

Artigo

Obtenção de um Novo Derivado Carboxilado de Celulose Microcristalina: Uma Síntese Fácil e sem Solvente

Ferreira, B. C. S.; Gil, L. F.; Gurgel, L. V. A.; Freitas, R. P.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (1), 431-451. Data de publicação na Web: 19 de dezembro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>**Obtaining a New Carboxylated Derivative of Microcrystalline Cellulose: An Easy and Solvent-Free Synthesis**

Abstract: A solvent-free method for the one-step preparation of a new carboxylated-microcrystalline cellulose (MCCM) derivative is described in the present study. The method uses as esterification agent the 2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione (Meldrum's acid) and produced a novel material with high degree of functionalization. Optimized synthesis conditions yielded a MCCM with a weight gain of 79.9% and 4.21 mmol/g of carboxylic acid functions after 4 h of reaction using a microcrystalline cellulose (MCC) to Meldrum's acid (MA) ratio of 1:6. MCCM was characterized with success by FTIR, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG) analysis, and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Carboxylated microcrystalline cellulose; Meldrum's acid; solvent-free.

Resumo

O presente trabalho descreve a preparação de um novo derivado carboxilado de celulose microcristalina, usando como agente de esterificação o ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona), sem utilização de solvente. O método produziu um novo material com alto grau de funcionalização. Condições otimizadas de síntese produziram celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (MCCM) com um ganho de massa de 79,9 % e 4.21 mmol/g de funções carboxílicas introduzidas após 4 horas de reação usando uma proporção de celulose microcristalina (MCC) para ácido de Meldrum (MA) de 1:6. MCCM foi caracterizada com sucesso usando FTIR, Difração de Raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Palavras-chave: Celulose microcristalina carboxilada; ácido de Meldrum; *solvent-free*.

* Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEX), Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil.

✉ rossipdf@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170024](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170024)

Obtenção de um Novo Derivado Carboxilado de Celulose Microcristalina: Uma Síntese Fácil e sem Solvente

Bruno Christiano S. Ferreira,^{a,b} Laurent Frédéric Gil,^c Leandro Vinícius Alves Gurgel,^{c,*} Rossimiriam Pereira de Freitas^{a,*}

^a Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEX), Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil.

^b Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Departamento de Física e Química, Instituto de Ciências Exatas e Informática (ICEI), Rua Padre Júlio Lombard, 1, Dom Cabral, CEP 30535-065, Belo Horizonte-MG, Brasil.

^c Universidade Federal de Ouro Preto, Grupo de Química Orgânica e Ambiental, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (ICEB), Campus Universitário Morro do Cruzeiro, s/n°, Bauxita, CEP 35400-000, Ouro Preto-MG, Brasil.

* rossipdf@yahoo.com.br

Recebido em 2 de novembro de 2016. Aceito para publicação em 15 de novembro de 2016

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Síntese da celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (MCCM)

2.2. Métodos de caracterização

3. Resultados e discussão

3.1. Síntese de MCCM, ganho de massa, número de funções carboxílicas e grau de substituição

3.2. Caracterização de MCCM por FTIR

3.3. Difração de Raios-X

3.4. Degradação térmica da celulose microcristalina MCC e de MCCM

3.5. Cinética de Degradação térmica de MCC e MCCM

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

4. Conclusões

1. Introdução

Em 2015, a participação da energia renovável na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do

mundo, atingindo o impressionante percentual de 41,2 %, sendo a média mundial 13,5 %. Segundo dados do Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional - BEN 2016, somente a biomassa da cana de açúcar foi responsável pela produção de 15,9 % de toda

a energia elétrica consumida no país (Figura 1).¹ Embora a produção de energia a partir da biomassa brasileira seja uma realidade, o aproveitamento integral da biomassa

lignocelulósica, por exemplo, de um modo sustentável, para a geração de produtos de química fina com alto valor agregado, ainda está muito aquém da capacidade do país.

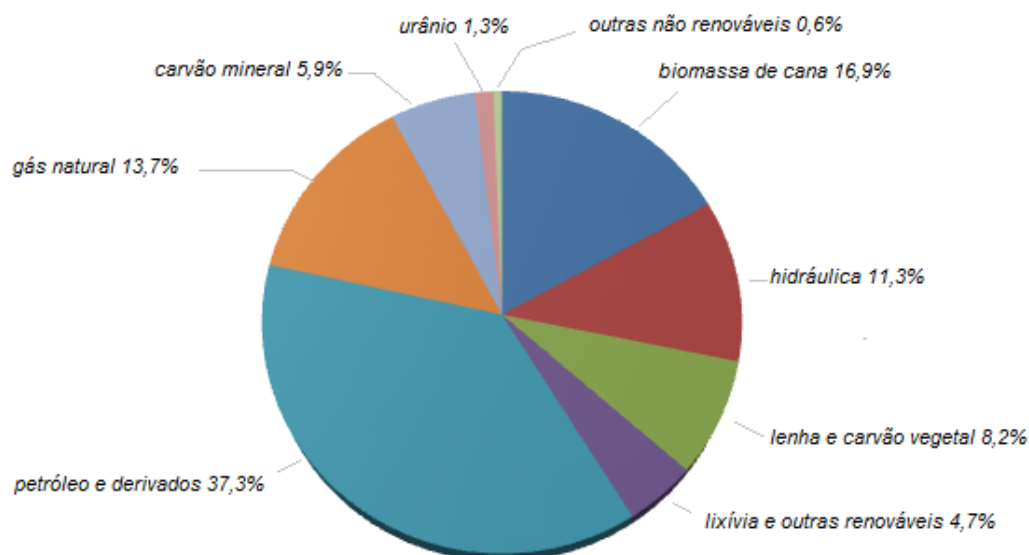


Figura 1. Repartição das fontes de energia interna no Brasil segundo dados do Relatório do Balanço Energético Nacional- BEN 2016¹

Um dos mais importantes componentes da biomassa lignocelulósica é a celulose, o mais abundante material renovável do mundo. Devido ao extraordinário potencial do Brasil na produção de biomassa lignocelulósica a partir de rejeitos e resíduos agrícolas e industriais, a utilização eficiente deste biopolímero pode proporcionar um excelente caminho prático para fortalecer o desenvolvimento sustentável da indústria química no país.² A partir da hidrólise ácida da celulose de diversas fontes pode ser obtida, por exemplo, a celulose microcristalina (MCC), uma celulose parcialmente despolimerizada com excelentes propriedades e variadas aplicações. Em formulações farmacêuticas, a MCC é um dos excipientes mais importantes e largamente utilizados, devido à sua relativa inércia química, ausência de toxicidade, alta absorção, hidro retenção e excelente compressibilidade a baixas pressões.^{3,4} Trata-

se de um componente essencial para a grande maioria das formulações farmacêuticas orais, incluindo comprimidos, cápsulas, sachets, pellets, entre outras.⁵ O Brasil é um dos mais importantes produtores desse adjuvante farmacêutico e exportou, no ano de 2016 até o mês de setembro, a importante cifra de US\$16.201.884,00.⁶ O maior produtor deste insumo no país é a Blanver, um laboratório farmoquímico nacional, que produz 15 mil toneladas do excipiente por ano, para vender para as indústrias farmacêuticas no Brasil e no exterior. Em formulações cosméticas, a MCC também tem sido usada como retentor de água, regulador de viscosidade, agente de suspensão e emulsificante em diferentes pastas, cremes, dentre outros. Na indústria alimentícia, MCC tem sido usada como emulsificante, agente estabilizante, espessante ou gelificante em diversos produtos lácteos.^{7,8} Na área de materiais, a

MCC tem sido bastante usada como agente de reforço em compósitos devido à sua biodegradabilidade, excelentes propriedades mecânicas e alta área superficial para ligações com polímeros e resinas.⁹

Embora conhecida por mais de 150 anos, a modificação química de biopolímeros continua a ser um vívido campo de pesquisa na ciência contemporânea. Em diversos países no mundo, há intensos programas de pesquisa voltados para o uso de biopolímeros para obtenção de produtos de química fina. Além de produzir novos materiais com novas propriedades e aplicações, a pesquisa para aumentar o caráter “verde” dos processos já existentes também é muito estimulante. A modificação química covalente de celulose ou da MCC, por exemplo, tem sido extensivamente relatada na literatura como

forma de melhorar as propriedades acima relacionadas e as características do biopolímero,¹⁰ além de expandir a sua aplicabilidade. A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de β -D-glicopiranoose unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ possuindo regiões amorfas e cristalinas, onde as microfibrilas estão orientadas randomicamente ou em feixes paralelos ao longo da direção das fibras de celulose, respectivamente (Figura 2). Os três tipos de grupos hidroxilas disponíveis na unidade anidroglicose (UAG) da celulose permitem facilmente a ancoragem de diferentes funções químicas que poderão melhorar a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas dos produtos obtidos.

