UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RICARDO KLAUS KRAMER

Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica de
termogravimetria

São Carlos
2015

RICARDO KLAUS KRAMER

Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica
de termogravimetria

Versão Corrigida

Original na unidade

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento
Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador(a): Antonio José Felix de Carvalho

São Carlos
2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

K89e Kramer, Ricardo Klaus
Estudo da interação da água com a celulose e o
amido por meio da técnica de termogravimetria / Ricardo
Klaus Kramer; orientador Antonio José Felix de
Carvalho. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Análise termogravimétrica. 2. Ligação de
hidrogênio. 3. Água ligada. 4. Celulose. 5. Amido. 6.
Auto Stepwise. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **RICARDO KLAUS KRAMER**.

Título da dissertação: "Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica de termogravimetria".

Data da defesa: 06/02/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Fabio Minoru Yamaji**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – Campus Sorocaba)

aprovado

Dra. **Maria Teresa Borges Pimenta Barbosa**
(Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol/CTBE)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho, pela oportunidade, confiança, ideias e ensinamentos, contribuindo para meu crescimento científico.

Ao Dr. Alessandro Gandini, pesquisador visitante, pela companhia e ensinamentos.

Ao órgão de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos amigos do grupo de pesquisa pelas discussões e parcerias, Adriane, Liamara, Letícia, Manu, Talita, Tamires, Walbert, técnico Ricardo Gomes, os Ics: Luiz Carlos, Letícia e aos demais. E em especial à Eliane, pelas conversas, companhia, chocolates, cafés e ótimos conselhos.

Ao NuPES: Clinton, Fábio, Galtiere, Gustavo e Takeya, pela grande amizade, convivência, cafés, e happy hours.

À tia Rô, pelo ótimo café, lanches e cola convivência.

À república voadores e agregados, pela convivência diária, conversas e viagens.

Aos casais: Luiz Lucca e Daiana Faria, Anielli Pasqualeti e Waldemir Paschoalino pela grande amizade e conselhos nesses anos todos de convivência.

A minha família, em especial aos meus pais, Rosely e Roberto e minha “madrasta” Betânia pelo apoio, amor e paciência, apensar da minha constante ausências, aos irmãos Beatriz e Caio pela grande parceria.

À Beatriz Lyra, pela compreensão, amizade, café, viagens e participar de muitos momentos especiais, mesmo que a distância.

A todos os amigos do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da EESC.

À todos, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

KRAMER, R. K. **Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica de termogravimetria**. 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A interação da água com a celulose e com o amido é de grande importância para a compreensão das propriedades de ambos polissacarídeos e fundamental para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Entre as novas aplicações estão em destaque a nanocelulose, como os nanocristais e microfibrilas. A preparação desses materiais é fortemente influenciada pela interação das ligações de hidrogênio presente nas fibras de celulose, tanto de caráter intra como intermolecular. Essas interações são responsáveis pelas propriedades mecânicas desses materiais uma vez que as moléculas estão ligadas umas às outras por meio de ligações de hidrogênio onde a água pode participar como elemento de ligação. Para o amido, dependendo da concentração da água, pode modifica-lo em termos da solubilidade e em propriedades pelo processo de gelatinização ou atuar como plastificantes como parcial despolimerização em amido termoplástico. Neste trabalho é descrito o estudo da interação do sistema água com a celulose e com o sistema água com amido por meio da análise termogravimétrica para a identificação de diferentes espécies de água: i) água livre, ii) água ligada congelável iii) água ligada não congelável. Para a realização deste estudo foi utilizado o método auto stepwise, método que permite uma maior resolução dos diversos fenômenos separadamente que ocorrem durante a dessorção da água. A dessorção da água no amido se demonstrou mais complexa que a celulose devido à alternância da parte amorfa e cristalina em sua estrutura. Para o cálculo da energia de ativação da dessorção da água ligada e da degradação do polissacarídeo foi utilizado o método cinético de Osawa-Flynn-Wall, sendo possível estimar a energia de ativação dos fenômenos. Variando de 35-65 kJ/mol para dessorção da água ligada e 144,6-184 kJ/mol para degradação dos materiais.

Palavras-chave: Análise termogravimétrica. Ligação de hidrogênio. Água ligada. Celulose. Amido. Auto Stepwise.

ABSTRACT

KRAMER, R. K. **Study of the interaction of water with cellulose and starch by thermogravimetric technique.** 2015. 94 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The interaction of water with cellulose and starch are of great importance for understanding the properties of both polysaccharides and fundamental to the development of new technological applications. Among the new applications are highlighted to nanocellulose such as nanocrystals and microfibrils. The preparation of these materials is strongly influenced by the interaction of hydrogen bonds present in the cellulose fibers, both intra as intermolecular. These interactions are responsible for the mechanical properties of these materials since the molecules are linked to each other through hydrogen bonds where water can participate as a connecting element. For starch, depending on the concentration of the water, can modify it in terms of solubility and properties by gelatinization process or act as plasticizers as partial depolymerization of thermoplastic starch. This paper describes the study of the interaction of the water/cellulose system and the starch/water system by means of thermogravimetric analysis for the identification of different species of water: i) the free water or freezing water, ii) the freezing bound water and iii) the non-freezing bound water. For this study we used the auto stepwise method, that allows greater resolution of the various phenomena separately that occur during the water desorption. The water desorption in the starch is more complex that cellulose, due to alternating crystalline and amorphous parts of the structure. To calculate the bound water desorption activation energy and polysaccharide degradation energy was used kinetic method of Osawa-Flynn-Wall, that possible to estimate the phenomena of the activation energy, ranging from 35-65 kJ / mol for bound water desorption and from 144.6 to 184 kJ / mol for material degradation.

Keyword: Thermogravimetric analysis. Hydrogen bond. Bound water. Cellulose. Starch. Auto Stepwise.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura da celulose, demonstrando a unidade anidroglicosídica e a unidade repetitiva celobiose.	24
Figura 2 - Estrutura de um conjunto de moléculas de celulose e as possíveis ligações hidrogênio intra e intermolecular.	25
Figura 3 - Ilustração esquemática da parede celular vegetal, ilustrando a microfibrila, assim como a celulose e a hemicelulose Adaptado de: GENOMICS (2009).....	26
Figura 4 - Fluxograma da interconversão das formas polimórficas da celulose.	28
Figura 5 - Fluxograma do processo de manufatura dos tipos de celulose microcristalina	29
Figura 6 - Esquema das etapas envolvidas em um processo químico de produção da pasta branqueada	30
Figura 7 - Estrutura da (a) amilose e (b) amilopectina	33
Figura 8 - Esquema da estrutura do grânulo do amido em cluster.....	34
Figura 9 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da estrutura lamelar do grânulos de amido de milho e esquema da estrutura da amilopectina que origina as lamelas amorfas e cristalinas do grânulo.	34
Figura 10 - Ligações de hidrogênio entre moléculas de água.	37
Figura 11 - Fluxograma dos tipos de água associada à polissacarídeos.	38
Figura 12 - Representação do método auto stepwise em um gráfico genérico da temperatura contra tempo.	46
Figura 13 - Equipamento TGA Pyris 1 da Perkin-Elmer, junto ao controlador de fluxo e os gases utilizados para análise.	50
Figura 14 - Sistema com a atmosfera controlada de acordo com a norma ASTM 104 – 02.....	51
Figura 15 - Curva de DSC de uma amostra de celulose microcristalina hidratada com 50% de água, obtida após resfriamento à -50°C seguido de um aquecimento à 200°C a uma taxa de 10 °C/min.	53
Figura 16 - Curva de DSC de água pura (Milli-Q)	54
Figura 17 - Curva de DSC da celulose microcristalina com aproximadamente 5% de umidade.....	55

Figura 18 – (a) Termograma da adsorção da água pelo método dinâmico para a celulose microcristalina, (b) Curvas da primeira derivada para as amostras de celulose microcristalina.	56
Figura 19 - TGA e primeira derivada da dessorção da água e da degradação da celulose, com razão de aquecimento de 10°C/min.	57
Figura 20 - Curvas de TGA para celulose microcristalina em diferentes temperaturas de aquecimento no método auto stepwise.	58
Figura 21 - Curva de adsorção da água em celulose microcristalina e amido ceroso para diferentes ambientes com umidade controlada: (A) Com 11,3% de umidade (B) 97,3% de umidade.	59
Figura 22 - Termograma da dessorção da água pelo método dinâmico para a celulose microcristalina em diferentes condicionamentos de umidade.	60
Figura 23 - Curvas de TG auto stepwise realizadas para diferentes porcentagens de umidade relativa para a celulose microcristalina.	61
Figura 24 - Termograma da dessorção da água em polpa celulósica pelo método dinâmico em diferentes condicionamentos de umidade.	63
Figura 25 - Termograma realizado no método auto stepwise para diferentes porcentagens de umidade relativa para a polpa celulósica.	64
Figura 26 - Curvas de TG em método dinâmico para diferentes umidades relativas para o amido convencional.	66
Figura 27 - Curvas de TG para o método de auto stepwise para a amostra de amido convencional em diferentes condicionamentos de umidade.	67
Figura 28 - Termograma da dessorção da água pelo método dinâmico para o amido ceroso em diferentes condicionamentos de umidade.	68
Figura 29 - Curvas de TG no modo auto stepwise para o amido ceroso em diferentes condicionamentos de umidade.	69
Figura 30. Micrografias de 100 µm de HFW das superfícies: (a) Celulose microcristalina e (b) Polpa de celulose Kraft	71
Figura 31. Micrografias de 100 µm de HFW das superfícies: (a) Amido natural e (b) Amido ceroso.	72
Figura 32 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirolise da celulose microcristalina.	73
Figura 33 - Aplicação do método isoconvencional Ozawa-Flynn-Wall para a celulose microcristalina em atmosfera de nitrogênio.	74

Figura 34 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirolise da polpa celulósica.	76
Figura 35 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para a polpa celulósica em atmosfera de nitrogênio.	77
Figura 36 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirolise do amido natural.	79
Figura 37 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para o amido convencional em atmosfera de nitrogênio.	80
Figura 38 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirolise do amido ceroso.	82
Figura 39 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para o amido ceroso em atmosfera de nitrogênio.	83
Figura 40 - Dependência da energia de ativação de dessorção da água pela taxa de conversão obtida no método isoconvercional para a dessorção da água.	85
Figura 41. Dependência da energia de ativação de degradação pela taxa de conversão obtida no método isoconvercional para a degradação térmica em atmosfera de nitrogênio. ...	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química em porcentagens de fontes variadas de celulose.....	24
Tabela 2 - Características de amidos de fontes variadas	35
Tabela 3 – Características gerais para os três tipos de ligação de hidrogênio	37
Tabela 4 – Valores de umidade relativa dos sais a 25°C em porcentagem com seus respectivos erros.	52
Tabela 5 - Dados de quantidade de água adsorvida em celulose microcristalina condicionada em diversos ambientes com umidade relativa controlada.	60
Tabela 6 – Dados de água dessorvida obtidos pelo método auto stepwise de amostras de celulose microcristalina condicionadas em diferentes umidades relativas.....	61
Tabela 7 - Dados de quantidade de água adsorvida em polpa de celulose condicionada em diversos ambientes com umidade relativa controlada.	63
Tabela 8 - Quantidade de água dessorvida da polpa celulósica KRAFT e suas etapas para diferentes umidades relativas.	64
Tabela 9 - Porcentagem de água dessorvida do amido híbrido pela umidade relativa de cada ambiente saturado.	66
Tabela 10 - Quantidade de água dessorvida do amido convencional e suas etapas para diferentes umidades relativas.	67
Tabela 11 - Porcentagem de água dessorvida do amido ceroso pela umidade relativa de cada ambiente saturado.	69
Tabela 12 - Quantidade de água dessorvida do amido ceroso e suas etapas para diferentes umidades relativas.	70
Tabela 13 - Número de etapas e quantidade de água ligada dessorvida em porcentagem	72
Tabela 14 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação da celulose.	75
Tabela 15 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação da polpa de celulose KRAFT.....	78
Tabela 16 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação do amido natural.	81
Tabela 17 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação do amido ceroso.....	84

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	POLISSACARÍDEOS.....	23
2.2	CELULOSE	23
2.3	CELULOSE MICROCRISTALINA.....	28
2.4	POLPA DE CELULOSE (KRAFT).....	29
2.5	AMIDO	32
2.6	TIPOS E INTERAÇÃO DA ÁGUA COM POLÍMEROS HIDROFÍLICOS E NATURAIS	36
2.7	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE E APLICAÇÃO PARA PROCESSO FÍSICOS DE DESSORÇÃO DA ÁGUA.....	42
2.8	ANÁLISE TÉRMICA.....	44
2.8.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	44
2.8.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
3	OBJETIVOS.....	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	MATERIAIS.....	49
4.2	MÉTODOS	49
4.2.1	TGA - Termogravimetria convencional dinâmico.	49
4.2.2	TGA - Termogravimetria em patamares de temperatura (Auto stepwise)	50
4.2.3	Umidade relativa por meio de sais e soluções aquosas.	51
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	52
4.2.5	MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	ESTUDO COM DSC	53
5.2	ESTUDO DA ÁGUA LIGADA – TGA	55

5.2.1	TGA convencional dinâmico	55
5.2.2	TGA pelo método auto stepwise.....	56
5.3	ESTUDO ENVOLVENDO AMOSTRAS CONDICIONADAS EM AMBIENTE COM UMIDADE RELATIVA CONTROLADA	58
5.3.1	Celulose microcristalina	59
5.3.2	Polpa Kraft	62
5.3.3	Amido híbrido	65
5.3.4	Amido ceroso.....	68
5.3.5	Comparação geral entre as amostras	71
5.4	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO DA ÁGUA E DE DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA	73
5.4.1	Celulose microcristalina	73
5.4.2	Polpa Celulósica KRAFT	75
5.4.3	Amido hibrido	78
5.4.4	Amido ceroso.....	81
5.4.5	Comparação entre as amostras	85
6	CONCLUSÃO	87
7	REFERÊNCIAS.....	89

1 INTRODUÇÃO

A celulose, assim como o amido, é proveniente de fontes naturais renováveis encontrados em excesso na natureza. Do ponto de vista químico de polímeros, esses polissacarídeos combinam propriedades como caráter hidrofílico, não tóxico e biodegradável e possuem grupos hidroxilas reativos. Ambos os polímeros são formados de unidades anidroglicosídicas, porém diferenciam-se na forma em que são ligados, as celuloses condensam por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, o amido por ligações do tipo $\alpha(1\rightarrow4)$ para a amilose e $\alpha(1\rightarrow6)$ para amilopectina.

Polímeros hidrofílicos com capacidade de formar ligações de hidrogênio são fortemente influenciados por esse tipo de interação. Nos polímeros naturais, a influência da ligação hidrogênio, seja devido à interação intra e intermolecular das cadeias poliméricas seja devido à interação com a água e outros compostos contendo grupos formadores de ligação hidrogênio é de fundamental importância. A compreensão das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais está intimamente associada ao efeito que a água tem sobre essas moléculas.

