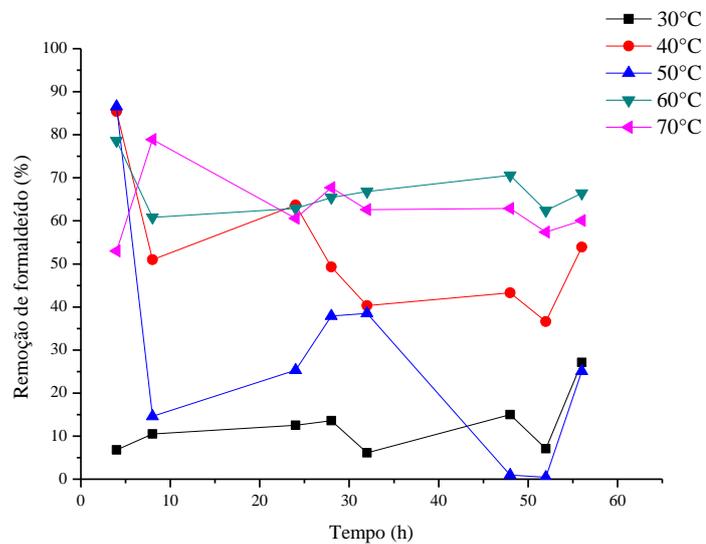
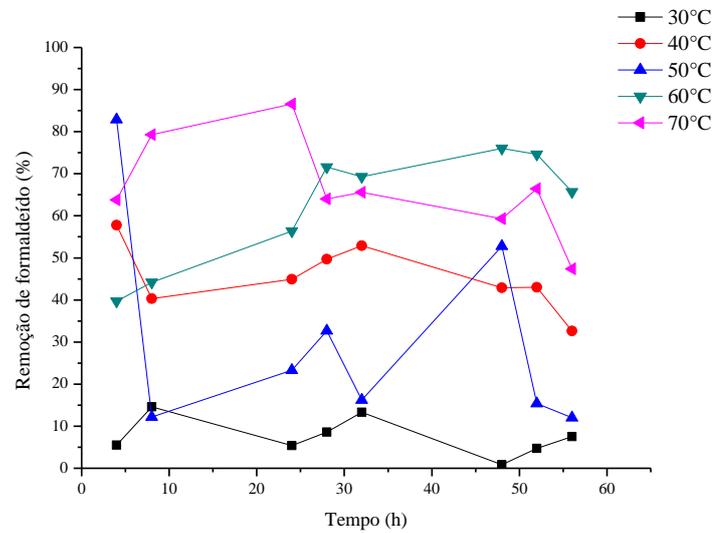


Tabela 10 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t e T para o composto 5

t (h)	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=30°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=40°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=50°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=60°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=70°C
4	6,8	85,4	86,6	78,6	53,0
8	10,5	51,0	14,6	60,8	78,9
24	12,5	63,7	25,3	62,9	60,6
28	13,6	49,3	37,9	65,4	67,7
32	6,1	40,3	38,5	66,8	62,6
48	15,0	43,3	0,98	70,6	62,9
52	7,1	36,6	0,44	62,4	57,4
56	27,1	53,9	25,1	66,4	60,1

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 5 – Remoção de formaldeído em função de t para o composto 8 em T=30,40,50,60 e 70°C



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 11 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de t e T para o composto 8

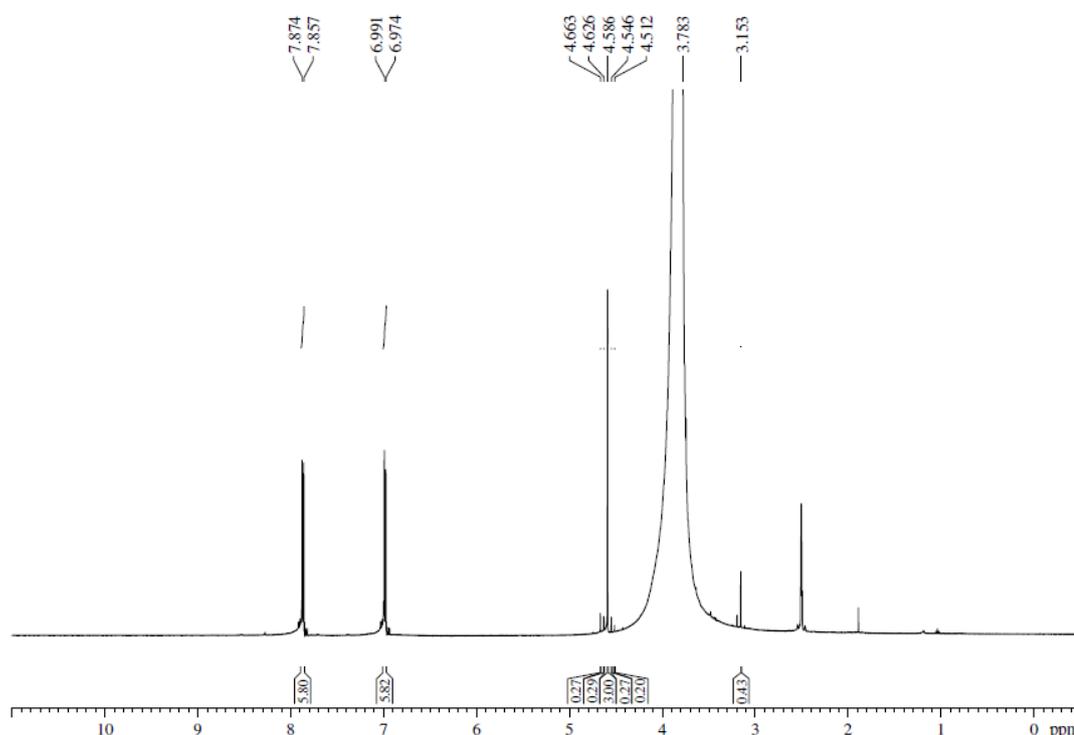
t (h)	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=30°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=40°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=50°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=60°C	REMOÇÃO CH ₂ O (%) EM T=70°C
4	5,5	57,8	82,9	39,7	63,8
8	13,6	40,3	12,2	44,2	79,3
24	5,4	44,9	23,3	56,4	86,6
28	8,6	49,7	32,7	71,6	64,0
32	13,3	52,9	16,2	69,3	65,6
48	0,83	42,9	52,8	76,0	59,3
52	4,7	43,0	15,4	74,6	66,4
56	7,5	32,6	12,0	65,7	47,4

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Esse procedimento teve o intuito de permitir a determinação do tempo de equilíbrio (t_{eq}) do sistema para posterior construção das isotermas de adsorção e verificação da influência de T durante todo o processo.

Através dos resultados obtidos nas **Tabelas 9, 10 e 11**, verifica-se a existência de um equilíbrio, advindo de um sistema complexo da reação entre o formaldeído e S ou seus derivados. Na tentativa de comprovação da ideia de fisissorção e quimissorção ao invés de reações químicas do tipo Bakelite, foi realizado um espectro de RMN de ^1H do composto **8** após 28 horas de reação a 70°C . Como pode-se visualizar na **Figura 39**, o espectro após a reação é extremamente similar ao obtido antes da reação (**Figura 32**, Página 55), reforçando a teoria de que o fenômeno envolvido na remoção de formaldeído por S e seus derivados é um fenômeno de adsorção e não de ligações covalentes cruzadas. Além disso, também é possível garantir a estabilidade de S, do composto 5 e 8 no maior valor de T estudado (70°C).

Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d^6$, 500 MHz) do composto 8 após reação com CH_2O em $t=28$ h e $T=70^\circ\text{C}$



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Ainda observando-se os resultados obtidos nas **Tabelas 9, 10 e 11**, também verifica-se que, em $T=30^{\circ}\text{C}$, a remoção de formaldeído possui escala menor que em outros valores de T e não apresenta um comportamento padrão em função de t . Entretanto, em $T=70^{\circ}\text{C}$, observa-se um padrão de curva semelhante às que são utilizadas para construção da isoterma de Langmuir.

O valor de t_{eq} escolhido para continuação dos estudos foi de 28 horas, pois a 70°C é o período em que todos os conjuntos de dados aproximam-se para valores constantes de remoção.

4.4.2.3. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Razão massa de adsorvente por volume de solução de formaldeído (m/v)

Determinados valores de t e T a serem continuados nos estudos, decidiu-se verificar a interferência da massa de adsorvente na remoção de formaldeído por S e pelos seus derivados.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $t=28$ h; $T=70^{\circ}\text{C}$; $C_i=9502$ mg/L; $\text{pH}=6$

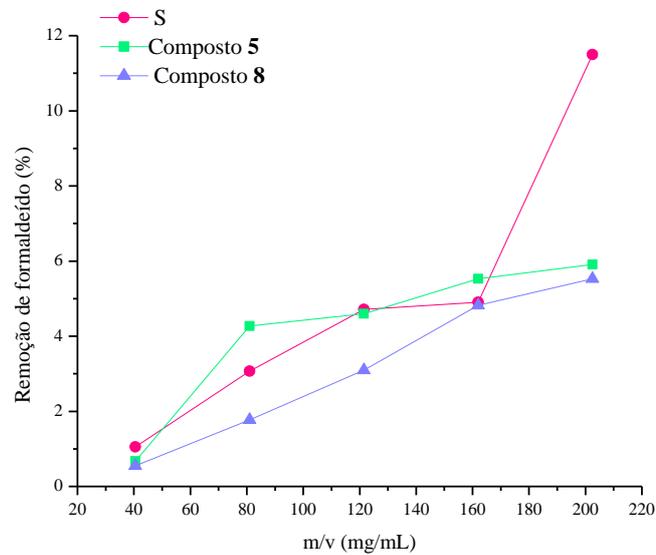
Parâmetros variáveis: $m/v=40,5$ mg/mL; $81,0$ mg/mL; $121,5$ mg/mL; $162,0$ mg/mL e $202,5$ mg/mL. (Máximo valor de m/v utilizado de $202,5$ mg/mL: limitação advinda do processo de retirada de alíquotas).

Procedimento realizado em duplicata. Resultados apresentados em função da média aritmética dos valores.

Realizado com S e seus derivados: composto **5 e 8**.

No **Gráfico 6** pode ser verificada a remoção de formaldeído em função de m/v para cada adsorvente utilizado. Os resultados obtidos durante os experimentos podem ser visualizados na **Tabela 12**.

Gráfico 6 - Remoção de formaldeído em função de m/v para S e compostos 5 e 8



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 12 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação de m/v para S e compostos 5 e 8

m/v (mg/mL)	REMOÇÃO CH ₂ O (%) - S	REMOÇÃO CH ₂ O (%) – COMPOSTO 5	REMOÇÃO CH ₂ O (%) – COMPOSTO 8
40,5 (m/v x 0,5)	1,05	0,56	0,55
81,0 (m/v x 1,0)	3,07	4,27	1,77
121,5 (m/v x 1,5)	4,71	4,60	3,10
162,0 (m/v x 2,0)	4,90	5,53	4,82
202,5 (m/v x 2,5)	11,5	5,91	5,53

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Através dos resultados obtidos na **Tabela 12**, verifica-se que, em todos os casos, a maior remoção de formaldeído é encontrada utilizando-se o maior valor de m/v possível para o procedimento. Observa-se que no valor de 202,5 mg/mL, que consiste em um

aumento de cinco vezes no valor de m/v, a remoção sofre um aumento de aproximadamente dez vezes para todos os adsorventes.

Dessa maneira, a razão m/v escolhida para continuação dos estudos foi de 202,5 mg/mL pois, quanto maior a respectiva razão, maior a quantidade de formaldeído removida.

4.4.2.4. Estudos finais de avaliação do parâmetro: pH

Após a verificação de que a utilização de uma razão m/v maior implica em uma maior remoção de formaldeído pelo adsorvente, decidiu-se então verificar como o parâmetro pH interferiria no sistema de adsorção.