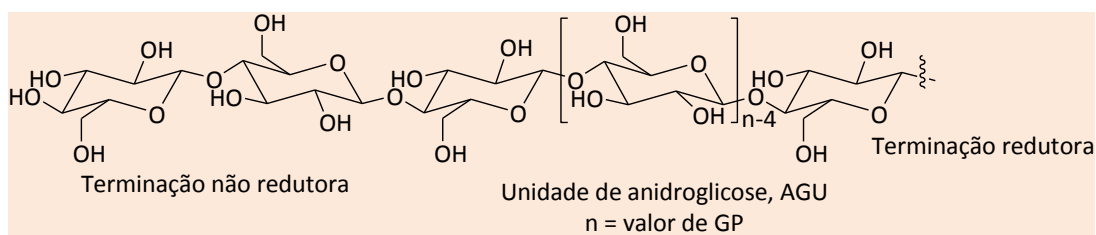


Figura 2. Estrutura química da celulose, um biopolímero formado por unidades de β -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$

Dentre todos os tipos de derivados já relatados para a celulose, a modificação química para produzir biopolímeros contendo funções carboxílicas, por exemplo, é uma metodologia amplamente utilizada.^{11,12} Um dos derivados carboxilados mais importantes da celulose é a carboximetilcelulose (CMC) (Figura 3), produzida pelo tratamento da celulose com base e ácido monocloraacético. A carboximetilcelulose tem inúmeras

aplicações na indústria alimentícia, têxtil, de papel, de cuidados pessoais, farmacêutica, detergente e de adesivos devido às suas propriedades como estabilizador de emulsões ou modificador de viscosidade.¹³ Somente no ano de 2016, o Brasil exportou US\$8.147.937,00 (até o mês de setembro) de carboximetilcelulose e seus sais.⁶

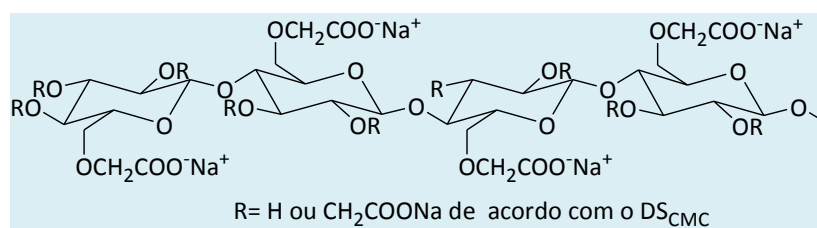


Figura 3. Estrutura química da carboximetilcelulose (CMC) na sua forma de sal sódico

Devido às inúmeras aplicações e biocompatibilidade de CMC, a pesquisa para novos derivados de celulose contendo funções carboxílicas ainda é de grande interesse. O nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido métodos para a obtenção de derivados carboxilados de celulose para serem usados, por exemplo, como biossorventes baratos e efetivos para a

remoção de metais pesados e oxianions de soluções aquosas, dentre outras aplicações (Tabela 1).¹⁴⁻¹⁹ Adicionalmente, estes materiais modificados também tem encontrado aplicação em áreas como catálise, biomedicina e biomateriais.¹⁶ Essas fibras altamente carboxiladas são também adequadas para uso em concretos, aplicações cosméticas, nutracêuticas e farmacêuticas.

Tabela 1. Agentes modificadores de celulose e aplicação dos materiais em adsorção

Agentes modificadores	Adsorvato	Ref
Anidrido succínico, trietilenotetramina e iodeto de metila	Cr ⁶⁺	14
Anidrido 1,2,4-benzenotricarboxílico	Co ²⁺ , Cu ²⁺ and Ni ²⁺	15
Ácido cítrico/ clorídrico	Azul de metileno	16
Ácido monocloroacético	Alaranjado de metila	17
Ácido acrílico	Verde malaquita Cu ²⁺	
Anidrido maleico	Metais	18
Dianidrido de EDTA	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	19

As rotas de síntese usualmente empregadas para a preparação de derivados carboxilados de celulose normalmente empregam solventes orgânicos ou produtos químicos tóxicos, os quais são prejudiciais para o corpo humano e não são ambientalmente amigáveis. A preparação de derivados carboxilados tem sido feita, por exemplo, por eterificação com ácido monocloroacético, oxidação com TEMPO ou agentes oxidantes mais fortes,²⁰⁻²² e reação com anidridos cíclicos de ácidos carboxílicos.¹⁴⁻¹⁹ Reações com anidridos cíclicos usualmente empregam solventes como piridina, *N,N*-dimetilformamida, dimetilssulfóxido ou *N,N*-dimetilacetamida, os quais são prejudiciais para o meio ambiente e tóxicos para humanos. Rotas mais limpas usando mecanoquímica livre de solventes ou uso de radiação micro-ondas são descritas, mas a introdução de um conteúdo relativamente baixo de funções carboxílicas tem sido relatadas na literatura.²³⁻²⁵ Assim, o desenvolvimento de

um método ambientalmente amigável para obtenção de um biopolímero com alto grau de modificação sem a geração de resíduos é desejável.

É bem estabelecido que o ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona) (MA) reage facilmente com grupos hidroxila de álcoois e fenóis, formando um éster contendo um grupo carboxílico terminal.²⁶ MA é um composto clássico em química orgânica e é comercialmente disponível por um preço razoável. Alternativamente, ele é facilmente sintetizável e suas reações são conhecidas por fornecerem muito bons rendimentos, normalmente superiores a 80%.²⁷ Os altos rendimentos observados, a natureza não oxidante do reagente e sua habilidade para gerar funções carboxílicas tornam este processo adequado para a modificação de biopolímeros. Uma revisão da literatura revelou que, ao melhor de nosso conhecimento, MA tinha sido usado em química de materiais apenas para a introdução de grupos carboxílicos em fibras

de carbono,²⁶ mas o método empregou uma série de solventes ambientalmente não recomendáveis (benzeno, tolueno, xileno e DMF). Recentemente, descrevemos pela primeira vez a preparação de um novo derivado de bagaço de cana de açúcar (celulose, hemicelulose e lignina) usando este agente modificante e o uso do novo material obtido para remoção do corante tóxico violeta cristal de soluções aquosas.²⁸

No estudo aqui apresentado, a modificação química de MCC, um importante produto que pode ser produzido a partir de biomassas brasileiras, foi investigada. O tempo de reação e a razão MCC/MA foram variados de forma a otimizar as condições de síntese. O material obtido tem potencial para ser usado como adsorvente de metais pesados e corantes, dentre outras aplicações.

