UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“DERIVATIZAÇÃO DE CELULOSE SOB CONDIÇÕES
HOMOGÊNEAS DE REAÇÃO”**

NAIARA TORRES RUIZ

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. OMAR A. EL SEOUD

Orientador

SÃO PAULO

18 de Junho de 2004

“Derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação”

NAIARA TORRES RUIZ

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIM ABOU EL SEOUD
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

107 p

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ - USP

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CAPARELLI MATTOSO
EMBRAPA – São Carlos

SÃO PAULO
12 DE NOVEMBRO DE 2004.

547.182
R934d

*“A mente que se abre a uma nova
idéia jamais voltará ao seu
tamanho original”.*

Albert Einstein

Aos meus pais Pedro e Marli que me deram a base de tudo para que eu chegasse aonde cheguei e as minhas irmãs Michelle e Janaina, pelo amor incondicional...

Agradecimentos:

Ao Prof. Omar, pela oportunidade de aprendizado e orientação na execução desse trabalho.

À Maria Luiza Otero D'Almeida e Mariza Eiko Tsukuda Koga do Laboratório de Papel e Revestimentos do Agrupamento Celulose e Papel da Divisão de Produtos Florestais do IPT, pela colaboração no desenvolvimento e realização desse trabalho, de fundamental importância.

Ao Professor Samuel Toffoli do Dep. de Engenharia Química da USP, pelas medidas de difração de Raios-X.

Ao pessoal da sessão de pós-graduação pela paciência.

Agradeço a CNPq e a FAPESP pelas bolsas concedidas.

A Cia. Nitro Química pelo apoio na realização desse trabalho.

Ao Paulinho pela grande ajuda nas medidas de RMN e esclarecimentos nas análises de espalhamento de luz.

A todo pessoal do laboratório, Ana Luiza, Clarissa, Priscila, Paulo, em especial a Susana e Érika pelo apoio nas horas difíceis, que foram muitas, mas também pelas festas (bolos), churrascos, alegrias e principalmente pela amizade eterna.

Ao meu grande amigo Cezar, pelo ombro nosso de cada dia, pelas bagunças que foram e pelas tantas que virão.

A Paula pelos churrascos inesquecíveis, pela alegria de sempre, pelas piores fotos que já sai, mas principalmente pela pessoa ímpar que é.

A minha pupila Lilianne, que tive a felicidade de ensinar e aprender, e que teve participação direta na conclusão desse trabalho.

Agradeço em especial a minha amiga de alma Camila, pela ajuda tantas vezes necessária, pelo carinho e principalmente pela amizade verdadeira.

A minha família maravilhosa que me apoiou sempre...

Muito Obrigada!!!!

Resumo

Este projeto tem como objetivo a derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação, através de um método simples, reprodutível e eficiente nas três etapas do processo (ativação-dissolução-derivatização).

O sistema de solvente DMAC/LiCl, utilizado na presente Dissertação, tem estado em crescente desenvolvimento nos últimos anos. Vários mecanismos têm sido propostos para uma dissolução rápida, com mínimo de formação de agregados e baixa degradação da cadeia de celulose.

Foram utilizados nesse trabalho as celulosas Avicel PH 101 (DP = 150), eucalipto (DP = 685) e linter de algodão (DP= 850). Foi estudado o intumescimento (swelling) da celulose por uma série de solventes (próticos e apróticos) e misturas binárias, já que esta etapa é responsável pela degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra, e inserção de moléculas de solvente entre as cadeias, quebrando as ligações de H intermoleculares (etapa de ativação da celulose). O intumescimento determinado para solventes puros foi correlacionado com algumas propriedades dos solventes, incluindo seu volume molar, acidez, basicidade, polaridade/polarizabilidade e polaridade empírica, V_m , α ; β ; π^* e $E_T(30)$, respectivamente. Os resultados mostraram que: α ou β , V_m e π^* influenciam o intumescimento para os solventes próticos; V_m e π^* tem maior importância para os solventes apróticos; o DMSO é o solvente de maior poder de intumescimento. O último dado foi utilizado para modificar um método anteriormente desenvolvido, onde a celulose é dissolvida em LiCl/DMAC após uma etapa de ativação térmica, sob pressão reduzida. O método novo envolve pré-tratamento da celulose com DMSO, antes da sua dissolução no referido sistema de solvente. Este método, simples e eficaz, resultou em menor degradação da celulose, comprovada pela cor da solução (clara e

límpida) e pela determinação do DP dos acetatos obtidos. Outro ponto positivo foi à dissolução do linter de algodão sem a necessidade de mercerização prévia. As relações Anidrido Acético/UAG na síntese de triacetatos de celulose foram 3, 3, 3,75 e 4,5 para as celulose Avicel PH 101, Eucalipto mercerizado, eucalipto e algodão respectivamente. O grau de acetilação foi determinado por RMN de ^{13}C , indicando a seguinte ordem de reatividade: $\text{C6} > \text{C2} > \text{C3}$.

Abstract

The objective of this work is the derivatization of cellulose, under homogeneous reaction conditions, by a simple, reproductive and efficient method, in the three steps of the process (activation-dissolution- derivatization).

Previously, extensive work has been carried out on the solvent system studied in this work, DMAC/LiCl. Different mechanisms have been proposed to a fast dissolution with minimum aggregates formation and low degradation of cellulose chain.

The following celluloses were used in this work: Avicel PH 101 (DP = 150), eucalyptus (DP = 685) and cotton linter (DP= 850). Cellulose swelling was studied in different solvents (protics and aprotics). This step is responsible for two phenomena: (i) fiber structure degradation through fiber swelling; and (ii) insertion of solvent molecules among the chains breaking intermolecular H-bonding (cellulose activation step). The determined swelling was correlated with some solvent properties as molar volume, acidity, basicity, polarity/polarizability and empirical polarity, V_m , α , β , π^* and $E_T(30)$, respectively. The results showed that α or β , V_m and π^* influence swelling in protic solvents; V_m and π^* are important in aprotic solvents; and DMSO has the strongest swelling power. The last information was used to change a method developed before, where cellulose is dissolved in LiCl/DMAC after a thermal activation step under reduced pressure. The new method involves cellulose pre-treatment with DMSO, before the dissolution in the above-cited solvent system. This simple and efficient method resulted in smaller cellulose degradation verified by: (i) the color of the solution (clear and limpid) and (ii) the determination of PD of the obtained acetates. Another advantage of this method is the dissolution of cotton linter without previous mercerization. The relationship acetic anhydride/UAG found in the synthesis of cellulose triacetates were 3, 3, 3,75 e 4,5 for Avicel PH 101, mercerized eucalyptus, eucalyptus and cotton, respectively. Acetylation degree was determined by ^{13}C NMR, the following reactivity order was observed $\text{C6} > \text{C2} > \text{C3}$.

Índices

Índice de Tabelas

Índice de Figuras

Símbolos, Siglas e Abreviações

1.Introdução.....	1
1.1. Celulose nas Espécies Vegetais.....	2
1.2 Estrutura Física da Celulose.....	5
1.3 Constituição Química da Celulose.....	7
1.4 Estrutura Cristalina da Celulose.....	10
1.5 Intumescimento	13
1.6 Solventes para Celulose	16
1.6.1 Classificação dos Solventes	16
1.7 Celulose em DMAC/LiCl	18
1.8. Etapas envolvidas na Derivatização da Celulose em LiCl/DMAC.....	20
1.9 Agregação de Celulose em DMAC/LiCl	24
1.10 Degradação de Celulose em DMAC/LiCl.....	25 ✓
1.11 Espalhamento Estático de Luz	26
1.12 Parâmetros Solvatocrômicos	28
2. Parte Experimental	30
2.1 Materiais	30
2.1.1 Celuloses	30
2.1.2 Reagentes	30
2.2 Tratamento e Caracterização das Celuloses	31
2.2.1 Mercerização da Celulose de Eucalipto	31
2.2.2 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)	31 ✓
2.2.3 Determinação dos Teores de Alfa-, Beta- e Gama-Celulose	32
2.2.4 Grau de Polimerização (DP)	36
2.2.5 Cinzas	37
2.2.6 Extrativos em Diclorometano	38
2.2.7 Teor de Umidade das Celuloses	38
2.3 Determinação do Intumescimento – INT	39
2.3.1 Procedimento para Determinação do Intumescimento da Celulose.....	39
2.3.2 Celuloses e Solventes Utilizados	41

2.4 Determinação do Intumescimento da Celulose Avicel em Misturas Binárias.....	43
2.5 Microscopia Óptica de Celuloses Intumescidas	43
2.6 Acilação da Celulose pelo Método Desenvolvido por Marson, G. A. (1999)	43
2.6.1 Dissolução	43
2.6.2 Acilação com Anidridos	45
2.7 Novo Processo Dissolução e Acilação das Celuloses em DMAC/LiCl	45
2.7.1 Dissolução	46
2.7.2 Acilação com Anidridos	46
2.8 Isolamento e purificação dos produtos	46
2.9 Grau de Substituição (DS) dos Produtos	47
2.10 Distribuição dos Grupos Acetila do Acetato de Celulose por RMN de ¹³ C	49
2.10.1 Preparação da Amostra	50
2.10.2 Aquisição do Espectro.....	50
2.11 Determinação do Grau de Polimerização (GP) dos Triacetatos	51
2.12 Determinação da Cor das Soluções de Celulose	53
2.13 Determinação de Água em DMSO antes e após o Intumescimento da Celulose.....	53
2.14 Medidas de Espalhamento de Luz (MALLS) de Soluções de Celulose	53
2.15 Determinação da Pureza dos Reagentes Recuperados do Meio Reacional.....	54
3. Resultados e Discussão	55
3.1 Caracterização das Celuloses	55
3.1.1 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)	55
3.1.2 Determinação Química das Celuloses	57
3.2 Determinação do Intumescimento – INT	58
3.2.1 Solventes Próticos Polares	60
3.2.2 Solventes Apróticos Polares	66
3.3 Misturas Binárias	69
3.3.1 Mistura Água/Metanol.....	69
3.3.2 Mistura Água/Acetonitrila.....	70
3.3.3 Mistura Água/DMSO	70
3.4 Microscopia Óptica de Celuloses Intumescidas	74
3.5 Processo Ativação, Dissolução e Acilação das Celuloses pelo Método Desenvolvido neste Trabalho	75
3.5.1 Pontos Importantes na Dissolução da Celulose em DMAC/LiCl.....	76
3.6 Grau de Substituição (DS) dos Produtos	77
3.7 Determinação do Grau de Polimerização (GP) dos Triacetatos	78
3.8 Determinação da Cor das Soluções de Celulose	80

3.9 Distribuição dos Grupos Acetila dos Acetatos de Celulose.....	82
3.10 Determinação de Água em DMSO antes e após o Intumescimento da Celulose ...	84
3.11 Medidas de Espalhamento de Luz (MALLS) de Soluções de Celulose	85
3.12 Recuperação dos Reagentes.....	90
4. Conclusões	93
5. Apêndices	95
6. Referências Bibliográficas	99

Índice de Tabelas

Tabela 1.1	Teor de Celulose de Várias Fontes Naturais.....	2
Tabela 1.2	Composição Química de Algumas Fontes de Celulose.....	3
Tabela 1.3	Comprimento e Largura das Fibras de Celulose Diversas.....	7
Tabela 1.4	DP de Diferentes Celuloses.....	9
Tabela 1.5	Dimensões da Cella Unitária dos Diferentes Polimorfos da Celulose.....	12
Tabela 1.6	Ic de Várias Celuloses determinado por Técnicas Diferentes.....	13
Tabela 1.7	Solventes para Celulose.....	17
Tabela 2.1	Solventes Utilizados na Determinação do INT das Celuloses.....	42
Tabela 2.2:	Deslocamentos Químicos das Acetil Carbonilas no Espectro de RMN de ^{13}C em DMSO- d_6	50
Tabela 3.1	Índice de Cristalinidade por Raios-X	56
Tabela 3.2	Resultados das análises químicas das celuloses.....	58
Tabela 3.3	Intumescimento das Celuloses em Solventes Próticos Polares.....	60
Tabela 3.4	Regressões dos Solventes Próticos Polares.....	63
Tabela 3.5	Intumescimento das Celuloses em Solventes Apróticos Polares.....	66
Tabela 3.6	Intumescimento de Avicel em Água/Metanol.....	69
Tabela 3.7	Intumescimento de Avicel em Água/Acetonitrila.....	70
Tabela 3.8	Intumescimento de Avicel em Água/DMSO.I.....	71
Tabela 3.9	Acilação de Celuloses.....	77
Tabela 3.10	Degradação durante as Etapas de Dissolução e Acilação.....	79
Tabela 3.11	Cor – Gardner das Soluções de Celulose em DMAC/LiCl.....	81
Tabela 3.12	Decomposição dos Picos das Carbonilas.....	83
Tabela 3.13	% de água em DMSO antes e após o intumescimento das celuloses.....	84
Tabela 3.14	Análise Cromatográfica dos Reagentes Recuperados.....	92
Tabela 3.15	Rendimento dos Reagentes Recuperados.....	92