Novamente, foram utilizadas as condições escolhidas nos estudos anteriores para execução do procedimento.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: t=28 h; T=70°C; Ci=7568 mg/L; m/v=202,5 mg/mL

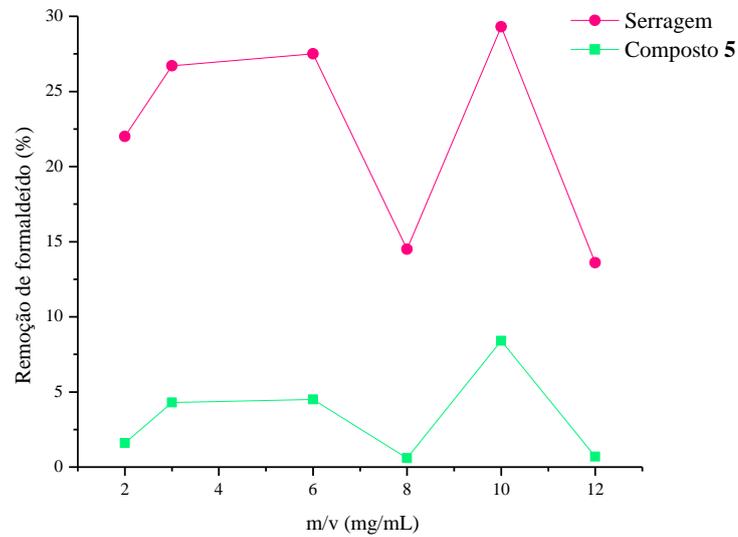
Parâmetros variáveis: pH=2,4,6,8,10 e 12

Procedimento realizado em duplicata. Resultados apresentados em função da média aritmética dos valores.

Realizado com S e seu derivado: composto **5**.

A remoção de formaldeído em função do pH pode ser visualizada no **Gráfico 7**, enquanto na **Tabela 13** observam-se os resultados obtidos durante a realização do experimento.

Gráfico 7 – Remoção de formaldeído em função do pH para S e composto 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 13 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação do pH para S e composto 5

pH	REMOÇÃO CH ₂ O (%) - S	REMOÇÃO CH ₂ O (%) – COMPOSTO 5
2	22,0	1,6
4	26,7	4,3
6	27,5	4,5
8	14,5	0,6
10	29,3	8,4
12	23,6	0,7

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

A partir dos resultados da **Tabela 13**, verifica-se que o padrão de comportamento dos gráficos da remoção de formaldeído em função do pH nos estudos finais de avaliação do

parâmetro é similar ao observado nos estudos preliminares. Em todos os estudos, a mínima remoção de formaldeído pelos substratos é encontrada no $\text{pH} = 8$, que é o natural da solução.

Nos casos em que o pH é muito ácido ou muito básico ($\text{pH}=2$ e $\text{pH}=12$), a adsorção também é prejudicada. Acredita-se que, nesses casos, a quimissorção seja susceptível ao aumento ou diminuição dos íons hidrônio ou hidróxido, e que o seu excesso seja responsável pelo deslocamento do equilíbrio para a formação do composto sem a molécula de CH_2OH em sua estrutura, ou seja, do material de partida da reação.

Entretanto, em $\text{pH} = 4,6$ e 10 são encontrados nos gráficos máximos locais de adsorção, sendo o máximo global atingido em $\text{pH}=10$ para todos os adsorventes utilizados. Como já mencionado anteriormente, acredita-se que a explicação para os fenômenos observados esteja na catálise ácida e básica (Página 64, **Figuras 35, 36, 37 e 38**).

Visando-se uma maior relação custo-benefício e a não utilização de gastos com reagentes para controle da concentração de íons na solução a ser tratada, decidiu-se por utilizar o pH da solução de formaldeído empregada ($\text{pH} = 6$) para continuação dos estudos.

4.4.2.5. Estudos finais de avaliação do parâmetro: Concentração inicial da solução de formaldeído (C_i) e estudo das isotermas de adsorção

Após os estudos de avaliação dos parâmetros t , T , m/v e pH a serem utilizados no processo de remoção de formaldeído, foram observadas grandes dificuldades na interpretação dos dados obtidos. Com a finalidade de compreender melhor a natureza da interação entre o poluente e o adsorvente e expressar de uma maneira mais eficaz o processo de adsorção vigente, fez-se os estudos das isotermas de adsorção.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $t=28$ h; $T=70^\circ\text{C}$; $m/v=202,5$ mg/mL; $\text{pH}=6$

Parâmetros variáveis: $C_i=358, 1966, 3912, 4112, 5844$ e 8424 mg/L.

Procedimento realizado em duplicata. Resultados apresentados em função da média aritmética dos valores.

Realizado com **S** e seu derivado: composto **5**.

Os resultados obtidos para a S e composto **5**, com assim como os valores de q calculados a partir da **Equação 2** (Página 24), podem ser visualizados nas **Tabelas 14 e 15**.

Tabela 14 - Resultados obtidos durante o estudo de isoterms de adsorção para S

Co (mg/L)	Ceq (mg/L)	q (mg/g)	REMOÇÃO CH ₂ O (%)
358	92	1,32	74,2
1966	726	6,14	63,0
3912	1792	10,5	54,2
4112	1872	11,1	54,5
5844	3024	14,0	48,2
8424	4872	17,6	42,2

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 15 - Resultados obtidos durante o estudo de isoterms de adsorção para o composto 5

Co (mg/L)	Ceq (mg/L)	q (mg/g)	REMOÇÃO CH ₂ O (%)
358	303	0,27	15,4
1966	1745	1,09	11,2
3912	3552	1,78	9,20
4112	3726	1,91	9,39
5844	5409	2,15	7,44
8424	7951	2,19	5,61

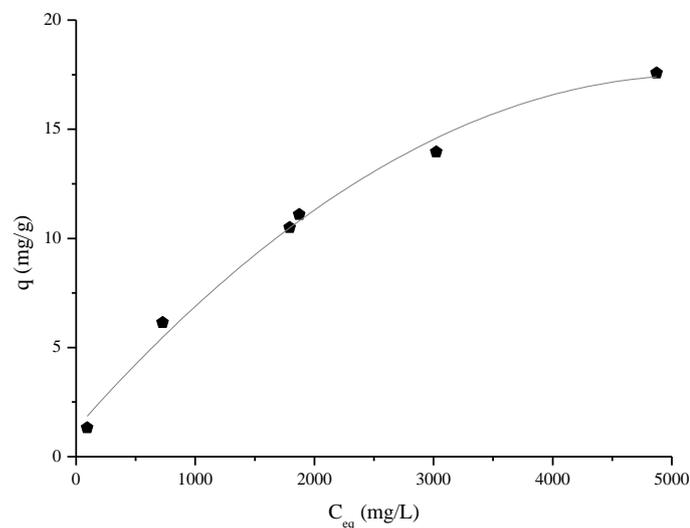
Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Grande parte dos trabalhos e estudos sobre isotermas de adsorção encontrados na literatura utilizam a linearização das isotermas como forma de obtenção dos parâmetros do modelo. Entretanto, esse método é considerado simplificado e não considera desvios da isoterma ajustada na análise dos dados (LINHARES *et al.*, 2008).

A fim de se determinar o melhor modelo para descrição do processo de adsorção de formaldeído pelos substratos, utilizou-se a análise de regressão não linear através da ferramenta Solver® do Microsoft Excel®, em que a SQ_E é minimizada através de um algoritmo apropriado em um processo cíclico (ESTEVES, 2008). Para a utilização da respectiva ferramenta, são necessárias estimativas dos parâmetros a serem determinados e otimizados pelo algoritmo (ESTEVES, 2008). Dessa maneira, as linearizações dos modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizadas como forma de auxílio para ferramenta descrita, a fim de se obter valores iniciais dos parâmetros para utilização da regressão não-linear.

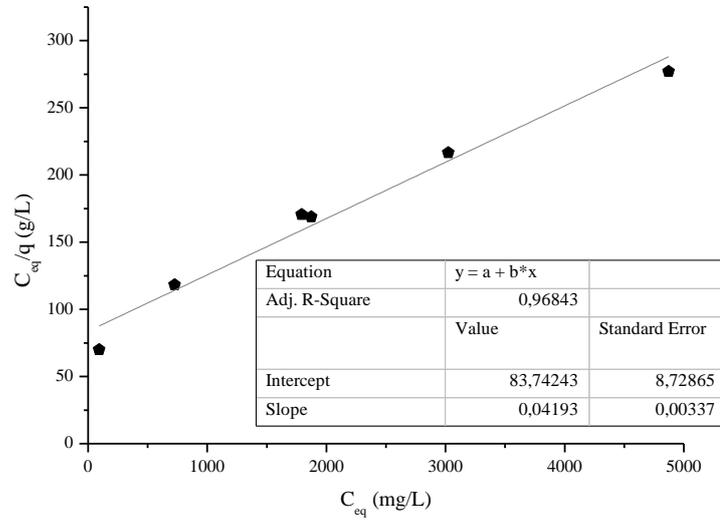
A isoterma de adsorção de S e suas linearizações seguindo o modelo de Langmuir e Freundlich podem ser visualizadas nos **Gráficos 8, 9 e 10**.

Gráfico 8 - Isoterma de adsorção experimental para S



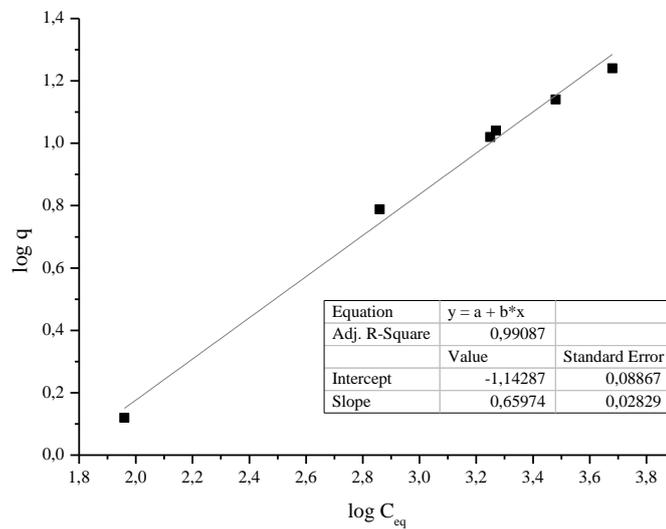
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 9 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Langmuir para S



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 10 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Freundlich para S



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

A partir dos ajustes das isotermas pelo modelo descrito por Langmuir e Freundlich, calculou-se as estimativas dos parâmetros q_m , K_L , K_F e c através das **Equações 3 e 4** (Página 24) previamente descritos como massa de soluto necessária para saturar a monocamada de

adsorvente, constante de Langmuir, constante de Freudlinch e fator de heterogeneidade, respectivamente.

$$b = \frac{1}{q_m} = 0,04193 \therefore q_m = \frac{1}{0,04193} = 23,85 \text{ mg/g}$$

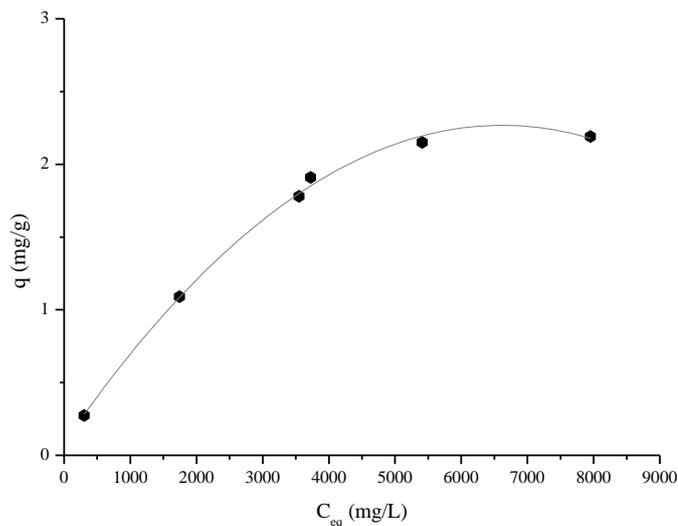
$$a = \frac{1}{q_m \cdot K_L} = 83,7424 \therefore K_L = \frac{1}{83,74 \times 23,85} = 0,0005 \text{ L/g}$$

$$a' = \log K_F = -1,1429 \therefore K_F = 10^{-1,1429} = 0,072 \text{ mg/g}$$

$$b' = \frac{1}{c} = 0,6597 \therefore c = \frac{1}{0,6597} = 1,51$$

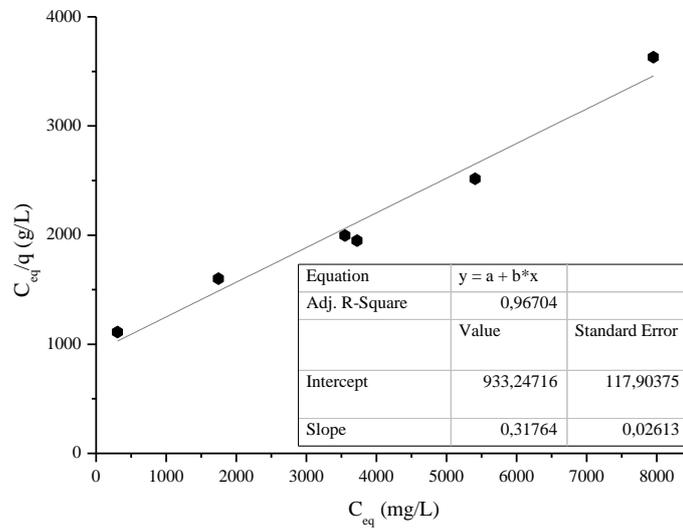
Para comparação dos dados, o mesmo foi realizado para o benzoato de celulose, cuja isoterma e suas linearizações segundo os dois modelos descritos podem ser observadas nos **Gráficos 11, 12 e 13**.