Estudos anteriores da interação água ligada em biopolímeros tem sido realizado principalmente com as técnicas de microcalorimetria de sorção de vapor (BLAIR et al., 1990), termoporosimetria (LUUKKONEN et al., 2001) de calorimetria exploratória diferencial (HATAKEYAMA, NAKAMURA, HATAKEYAMA, 1988; NAKAMURA, HATAKEYAMA, HATAKEYAMA, 1981) ressonância magnética nuclear (CAPITANI et al. 1999; FROIX; NELSON, 1975), por técnicas espectroscópicas (DELWICHE et al. 1991; KONDO, 1997; OLSSON, SALMÉN, 2004), análise termogravimétrica (PARK, et al., 2006; SEN et al., 2012; VYRAS et al., 2003).

Diante do desafio de identificar os tipos de água assim como a energia de ativação de dessorção, a utilização de uma nova técnica para uma melhor separação dos eventos de dessorção são de grande interesse acadêmico e tecnológico. No presente trabalho foram estudadas as interações da água com diferentes tipos de polissacarídeos, como a celulose microcristalina, a polpa celulósica, o amido natural e o amido ceroso, utilizando a técnica termogravimétrica no método auto stepwise como método principal, já que permitirá uma quantificação direta dos tipos de água, desde que se possa eliminar a água de modo sequencial e seletivo.

Levando em conta que a celulose e o amido sempre se encontram em um estado hidratados, há uma necessidade de compreender como a presença de água afeta as propriedades mecânicas dos polímeros, tanto em seu estado fundamental, quanto na modificação e utilização de produção de biopolímeros e de desenvolvimento de materiais avançados.

A tese está estruturada da seguinte forma: Capítulo 2: apresenta uma revisão bibliográfica dos materiais utilizados assim como da água, das técnicas e conceitos empregados e as contribuições em torno da interação celulose-água e água-amido. No capítulo 3, apresentam-se os objetivos principais do trabalho. Capítulo 4: apresentam-se os materiais e métodos experimentais empregados e a preparação e condicionamento das amostras. Capítulo 5: apresentação e interpretação dos resultados experimentais. Capítulo 6: conclusão do trabalho e perspectivas futuras, seguido das referências bibliográficas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são carboidratos formados por um ou vários tipos de monossacarídeos, formando homo-, co-, e hetero- polissacarídeos (DUMITRIU, 2005). Podem ser obtidos de diversas origens, como algas, sementes, frutas, fungos, bactérias e animais. Os polissacarídeos são polímeros naturais que possuem uma grande gama de aplicações. Na área alimentícia, encontram aplicação como estabilizantes, espessante, retentores de umidade e encapsuladores de aroma. Na área biológica, são empregados em engenharia de tecido, biossensores, veículos liberadores de fármacos e enzimas. Além de poderem ser aplicados na área biomédica e farmacêutica como agentes estimulantes do sistema imunológico, atuando como antivirais, antitumorais, antioxidantes e anticoagulantes, entre muitas outras aplicações. Entre os principais polissacarídeos estão os alginatos, pectinas, gomas, quitina, quitosana, amido, celulose e derivados (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

2.2 CELULOSE

A celulose é o principal constituinte da biomassa vegetal, sendo considerada a macromolécula mais abundante disponível (KLEMM et al., 1998). A celulose é o principal constituinte da madeira representando de 40 a 45% da massa seca (SJÖSTRÖM, 1993). Na madeira e em materiais lignocelulósicos como nos caules e folhas de vegetais como o sisal, rami, juta e linho onde se encontra associada a outros polissacarídeos, tais como a lignina, amido e a hemicelulose. A celulose pode ser encontrada com elevada pureza em poucos vegetais como, por exemplo, na camada de revestimento da semente do algodão e de outras plantas.

Na Tabela 1, são apresentados os dados de composição química de alguns materiais lignocelulósicos (ZUGENMAIER, 2008).

Tabela 1 - Composição química em porcentagens de fontes variadas de celulose.

Fonte	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos (%)
Bagaço	40	30	20	10
Madeira	43-47	25-35	16-24	2-8
Sisal	73	14	11	2
Rami	76	17	1	6
Algodão	95	2	1	2

A celulose é um polissacarídeo linear formado por unidades de β -D-glucose ou chamadas de unidades anidroglicosídicas (UAG), que se condensam por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. Devido às ligações acetais, cada anel se encontra a 180° deslocado em relação ao anel vizinho, dando ao conjunto de duas unidades adjacentes o nome de celobiose ou anidro glicose sindiotática, com comprimento de 1,03nm (Figura 1). Durante esse processo, em que um hemiacetal reage com um álcool para originar um acetal, liberando uma molécula de água, formando 1-4 β -D-anidroglicopirranose (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 1 - Representação da estrutura da celulose, demonstrando a unidade anidroglicosídica e a unidade repetitiva celobiose.

Cada molécula de glicose, na celulose, contém três grupos hidroxilas livres, ligados ao carbono 2 e 3, correspondentes à álcoois secundários e ao carbono 6, que correspondem a álcoois primário. Os grupos reativos terminais da celulose se diferenciam, obtendo um comportamento diferente. O grupo terminal $-\text{OH}$ do carbono C_1 , tem propriedades redutoras e o grupo terminal $-\text{OH}$ do carbono C_4 tem propriedades não redutoras, por ser uma hidroxila alcoólica (D'ALMEIDA, 1988).

Devido sua conformação na forma de cadeia, com ligação β , os grupos hidroxilas ficam dispostos em posições equatoriais e os átomos de hidrogênio ocupando as posições axiais, sendo possível, a formação de ligações de hidrogênio entre o oxigênio de os hidrogênios adjacentes, linearizando a cadeia (DAVID; HON, 1994).

O posicionamento dos grupos $-\text{OH}$, torna-os disponíveis para estabelecerem dois tipos de ligação: intramoleculares, ocorrendo entre hidroxilas da mesma cadeia e intermoleculares, entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes (Figura 2).

Figura 2 - Estrutura de um conjunto de moléculas de celulose e as possíveis ligações hidrogênio intra e intermolecular.

O tipo de ligação, se intermolecular ou intramolecular exerce grande influência nas propriedades físicas e mecânicas do material. As ligações intramoleculares de fundamental importância na estabilização da celulose, aumentando a rigidez da cadeia, já as ligações intermoleculares são de grande importância na formação da fibra vegetal. As ligações entre cadeias de celulosas se associam e formam as microfibrilas, que por sua vez se agregam gerando as fibrilas, que se ordenam para formar a parede celular das plantas, tendo a função de suporte estrutural, como demonstrado na Figura 3 (BOLUK,2005).

As fibras são formadas por regiões ordenadas tridimensionalmente, chamadas de cristalitos e regiões desordenadas, chamadas de regiões não cristalinas ou amorfas, que se alternam. Essas regiões alternadas ocorrem em diferentes proporções, conforme a origem da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

Os cristalitos possuem várias formas polimórficas que são dependentes das condições em que as regiões cristalinas foram formadas, dentre elas, as mais conhecidas são celulose I, celulose II, celulose III e celulose IV, sendo as duas primeiras as mais frequentes.

A celulose I ou celulose nativa, obtida da biossíntese nas plantas, é a única forma a ser encontrada na natureza. Possui uma estrutura tridimensional altamente complexa apresentando duas fases cristalinas coexistindo: I_α , que forma célula unitária triclinica e I_β monoclinica, variando a proporção das fases de acordo com a fonte da celulose. Ambas as fases são metaestáveis e somente obtidas por organismos vivos, a fase I_α é encontrada em algas e bactérias (organismos primitivos) e a fase I_β , encontrada predominantemente em plantas terrestres (plantas superiores). A fase I_β é mais estável que I_α , sendo obtida pelo tratamento hidrotérmico (QIAN et al, 2005).

A celulose II representa um polimorfo termodinamicamente mais estável que a celulose I, portanto é uma reação irreversível. A celulose II pode ser obtida por dois métodos: a regeneração e a mercerização. No processo de regeneração é feita uma solução de celulose em um solvente apropriado ou de um derivado intermediário seguido de um processo de coagulação e recristalização. No processo de mercerização a celulose é tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio em condições específicas, seguido de lavagem e recristalização, esse processo envolve o intumescimento intracristalino, ou seja, o agente intumescedor penetra nas regiões cristalinas e não cristalina, mudando drasticamente a estrutura cristalina. Já no intumescimento intercristalino, ocorre apenas penetração de nas regiões menos ordenadas, provocando um inchamento das fibras, diminuindo a intensidade das ligações de hidrogênio aumentando a reatividade da celulose (DUMITRIU, 2005).

A celulose III também existe dois polimorfos, a celulose III_1 e a III_2 . O polimorfo III_1 é obtido através da mercerização da celulose I em amônia líquida, ou algumas aminas (como o etileno de diamina), com subsequente recristalização. A forma III_2 é obtida pelo mesmo processo a partir da celulose II. A celulose do tipo III, quando tratada com glicerol a 260°C , seguido da remoção deste reagente forma a celulose do tipo IV, que pode ser obtida em dois polimorfos, IV_1 e IV_2 , a partir da celulose III_1 e III_2 , respectivamente. O polimorfo IV, através da utilização de ácido fervendo pode ser convertida novamente em duas celuloses originais,

como demonstrado no diagrama (Figura 4) (WADA; NISHIYAMA; LANGAN, 2006; ZUGENMAIER, 2001).

Figura 4 - Fluxograma da interconversão das formas polimórficas da celulose.

2.3 CELULOSE MICROCRISTALINA

A celulose microcristalina (MCC) tem sido utilizada amplamente na área farmacêutica como aditivos e excipiente farmacêutico com propriedades diluente-desintegrante, na área de alimentos como fibra dietética, em cosméticos. Os derivados de celulose apresentam uma grande importância na aplicação nas áreas farmacêuticas e biomédicas, utilizados como dispositivos com liberação controlada de fármaco e como bioadesivos.

A MCC é uma fração da celulose presente na parede celular das fibras das plantas, constituída de lignina mais a celulose que foram fisicamente fragmentadas, obtida a partir da celulose natural. (BEHRENS; NETTO-FERREIRA, 2006).

A celulose microcristalina é tratada com uma solução mineral ácida diluída em meio aquosa a partir da polpa de madeira purificada. Durante o processo, o ácido penetra nas regiões amorfas hidrolisando a celulose com quebra preferencial das ligações 1→4 entre as unidades glicopiranoses. A celulose microcristalina permanece insolúvel e é separada dos oligossacarídeos celulósicos e da glicose, a massa úmida contém apenas regiões cristalinas puras. O processo de obtenção dos três tipos de MCC é demonstrado no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do processo de fabricação dos tipos de celulose microcristalina

As partículas secas de MCC têm alta fluidez e uma grande porosidade, visto que são formadas por agregados de várias partículas de MCC primárias, as quais são fortemente unidas por ligação de hidrogênio, que impede sua liberação de maneira individual. Em função da sua alta porosidade e por ser um material com propriedades inertes ao organismo, pode ser aplicado como filme de proteção e proliferação de células, atuando como suporte de crescimento de tecido em feridas crônicas (PASQUALOTO et al., 2005).

Existem tipos de MCC em pó com propriedades físico-químicas que variam de acordo com o tamanho médio das partículas, do teor de umidade e a técnica de processamento utilizado, métodos de produção como Avicel®, Emcocel®, Fibrocel®, Tabulose®, Vivacel®, entre outros (HOEPFNER; RENG; SCHMIDT, 2002). Essa diferença de tamanho seria obtida variando as condições do processo de hidrolise, de cisalhamento e de secagem, como por exemplo, a Avicel® PH-101, Avicel® PH-102 e Avicel® PH-105, com 50, 100 e 20 μm , respectivamente. (DOELKER, 1993)

2.4 POLPA DE CELULOSE (KRAFT)

A polpa da celulose é constituída de fibras vegetais, que por sua vez é composta principalmente de celulose, polioses e ligninas cujos teores variam de acordo com sua fonte produtora.

A polpa de celulose pode ser obtida por diversos processos, entre eles destaca-se o processo os processos químicos ao sulfito e Kraft, que utiliza como, por exemplo, agentes ativos bissulfito de sódio/sulfito de sódio e o hidróxido de sódio/sulfeto de sódio, respectivamente, sendo o ultimo processo utilizado em maior escala. O objetivo é degradar e

dissolver a lignina, preservando a maior parte da celulose e da hemicelulose intacta nas fibras, para tal, o cozimento deve ser feito a altas temperaturas e pressões com a solução ácida adequada para dissolver a lignina. As principais etapas do processo químico estão evidenciadas na Figura 6 (SMOOK, 1992).

Figura 6 - Esquema das etapas envolvidas em um processo químico de produção da pasta branqueada

O processo de polpação consiste em uma combinação de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a altas temperaturas, com isso a lignina é degradada pelo ataque alcalino em fragmentos solúveis em água polpa composta de celulose e hemicelulose predominantemente.

O processo kraft possui boa qualidade das fibras obtidas e uma boa versatilidade de matérias-primas e a possibilidade de recuperação do reagentes utilizado, porém possui um baixo rendimento dos processos (MOCELIN, 2005).

Uma das formas de branqueamento consiste no tratamento da pasta obtida pelo processo anterior com agentes químicos a fim de aumentar a brancura do produto final, degradando ou removendo seletivamente as estruturas cromóforas. Ou preservando a lignina e degradando os cromóforos por processo mecânico (SJÖSTRÖM, 1993).

As polpas de celulose mais comuns são as polpas de Eucalipto e Pinus. A primeira apresenta fibras com comprimento da ordem de 1 a 2 mm e diâmetro médio de 15 – 25 μm e são denominadas de polpas de fibras curtas, provenientes de árvores folhosas (*Hard wood*). A polpa de Pinus apresenta fibras com comprimento da ordem de 1 a 4 mm e são denominadas polpa de fibras longas, provenientes de árvores coníferas (*Soft wood*) (FENGEL; WEGENER 1989).

Pequenas quantidades de água pode influenciar drasticamente nas propriedades físicas da celulose (EINFELDT; MEIßNER; KWASNIEWSKI, 2000) A água (agentes químicos) pode atuar por interação física entre os grupos hidroxilas da celulose, causando o intumescimento, que pode ocorrer em dois tipos: intercrystalino e intracrystalino. No intumescimento, a água atua penetrando nas regiões não cristalinas intercrystalinas, gerando um inchamento das fibras da celulose, agindo nos interstícios entre as unidades das estruturas fibrilares, como consequência a reatividade nas regiões amorfas aumenta, pois permite a penetração de reagentes na fibra.

Outro efeito da água é o aumento da condutividade elétrica da amostra, a qual se superpõe aos processos dielétricos do espectro dos polímeros naturais e sintéticos, que são as relaxações primárias, relacionadas as transições vítreas (não observada na celulose devido sua degradação antes de atingir a temperatura vítrea) e as possíveis relaxações secundárias.

Esse efeito pode ser causado por momento de inercia associado aos grupos hidroxilas e pelo aumento do momento dipolar quanto pelo aumento da flexibilidade das fibras em meio aquoso. Além de poder aumentar a resistência da cadeia polimérica, pela produção de pontes paralelas às ligações glicosídicas ao longo das cadeias e entre as cadeias adjacentes (EINFELDT; MEIßNER; KWASNIEWSKI, 2000; EINFELDT; MEIßNER; KWASNIEWSKI, 2004).