Índice de Figuras

Figura 1.1	Fórmula dos Açúcares Presentes na Hemiceluloses.....	4
Figura 1.2	Modelo de Lignina de Madeira Mole.....	5
Figura 1.3	Estrutura Morfológica das fibras de algodão e madeira.....	6
Figura 1.4	Estrutura Molecular da Celulose.....	8
Figura 1.5	Ligações de Hidrogênio da Celulose.....	10
Figura 1.6	Transformação da Celulose em Vários Polimorfos.....	11
Figura 1.7	Cela Unitária da Celulose I.....	12
Figura 1.8	Complexos de Celulose/DMAC/LiCl.....	19
Figura 1.9	Degradação da Celulose em DMAC/LiCl	26
Figura 2.1	Rotor e Frasco para suporte da celulose.....	41
Figura 2.2	Representação das etapas do método desenvolvido por MARSON.....	44
Figura 3.1	Difratogramas das Celuloses	56
Figura 3.2	Intumescimento das Celuloses em Álcoois Lineares.....	65
Figura 3.3	Sondas Solvatocrômicas.....	72
Figura 3.4	Representação Gráfica da Avicel e Sonda PB em Água/Metanol..	72
Figura 3.5	Representação Gráfica da Avicel e Sonda QB em Água/Acetonitrila.....	73
Figura 3.6	Representação Gráfica da Avicel e Sonda PB em Água/DMSO.....	74
Figura 3.7	Microscopia Óptica de Celuloses Intumescidas.....	75
Figura 3.8	Soluções de Celulose.....	80
Figura 3.9	Monômero de Celulose.....	72
Figura 3.10	Deconvolução dos Picos das Carbonilas.....	83
Figura 3.11	Gráfico de Zimm de Avicel a 6% de LiCl	86
Figura 3.12	Gráfico de Zimm de Avicel a 8,33% de LiCl.....	87
Figura 3.13	Gráfico de Zimm de Linter a 8,33% de LiCl.....	88
Figura 3.14	Segundo Gráfico de Zimm de Linter a 8,33% de LiCl.....	89
Figura 3.15	Cromatogramas dos Reagentes Recuperados	91

Símbolos, Siglas e Abreviações

α : parâmetro solvatocrômico que indica a capacidade do solvente em doar a ligação de H

β : parâmetro solvatocrômico que indica a capacidade do solvente em aceitar a ligação de H

δ : parâmetro de solubilidade

δ_P : parâmetro de solubilidade referente às interações dipolo-dipolo

δ_H : parâmetro de solubilidade referente às ligações de hidrogênio

π^* : polaridade/polarizabilidade de solventes

ϵ : constante dielétrica

$E_T(30)$: escala empírica de polaridade de solventes

$[\eta]$: viscosidade intrínseca.

a : constante exponencial na equação de Mark-Houwink.

CED: densidade de energia coesiva

DMAC: *N, N* – dimetilacetamida

DP: grau de polimerização da celulose

DS: grau de substituição na unidade anidra de glicose.

HMPT: hexametilfosfotriamida

l_c : índice de cristalinidade a fração de material cristalino de um material.

INT: intumescimento

K : constante de proporcionalidade na equação de Mark-Houwink.

MALLS: espalhamento de luz multiângulo

NMP: *N*-metil-pirrolidinona

NMMNO: *N*-metilmorfolina-*N*-óxido

SDP: propriedade dependente do solvente

T_g : temperatura de transição vítrea

UAG: unidade anidra de glicose.

V_m : Volume molar dos solventes

1 Introdução

A celulose é o biopolímero mais abundante disponível mundialmente (KLEMM, et al., 1998). Trata-se de um polímero natural, sendo componente estrutural de todas as espécies do reino vegetal, embora também seja produzida por certas bactérias (*Acetobacter xylinum*), fungos e algas (NEVELL & ZERONIAN, 1985; MARCHESSAULT & SUDARARAJAN, 1983). É renovável, biodegradável, e pode ser derivatizada para produção de vários produtos industrializáveis (SCHRURZ, 1999). É um material comercialmente importante sendo bastante empregada nos campos medicinal e farmacêutico, como também no alimentício, na produção de polpa e papel e indústrias têxtil (STRIEGEL, 1997).

Anualmente são produzidas em média cerca de 10^{11} a 10^{12} toneladas de celulose, parte no seu estado puro, mas em sua maioria combinada a ligninas e hemiceluloses (KLEMM et al., 1998). Por muitos séculos serviu a humanidade como material de construção, principalmente na forma da madeira e também como fibras naturais têxteis como o algodão ou o linho. A celulose é um material versátil com uma variedade de derivados estáveis e solúveis usados em muitas áreas de indústria assim como na vida doméstica. (KLEMM et al., 1998; HEINZE & LIEBRT, 2001).

Hoje a celulose não compete favoravelmente com polímeros à base de petroquímica, em relação aos custos, em algumas propriedades, e na facilidade de processamento (por extrusão) (SCHRURZ, 1999 e TOYOSHIMA, 1993). Atualmente, 270 milhões de toneladas de petróleo e gás são globalmente usados todos os anos na manufatura de plásticos (SATGÉ et al., 2002). Dado a isso e a sua grande abundância é importante o investimento no desenvolvimento de novas tecnologias, alinhadas a baixo custo e produtos de menor impacto ambiental.

1.1. Celulose nas Espécies Vegetais

A celulose tem em sua maioria origem vegetal, principalmente como elemento estrutural na parede celular das plantas (MARCHESSAULT & SUDARARAJAN, 1983). A Tabela 1.1 apresenta o teor de celulose encontrada em algumas fontes naturais.

Tabela 1.1: Teor de Celulose de Várias Fontes Naturais (FENGEL, et al. 1984)

Material	Celulose (%)
Algodão	95-99
Ramie	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de Árvores	20-30
Musgos	25-30
Bactérias	20-30

Na madeira, a celulose encontra-se associada a dois outros componentes principais, hemiceluloses também chamada de polioses e ligninas. As interações entre esses componentes determinam a ultraestrutura da parede celular das plantas. A Tabela 1.2 apresenta o teor médio desses elementos nas principais fontes de celulose.

Tabela 1.2: Composição Química de Algumas Fontes de Celulose (%) (Hon, 1996; SHAFISADEH, 1985; ARTHUR, 1989)

Matéria Prima	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos
Palha de Trigo	30	50	15	5
Bagaço de cana-de-açúcar	40	30	20	10
Softwood (Coníferas)	40-44	25-29	25-31	1-5
Hardwood (Folhosas)	43-47	25-35	16-24	2-8
Linho	71.2	20.6	2.2	6.0
Juta	71.5	13.6	13.1	1.8
Ramie	76.2	16.7	0.7	6.4
Algodão	95	2	0.9	0.4
Juta	60	15	16	-
Sisal	60	12	10	-
Algodão bruto	89	1.4	-	-
Algodão purificado	96	-	-	-

As hemiceluloses ou polioses são polissacarídeos de baixo peso molecular constituintes da parede celular (D'ALMEIDA, 1988), sempre associadas à lignina e à celulose, constituídas de vários açúcares (pentoses e hexoses) e ácidos, unidos por diferentes tipos de ligações, formando estruturas ramificadas e amorfas. Elas podem ser removidas do tecido original da planta por extração com solução aquosa alcalina e removidas através da neutralização e precipitação com álcool (D'ALMEIDA, 1988). A Figura 1.1 mostra os açúcares e ácidos mais comuns, constituintes das hemiceluloses (D'ALMEIDA, 1988 e FENGEL & WEGNER, 1989).

Figura 1.1: Fórmula dos Açúcares Presentes nas Hemiceluloses

A lignina é um polímero heterogêneo composto de várias unidades fenilpropano (SJOHOLM et al., 2000a). Tem importante atuação no transporte de água e nutrientes na planta (D'ALMEIDA, 1988 e FENGEL & WEGNER, 1989). Sua estrutura é bastante complexa, veja Figura 1.2:

Figura 1.2: Modelo de Lignina de Madeira Mole (“softwood”) (BRUNOW et al., 1998)

1.2 Estrutura Física da Celulose

A formação da fibra de celulose se inicia com a agregação das cadeias de celulose dando origem as microfibrilas e estas por sua vez se agregam formando as macrofibrilas, que juntas representam as unidades de construção da arquitetura da parede celular das fibras de celulose. A morfologia da parede celular é caracterizada por diferentes camadas, como é mostrado na Figura 1.3. (KLEMM et al., 1998).

Figura 1.3: Estrutura morfológica (A) da fibra de algodão e (B) da fibra de madeira (KLEMM et al., 1998) e (FENGEL & WENEGGER, 1989); C = cutícula (rica em pectinas e ceras), L= Lúmen, ML= Lamela Média (principalmente Lignina), P= Parede Primária, R= Inversão da fibrila espiral (reversal of the fibril spiral) S1= Parede Secundária ("Winding layer"), S2= Parede Secundária ("main body"), T= Parede Terciária, W = Camada de Verrugas.

esta corrigida

A distribuição da celulose, ligninas e hemiceluloses variam consideravelmente entre essas camadas (FENGEL & WEGNER, 1989). A lamela média é uma substância intercelular, constituída principalmente por lignina. Ela é responsável pela integridade estrutural do tecido das plantas. Sobre ela depositam-se as primeiras camadas de celulose dando origem à parede primária, pouco organizada. Do lado de dentro da parede primária, é formada a parede secundária, subdividida em 3 camadas: S1, S2 (mais espessa) e T (semelhante a S1). W é uma camada amorfa, de composição desconhecida (SHAFIZADEH, 1985). A cada camada da parede secundária existem microfibrilas de celulose que se encontram mais ou menos paralelas umas as outras (FLÁVIO, 1995). No caso das fibras de madeira, acredita-se que as hemiceluloses estejam localizadas nas superfícies das fibrilas, nos

espaços interfibrilares e também presentes nas paredes secundárias diretamente associadas às celulosas.

O comprimento e largura das fibras de celulose variam de acordo com sua natureza, como é mostrado na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Comprimento e Largura das Fibras de Celulose de Diferentes Fontes (KLEMM et al., 1998).

Matéria-Prima	Dimensão das Fibras (μm)	
	Comprimento	Largura
Abeto	3400	31
Pinho	3100	25
Eucalipto	850	20
Linter de Algodão ^a	9000	19
Bambu	2700	14
Bagaço	1700	20
Palha de Trigo	1410	15

^a As fibras que acompanham a semente de algodão variam consideravelmente de tamanho, sendo o Linter as fibras mais curtas utilizadas na produção industrial de derivados de celulose.

1.3 Constituição Química da Celulose

O conhecimento da estrutura química da celulose tem grande importância no estudo da sua dissolução, das reações químicas bem como seu comportamento frente a diversos solventes. Celulose é um homopolímero linear, formado por unidades anidras do monossacarídeo D-glicopirranose (UAG), unidas por ligações glicosídicas β -(1 $\rightarrow$ 4), demonstrada na Figura 1.4. Cada unidade anidra de Glicopirranose (UAG) possui uma hidroxila primária ligada ao carbono C-6 e duas hidroxilas secundárias ligadas aos carbonos C-2 e C-3. As moléculas de glicose adotam a

conformação de cadeira, mais estável, onde os grupos hidroxila localizam-se na posição equatorial.

Figura 1.4: Estrutura Molecular da Celulose (KLEMM et al., 1998)

O Grau de polimerização (DP) da celulose é definido com base no número de unidades β -D-Glicopiranosose que formam a cadeia, ou seja, ele representa o tamanho da cadeia de celulose. Os valores de DP das diferentes amostras de celulose são bastante diferenciados, dependendo da origem e pré-tratamento (KLEMM et al., 1998).

Tabela 1.4: Valores de DP de Celuloses de Diferentes Fontes (KLEMM et al., 1998)

Material	DP
Algodão	> 3000
Ramie	6000-7000
Linho	7000-9000
Linter de Algodão	800-2600
Polpa de Madeira Mole	> 1000
Grau papel	
Grau solúvel	300-1700
Polpa de Madeira Dura	> 1000
Grau papel	
Grau solúvel	300-1000
Celulose Madeira em pó Hidrolizado	150-300

Como a fibra de celulose possui cadeias poliméricas de diferentes tamanhos, o DP é um valor médio, assim, como cada UAG tem massa molecular igual à 162g/mol, calcula-se a massa molecular média pela eq. (1.1):

$$\overline{MM} = 162 \times \overline{DP} \quad (1.1)$$

A massa molecular da celulose pode ser determinada pelo método viscosimétrico (ASTM D1795-94 e NBR 14079:1998), aplicando-se a equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \times \overline{M}^a \quad (1.2)$$

sendo,

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca da solução de celulose;

$\overline{M}$ = massa molecular média do polímero;

K e a = constantes que dependem do solvente, temperatura e polímero.

1.4 Estrutura Cristalina da Celulose

Devido à presença de grupos hidroxila, ocorre a formação de fortes ligações de H intra- e intermoleculares, como mostra a Figura 1.5.

Figura 1.5: Parte do sistema de ligações de hidrogênio da celulose, com ligações intermoleculares, OH(6)---OH(3'') e intramoleculares, OH(3)---OH(5') (MORGENSTERN & KAMMER, 1996)

Tais ligações conferem rigidez às cadeias de celulose e propiciam um alto grau de organização cristalina (SJOHOLM et al., 2000a). As ligações de hidrogênio não só afetam as propriedades físicas, como também a reatividade química da celulose (DANIEL, 1985). As ligações intramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia celulósica (KLEMM et al., 1998), enquanto que as ligações intermoleculares levam à formação da fibra vegetal (D'ALMEIDA, 1988). Essas ligações já foram estudadas por diversas técnicas como FT-IR, RMN e Difração de Raios X (MARCHESSAULT & SUDARARAJAN, 1983; FRENCH, 1985; O'SULLIVAN, 1997; MARSON, 1999c).

As fibras são constituídas de duas regiões, uma cristalina onde as regiões são ordenadas, com cadeias regulares, e outra amorfa onde as cadeias estão agrupadas de maneira desordenada. Assim, a celulose pode ser considerada como um material semicristalino, onde possui várias formas polimórficas ($I\alpha$; $I\beta$, II, III_1 , III_2 , IV_1 e IV_2) (O'SULLIVAN, 1997), dependendo da natureza, do processo de polpação usado e do tratamento recebido, poderá apresentar ou adotar estruturas cristalinas diferentes (KRÄSSIG, 1986).