2. Parte Experimental

2.1. Síntese da celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (MCCM)

A celulose microcristalina (MCC) (0,5 g) e o ácido de Meldrum (MA) (0,5 g) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um condensador de refluxo e a mistura foi homogeneizada e colocada em um banho de óleo já com a

temperatura controlada a 110 °C (placa de aquecimento Corning, modelo PC-420D). Aqueceu-se a mistura reagente por 1, 2, 4, 6, 12 ou 24 h, para a obtenção de celulose modificada com ácido de Meldrum (MCCM). Estudos de esterificação de celulose (MCC) com ácido de Meldrum, em função da sua concentração também foram conduzidos, sendo as proporções utilizadas para celulose e ácido de Meldrum de 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 6 e 1:10 (m/m). As reações foram realizadas a 110 °C durante 4 h (de acordo como os dados obtidos no experimento anterior), usando o mesmo procedimento experimental supracitado neste tópico. No final das reações, a propanona liberada durante o processo foi evaporada em evaporador rotativo. Depois disso os derivados modificados de MCC foram transferidos para um funil Büchner de vidro sinterizado de porosidade 3 e lavados em sequência com propanona, etanol, água destilada, solução de bicarbonato de sódio, água destilada, solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, água destilada (até atingir pH 7), etanol e éter dietílico. Após a secagem dos materiais a 80 °C em estufa durante 1 hora e armazenamento num dessecador sob vácuo durante 12 horas, a percentagem de ganho de massa (pgm) foi calculada utilizando a Equação 1 e o número de funções carboxílicas (n_{COOH}) introduzidas nos derivados de MCC foi obtido de acordo com a equação 2.

$$pgm, \% = \left[\frac{(M_f - M_i)}{M_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

Onde pgm é o percentual de ganho de massa do produto final, M_i massa inicial de

reagente e M_f é a massa final do produto obtido.

$$n_{COOH} = \left[\frac{(V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) - (f \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl})}{m_{CM}} \right] \quad (2)$$

Onde C_{NaOH} (mmol/L) representa a concentração da solução aquosa de NaOH, C_{HCl} (mmol/L) representa a concentração da

solução aquosa de HCl, V_{NaOH} (L) é o volume de solução aquosa de NaOH, V_{HCl} (L) é o volume de solução aquosa de HCl gasto na

titulação do hidróxido de sódio não consumido. O fator f ($f = 5$) é a relação entre o volume de solução aquosa de NaOH padrão usado na experiência (100,0 mL) e a alíquota tomada para determinar a quantidade de NaOH que não reagiu depois da experiência (20,0 mL) e m_{CM} (g) é a massa de celulose modificada (MCCM).

$$DS_{pgm} = \left[\frac{(pgm \cdot MM_{AGU})}{100(MM_{MA} - MM_{OH})} \right] \quad (3)$$

$$DS_{n_{COOH}} = \left[\frac{(MM_{AGU} \cdot n_{COOH})}{1 - (MM_{MA} - MM_{OH}) \cdot n_{COOH}} \right] \quad (4)$$

onde pgm (%) representa a porcentagem de ganho de massa após a modificação química da celulose com ácido de Meldrum, n_{COOH} (mol/g) é o número de funções carboxílicas determinado por titulação ácido-base, MM_{AGU} (162 g/mol) é a massa molar de β -D-glicose anidra (UAG), MM_{MA} (104 g/mol) é a massa molar de ácido malônico e MM_{OH} (17 g/mol) é a massa molar do grupo hidroxila.

O grau de substituição (DS) refere-se ao número médio de grupos hidroxilas substituídos por unidades de ácido malônico em cada unidade de D- β -anidroglicose (UAG) na matriz de celulose. O DS pode assumir valores entre 0 e 3, uma vez a celulose pode ser esterificada em um grupo hidroxila primário e em duas hidroxilas secundárias, C-6 e C-2 a C-3 de AGU.

2.2. Métodos de caracterização

Espectroscopia no Infravermelho

Os materiais foram caracterizados pela

$$X_c = \left(\frac{I_{002} \text{ amorfo}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad (5)$$

O grau de substituição (DS) dos derivados de celulose microcristalina foi determinado a partir do índice percentual de ganho massa (DS_{pgm}) e do índice percentual do número de grupos ácido carboxílicos introduzidos na matriz celulósica ($DS_{n_{COOH}}$). Para tal, foram utilizadas as equações 3 e 4, respectivamente.

espectroscopia de infravermelho com Transformada Fourier (FTIR) usando pastilhas de KBr. As amostras foram secas a 90 °C por 1 hora. As pastilhas foram preparadas com 1 mg de cada material com 100 mg de KBr de grau espectroscópico. Os espectros de FTIR obtidos em um espectrômetro IR SPECTRUM ASCII PEDS 1.60 de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans por amostra.

Difração de Raios-X

Amostras previamente secas de MCC e MCCM foram analisadas em um difratômetro de Raios-X (Shimadzu, modelo XRD-7000) equipado com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos em uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas de 5° até 70° de 2θ (Angulo de Bragg) com uma velocidade de varredura de 4°/min. O método de Segal *et al.*²⁹ foi usado para determinar a cristalinidade de MCC e MCCM, conforme descrito a seguir:

onde I_{002} é a intensidade do plano de reflexão 002 e I_{amorfo} é a intensidade da fase amorfa.

Utilizou-se também o método de Alexander,³⁰ para determinar a cristalinidade

$$X_c = \left(\frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde A_{cr} e A_{am} são as integrações das áreas Gaussianas das fases cristalinas e amorfas, respectivamente. A metodologia aplicada para obter a área cristalina foi definida de forma arbitrária usando 10 pontos conectados a linha de base do difratograma usando um pacote analisador de picos do software Microcal® Origin® 9.1. Em seguida, picos centrados em 2θ 14,9, 16,3, 20,9, 22,5, e 34,6° (planos 101, $10\bar{1}$, 021, 002, 040) foram atribuídos, a função gaussiana foi definida para efetuar a

deconvolução dos picos, e a função ajustada até convergir para um valor de qui-quadrado (χ^2_{red}). Para se obter a região amorfa, os pontos da linha de base foram diminuídos para 8 e um pico centrado em 21,5 ° foi atribuído. Os outros procedimentos utilizados foram os mesmos descritos para se obter a área cristalina.

Os tamanhos dos cristalitos para MCC e MCCM em 101, $10\bar{1}$, e 002 foram obtidas pela equação de Scherrer.³¹

Os tamanhos dos cristalitos para MCC e MCCM em 101, $10\bar{1}$, e 002 foram obtidas pela equação de Scherrer.³¹

$$L_{h,k,l} = \frac{K\lambda}{H \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (7)$$

Onde K é a constante de Scherrer (0.89), λ (nm) é o comprimento de onda do Raios-X, H é a largura total do pico a meia altura (full-width at half-maximum - FWHM) em radianos, e θ é o ângulo de Bragg, também em radianos.

panelas de alumina. As curvas de TGA foram obtidas em atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 100 mL/min, de 25-800 °C em taxas de aquecimento de 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 °C/min, conforme estipulado no método padrão para a cinética de decomposição por termogravimetria (ASTM E 1641).

Análises Termogravimétricas

As análises Termogravimétricas (TGA) foram executadas em um Shimadzu DTG-60H simultâneo TG-DTA. As amostras MCC e MCCM foram previamente secas e aproximadamente 5 mg foram adicionadas a

Abordagem teórica

A velocidade de uma reação em fase heterogênea pode geralmente ser descrita pela equação. 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (8)$$

Onde t é o tempo, $k(T)$ é uma constante dependente da temperatura (T), e $f(\alpha)$ é uma função que descreve como a constante da velocidade da reação varia de acordo com a taxa de conversão (α)

A conversão (α) pode ser definida pela equação 9:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_{cinza}} \quad (9)$$

onde w_0 , w_t , e w_{cinza} (mg) são as massas a 0, tempo t , e no final da análise de TG.

temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius. Assim, a velocidade de uma reação no estado sólido pode ser expressa da seguinte forma:

A dependência da constante de velocidade de reação em relação à

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (10)$$

onde A (min^{-1}) é o fator pré-exponencial, E_a (kJ/mol) é a energia de Ativação de Arrhenius, e R é a constante dos gases ideais (8.314 J/K mol). A equação 11 pode ser reescrita para uma equação de velocidade

para reações não isotérmicas, descrevendo a velocidade da reação em função de temperatura ao invés do tempo, em uma taxa de aquecimento linear (β) como é possível perceber na equação 11:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{(-E_a/RT)} f(\alpha) \quad (11)$$

Onde β (K/min) é a taxa de aquecimento. A partir da Equação (11) foram derivados métodos de decomposição cinética. O método de Flynn-Wall-Ozawa (ASTM E1641) foi adotado para determinar os parâmetros cinéticos para a decomposição de MCC e