A água, em grandes quantidades, também pode influenciar drasticamente nas propriedades da celulose. Acima de 80% da humidade relativa pode ocorrer deterioração do papel pela quantidade de água absorvida, causada pelo inchaço e posterior distorção dimensional do papel, reduzindo sua resistência. As moléculas de água adsorvidas acima de 80% da umidade relativa não são incorporadas em estruturas fixas, pois a intensidade da ligação de hidrogênio entre a água e a superfície da celulose diminui com a distância da ligação (BANIK, BRÜCKLE, 2010).

2.5 AMIDO

O amido é um dos carboidratos mais importantes e abundantes da natureza, sendo encontrados sob forma de grânulos intracelulares. As principais fontes comerciais de amido disponíveis são o milho, trigo, arroz, mandioca e batata (ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 2009). São encontrados em excesso devido ao cultivo extensivo e intensivo de cereais e de ser de fonte renovável (DA RÓZ, 2003).

Entre os polissacarídeos, o amido é o único a ser produzido em pequenos agregados individuais (grânulos), sendo sintetizados nas células de cada planta, adquirindo tamanho, forma de acordo com o sistema biosintético de cada planta (FENIMAN, 2004).

Comercialmente o amido é caracterizado por seu baixo custo podendo ser utilizado tanto na indústria de alimentos, por ter características não tóxicas e biodegradável, em embalagens, como na produção de insumos químicos básicos ou diretamente na composição de polímeros termoplásticos biodegradáveis e na produção de resinas, além de ser utilizado em compostos farmacêuticos. É caracterizado por sua baixa estabilidade sob tensão, hidrofobicidade, ausência de plasticidade e sensível termicamente. Isso ocorre devido a presença de grupos hidroxilas em sua estrutura, podendo formar fortes interações intermoleculares. Sendo assim, o amido é um polímero natural que possui uma temperatura de fusão cristalina maior que sua temperatura de degradação térmica e seu processamento só é possível com uma plastificação do material (BRADSHAW e KENNEDY, 1985).

O amido é um polissacarídeo composto de amilose e amilopectina. A proporção dessas moléculas está diretamente relacionada com a funcionalidade do amido. Ambos possuem a mesma unidade repetitiva de α -D-glicopirranose, a hidroxila do Carbono 1 (C1) está do mesmo lado do plano do anel e devido a grande quantidade de grupos OH em sua estrutura, o amido apresenta alta hidrofobicidade. A proporção entre os dois as duas estruturas depende da origem da fibra vegetal, porém a maioria dos amidos contém entre 70 a 80% de amilopectina e de 20 a 30% de amilose.

A amilose é uma macromolécula formada de cadeias lineares helicoidais no qual as unidades glicosídicas são ligadas em $\alpha(1 \rightarrow 4)$, com pequeno número de ramificações (Figura 7). O comprimento da cadeia varia de acordo com o tipo de planta que é extraído o amido, variando entre 500 a 2000 unidades de glicose e uma variação da massa molar da ordem de 10^5 e 10^6 g/mol (IMBERTY et al., 1988). O grau de polimerização médio é de 300 a 4900. A amilose, mesmo sendo uma molécula essencialmente linear, não contribui para a

cristalinidade do grânulo, porém possuem moléculas de hidrogênio na parte interior da hélice e grupos hidroxilas na parte externa (BULÉON et al., 1998).

A amilopectina constitui a fração altamente ramificada do amido, formada por moléculas de glicose unidas por ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$ e ramificações com ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ a cada 25 a 30 unidades de glicose em média, apresentando uma elevada massa molar, entre 10^7 a 10^9 g/mol, quando comparada à amilose (Figura 7) (CHEN; BERGMAN, 2007).

Figura 7 - Estrutura da (a) amilose e (b) amilopectina

A cadeia de amilopectina é altamente complexa e ramificada, existindo vários modelos para representá-la, o mais citado é conhecido como modelo de “clusters”, em que a amilopectina é constituída por uma cadeia principal “C” que contém um terminal redutor da molécula e muitas cadeias ramificadas, longas e/ou curtas, essas cadeias ramificadas são classificadas como “A” e “B”. A cadeia “B” são mais internas e ramificadas, possuem aproximadamente 40 unidades de glicose. A cadeia “A”, mais externa e cristalina, não ramificadas, com cerca de 15 unidades de glicose (Figura 8) (WAIGH et al., 2000; DANIELS, DONALD, 2003; CARVALHO, 2008).

Figura 8 - Esquema da estrutura do grânulo do amido em cluster

Os vegetais produzem a amilose e a amilopectina em camadas de forma sucessivas em torno de um ponto, chamado de hilo, formando um grão compacto. O tamanho do grão e o formato dependem da fonte de obtenção, pois a organização dos domínios amorfos e cristalinos da amilopectina gera uma estrutura de camadas radialmente orientadas (Figura 9).

Figura 9 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da estrutura lamelar do grânulos de amido de milho e esquema da estrutura da amilopectina que origina as lamelas amorfas e cristalinas do grânulo.

Adaptado de: Waigh et al. (1997).

Na região cristalina, pares de cadeias vizinhas formam hélices duplas, que são responsáveis pela cristalinidade do grânulo. Os grânulos podem ser esféricos, elipsoides, poliédricos ou lenticulares (Tabela 2) (BLANSHARD, 1987).

Tabela 2 - Características de amidos de fontes variadas

Fonte	Forma	Diâmetro (µm)	% Amilose
Arroz	Poliédrico	3-8	8-30
Milho	Poliédrico	5-25	30
Mandioca	Esférico	5-35	20-25
Batata	Elipsoidal	15-100	18-20

Fonte: Valdeão e Janson (1996).

As estruturas cristalinas das cadeias ramificadas da amilopectina, dependendo do empacotamento, podem ser classificadas diferentemente em tipo-A, tipo-B e tipo-C, como por exemplo, cereais, tubérculos e mandioca, respectivamente. Cada um destes tipos ou padrões resultam em perfis de difração de raio-x diferentes. O tipo-A tem como característica uma alta quantidade de cadeia ramificada, o tipo-B possui maior proporção de cadeias longas e o tipo-C possui um arranjo intermediário aos outros dois tipos (CEREDA, 2002). A amilose, apesar de não contribuir para a cristalinidade do amido, após a gelatinização pode complexar com lipídios (agentes complexantes) e formar um padrão de cristalinidade do tipo-V, de hélice simples. (GELDERS et al., 2004)

Existem várias espécies de milho natural dependendo da região, o mais comum é a espécie *Zea mays indentata*, que possui em média 28% de amilose.

A modificação do amido visa o aperfeiçoamento de algumas características do amido natural, para atender algumas exigências da indústria e podem ser obtidos por vários métodos químicos e físicos. As técnicas químicas principais são cross-linking, a substituição ou estabilização e a conversão. Os métodos físicos principais são basicamente: a pré-gelatinização e o tratamento com o calor. Um exemplo de amido modificado é o amido ceroso que possui 100% de amilopectina, com a alta ramificação, não ocorre a retrogradação sob condições normais de armazenamento (BEMILLER, 1997).

O amido em água fria é insolúvel, porém absorve uma quantidade determinada de água reversivelmente na região amorfa. Quando aquecido, os grânulos absorvem grande quantidade de água na forma irreversível, perdendo assim sua organização estrutural pela fusão de seus cristalitos, esse processo é chamado de gelatinização (POUTANEN e FORSELL 1996; WILLET, JASBERG, SWANSON, 1994; DOANE, SWANSON, FANTA 1992; KRUGER e LACOURSE 1990; KERR, 1950). Quando as moléculas de água possuem energia cinética suficiente para superar e quebrar as ligações de hidrogênio entre as cadeias da amilopectina a hidratação ocorre, fazendo com que a cristalinidade seja perdida, causando o intumescimento, assim o volume do grânulo aumenta em tamanho, podendo ficar 100 vezes maior que seu volume original dependendo da origem do amido (KRUGER e LACOURSE

1990), com o aumento do volume o grânulo se rompe, liberando a amilose para a fase aquosa sendo solvatada, podendo tornar-se solúveis em água com uma temperatura aproximada de 130°C (DOANE, SWASON, FANTA 1992).

Quando a suspensão resultante do amido gelatinizado é mantido em repouso, as hélices, antes interrompidas podem se associar de forma ordenada, ocorrendo a retrogradação do amido (COULTATE, 2002).

O amido pode se tornar um termoplástico em processos de extrusão e moldagem, na presença de plastificantes, como a água e o glicerol. Neste processo, os grânulos são quebrados em fragmentos, rompendo as ligações de hidrogênio perdendo sua estrutura semicristalina, ocorrendo assim uma parcial despolimerização (AVÈROUS, 2004).

A água tem um papel muito importante no amido dependendo da concentração na amostra, podendo tanto modifica-lo em termos da solubilidade e outras propriedades pelo processo de gelatinização ou atuar como plastificantes como parcial despolimerização em amido termoplástico.

2.6 TIPOS E INTERAÇÃO DA ÁGUA COM POLÍMEROS HIDROFÍLICOS E NATURAIS

A compreensão das propriedades físicas da água está intimamente ligada a compreensão do papel das ligações intermoleculares de hidrogênio que se estabelecem na água. A importância da água nos processos biológicos adiciona um forte motivo para o estudo e compreensão das suas propriedades.

As ligações de hidrogênio desempenham um papel de maior importância em temperaturas mais baixas, uma vez que o número médio das ligações diminui com o aumento de temperatura e em baixas temperaturas são responsáveis por pelos menos 12 formas cristalinas de gelo e pelo seu comportamento pouco usual quando resfriado de madeira ultrarrápida (1000K/s), obtendo duas fases vítreas: a forma de alta densidade e de baixa densidade, além de alto ponto de fusão e comportamento de uma fase vítrea quando confinada entre superfícies muito próximas. Todas essas propriedades estão associadas diretamente a sua capacidade de formar ligações hidrogênio, como ilustrado na Figura 10 (STARR; NIELSEN; STANLEY, 1999).

Figura 10 - Ligações de hidrogênio entre moléculas de água.

Na água líquida, podem ser feitas até três ligações de hidrogênio por cada molécula e possuem um tempo de vida próximo de 10^{-12} segundos, sendo que em um determinado volume de água, a concentração permanece inalterada, mantendo a pressão e temperatura constante (DEBENEDETTI; STANLEY, 2001).

Podem existir três tipos de ligação de hidrogênio: a ligação fraca, moderada e forte. Na Tabela 3 são apresentadas as características gerais das ligações de hidrogênio.

Tabela 3 – Características gerais para os três tipos de ligação de hidrogênio

	Forte	Moderada	Fraca
Tipo de interação	Covalente forte	Eletrostática principalmente	Eletrostática / dispersiva
Comprimento de ligação (Å)	1,2-1,5	1,5-2,2	2,2-3,3
d₁ vs d₂	d ₁ ≈ d ₂	d ₁ < d ₂	d ₁ << d ₂
Direcionalidade	forte	moderada	fraca
Ângulo de ligação (°)	170-180	>130	>90
Energia de ligação (kJ/mol)	62-167	17-62	<17

Fonte: Stainer (2002)

As propriedades dinâmicas dos líquidos confinados em sistemas reais são temas discutidos atualmente, como em superfícies, pedras, polímeros géis, entre outros. Em uma superfície de proteína, a água constituinte da camada molecular, por exemplo, pode ser chamada de água biológica e possui características únicas, porém o estudo nos sistemas biológicos é complexo, já que a dinâmica da água é afetada diretamente pela movimentação das cadeias proteicas, podendo mascarar os resultados. Os polímeros podem possuir cadeias e

sistemas mais simples, podendo controlar o ambiente e estudar diretamente a dinâmica da água, como em faixas de temperatura em que a cadeia polimérica congela e permite o movimento das moléculas de água (CERVENY; COLMENERO; ALEGRÍA, 2007).

Polímeros hidrofílicos com capacidade de formar ligações hidrogênio também são fortemente influenciados por esse tipo de interação. No caso dos polímeros sintéticos, os materiais mais estudados são as poliamidas, cujas propriedades são fortemente dependentes das interações intermoleculares devido à interação entre os grupos amida bem como devido à interação com a água que nesse caso atua como plastificante. Em superfícies hidrofílicas, cuja espessura da camada não ultrapasse 1,0 nanômetros (aproximadamente 3 a 4 moléculas de água), enquanto as camadas posteriores se comportarão como água normal (GIOVAMBATTISTA; STANLEY; SCIORTINO, 2005).

Já no caso dos polímeros naturais, a influência da ligação hidrogênio, seja devido a interação intra e intermolecular das cadeias poliméricas seja devido à interação com a água e outros compostos contendo grupos formadores de ligação hidrogênio é de fundamental importância. A compreensão das propriedades físicas e químicas dos polímeros naturais está intimamente associada ao efeito que a água tem sobre essas moléculas (FENGEL e WEGENER, 1989).

Os polissacarídeos interagem intensamente com a água devido a quantidade de grupos funcionais hidroxilas. Em geral, a água pode estar associada aos polissacarídeos de três formas: Água ligada capaz de congelar (*freezing bound water*), água ligada incapaz de congelar (*non-freezing bound water*) e água livre (*free water*), como demonstrado no diagrama da Figura 11 (NAKAMURA; HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 1981).

Figura 11 - Fluxograma dos tipos de água associada à polissacarídeos.

A água chamada de “*free water*” ou *freezing water* é o tipo de água fracamente ligada, sendo possível sua remoção por centrifugação. Sua temperatura de fusão/cristalização e sua entalpia de fusão/cristalização não diferem das apresentadas pela água livre.

A água ligada não congelável é fortemente associada ao polissacarídeo para as quais não se observa exotermas de cristalização ou endotermas de fusão e em geral é representada pela primeira camada adsorvida, assim como camadas subsequentes.

A água congelável ligada está presa por capilaridade em poros, fissuras e defeitos da celulose, são frações de água não tão fortemente associadas que apresentam picos de cristalização ou fusão e não são significativamente diferentes da água livre. Essa água apresenta uma diminuição do seu ponto de fusão devido a pressão maior a que está submetida nos microporos e microfissuras.

A água ligada pode ocorrer em qualquer material hidrofílico como rochas, compostos orgânicos, materiais biológicos e polímeros sintéticos e naturais. Em certos biopolímeros como o amido a água ligada pode ser considerada como água de cristalização, uma vez que faz parte do retículo cristalino e define, por exemplo, os padrões de cristalização A e B e V_a (anidro) e V_h (hidratado). Nesses casos a remoção da água altera a estrutura do material e em geral é um processo irreversível (CARVALHO et al, 2012).

Blair et al. (1990) estudaram a interação da água com diversos tipos de celulose microcristalina e amido utilizando a técnica de isotermas de sorção e dessorção utilizando a técnica de microcalorimetria de sorção de vapor e microbalança sob vácuo. Nesse estudo os autores concluíram que a água se liga aos grupos anidroglicose nas regiões amorfas do material. Esse estudo se limitou à investigação da cinética da sorção de água da fase vapor e não permitiu identificar os diferentes tipos de água que interagem com o polissacarídeo.