Gráfico 11 - Isotherma de adsorção experimental para o composto 5



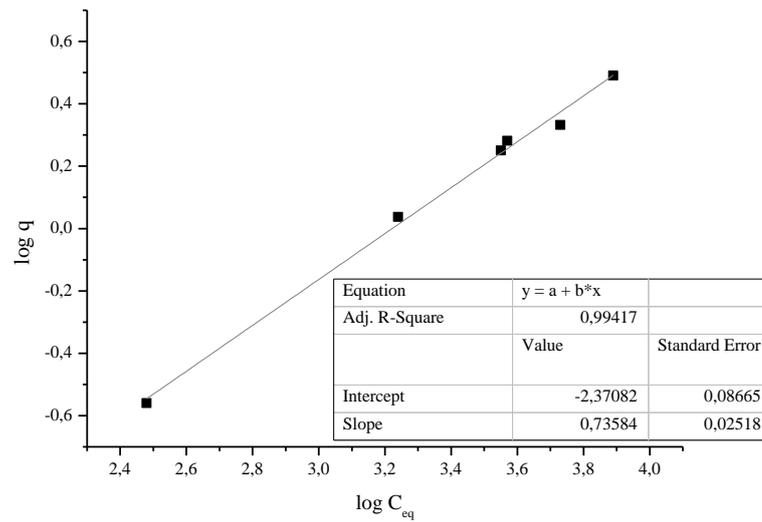
Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 12 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Langmuir para o composto 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 13 - Linearização da isoterma de adsorção utilizando o modelo de Freundlich para o composto 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Calculou-se os mesmos parâmetros que determinam a capacidade máxima de adsorção do substrato, q_m , K_L , K_F e c para o composto **5**, através do ajuste dos dados e pelas **Equações 3 e 4** (Página 24).

$$b = \frac{1}{q_m} = 0,31764 \therefore q_m = \frac{1}{0,31764} = 3,15 \text{ mg/g}$$

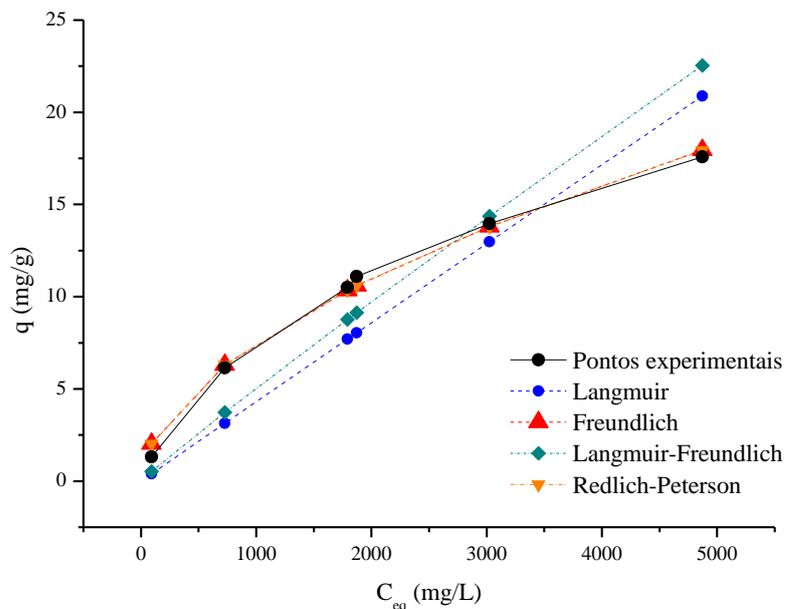
$$b = \frac{1}{q_m \cdot K} = 993,25 \therefore K_L = \frac{1}{3,15 \times 993,25} = 0,0003 \text{ L/g}$$

$$a' = \log K_F = -2,3708 \therefore K_F = 10^{-2,3708} = 0,00426 \text{ mg/g}$$

$$b' = \frac{1}{c} = 0,7358 \therefore c = \frac{1}{0,7358} = 1,36$$

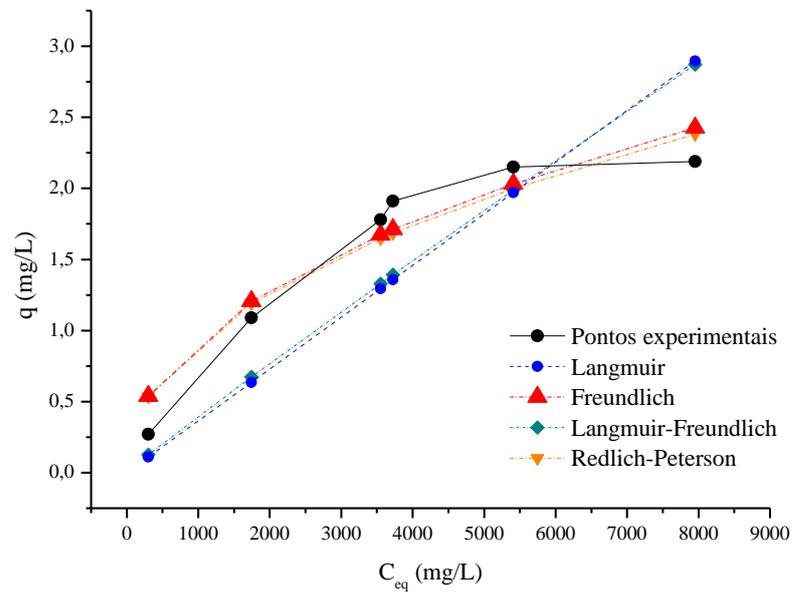
A partir das estimativas iniciais dos parâmetros, foi possível, então a utilização da ferramenta Solver® e a construção das isotermas seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (Sips) e Redlich-Peterson. As isotermas para S e o composto **5** a partir dos modelos descritos podem ser visualizadas nos **Gráficos 14 e 15**, respectivamente. Na **Tabela 16**, encontram-se os parâmetros das isotermas obtidos pela aplicação do modelo não linear.

Gráfico 14 - Isotermas de adsorção de formaldeído pela S



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Gráfico 15 - Isotermas de adsorção de formaldeído pelo composto 5



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de adsorção dos adsorventes utilizados

	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			Redlich-Peterson			
	K_L (L/g)	q_m (mg/g)	R^2	K_F (mg/g)	c	R^2	K_{LF} (L/g)	q_m (mg/g)	R^2	K_{RP} (mL/g)	a_{RP} (L/mg)	c	R^2
S	$1,06 \times 10^{-6}$	4046,31	0,76	$1,68 \times 10^{-1}$	1,82	0,99	$1,78 \times 10^{-6}$	4046,4	0,77	3128,54	18632,03	0,45	0,99
Composto 5	$8,38 \times 10^{-8}$	4346,65	0,59	$3,87 \times 10^{-2}$	2,17	0,93	$1,33 \times 10^{-7}$	4050,07	0,53	1207,31	30486,01	0,54	0,93

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Como pode ser observado na **Tabela 15** e nos **Gráficos 14 e 15**, os modelos de Freundlich e de Redlich-Peterson são os que melhor se adaptam à isoterma obtida pelos valores experimentais. Para esses modelos, os valores do coeficiente de correlação R^2 são de 0,99 para S e 0,93 para o composto **5**. Entretanto, o modelo de Redlich-Peterson aproxima-se do modelo de Freundlich quando os valores de $a_{rp}C_e^c$ são muito maiores que 1 (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011), o que ocorre no estudo realizado. Dessa maneira, pode-se dizer que o modelo matemático descrito por Freundlich é o que descreve melhor os dados de adsorção do experimento realizado.

No modelo mais antigo de descrição de adsorções não ideais e reversíveis em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias diferentes, que variam em função da cobertura da superfície: os que possuem maior energia são ocupados primeiro, até que sua energia de adsorção decresça exponencialmente e complete o processo (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010; TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

A constante K_F está relacionada à capacidade de adsorção, enquanto o valor de c está relacionado à intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície: quanto maior valor de $1/c$, menos heterogênea é a superfície e mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorbato (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010).

A maioria dos valores de $1/c$ é menor que 1, indicativos da existência de processos favoráveis de adsorção (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011; FOO; HAMEED, 2010). Comparando-se os valores dos parâmetros obtidos para S e seu derivado, observa-se que a constante K_F para S ($1,68 \times 10^{-1}$ L/g) é maior que a do composto **5** ($3,87 \times 10^{-2}$ L/g), indicando uma capacidade de adsorção também maior.

Em relação ao fator de heterogeneidade, pode-se sugerir uma maior intensidade de adsorção entre o formaldeído e S, além de uma menor heterogeneidade da superfície ($1/c=0,55$) se comparado ao seu derivado ($1/c=0,46$).

Através dos valores dos parâmetros encontrados, pode-se dizer que S, sem nenhuma derivatização, é um melhor adsorvente de formaldeído em solução que seu derivado (composto **5**), cujo modelo de Freundlich melhor explica o fenômeno de possível adsorção ocorrente do sistema.

4.4.3. Utilização das soluções do laboratório de anatomia (ICB)

Para a finalização do trabalho, decidiu-se utilizar as soluções de formaldeído retiradas diretamente dos tanques de cadáveres com concentração aproximada de 10% no procedimento, com o objetivo de determinar a quantidade de formaldeído adsorvida pelos adsorventes durante o processo e verificar como e se a matéria orgânica presente em solução seria capaz de influenciar o procedimento.

Condições reacionais:

Parâmetros fixos: $t=28$ h; $T=70^{\circ}\text{C}$; $m/v=202,5$ mg/mL; $\text{pH}=6$; $C_i=22880$ mg/L

Procedimento realizado em duplicata. Resultados apresentados em função da média aritmética dos valores.

Realizado com S e seus derivados: compostos **5** e **8**.

Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 17**.

Tabela 17 - Resultados obtidos durante os estudos de avaliação utilizando soluções de formaldeído dos tanques de cadáveres, para S, compostos 5 e 8

REMOÇÃO CH_2O (%) - S	REMOÇÃO CH_2O (%) – COMPOSTO 5	REMOÇÃO CH_2O (%) – COMPOSTO 8
65,3	50,4	36,7

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Observando-se os dados obtidos após a remoção de formaldeído pelos adsorventes utilizando-se os parâmetros previamente estudados, verifica-se um máximo de remoção obtido por S de 65,3%. Esse valor condiz com os valores dos parâmetros obtidos através da construção da isoterma de Freundlich, que indica que S é um melhor adsorvente para remoção de formaldeído que seus derivados.

Apesar de ter sido utilizada uma solução muito mais concentrada que a utilizada durante os estudos de avaliação dos parâmetros, observa-se uma remoção maior de formaldeído e acredita-se que possivelmente a matéria orgânica tenha uma forte influência no processo.