MCCM. No método ASTM, a reação de decomposição é assumida como uma reação de cinética de primeira ordem. A energia de ativação de Arrhenius pode ser calculada pela equação. (12):

$$E_{est} = \left(-\frac{R}{b} \right) \frac{\Delta \log \beta}{\Delta(1/T)} \quad (12)$$

Onde E_{est} (J/mol) é a Energia de ativação Arrhenius estimada, b (1/K) é uma variável de interação inicialmente estimada por 0,457/K.

com inclinação $\Delta(\log \beta)/\Delta(1/T)$ determinadas por regressão linear. O valor refinado de energia de ativação (E_a) é relatado como energia de ativação de Arrhenius (E_q), conforme a equação 13:

Ao plotar $\log \beta$ versus $1/T$ para diferentes níveis de conversão (α) é possível obter retas

$$A = \left(-\frac{\beta'}{E_r} \right) R \ln(1-\alpha) 10^a \quad (13)$$

Onde β' é o ponto médio da taxa de aquecimento adotada (10 K/min) e a é o valor de uma aproximação da temperatura obtida a partir dos dados de aproximação de Doyle para um valor estimado de E_{est}/RT_c .

Microscopia Eletrônica de Varredura

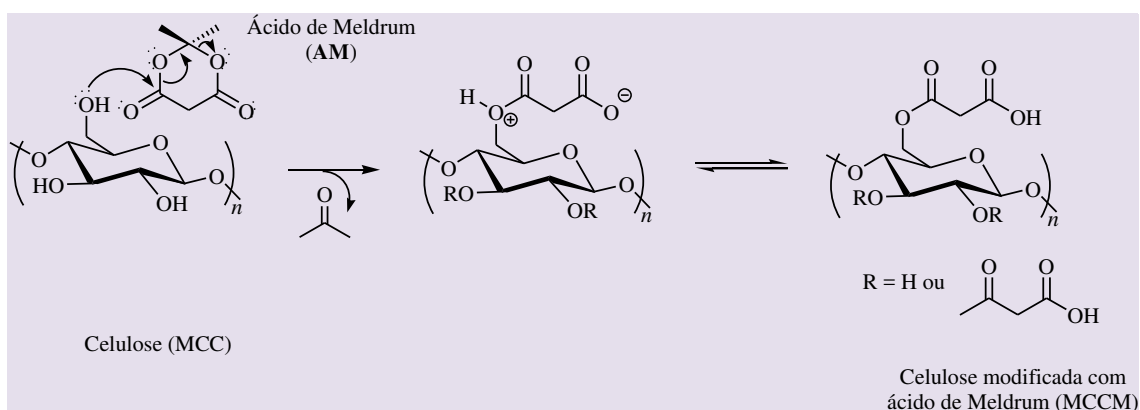
A análise da superfície de MCC e MCCM foi feita em um microscópio eletrônico (Tescan/Oxford Instruments, modelo Vega3 SB) equipado com filamentos de tungstênio operando a uma voltagem de 20 keV. As amostras secas foram dispersas sobre uma fita de grafite fixada em suportes de alumínio e revestidas com ouro em sistema de alto vácuo (quorum Technologies, modelo Q150R ES).

3. Resultados e discussão

3.1. Síntese, ganho de massa, número de funções carboxílicas e grau de substituição

A proposta mecanística para a modificação química da celulose microcristalina (MCC) por esterificação com o ácido de Meldrum é mostrada no Esquema 1. Inicialmente os dois sólidos brancos (MCC e AM) são colocados juntos e imediatamente aquecidos, sob intensa agitação. O ataque nucleofílico dos grupos hidroxilas da celulose promove a abertura do diéster cíclico com liberação de acetona, que imediatamente começa a contribuir na homogeneização do meio.

Os resultados de otimização da reação de esterificação da celulose microcristalina com ácido de Meldrum são mostrados na Tabela 2.



Esquema 1. Proposta mecanística para a síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum

Tabela 2. Resultados da otimização da modificação química de celulose com ácido de Meldrum

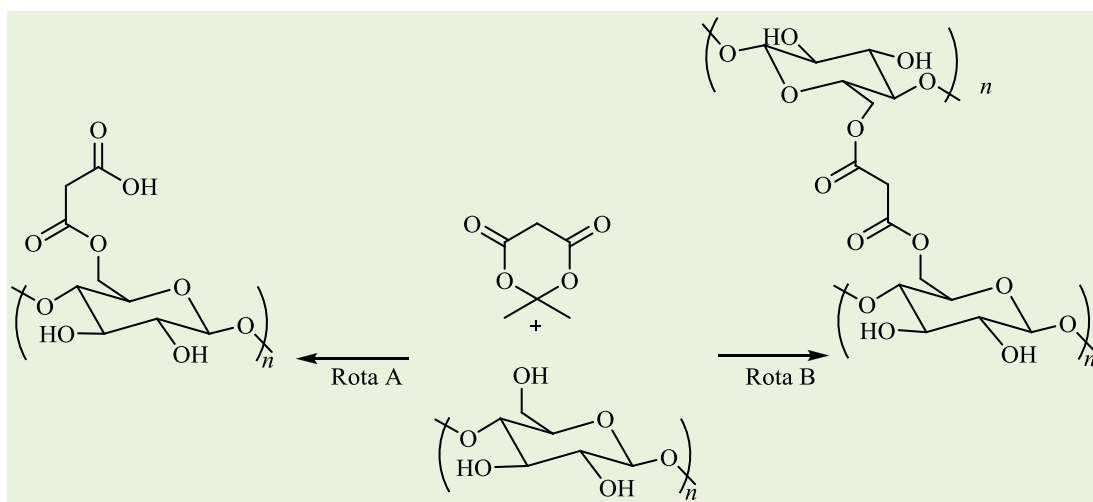
Tempo (h)	Ácido Meldrum (g)	Razão mássica (MCC:AM)	MCCM			
			pgm (%)	n_{COOH} , experimental mmol/g	DS_{pgm}^a	$DS_{n\text{COOH}}^b$
1	0,5	1:1	11,2	0,79±0,05	0,21	0,14
2			19,9	1,16±0,00	0,37	0,21
4			35,0	1,89±0,10	0,65	0,37
6			35,1	1,89±0,20	0,65	0,37
12			35,3	1,90±0,05	0,66	0,37
24			34,9	1,88±0,05	0,65	0,36
4	1,0	1:2	51,0	2,53±0,05	0,95	0,53
	1,5	1:3	69,3	3,85±0,10	1,29	0,94
	2,0	1:4	72,3	3,92±0,10	1,35	0,96
	3,0	1:6	79,9	4,21±0,20	1,49	1,08
	5,0	1:10	52,0	4,89±0,02	0,97	1,38

^a Grau de substituição (DS_{pgm}) calculado pelo percentual de ganho de massa (pgm) usando Equação 3.

^b Grau de substituição ($DS_{n\text{COOH}}$) calculado pelo número de funções ácido carboxílico (n_{COOH}) usando a equação 4.

Os resultados apresentados na Tabela 2, obtidos com o auxílio das equações 1-4, evidenciam que pouca variação no pgm e no n_{COOH} é observada após o tempo de quatro horas. Em relação à razão mássica, observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de ácido de Meldrum, aumenta-se o ganho de massa e o número de funções ácidas introduzidas na matriz polimérica, até o uso da razão de 1:6. Ao aumentar a relação mássica para 1:10 observa-se perda de massa mas aumento de funções carboxílicas. Uma explicação seria que um grande excesso de ácido de Meldrum introduziria grande número de funções carboxílicas (rota A,

Esquema 2). Em condições com menor disponibilidade do agente esterificante (relação mássica até 1:6, por exemplo), hidroxilas livres poderiam ser esterificadas não só pelo ácido de Meldrum mas também pelas funções carboxílicas já introduzidas no material (rota B, Esquema 2). Com isso, observar-se-ia um ganho de massa que não corresponde ao número de funções carboxílicas introduzidas. Além disso, um derivado altamente carboxilado seria altamente hidrossolúvel, o que poderia gerar perdas nos processos de lavagem durante a elaboração da reação.