Luukkonen et al. (2001) propôs estudar o estado físico da água em celulose microcristalina e em celulose modificada com sílica com diferentes frações de água por termoporosimetria, juntamente com a técnica de exclusão de soluto. O autor detectou quatro tipos de água ligada não congelável, água ligada congelável, água livre e uma nova nomenclatura chamada de *bulk water*, sendo a água que está fora da celulose. A quantidade de cada tipo de água foi definida por DSC, porém de forma indireta através da entalpia de fusão do tipo de água a ser detectada. A água livre, segundo o autor, não pode ser detectada por DSC somente, se localizando em macroporos da celulose. A quantidade de água ligada (dos tipos não congelável e congelável) aumentou com o aumento da umidade contida na amostra, porém o autor não levou em conta o erro de cada medida, podendo-se dizer que

estatisticamente a água ligada não congelável não se alterou em relação à quantidade de água na amostra.

Driemeier, Mendes e Oliveira (2012) estudou a interação da água pela técnica de termoporometria por calorimetria exploratória diferencial e dessorção de vapor dinâmico. O autor observou que o tamanho do poro interfere na quantidade de água ligada dessorvida ou adsorvida nas celuloses, e essa relação tem um comportamento de histerese, típico de evaporação-condensação capilar. Observou também que a cinética de dessorção é independente da estrutura da celulose.

Utilizando um espectrômetro de infravermelho, Olsson e Salmén (2004) observaram que a adsorção da água em polpa celulósica ocorre de maneira uniforme e em forma de clusters. Para a medida da adsorção da água foi utilizado uma microbalança verificando que há uma relação direta entre o ganho de peso de umidade e o aumento dos picos de adsorção de umidade até 50% de umidade relativa.

Kondo (1997) utilizou a espectroscopia no infravermelho para atribuir as frequências aos grupos livres da hidroxila pelo método de ajuste de curva. No estudo o autor pode observar as adsorções dos grupos hidroxilas livres no infravermelho apenas quando a agregação é inibida por impedimento estérico em solução muito diluída ou em fase de vapor. Os grupos de hidroxilas livres nas posições C-2, C-6 da celulose e grupos hidroxila intramolecularmente ligados foram atribuídos a 3580, 3555 e 3485 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, foi sugerido que as ligações de hidrogênio intramoleculares na posição C-2 e C-6 posições, bem como na posição C-3, são formados favoravelmente, mesmo na presença de hidroxilas livres, assim podendo não estar presente no estado livre em celulose e seus derivados.

Em outro estudo com espectroscopia no infravermelho próximo utilizando um acessório de reflectância difusa, Delwiche et al. (1991) analisaram a interação dos sistemas água-celulose e água-amido. O espectro (1000 a 2640nm) revelou que não há uma mudança na estrutura molecular com a variação da quantidade de água. O autor usa como base a suposição de duas espécies de água ligada não congelável, a primeira sendo em monocamadas e a segunda como multicamadas. No sistema celulose-água houve a existência de duas espécies de água ligada não congelável e no sistema amido-água, sugeriu que a camada mais externa (multicamada) só é preenchida após a monocamada ser completa.

Capitani et al. (1999) estudaram a interação da água com a celulose utilizando uma técnica de RMN preparada em condições alcalinas. Os autores visa caracterizar a água presente no papel e encontrar uma relação entre parâmetros espectroscópicos e interações

físicas-química na matriz celulose/água, utilizando a difusão valor de T_1 de relaxação. Medidas da razão molar total de água/celulose e da razão molar da celulose/água ligada resultado molar pelo decaimento de indução livre. Essa técnica permitiu aos autores identificar e medir a quantidade de água livre e água ligada, assim como a porosidade do material.

Froix e Nelson (1975), através da ressonância magnética nuclear, estudaram a interação da água com o algodão e classificaram a água ligada não congelável (*non freezing water*) em dois tipos, a ligação primária (*primary bound*), que são descritas como a água adsorvida em grupos hidroxilas que não fazem ligações de hidrogênio, e ligação secundária (*secondary bound*), a qual penetra nos feixes das fibras e forma ligação de hidrogênio com hidroxilas superficiais internas nas regiões amorfas.

Outra técnica utilizada é a espectroscopia de RMN de gradiente de campo pulsado para investigar o comportamento da difusão da água no interior de materiais celulósicos para diferentes teores de umidade, além de propor um modelo utilizando os tipos de águas presentes no sistema (PERKINS; BATCHELOR, 2012).

Nakamura, Hatakeyama e Hatakeyama (1981) estudaram a interação do sistema água-celulose por calorimetria exploratória diferencial. Foi observada a entalpia de cristalização da água ligada a diferentes tipos de celulose, relacionando a quantidade de água ao teor de cristalinidade da celulose. Para valores abaixo de 19,6% (m/m) não foi observado picos de cristalização. Para valores acima, observou dois picos, um pico relacionado à água livre e outro à água ligada. A cristalinidade das celulosas foram calculadas pela técnica de raio-x e sugeriram que com a diminuição da cristalinidade, há um aumento da quantidade na água ligada não congelável e na água adsorvida pela fase amorfa da celulose.

Em outro estudo similar de Hatakeyama e Hatakeyama (1988), estudaram um sistema formado por um polímero hidrofílico como o poli(4-hidroxi estireno) hidratado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) entre -50 e 10 °C e termogravimetria da temperatura de 0 até aproximadamente 400°C. Para o DSC foi monitorada a entalpia de cristalização da água contida nesse polímero e foi observado que para teores de água abaixo de um determinado valor, p. ex., 8 % (m/m) não se observa pico de cristalização. Para a análise de termogravimetria, observou-se a formação de dois patamares, associando cada patamar com um tipo de água. Para ambos os experimentos o cálculo da água ligada não congelável é obtida de forma indireta pela diferença da massa de água livre, massa de água ligada congelável e a massa de água total, relacionando com os picos de cristalização.

Vyas et al.(2003) examinaram vários substratos celulósicos para conteúdo de água ligado por meio de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG). As amostras foram aquecidas de 30-100°C a uma razão constante de 3°C/min. No ensaio termogravimétrico, foi observado duas perdas de massa, correspondendo a água livre (Wf) e água ligada (Wb), As curvas de vaporização de DTA para diferentes amostras de celulose indicou que a água ligada foi vaporizada à temperatura mais elevada do que a água livre na superfície. Os autores concluíram que quantidade de água ligada depende diretamente do grau de cristalização.

Em um estudo utilizando termogravimetria em método isotérmico para a determinação da água difícil de remover (*hard-to-remove water*), essa água é definida como a razão de humidade (massa em gramas de água / massa em gramas de amostra seca) do sistema de fibra-água. A quantidade de água difícil de remover foi relacionada com as características mensuráveis da fibra, como o valor de retenção de água, determinada pela primeira e segunda derivada, definindo três zonas: de aquecimento, secagem constante e queda da taxa de secagem. (PARK et al., 2006).

Sem et al. (2012) estudaram a interação água-microfibrila utilizando termogravimetria no método isotérmico. Um método utilizando a área da primeira derivada para a determinação da quantidade de água na microfibrila é proposto. A determinação da água se dá pela correlação da área sob a primeira derivada e as zonas de secagem (*falling rate drying zones*), relacionando com a segunda derivada das análises. Os autores comparam o método proposto com o método do Park (2006).

Uma dificuldade adicional da técnica de DSC é o fato de que não se pode correlacionar diretamente as grandezas medidas com a quantidade de água, o que dificulta estudos cinéticos. Por esse motivo a técnica de TGA (análise termogravimétrica) é muito promissora, já que permitira uma quantificação direta das espécies, desde que se possa eliminar a água de modo sequencial e seletivo.

2.7 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE E APLICAÇÃO PARA PROCESSO FÍSICOS DE DESSORÇÃO DA ÁGUA

O método Ozawa-Flynn-Wall é um método de interconversão usada para estimar a energia cinética de ativação. O uso do método de interconversão requer no mínimo três razões de aquecimento diferente para a obtenção dos cálculos. Através desta técnica pode-se determinar a energia de dessorção da água ligada ou a energia de degradação da celulose.

Entretanto, o método é limitado para decomposições de estágio simples e cinéticas de primeira ordem, estimando apenas parâmetros como energia de ativação (E_a), o fator pré-exponencial (A) e a constante dos gases ideais (R) (OZAWA, 1965; FLYNN, 1966).

O processo de perda de massa devido a evaporação da água pode ser descrito pela seguinte equação cinética:

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) f(x) \quad (1)$$

Integrando de a até um determinado tempo, temos.

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{f(x)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT \quad (2)$$

onde x_0 e T_0 são os valores de x e T em $t = t_0$.

Como a taxa de reação é usualmente baixa em baixas temperaturas, pode-se fazer a seguinte aproximação.

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT \quad (3)$$

O lado direito da equação pode ser expresso usando a seguinte função p (DOYLE, 1961, DOYLE, 1962).

$$\frac{\Delta E}{R} p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) dT = \int_0^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

Quando $(\Delta E/RT) > 20$, $p(\Delta E/RT)$ pode ser aproximado pela seguinte expressão.

$$\log p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \cong -2,315 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (5)$$

Em uma determinada perda de massa, o lado esquerdo da equação (2) é uma constante independente de β (taxa de aquecimento). Portanto, se uma fração constante de massa é obtida na temperatura T_1 para β_1 , T_2 para β_2 , e assim por diante, a equação a seguir pode ser obtida.

$$\frac{A\Delta E}{\beta_1 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = \frac{A\Delta E}{\beta_2 R} p\left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) = \dots \quad (6)$$

Usando a equação (5), podemos obter a seguinte equação linear:

$$-\log \beta_1 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = -\log \beta_2 - 0,4567 \left(\frac{\Delta E}{RT_2}\right) = \dots \quad (7)$$

$$\log \beta = -0,4567 \left(\frac{\Delta E}{R}\right) \left(\frac{1}{T_i}\right) + \text{constante} \quad (8)$$

Se $1/T_i$ é representado em função de β em um gráfico, ΔE pode ser obtido a partir da inclinação da reta.

2.8 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas que estuda uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, monitorado em função do tempo ou temperatura, enquanto é submetida a um programa controlado de temperatura sob uma atmosfera específica.

A análise térmica pode ser aplicada em uma grande variedade de material, como por exemplo, polímeros termoplásticos, termorrígidos, compósitos, blendas. As técnicas de análise devem medir as propriedades físicas, dentre elas, massa, entalpia e temperatura, sendo expressa diretamente ou indiretamente em função da temperatura (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Algumas das principais técnicas termo-analíticas são: termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, análise térmica dinâmica mecânica, análise termomecânica, dilatométrica, análise termo-óptica e análise térmica diferencial.

2.8.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica que permite medir a perda e/ou ganho de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou de tempo, enquanto é submetida a uma programação de temperatura e ambiente controlado.

Basicamente o equipamento é composto por uma balança ultrasensível e um forno. As medidas podem ser realizadas em uma atmosfera inerte (gás nitrogênio ou argônio) ou em atmosfera oxidantes (gás oxigênio ou ar sintético). A calibração do equipamento é obtida por uma massa padrão e pela temperatura de Curie de materiais ferromagnéticos padrão (como níquel e ferro), ou seja, ponto que o material passa de ferromagnético para paramagnético.

Dentre as inúmeras aplicações, as medidas são usadas para determinar a decomposição do material, sua estabilidade térmica e/ou oxidativa, efeitos de atmosferas oxidativa, examinar as propriedades cinéticas dos processos físico-químicos, assim como suas propriedades composicionais e umidade.

A termogravimetria derivada (DTG) é um arranjo matemático no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou do tempo (dm/dt).

Existem três modos de programação para o equipamento: (i) Método dinâmico (*dynamics method*): Consiste em uma razão de aquecimento/resfriamento constante em função do tempo (ii) Programação isotérmica (*isothermic method*): A variação da massa é obtida em função de uma razão de aquecimento constante. (iii) Método quase-isotermal (*Auto stepwise method*): Nesta técnica, a amostra é aquecida em uma razão de aquecimento constante até que o instrumento detecte uma perda de massa devido a voláteis ou produto de decomposição, ao atingir um limite máximo de perda de massa pré-programado, o TGA irá manter a amostra em uma condição isotérmica até que a taxa de perda de massa seja insignificante ou atinja um limite mínimo pré-programado, voltando à condição de aquecimento constante até que o próximo evento de massa é detectado. Esses limites podem ser obtidos através do seguinte procedimento (TA.INSTRUMENTS,2012):

- (i) Realiza-se uma corrida com uma rampa de aquecimento constante.
- (ii) O limite de entrada ou limite máximo é determinado pela altura do pico da primeira derivada ($d\%/dt$), sendo entre 1/10 a 1/15 de seu comprimento.
- (iii) O limite de saída ou limite mínimo é definido a partir do limite de entrada, sendo 10% do seu valor. Os limites foram determinados experimentalmente e para esse trabalho foi utilizado para todas as amostras, sendo o limite máximo de $0,5\%.\text{min}^{-1}$ e o limite mínimo de $0,2\%.\text{min}^{-1}$.

Na Figura 12 é apresentado um esquema do perfil de temperatura em função do tempo para uma programação típica do método “auto stepwise”. No ponto (a) ocorre o início do

aquecimento constante. Quando o analisador detecta uma perda de massa pré-programada (limite de entrada), uma etapa de isoterma se inicia, representada pelo ponto (b). No ponto (c) ocorre uma isoterma de no máximo 10 minutos ou até que ocorra uma perda de massa mínima limite pré-programada, representada no ponto (d). Após atingir o limite mínimo o equipamento volta para uma etapa de aquecimento constante. Os pontos (g) e (h) equivalem à (b) e (c), sendo uma representação de que o processo pode ocorrer em várias etapas consecutivas.

Figura 12 - Representação do método auto stepwise em um gráfico genérico da temperatura contra tempo.

2.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Consiste uma técnica na qual a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura média da amostra, em atmosfera específica, é controlada. Medidas no DSC relacionam fluxo de calor com as transições do material, sendo diretamente proporcional à mudança na energia interna (entalpia) da amostra, obtendo informações qualitativas e quantitativas sobre variações químicas e físicas associadas a processos exotérmicos e endotérmicos e sobre a capacidade calorífica.

Existem dois tipos de equipamentos que realizam a Calorimetria Diferencial de Varredura, o de compensação de energia e o de fluxo de calor. (i) No DSC de compensação

de energia a amostra e a referência são colocados em compartimentos diferentes, com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos, atuando assim como termômetros resistivos e aquecedores. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. (ii) O DSC de fluxo de calor possui apenas um forno. No forno os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina, a amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia. Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Os dados na forma de potencial elétrico [μV] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente. Em ambas as técnicas, é expresso em termos de temperatura ou tempo nas ordenadas e mW/mg (miliwatts por miligramas) na abscissa (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Dentre as aplicações do DSC, é válido citar a determinação de temperaturas de transição de polímeros, como a temperatura vítrea, de fusão e de cristalização, e de medidas quantitativas, como calor específico (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

3 OBJETIVOS

O objetivo central do trabalho foi o estudo da interação da água ligada com a celulose e da água ligada com o amido, utilizando técnica de análise termogravimétrica.