Figura 1.6: Transformação da Celulose em vários Polimorfos

A celulose I ou nativa, é a forma encontrada na natureza. A celulose II pode ser obtida pelo tratamento da celulose I com solução aquosa alcalina, a esse processo, dá-se o nome de Mercerização. Com a transformação para a celulose II, ocorre a formação de maior número de ligações de hidrogênio, resultando numa estrutura termodinamicamente mais estável (YONG & ROWELL, 1986 e GERHARTZ, 1985).

Cada polimorfo possui dimensões diferentes da cela cristalográfica, descritos na Tabela 1.5 e representados na Figura 1.7.

Tabela 1.5: Dimensões da Cella Unitária dos Diferentes Polimorfos da Celulose.

Polimorfos	Dimensões (nm)			
	a	b	c	β
I	0.785	0.817	1.034	9.64
II	0.908	0.792	1.034	11.73
III	0.99	0.774	1.03	12.2
IV	0.79	0.811	1.03	9.0

Figura 1.7: Cella Unitária da Celulose I de acordo com o Modelo de Meyer-Misch (KLEMM et al., 1998).

A porção de material cristalino, na celulose, é denominada Índice de Cristalinidade (Ic). Este pode ser determinado por várias técnicas, dentre elas a principal é difração de Raios X. A tabela abaixo mostra o Ic determinado por várias técnicas.

Tabela 1.6: Índice de Cristalinidade de Várias Celuloses determinado por Técnicas Diferentes (GRÖBE, 1989).

Técnica	Algodão	Algodão Mercerizado	Polpa de Madeira	Celulose Regenerada
Difração Raios X	0.73	0.51	0.60	0.35
Densidade	0.64	0.36	0.50	0.35
Deuteração	0.58	0.41	0.45	0.25
Hidrólise Ácida	0.90	0.80	0.85	0.70
Oxidação (NaIO ₄)	0.92	0.90	0.92	0.80
Absorção de I ₂	0.87	0.68	0.85	0.60
Formilação	0.79	0.65	0.75	0.35

A estrutura cristalina de celulose tem por consequência uma série de limitações tanto para seu uso direto, como nas suas reações, por exemplo: (i) Ao contrário de muitos polímeros sintéticos, a celulose não pode ser processada diretamente por extrusão, pois sua temperatura de transição vítrea, T_g, está acima da sua temperatura de decomposição térmica (GLASSER & SARAMANAYAKE, 1993); (ii) Por outro lado, a celulose não pode ser dissolvida em solventes comuns (etanol, acetona, DMF, etc.) para ser extrusada e precipitada, por exemplo, em forma de fibra.

1.5 Intumescimento

A celulose é insolúvel em muitos solventes por causa da sua natureza cristalina. O intumescimento (“*swelling*”) da celulose trata-se da interação entre solvente e grupos hidroxila da celulose, onde se inicia com a

degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e inserção de moléculas de solvente, entre as cadeias, quebrando as ligações intermoleculares. É uma etapa importante para qualquer processo de derivatização, seja sob condições homogêneas ou heterogêneas. O intumescimento pode ser dividido em dois tipos: intercrystalino e intracrystalino.

No intumescimento intercrystalino ocorre um inchamento da macromolécula devido à penetração do solvente, ou agente intumescente, que ocorre nas regiões amorfas das fibrilas. Após desta etapa ocorre o intumescimento intracrystalino, que consiste na penetração do solvente nas regiões cristalinas das fibras.

NEALE (1929), em seu trabalho com intumescimento de algodão em solventes orgânicos, concluiu que a ação de um agente intumescente moderado é limitada à porção amorfa da fibra. Com o intumescimento das fibras, as ligações intermoleculares são quebradas como resultado das tensões internas produzidas pelo intumescimento (inchaço). O grau de ordem dentro da fibra é reduzido e há um aumento na área de superfície da fibra. Também, com agentes muito fortes de intumescentes de celulose, é possível alcançar um ponto crítico onde a estrutura cristalina inteira da fibra é rompida e a estrutura de fibra é destruída.

ROBERTSON (1964 e 1970), e MANTANIS et al. (1995), correlacionaram o intumescimento da celulose com o volume molar do solvente, V_m , seu parâmetro de solubilidade δ (vide infra), às interações (dipolo-dipolo) solvente-celulose, e a estrutura e porosidade do polímero natural. Concluíram que V_m , δ e formação de ligação de H são importantes. PHILIPP (1973), em seu trabalho de intumescimento de celulose em solventes orgânicos, acredita que não exista correlação entre o intumescimento e algumas propriedades individuais de solventes, por exemplo, constante dielétrica, ϵ , momento de dipolo, e densidade de energia coesiva (CED, vide infra). Porém, foram encontrados três parâmetros

importantes no intumescimento da celulose: (a) os componentes da CED, referentes às interações de ligação de H e as interações polares, δ_H e δ_P respectivamente; (b) V_m , e (c) estrutura da celulose. PHILIPP (1973) observou que altos δ_H e δ_P sinergeticamente aumentam o intumescimento. Altos valores de V_m e δ_H aumentam o intumescimento se a fibra for suficientemente porosa para permitir a penetração do solvente. Assim, concluiu-se que o intumescimento é dependente principalmente da inter-relação entre V_m e a estrutura porosa da fibra.

Salientamos que a densidade de energia coesiva (CED) é o calor de vaporização por unidade de volume. O parâmetro de Solubilidade (δ), é um valor numérico igual a $(CED)^{0.5}$:

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{0.5} = CED^{0.5} \quad (1.3)$$

Este pode ser usado para prever a solubilidade porque a entalpia de mistura solvente-polímero, ΔH_m , é dada pela equação de Hildebrand: (SEYMOUR & CANAHER, 1992).

$$\Delta H_m = \Phi_{Solvente} \Phi_{Solut} (\delta_{Solvente} - \delta_{Solut}) \quad (1.4)$$

Onde Φ se refere à fração molar de cada componente do sistema. Quando menor $(\delta_{solvente} - \delta_{polímero})$, menor seria ΔH_m , e maior seria a solubilidade do polímero no solvente. Porém, CED ou δ refletem às interações solvente-solvente, não considerando, explicitamente, as interações solvente-polímero. Ou seja, esta equação descreve melhor a solubilidade de polímeros não-iônicos (ex: poliestireno) em solventes orgânicos.

1.6 Solventes para Celulose

1.6.1 Classificação dos Solventes

Os sistemas podem ser classificados com respeito às interações entre o solvente e os grupos hidroxila. Eles podem ser derivatizantes, onde se forma um derivado de celulose (xantato, por exemplo), e não-derivatizantes, onde a dissolução não envolve formação de derivado químico. Uma outra classificação é baseada no papel da celulose (como ácido ou base de Lewis), e se o processo envolve a formação de complexos, ou derivados químicos (HUDSON, 1980, DAWSEY & McCORMICK, 1990 e GROBE, 1989).

Além de aspectos econômicos, o uso de solvente num processo industrial deve contemplar outras questões importantes, entre as quais destacamos as de toxidez, recuperação, reciclagem, e impacto ambiental do solvente, além da regeneração total de celulose, livre de solvente.

A estrutura cristalina de celulose tem por consequência uma série de limitações tanto para seu uso direto, como nas suas reações, por exemplo: (i) Ao contrário de muitos polímeros sintéticos, a celulose não pode ser processada diretamente por extrusão, pois sua temperatura de transição vítrea, T_g , está acima da sua temperatura de decomposição térmica (GLASSER & SARAMANAYAKE, 1993); (ii) Por outro lado, a celulose não pode ser dissolvida em solventes comuns (etanol, acetona, DMF, etc.) para ser extrusada e precipitada, por exemplo, em forma de fibra. Industrialmente o processo mais usado para dissolução e posterior regeneração de celulose é o processo "Viscose", que dá origem à fibra "Viscose ou Rayon". A celulose é ativada pela reação com NaOH, a reação da soda celulose com CS_2 produz o xantato de celulose (viscose), extrusão desta em meio ácido leva a decomposição do xantato e a regeneração da fibra de celulose (ODIAN, 1991):

Devido aos problemas ambientais e de segurança associadas ao uso de CS_2 , outros processos de obtenção de celulose regenerada foram intensamente pesquisados, entre estes destacamos a obtenção, já comercial, da fibra "Tencel ou Lyocel", pela dissolução de celulose em solução aquosa de N-metilmorfolina N-óxido, seguida por precipitação. Este processo mostrou-se vantajoso na simplicidade de dissolução e regeneração da celulose, bem como nas propriedades mecânicas das fibras obtidas (O'DRISCOLL, 1996).

Alguns dos sistemas de solvente estão exemplificados na Tabela 1.7 (KLEMM et al., 1998 e SHAFIZADEH, 1985).

Tabela 1.7: Solventes para Celulose

Não-Derivatizantes	Complexos Metálicos	Derivatizantes
DMAC/LiCl	Cuam	$\text{CS}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
NMP/LiCl	Cuen	$\text{N}_2\text{O}_4/\text{DMF}$
NMMNO	Cadoxen	$\text{CH}_2\text{O}/\text{DMSO}$
$\text{Et}_2\text{NR}/\text{SO}_2/\text{DMSO}$	FeTNa	NR_3/SO_2

Dentre os sistemas de solventes não derivatizantes, destaca-se o sistema DMAC/LiCl que vem sendo extensivamente estudados nos últimos anos e que foi foco de estudo deste trabalho.

1.7 Celulose em DMAC/LiCl

A dissolução da celulose é um dos mais importantes processos para a produção de fibras, filmes e outros derivados. O processo viscoso convencional tem desvantagens ambientais, de modo que a busca de sistemas de solventes alternativos tem sido intensa (DAISUKE et al., 2003).

Soluções de cloreto de lítio em amidas *N,N*-dissubstituídas, como *N,N*-dimetilacetamida (DMAC), *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) e hexametilfosfamida (HMPT), são os solventes mais promissores para a dissolução da celulose, devido a estabilidade das soluções finais (McCORMICK et al., 1985 e DAWSEY & McCORMICK, 1990). Estudos por espectroscopia no infravermelho indicam forte interação do íon Li^+ com amidas, formando um par iônico entre o Li^+ e o íon Cl^- .

McCORMICK & LICHATOWICH, (1979) foram os pioneiros onde, reportaram a dissolução de celulose em LiCl-DMAC em 1979.

Esforços para entender o mecanismo de dissolução conduziram à conclusão que nenhuma formação de derivado é envolvida. Isto é apoiado através de dois estudos independentes de RMN (EL KAFRAWY, 1982 e GAGNAIRE et al., 1983). De maneira simplificada, a dissolução ocorre através do rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares que são substituídas por interações das hidroxilas da celulose com os complexos LiCl-amida (EL KAFRAWY, 1982 e ALLINGER, 1978). Varias propostas foram feitas com respeito ao complexo formado. Os principais complexos sugeridos estão na Figura 1.8 (MORGENSTERN e KAMMER, 1996):

Figura 1.8: Complexos de Celulose/DMAC/LiCl. (A) apenas Li^+ participa diretamente; (B) apenas Cl^- participa diretamente; (C) e (D) Li^+ e Cl^- participam não associados e (E) e (F) Li^+ e Cl^- participam como par iônico.

O mecanismo de dissolução ainda é bastante discutido. Em geral os métodos de dissolução envolvem antes, uma ativação prévia da celulose, devido as suas características estruturais, ou seja, faz-se necessário uma etapa de abertura das cadeias poliméricas para penetração intercrystalina do solvente e conseqüentemente uma dissolução mais eficiente. Acredita-se que esse tratamento cause intumescimento intra- e intercrystalino, com a quebra das ligações de hidrogênio e aumento da acessibilidade da celulose (POTTHAST et al., 2002) .

1.8. Etapas envolvidas na Derivatização da Celulose em LiCl/DMAC

A funcionalização de celulose em escala industrial é realizada em meio heterogêneo, ou seja, tomado a acetilação de celulose como exemplo, ela é efetuada com uma mistura de anidrido acético como acetilante e ácido sulfúrico como catalisador.

Algumas das conseqüências da natureza heterogênea da reação e da baixa reatividade das regiões cristalinas da celulose em relação às suas regiões amorfas são (CALLAIS, 1986, TOYOSHIMA, 1993 e EDGARD et al., 1995): (i) Não é viável obter diretamente produtos com $GS < 3$, pois estes serão heterogêneos, sendo que as regiões amorfas são mais substituídas que as regiões cristalinas; (ii) A preparação de tais derivados envolve a hidrólise parcial do derivado totalmente funcionalizado ($GS \approx 3$), com concomitante degradação da cadeia celulósica devido às condições drásticas de hidrólise. Assim, os produtos de baixo GP podem ser altamente poli-dispersos; (iii) A substituição pode ser irregular ao longo da cadeia, levando a produtos com baixa solubilidade e propriedades mecânicas irregulares, o que implica na necessidade de utilizar plastificantes no seu processamento; (iv) O processo tem alto consumo de energia e reagentes, por exemplo, para separar o excesso de anidrido acético do ácido acético produzido; controlar a temperatura da reação exotérmica, e neutralizar o ácido sulfúrico usado como catalisador.

Uma maneira viável de minimizar ou suprimir os inconvenientes acima mencionados é a derivatização da celulose em meio homogêneo, por exemplo, em soluções de LiCl em N,N-dimetilacetamida, (GLASSER & SURAMANAYAKE, 1993, McCORNICK et al., 1985, 1986 e 1987, IBRAHIM et al., 1996; EDGAR et al., 1995 e REGIANI et al., 1999; MARSON & EL SEOUD, 1999a, 1999b, SEOUD et al., 2000). A celulose dissolve através da complexação do Li^+ com o grupo (CO) de DMAC e o Cl^- com os grupos

hidroxila da UAG. Tal complexação implica, então, na inserção de um complexo volumoso entre as cadeias de celulose, promovendo sua dissolução (EL SEOUD et al., 2000 e MORGENSTERN, 1992).