Esquema 2. Síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum: Rota A - Obtenção de ácidos carboxílicos; Rota B- Possível diesterificação da celulose

3.2. Caracterização de MCCM por FTIR

A celulose microcristalina (MCC) e a celulose microcristalina modificada

quimicamente com ácido de Meldrum (MCCM) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho acoplada a transformada de Fourier (FTIR) e os espectros são mostrados na Figura 4.

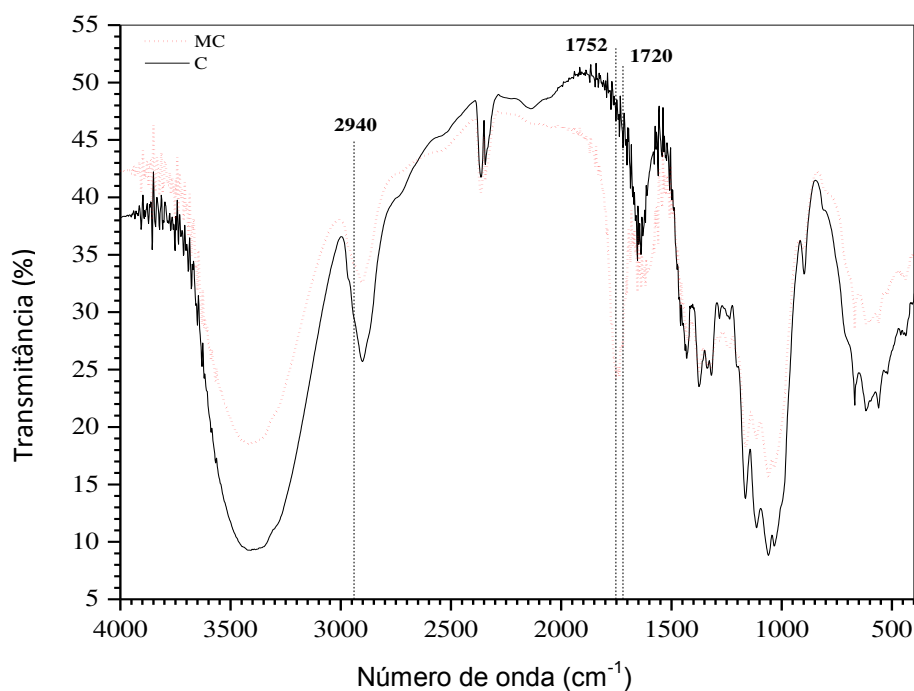


Figura 4. Espectro de FTIR para a celulose microcristalina (MCC) e para a celulose modificada com ácido de Meldrum (MCCM)

As maiores mudanças que podem ser observadas no espectro de FTIR para a celulose modificada (MCCM) em relação à celulose (MCC) são: (1) a presença de uma banda forte na região de 1752 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo éster (-O-C=O); (2) e o aparecimento de uma banda forte em 1720 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento assimétrico da carbonila (C=O) da porção carboxílica do grupo malônico, ausente no material de partida. Estas mudanças sugerem que o grupo malônico foi inserido na matriz celulósica com sucesso.

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de DRX para a celulose microcristalina e para a celulose modificada quimicamente com ácido de Meldrum são mostrados na Figura 5. A celulose

microcristalina exibiu uma DRX típica de celulose I, isto é, com os principais sinais de difração em 2θ $14,9$, $16,3$, $22,5$, e $34,6^\circ$, atribuídos aos planos de difração 101 , $10\bar{1}$, 002 e 040 , respectivamente. O difratograma para a celulose modificada mostrou o mesmo padrão de DRX típico de celulose I e nenhum deslocamento de pico ou aparecimento de novos picos. No entanto, houve uma diminuição nas intensidades dos picos relacionados aos sinais em 2θ $14,9$, $16,3$, $22,5$, e $34,6^\circ$. Isso sugere que a modificação química ocorreu principalmente na superfície da fibra e nas regiões amorfas da celulose, sem afetar profundamente a estrutura das fibras de celulose. Resultado semelhante foi observado por Freire *et al.*³² para a modificação de celulose com ácidos graxos. As cristalinidades obtidas pelos métodos de Segal e Alexander e os tamanhos dos cristalitos para planos de reflexão 101 , $10\bar{1}$ e 002 são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Graus de cristalinidade (X_c) e tamanho dos cristalitos ($L_{h,k,l}$) para os planos de reflexão 101 , $10\bar{1}$, e 002 para a celulose microcristalina e para a celulose microcristalina modificada com Ácido de Meldrum

Amostra	X_c (%) ^a	$L_{(101)}$ (nm)	$L_{(10\bar{1})}$ (nm)	$L_{(002)}$ (nm)	X_c (%)
CM	81,3	3,10	4,08	4,77	74,0
MCCM	66,0	4,08	4,62	4,14	53,1

Pode ser observado na Tabela 3 e na Figura 5 que a modificação química da celulose microcristalina com o ácido de Meldrum levou à uma diminuição na cristalinidade da MCC com consequente aumento da intensidade de difração em 2θ 18° , a qual é atribuída à uma região amorfa (menos ordenada) de celulose.²⁹ Isso também indica que a incorporação da porção malonila à celulose conduziu provavelmente a um ligeiro rearranjo de cadeias de celulose nesta região menos ordenada. Resultado

semelhante a este foi observado por Jandura *et al.*³³ para a modificação de celulose com ácidos orgânicos saturados e insaturados contendo 11 a 18 átomos de carbono. Após a esterificação da celulose microcristalina com MA, o cristalito de L_{002} diminuiu em tamanho, ao mesmo tempo em que L_{101} e $L_{10\bar{1}}$ aumentam em razão da incorporação da porção malonila na estrutura da celulose. Um resultado semelhante foi observado por Kim *et al.*,³⁴ quando de estudos resultantes de acetilação de celulose bacteriana.

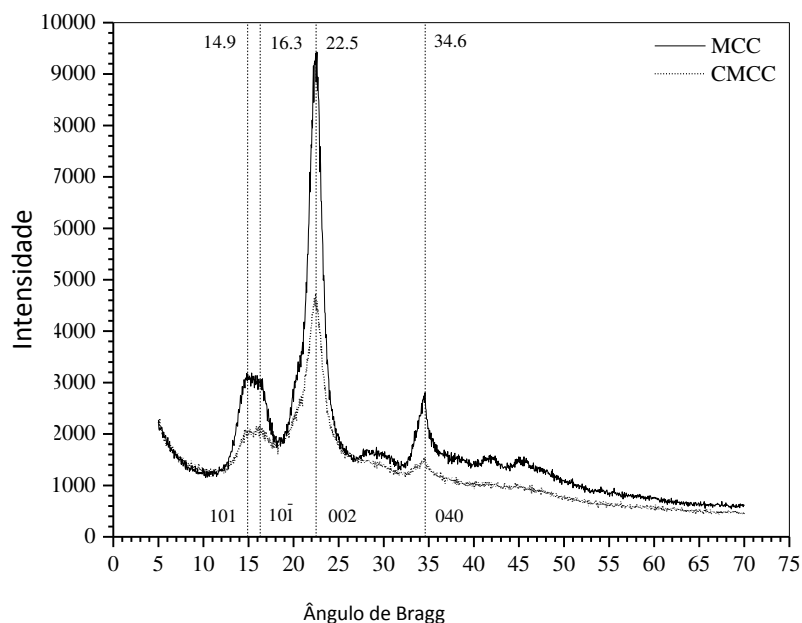


Figura 5. Difratogramas de Raios-X para celulose microcristalina e da celulose esterificada com o ácido de Meldrum após 4 horas de reação com proporção de MCC: MA de 1:3