O objetivo específico foi utilizar o método de separação em patamares (*Auto Stepwise*) da técnica termogravimétrica para a identificação do tipo de ligação existente entre a água e o polissacarídeo, além de quantificar a água para cada etapa de dessorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- Celulose microcristalina fornecida pela Sigma Aldrich, com tamanho de partícula médio de 20 μm ;
- Polpa celulósica hidratada e branqueada KRAFT – gentilmente fornecido pela Suzano Papel e Celulose S.A.;
- Amido de milho convencional Amidex® 3001, fornecido pela Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda. (Jundiaí, SP), que é aproximadamente formado por 28% de amilose e 72% de amilopectina, com tamanho médio de grânulo de 10,76 μm .
- Amido de milho ceroso – Amidex® 4001 fornecido pela Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda. (Jundiaí, SP), com 100% amilopectina, com massa molar média de 460.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e tamanho médio do grão de 10,89 μm .
- Os sais inorgânicos utilizados para o experimento de umidade controlada foram: Cloreto de lítio da Mallinckrodt, cloreto de magnésio da Panreac, nitrato de magnésio da Panreac, cloreto de sódio da Synth e sulfato de potássio da Sigma Aldrich.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 TGA - Termogravimetria convencional dinâmico.

Os experimentos foram realizados utilizando um equipamento Pyris-1 da Perkin-Elmer (Figura 13), com balança na vertical, sob atmosfera de nitrogênio ultra puro (> 99,999%) a um fluxo de 20 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ como gás de purga da amostra e nitrogênio industrial como gás de purga da balança, ambos controlados por um equipamento controlador de fluxo de gás da Perkin Elmer.

Figura 13 - Equipamento TGA Pyris 1 da Perkin-Elmer, junto ao controlador de fluxo e os gases utilizados para análise.

O equipamento foi calibrado seguindo as normas do fabricante: Calibração da massa com uma amostra padrão de 100 mg e a calibração da temperatura foi conduzida com os metais ferromagnéticos níquel e ferro, utilizando suas temperaturas de Curie. Esse ponto consiste no aquecimento do metal até uma temperatura em que se perde o campo magnético, observando uma perda de massa. O ponto de Curie para o níquel e o ferro é de 355,3 e 780°C, respectivamente. Para todas as análises foram utilizadas uma massa entre 5-10mg de amostra, em um porta amostra (panelinha) de platina.

A razão de aquecimento (β) utilizado para os ensaios foram constantes de 3, 10, 20, 30 e 40°C/min em uma faixa de temperatura de 25-200°C. Para o cálculo da energia de ativação, foram utilizadas as mesmas razões de aquecimento, porém em uma faixa de temperatura de 25-600°C.

4.2.2 TGA - Termogravimetria em patamares de temperatura (Auto stepwise)

Os experimentos foram realizados com os mesmos parâmetros do ensaio dinâmico, porém com as razões de aquecimento constante de 3, 5 e 7°C/min, em uma faixa de temperatura desde a temperatura ambiente até 200°C.

A utilização de razões de aquecimento menores em relação ao método dinâmico deve-se ao fato de que em altas razões de aquecimento o evento de dessorção poderia ser deslocado

para maiores temperaturas devido a cinética de aquecimento, não tendo uma precisão maior da separação dos tipos e quantidade de água.

A etapa de isoterma, durante o ensaio, é programada para ter no máximo 10 minutos por etapa, o limite mínimo (limite de saída) foi de 0,2%/min e um limite máximo (limite de entrada) de 0,5%/min. (esses parâmetros obtidos experimentalmente serão melhores discutidos posteriormente). Todas as análises foram utilizadas uma massa entre 5-10mg de amostra.

4.2.3 Umidade relativa por meio de sais e soluções aquosas.

As amostras foram condicionadas em ambiente com umidade relativa conforme Tabela 15, apresentada posteriormente. As amostras foram secas previamente em estufa a 80°C por 24 horas foram condicionadas em ambiente com umidade relativa controlada por meio do emprego de soluções saturadas de sais inorgânicos conforme procedimento padronizado, (AMERICAN ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS, 2007).

As amostras foram mantidas em recipiente hermético (Figura 14) contendo as diferentes soluções saturadas para gerar as diferentes umidades relativas e a sua massa determinada periodicamente em balança analítica (precisão $\pm 0,0001\text{g}$), a fim de observar a taxa de adsorção de umidade. Esse procedimento foi realizado até a estabilização da massa, correspondente a umidade de equilíbrio para cada ambiente.

Figura 14 - Sistema com a atmosfera controlada de acordo com a norma ASTM 104 – 02

Sais utilizados e as umidades produzidas a 25 °C de acordo com a ASTM 104 são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de umidade relativa dos sais a 25°C em porcentagem com seus respectivos erros.

Temperatura (°C)	LiCl	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaCl	K ₂ SO ₄
25	11,3±0,3	32,8±0,2	52,9±0,2	75,3±0,2	97,3±0,5

Fonte: AMERICAN ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS (2007)

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os experimentos foram realizados utilizando um equipamento Pyris - DSC 8000 da Perkin-Elmer. A massa de amostra foi de aproximadamente 5 mg, em panela de alumínio para líquidos, semi aberta. Inicialmente a amostra foi resfriada da temperatura ambiente até -50°C com uma razão de resfriamento de 10°C.min⁻¹, seguido de uma isoterma de um minuto e um aquecimento até 200°C para a análise da celulose, e até 80°C para a análise da água Mili-Q, ambas com razão de 10°C.min⁻¹ com atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 20 ml.min⁻¹.

4.2.5 MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras foram secas em estufa à vácuo, e posteriormente recobertas uma camada de ouro (aprox. 20 nm) por evaporação à vácuo (sputtering) para gerar um recobrimento condutor e viabilizar a observação no microscópio eletrônico de varredura. As características morfológicas das superfícies das amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura modelo INSPECT F50 (FEI, Holanda), cuja fonte de elétrons é um canhão de emissão de campo (FEG, *Field emission gun*). Foi utilizada uma tensão de 5 kV para evitar a degradação dos polissacarídeos analisados e uma largura de comprimento horizontal (HFW – “Horizontal Field Width”) de 100 µm, para a comparação das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO COM DSC

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada a fim de investigar a interação entre a água e a celulose, por meio dos eventos térmicos devido aos processos de fusão e cristalização da água presente na celulose e processos endotérmicos devido a dessorção (perda) da água com o aquecimento acima do ponto de ebulição da água.

A Figura 15 demonstra a curva de DSC da celulose microcristalina hidratada em excesso de água, por adição direta, com aproximadamente 50% de umidade em peso. Observa-se um pico exotérmico de cristalização entre -16 e -22°C durante o resfriamento, caracterizado por uma transição de primeira ordem. Um segundo pico, também de primeira ordem, foi observado no aquecimento da amostra entre 0-10°C, caracterizado um pico de fusão da água. Posteriormente, em aproximadamente 100°C observa-se o pico de vaporização da água.

Figura 15 - Curva de DSC de uma amostra de celulose microcristalina hidratada com 50% de água, obtida após resfriamento à -50°C seguido de um aquecimento à 200°C a uma taxa de 10 °C/min.

Para efeito de comparação foi realizada uma medida de DSC com água purificada (Milli-Q) apresentada na Figura 16. Essa análise revela um pico exotérmico de cristalização, quando a amostra é resfriada entre -18 e -26°C e um pico endotérmico observado no

aquecimento da amostra entre 0 e 15°C. Esses resultados são similares a outros descritos na literatura (HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 2008).

Figura 16 - Curva de DSC de água pura (Milli-Q)

Os picos da curva da celulose hidratada em excesso e a curva da água Milli-Q se assemelham, e segundo Hatakeyama, Nakamura e Hatakeyama (1988) esses picos são característicos de água livre, demonstrando que pode ter ocorrido uma sobreposição de picos ou que não há outros tipos de ligações além da água livre.

A Figura 17 apresenta a curva de DSC de uma amostra de celulose microcristalina contendo 5% de umidade. A amostra, previamente seca a vácuo, foi condicionada a temperatura ambiente (23°C) ao ar livre, com o propósito de absorver água do ambiente.

A curva não apresentou pico exotérmico de cristalização entre -18 e -26 °C no resfriamento, característico da água, assim como nenhuma transição térmica evidente. Segundo Hatakeyama e Hatakeyama (2008) o limite mínimo de detecção do pico de cristalização da água livre na celulose é 23% em peso e do pico da água ligada é de 19,6%. Abaixo desse limite, não se detecta nenhuma transição exotérmica.

Figura 17 - Curva de DSC da celulose microcristalina com aproximadamente 5% de umidade.

Esse resultado revela claramente que a técnica de DSC não é capaz de detectar pequenos teores de água na celulose (~5%) e que, portanto, não é eficaz na identificação e caracterização de água ligada.

Para o estudo deste trabalho, não foi possível a caracterização da água ligada por esta técnica, já que a faixa de adsorção máxima da água para a polpa de celulose e para a celulose microcristalina foi de aproximadamente 12,7% e 15,5%, respectivamente, e a detecção do pico de cristalização da água ligada é de 19,6%.

5.2 ESTUDO DA ÁGUA LIGADA – TGA

5.2.1 TGA convencional dinâmico

A Figura 18 (a) apresenta os termogramas de dessorção da água de uma amostra de celulose microcristalina, sob o mesmo condicionamento utilizado para o ensaio de DSC, contendo aproximadamente 5% de umidade obtida com diferentes taxas de aquecimento no método dinâmico convencional. As curvas se comportam de maneira esperada de acordo com a cinética de aquecimento, para maiores razões de aquecimento, as curvas se deslocam para maiores temperatura.

Figura 18 – (a) Termograma da adsorção da água pelo método dinâmico para a celulose microcristalina, (b) Curvas da primeira derivada para as amostras de celulose microcristalina.

A perda de água obtida para a amostra de celulose microcristalina com aproximadamente 5% de umidade pelo método dinâmico com taxa de aquecimento de 3, 10, 20, 30 e 40 °C/min foi de 5,3, 5,5, 5,1, 5,0 e 5,2%, respectivamente. O valor médio de perda foi de 5,22% com desvio padrão de 0,19%. Não há uma mudança brusca no comportamento do material durante o aumento da temperatura, o que pode ser visto tanto na curva de peso vs temperatura, quanto pela suas respectivas derivadas (Figura 18(b)). As curvas da primeira derivada apresentaram um pico de base larga, não havendo uma separação em dois ou mais picos. Portanto não se pode afirmar que o mecanismo de adsorção da água ocorre por uma única etapa, porém não se pode afirmar também que ocorrem em mais de uma etapa. Assim, com o método dinâmico convencional não houve separação dos tipos de água presente na celulose.

5.2.2 TGA pelo método auto stepwise

A baixa resolução em termos de distinção de diferentes tipos de água presentes na celulose motivou a busca do método auto stepwise, cuja principal característica é separar eventos térmicos que se confundem. O método auto stepwise necessita de parâmetros para a sua programação, sendo os mais importantes o limite de perda para a saída do aquecimento dinâmico e entrada no modo isotérmico e o limite para o retorno ao aquecimento dinâmico. A taxa de aquecimento nos trechos dinâmicos também deve ser definida. Os limites tanto de saída do dinâmico para o isotérmico como de isotérmico para dinâmico são em geral determinados a partir das derivadas das curvas dinâmicas convencionais, como descritas anteriormente.

Contudo, a utilização do método de obtenção dos limites pela primeira derivada não foi possível, pois a altura dos picos das derivadas da dessorção de água é pequena em relação ao pico da derivada de degradação da celulose, 0,9%/min e 22%/min, respectivamente, observados na Figura 19.

Figura 19 - TGA e primeira derivada da dessorção da água e da degradação da celulose, com razão de aquecimento de 10°C/min.

Neste trabalho, o limite inferior é definido em 0,2 %/min e o limite máximo em 0,5 %/min, com um tempo máximo de 10 minutos durante a isoterma entre os limites de entrada e de saída. Estes valores foram estipulados de acordo com os resultados atingidos comparando com os resultados descritos pelo método do fabricante (como descrito no tópico dos métodos 4.2).

Figura 20 - Curvas de TGA para celulose microcristalina em diferentes temperaturas de aquecimento no método auto stepwise.

As curvas no método ASW (Figura 20) demonstram uma perda de massa devido a dessorção da água inicial de aproximadamente 1% em massa, representada na figura como ponto (a), seguido do início do modo isotérmico. Nessa etapa, representada por uma região pontilhada em preto, há uma perda de água média de aproximadamente 2,3 %, sendo a água do tipo ligada congelável dessorvida. Após a isoterma, região pontilhada em vermelho, ocorre um novo aquecimento constante, com uma perda de 1,9 % de água, esta nomeada como água do tipo ligada, discutida e analisada posteriormente.

5.3 ESTUDO ENVOLVENDO AMOSTRAS CONDICIONADAS EM AMBIENTE COM UMIDADE RELATIVA CONTROLADA

As amostras de celulose microcristalina, polpa Kraft, amido de milho híbrido e amido de milho ceroso foram condicionadas em ambiente com umidade relativa controlada por meio do uso de recipientes herméticos, com umidade relativa controlada por meio do uso de soluções saturadas de sais inorgânicos, com o objetivo de estudar a absorção de água para cada amostra, além de analisar o tipo de água na ligação entre os polissacarídeos estudados e a água. O tempo de adsorção da água variou para cada amostra, sendo acompanhada com o auxílio de uma balança analítica até a saturação total nos materiais.

A Figura 21 (A) e (B), apresentam as curvas de absorção de água nas amostras de celulose microcristalina e amido ceroso para os ambientes de umidade controlada de 11,3% e 97,3%. Foram escolhidos os extremos dos ambientes de umidade controlada a fim de avaliar o tempo mínimo e máximo de absorção até a saturação da amostra, e as amostras que absorvem menos e mais água, celulose microcristalina e amido ceroso, respectivamente.

Figura 21 - Curva de adsorção da água em celulose microcristalina e amido ceroso para diferentes ambientes com umidade controlada: (A) Com 11,3% de umidade (B) 97,3% de umidade.

Observa-se que não houve uma grande variação no tempo (horas) de absorção para os diferentes ambientes controlados até a completa estabilização da adsorção de água. Porém, quanto maior a umidade do ambiente, maior quantidade de água adsorvida. O tempo para as amostras confinadas em umidade de 11,3% e 97,3% foram de aproximadamente 250 horas.

Para os ensaios com umidade controlada foi utilizada a razão de aquecimento de 3°C/min. Isso é devido a um melhor controle e uma melhor precisão da temperatura pelo equipamento.

5.3.1 Celulose microcristalina

As curvas de perda de massa obtidas pelo ensaio dinâmico para as amostra de celulose microcristalina condicionada em ambiente com diversas umidades relativas controladas é apresentada na Figura 22. É possível observar, pela curva obtida, uma única perda de massa de água.

Figura 22 - Termograma da dessorção da água pelo método dinâmico para a celulose microcristalina em diferentes condicionamentos de umidade

É possível notar também, que como esperado a quantidade de água absorvida é aumenta com o aumento da concentração de umidade nos ambientes de condicionamento. Os valores de água adsorvida em função do ambiente de condicionamento são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados de quantidade de água adsorvida em celulose microcristalina condicionada em diversos ambientes com umidade relativa controlada.