A derivatização em meio homogêneo proporciona: (i) Controle do DS do produto, ou seja, obtenção direta de derivados de celulose de qualquer DS, (ii) Substituição regular ao longo da cadeia, (iii) Minimização de degradação da celulose durante as etapas de dissolução e reação (EL SEOUD et al., 2000). Entretanto, para tornar este processo economicamente viável, são necessárias modificações para simplificar o mesmo e diminuir seu custo. A introdução de tais modificações requer, necessariamente, entender melhor as três etapas do processo, ou seja, a ativação da celulose, sua dissolução e a reação do polímero solvatado com o agente derivatizante. A seguir, serão discutidas cada uma destas etapas:

Ativação: O processo de ativação é uma etapa bastante importante no processo de dissolução da celulose, pois, uma ativação ineficiente pode levar a formação de agregados ou mesmo a não dissolução do polímero. Os processos de ativação aumentam a penetração do solvente nas regiões intra- e intercristalinas da celulose, e tornam a superfície dos cristalitos e as cadeias das regiões cristalinas mais acessíveis aos reagentes (SHAFIZADEH, 1985).

A maioria dos métodos de ativação discutidos na literatura (DUPONT, 2003) são intumescimentos em meio polar. Como exemplos têm-se: o processo de troca de solventes, na sequência: água-metanol-DMAC a temperatura ambiente (McCORNICK & CALLAIS, 1985, 1986 e 1987); destilação de 25% do DMAC (a ca. 170 °C) (EDGARD et al., 1995); tratamento térmico sob pressão reduzida seguida por introdução do solvente (MARSON & EL SEOUD, 1999a) e por fim, aquecimento ou ciclos de refluxo da celulose em DMAC ou DMAC/LiCl (KLEMM et al., 1998 e TOSH et al., 2000) onde a temperatura do solvente aproxima-se do ponto de ebulição

(STRIEGEL & TIMPA, 1996 e SILVA & LAVCER, 1997). A ativação a quente é reportada por alguns autores como mais vantajosa que a ativação por troca de solvente, não só porque essa utiliza menos LiCl na fase de dissolução, mas principalmente pela maior simplicidade do processo. (TIMPA, 1991).

Porém, a ativação a quente possui algumas desvantagens. DUPONT (2003) relatou que a celulose recuperada de soluções com ativação a quente perdem 10% na viscosidade intrínseca. DANSEY & McCORMICK (1990), e TERBOJEVICH et al. (1985) observaram que as soluções preparadas via ativação a quente ficaram levemente coloridas, a que eles atribuíram degradação oxidativa do polímero a altas temperaturas. Testes feitos de ativação a quente com fluxo de nitrogênio resultaram em soluções claras, devido à minimização da oxidação.

Dissolução: Uma vez ativada a celulose, admite-se que o solvente esteja em contato com a superfície dos cristalitos e que a próxima etapa seja a penetração intracristalina do mesmo, seguida por dissolução. Esta etapa é complexa, envolvendo: fusão (hipotética) das regiões cristalinas para um estado altamente elástico; transição das regiões amorfas em estado altamente elástico; interações de tal estado com o solvente; e formação de soluções diluídas de cadeias solvatadas de celulose (MASOLDOVA et al., 1991).

Para uma boa dissolução, alguns parâmetros no processo de dissolução são bastante importantes. DANSEY & McCORMICK (1990) testando condições experimentais de diferentes autores observaram que as proporções relativas de LiCl e celulose são importantes para uma dissolução eficiente. As concentrações ideais de LiCl estariam entre 2 e 12% (DUPONT, 2003). De acordo com McCORMICK et al. (1985), é necessário concentrações maiores que 6% de LiCl para se alcançar um número importante de sítios complexados para completa dissolução de celuloses de baixo peso molecular.

POTTHAST, et al. (2002) determinaram a concentração limite de LiCl em DMAC seco como sendo 8,46%, fazendo com que seja necessário uma reavaliação dos dados anteriores da literatura quanto a quantidade de água no solvente.

Outros parâmetros no processo de dissolução como a concentração de celulose, bem como a estrutura supramolecular do polímero (que depende da natureza da celulose), sua massa molecular (SJOHOLM et al., 1997) e a preparação da amostra para o passo de ativação influenciam altamente o processo de dissolução.

Para KENNEDY et al., (1990) a concentração máxima de celulose de algodão para completa dissolução em 10 % de LiCl/DMAC foi 0,075% comparado a 0,15% para as celuloses “softwood” e “hardwood”. Os autores atribuíram a isto, a alta cristalinidade da celulose de algodão e as diferentes composições e processamento das polpas. Referindo-se especialmente ao tratamento usado para remover lignina em polpa de madeira, onde esse processo leva a criação de lacunas e uma vasta distribuição de poros, facilitando a penetração do líquido de ativação e solvente.

Derivatização: Após a dissolução as cadeias solvatadas reagem com o agente derivatizante (ex: anidrido ou cloreto de acila). Existem poucos dados sobre os efeitos de DP da celulose sobre a físico-química das suas soluções em LiCl/DMAC, estes mostram agregação das cadeias solvatadas (BIANCHI et al., 1986 e CASAY et al. 1995). Por outro lado, as velocidades de acetilação e de formação de xantatos de celulose sob condições heterogêneas diminuem com aumento de DP do polímero de partida (IVANOV et al., 1971, MODY et al., 1974 e L-G. TANG et al., 1997).

Em resumo, a derivatização de celulose em LiCl/solvente aprótico polar oferece uma série de vantagens em relação ao processo heterogêneo, especialmente no que se refere às características dos produtos. Entretanto,

seu custo elevado exige otimizar cada uma das suas etapas, ativação, dissolução, e derivatização.

1.9 Agregação de Celulose em DMAC/LiCl

Soluções de polímeros livres de agregados são em geral difíceis de preparar (RINAUDO, 1993). As cadeias de celulose têm uma forte tendência a formar agregados de estruturas altamente ordenadas, existentes devido a sua constituição química e sua conformação espacial (KLEMM et al., 1998)

SJOHOLM et al. (2000b) encontraram a concentração crítica de LiCl na formação de agregados na dissolução de polpas de madeira e linter de algodão, independentemente da concentração da amostra. Para polpas Kraft hardwood, a razão de agregados aumenta com o aumento da concentração de LiCl de 6 para 8% e de 8 para 10%.

Outros estudos reportaram a presença de agregados sob condições específicas (TERBOJEVCH et al., 1985). RÖDER et al., 2001 mostraram que agregados de celulose de diversas origens (microcristalina, Kraft softwood e sulfito hardwood) formados em soluções de 6 e 9% LiCl/DMAC podem ser desintegrados por diluições a 2.6% LiCl mas somente válido dentro de certos limites de relação celulose/LiCl. Em uma solução com baixa concentração de LiCl e/ou alta concentração de celulose, o solvente foi completamente incapaz de romper as fortes ligações de hidrogênio na celulose (RODER et al., 2000).

A água possui um importante papel na formação de agregados. A presença de traços de água em DMAC/LiCl promovendo a formação de agregados de celulose em solução foi recentemente demonstrado por POTTHAST et al. (2002), através da técnica de espalhamento dinâmico de luz.

1.10 Degradação de Celulose em DMAC/LiCl

Diversos trabalhos sobre a degradação da celulose no sistema de solvente DMAC/LiCl tem sido publicados. (POTTHAST et al., 2003 e 2002, EMSLEY et al., 2000 e SUNDHOLM, 2003)

POTTHAST et al. (2003) observaram que a celulose sofre despolimerização submetida a períodos prolongados de aquecimento em soluções 9% LiCl/DMAC. Essa degradação aumenta com o aumento da temperatura, tempo e concentração de LiCl, que varia dependendo da natureza da celulose, causando amarelecimento da solução. Para POTTHAST et al. (2003) a degradação da celulose é devido a dois processos químicos distintos: o primeiro envolvendo *N, N* – dimetilacetoacetamida, produto primário da condensação do DMAC, formado durante aquecimento e o segundo devido a clivagens ao acaso pela presença dos íons *N, N*-dimetilketeniminium que são formados a temperaturas acima de 80 °C. Os íons mencionados são extremamente reativos capazes de clivar ligações glicosídicas (Figura 1.9). Assim, o aquecimento da celulose em DMAC/LiCl não causa apenas aumento da ativação, isto é, intumescência ou quebra das ligações de hidrogênio, mas também, degradação do alto peso molecular das celulosas, representada na Figura 1.9.

Figura 1.9: Degradação da Celulose em DMAC/LiCl a temperaturas acima de 80 °C. (A) Formação do íon *N, N*-dimetilketeniminium e (B) Clivagem da Ligação Glicosídica. (POTTHAST et al., 2003)

1.11 Espalhamento Estático de Luz (PIRES, 1995)

Espalhamento de luz estático é uma técnica muito usada na caracterização de polímeros fornecendo a massa molecular ponderal média - $\overline{M}_w$.

Lord Rayleigh criou em 1871 os fundamentos da teoria do espalhamento de luz que diz que, quando uma onda eletromagnética incide sobre uma pequena partícula, induz nesta, a formação de dipolos oscilantes (EVERETT, 1988). A partícula funciona então como fonte secundária para a emissão de radiação no mesmo comprimento de onda que a luz incidente.

A intensidade de luz espalhada, i_s , em função do ângulo de leitura θ , e da concentração da solução pode ser expressa através da seguinte equação:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{P(q)} \left(\frac{1}{\overline{M_w}} + 2B_{est}c \right) \quad (1.5)$$

sendo,

$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2 (dn/dc)^2}{N\lambda^4} \quad (1.6)$$

$$R_\theta = \frac{i_s}{I_0} \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta} \quad (1.7)$$

$$P(q) = 1 + \frac{16\pi^2 \overline{R_g^2}}{3\lambda^2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1.8)$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.9)$$

c = concentração do soluto (g/mL)

$\overline{M_w}$ = Massa molecular ponderal média;

B_{est} = coeficiente virial estático;

R_g = Raio de giração;

n = índice de refração da solução;

n_o = índice de refração do solvente no comprimento de onda usado no experimento;

dn/dc = incremento do índice de refração específico do soluto;

N = número de Avogadro;

λ = comprimento de onda da luz incidente no vácuo

θ = ângulo no qual se mede a intensidade da luz espalhada;

i_s = intensidade de radiação espalhada;

I_0 = intensidade de radiação incidente;

r = distância entre o fotodetector e a amostra;

R_θ = fator de Rayleigh

$P(q)$ = fator de forma da partícula

q = vetor de onda

No MALLS (Multiangle Laser Light Scattering), utilizado neste trabalho, mede-se a intensidade de luz espalhada em várias concentrações e ângulos obtendo-se o gráfico de Zimm, Kc/R_θ em função de $[\text{sen}^2(\theta/2) + Kc]$, onde K é uma constante arbitrária. A intersecção no gráfico de Zimm, em que c e $\theta = 0$, é igual ao inverso da Massa Molecular Ponderal Média do polímero, $\overline{M}_w$.

Celulose dissolvida em DMAC/LiCl já foi investigada por métodos de espalhamento de luz, onde foram discutidos as influências das condições de dissolução, tipo de ativação da celulose e concentração de cloreto de lítio utilizada (RÖDER, 2001).

1.12 Parâmetros Solvatocrômicos

A equação mais importante para a interpretação do efeito do solvente sobre um processo em solução foi proposta por KAMLET et al. (1981) e REICHARDT, (1994), envolvendo uma série de parâmetros de solventes representados pela equação abaixo:

$$SDP = Constante + s\pi^* + a\alpha + b\beta + h(\delta^2 H) \quad (1.10)$$

Onde a propriedade dependente do solvente, SDP, depende da polaridade ($s\pi^*$), acidez ($a\alpha$), e a basicidade do solvente ($b\beta$). O termo $h(\delta^2H)$ descreve a energia necessária para a criação de uma cavidade para acomodar o soluto no solvente. Para uma série homologa de solventes, por exemplo, álcoois alifáticos, este parâmetro depende do V_m . Assim, nas correlações a seguir, o termo da cavidade será substituído pelo V_m do solvente. Os demais parâmetros da equação são conhecidos como solvatocrômicos porque foram determinados por medidas espectroscópicas de sondas solvatocrômicas. O parâmetro α mede a habilidade do solvente em agir como doador de pontes de hidrogênio (HBD) para o soluto, β é uma medida da habilidade do solvente em agir como acceptor de pontes de hidrogênio (HBA), enquanto π^* representa as interações dipolares, inclusive às induzidas. Assim, decidimos investigar a correlação entre o intumescimento da celulose e os parâmetros acima mencionados, além da polaridade (empírica) do solvente, $E_T(30)$ (KAMLET et al., 1981), pois vários estudos mostraram melhoria de correlação ao incluir este parâmetro na correlação.

2. Parte Experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Celuloses

Foram utilizadas as seguintes celuloses:

Celulose Linter de Algodão Buckeye, fornecida pela Cia. Nitro Química Brasileira. Esta foi triturada em moinho de facas Thomas Scientific, Modelo 3383-L10 contra tela de aço inox de orifícios de 1mm de diâmetro;

Celulose Eucalipto Lwarcel, da Lwarcel Papel e Celulose Ltda. Esta celulose foi triturada como a celulose de Linter;

Celulose Eucalipto Mercerizado. A mesma celulose anterior foi mercerizada e posteriormente triturada como as demais celuloses;

Celulose Microcristalina comercial, Avicel PH-101 da FMC Inc. (Philadelphia, USA), usada como recebida;

2.1.2 Reagentes

Os reagentes foram comprados da Acros, Aldrich ou Merck, e foram de grau ACS ou analítico.