3.4. Degradação térmica da celulose microcristalina (MCC) e da celulose modificada com ácido de Meldrum (MCCM)

As curvas termogravimétricas (TG) e a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) de MCC e MCCM são mostradas na Figura 6a e b, respectivamente. A decomposição térmica de MCC apresentada na Figura 6a exibiu um único evento de decomposição principal com uma temperatura máxima de decomposição (T_m) a 340°C ($\beta = 10^\circ \text{C}/\text{min}$). A temperatura inicial (T_i), a temperatura (onset) (T_{onset}) e a temperatura final de decomposição (T_f) para a MCC foram 225, 320 e 419 °C, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os relatados por Gurgel *et al.*³⁵ para a decomposição térmica de celulose microcristalina (Avicel PH-101) em β de 10 °C/min. A decomposição térmica da MCCM ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) mostrada na Figura 6b exibiu

três eventos de decomposição. O primeiro evento de decomposição iniciou-se a 100 °C (T_i), atingindo um máximo a 169 °C (T_m) e terminando a 190°C (T_f). A T_{onset} para o primeiro evento foi de 151 °C. O segundo evento de decomposição começou imediatamente após o primeiro evento a 190°C (T_i), atingiu uma temperatura máxima de decomposição a 306 °C, terminando a 385 °C. A T_{onset} para o segundo evento térmico foi de 245 °C. O terceiro evento de decomposição é sugerido como um processo de carbonização. Uma comparação entre as temperaturas de decomposição térmica (T_i , T_m , e T_{onset}) de MCC e MCCM revelou que a modificação química de MCC com ácido de Meldrum reduziu a estabilidade térmica do material inicial. Resultados semelhantes foram reportados por Sairam *et al.*³⁶ para a decomposição térmica de ésteres de celulose, tais como benzoato de celulose, succinato e cinamato.

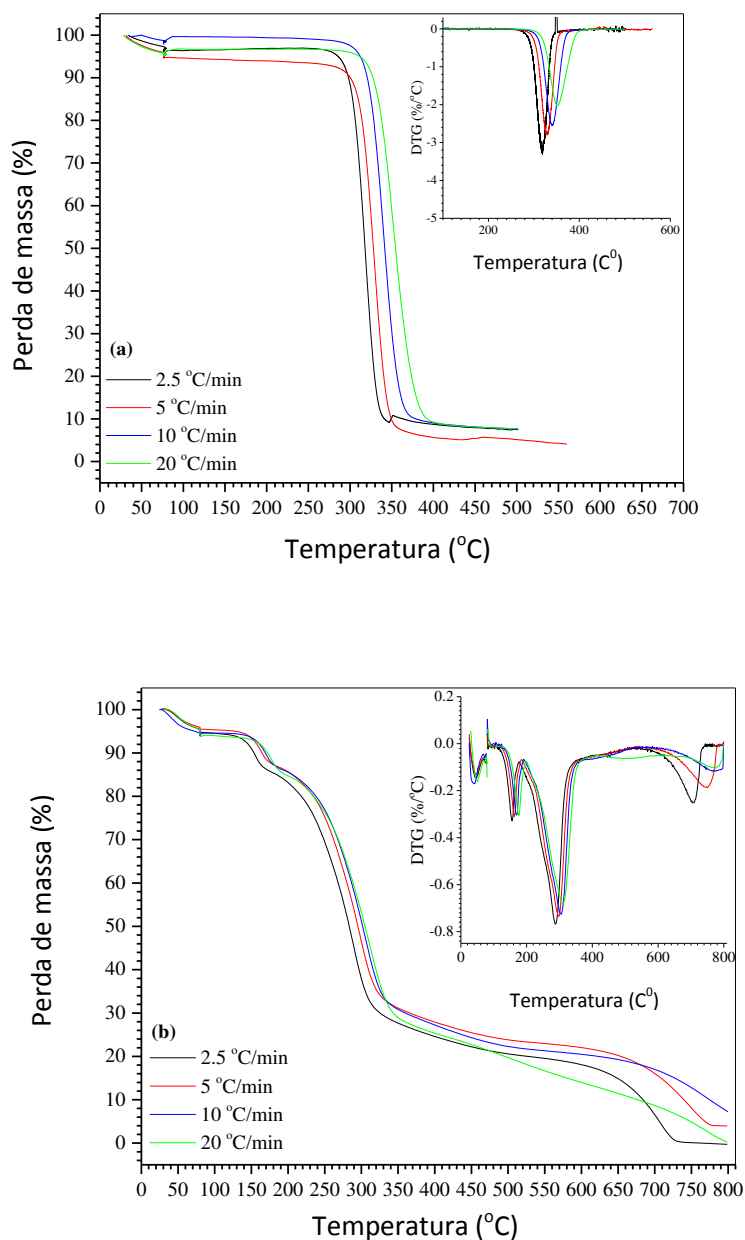


Figura 6. Curvas de TG e DTG para (a) MCC and (b) MCCM (as taxas de aquecimento aumentam da esquerda para a direita)

3.5. Cinética de Degradação térmica de MCC e MCCM

Os parâmetros cinéticos A e E_a foram obtidos a partir dos dados termogravimétricos não isotérmicos, em quatro taxas de aquecimento linear (2,5, 5,0, 10,0, e 20,0 °C/min). A energia de ativação E_a

associada com a degradação térmica de MCC e MCCM, foi determinada pelo método de conversão α , Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (norma ASTM E 1641). Este método assume cinética de reação de primeira ordem para a decomposição térmica de um sólido. A dependência da energia de ativação de Arrhenius, na conversão (α) para MCC e MCCM é mostrada na Figura 7.

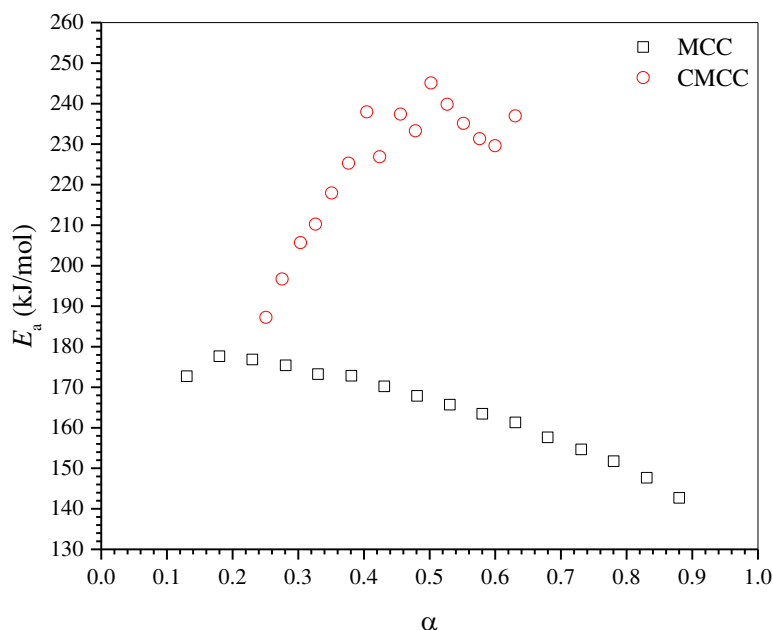


Figura 7. Gráfico da energia de ativação de Arrhenius para a decomposição térmica da celulose MCC e para a celulose modificada com ácido de Meldrum MCCM

A Tabela 4 mostra as conversões, energias de ativação e fatores de pré-exponenciais para a cinética de decomposição térmica de MCC e MCCM. Para as conversões investigadas da MCC com $0,13 < \alpha < 0,88$, a energia de ativação média foi de 164,5 kJ/mol e para MCCM de $0,25 < \alpha < 0,63$ foi 224,8 kJ/mol. A energia de ativação para a decomposição térmica de MCCM aumentou drasticamente com a conversão, enquanto E_a para MCC diminuiu ligeiramente, exibindo um comportamento oposto. Esta variação na

E_a de MCCM pode ser atribuída às cisões dos grupos funcionais inseridos sobre MCC combinada com cisões de ligações das cadeias de celulose, as quais envolvem diferentes energias e mecanismos. Resultados semelhantes foram relatados por Souza *et al.*³⁷ para a cinética de decomposição térmica de propionato acetato de celulose (CAP) com E_a aumentando de 142 a 181 kJ/mol a medida que a conversão foi aumentada de 0,05 a 0,90.