Sal inorgânico	Umidade do ambiente (RH %)	Dessorção total de água (%)
LiCl	11,3%	3,92
MgCl ₂	32,8%	4,99
Mg(NO ₃) ₂	52,9%	5,49
NaCl	75,3%	7,28
K ₂ SO ₄	97,3%.	12,37

As amostras foram analisadas também pelo método auto stepwise com limites de perda de massa de entrada de $0,5\%.\text{min}^{-1}$ e limite de perda de saída de $0,2\%.\text{min}^{-1}$, com tempo máximo de isoterma de dez minutos. As curvas obtidas estão representadas na Figura 23.

Figura 23 - Curvas de TG auto stepwise realizadas para diferentes porcentagens de umidade relativa para a celulose microcristalina.

Os dados para a dessorção de água a partir das curvas do método ASW para cada etapa foi determinada e apresentada na Tabela 6, com a perda acumulativa obtida pelo método.

Tabela 6 — Dados de água dessorvida obtidos pelo método auto stepwise de amostras de celulose microcristalina condicionadas em diferentes umidades relativas.

Umidade do ambiente (RH %)	Etapa, temperatura de dessorção e perda de água (%)			Perda de água total acumulada (%)
	1° (~ 25 °C)	2° (~ 40 °C)	3° (40 – 120/150°C)	
11,3%	1,1	1,2	1,9	4,2
32,8%	1,5	1,1	2,2	4,8
52,9%	1,5	1,6	2,1	5,3
75,3%	3,4	1,7	2,4	7,5
97,3%.	8,8	1,5	2,4	12,7

A partir da Tabela 6 e das curvas obtidas pelo método ASW é possível notar com clareza a ocorrência de três eventos distintos. O primeiro evento, representado pela região pontilhada preta, começa imediatamente após inserir a amostra no equipamento, a 25 °C. A primeira etapa o gás de purga seco (nitrogênio) é suficiente para arrastar a água adsorvida nas camadas ou superfície mais externa da celulose ou em grandes poros, iniciando uma etapa isotérmica a aproximadamente 25°C. Na primeira etapa ocorre a maior variação da

quantidade de água, aumentando com o aumento da umidade do ambiente controlado, assim pode-se dizer que a água referida a essa etapa é a água livre (*free water*).

Observa-se após a perda de água do tipo livre atingir o limite de saída ou limite mínimo, ocorrem mais duas outras etapas em maiores temperaturas. A segunda etapa de perda de água, representada na figura pela região pontilhada vermelha, ocorre a partir de 25°C e uma nova etapa de isoterma em aproximadamente 40°C. Essa água pode ser caracterizada como água ligada congelável (*freezing bond water*) e pode estar presa por capilaridade em poros, fissuras e defeitos. Observa-se que não ocorre uma variação da quantidade de água com o aumento da umidade do ambiente controlado, sugerindo que ocorre uma saturação desse tipo de água na celulose, com uma média de água adsorvida de aproximadamente $1,47 \pm 0,25\%$.

A terceira etapa de perda de água começa a partir de 40°C e prossegue com aquecimento constante até cerca de 120-150°C, quando a dessorção de água cessa. A água correspondente a essa etapa pode ser atribuída à soma da água ligada congelável e não congelável, pois não é possível afirmar que essa etapa possua apenas água ligada não-congelável, e como na etapa anterior, observa-se uma saturação do tipo de água ligada à celulose, água esta que está na primeira e camadas subsequentes da superfície não ocorre uma variação considerável da quantidade de água com o aumento da umidade do ambiente controlado, a massa de água adsorvida em média foi de aproximadamente $2,2 \pm 0,21\%$.

5.3.2 Polpa Kraft

As curvas de termogravimetria obtidas pelo ensaio dinâmico em atmosfera inerte são apresentadas na Figura 24. Nota-se nesse caso apenas uma única perda de massa de água, não sendo possível a identificação de diferentes tipos de água.

Figura 24 - Termograma da dessorção da água em polpa celulósica pelo método dinâmico em diferentes condicionamentos de umidade.

As curvas demonstraram que a polpa celulósica adsorveu diferentes quantidades de água para cada ambiente onde ela foi condicionada e esses valores obtidos na dessorção da água estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados de quantidade de água adsorvida em polpa de celulose condicionada em diversos ambientes com umidade relativa controlada.

Sal inorgânico	Umidade do ambiente (RH %)	Dessorção total de água (%)
LiCl	11,3%	4,90
MgCl ₂	32,8%	5,19
Mg(NO ₃) ₂	52,9%	6,59
NaCl	75,3%	8,66
K ₂ SO ₄	97,3%	14,70

Diferentemente do ensaio de termogravimetria no método auto stepwise utilizado para celulose microcristalina, o ensaio com a polpa celulósica, foi utilizado os limites de entrada de $0,6\%.\text{min}^{-1}$ e o limite de saída de $0,2\%.\text{min}^{-1}$, com tempo máximo de isoterma de dez minutos. A diferença de limites entre as celulosas é devido à altura da derivada da curva dinâmica, sendo maior para a polpa. As curvas obtidas estão representadas na Figura 25.

Figura 25 - Termograma realizado no método auto stepwise para diferentes percentagens de umidade relativa para a polpa celulósica.

Os dados para a dessorção de água a partir das curvas obtidas pelo método ASW para cada etapa foi obtida e são apresentados na Tabela 8 com a perda total de água pelo método.

Tabela 8 - Quantidade de água dessorvida da polpa celulósica KRAFT e suas etapas para diferentes umidades relativas.

Tabela 6 – Quantidade de água absorvida da polpa com base na T = 10 graus/ etapa, para diferentes umidades relativas.				
Umidade do ambiente (RH %)	Temperatura e perda de água por cada etapa no método ASW (%)			Perda de água total acumulada (%)
	1°	2°	3°	
11,3%	0,2	2,3	2,1	4,7
32,8%	0,8	2,1	2,4	5,3
52,9%	1,2	2,3	2,8	6,8
75,3%	4,6	1,5	2,2	8,3
97,3%	9,5	3,1	2,9	15,5

Analisando a Tabela 8 e as curvas obtidas pelo método ASW é possível observar três etapas de dessorção da água, similar ao observado para a celulose microcristalina. O primeiro evento tem início imediatamente após inserir a amostra no equipamento, a temperatura ambiente (25°C) e é representado no gráfico pela região pontilhada em preto. Assim como ocorre na celulose microcristalina, na primeira etapa houve o arraste da água adsorvida fracamente nas camadas mais externa da polpa de celulose pelo gás de purga seco (nitrogênio) sendo caracterizada como água livre, iniciando uma etapa isotérmica a aproximadamente

25°C. Na primeira etapa ocorre a maior variação da quantidade de água adsorvida pela polpa, aumentando a quantidade com o aumento da umidade do ambiente controlado pelos sais inorgânicos aquosos, variando de 0,2 à 9,5% de massa total.

A segunda etapa (região pontilhada em vermelho no gráfico) de perda de água ocorre a partir de 25°C com uma etapa de isoterma em aproximadamente 40°C (variando de acordo com a umidade da amostra). A água nessa etapa pode ser caracterizada como água ligada congelável (*freezing bond water*). Observa-se que não ocorre uma variação da quantidade de água com o aumento da umidade do ambiente controlado, sugerindo que ocorre uma saturação desse tipo de água na polpa, a média da massa de água em porcentagem foi de $2,26 \pm 0,55\%$.

Na terceira etapa de dessorção da água começa a partir de 40°C e prossegue com aquecimento constante até 150°C. Esta etapa pode ser atribuída novamente à água ligada, tanto do tipo congelável quanto do tipo não congelável, pois não é possível afirmar que essa etapa possua apenas água ligada não-congelável. A partir dos dados obtidos para essa etapa, observa-se uma saturação do tipo de água ligada à polpa, a massa de água adsorvida em média foi de aproximadamente $2,50 \pm 0,37\%$.

5.3.3 Amido híbrido

As curvas da análise termogravimétrica no método dinâmico das amostras de amido natural, para diferentes umidades relativas, são demonstrados na Figura 26 e há uma maior adsorção de água para os ambientes controlados com de maior umidade relativa.

Figura 26 - Curvas de TG em método dinâmico para diferentes umidades relativas para o amido convencional.

As quantidades de água dessorvida, em porcentagem, obtidas a partir dos gráficos de TG nos método dinâmico foram tabeladas com as respectivas umidades relativas (Tabela 9).

Tabela 9 - Porcentagem de água dessorvida do amido híbrido pela umidade relativa de cada ambiente saturado.

Sal inorgânico	Umidade do ambiente (RH %)	Dessorção total de água (%)
LiCl	11,3%	8,99
MgCl ₂	32,8%	11,36
Mg(NO ₃) ₂	52,9%	12,34
NaCl	75,3%	14,59
K ₂ SO ₄	97,3%.	20,74

A partir das derivadas das curvas dinâmicas, foram obtidas os limites de entrada e saída, assim sendo estimados $0,6\%.\text{min}^{-1}$ e $0,1\%.\text{min}^{-1}$ respectivamente, com isoterma de no máximo dez minutos entre os limites de entrada e saída. As curvas obtidas pelo método em patamares (auto stepwise) são representadas na Figura 27.

Figura 27 - Curvas de TG para o método de auto stepwise para a amostra de amido convencional em diferentes condicionamentos de umidade.

Pelas curvas obtidas na análise termogravimétrica do amido híbrido pode-se observar que houve uma maior quantidade de etapas no ensaio para as amostras que continham mais umidade. A quantidade de água dessorvida total no processo e o por etapas estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidade de água dessorvida do amido convencional e suas etapas para diferentes umidades relativas.

Umidade do ambiente (RH %)	Temperatura e perda de água por cada etapa no método ASW (%)					Perda de água total por ASW (%)
	1°	2°	3°	4°	5°	
11,3%	4,80	2,58	1,74			9,12
32,8%	4,05	4,27	3,02	0,65		11,99
52,9%	3,89	4,62	2,86	1,17		12,54
75,3%	5,23	4,80	3,11	1,11		14,25
97,3%	9,27	4,84	3,65	1,60	0,91	20,27

Para todas as etapas a quantidade de água dessorvida total é maior de acordo com a maior umidade relativa, porém para a primeira etapa (água livre), observado na região pontilhada em preto no gráfico da figura 27, a diferença é maior entre as amostras. Tanto na

segunda quanto na terceira etapa de dessorção, a porcentagem de água entre as amostras foram próximas, com exceção para a amostra confinada com cloreto de lítio.

Para as etapas seguintes observa-se uma saturação no sítio, ou seja, ocorre uma repetibilidade na quantidade de água, a massa dessorvida no segundo patamar foi de aproximadamente $4,63 \pm 0,26\%$, no terceiro foi de $3,16 \pm 0,30\%$, para a quarta etapa a dessorção de água foi de $1,29 \pm 0,27\%$. A última etapa de cada amostra foi desprezada para o cálculo da média, visto que os valores divergem dos outros resultados, essa divergência de valores pode ter ocorrido devido à variação de domínios cristalinos e domínios amorfos nas lamelas do amido.

Esses resultados indicam que os processos de perda não devem estar apenas associados à energia de interação da água com o amido, mas também com fatores cinéticos como a velocidade de difusão da água pelo grânulo.

5.3.4 Amido ceroso

A Figura 28 apresenta os termogramas de adsorção da água em amido de milho ceroso para diferentes umidades relativas no método dinâmico convencional.

Figura 28 - Termograma da dessorção da água pelo método dinâmico para o amido ceroso em diferentes condicionamentos de umidade.

A quantidade de água dessorvida para o amido milho ceroso se mostrou muito próxima a do amido natural, podendo inferir que a diferença na quantidade de amilose e amilopectina no grânulo do amido não são relevantes para a quantidade de água adsorvida no amido. Os valores correspondentes de perdas de água, em porcentagem para o método convencional estão listados na Tabela 11.

Tabela 11 - Porcentagem de água dessorvida do amido ceroso pela umidade relativa de cada ambiente saturado.

Sal inorgânico	Umidade do ambiente (RH %)	Dessorção total de água (%)
LiCl	11,3%	9,22
MgCl ₂	32,8%	11,41
Mg(NO ₃) ₂	52,9%	12,31
NaCl	75,3%	14,56
K ₂ SO ₄	97,3%.	21,56

Utilizando as de derivadas das curvas dinâmicas foram estimados os limites de entrada (limite máximo) e saída (limite mínimo), assim sendo estimados $0,6 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$ e $0,1 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$ respectivamente, com isoterma de no máximo dez minutos entre os limites de entrada e saída. As curvas obtidas pelo método em patamares estão representadas na Figura 29.

Figura 29 - Curvas de TG no modo auto stepwise para o amido ceroso em diferentes condicionamentos de umidade.

Assim como o amido híbrido, os resultados do amido ceroso indicam que os processos de perda não devem estar apenas associados à energia de interação da água com a o amido, mas também com fatores cinéticos como a velocidade de difusão da água pelo grânulo. Os resultados obtidos, assim como o número de etapas e a perda total de água no processo estão na Tabela 12.

Tabela 12 - Quantidade de água dessorvida do amido ceroso e suas etapas para diferentes umidades relativas.

Umidade do ambiente (%)	Perda de água por cada etapa no método ASW (%)					Perda de água total por ASW (%)
	1°	2°	3°	4°	5°	
11,3%	3,05	4,26	3,07			10,38
32,8%	4,09	4,23	3,06	0,63		12,01
52,9%	3,92	4,70	2,80	1,18		12,60
75,3%	6,30	4,65	3,32	1,03		15,30
97,3%	9,00	5,22	4,25	2,45	0,64	20,92

Com o aumento da umidade relativa do ambiente controlado a quantidade de patamares (ou etapas) aumentou. Para a primeira etapa, correspondente à água livre, observa-se a maior diferença entre as amostras, devido a maior umidade para cada ambiente controlado (região pontilhada em preto no gráfico da figura 29). Para as próximas etapas de dessorção, a porcentagem de água entre as amostras foram relativamente próximas.

Para as etapas seguintes observa-se uma saturação no sítio, sendo a massa dessorvida no segundo patamar foi de aproximadamente $4,61 \pm 0,40\%$, na terceira etapa a média de água dessorvida foi de $3,30 \pm 0,56\%$, para a quarta etapa a dessorção de água foi de $1,32 \pm 0,79\%$.

Foi observado que a diferença de dessorção para ambos os amidos não foram significativos, sendo assim, não se pode atribuir a quantidade de água adsorvida à diferença de morfologia ou estrutura dos grânulos.

Observa-se também, que tanto para as amostras de amido híbrido quanto para o amido ceroso, houve diferentes números de patamares de perda de água, sendo em geral, quanto maior a quantidade de água no amido, maior a quantidade de patamares de perda de água, sendo o primeiro patamar caracterizado como perda de água livre, os demais patamares podem ser atribuídos à somatória da água ligada não congelável e água ligada congelável, devido aos fatores cinéticos do amido, como por exemplo, a velocidade de difusão da água pelos grânulos.