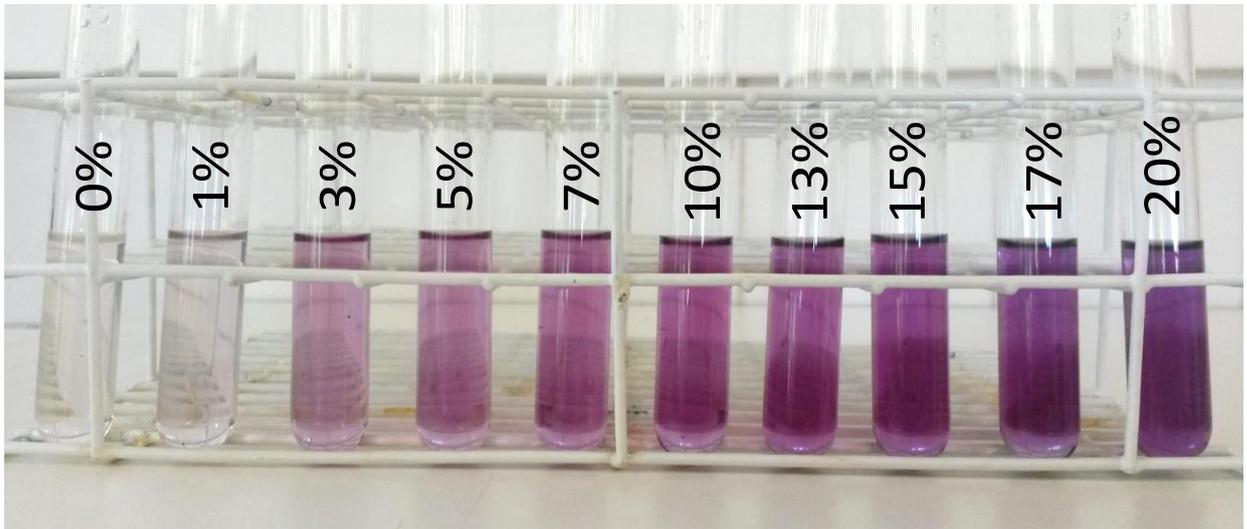
Outro aspecto importante desse estudo inclui a concentração de formaldeído na solução dos tanques anatômicos (Ci), muito diferente da concentração a ser utilizada para conservação das peças anatômicas e cadáveres (100000 mg/L). Este pode ser um fator crítico para a ocorrência de maiores desperdícios relacionados à utilização da substância, já que a concentração utilizada, não mantendo seu efeito de conservação de maneira efetiva, é substituída por novas soluções sem a devida necessidade. A escala colorimétrica preparada para auxílio da determinação de formaldeído nos tanques pelos técnicos pretende diminuir ou sanar o problema.

4.5 DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO POR COMPARAÇÃO COLORIMÉTRICA NOS LABORATÓRIOS DE ANATOMIA

Uma dificuldade encontrada para os técnicos que trabalham nos laboratórios de anatomia da Universidade Federal de Juiz de Fora é a determinação da concentração de formaldeído nos tanques de cadáveres, que deve ser de aproximadamente 10% para conservação dos corpos. Como os técnicos desconhecem metodologias para determinar a concentração da substância, acabam utilizando soluções mais diluídas, ocasionando maiores gastos com o descarte dos resíduos de formaldeído. Visando minimizar ou até mesmo sanar o respectivo problema, é possível a utilização da adaptação do método NIOSH 3500, empregada no trabalho, para controle da concentração de formaldeído nos tanques.

Sugere-se que os técnicos retirem uma alíquota de 50 μ L da solução de formaldeído e diluam em 250 mL de água. Em seguida, uma nova alíquota de 500 μ L da solução diluída deve ser transferida para um tubo de ensaio, completando-se seu volume com 3,5 mL de bissulfito de sódio, adicionando-se, em seguida, 100 μ L de solução de ácido cromotrópico 1% e 6 mL de ácido sulfúrico 96%. Após 20 minutos de resfriamento da solução, sua coloração deve ser comparada com os padrões fornecidos pela **Figura 40**. É importante ressaltar a importância da minimização de erros experimentais, durante todo o procedimento, devido à alta sensibilidade do método analítico NIOSH 3500 utilizado.

Figura 40 - Padrão a ser utilizado para controle da concentração de formaldeído nos tanques de cadáveres



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Devido às características carcinogênicas, tumorigênicas e teratogênicas do formaldeído, o controle da concentração dessa substância é de extrema importância para os trabalhadores que estão em contato com o formaldeído diariamente. Estudos verificaram um aumento significativo de câncer nasofaríngeo em um grupo de trabalhadores americanos expostos à substância (SURUDA *et al.*, 1993), a maior probabilidade de câncer no pulmão de trabalhadores britânicos de diferentes indústrias químicas após a exposição ao formaldeído (COGGON *et al.*, 2003) e confirmaram uma relação entre a exposição à essa substância e doenças no sistema linfocitopoiético (FREEMAN *et al.*, 2009).

Segundo a Administração Ocupacional de Segurança e Saúde, dentre os cenários ocupacionais de maior risco, cujos postos de trabalho apresentam maior número de exposições a concentrações elevadas de formaldeído, encontram-se os laboratórios de anatomia. A forma de exposição dos trabalhadores e estudantes nesses ambientes consistem na inalação do gás ou vapor liberado e absorção cutânea por contato acidental com formaldeído existente na solução fixadora e pelo líquido conservante dos cadáveres e peças anatômicas. Essa organização também estabeleceu um limite de exposição em uma concentração de 0,75 ppm por 8 horas de trabalho. Em meio aquoso, o contato direto com soluções de formaldeído de concentrações variando de 1% a 2% podem ocasionar irritações na pele, de 5% a 25% são irritantes, enquanto que concentrações superiores a 25% são corrosivas. Além disso, exposições de longa duração podem conduzir a dermatoses alérgicas por contato (PROGRAMA INTERNACIONAL DE SEGURANÇA QUÍMICA, 1991).

Fica evidente a necessidade da utilização da substância formaldeído com cautela e consciência de seus riscos para a saúde. Através dessa metodologia, é possível que os técnicos controlem a concentração de formaldeído nos tanques não só no momento de seu descarte, mas como também durante todo o processo de conservação dos corpos, evitando assim gastos indesejáveis e inadequados devido à utilização de soluções sem concentração definida e que podem eventualmente prejudicar a saúde dos trabalhadores e estudantes que permanecem em contato com a substância diariamente.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foram sintetizados três derivados de celulose a partir de CMC e dois derivados de celulose a partir de S, sem nenhum pré-tratamento, que foram empregados para adsorção de formaldeído em soluções de formol, visando minimizar ou até mesmo sanar o problema relacionado ao descarte dessas soluções nos laboratórios de anatomia do ICB da UFJF. O estudo foi direcionado para a utilização de S e seus derivados a fim de se obter uma maior relação custo-benefício no processo. Tanto os resultados dos estudos preliminares quanto dos estudos finais demonstraram a existência de processos complexos, reversíveis e simultâneos, em que a mínima variação de parâmetros como t , T , m/v , C_i e pH provoca grandes alterações nos resultados. Apesar dessas dificuldades, estudos indicaram $t=28$ h; $T=70^\circ\text{C}$; $m/v=202,5$ mg/mL e $pH=6$ como parâmetros ideais para a remoção dentro da faixa estudada.

É possível sugerir, a partir dos estudos realizados, que a remoção de formaldeído não seja resultado de reações cruzadas do tipo Bakelite, e sim de fenômenos de adsorção entre a superfície do adsorvente e as moléculas em solução. Também se acredita que haja uma predominância da adsorção física sobre a adsorção química, devido à reversibilidade apresentada pelo processo.

A fim de se obter uma melhor descrição dos processos de adsorção envolvidos nos estudos, construíram-se os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. O modelo de Freundlich foi o que melhor se adaptou aos dados obtidos experimentalmente, considerando o processo envolvido de adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas. Através dos parâmetros calculados após a aplicação da regressão não-linear aos dados experimentais, pode-se dizer que S consiste em um melhor adsorvente para a remoção de formaldeído em soluções aquosas se comparado ao composto **5**, já que sua capacidade e intensidade de adsorção é consideravelmente maior. Esse fato pode ser relacionado à menor hidrofobicidade de S.

Utilizando-se os parâmetros estudados ($t=28$ h; $T=70^\circ\text{C}$; $m/v=202,5$ mg/mL; $pH=6$; $C_i=22880$ mg/L), foi possível remover 65,3% de formaldeído em solução, utilizando as soluções dos tanques de cadáveres. O que chamou a atenção nesse estudo foi que, apesar da utilização de uma solução bem mais concentrada que as utilizadas nos estudos, a adsorção de formaldeído também foi maior. Acredita-se, portanto, na influência positiva da matéria orgânica no processo de adsorção de formaldeído pelos substratos naturais. Além disso, a concentração inicial observada para a solução retirada dos tanques (22880 mg/L) é,

entretanto, muito divergente da concentração 100000 mg/L necessária para conservação dos corpos nos laboratórios de anatomia, o que está diretamente relacionado ao aumento dos gastos com esses resíduos.

Na **Tabela 18**, encontra-se uma comparação entre os possíveis métodos para a remoção de formaldeído, que incluem processos aeróbios, anaeróbios e processos oxidativos avançados (POA's) e o método proposto.

Tabela 18 - Comparação entre os métodos vigentes e o método proposto para tratamento das soluções de formaldeído

	PROCESSOS AERÓBIOS (LU; HEGEMANN, 1998)	PROCESSOS ANAERÓBIOS (PEREIRA; ZAIAT, 2009)	POA (FONSECA; NOGUEIRA; MARCHI, 2010)	MÉTODO PROPOSTO
CONCENTRAÇÃO DE CH₂O UTILIZADA (mg/L)	2000 a 4000	111,3 a 1104,4	500 a 1100	300 a 23000
REMOÇÃO (%)	90,0	99,3	100	65,7
DESVANTAGENS	Alto consumo de energia	Ação desinfetante do formaldeído caracterizada como tóxica para a digestão biológica. Processa-se em baixas concentrações e inviabiliza o tratamento por batelada (exige adaptação da biomassa).	Processo relativamente caro e dificuldades em sua implementação em grande escala: fontes de radiação, eletrodos, adição constante de reagentes instáveis e possível consumo dos radicais hidroxila em reações paralelas, podendo formar intermediários mais tóxicos que os poluentes iniciais.	Metodologia ainda não aplicável: necessária a verificação dos efeitos de matriz, aprofundamento dos estudos relacionados aos parâmetros para posterior esclarecimento do equilíbrio envolvido e otimização do processo. Provável utilização de outros métodos de tratamento antes ou após a utilização do processo.
VANTAGENS	Utilização de altas concentrações de contaminantes a serem removidas.	Degradação de resíduos de maneira eficiente sob um baixo custo operacional (baixo consumo de energia).	Possível mineralização completa do efluente, utilização para concentrações muito baixas como pré ou pós tratamento, geração mínima ou nenhuma de resíduos.	Simplicidade do procedimento e utilização de adsorvente com baixo valor agregado proporcionando melhor relação custo-benefício. Utilização de elevadas concentrações do poluente.

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Através das informações contidas na **Tabela 18**, fica evidente a necessidade do investimento na elaboração de novos processos para a remoção de formaldeído das soluções aquosas dos laboratórios de anatomia. Os processos aeróbios deram lugar aos processos anaeróbios devido ao alto consumo de energia. Os processos anaeróbios, entretanto, apesar de mais baratos, processam-se em baixas concentrações e possuem grande influência da DBO das soluções, que pode se apresentar tóxica para a digestão biológica em determinadas concentrações. Os POA's, apesar de apresentarem grande eficiência, são relativamente caros e podem gerar intermediários mais tóxicos que os poluentes iniciais. A metodologia proposta ainda necessita de mais estudos para posterior aplicação, mas se elaborada, consiste em uma alternativa viável para a remoção de formaldeído nas soluções de laboratórios de anatomia devido à utilização de um adsorvente com baixo valor agregado.

Dessa maneira, como perspectivas futuras do trabalho, pode-se mencionar a construção de uma metodologia analítica para a verificação dos efeitos de matriz, a determinação da geometria e fluxo de formaldeído necessários para a construção de uma estação de tratamento para a substância, além da avaliação da necessidade de utilização de outras técnicas de adsorção para sua funcionalização e obtenção de uma solução final de formaldeído com concentração inferior a 0,1 mg/L, não necessitando de custos relacionados ao seu descarte. Outra perspectiva inclui ensaios para a determinação da DBO das soluções de formaldeído nos tanques anatômicos e a verificação de sua influência durante todo o processo de adsorção.