Todos os solventes foram purificados pela agitação com CaH_2 , seguida por destilação à pressão ambiente, ou reduzida, e estocados com peneira molecular 4A ativada (4 horas a 300 °C, seguido de resfriamento sob pressão reduzida de 2mmHg);

O Anidrido acético foi purificado por agitação com P_2O_5 por 18 horas seguida de destilação sob pressão reduzida (p.e. = 45 °C à 20mmHg). Foi usado logo após a purificação.

O cloreto de lítio foi seco em mufla a 300 °C por 2 horas, resfriado a pressão reduzida de 2mmHg em presença de P_2O_5 , e usado no mesmo dia.

O etanol anidro comercial (99,8%) foi destilado para remover a água residual como mistura azeotrópica, e depois destilado de etóxido de sódio (2g/L) e estocada com peneira molecular 4A ativada.

2.2 Tratamento e Caracterização das Celuloses

2.2.1 Mercerização da Celulose de Eucalipto

Celulose de eucalipto, 25 g, foi tratada com 1000 mL de solução de hidróxido de sódio 12% por uma hora sob agitação mecânica a temperatura ambiente e posteriormente lavada com água destilada até a eliminação total de NaOH, sendo seca a 30 °C e triturada.

2.2.2 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)

Os índices de cristalinidade das celuloses utilizadas foram calculados a partir de medidas de Difração de Raios X.

As celuloses foram colocadas em porta-amostras, posicionados horizontalmente em relação ao feixe de Raios X, segundo o método de difração em pó.

A difração da linha $K\alpha$.Cu no intervalo angular 5 a 40° (2 θ) foi medida num difratômetro Philips X'PERT. MPD com passo de varredura de 0,02°, voltagem de 40 KV e corrente anódica de 40 mA 15 mm. Uma folha de 15 μ m Ni foi utilizada como monocromador. O índice de cristalinidade foi calculado de acordo com a equação abaixo (ZERONIAN et al., 1992):

$$I_c = 1 - \left(\frac{I_{\min.}}{I_{\max.}} \right) \quad (2.1)$$

sendo,

$I_{\min}$ = mínimo de intensidade entre $2\theta = 18^\circ$ e 19° ;

$I_{\max}$ = intensidade para $2\theta = 23^\circ$.

2.2.3 Determinação dos Teores de Alfa-, Beta- e Gama-Celulose

Os teores de Alfa-, Beta- e Gama-Celulose foram determinados de acordo com a norma TAPPI T203 cm-99.

A celulose é extraída com soluções de Hidróxido de Sódio 17,5%.

A fração solúvel, consistindo de Beta e Gama-Celulose, é determinada volumetricamente pela oxidação com Dicromato de Potássio, e a Alfa-Celulose como uma fração insolúvel é calculada pela diferença.

A Alfa-Celulose é a fração resistente a soluções de Hidróxido de Sódio 17,5% sob as condições do teste. A Beta-Celulose é a fração solúvel que é precipitada na acidificação da Celulose e a Gama-Celulose é a fração que permanece na solução.

(i) Reagentes:

Solução de Hidróxido de Sódio 17,5%

Solução de Dicromato de Potássio, 0.5N. Dissolver 24.52 g de $K_2Cr_2O_7$ em água e diluir para 1000 mL.

Solução de Sulfato Ferroso Amoniacal, 0.1N. Dissolver 40.5 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em água, adicionar 10 mL de H_2SO_4 concentrado e diluir para 1000 mL. A solução não é estável e a normalidade exata deverá

ser determinada diariamente através de titulação com 0.1N de solução padrão de dicromato de potássio.

Solução Indicadora Fenantrolina – Sulfato ferroso. Dissolver 1.5 g de 1, 10-fenantrolina mono-hidratada, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ e 0.7 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 100 mL de água. A solução de indicador também está comercialmente disponível como "Ferroína".

Ácido Sulfúrico, concentrado – 96 a 98%

Solução de Ácido Sulfúrico, 3N. Adicionar 83.5 mL de H_2SO_4 concentrado em um excesso de água e diluir para 1000 mL.

(ii) Determinação de Alfa-Celulose

Colocou-se 1.5 g da amostra de celulose em um béquer de 300 mL e adicionar 75 mL de solução NaOH 17.5%.+/-0,2%. Acionou o cronômetro. A polpa foi agitada até a completa dispersão. Tirou-se o agitador lavando-o com 25 mL de solução NaOH 17.5%, acrescentando ao béquer, de modo que 100 mL de reagente tenha sido adicionado a polpa. Agitou-se a suspensão da polpa com um bastão de vidro colocando-a em um banho a 25°C. Depois de um período de 30 minutos da primeira adição de NaOH, adicionou-se 100 mL de água destilada à 25°C agitando com o bastão. Deixou por mais 30 minutos no banho a 25°C. Filtrou-se em funil de placa porosa. Descartaram-se os primeiros 10 a 20 mL do filtrado, coletando aproximadamente 100 mL do filtrado em um frasco seco e limpo.

Foram pipetados 25 mL do filtrado e 10 mL de solução 0.5N de Dicromato de potássio em um frasco de 250 mL. Adicionou-se cuidadosamente, 50 mL de H_2SO_4 concentrado.

Deixou-se a solução permanecer quente por 15 min, para então adicionar 50 mL de água e esfriar para temperatura ambiente. Adicionou-se 2 a 4 gotas de indicador Ferroína titulando com solução de Sulfato Ferroso Amoniaco 0.1N para uma cor púrpura.

Fez-se uma titulação em branco substituindo o filtrado da celulose por 12.5 mL de NaOH 17.5% e 12.5 mL de água destilada.

$$\alpha - \text{Celulose}(\%) = 100 - \left[\frac{(6.85 \times (V_2 - V_1) \times N \times 20)}{(A \times W)} \right] \quad (2.2)$$

sendo:

V_1 = Volume gasto na titulação do filtrado de celulose (mL);

V_2 = Volume gasto na titulação do branco (mL);

N = Normalidade exata da solução de Sulfato Ferroso Amoniacal;

A = Volume do filtrado da celulose usado na oxidação (mL);

W = massa da celulose seca (g).

(iii) Determinação de Beta e Gama-Celulose

Para a determinação do Teor de Beta e Gama-Celulose executar como segue abaixo:

Pipetou-se 50mL do filtrado da celulose colocando numa proveta de 100 mL com uma rolha de vidro esmerilhada. Adicionou-se 50mL de Ácido Sulfúrico 3N misturando totalmente até a precipitação da β -celulose (solução turva);

Foi aquecida a proveta sob água quente a 70-90°C por 10 minutos em banho Maria para coagular a beta-celulose. Centrifugando a solução para obter uma separação rápida da Beta-Celulose após a precipitação.

Pipetou-se 50mL da solução clara e 10mL de Dicromato de Potássio 0,5N num Erlenmeyer de 500 mL e adicionou-se 90 mL de Ácido Sulfúrico concentrado. A solução permaneceu quente por 15 minutos e então procedeu-se com a titulação conforme o item para a Determinação do Teor de Alfa-Celulose;

Foi feita uma titulação em branco substituindo a solução com 12,5mL de Hidróxido de Sódio 17,5%, 12,5mL de água destilada, 25mL de Ácido Sulfúrico 3N, 90 mL de Ácido Sulfúrico concentrado e 10mL de Dicromato de Potássio 0,5N.

$$\gamma - Celulose(\%) = 100 - \left[\frac{(6.85 \times (V_4 - V_3) \times N \times 20)}{(A \times W)} \right] \quad (2.3)$$

sendo:

V_3 = Volume gasto na titulação da solução após a precipitação da Beta-Celulose (mL);

V_4 = Volume gasto na titulação do branco (mL);

N = Normalidade exata da solução de Sulfato Ferroso Amoniacal;

A = Volume do filtrado da celulose usado na oxidação (mL);

W = massa da celulose seca (g).

$$\beta - Celulose(\%) = 100 - (\alpha - Celulose + \gamma - Celulose) \quad (2.4)$$

Nota: Na primeira oxidação, a fração total dissolvida (Beta-Celulose mais Gama-Celulose) é determinada, e a Alfa-Celulose é calculada como fração não dissolvida pela diferença entre a amostra total de celulose (100%) e a fração dissolvida em porcentagem.

Na segunda oxidação, somente a gama-celulose é determinada, e a beta-celulose é encontrada pela diferença.

2.2.4 Grau de Polimerização (DP)

O DP foi determinado de acordo com a Norma NBR 14079:1998. Inicialmente as amostras foram secas em estufa a 105 °C.

Pesou-se 250 mg de celulose seca em um erlenmeyer de 50 mL. Transferiu-se 25 mL de água destilada, junto com pedaços de cobre. O frasco foi tampado e agitado até a desagregação total da celulose. Adicionou-se 25 mL de solução de cupreoetilenodiamina (CUEN), deixando agitar por 2 horas.

Transferiu-se 7,0 mL da solução, através de uma pipeta, para o viscosímetro do tipo Ostwald nº 150 imerso em um banho termostatizado a 25 °C. Efetuaram-se as medidas de tempo de escoamento com o auxílio de um cronômetro.

A partir dos tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}):

$$\eta_{rel} = \frac{t_{sol}}{t_o} \quad (2.5)$$

sendo:

η_{rel} = viscosidade relativa

t_{sol} = tempo de escoamento da solução

t_o = tempo de escoamento do solvente CED

$$[\eta] \times c = \text{tabelado (tabela vide Apêndice A)} \quad (2.6)$$

sendo,

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

O grau de polimerização médio (DP) foi calculado a partir dos valores de $[\eta]$, por meio da relação proposta por Staudinger-Kuhn-Mark-Houwink (KLEMM, et. al., 1998) que correlaciona DP e $[\eta]$ de amostras de celulose.

$$[\eta] = 1,67 \times DP^{0,71} \quad (2.7)$$

2.2.5 Cinzas

O Teor de Cinzas foi determinado de acordo com a Norma TAPPI T211 om-85.

Para a determinação de cinzas, foram utilizados cadinhos de porcelana previamente tarados. As análises foram feitas em duplicatas. Foi colocada 1,0 g de celulose seca nos cadinhos. Aqueceu-se externamente os cadinhos em bico de Bunsen promovendo a combustão lenta da amostra até sua queima total. Levaram-se os cadinhos a mufla a 600 °C por 4 horas. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador para resfriamento até massa constante. O teor de cinzas foi determinado pela seguinte expressão:

$$\%Cinzas = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2.8)$$

sendo,

m_1 = massa (g) de cinzas

m_2 = massa (g) de celulose seca

2.2.6 Extrativos em Diclorometano

A determinação dos Extrativos em Diclorometano foi de acordo com a Norma NBR 1400:97.

Inicialmente as amostras foram secas em estufa a 105 °C.

Celulose seca, 10 g, foram cortadas em pedaços de cerca de 1,5 cm x 1,5 cm. Colocou-se a celulose em aparelho Soxhlet conectado a um balão (previamente pesado) contendo diclorometano com um volume equivalente uma vez e meia a capacidade do Soxhlet. Extraíu-se durante pelo menos 3 horas com no mínimo 24 ciclos de extração. O solvente foi destilado e o balão foi colocado em estufa a 105 °C até massa constante, por um período que não ultrapassasse 16 horas. Pesou-se o balão e através da eq. (2.9), determinou-se o teor de extrativos.

$$DCM = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (2.9)$$

sendo,

m_1 = massa (g) inicial;

m_2 = massa (g) dos solúveis em diclorometano.

2.2.7 Teor de Umidade das Celuloses

O teor de umidade foi determinado em Analisador de Umidade – IR-200 da Denver Instrument.

Celulose triturada, 1g, foi colocada no analisador de umidade (balança desumidificadora), a uma temperatura de 110 °C . A água foi evaporada resultando num valor em porcentagem de sólidos, ou seja, massa de

celulose seca. Esse procedimento foi repetido 3 vezes resultando num valor médio de umidade, determinado para cada tipo de celulose.

2.3 Determinação do Intumescimento – INT

O intumescimento da celulose foi determinado análogo ao valor de retenção de água WRV, de acordo com a eq. (2.10):

$$INT.(%) = \left(\frac{M_{int} - M_{cel.}}{M_{cel.}} \right) \times 100 \quad (2.10)$$

sendo,

$M_{int.}$ = massa da amostra de celulose + solvente

$M_{cel.}$ = massa inicial da amostra de celulose

2.3.1 Procedimento para Determinação do Intumescimento da Celulose

Na determinação do intumescimento da celulose foram feitas quadruplicatas em cada solvente.

A celulose em folha foi triturada (pó) em moinho de facas (Thomas Scientific, Modelo 3383-L10) os grânulos resultantes foram separados por tamanho, num separador de partículas, Fritsch – Analysette 3 Spartan. A fração entre 100 e 200 mesh foi utilizada na determinação do intumescimento. Antes de ser usada, a celulose em pó foi condicionada no Laboratório de Condicionamento do Departamento de Celulose e Papel do

IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) a uma temperatura de 20 °C e 50% de umidade do ar, por 48 horas.