5.3.5 Comparação geral entre as amostras

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de celulose microcristalina e da polpa celulósica são apresentadas na Figura 30 (a) e (b), respectivamente. A micrografia da celulose microcristalina apresentou uma morfologia de partícula não uniforme, já polpa de celulose kraft um fibras de espessura uniforme.

A polpa de celulose adsorveu mais água em porcentagem que a celulose microcristalina, principalmente na segunda e na terceira etapa do método auto stepwise, na qual estão saturadas e correspondem a água do tipo ligada. Essa diferença pode ser atribuída à morfologia das amostras.

Figura 30. Micrografias de 100 µm de HFW das superfícies: (a) Celulose microcristalina e (b) Polpa de celulose Kraft

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de amido natural e amido ceroso são apresentadas na Figura 31 (a) e (b), respectivamente. As micrografias demonstraram as amostras são parecidas em morfologia e tamanho, com comprimento médio de 10,7µm para o amido natural e 10,8µm para o amido ceroso.

Figura 31. Micrografias de 100 µm de HFW das superfícies: (a) Amido natural e (b) Amido ceroso.

Segundo Hatakeyama e Hatakeyama (1998), a quantidade de água ligada está diretamente relacionada à quantidade de estrutura amorfa do polímero, em que só ocorre difusão da água nessas regiões, sendo uma relação inversamente proporcional, ou seja, quanto mais cristalino for o material, menor a quantidade de água adsorvida. Porém, com base nos resultados obtidos, pode-se observar (Tabela 13) que a quantidade de água adsorvida pelo amido ceroso é praticamente igual o amido convencional, mesmo possuindo uma estrutura diferente, com aproximadamente 100% de amilopectina, enquanto o amido convencional possui uma parte amorfa maior com 73% de amilopectina e 27% de amilose.

Tabela 13 - Número de etapas e quantidade de água ligada dessorvida em porcentagem

Amostra	Etapas de dessorção e quantidade de água ligada (%)		
	2°	3°	4°
Celulose microcristalina	1,47±0,25	2,20±0,21	-
Polpa celulósica	2,26±0,55	2,50±0,37	-
Amido híbrido	4,63±0,26	3,16±0,30	1,29±0,27
Amido ceroso	4,61±0,40	3,30±0,56	1,32±0,79

Os amidos, tanto o híbrido quanto o ceroso, possuem uma maior adsorção de água para todas as amostras e maior quantidade de patamares de dessorção, isso pode ser justificado complexidade para a dessorção da água em relação à celulose microcristalina e a polpa celulósica devido sua estrutura ramificada dificultando fisicamente o caminho da dessorção de água.

5.4 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE DESSORÇÃO DA ÁGUA E DE DEGRADAÇÃO DA AMOSTRA

As energias de ativação de dessorção da água e as de ativação do processo de degradação das amostras foram calculadas utilizando o método de Ozawa-Flynn-Wall. As amostras são apresentadas na sequência individualmente em celulose microcristalina, polpa celulósica, amido híbrido e amido ceroso.

5.4.1 Celulose microcristalina

A Figura 32 apresenta os termogramas obtidos na degradação da celulose obtidos por pirólise. Observa-se que ocorrem dois eventos principais, dessorção da água entre 25-150°C, havendo uma perda de 5,5% de peso aproximadamente, e a degradação da celulose, que ocorre na faixa de 270-550°C, com uma perda de 88,0% do peso inicial. O resíduo proveniente da pirólise da celulose microcristalina foi de aproximadamente 6% do peso total, sendo composto prioritariamente de carvão (ALVES; FIGUEREDO, 1988).

Figura 32 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirólise da celulose microcristalina.

O cálculo da energia de ativação é feito com o decorrer da reação, sendo chamado de “conversão”, ou seja, a porcentagem da reação que já ocorreu, sendo 0% o início da reação e

100% a decomposição total da amostra, porém a conversão máxima da reação para o cálculo no software Pyris é de 60%. A Figura 33 apresenta a relação entre $\log \beta$ vs $1/T$, onde β é a razão de aquecimento e a temperatura é dada em Kelvin.

Tabela 14 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação da celulose.

Eventos	Conversão (%)	Energia de Ativação (kJ/mol)	$\pm$ (kJ/mol)	R ²
Dessorção da água	0,5	96,97	18,96	0,948
	1	66,49	7,52	0,982
	2	52,65	2,81	0,996
	3	47,84	1,49	0,999
	4	46,45	1,95	0,998
	12	172,55	25,86	0,969
Degradação da celulose	20	167,86	23,21	0,974
	30	160,83	21,18	0,976
	40	156,55	20,87	0,976
	50	152,53	20,48	0,975
	60	148,82	20,53	0,974

As energias determinadas para o processo de ativação de dessorção da água não há uma variação considerável com o aumento do grau de conversão e apresentaram valores aproximados de 49 kJ.mol⁻¹ e pode ser atribuído à água ligada. As conversões abaixo de 2% foram descartadas para o cálculo da energia média, pois apresentam um alto desvio padrão e um coeficiente de correlação baixo, quando comparado com os demais resultados para a dessorção da água ligada. A energia média de degradação da celulose microcristalina 160,00 kJ.mol⁻¹ para as medidas realizadas a com 12 a 60% de conversão.

5.4.2 Polpa Celulósica KRAFT

A Figura 34 apresenta os termogramas obtidos na pirólise da polpa celulósica KRAFT. Pode-se observar que ocorrem dois eventos principais, dessorção da água entre 25-160°C, havendo uma perda de aproximadamente 7,1% em massa e o segundo evento na faixa de 250-470°C, que corresponde à degradação da polpa, com uma perda de 77,8% em massa. O resíduo proveniente da pirólise da polpa foi maior que a celulose microcristalina, em aproximadamente 12% do peso total.

Figura 34 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirólise da polpa celulósica.

O cálculo da energia de ativação é feito de modo análogo ao da celulose microcristalina, entre 0% e 60% de conversão da reação de pirólise. O valor de conversão é escolhido de acordo com a amostra, já que adsorvem quantidades diferentes de água.

A Figura 35 apresenta a relação entre $\log \beta$ vs $1/T$, obtida da aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall.

Figura 35 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para a polpa celulósica em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 35 demonstra, assim como a celulose microcristalina, que o modelo cinético de primeira ordem como sugerido por Ozawa-Flynn-Wall para energia de ativação do processo de dessorção da água e da celulose é condizente para o tipo de perda do processo devido ao comportamento linear apresentadas pelas curvas logarítmicas em diferentes razões de aquecimento.

A energia de dessorção da água ligada e a energia de degradação da polpa celulósica foram obtidas a partir do coeficiente angular do gráfico, apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação da polpa de celulose KRAFT.

Eventos	Conversão (%)	Energia de Ativação		
		(kJ/mol)	± (kJ/mol)	R ²
Dessorção da água	1	65,05	22,40	0,856
	2	45,07	11,19	0,925
	3	39,35	8,95	0,938
	4	36,55	8,25	0,940
	5	34,91	7,49	0,947
	7	35,15	7,68	0,945
	10	137,39	23,30	0,961
Degradação da polpa KRAFT	15	164,40	26,59	0,964
	20	177,32	31,85	0,956
	30	186,01	35,22	0,951
	40	186,71	36,04	0,949
	50	184,62	34,65	0,952
	60	180,29	33,38	0,954

Como demonstrado na Tabela 15, a energia determinada para o processo de ativação de dessorção da água ligada não variou muito com o grau de conversão e apresentou valores ao redor de 36,5 kJ.mol⁻¹. A energia de degradação média da celulose foi de 173,80 kJ.mol⁻¹ para as medidas realizadas a com 10 e 60% de conversão, observando que a energia de ativação diminui com o aumento do grau de conversão.

5.4.3 Amido híbrido

A Figura 36 apresenta o resultado obtido por pirólise da temperatura ambiente até 600°C em diferentes razões de aquecimento para as amostras de amido regular com 28% de amilose. Observa-se que ocorrem dois eventos principais, dessorção da água entre 25-180°C, havendo uma perda de 12,5% de peso de água aproximadamente, e a despolimerização e a degradação do amido natural, que ocorre na faixa de 270-460°C, com uma perda de 75% do peso inicial, em aproximadamente 300°C ocorre a despolimerização do amido em β -(1,6) anidro D-glucopirranose (levoglucosan) e 2-furadeído (furfural), a pirólise desses compostos em 300 °C formam CO₂, CO, água, acetaldeído, furano e furano, 2-metil (GUINESI, 2006) e posteriormente a degradação do polímero em resíduo carbonáceo em 460°C. Para os amidos de milho, a levoglucosan é o principal constituinte da decomposição após a água e gases

complexos. O resíduo proveniente da pirólise do amido natural foi de aproximadamente 11% do peso.

Figura 36 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirólise do amido natural.

O cálculo da energia de ativação do processo de dessorção da água e degradação do amido é de modo análogo ao das celulosas. A conversão é calculada entre 0% e 60% da reação de pirólise, valores este mínimo e máximo do equipamento. O valor de conversão é escolhido de acordo com a amostra, porém para efeito comparativo, escolheram-se valores próximos. A Figura 37 apresenta os pontos da relação entre $\log \beta$ vs $1/T$, obtida pela aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall, assim como suas respectivas regressões lineares.

Figura 37 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para o amido convencional em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 37 mostra que o modelo cinético de primeira ordem sugerido para a determinação da energia de ativação da decomposição do amido de milho natural e da dessorção da água ligada é condizente para o tipo de processo devido à linearidade apresentada pela regressão linear dos pontos obtidos para as diferentes porcentagens de conversão. Os valores das energias com o respectivo valor de conversão e os eventos estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação do amido natural.

Eventos	Conversão (%)	Energia de Ativação		R ²
		(kJ/mol)	± (kJ/mol)	
Dessorção da água	1	75,09	26,43	0,847
	2	52,27	12,86	0,925
	3	45,24	10,24	0,937
	4	42,72	8,62	0,950
	5	40,48	7,69	0,956
	7	38,47	6,82	0,963
	10	38,13	6,15	0,969
	12	40,81	5,49	0,978
	15	144,61	13,15	0,988
	20	162,33	4,65	0,999
Degradação do amido natural	30	175,07	2,76	0,999
	40	166,62	7,81	0,997
	50	157,96	10,97	0,993
	60	152,35	15,46	0,986

A energia de ativação obtida para o processo de dessorção da água não obteve uma grande variação significativa com o grau de conversão da reação, assim como as amostras de celulose, apresentando valores ao redor de 40,1 kJ.mol⁻¹.

Para a energia de degradação do amido natural a variação foi significativa, entre 144,61 e 175,07 kJ.mol⁻¹ para as medidas realizadas a com 15 e 30% de conversão, respectivamente, porém, levou-se em conta para o cálculo da energia de ativação média o erro da medida, descartando as medidas com os erros acima de 10 kJ.mol⁻¹. Assim, a energia de degradação média foi de 168,0 kJ.mol⁻¹.

5.4.4 Amido ceroso

A Figura 38 apresenta a curvas termogravimétricas no método dinâmico obtidas por pirólise, da temperatura ambiente até 600°C em diferentes razões de aquecimento para as amostras de amido ceroso com aproximadamente 100% de amilopectina. Observa-se que ocorrem dois eventos principais, o primeiro entre 25-170°C e é atribuído à volatilização de solvente (dessorção da água), com uma perda média de 13% de peso de água. O segundo

evento é a degradação do amido ceroso, que ocorre na faixa de 240 até 450°C, com uma perda média de 76% do peso.

O resíduo proveniente da pirólise do amido ceroso foi de aproximadamente 12% do peso. A degradação do amido ceroso ocorreu em temperaturas maiores que a do amido natural, isso pode ser atribuído a estrutura mais ramificada da amilopectina em relação ao amido natural que contém parte de sua cadeia linear devido à amilose.

Figura 38 - Curvas de TG para diferentes razões de aquecimento na pirólise do amido ceroso.

Observa-se que as curvas são muito similares a das celulosas e do amido híbrido nas condições do ensaio. O cálculo da energia de ativação do processo de dessorção da água e degradação do amido é de modo análogo ao das celulosas e do amido natural, a conversão é calculada entre 0% e 60%. Os valores de conversão para o amido ceroso foram iguais aos do amido natural, para efeito de comparação direta.

A Figura 39 apresenta os pontos da relação entre $\log \beta$ vs $1/T$, obtida pela aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall, assim como suas respectivas regressões lineares.

Figura 39 - Aplicação do método isoconvercional Ozawa-Flynn-Wall para o amido ceroso em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 39 mostra que pela linearidade das curvas apresentada na regressão linear dos pontos obtidos na determinação da energia de ativação pelo método de Ozawa-Flynn-Wall, o modelo cinético é de primeira ordem. Os valores das energias com o respectivo valor de conversão e os eventos estão listados na Tabela 17.

Tabela 17 - Energia de ativação para a dessorção da água ligada e degradação do amido ceroso.

Eventos	Conversão (%)	Energia de Ativação		
		(kJ/mol)	± (kJ/mol)	R ²
Dessorção da água	1	91,45	30,95	0,855
	2	64,67	18,07	0,902
	3	55,80	13,58	0,926
	4	50,98	11,44	0,937
	5	48,74	10,11	0,947
	7	45,85	8,38	0,959
	10	44,31	7,80	0,964
	12	46,09	7,86	0,937
	15	88,88	19,94	0,998
	20	164,42	4,70	0,999
Degradação do amido ceroso	30	164,99	7,95	0,995
	40	160,48	9,22	0,988
	50	150,87	11,16	0,993
	60	144,37	13,48	0,992

Segundo os dados obtidos a energia de ativação do processo de dessorção da água não obteve uma variação significativa com o aumento do grau de conversão e apresenta valores médio de 46,2 kJ.mol⁻¹.

Para a energia de degradação do amido ceroso, a variação foi significativa, de 144,37 à 164,99 kJ.mol⁻¹ para as medidas realizadas a com 60 e 30% de conversão, respectivamente, porém, levou-se em conta para o cálculo da energia de ativação média o erro da medida, descartando as medidas com os erros acima de 10 kJ.mol⁻¹, sendo assim, obteve-se uma energia de ativação de degradação média de 163,3 kJ.mol⁻¹.

5.4.5 Comparação entre as amostras

O gráfico da energia de ativação de dessorção da água versus conversão da reação em porcentagem é apresentado na Figura 40 para todas as amostras.

Figura 40 - Dependência da energia de ativação de dessorção da água pela taxa de conversão obtida no método isoconvercional para a dessorção da água.

Para a celulose microcristalina o valor da conversão da reação máxima utilizada no gráfico foi de 4%, pois acima dessa taxa, a energia de ativação e o erro aumentam por serem próximos ao patamar de estabilização entre os eventos de dessorção e degradação. Assim como para as outras amostras, o valor máximo utilizado foi de 7% para a polpa e 12% de conversão para ambos os amidos.

Para todas as amostras, a força da ligação de hidrogênio está dentro do intervalo de ligações que são consideradas de força média ($17-62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Com exceção da amostra de amido ceroso, que em 2% de conversão apresentou aproximadamente $65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que é considerada uma ligação forte.

Observa-se que as energias de ativação da dessorção da água são similares, em ordem crescente: polpa celulósica < amido convencional < celulose microcristalina < amido ceroso. Essa pequena diferença na energia de ativação de dessorção da água ligada nas amostras pode estar relacionada suas respectivas morfologias.