6 MATERIAIS E MÉTODOS GERAIS

As reações foram acompanhadas por cromatofolhas com sílica gel suportadas em placa de alumínio com o indicador de fluorescência F₂₅₄. Foi utilizada lâmpada de ultravioleta (254 nm) como revelador. Foram utilizados solventes P.A. VETEC, PROQUIMIOS ou QUIMIS e reagentes SIGMA-ALDRICH nas reações e purificações. A serragem utilizada no trabalho foi concedida pela Carpintaria Juiz de Fora LTDA., enquanto a celulose microcristalina, pelo Departamento de Farmácia e Bioquímica da Universidade Federal de Juiz de Fora.

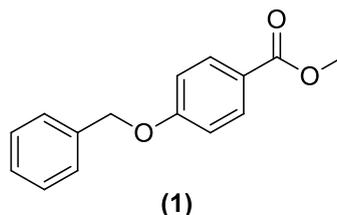
Todos os substituintes sintetizados foram caracterizados por faixa de fusão, espectroscopia no infravermelho, além da Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C. Os derivados de serragem e celulose sintetizados foram caracterizados por IV, RMN de ¹H e ¹³C. A determinação de formaldeído nas amostras foi realizada utilizando-se uma adaptação do método NIOSH 3500 dos Centros de Controle e Prevenção de Doenças. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram realizados nos aparelhos BRUKER AVANCE DRX HD 500 – 500 MHz para ¹H e 125 MHz para ¹³C no Departamento de Química, situado no Instituto de Ciências Exatas da UFJF. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm. As faixas de fusão foram determinadas utilizando-se o aparelho modelo MQAPF-301 MICROQUÍMICA no Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora. Os espectros de infravermelho dos compostos foram obtidos no aparelho BRUKER ALPHA FT-IR no Departamento de Química da UFJF. A determinação de formaldeído nas amostras foi realizada utilizando-se o aparelho de ultravioleta modelo UV-1800 SHIMADZU também no Departamento de Química da UFJF.

6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

6.1.1. Síntese e caracterização do composto 1

Em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 10 mmol do composto 4-hidroxibenzoato de metila, 10 mL de acetona, 1,3 mmol de carbonato de potássio, 0,05 mmol de iodeto de potássio e 1,1 mmol de cloreto de benzila. A mistura foi colocada em

aquecimento a 100°C sob refluxo e agitação por 8 horas. Após esse intervalo de tempo e confirmação do término da reação por CCD, adicionou-se aproximadamente 20 mL de acetona no balão da reação. Em seguida, após agitação, o sobrenadante da mistura foi transferido para um balão de 250 mL utilizando-se uma pipeta de Pasteur. Repetiu-se o procedimento de lavagens três vezes. O produto foi obtido após evaporação do solvente utilizado seguida de posterior recristalização, utilizando-se etanol como solvente.



F.M.: C₁₅H₁₄O₃

M.M.: 242,28 g/mol

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 94%

Partindo-se de 10 mmol (1,52 g) do 4-hidroxibenzoato de metila, esperaria obter-se 10 mmol (2,42 g) do composto **1**. Obteve-se 2,27g.

$$2,42 \text{ g} - 100\%$$

$$2,27 \text{ g} - x$$

$$x=94\%$$

Faixa de fusão: exp.:99,9 –100 °C; lit.: 98 – 100°C (FORREST *et al.*, 1951)

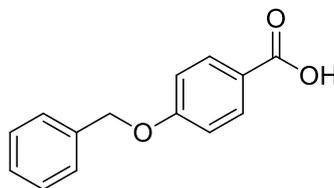
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3,90 (3H, s, CH₃); 5,13 (2H, s, CH₂); 7,01 (2H, d, *J* = 10 Hz, H-4); 7,34-7,45 (5H, m, H-8,H-9 e H-10); 8,01 (2H, d, , *J* = 10 Hz, H-5)

RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 52,07; 70,29; 114,66; 123,04; 127,69; 128,41; 128,88; 131,81; 136,45; 162,68; 167,02

6.1.2. Síntese e caracterização do composto **2**

Em um balão de 250 mL adicionou-se 20 mmol do composto **1**, 30 mL de THF e 60 mL de uma solução de hidróxido de sódio 10%. A mistura foi deixada em aquecimento a 80°C, refluxo e agitação por 4 horas. Após a confirmação do término da reação por CCD, adicionou-se no balão da reação certo volume de solução de ácido clorídrico 10% até pH inferior a 2. Após a precipitação de um sólido branco, o balão foi filtrado com água destilada

gelada e o produto obtido foi deixado secar na estufa a 100°C para a remoção completa de água do composto.



(2)

F.M.: C₁₄H₁₂O₃

M.M.: 228,24 g/mol

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 90%

Partindo-se de 20 mmol (4,84 g) do composto **1**, esperaria obter-se 20 mmol (4,56 g) do composto **2**. Obteve-se 4,11 g.

$$4,56 \text{ g} - 100\%$$

$$4,11 \text{ g} - x$$

$$x = 90\%$$

Faixa de fusão: exp.: 191,7 – 191,9°C; lit.: 191 – 192°C (TRANCHIMAND *et al.*, 2006)

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5,15 (2H, s, CH₂); 7,03 (2H, d, *J* = 10 Hz, H-4); 7,34-7,45 (5H, m, H-8, H-9 e H-10); 8,07 (2H, d, *J* = 10 Hz, H-5)

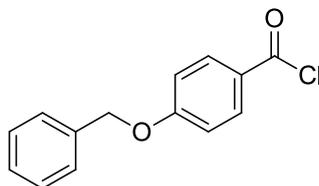
RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 70,39; 114,83; 122,02; 127,70; 128,48; 128,92; 132,58; 136,36; 163,39; 170,99

IV (ATR), ν (cm⁻¹): 1253 (ν C-O), 1438 (ν C=C), 1604 (ν C=C), 1717 (ν C=O), 2953 (ν =C-H), 3428 (ν O-H)

6.1.3. Síntese e caracterização do composto **3**

Foram adicionados, em um balão de 100 mL, 0,88 mmol do composto **2**, 4 mL de diclorometano anidro, 5 gotas de DMF e 3 mmol de cloreto de tionila. A mistura foi deixada em aquecimento a 80°C, agitação e refluxo durante 4 horas. Para favorecer a eliminação do cloreto de tionila, foram adicionados no balão da reação aproximadamente 20 mL de diclorometano anidro, deixando-se a mistura em aquecimento a 90°C até a evaporação do

volume de diclorometano adicionado. Repetiram-se as lavagens por três vezes. O produto foi obtido evaporando-se o restante do solvente adicionado no rotavapor.



(3)

F.M.: C₁₄H₁₁O₂Cl

M.M.: 246,69 g/mol

Características físicas: Sólido amarelo.

Rendimento: 89% Partindo-se de 0,88 mmol (0,201 g) do composto **2**, esperaria obter-se 0,88 mmol (0,217 g) do composto **2**. Obteve-se 0,193 g.

$$0,217 \text{ g} - 100\%$$

$$0,193 \text{ g} - x$$

$$x = 89\%$$

Faixa de fusão: exp.:110,1 –110,4 °C; lit.:110°C (CAVALLITO E JOHANNES, 1943)

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5,17 (2H, s, CH₂); 7,05 (2H, d, *J* = 10 Hz, H-4); 7,37-7,43 (5H, m, H-8,H-9 e H-10); 8,07 (2H, d, , *J* = 10 Hz, H-5)

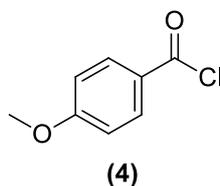
RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 70,66; 115,27; 125,92; 127,70; 128,67; 129,00; 134,24; 135,83; 164,70; 167,36

IV (ATR), ν (cm⁻¹): 686 (ν C-Cl), 998 (ν =C-C), 1150 (ν C-O), 1244 (ν C-O), 1430 (ν C=C), 1597 (ν C=C), 1683, 1725 (ν C=O), 2877 (ν C-H), 3030 (ν =C-H), 3744 (harmônica ν C=O)

6.1.4. Síntese e caracterização do composto **4**

Em um balão de 100 mL, foram adicionados 33 mmol do ácido 4-metoxibenzoico, 30 mL de diclorometano anidro e 100 mmol de cloreto de tionila. A mistura foi deixada em aquecimento (80°C), agitação e refluxo durante 40 min. Com o intuito de favorecer a evaporação do cloreto de tionila, foram adicionados no balão da reação aproximadamente 30 mL de diclorometano anidro, deixando-se a mistura em aquecimento a 100°C até a

evaporação do volume de diclorometano adicionado. As lavagens foram repetidas por três vezes. O produto foi obtido evaporando-se o restante do solvente adicionado.



F.M.: C₈H₇O₂Cl

M.M.: 170,55 g/mol

Características físicas: Óleo amarelo.

Rendimento: 93%

Partindo-se de 33 mmol (5,02 g) do ácido 4-metoxibenzoico, esperaria obter-se 33 mmol (5,63 g) do composto **4**. Obteve-se 4,15 mL (d=1,261 g/mL, m= 5,24 g)

$$5,63 \text{ g} - 100\%$$

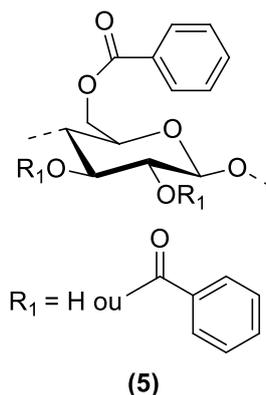
$$5,24 \text{ g} - x$$

$$x = 93\%$$

IV (NaCl), v (cm⁻¹): 652 (v C-Cl); 882 (v C=C); 1158 (v C-O); 1267 (v C=O); 1467 (v C=C); 1602; (v C=C) 1732; 1771 (v C=O); 2942 (v C-H); 3016 (v =C-H); 3671 (harmônica v C=O)

6.1.5. Síntese e caracterização do composto **5**

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 6,2 mmol de CMC ou S, 5,0 mL de 1,2-dicloroetano, 25 mmol de piridina e 5,0 mL de cloreto de benzoíla. A mistura foi deixada em aquecimento a 100°C, refluxo e agitação durante 24 horas. Em seguida, adicionou-se no balão um volume de solução de bicarbonato de sódio 10% até pH aproximadamente 8,0 para hidrólise do excesso de cloreto de benzoíla. O produto foi isolado mediante filtração do meio utilizando água quente e metanol para as lavagens.



Composto 5 (CMC)

F.M.: C₂₇H₂₂O₈

M.M.: 474,00 g/mol (GS=3,0)

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 96%

Partindo-se de 6,2 mmol (2,00 g, considerando o dímero) de CMC, esperaria obter-se 6,2 mmol (2,92 g) do composto **5** (CMC). Obteve-se 2,81 g.

$$2,92 \text{ g} - 100\%$$

$$2,81 \text{ g} - x$$

$$x = 96\%$$

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3,08 (1H, s, H-4); 3,48 (1H, m, H-5); 3,63 (1H, s, H-6); 3,70 (1H, s, H-6); 4,30 (1H, s, H-2); 5,07 (1H, s, H-1); 5,28 (1H, s, H-3); 6,84-6,87 (2H, m, H_{AR}); 7,06-7,09 (1H, m, H_{AR}); 7,21-7,22 (2H, m, H_{AR}); 7,28-7,30 (2H, m, H_{AR}); 7,36-7,39 (2H, m, H_{AR}); 7,40-7,59 (2H, m, H_{AR}); 7,74 (4H, s, H_{AR}).

RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 62,12; 71,81; 72,78; 72,99; 75,68; 100,25; 128,15; 128,49; 128,63; 129,21; 129,40; 129,64; 129,99; 130,35; 133,46; 164,71; 165,10; 165,28

IV (ATR), ν (cm⁻¹): 701 (δ =C-H); 1020 (ν C-O); 1050 (ν C-O); 1244 (ν C-O); 1444 (ν C=C); 1603 (ν C=C); 1716 (ν C=O); 3061 (ν =C-H)

Composto 5 (S)

F.M.: C₂₇H₂₂O₈

M.M.: 451,95 g/mol (GS=2,79)

Características físicas: Sólido marrom.