Um frasco de 50 mL com tampa de polipropileno (Schott) foi pesado vazio e depois com uma tela, 12x12 cm, de tecido de poliamida (300 mesh) e um barbante de 10 cm de comprimento. Colocou-se ca. 1 g de celulose seca sobre a tela de poliamida, fechou-se (firmemente) a tela em forma de “saquinho” usando o barbante. O saquinho foi colocado no frasco, e o mesmo foi novamente pesado. O solvente, 40mL, foi introduzido no frasco, o frasco foi fechado e deixado em repouso durante 8 horas, na sala de condicionamento do IPT (20 °C, umidade relativa de ar de 50%). Após este tempo, o saquinho de celulose foi retirado do frasco, seco manualmente em papel filtro, e centrifugado a 20 °C por 30 minutos, a 1300xg. O solvente resultante da centrifugação foi retirado, e a centrifugação foi repetida por 30 minutos, sob as mesmas condições. Após a centrifugação, o saquinho da celulose foi pesado num frasco com tampa de polipropileno munida com disco de borracha de silicone. Em seguida, retirou-se a celulose (praticamente seca) da tela, e a última, mais o barbante, foram pesados. Assim, determinou-se a massa da celulose intumescida (celulose + solvente). Podendo assim, através da equação (2.10), calcular o intumescimento da celulose.

As centrifugações foram feitas em Centrífuga IEC – MicroMax, série MP4R, e Rotor ICE 224 Horizontal Swinging Bucket (Figura 2.1) a 1300xg (4000rpm).

Figura 2.1: A figura (1) corresponde ao Rotor ICE 224 Horizontal Swinging Bucket; e a figura (2) corresponde ao frasco para suporte da celulose durante a centrifugação

O Rotor suporta oito frascos representados pela Figura 2.1 no qual (a) tampa; (b) reservatório da amostra de celulose contida no “saquinho” de poliamida, e (c) reservatório do filtrado. O item (b) se afunila na extremidade inferior do tubo (c), e tem uma abertura de 2mm de diâmetro para passagem do solvente.

2.3.2 Celuloses e Solventes Utilizados

Foram utilizadas as celuloses Microcristalina Avicel PH 101, Eucalipto e Linter de Algodão.

Os solventes utilizados estão descritos na Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Solventes Utilizados na Determinação do Intumescimento das Celuloses^a. (BOSCH & ROSÉS, 1996)

Solventes	V_m^b	α	β	π^*	$E_T(30)^c$
água	26,99	1,17	0,47	1,09	63,1
metanol	48,50	0,98	0,66	0,60	55,4
etanol	69,23	0,86	0,75	0,54	51,9
n-propanol	89,70	0,84	0,90	0,52	50,7
n-butanol	110,23	0,84	0,84	0,47	50,2
n-pentanol	130,71	0,84	0,86	0,40	49,1
n-hexanol	151,23	0,80	0,84	0,40	48,8
n-octanol	193,25	0,77	0,81	0,40	48,3
isopropanol	89,54	0,68	0,93	0,48	48,4
t-butanol	109,64	0,29	0,92	0,54	43,3
2-metoxietanol	101,59	0,83	0,72	0,72	52,0
2-etoxietanol	121,97	0,81	0,73	0,66	51,0
2-propoxietanol	142,32	0,78	0,75	0,62	50,7
2-butoxietanol	162,26	0,76	0,76	0,58	50,0
Dioxano	107,95	0,00	0,37	0,55	36,0
DMSO	162,07	0,00	0,76	1,00	45,1
DMAC	118,21	0,00	0,76	0,88	43,7
NMP	127,27	0,00	0,77	0,92	42,2
HMPA	222,17	0,00	1,05	0,87	40,9
DMF	98,65	0,00	0,69	0,88	43,8
Acetonitrila	62,13	0,19	0,4	0,75	45,6
1,2-Dicloroetano	95,65	0,00	0,1	0,81	41,3
Etileno Glicol Dimetil Éter	121,78	0,00	0,41	0,53	38,2
Tolueno	126,14	0,00	0,12	0,55	33,9

^a V_m (Volume Molar); α (acidez do solvente), β (basicidade do solvente), π^* (polaridade/polarizabilidade do solvente) e $E_T(30)$ "polaridade empírica" do solvente; ^b volume molecular V_m é dado em $\text{\AA}^3$; ^c $E_T(30)$ é em kcal/mol

2.4 Determinação do Intumescimento da Celulose Avicel em Misturas Binárias: Água/Metanol, Água/Acetonitrila e Água/DMSO

O intumescimento foi determinado usando o mesmo procedimento experimental de determinação do intumescimento para solventes puros. As misturas binárias foram preparadas por peso, para posterior cálculo da fração molar da água na mistura.

2.5 Microscopia Óptica de Celuloses Intumescidas

Foram analisadas as celuloses de Eucalipto e Algodão secas, nos solventes: água e dimetilsulfóxido (DMSO). As medidas foram feitas em Microscópio Zeiss modelo AXIOPLAN 2, câmera 3CCD Sony com analisador de imagens LEICA Q 550 IW - luz polarizada e aumento de 200x.

2.6 Acilação da Celulose pelo Método Desenvolvido por Marson, (1999)

2.6.1 Dissolução

Foram pesados, 2g de celulose (sem secagem prévia) e 5g de LiCl seco e misturados, sob agitação magnética, num balão de três bocas equipado com: 1) uma torneira ligada a uma bomba de vácuo; 2) um funil de adição sem braço lateral de equalização, com torneira fechada; 3) um condensador de refluxo com a saída tampada com uma tampa de vidro (Figura 2.2 A). O sistema é imerso num banho de óleo, a pressão é reduzida a 2 mmHg e a temperatura é elevada até 110°C em 30 minutos. Após permanecer nesta temperatura por mais 30 minutos, o sistema é isolado da bomba de vácuo, conservando-se a pressão interna reduzida.

O funil de adição é carregado rapidamente com 60 mL de DMAC seco, tomando-se o cuidado de manter a torneira fechada. Com o funil tampado, a torneira é aberta e o solvente adicionado sob pressão reduzida (Figura 2.2 B).

O sistema é conectado a uma linha de nitrogênio seco, e, após a equalização da pressão interna com N_2 , o funil de adição é substituído por um agitador mecânico e a tampa de vidro no condensador é substituída por um tubo secante (Figura 2.2). ¹ O sistema é aquecido a 150 °C por 1 hora sob intensa agitação mecânica,² sendo então resfriado lentamente até 40 °C em 2 horas.³ Após esse período, se obtém uma solução clara cuja viscosidade aumenta com o aumento da GP da celulose. Antes da adição de reagentes acilantes, a temperatura do sistema é elevada até 60 °C e mantida por 1 hora.

¹ as substituições devem ser feitas sob intenso fluxo de nitrogênio a fim de evitar a entrada de umidade no sistema.

² após a adição de DMAC é fundamental manter uma agitação mecânica eficiente para a completa dissolução da celulose.

³ nas condições experimentais adotadas, um resfriamento adequado foi obtido simplesmente diminuindo-se o aquecimento do banho de polietilenoglicol, mantendo o mesmo em contato com o sistema.

Figura 2.2: Representação esquemática das etapas do método desenvolvido por MARSON , (1999).

2.6.2 Acilação com Anidridos

O anidrido alifático é adicionado lentamente (volume depende do DS pretendido, cerca de 0,2 mL por minuto) através de um funil de adição, temporariamente colocado na posição da torneira da entrada de N₂. Para a acilação, mantém-se a temperatura em 60 °C por 18 horas.

2.7 Novo Processo de Dissolução e Acilação das Celuloses Microcristalina, Eucalipto, Eucalipto Mercerizado e Algodão em DMAC/LiCl

2.7.1 Dissolução

Inicialmente a celulose passa por um processo de intumescimento em DMSO (seco) para em seguida sofrer o processo de dissolução. Pesa-se 1g de celulose (100-200 mesh) sobre uma tela de poliamida. Em seguida, esta é fechada por barbante em forma de um saquinho. Este último é colocado em balão de 2 bocas, munido com funil de adição, sem braço lateral (para igualar a pressão). O balão é colocado num banho de óleo a 40 °C, ligado a bomba de vácuo, a pressão é reduzida para 2mmHg, adiciona-se 40 mL de DMSO seco sob pressão reduzida, e mantém-se a celulose em contato com o solvente em sistema fechado, isto é sob sua própria pressão de vapor (o sistema é isolado da bomba). Após 15 minutos, a pressão no sistema é igualada a do ambiente, o “saquinho” é retirado do balão, centrifugado a 20 °C por 10 minutos, a 1300xg (4000rpm), e mantido num frasco bem fechado até ser transferido para a balão de dissolução.

Num balão de 3 bocas munido de entrada para N₂ seco, condensador de refluxo com tubo secante e agitador mecânico, adiciona-se 3,6g (6% para

a Celulose Avicel) ou 5g (8,33% para as Celuloses Avicel, Eucalipto, Eucalipto mercerizado e Linter de Algodão) de LiCl seco, a celulose intumescida e 60mL de DMAC (seco).

O sistema é aquecido até 150 °C em 30 minutos e mantido a essa temperatura por mais 60 minutos (para as celuloses Avicel, Eucalipto e Eucalipto Mercerizado) sob intensa agitação mecânica e fluxo de N₂ constante e depois resfriado até 40°C em 2 horas. No caso do Algodão são necessários 90 minutos a 150 °C.

2.7.2 Acilação com Anidridos

A entrada de N₂ é substituída por funil de adição contendo anidrido alifático (volume de acordo com o grau de substituição pretendido) diluído em 1 mL de DMAC. Essa solução é adicionada lentamente a solução de celulose (ca. 0.2 mL por minuto), e o balão é novamente mantido sob fluxo de N₂. A solução é mantida sob agitação mecânica, a 40 °C, por 20 horas. Para DS igual a 3, as relações anidrido acético/UAG foram 3, Avicel e Eucalipto mercerizado; 3,75 (excesso de 25%), Eucalipto; 4,5 (excesso de 50%), Algodão.

2.8 Isolamento e purificação dos produtos

Após o tempo de reação, os produtos são precipitados sob intensa agitação, na forma de fibras, em solução 0,05 mol/L de bicarbonato de potássio, na seguinte razão: 20 mL de solução de bicarbonato/ 1mL de solução reacional (em geral 1200 mL de solução de bicarbonato eram empregados). Os produtos são então agitados durante 2 horas à temperatura ambiente para eliminar os resíduos de anidrido e o ácido acético, produto da

reação. O acetato de celulose é então filtrado em funil de placa porosa, suspenso em água destilada (mesmo volume usado na precipitação), para eliminar os excessos de solução salina presentes nas fibras, filtrado em placa porosa, lavado com água destilada até a neutralidade, extraído com água em extrator Soxhlet por 12 horas e secos em estufa sob pressão reduzida de 2 mmHg a 60 °C por 6 horas. Uma vez secos, os produtos são pulverizados usando moinho vibratório de esfera Leuchtenbau KM 1 e armazenados em frascos firmemente tampados.

2.9 Grau de Substituição (DS) dos Produtos

O grau de substituição foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 871 – 96, método-A.

Pesagem: Amostras em triplicata de ésteres de celulose de 0,19g já trituras são colocadas em frascos Erlenmeyer de 50 mL previamente pesados. Em seguida, os frascos foram colocados em estufa sob pressão reduzida de 2mmHg a 60°C durante 2h. Uma vez resfriadas em dessecador sob pressão reduzida de 2 mmHg, os frascos são novamente pesados para determinar a massa seca do éster.

Para GS de 1.7 a 2.5: Adicionar 15 mL de acetona e 0,5 a 1 mL de água. Tampar o frasco (a tampa deve permanecer com uma pequena folga) e agitar até 'completa dissolução'. A agitação pode ser feita magneticamente, mas com cuidado. Para não espirar nas laterais do frasco. Adicionar 3 mL de solução de NaOH (40g/L) com constante agitação magnética, à amostra a ao branco (É importante a obtenção de um precipitado de celulose regenerada finamente dividido e livre de agregados). Tampar o frasco e deixar a mistura sob agitação por 2 horas. Ao término do período de saponificação, adicionar

10 mL de água destilada quente, lavando os lados do frasco. Agitar por 2 minutos. Adicionar 2 gotas de solução indicador de fenoftaleína e titular o excesso de solução de NaOH com uma solução 1,0N de H_2SO_4 . Adicionar um excesso de 0.2 ou 0.3 mL de uma solução 1,0N H_2SO_4 . Então, adicionar 3 gotas de solução indicador de fenoftaleína para cada frasco e titular o pequeno excesso de ácido com uma solução 0.1N de NaOH. Titular o branco da mesma maneira que a amostra.

Para GS de 2.5 a 3: Com suavidade, girar o frasco à mão para distribuir e esparramar a amostra em uma fina camada sobre o fundo do frasco. Adicionar cuidadosamente 7 mL de acetona e girar o frasco até que as partículas estejam completamente umedecidas e uniformemente dispersas. Tampar o frasco e deixar em repouso por 10 minutos. Adicionar cuidadosamente 3 mL de DMSO, lavando as paredes do frasco. Tampar o frasco (a tampa deve permanecer com uma pequena folga) e agitar magneticamente até 'completa dissolução'. Adicionar 5 mL de acetona e agitar por 5 minutos.