Tabela 4. Relação entre energia de ativação de Arrhenius e o fator pré-exponencial e conversão para a decomposição térmica de MCC e MCCM

Amostra		MCC		Amostra		MCCM	
Conversão (α)	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	Conversão (α)	E_a (kJ/mol)	A (min^{-1})	Conversão (α)	E_a (kJ/mol)
0,13	172,7	$1,20 \times 10^{14}$	0,25	187,3	$7,40 \times 10^{17}$		
0,18	177,6	$2,66 \times 10^{14}$	0,28	196,7	$3,78 \times 10^{18}$		
0,23	176,8	$1,89 \times 10^{14}$	0,30	205,7	$1,69 \times 10^{19}$		
0,28	175,4	$1,20 \times 10^{14}$	0,33	210,3	$3,24 \times 10^{19}$		
0,33	173,3	$6,83 \times 10^{13}$	0,35	217,9	$1,17 \times 10^{20}$		
0,38	172,8	$5,55 \times 10^{13}$	0,38	225,3	$4,26 \times 10^{20}$		
0,43	170,2	$3,01 \times 10^{13}$	0,40	238,0	$4,47 \times 10^{21}$		
0,48	167,9	$1,71 \times 10^{13}$	0,42	226,9	$2,70 \times 10^{20}$		
0,53	165,7	$9,55 \times 10^{12}$	0,46	237,4	$1,76 \times 10^{21}$		
0,58	163,4	$5,52 \times 10^{12}$	0,48	233,3	$5,02 \times 10^{20}$		
0,63	161,3	$3,28 \times 10^{12}$	0,50	245,1	$5,02 \times 10^{21}$		
0,68	157,6	$1,42 \times 10^{12}$	0,53	239,8	$1,10 \times 10^{21}$		
0,73	154,6	$6,98 \times 10^{11}$	0,55	235,1	$3,47 \times 10^{20}$		
0,78	151,8	$3,42 \times 10^{11}$	0,58	231,3	$1,03 \times 10^{20}$		
0,83	147,7	$1,41 \times 10^{11}$	0,60	229,6	$5,22 \times 10^{19}$		
0,88	142,7	$4,38 \times 10^{10}$	0,63	237,0	$1,59 \times 10^{20}$		
Average	$164,5 \pm 10,9$	-	Average	$224,8 \pm 16,7$	-		

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi usada para avaliar os detalhes morfológicos e as características de superfície (razão MCC:MA de 1:3 e tempo de reação de 4 h). As mudanças na superfície das fibras de MCC após modificação com MA foram sutis (Figura 8), e indicam que a modificação ocorreu principalmente na superfície das fibras como

também indicado pelos dados de difração de Raios-X (Tabela 3). A superfície das fibras de MCCM não exibiram poros ou fendas, o que indica que a penetração dos reagentes dentro das fibras seguido de separação das cadeias de celulose devido à modificação química não ocorreu. Entretanto, a superfície das fibras de MCCM aparece mais lisa que a superfície das fibras de MCC, provavelmente devido à incorporação dos grupos 1,3-dicarbonílicos.

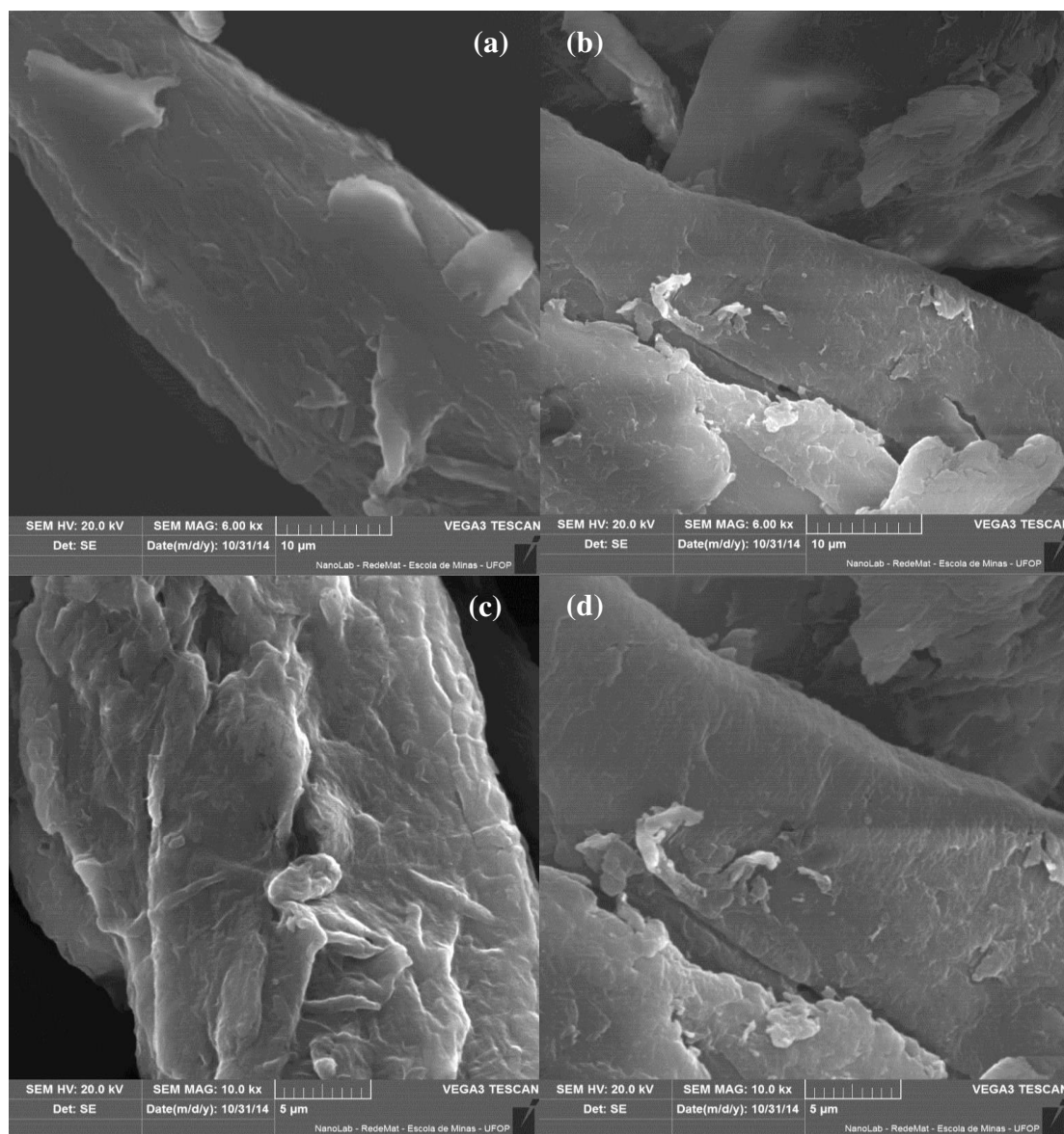


Figura 8. Micrografias MEV de MCC (a) e (c) e MCCM (razão MCC:AM de 1:3 e 4 h de reação) (b) e (d) a 6000 e 10000x de ampliação, respectivamente