Rendimento: 70%

Partindo-se de 6,2 mmol (2,00 g, considerando o dímero) de S, esperaria obter-se 6,2 mmol (2,79 g) do composto **5** (S). Obteve-se 1,94 g.

$$2,79 \text{ g} - 100\%$$

$$1,94 \text{ g} - x$$

$$x = 70\%$$

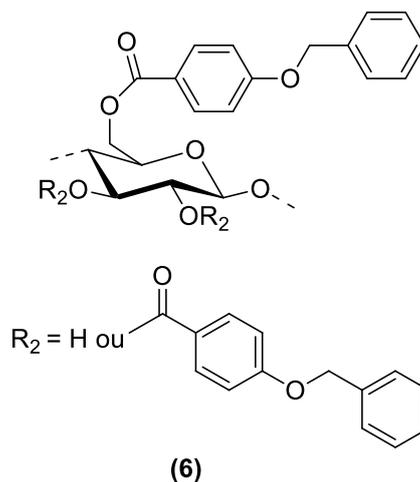
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4,60 (1H, t, *J*=5,5 e 6,0 Hz); 7,48-7,61 (7H, m, H_{AR}); 7,62-7,67 (3H, m, H_{AR}); 8,06-8,12 (1H, m, H_{AR}); 8,13-8,14 (3H, m, H_{AR})

RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 62,12; 72,67; 128,38; 128,49; 129,20; 129,60; 129,77; 130,18; 133,10; 133,65; 165,10

IV (ATR), ν (cm⁻¹): 708 (δ =C-H); 1020 (ν C-O); 1057 (ν C-O); 1256 (ν C-O); 1447 (ν C=C); 1603 (ν C=C); 1716 (ν C=O); 3064 (ν =C-H); 3320 (ν O-H)

6.1.6. Síntese e caracterização do composto **6**

Foram adicionados, em um balão de fundo redondo de 100 mL, 7,6 mmol de CMC, 2 mL de 1,2-dicloroetano, 0,2 mmol de piridina e 0,3 mmol do composto **3**. O sistema foi deixado em aquecimento a 100°C, refluxo e agitação durante 24 horas. Após o determinado período de reação, adicionou-se no balão da reação certo volume de solução de bicarbonato de sódio 10% até pH aproximadamente 8 para hidrólise do excesso do composto **3**. O produto foi isolado mediante filtração à vácuo do meio reacional utilizando-se água quente e metanol para lavagens.



F.M.: C₄₈H₄₀O₁₁

M.M.: 792,00 g/mol (GS = 3,0)

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 89%

Partindo-se de 7,6 mmol (2,46 g, considerando o dímero) de CMC, esperaria obter-se 7,6 mmol (6,02 g) do composto **6** (CMC). Obteve-se 5,36 g.

6,02 g – 100%

5,36 g – x

x = 89%

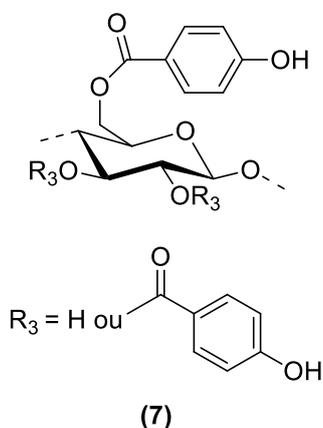
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3,07 (1H, s, H_{CEL}); 4,35 (1H, d, $J=7,0$ Hz, H_{CEL}); 4,38 (1H, d, $J=7,0$ Hz, H_{CEL}); 5,17 (75H, s, CH_2); 5,37 (1H, t, $J=5,0$ e $4,5$ Hz, H_{CEL}); 7,07 (76H, d, $J=10,0$ Hz, H-9); 7,37-7,47 (216H, m, H-14, H-15 e H-16); 8,11 (75H, d, $J=10,0$ Hz, H-10)

RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 60,93; 70,00; 70,26; 70,46; 70,61; 114,60; 115,16; 121,64; 127,68; 128,53; 128,92; 133,03; 134,34; 136,09; 162,40; 163,89

IV (ATR), ν (cm^{-1}): 699 (δ =C-H); 963 (harmônica ν C=O); 1043 (ν C-O); 1145 (ν C-O); 1225 (ν C-O); 1500 (ν C=C); 1598 (ν C=C); 1711 (ν C=O); 2928 (ν C-H); 3060 (ν =C-H)

6.1.7. Síntese e caracterização do composto 7

Em um balão de fundo redondo de 100 mL, adicionaram-se 0,62 mmol do composto **3**, 10 mL de THF e 0,062 mmol de paládio em carvão. A mistura foi colocada em atmosfera de hidrogênio em agitação, à temperatura ambiente durante 48 horas. A confirmação do término da reação foi realizada através de CCD. No balão da reação foram adicionados água e uma gota de hidróxido de amônio para pH \sim 9. Após a filtração do meio reacional utilizando-se THF para as lavagens, adicionou-se certo volume de solução de ácido clorídrico 10% até pH de aproximadamente 2. Observou-se a precipitação do produto desejado, que foi filtrado novamente e seco.



F.M.: $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_{12}$ (dímero)

M.M.: 444,00 g/mol (GS = 0,5, dímero)

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 90%

Partindo-se de 0,62 mmol (0,200 g, considerando o dímero) de CMC, esperaria obter-se 0,62 mmol (0,444 g) do composto **7** (CMC). Obteve-se 0,400 g.

$$0,444 \text{ g} - 100\%$$

$$0,400 \text{ g} - x$$

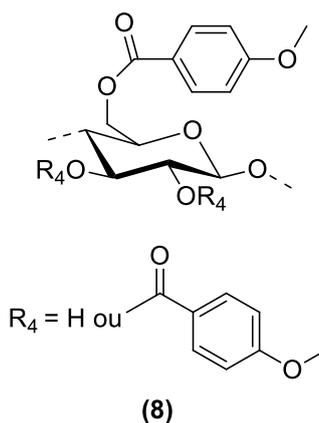
$$x = 90\%$$

RMN ¹H (500 MHz, D₂O), δ (ppm): 3,61 (1H, t, *J*=5,0 Hz, H_{CEL}); 3,70 (1H, s, H_{CEL}); 6,62 (2H, d, *J*=10,0 Hz, H_{AR}); 7,71 (2H, d, *J*=10,0 Hz, H_{AR}); 8,47 (1H, s, OH)

RMN ¹³C (125 MHz, D₂O), δ (ppm): 28,41; 34,03; 58,62; 61,53; 117,94; 131,62; 165,60

6.1.8. Síntese e caracterização do composto **8**

Foram adicionados, em um balão de fundo redondo de 100 mL, 1,5 mL do composto **4**, 2 mmol de CMC ou S, 4 mL de 1,2-dicloroetano e 7,8 mmol de piridina. A mistura foi deixada em aquecimento a 100°C, refluxo e agitação durante 24 horas. Após o determinado período de reação, o produto foi obtido filtrando-se à vácuo o meio reacional, utilizando-se éter etílico, água e metanol para as lavagens.



Composto 8 (CMC)

F.M.: C₃₀H₂₈O₁₁

M.M.: 564,00 g/mol (GS=3,00)

Características físicas: Sólido branco.

Rendimento: 86%

Partindo-se de 2 mmol (0,650 g, considerando o dímero) de CMC, esperaria obter-se 2 mmol (1,13 g) do composto **8** (CMC). Obteve-se 0,970 g.

1,13 g – 100%

0,97 g – x

x = 86%

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*⁶), δ (ppm): 3,89 (9H, s, H-12); 4,28 (1H, t, *J*= 5 e 10,0 Hz, H-2); 5,02 (1H, t, *J*=5,0 Hz, H-3); 7,02 (6H, d, *J*=10,0 Hz, H-10); 7,90 (6H, d, *J*=10,0 Hz, H-9)

RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*⁶), δ (ppm): 55,10; 55,43; 55,80; 113,81; 114,69; 120,20; 126,64; 131,34; 132,73; 143,41; 162,83; 164,56; 167,00

IV (ATR), ν (cm⁻¹): 768 (δ =C-H); 1017; 1094 (ν C-O); 1163 (ν C-O); 1259 (ν C-O); 1507 (ν C=C); 1602 (ν C=C); 1713 (ν C=O)

Composto 8 (S)

F.M.: C₃₀H₂₈O₁₁

M.M.: 564,00g/mol (GS=3,00)

Características físicas: Sólido marrom escuro.

Rendimento: 93%

Partindo-se de 2 mmol (0,650 g, considerando o dímero) de CMC, esperaria obter-se 2 mmol (1,13 g) do composto **8** (CMC). Obteve-se 0,350 g.

1,13 g – 100%

0,35 g – x

x = 31%

RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*⁶), δ (ppm): 3,82 (9H, s, H-12); 4,25 (1H, t, , *J*=5,0 Hz, H-2); 4,91 (1H, t, *J*=5,0 Hz, H-1); 5,00 (1H, t, *J*=5,0 Hz, H-3); 7,01 (6H, d, *J*=10,0 Hz, H-10); 7,89 (6H, d, *J*=10,0 Hz, H-9)

RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*⁶), δ (ppm): 29,46; 55,45; 113,83; 123,59; 125,34; 131,35; 133,30; 148,11; 162,85; 167,02.

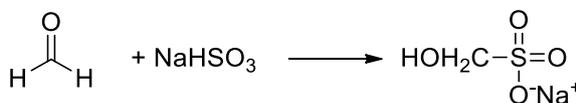
IV (ATR), ν (cm⁻¹): 766 (δ =C-H); 1026; 1084 (ν C-O); 1172 (ν C-O); 1257 (ν C-O); 1506 (ν C=C); 1601 (ν C=C); 1709 (ν C=O)

6.2 METODOLOGIA UTILIZADA PARA OS ESTUDOS DE REAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO NAS AMOSTRAS

Para os estudos preliminares e finais dos fenômenos envolvidos na remoção de formaldeído pelos adsorventes (compostos 5 (CMC e S), 6 (CMC) 8 (CMC e S), S), as massas dos adsorventes e os volumes da solução de formaldeído foram adicionados em frascos fechados e lacrados. Dependendo do estudo realizado, algum parâmetro (razão m/v, pH, Ci, t e T) foi variado, enquanto os outros foram mantidos constantes.

Após a avaliação do efeito do parâmetro durante a reação, alíquotas de, geralmente 50 µL, foram retiradas do sobrenadante da reação, transferidas para um béquer e diluídas para 30 mL de água destilada. Dependendo da concentração das amostras, esse fator de diluição foi modificado. Em seguida, 500 µL das amostras diluídas foram adicionados em tubos de ensaio contendo 3500 µL de solução de bissulfito de sódio 1%. Esta solução é adicionada, pois o bissulfito de sódio forma aductos com formaldeído, como mostra a **Figura 41**, minimizando assim, a polimerização intrínseca do material.

Figura 41 - Estabilização do formaldeído por bissulfito de sódio



Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

Em seguida, foram adicionados 100 µL de ácido cromotrópico (ácido 4,5-diidroxinaftaleno-2,7-dissulfônico) nos tubos. Os tubos foram agitados levemente para posterior adição de 6 mL de ácido sulfúrico 96%. Após 20 minutos de resfriamento, as amostras foram transferidas para cubetas de vidro e tiveram sua absorvância lida a 580 nm em um aparelho de UV-Vis.