Adicionar 3 mL de solução de NaOH (40g/L) com constante agitação magnética, à amostra e ao branco (É importante a obtenção de um precipitado de celulose regenerada finamente dividido e livre de agregados). Tampar o frasco e deixar a mistura sob agitação por 2 horas. Ao término do período de saponificação, adicionar 10 mL de água destilada quente, lavando os lados do frasco. Agitar por 2 minutos. Adicionar 2 gotas de solução indicador de fenoftaleína e titular o excesso de solução de NaOH com uma solução 1,0N de H_2SO_4 . Adicionar um excesso de 0.2 ou 0.3 mL de uma solução 1,0N H_2SO_4 . Então, adicionar 3 gotas de solução indicador de fenoftaleína para cada frasco e titular o pequeno excesso de ácido com uma solução 0.1N de NaOH. Titular o branco da mesma maneira que a amostra.

$$\%Acetato = \left[(D - C) \times Na + (A - B) \times Nb \right] \times \frac{F}{W} \quad (2.11)$$

sendo,

A = Solução de NaOH necessária para titulação da amostra (mL);

B = Solução de NaOH necessária para titulação do branco (mL);

C = Solução de H_2SO_4 necessária para titulação da amostra (mL);

D = Solução de H_2SO_4 necessária para titulação do branco (mL);

Na = normalidade da solução H_2SO_4 ;

Nb = normalidade da solução NaOH;

F = 4,305

W = massa da amostra usada (g)

$$GS = \left(\frac{162 \times \%Acetato}{4300} \right) \times (42 \times \%Acetato) \quad (2.12)$$

2.10 Distribuição dos Grupos Acetila do Acetato de Celulose por RMN de ^{13}C

A determinação da distribuição dos grupos acetila nas posições 2, 3 e 6 na UAG foi feita através da razão das áreas dos sinais correspondentes. O espectro foi adquirido no espectrômetro Bruker DRX-500, operando à frequência de 125,78 MHz para ^{13}C (KAMIDE et al., 1981 & KOWSAKA et al., 1988).

2.10.1 Preparação da Amostra

Foi pesada 60 mg de amostra de acetato de celulose em balão volumétrico de 2 mL, previamente seco em estufa a pressão reduzida de 2mmHg a 60 °C por 1 hora. Foi então adicionado 2 mL de DMSO-d₆ ao tubo, e agitado em agitador vórtex, seguido de aquecimento brando com jatos de ar, até dissolução. Foi adicionado 60 mg de CrAcac a amostra e completado o volume com DMSO-d₆.

O tubo foi deixado por 24 horas sob agitação em agitador rotatório ou até completa dissolução da amostra. A solução foi filtrada em filtro de teflon de 5 µm (PTFE – Millipore) diretamente no tubo de RMN de 10 mm de diâmetro.

2.10.2 Aquisição do Espectro

Foram feitas 2048 varreduras, a 70 °C (343K), usando 32K de memória e com tempo de relaxamento de 15s entre os pulsos. Foi pulsada apenas a região das carbonilas, entre aproximadamente 135 e 215 ppm.

Tabela 2.2: Deslocamentos Químicos das Acetil Carbonilas no Espectro de RMN de ¹³C em DMSO-d₆ (KAMIDE et al., 1981 & KOWSAKA et al., 1988)

Posição na UAG	Deslocamento químico, ppm
C6	169,83 - 170,04
C3	169,11 - 169,60
C2	168,71 - 168,93

2.11 Determinação do Grau de Polimerização (DP) dos Triacetatos

Os Graus de polimerização dos triacetatos de celulose foram calculados a partir da massa molecular média determinada por viscosimetria.

As soluções de Triacetato de Celulose (GS > 2,85) em DMAC são obtidas de amostras previamente secas em estufa a vácuo de 2 mmHg a 60 °C. Depois de dissolvidas as amostras são filtradas em filtro de Teflon de porosidade 5μ - Millipore - para eliminação de material na forma de gel. O Teor de acetato nas soluções são calculados gravimetricamente a partir da evaporação do solvente de alíquotas de 1mL secas em estufa a vácuo de 2 mmHg a 60 °C .

As medidas de viscosidade são feitas em Viscosímetro Capilar Cinemático modelo Cannn Fenske da FGG, imerso em Banho cinemático termostatizado à 25°C (± 0,1 °C) para viscosímetro MA 185 – Marconi. As medidas de tempo de escoamento foram efetuadas com o auxílio de um cronômetro. Foram feitas cinco diluições para cada amostra. A viscosidade de cada amostra foi realizada em duplicata.

A partir de tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}) (KAMIDE et al., 1979):

$$\eta_{rel} = \frac{t_{sol}}{t_o} \quad (2.13)$$

sendo,

η_{rel} = viscosidade relativa

t_{sol} = tempo de escoamento da solução

t_o = tempo de escoamento do solvente

$$\eta_{spec} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t_{sol} - t_o}{t_o} \quad (2.14)$$

sendo,

η_{spec} = viscosidade específica

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (2.15)$$

sendo,

η_{red} = viscosidade reduzida

c = concentração do polímero

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (2.16)$$

sendo,

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

Assim,

$$[\eta]_{Triacetato-Celulose} = (2,71 \times 10^{-2}) \times M_W^{0,75}, \text{ DMAC a } 25^\circ\text{C} \quad (2.17)$$

2.12 Determinação da Cor das Soluções de Celulose

As cores das soluções de celulose (colocadas em cubetas de vidro de 10 mm de diâmetro) foram determinadas através da leitura direta no comparador Gardner - Colorímetro eletrônico LCM 100 - BYC Gardner (sujeitos a uma tolerância da ordem de $\pm 0,05$ unidades Gardner).

A determinação da cor com utilização do comparador Gardner foi feita através da leitura direta da solução e expressa em escala Gardner, gravada na memória do equipamento.

2.13 Determinação de Água em DMSO antes e após o Intumescimento da Celulose

O teor de água no solvente DMSO utilizado para intumescimento da celulose na etapa de dissolução foi determinado pelo método de Karl-Fisher.

2.14 Medidas de Espalhamento de Luz de Soluções de Celulose

As medidas de Espalhamento de Luz foram feitas para as celulosas Avicel e Algodão em Sistema Malvern 4700MW (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK), equipado com Laser He/Ne Spectra-Physics Modelo 127 (Spectra-Physics Inc, Mountain View, USA) emitindo luz a 632.8 nm e com 25 mW de potência.

Foram analisadas celulosas Avicel dissolvidas em DMAC/LiCl 6% e 8,33% de LiCl e Algodão dissolvida em DMAC/LiCl - 8,33% de LiCl. Para cada celulose foram feitas 5 amostras de concentrações 1, 2, 3, 4 e 5 g/L, diluídas a 6% de LiCl. Temperatura utilizada foi de 20 °C.

2.15 Determinação da Pureza dos Reagentes Recuperados do Meio Reacional

Devido a enorme importância da reciclagem dos reagentes, foi feita uma destilação a vácuo após a reação de acetilação da celulose de eucalipto, utilizando um vácuo de 10 mmHg e 60 °C.

Sobre a mistura de solventes obtida foi feita uma destilação fracionada sob pressão ambiente, onde foram coletadas diferentes frações e analisadas por cromatografia gasosa. Foi usado um Cromatógrafo Agilent, modelo CG System 6890 Series, equipado com injetor manual. Foi utilizada Coluna Innnowax Polar, Temperatura da coluna 40-250 °C, Temperatura Injetor 230 °C, Temperatura Detector 300 °C; gás de arraste N₂, volume injetado de 1,0 µL.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização das Celuloses

O estudo das propriedades físicas e químicas das celuloses é de extrema importância para o desenvolvimento e entendimento dos processos de ativação dissolução e derivatização.

Para esse trabalho, foram utilizadas quatro celuloses distintas a fim de observar a importância de cada uma de suas propriedades nos processos já citados.

Abaixo estão os resultados referentes à caracterização de cada uma das celuloses utilizadas.

3.1.1 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)

O índice de cristalinidade das celuloses utilizadas foi calculado a partir de medidas de difração de Raios X.

ZERONIAN & BUSCHIE-DILLER, (1992) desenvolveram o método de determinação do índice de cristalinidade por difração de Raios X que consiste na relação entre a intensidade do pico de máxima difração ($2\theta \approx 23^\circ$) e o valor de mínima difração, próximo ao ângulo de Bragg igual a 18° .

O I_c é uma propriedade bastante importante, pois, a acessibilidade as hidroxilas esta diretamente relacionada à cristalinidade (TASKER, 1994), ou seja, quanto maior a cristalinidade da celulose, maior as interações intercristalinas e conseqüentemente mais difícil a penetração dos solventes nestas regiões.

A Figura 3.1 abaixo mostra os difratogramas das amostras analisadas.

Figura 3.1: Difrátogramas das Celuloses de (A) Algodão, (B) Avicel, (C) Eucalipto e (D) Eucalipto Mercerizado

A Tabela 3.1 mostra os valores dos Índices de Cristalinidade determinados pelos difratogramas.

Tabela 3.1: Índice de Cristalinidade por Raios-X

Celuloses	I _c
Avicel PH – 101	0.89
Eucalipto	0.79
Eucalipto Mercerizado	0,76
Algodão	0.86

Pelos valores obtidos podemos observar que o tratamento de mercerização da celulose de eucalipto causou uma diminuição no índice de cristalinidade, devido à transformação, irreversível, de celulose I (conformação paralela das cadeias) para celulose II (conformação anti-paralela das cadeias). Pretendeu-se com isso, torná-la mais reativa e conseqüentemente obter melhores resultados na dissolução e derivatização. Com relação ao maior valor de I_c atribuído à celulose Avicel, este já era esperado já que é uma celulose microcristalina, ou seja, é o nome que se dá a uma celulose que foi submetida a uma hidrólise ácida, onde as regiões amorfas são hidrolisadas, resultando numa estrutura regular, constituída basicamente de cristalitos.

3.1.2 Determinação dos Teores de Alfa-, Beta- e Gama-Celulose – DP – Cinzas – Extrativos em Diclorometano e Teor de Umidade das Celuloses

α -Celulose é a porção de material que, sob condições específicas, é insolúvel em solução de hidróxido de sódio 17,5%, trata-se da celulose pura; β -Celulose é a fração que sob estas mesmas condições é solúvel, porém precipita em meio neutro a ácido e trata-se de moléculas de celulose de baixo grau de polimerização e γ -Celulose é a fração que permanece solúvel, tanto em meio neutro como levemente ácido, tratando-se das hemiceluloses. É importante num processo de derivatização, saber qual a constituição química da celulose, ou seja, qual o seu grau de pureza. Como as hemiceluloses se assemelham estruturalmente a celulose, suas reações são bastante semelhantes. Porém, há diferenças em suas reatividade, onde as hemiceluloses, ao contrário das celuloses possuem apenas regiões amorfas e baixo grau de polimerização (D'ALMEIDA, 1988).

Um dos motivos que levou a escolha das celuloses Avicel, eucalipto e linter foi principalmente à diferença no DP destas. Assim, pôde-se observar a influência ou não do DP no processo de dissolução.

Cinzas e extrativos em Diclorometano são importantes para observar juntamente com os valores de α -celulose, a real pureza da amostra.

Tabela 3.2: Resultados das análises de α -, β -, γ -Celulose, Grau de Polimerização, Cinzas, Extrativos em Diclorometano e Teor de Umidade.

Celuloses	Análises						
	α (%)	β (%)	γ (%)	DP	Cinzas (%)	Ext. DM (%)	% Água
Avicel	99	*	*	150	0.06	0,05	7.12
Eucalipto	89.5	9.0	1.5	684	0.06	0,08	8.39
Eucalipto Mercerizado	96.3	2.8	0.9	650	0,02	0,05	7.85
Linter	98.1	0.42	1.48	851	0.02	0,04	7.41

Dos resultados obtidos pode-se observar que a mercerização provocou uma pequena diminuição no DP (5%) do eucalipto e também um aumento da porcentagem de α -celulose, deixando esta mais pura.

3.2 Determinação do Intumescimento – INT

Com o intuito de conhecer melhor a interação, celulose-solvente, resolveu-se estudar o intumescimento (swelling) da celulose por uma série de solventes, separados em próticos e apróticos (Esta distinção é normal nas correlações entre fenômenos químicos e propriedades de solventes (KAMLET et al.,1981 & REICHARDT, 1988 e 1994) já que esta etapa é responsável pela degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra, e

inserção de moléculas de solvente entre as cadeias, quebrando as ligações de H intermoleculares (etapa de ativação da celulose).

O intumescimento determinado foi correlacionado com algumas propriedades dos solventes, incluindo seu volume molar, acidez, basicidade, polaridade/polarizabilidade, e polaridade empírica - V_m , α ; β ; π^* e $E_T(30)$, respectivamente. Esses valores foram normalizados para que pudessem se correlacionados (vide Apêndice B). Foi utilizado o software Estatístico MINITAB 13.0 para tratamento dos dados (Regressão Múltipla).

Devido à propriedade higroscópica da celulose, os experimentos foram feitos com temperatura e umidade do ar controlados. Houve também a preocupação quanto à pureza dos solventes sendo todos cuidadosamente purificados.

Os resultados de várias experiências preliminares com celuloses de eucalipto e algodão, cortadas em tiras de mesmo tamanho (2 x 5 cm), mostraram-se muito pouco reprodutíveis. Optou-se pelo uso de celulose em pó visando: i) a diminuição do tempo de intumescimento (maior superfície de contato), minimizando assim, o tempo do experimento e principalmente ii) maior reprodutibilidade.

Os resultados das correlações do intumescimento de cada celulose com as propriedades dos solventes estão descritos abaixo.

3.2.1 Solventes Próticos Polares

A Tabela 3.3 mostra os resultados dos valores de intumescimento para os solventes próticos polares.