4. Conclusões

A funcionalização de celulose microcristalina, um importante produto de exportação do Brasil e que pode ser obtido a partir de biomassa lignocelulósica, foi realizada com sucesso pela primeira vez usando o agente esterificante ácido de Meldrum, com sucesso. A síntese foi otimizada variando-se o tempo de reação e a proporção dos reagentes. Um grande número de funções carboxílicas ($4,21 \pm 0,20$ mmol/g)

foi introduzido, com um alto ganho de massa (79,9 %) usando um tempo de reação de 4 horas e uma proporção de MCC para MA de 1:6. O novo material carboxilado foi caracterizado com sucesso por FTIR, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). DRX e MEV indicaram que a modificação de MCC ocorre principalmente na superfície e na região amorfa de MCC. A grande vantagem do método proposto é que o excesso de MA pode ser recuperado e reciclado juntamente com a propanona liberada durante a reação, o que poderia diminuir a quantidade de resíduos gerados e o custo de preparação do novo material

carboxilado. É importante ressaltar que estudos recentes relatam métodos “eco-friendly” para a modificação de celulose ou matrizes lignocelulósicas diversas, porém estes métodos de síntese levaram à uma menor inserção de funções carboxílicas. Isso é um fator limitante para a aplicação destes suportes sólidos em usos tecnológicos como, por exemplo, nas indústrias têxtil, aeroespacial, eletrônica, farmacêutica e na adsorção de espécies catiônicas, inorgânicas ou orgânicas, em águas ou efluentes. No trabalho aqui apresentado, conseguiu-se um alto grau de modificação química comparado aos 2,70 mmol/g de funções ácidas inseridas na matriz celulósica em uma rota *solvent-free* relatada por Zhang e colaboradores (2010), permitindo assim a produção de um novo derivado de celulose promissor usando processos de produção limpos e sem o consumo de solventes.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento desta pesquisa. Os autores agradecem a Profa. Dra. Irene Yoshida pela coordenação e discussão dos experimentos de TG.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio da Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br>>. Acesso em: 30 outubro 2016.
- ² Cunha, P. L. R.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. *Química Nova* 2009, 32, 649. [CrossRef]
- ³ Chamsai, B.; Sriamornsak, P. Novel disintegrating microcrystalline cellulose pellets with improved drug dissolution performance. *Powder Technology* 2013, 233, 278. [CrossRef]
- ⁴ Mallick, S.; Pradhan, S. K.; Mohapatra, R. Effects of microcrystalline cellulose based comilled powder on the compression and dissolution of ibuprofen. *International Journal of Biological Macromolecules* 2013, 60, 148. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Fonteyne, M.; Correia, A.; De Plecker, S.; Vercruyse, J.; Ilić, I.; Zhou, Q.; Vervaet, C.; Remon, J. P.; Onofre, F.; Bulone, V.; De Beer, T. Impact of microcrystalline cellulose material attributes: a case study on continuous twin screw granulation. *International Journal of Pharmaceutics* 2015, 478, p. 705. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶ Sítio do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 1 outubro 2016.
- ⁷ Ahmadi, M.; Madadlou, A.; Sabouri, A. A. Isolation of micro- and nano-crystalline cellulose particles and fabrication of crystalline particles-loaded whey protein cold-set gel. *Food Chemistry* 2015, 174, 97. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Schuh V.; Allard K.; Herrmann K.; Gibis M.; Kohlus R.; Weiss J. Impact of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) on functional characteristics of emulsified sausages. *Meat Science* 2013, 93, 240. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ Miao, C.; Hamad, W. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose* 2013, 20, 2221. [CrossRef]
- ¹⁰ Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Sillanpaa, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research* 2016, 91, 156. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Gurgel, L. V. A.; Karnitz-Junior, K.; Gil, R. P. F.; Gil, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 3077. [CrossRef] [PubMed]

- ¹² Kono, H.; Fujita, S. Biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cellulose by esterification crosslinking with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic dianhydride. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87*, 2582. [CrossRef]
- ¹³ Ma, J.; Li, X.; Bao, Y. Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels *RSC Advances* **2015**, *73*, 59745. [CrossRef]
- ¹⁴ Gurgel, L. V. A.; de Melo, J. C. P.; de Lena, J. C.; Gil, L. F. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 3214. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Teodoro, F. C.; Adrame, O. F. H.; Gil, L. F.; Gurgel, L. V. A. Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from bicomponent spiked aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *487*, 266. [CrossRef]
- ¹⁶ Yu, Y.-W.; Zhang, D.-Z.; Lu, F. F.; Yao, J. New approach for single step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbentes and flocculants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 2632. [CrossRef]
- ¹⁷ Zhang, X.; Zhao, J.; Cheng, L.; Lu, C.; Wang, Y.; He, X.; Zhang, W. Acrylic acid grafted and acrylic acid/sodium humate grafted bamboo cellulose nanofibers for Cu^{2+} adsorption. *RSC Advances* **2014**, *98*, 55195. [CrossRef]
- ¹⁸ Melo, J. C. P.; Silva-Filho, E. C.; Santana, S. A. A.; Airoidi, C. Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger, Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension. *Thermochimica Acta* **2011**, *524*, 29. [CrossRef]
- ¹⁹ Karnitz-Júnior, O.; Gurgel, L. V. A.; Gil, L. Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafited with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Research* **2010**, *79*, 184. [CrossRef]
- ²⁰ Jaušovec, D.; Vogrinčič, R.; Kokol, V. Introduction of aldehyde vs. carboxylic groups to cellulose nanofibers using laccase/TEMPO mediated oxidation. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *116*, 74. [CrossRef]
- ²¹ Morin-Crini, N.; Crini, G. Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin–epichlorohydrin polymers. *Progress Polymers Science* **2013**, *38*, 344. [CrossRef]
- ²² Peschel, D.; Zhang, K.; Aggarwal, N.; Brendler, E.; Fischer, S.; Groth, T. Synthesis of novel celluloses derivatives and investigation of their mitogenic activity in the presence and absence of FGF2. *Acta Biomaterialia* **2010**, *6*, 2116. [CrossRef]
- ²³ Yang, Y.; Xie, H.; Liu, E. Acylation of cellulose in reversible ionic liquids. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 3018. [CrossRef]
- ²⁴ Ma, S.; Xue, X.; Yu, S.; Wang, Z. High-intensity ultrasound irradiated modification of sugarcane bagasse cellulose in an ionic liquid. *Industrial Crops and Products* **2012**, *35*, 135. [CrossRef]
- ²⁵ Zhang, W.; Li, C.; Liang, M.; Geng, Y.; Lu, C. Preparation of carboxylate-functionalized cellulose via solvent-free mechanochemistry and its characterization as a biosorbent for removal of Pb^{2+} from aqueous. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *181*, 468. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁶ Ehlert, G. J.; Lin, Y.; Sodano, H. A. Carboxyl functionalization of carbon fibers through a grafting reaction that preserves fiber tensile strength. *Carbon* **2011**, *49*, 4246. [CrossRef]
- ²⁷ Nierengarten, J.-F.; Felder, D.; Nicoud, J.-F. Methanofullerene-functionalized dendritic branches. *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 41. [CrossRef]
- ²⁸ Ferreira, B. C. S.; Teodoro, F. S.; Mageste, A. B.; Gil, L. F.; de Freitas, R. P.; Gurgel, L. V. A. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for

adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products* **2015**, *65*, 521. [Crossref]

²⁹ Segal, L.; Creely, J. J.; Martin Jr, A. E.; Conrad, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal* **1959**, *29*, 786. [CrossRef]

³⁰ Alexander, L. E.; *X-ray diffraction methods in polymer science*, Wiley-interscience: New York, 1969. [CrossRef]

³¹ Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse **1918**, 98.

³² Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Controlled heterogeneous modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 1093. [CrossRef]

³³ Jandura, P.; Kokta, V.; Riedl, B. Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and

their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS ¹³C-NMR, and X-ray diffraction. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 1354. [CrossRef]

³⁴ Kim, D-Y.; Nishiyama, Y.; Kuga, S. Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose* **2002**, *9*, 361. [CrossRef]

³⁵ Gurgel, L. V. A.; Marabezi, K.; Ramos, L. A.; Curvelo, A. A. S. Characterization of depolymerized residues from extremely low acid hydrolysis (ELA) of sugarcane bagasse cellulose: Effects of degree of polymerization, crystallinity and crystallite size on thermal decomposition. *Industrial Crops and Products* **2012**, *36*, 560 [CrossRef]

³⁶ Sairam, M.; Sreedhar, B.; Rao, D. V. M.; Palaniappan, S. Synthesis and thermal degradation kinetics of cellulose esters. *Polymers for Advanced Technologies* **2003**, *14*, 477. [CrossRef]

³⁷ Souza, D.; Castillo, T. E.; Rodríguez, R. J. S. Effects of hydroxyvalerate contents in thermal degradation kinetic of cellulose acetate propionate/poly(3-hydroxyalkanoates) blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, *109*, 1353. [CrossRef]