Isso pode ser atribuído à menor quantidade de amilopectina no amido de milho convencional, presente no amido ceroso. Os grânulos da amilose tem uma estrutura helicoidal que aumenta a energia de ativação, diferente da estrutura do amido ceroso que possui algumas ramificações em sua cadeia, facilitando a entrada e a saída de água.

Para a comparação das energias obtidas no ensaio de degradação das amostras, o gráfico da energia de degradação versus conversão da reação em porcentagem é apresentado na Figura 41.

Figura 41. Dependência da energia de ativação de degradação pela taxa de conversão obtida no método isoconvercional para a degradação térmica em atmosfera de nitrogênio.

Na Figura 41 pode ser notado que a energia de ativação tem um valor progressivamente decrescente de acordo com a continuação da reação de degradação da amostra. Essa redução está associada com a quebra das unidades repetitivas dos anéis de glicose e pela redução do peso molecular da celulose, que pode resultar na autocatálise no processo de desidratação com liberação de anidro-celulose e posterior formação de carvão e gases, ou um processo de despolimerização com liberação de levoglucosan e gases (POLETO, 2013; SOARES; CAMINO; LEVCHIK, 1995).

Segundo Guinesi (2006), não há uma correlação coerente entre a energia de ativação e a cristalinidade dos amidos e celulose, a energia de ativação seria justificada pelo aspecto morfológico, o que foi observado na Figura 41. Os amidos, natural e ceroso, junto com a

celulose microcristalina apresentam uma morfologia semelhante em formato de grânulos e partícula, assim como seus tamanhos médios, de 10,7 μ m, 10,8 μ m e 20 μ m, respectivamente, podendo ser observado nas imagens de microscopia eletrônica (Figura 30 e Figura 31). Os valores obtidos da energia de degradação entre as amostras de amido e da celulose microcristalina foram próximos, o que é coerente segundo Guinesi (2006). A polpa celulósica branqueada apresentou energia de ativação levemente maior que as demais amostras, que pode ser associada à sua morfologia diferenciada, sendo em formato de fibra.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou a identificação dos tipos de água em diferentes sistemas, como amido e celulose, além da energia de ativação de dessorção da água ligada, assim como a energia de degradação da celulose microcristalina, da polpa de celulose Kraft, do amido híbrido e do amido ceroso.

Como um dos objetivos, investigou-se a interação da água com a celulose e o amido utilizando as técnicas de termogravimetria, no método convencional e no método em patamares (auto stepwise). A técnica auto stepwise possibilitou uma maior separação dos eventos e quantificação direta das espécies pela eliminação da água de modo sequencial e seletivo.

A análise termogravimétrica de dessorção de água mostrou que ambos os amidos adsorveram mais água que as celuloses, devido à estrutura da cadeia polimérica.

Pelo método termogravimétrico em patamares, observou-se que as celuloses apresentaram três etapas de dessorção de água, revelando três tipos de ligação de hidrogênio, a água livre, sendo a primeira a dessorver, a água ligada congelável como a segunda etapa de dessorção e por último o tipo de água ligada, tanto não congelável, quanto congelável. Para o amido a perda não deve estar apenas associada à energia de interação da água com a o amido, mas também com fatores cinéticos como a velocidade de difusão da água pelo grânulo, apresentando mais patamares de perda de água, em relação à celulose.

O modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall de primeira ordem é condizente com o tipo de perda de massa, tanto da dessorção da água, quanto para a energia de degradação. Para a energia de ativação do processo de dessorção da água ligada, o amido ceroso apresentou a maior energia, seguido em ordem decrescente da celulose microcristalina, amido híbrido e polpa de celulose. A energia média de dessorção dos sistemas ficou dentro do intervalo de

ligações que são consideradas de força média. Com exceção da conversão de 2% do processo de dessorção do amido ceroso que apresentou uma energia em torno de 65 kJ/mol, podendo considerar como uma ligação de hidrogênio forte. A energia de ativação de degradação para todos os sistemas estudados apresentaram um valor progressivamente decrescente, após uma pequena crescente, essa redução está associada com a quebra das unidades repetitivas dos anéis de glicose.

O método de termogravimetria possibilitou o estudo dos eventos de dessorção e quantificação direta da água, o abre caminho para a utilização do método em sistemas diferentes e aplicação quantitativa de água em certos sistemas que dependem de sua quantidade.

7 REFERÊNCIAS

- ALVES, S. S.; FIGUEREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. 1-2, p. 123–134, Jan. 1988.
- AMERICAN ASSOCIATION FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E104-02**: standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions. Pennsylvania, 2007.
- AVÈROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.
- BANIK, G.; BRÜCKLE, I. Principles of water absorption and desorption in cellulosic materials. **Restaurator**, v. 31, n. 3-4, p. 164–177, 2010.
- BEHRENS M. D.; NETTO-FERREIRA J. C. Fotoquímica de α,α -dimetilvalerofenona adsorvida em celulose microcristalina. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 5-10, 2006.
- BEMILLER, J.N. (1997). Starch modification: challenges and prospects. **Starch/Stärke**, v.49, n.4, p.31-127.
- BLAIR, T. C. et al. The interaction of various types of microcrystalline cellulose and starch with water. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 63, n. 3, p. 25-257, 1990.
- BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. **Starch: Properties and Potential**, p. 16–54, 1987.
- BOLUK, Y. Acid-base interactions and swelling of cellulose fiber in organic liquids. **Cellulose**, v. 12, n. 6, p. 577-593, 2005.
- BRADSHAW, I. J.; KENNEDY, J. F. Starch: chemistry and technology. **British Polymer Journal**, v. 17, p. 377–378, 1985.
- BULÉON, A. et al. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber, 2004. p. 263-284.
- CAPITANI, D. et al. ^1H NMR relaxation study of cellulose and water interaction in paper. **Tappi Journal**, v. 82, n. 9, p. 117-124, 1999.
- CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. **Processo de preparação de composto termoplástico biodegradável de amido com reforço de fibras celulósicas e compósitos ass obtidos**. PI 0205056-0, 13 nov. 2012.

CARVALHO, A. J. F. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Eds.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 321–342.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v.1.

CERVENY, S.; COLMENERO, J.; ALEGRÍA, A. Dynamics of confined water in different Environments. **The European Physics Journal: Special Topic**, v. 141, n. 1, p. 49-52, 2007.

CHEN, M. H.; BERGMAN, C. J. Method for determining the amylose content, molecular weights, and weight and molar-based distributions of degree of polymerization of amylose and fine-structure of amylopectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 562–578, 2007.

COULTATE, T. P. (2002). Food: The chemistry of its components. **London: Royal Society of Chemistry**, p. 43-45.

D'ALMEIDA, M. L. O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: SENAI/IPT, 1988. v. 1, cap. III, p. 45-106.

CUNHA, P. L. R. da; PAULA, R. C. M. de; FEITOSA, J. P. A. Polysaccharides from brazilian biodiversity: an opportunity to change knowledge into economic value. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649-660, 2009.

DANIELS, D. R.; DONALD, A. M. An improved model for analyzing the small angle x-ray scattering of starch granules. **Biopolymers**, v. 69, n. 2, p. 165–175, 2003.

DAVID, H.; HON, S. Cellulose: a random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, n. 1, p. 1-25, 1994.

DEBENEDETTI, P. G.; STANLEY, H. E. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, n. 6825, p. 259-267, 2001.

DELWICHE, S.; PITT, R.; NORRIS, K. Examination of starch-water and cellulose-water interactions with near infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy. **Starch-Stärke**, v. 43, n. 11, p. 422–427, 1991.

DOANE, W. M.; SWASON, C.; FANTA, G. Emerging polymeric materials based on starch. In: ROWELL, R. M.; SCHIETZ, T. P.; NARAYAN, R. (Eds.). **Emerging technologies for materials and chemicals from biomass**. Washington: American Chemical Society, 1992. Acs Symposium Series, 476.

DOELKER, E. Comparative compaction properties of various microcrystalline cellulose types and generic products. **Drug Development Industry Pharmacy**, v. 19, n. 17-18, p. 2399-2471, 1993.

DOYLE, C.D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961.

DOYLE, C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

DRIEMEIER, C.; MENDES, F. M.; OLIVEIRA, M. M. Dynamic vapor sorption and thermoporometry to probe water in cellulose. **Cellulose**, v. 19, p. 1051-1063, 2012.

DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2005.

EINFELDT, J.; MEIßNER, D.; KWASNIEWSKI, A. Comparison of the molecular dynamics of celluloses and related polysaccharides in wet and dried states by means of dielectric spectroscopy. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, n. 15, p. 1969–1975, 2000.

EINFELDT, J.; MEIßNER, D. Molecular interpretation of the main relaxations found in dielectric spectra of cellulose – experimental arguments. **Cellulose**, v. 11, n. 2, p. 137-150, 2004.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FENIMAN, C. M. **Caracterização de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar IAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita**. 2004. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

FROIX, M.; NELSON, R. The interaction of water with cellulose from nuclear magnetic resonance relaxation times. **Macrom**, v. 8, n. 6, p. 726–730, 1975.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry**, v. 70, n. 6, p. 487-523, 1966.

GELDERS, G. G. et al. Amylose-lipid complexation: a new fractionation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 447-458, 2004.

GENOMICS. **Produced by Genomics Science Program**. 2014. Disponível em: <<http://genomics.energy.gov/>>. Acesso em: 2 Aug. 2014.

GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H. E.; SCIORTINO, F. Phase diagram of amorphous solid water: low-density, high-density, and very-high-density amorphous ices. **Physical Review**, v. 72, n. 3, p. 031519, 2005.

GUINESI, L. S. et al. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochimica Acta**, v. 447, n. 2, p. 190-196, 2006.

HATAKEYAMA T.; HATAKEYAMA, H. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica Acta**. v.308, n. 1, p. 3-22, 1998.

HATAKEYAMA T.; HATAKEYAMA, H. Lifetime prediction of cellulosic by thermal and mechanical analysis. In: HU, T. Q. **Characterization of lignocellulosic materials**. Oxford: Blackwell, 2008. cap. 8, p. 139-147.

HATAKEYAMA, T.; NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, H. Determination of bound water content in polymers by DTA, DSC and TG. **Thermochimica Acta**, v. 123, p. 153-161, 1988.

HOEPFNER, E. M.; RENG, A.; SCHMIDT, P. C. **Fiedler encyclopedia of excipients**: for pharmaceutical, cosmetics and related areas. 5th ed. Aulendorf: Cantor, 2002.

IMBERTY, A. The Double-helical nature of the crystalline part of a-starch. **Journal of Molecular Biology**, v. 201, n. 2, p. 365–378, 1988.

KERR, R. W. **Chemistry and industry of starch**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1950.

KLEMM, D. et al. **Comprehensive cellulose chemistry**: functionalization of cellulose. New York: Wiley, 1998. v. 1.

KONDO, T. The Assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. **Cellulose**, v. 4, n. 4, p. 281-292, 1997.

KRUGER, L.; LACOURSE, N. Starch based adhesives. In: SKEIST, I. **Handbook of adhesives**. 3rd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. v. 8, p. 153.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. cap.6.

LUUKKONEN, P. et al. Microcrystalline cellulose-water interactions – a new approach using thermoporosimetry. **Pharmaceutical Research**, v. 18, n. 11, p. 1562-1569, 2001.

MOCELIN, E. Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo kraft com Pinus Spp**. 2005. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MUKERJEA, R.; SLOCUM, G.; ROBYT, J. F. Determination of the maximum water solubility of eight native starches and the solubility of their acidic-methanol and -ethanol modified analogues. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 1, p. 103–110, 2007.

NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. **The Journal of Textile Institute**, v. 72, p. 607-613, 1981.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2009-2018**. [S.l.]: OECD Publishing, 2009.

OLSSON, A.; SALMÉN, L. The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 339, n. 4, p. 813-818, 2004.

OZAWA, T. A New method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 1, p. 1881-1886, 1965.

PARK, S. et al. Hard to remove water in cellulose fibers characterized by high resolution thermogravimetric analysis - methods development. **Cellulose**, v. 13, n. 1, p. 23-30, 2006.

PASQUALOTO, K. F. M. et al. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 86, p. 31-34, 2005.

PERKINS, E. L.; BATCHELOR, W. J. Water interaction in paper cellulose fibres as investigated by NMR pulsed field gradient. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 361-367, 2012.

POLETTI, M.; PISTOR, V.; ZATTERA, A. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. In: **Cellulose: fundamental aspects**, 2013. cap. 2, p. 45-68.

POUTANEN, K.; FORSSELL, P. Modification of starch properties with plasticizers. **Trends in polymers science**, v. 4, n. 4, p. 128-132, 1996.

QIAN, X. et al. Atomic and electronic structures of molecular crystalline cellulose I_β: a first-principles investigation. **Macromolecules**, v. 38, n. 25, p. 10580-10589, 2005.

DA RÓZ, A. L. Plástico biodegradável preparado a partir de amido. **Polímeros**, v. 13, n. 4, p. 4-6, 2003.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1988. v. 2, p. 286-291.

SEN, S. K. et al. Cellulose microfibril-water interaction as characterized by isothermal thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 4683-4703, 2012.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. San Diego: Academic Press, 1993.

SMOOK, G. **Handbook for pulp & paper technologists**. 2nd ed. Vancouver: Angus Wilde, 1992.

SOARES, S.; CAMINO, G.; LEVCHIK, S. Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. **Polymer Degradation and Stability**, v. 49, n. 2, p. 275-283, 1995.

STARR F. W.; NIELSEN J. K.; H. STANLEY E. Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 11, p. 2294-2297, 1999.

STEINER, T. The Hydrogen bond in the solid state. **Angewandte Chemie**, v. 41, n. 1, p. 48-76, 2002.

TA.INSTRUMENTS. **Thermal applications note**: optimizing stepwise isothermal experiments in Hi-ResTM TGA. [New Castle]: [s.n.], 2012. TN-40. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/main.aspx?n=2&id=181&main_id=373&siteid=11>. Acesso em: 5 Apr. 2012.

VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papaleira. **O Papel**, p. 50-61, ago. 1996.

VYRAS, S. et al. Differential thermal and thermogravimetric analyses of bound water content in cellulosic substrates and its significance during cellulose hydrolysis by alkaline active fungal cellulases. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 118, n. 1-3, p. 177-88, 2003.

WADA, M.; NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P. X-ray structure of ammonia-cellulose I: new insights into the conversion of cellulose I to cellulose III₁. **Macromolecules**, v. 39, n. 8, p. 2947-2952, 2006.

WAIGH, T. A. et al. Side-chain liquid-crystalline model for starch. **Starch-Starke**, v. 52, n. 12, p. 450–460, 2000.

WILLET, J. L.; JASBERG, B. K.; SWANSON, C. L. Melt rheology of thermoplastic starch. In: FISHMAN, M. L.; FRIEDMAN, R. B.; HUANG, S. J. **Polymers from agricultural coproducts**. Washington: American Chemical Society, 1994. p. 51-68.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline fibers. **Process in Polymers Science**, v. 26, n. 9, p. 1341-1417, 2001.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**. New York: Springer, 2008.