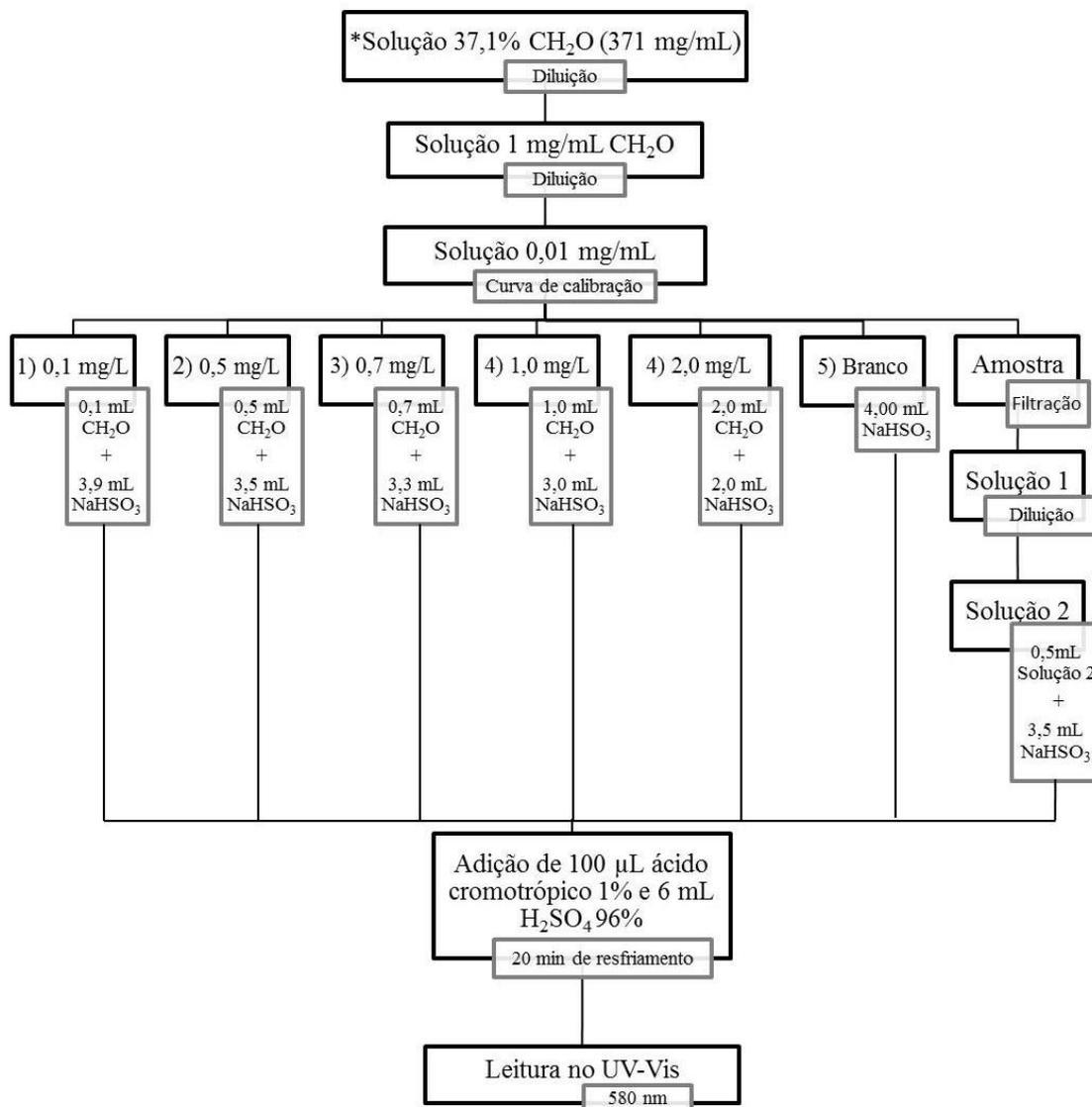
Durante todo o procedimento foram realizadas as medidas da concentração de formaldeído adicionada e o branco do método para confirmação da estabilização do material e da não geração de subprodutos sensíveis à leitura no aparelho de UV-Vis. Os resultados das tabelas apresentadas nesses estudos já se encontram descontados dos valores de branco obtidos durante a análise.

A determinação de formaldeído nas amostras realizada no trabalho consiste em uma adaptação do método NIOSH 3500, que utiliza medida da absorvância de um complexo roxo

($\text{abs}_{\text{máx}}=580 \text{ nm}$) a partir da reação da amostra com ácido cromotrópico e ácido sulfúrico (CENTROS DE CONTROLE E PREVENÇÃO DE DOENÇAS, 1994). Diz-se que foi realizada uma adaptação pois, conforme pode ser visualizado na literatura, o método NIOSH 3500 emprega a determinação de formaldeído em amostras gasosas. Desta forma, o formaldeído, em sua forma gasosa, é borbulhado em soluções de bissulfito para a produção de soluções com as concentrações desejadas para a construção da curva de calibração. Como no trabalho já se trabalhou com soluções de formaldeído com concentrações definidas, o procedimento de borbulhamento não se fez necessário.

Logo, no método adaptado a ser utilizado no trabalho, primeiramente preparou-se uma solução padrão de formaldeído em bissulfito de sódio de 0,01 mg/mL, utilizando-se uma solução de concentração conhecida de formaldeído (37,1%) obtida nos laboratórios de anatomia do ICB da UFJF. O laudo do fornecedor com as características e propriedades químicas e físicas da respectiva solução encontra-se no **Anexo A**, ao final do trabalho. Na **Figura 42**, observa-se o processo de análise a ser aplicado para a determinação de formaldeído nas amostras.

Figura 42 - Representação da metodologia aplicada para a determinação de formaldeído nas amostras

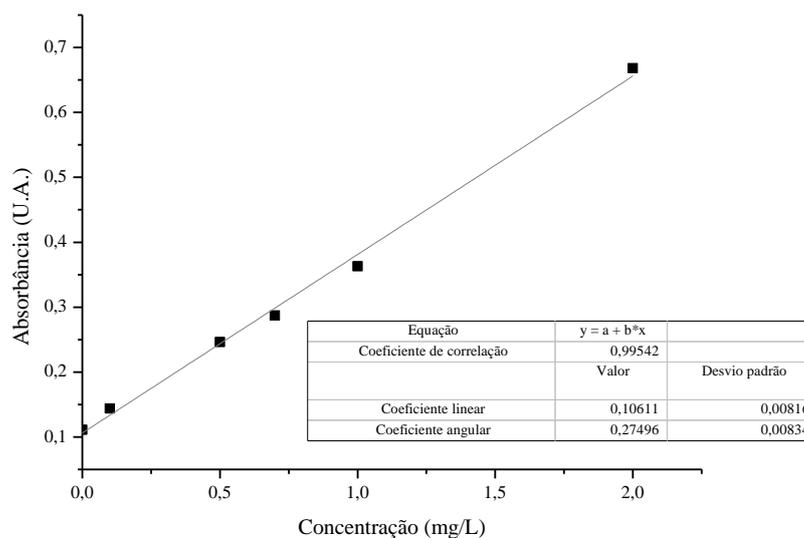


*Baseado no laudo do fornecedor

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIA AUTORA

No **Gráfico 16**, é possível observar a curva de calibração obtida durante o procedimento.

Gráfico 16 - Curva de calibração para a análise de formaldeído



Fonte: ELABORADO PELA PRÓPRIA AUTORA

É importante ressaltar que não foram realizados testes para a validação do modelo pois, apesar de ter sido utilizada uma adaptação do método NIOSH 3500, as únicas modificações no procedimento se referem ao preparo das amostras e não incluem o procedimento descrito para a realização das análises, não interferindo assim, na faixa linear da curva de calibração e nos limites do respectivo método.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA DO CÂNCER. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-*tert*-Butoxypropan-2-ol. Lyon: International Agency for Research on Cancer. 88: p.40-280, 2006. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/mono88.pdf>>. Acesso em: 13 mar. 2014.

ALBERTINI, S.; CARMO, L.F.; PRADO FILHO, L.G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para a adsorção de cádmio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.1, p.113-118, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612007000100020>. Acesso em: 24 jul. 2014.

ALILA, S.; BOUFI, S. Removal of organic pollutants from water by modified cellulose fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 1, p. 93-104, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669009000405>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

ANTUNES, M.L.P., et al. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. **Revista de estudos ambientais**, v.12, n.2, p.6-14, 2010. Disponível em: <<http://proxy.furb.br/ojs/index.php/rea/article/view/1697/1446>>. Acesso em: 30 jan. 2015.

ARAKI, M. Chemical Reaction between Cellulose and Formaldehyde: I. Preparation of Methylene Cellulose and its Methylation. **Wood Research**, v. 33, p. 1-7, 1964. Disponível em: <<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/52933/1/KJ00002615644.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE FORMOL E DERIVADOS. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://www.abraf.org.br/>>. Acesso em: 20 ago. 2014.

BACARIM, G. **Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂**, 2007. (Mestre em Tecnologia Ambiental). Pós Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**, 4^a ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.

BIJKER, W.E.; HUGHES, T.P.; PINCH, T.F. **The Social Construction of Technological Systems: New Directions in the Sociology and History of Technology**. London, 1989. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=SUCtOwNs7TEC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em 12 jan. 2016.

BOUHDADI, R., et al. Chemical Modification of Cellulose by Acylation: Application to Adsorption of Methylene Blue. Maderas. **Ciencia y tecnologia**, v. 13, p. 105-116, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.cl/pdf/maderas/v13n1/ART09.pdf>>. Acesso em 15 mar. 2014.

BRÁS, I.P.; SANTOS, L.; ALVES, A. Organochlorine Pesticides Removal by Pinus Bark Sorption. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 631-634, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es980402v>>. Acesso em: 08 jan. 2015.

CARVALHO, W. et al. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v.32, n.8, p.2191-2195, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800033>. Acesso em: 22 jan. 2016.

CAVALLITO, C.; JOHANNES, B. Synthesis of Phenolic Acid Esters. I. Depsides. **Journal of American Chemical Society**, v. 65, n. 11, p. 2140-2142, 1943. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01251a034>>. Acesso em: 02 out. 2014.

CENTROS DE CONTROLE E PREVENÇÃO DE DOENÇAS – NIOSH 3500. **Formaldehyde by VIS. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) - 3500**. Centers for Disease Control and Prevention, 1994.

CERQUEIRA, D.A. et al. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, v.20, n.2, p.85-91, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282010000200003> . Acesso em: 20 jan.2015.

CHEN, X. et al. Synthesis and characteristics of composite chiral stationary phases based on cellulose derivatives. **Journal of Separation Science**, v. 26, n. 1-2, p. 29-36, 2003. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jssc.200390010/abstract>>. Acesso em: 13 maio 2014.

COGGON, D. et al. Extended follow-up of a cohort of british chemical workers exposed to formaldehyde. **Journal of the National Cancer Institute**, v.95, n.21, p.1608-1615, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14600093>>. Acesso em: 23 nov. 2015.

COMPANHIA DE SANEAMENTO MUNICIPAL. Rio Paraibuna. 2001. Disponível em: <<http://www.cesama.com.br/?pagina=paraibuna>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

CONFERÊNCIA DAS CIDADES.O Serviço de Abastecimento de Água e Coleta de Esgoto em Juiz de Fora: Balanço e Desafios. 4ª Conferência das Cidades. Juiz de Fora: Prefeitura de Juiz de Fora 2010.

CRINI, G. Recent developments in a polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v.30, p. 38-70, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>>. Acesso em 03 set. 2015.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.C.T.; RODRIGUES, C.A. Adsorção do Corante Vermelho Congo por Derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v.34, n.5, p.764-770, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422011000500007&script=sci_arttext>. Acesso em 15 jan. 2016.

DINSDALE, R.M.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L. Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor. **Water Research**, v.34, n.9, p2433-2438, 2000. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499004303>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

DUONG, A. et al. Reproductive and Developmental Toxicity of Formaldehyde: A Systematic Review. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 52, p. S23-S23, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21787879>>. Acesso em 12 abr. 2014.

ESTEVEES, E. Regressão não-linear utilizando a ferramenta Solver® do Microsoft Excel®. **Tecnovisão – Série Eletrônica**, v.18, p.1-13, 2008. Disponível em: <<http://w3.ualg.pt/~eesteves/docs/Microsoft%20Word%20-%20RegressaoNaoLinearComSolverTecnovisao.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2016.

EVANS, P. D. Review of the weathering and photostability of modified wood. **Wood Material Science & Engineering**, v. 4, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17480270903249391?journalCode=swoo20#.VqGKeSorLIU>>. Acesso em: 29 ago. 2015.

EVANS, P. D. et al. Weathering and photostability of benzoylated wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 2, p. 291-303, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002000265>>. Acesso em 30 ago. 2015.

FONSECA, J.C.L.; NOGUEIRA, R.F.P.; MARCHI, M.R.R. Photo-Fenton process for treating biological laboratory wastewater containing formaldehyde. **Eclética Química**, v.35, n.1, p.25-33, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n1/v35n1a03.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

FOO, KY.; HAMEED, B.H. Insights into de the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2-10, 2010. Disponível em: <<http://chemical.eng.usm.my/bassim/PDF/adsorption%20isotherm.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2016.

FORREST, J.; TUCKER, H.; WHALLEY, M. The oxidation of diphenylamine and of its *N*-derivatives. Part II. Oxidation of the benzyl group of some benzylamines and benzyl ethers to benzoyl. **Journal of the Chemical Society**, p. 303-305, 1951. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/jr/1951/jr9510000303#!divAbstract>>. Acesso em: 28 ago. 2015.

FRANCOTTE, E.; WOLF, R. M. Chromatographic resolution on methylbenzoylcellulose beads: Modulation of the chiral recognition by variation of the position of the methyl group on the aromatic ring. **Journal of Chromatography A**, v. 595, n. 1–2, p. 63-75, 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002196739285147L>>. 07 maio 2014.

FREEMAN, L.E.B. et al. Mortality From Lymphohematopoietic Malignancies Among Workers in Formalhyde Industries: The National Cancer Institute Cohort. **Journal of the National Cancer Institute**, v.101, n.10, p.751-761, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2684555/>>. Acesso em: 22 nov. 2015.

GÉRENTE, C. et al. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, p. 135-144, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138151480000047X>>. Acesso em 01 set. 2015.

GOODLETT, V. W.; DOUGHERTY, J. T.; PATTON, H. W. Characterization of cellulose acetates by nuclear magnetic resonance. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 155-161, 1971. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1971.150090114/abstract>>. Acesso em: 23 nov. 2014.

GRUNTFEST, I.J.; GAGLIARDI, D.D.; The Modification of Cellulose by Reaction with Formaldehyde. **Textile Research Journal**, v. 18, p.643-650, 1948. Disponível em: <<http://trj.sagepub.com/content/18/11/643.abstract>>. Acesso em: 05 set. 2015.

HON, D. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. Estados Unidos: 1996. Disponível em: <https://books.google.com.br/books/about/Chemical_Modification_of_Lignocellulosic.html?id=JyR97w7M9-UC&redir_esc=y>. Acesso em: 12 ago. 2014.

HON, D. N. S.; OU, N.-H. Thermoplasticization of wood. I. Benzylation of wood. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 2457-2482, 1989. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.1989.080270725/abstract>> Acesso em: 11 out. 2015.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Formol ou Formaldeído**, 2005. Disponível em: <<http://www.inca.gov.br> >. Acesso em: 20 ago. 2014.

KITCHENS, J. F. C. et al. Investigations of Selected Potential Environment Contaminants: Formaldehyde. Washington: Atlantic Research Corporation 1976. Disponível em: <https://books.google.ru/books?id=W0QrAAAAYAAJ&dq=Investigations+of+Selected+Potential+Environment+Contaminants:+Formaldehyde&hl=pt-BR&source=gbs_navlinks_s>. Acesso em 18 jul. 2014.

KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**, 4^a ed, 2013. Notas de Aula, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LIANG, Z.P. et al. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of urea nitrogen onto chitosan coated dialdehyde cellulose. **Process Biochemistry**, v.40, p.3218-3224, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511305001728>>. Acesso em: 18 ju. 2014.

LIMBERGER, D. C. H. **Processos de Recuperação, Reuso e Destinação do Formol em Laboratório de Anatomia**. 2011. (Mestre em Engenharia de Processos). Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

LOTFY, H. R.; RASHED, I. G. A method for treating wastewater containing formaldehyde. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 633-637, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540100255X>>. Acesso em: 18 jul. 2014.

LU, Z.; HEGEMANN, W. Anaerobic toxicity and biodegradation of formaldehyde in Batch cultures. **Water Resources**, v.32, p.208-126, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00181-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00181-4)>. Acesso em: 22 jan. 2016.

MARCH, J.; SMITH, M.B. **March's Advanced Organic Chemistry**. 6^a ed. New Jersey: 2007.

MURPHY, A. P. et al. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 2, p. 166-169, 1989. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00179a004>>. Acesso em: 24 jul. 2015.

OLIVEIRA, S.V.W.B.; **Avaliação da Degradação e Toxicidade de Formaldeído em Reator Anaeróbio Horizontal**, 2001. (Mestre em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Disponível em : <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-29032007-104904/pt-br.php>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Environmental Health Criteria for Formaldehyde: World Health Organization. 89 1989. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm>> .Acesso em: 19 maio 2015.

———. Concise International Chemical Assessment Document 40 - Formaldehyde. Geneva: World Health Organization: 5-48 p. 2002. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad40.pdf>> . Acesso em: 19 maio 2015.

PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N. Photostability of wood surfaces esterified by benzoyl chloride. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2367-2374, 2006. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.22685/abstract>>. Acesso em 25 out. 2015.

PAVIA, D. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PEREIRA, N.S.; ZAIAT, M. Degradation of formaldehyde in anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR). **Journal of Hazardous Materials**, v.136, n.2, p.777-782, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18715712>>. Acesso em: 22 jan. 2016.

PROGRAMA INTERNACIONAL DE SEGURANÇA QUÍMICA. Formaldehyde health and safety guide. Geneva: WHO, for the International Programme on Chemical Safety, 1991. Disponível em:

<<http://apps.who.int/bookorders/anglais/detart1.jsp?codlan=1&codcol=86&codcch=57>>. Acesso em: 12 dez. 2014.

RAJ, G. **Organic Name Reactions, Reagents and Molecular Rearrangements**. New Delhi, 2008. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=AcpPyv0HWRsC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>> . Acesso em: 02 jan. 2016.

RAMA, J. et al. Discovery of Potent and Selective RSK Inhibitors and Biological Probes. **Journal of Medicinal Chemistry**, v.58, n.17, p.6766-6783, 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jmedchem.5b00450>>. Acesso em: 11 mar. 2016.

RIMBÖCK, K.-H.; KASTNER, F.; MANNSCHRECK, A. Microcrystalline tribenzoylcellulose: a high-performanc liquid chromatographic sorbent for the separation of enantiomers. **Journal of Chromatography A**, v. 351, n. 0, p. 346-350, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301835068>>. Acesso em: 29 jun. 2015.

RIZZO, S. **Design and Synthesis of Multi Target Compounds for the Treatment of Alzheimer's Disease**, 2009. (Doutor em Ciências Farmacêuticas). Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade de Bolonha, Itália.

ROFF, W.J. A review of the literature relating to the interaction of cellulose and formaldehyde. **Journal of the Textile Institute Transactions**, v. 49, n. 12, p. T646-T663, 1958. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19447025808662474>>. Acesso em: 15 jun. 2014.

———. The reaction between cellulose and aqueous formaldehyde. **Journal of the Textile Institute Transactions**, v. 54, n. 7, p. T281-T296, 1963. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19447026308660182#.VqH8-CorLIU>>. Acesso em: 15 jun. 2014.

SAHLBERG, C. Antivirals Canadian Intellectual Property Office. Canadá, 1999.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores – Aplicação na Engenharia Química**. 1ª, Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2010. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/noticias/livros/134-cinetica-e-reatores-aplicacao-a-engenharia-quimica>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

SCHNEEGURT, M.A. et al. Biomass Byproducts for the Remediation of Wastewaters Contaminated with Toxic Metals. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 18, p. 3786-3791, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es010766e>>. Acesso em: 22 jan. 2015.

SCHÖNENBERGER, H.; HOLZHEU-ECKARDT, J.; BAMANN, E. Antimycotics. III. Comparative studies of the preparation of isomeric hydroxybenzamides. **Drug research**, v. 14, n. 4, p. 324-328, 1964. Disponível em: <<http://epub.uni-regensburg.de/18163/>>. Acesso em: 14 dez. 2014.

SOCIEDADE AMERICANA DE QUÍMICA. Bakelite: The World's First Synthetic Plastic, 1993. Disponível em:
<<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/bakelite.html>>.
Acesso em: 12 dez. 2016.

SOLOMONS; G.T.W.; FRYHLHE, C.B. **Química Orgânica 2**. 10^a, LTC, 2011.

SURUDA, A. et al. Cytogenetic effects of formaldehyde exposure in students of mortuary science. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, v.2, n.5, p.453-460, 1993. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8220090>> . Acesso em: 21 nov. 2015.

TAGLIAFERRO, G.V. et al. Adsorção de Chumbo, Cádmio e Prata em Óxido de Nóbio (V) Hidratado Preparado pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea. **Química Nova**, v.34, n.1, p.101-105, 2011. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000100020&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 24 dez. 2015.

TKACHEVA, N. I. et al. Modification of cellulose as a promising direction in the design of new materials. **Polymer Science Series B**, v. 55, n. 7-8, p. 409-429, 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1560090413070063>>. Acesso em: 14 abr. 2015.

TRANCHIMAND, S. et al. First Chemical Synthesis of Three Natural Depsides Involved in Flavonol Catabolism and Related to Quercetinase Catalysis. **Synthetic Communications**, v. 36, n. 5, p. 589-597, 2006. Disponível em:
<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00397910500406534>>. Acesso em: 12 nov. 2014.

WANG, Z. **Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents**. Wiley, p.160-163, 2010.

WEBBER, C. S. Process for the Benzoylation of Cellulose. United States Patent Office. Estados Unidos 1932. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US1880559>> .Acesso em 22 mar. 2014.

YUAN, T.-Q. et al. Homogeneous Esterification of Poplar Wood in an Ionic Liquid under Mild Conditions: Characterization and Properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 21, p. 11302-11310, 2010. Disponível em:
<<http://www.pubfacts.com/detail/20932034/Homogeneous-esterification-of-poplar-wood-in-an-ionic-liquid-under-mild-conditions-characterization->> . Acesso em: 17 jul. 2015.

———. Enhanced photostability and thermal stability of wood by benzoylation in an ionic liquid system. **Industrial Crops and Products**, v. 45, n. 0, p. 36-43, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012006401>> . Acesso em: 17 jul. 2015.

ZHANG, J. et al. Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid. **Cellulose**, v. 16, n. 2, p. 299-308, 2009. Disponível em:

<<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10570-008-9260-2>> . Acesso em: 02 mar. 2014.

ZHOU, D. et al. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. **Water Research**, v. 38, p. 2643-2650, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404001617>> . Acesso em: 02 mar. 2014.

ZOLA, R.S. **Estudo de Adsorção-Dessorção: Equação Cinética e Efeito Memória**. 2007. (Mestre em Física). Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/site/disserta/disserta_pdf/rafael_zola_2007.pdf> . Acesso em: 16 nov. 2015.

ANEXO A – Especificações formaldeído em solução 37%



CERTIFICADO DE ANALISE

Data de emissão: 02/10/2013

PRODUTO: FORMALDEÍDO 37%		FAB.: SET/2013 VAL.: SET/2014
LOTE INTERNO: 1471.10/13	FORMULA: HCHO	PM: 30,03
CAS: [50-00-0]	ONU: 2209	

TESTE	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS	METODO
Aspecto	Líquido, límpido e incolor	Límpido	Fornecedor
Formol	36,9 – 37,1%	37,1%	Fornecedor
Peso específico 25°C	1,090 – 1,098	1,096	Fornecedor
Metanol	6,0 – 9,0%	6,7%	Fornecedor
Acidez	Máx 0,03%	0,03%	Fornecedor
pH (a 25°C)	2,5 – 4,0	4,00	Fornecedor
Cor (APHA)	Máx 10	0,00	Fornecedor
Ferro	Máx 1,0ppm	0,10ppm	Fornecedor

Condições de armazenamento: Conforme FISPQ

Advertência: Este produto não poderá ser utilizado em análises clínicas e como saneante domissanitário.

Vicente Aparecido da Silva
Técnico Responsável
CRQ – 04412575 – 4ª Região

CROMATO PRODUTOS QUÍMICOS
R. Rubens Pedrosa, 81 – Casa Grande – Diadema – SP – Cep 09961-710 – Fone: (11) 2113-0200 – Fax: (11) 2113-0210
www.cromato.com.br – e-mail: cromato@cromato.com.br

ANEXO B – Lista dos Compostos Preparados