Tabela 3.3: Intumescimentos das Celuloses em Solventes Próticos Polares

Solventes	Intumescimento		
	Avicel	Eucalipto	Linter
água	54,228	63,722	60,426
	53,161	62,846	61,255
	53,333	62,955	60,845
	53,416	61,258	61,874
metanol	20,950	15,334	10,908
	20,090	14,620	9,958
	21,099	15,218	10,056
	20,108	15,371	10,336
etanol	14,084	6,007	7,536
	14,364	7,471	7,980
	14,108	7,248	7,201
	13,778	7,331	6,976
n-propanol	11,811	7,167	5,926
	11,846	7,558	5,707
	11,921	7,546	4,980
	12,027	6,551	5,608
n-butanol	10,532	5,122	3,969
	10,300	5,760	2,901
	10,341	5,066	3,284
	10,300	5,333	3,475
n-pentanol	9,058	5,091	3,853
	9,090	5,089	3,778
	9,088	5,099	3,835
	9,080	5,114	3,559
n-hexanol	8,285	4,061	3,511
	8,299	4,081	3,695
	8,301	4,001	3,399
	8,360	4,021	3,071

Tabela 3.3: Intumescimentos das Celuloses em Solventes Próticos Polares (continuação)

Solventes	Intumescimento		
	Avicel	Eucalipto	Linter
n-octanol	7,170	3,025	3,397
	7,211	3,090	3,512
	7,201	3,111	3,652
	7,095	3,219	3,401
isopropanol	5,037	7,830	3,194
	5,124	7,824	3,029
	5,023	7,849	2,993
	4,983	7,838	3,200
t-butanol	4,614	7,670	5,040
	4,688	7,655	5,226
	4,429	7,598	5,357
	4,355	7,655	5,039
2-metoxietanol	27,892	31,132	29,023
	27,999	31,002	28,957
	27,785	31,148	28,948
	27,814	30,913	28,666
2-etoxietanol	24,746	28,666	25,704
	24,366	28,524	25,690
	24,700	27,967	25,845
	24,725	27,724	25,469
2-propoxietanol	23,122	26,515	23,285
	23,222	26,333	23,988
	23,196	26,611	23,887
	22,998	26,822	23,698
2-butoxietanol	20,382	22,837	22,736
	20,500	21,966	22,875
	20,371	22,556	22,555
	20,423	22,000	22,745

Após obter os dados de intumescimento descritos na Tabela 3.3, utilizou-se o programa MINITAB para tratamento dos dados. A seguir estão alguns comentários sobre as análises estatísticas:

Um dos pontos importantes na análise multi-parâmetros é que não existe correlação entre os parâmetros utilizados. Utilizando-se desse critério, podemos validar o uso de todos os parâmetros dos solventes descritos na Tabela 2.1. Um critério bastante rigoroso utilizado em correlações é usar 5 pontos experimentais para cada variável na equação de correlação múltipla (KAMLET et al., (1981); ABRAHAM et al., (1988) & LAURENCE et al., (1994).

Tendo 14 solventes próticos, incluindo a água, devemos usar 3 parâmetros de correlação. Acreditamos que as interações celulose-solvente podem ser descritas pelos parâmetros α e β , $E_T(30)$ ou π^* e V_m . Isso pode ser justificado da seguinte maneira: (a) Um solvente prótico pode interagir com a celulose tanto como doador (α da equação de Taft-Kamlet-Abboud), e/ou aceitor de ligação de H (β da mesma equação). Os dados da Tabela 3.3 mostram que o intumescimento da celulose depende do aumento do volume molar do solvente (linear), motivo que levou a escolha do V_m como parâmetro. Finalmente, a nossa decisão de empregar o parâmetro $E_T(30)$ ou π^* , foi baseada na melhor qualidade de ajuste como último fator, levando a uma melhor constante de correlação, já que a polaridade/polarizabilidade do solvente é um componente na “polaridade empírica” do solvente representada pela escala $E_T(30)$.

Os resultados destas regressões estão na Tabela 3.4. A mesma tabela mostra os parâmetros quando α é usado no lugar de β .

A Tabela 3.4 corresponde aos valores dados a: a , b , s e v da equação geral representada pela eq. (3.1)

$$INT = Constante + a\alpha + b\beta + s\pi^* + vV_m \quad (3.1)$$

Tabela 3.4: Resultados das Regressões dos Solventes Próticos com apenas 3 parâmetros

Celuloses	<i>cte</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>cc</i>
Avicel	18,9		-19,6	35,0	5,49	0,97
	-9,87	17,6		47,4	9,55	0,99
Eucalipto	-5,37		-4,02	68,6	14,7	0,98
	-12,8	6,37		70,2	15,9	0,98
Lintier	-7,17		-6,57	67,9	18,4	0,99
	-18,3	8,51		71,2	20,1	0,99

Pela Tabela 3.4, podemos observar excelentes coeficientes de correlação (*cc*), se levarmos em consideração que os solventes consideramos contém a água, álcoois lineares, álcoois ramificados e 2-alcoxietanois. Há diferença importante entre a água e os álcoois é que a primeira pode formar duas ligações de H, enquanto que os ROH formam somente uma ligação (como doador). Os 2-alcoxietanois são solventes bifuncionais devido à presença em suas estruturas dos grupos OH e oxigênio etérico. Além das interações com a celulose, esta estrutura pode levar a várias interações inter- e intra-moleculares das moléculas de solvente, algumas destas podem levar a formação de estruturas cíclicas (BRINKLEY & GUPTA, 1998).

Por outro lado, as correlações entre as polaridades de álcoois e suas propriedades moleculares melhoram se os pontos dos álcoois ramificados foram eliminados (TADA et al., 2004). Ou seja, os coeficientes de correlação obtidos no presente trabalho são excelentes, se consideramos as complicações acima discutidas. A substituição de β por α melhora a correlação. Assim, consideramos os resultados das duas grandezas, já que são complementares.

Para todas as celulosas, os sinais dos valores de (a) e (b) são contrários, mostrando a importância da quebra das ligações de H ($O3-H...O5'$) e ($O2-H...O6'$), da celulose (representadas na Figura 1.5) para o intumescimento da mesma. Se considerarmos o solvente como ácido, há competição entre ROH e a soma $O3-H$ e $O2-H$ para se ligarem aos oxigênios $O5'$ e $O6'$, resultando em um coeficiente positivo para α , já que o intumescimento aumenta com o aumento do valor de α . Considerando o solvente como base, este substitui os átomos $O5'$ e $O6'$ nas ligações de H com $O3-H$ e $O2-H$, resultando em valores negativos para (b) , já que o intumescimento aumenta com a diminuição de β .

Em todos os casos, o sinal de (v) é positivo, o que significa maior penetração da celulose em função do aumento do volume molar do solvente. Outra tendência bastante importante a ser notada é com relação aos valores numéricos de (v) , onde a celulose Avicel tem o valor bem menor que as celulosas eucalipto e algodão. SEOUD et al., (2000) em estudos de solubilização de bagaço de cana-de-açúcar em DMAC/LiCl revelaram que as moléculas de soluto e/ou reagentes penetram em microporos presentes na superfície das fibras, provocando uma expansão destes, camada a camada facilitando a penetração de outras moléculas. Outro trabalho, recente, sobre a porosimetria de celulosas Avicel, sisal e linter de algodão, usando adsorção de nitrogênio mostrou a seguinte ordem de porosidade: Avicel >> sisal > algodão (RAMOS et. al., 2004). Com isso, podemos dizer que devido a maior porosidade da celulose Avicel, o volume do solvente não provoca grande mudança no intumescimento da fibra, enquanto que para as outras celulosas, com porosidades bem menores, o volume molar do solvente é muito mais sentido, causando um impacto positivo muito maior no intumescimento da celulose.

Com o objetivo de observar o comportamento de uma celulose em relação à outra dentro de um grupo comum de solventes, os intumescimentos foram correlacionados com o número de carbonos correspondente ao tamanho de cada solvente, dentro da família de álcoois lineares.

Observa-se na Figura 3.2 que o intumescimento das celulosas nos álcoois lineares segue a mesma tendência, ou seja, as celulosas possuem o mesmo comportamento, visto que, o intumescimento é inversamente proporcional ao DP das celulosas (Intumescimento Avicel (DP=150) > Eucalipto (DP= 684) > Linter (DP=851)).

Figura 3.2: Intumescimento das Celulosas Avicel, Eucalipto e Linter em Álcoois Lineares.

3.2.2 Solventes Apróticos Polares

Após obter os dados de intumescimento utilizou-se o programa MINITAB para tratamento dos dados normalizados (vide apêndice B), resultando nas seguintes correlações:

Tabela 3.5: Intumescimentos das Celuloses em Solventes Apróticos Polares

Solventes	Intumescimento		
	Avicel	Eucalipto	Algodão
Dioxano	12,839	27,418	16,432
	12,770	26,459	16,898
	12,030	25,155	17,236
	12,874	27,215	15,983
DMSO	94,892	115,594	82,034
	95,967	114,521	81,600
	95,510	115,210	82,472
	95,608	115,318	81,610
DMAC	45,449	53,128	50,302
	45,243	53,847	51,722
	44,976	52,985	50,255
	45,339	54,138	52,021
NMP	52,569	61,363	58,466
	52,058	61,357	58,781
	52,577	62,542	59,215
	52,335	61,854	59,895
HMPA	91,058	114,568	81,789
	91,321	113,277	80,955
	92,415	112,681	81,978
	90,031	109,084	79,090
DMF	49,494	60,681	51,358
	51,024	60,925	51,685
	49,658	59,989	51,598
	51,459	59,681	51,225
Acetonitrila	6,633	23,964	19,360
	7,189	22,855	19,124
	7,050	22,578	19,999
	7,206	22,913	19,473

Tabela 3.5: Intumescimentos das Celuloses em Solventes Apróticos Polares (continuação)

Solventes	Intumescimento		
	Avicel	Eucalipto	Algodão
1,2-Dicloroetano	36,758	45,365	38,222
	37,550	46,589	38,973
	36,097	46,454	38,151
	36,570	46,201	38,347
Etileno Glicol Dimetil Éter	12,974	29,002	17,365
	12,475	28,559	17,859
	12,049	28,962	17,174
	12,395	28,555	17,879
Tolueno	8,743	27,745	15,988
	8,348	27,958	15,448
	8,476	27,745	16,002
	8,500	27,987	16,509

A escolha da maioria destes solventes foram foi devido a utilização de muitos na dissolução de celulose em meio homogêneo (DMAC – DMSO – HMPA – DMF e NMP) (KLEMM et al., 1998; SHAFIZADEH, 1985; McCORMICK et al., 1985 e DAWSEY & McCORMICK, 1990)

Tendo apenas 10 solventes e seguindo a mesma rigorosidade no tratamento dos dados dos solventes próticos, devemos usar 2 parâmetros de correlação para os solventes apróticos.

Para os solventes apróticos, α - capacidade de doação de pontes de hidrogênio pelo solvente, não será correlacionado, pois é igual a zero para estes solventes. Os dados da Tabela 3.5 mostram que o intumescimento da celulose depende do aumento do volume molar do solvente, motivo que também levou a escolha do V_m como parâmetro.

As equações abaixo descrevem o comportamento do intumescimento frente a dois parâmetros, V_m e π^* .

$$INT_{Avicel} = -15,6 + 67,4V_m + 59,0\pi^* \quad \text{eq. (3.2)}$$

$$cc = 0,96$$

$$INT_{Eucalipto} = -3,07 + 79,8V_m + 53,3\pi^* \quad \text{eq. (3.3)}$$

$$cc = 0,94$$

$$INT_{Linter} = -1,98 + 46,7V_m + 52,1\pi^* \quad \text{eq. (3.4)}$$

$$cc = 0,99$$

Pelas equações (3.2), (3.3) e (3.4), podemos observar coeficientes de correlação (cc), menores que os obtidos para solvente próticos. Isso se deve em parte a escolha bastante variada dos solventes, tendo diferenças grandes de um para o outro nas suas propriedades químicas, comparadas aos próticos que se dividiam em apenas 3 grupos mais a água. Porém, podemos observar uma enorme influência do volume molar e polaridade/polarizabilidade do solvente.

Um resultado bastante interessante foi o poder de intumescimento do solvente DMSO, chegando a 95% para a celulose Avicel, 115% para Eucalipto e 82% de intumescimento para Linter de Algodão. A partir desse resultado, resolveu-se utilizar esse solvente na etapa de dissolução da celulose, onde se sabe que a degradação da estrutura fibrilar por inchamento da fibra e inserção de moléculas de solvente, entre as cadeias, quebrando as ligações intermoleculares é uma etapa importante para qualquer processo de derivatização, seja sob condições homogêneas ou heterogêneas de reação.

3.3 Misturas Binárias

Os resultados de intumescimento da celulose microcristalina para 3 misturas binárias serão apresentados de forma de Tabelas, seguido por uma discussão conjunta. Cada resultado é a média de 4 experiências com incerteza de $\pm 2\%$.

3.3.1 Mistura Água/Metanol

A Tabela 3.6 mostra os resultados de intumescimento para as diferentes frações molares da água. Foi utilizado a eq. (3.5) para normalização dos resultados.

$$(INT)_{reduzido} = \frac{(INT_{MisturaBinária} - INT_{Solvente})}{(INT_{Água} - INT_{Solvente})} \quad (3.5)$$

Tabela 3.6: Intumescimento da Celulose Avicel por Misturas Água/Metanol

Mistura de Solventes	Fração Molar da Água (X_w)	Intumescimento (%)	Intumescimento Reduzido
	0	20.56	0
	0.042	21.35	0.024
	0.082	22.73	0.066
	0.164	25.04	0.136
	0.255	28.3	0.235
Água/Metanol	0.348	30.76	0.309
	0.445	34.78	0.431
	0.546	38.98	0.559
	0.646	42.76	0.673
	0.762	46.53	0.788
	0.878	50.22	0.899
	1	53.53	1

3.3.2 Intumescimento por Mistura Água/Acetonitrila

A Tabela 3.7 mostra os resultados de intumescimento para as diferentes frações molares da água. Foi utilizado a eq. (2.18) para normalização dos resultados.

Tabela 3.7: Intumescimento da Celulose Avicel por Mistura Água/Acetonitrila

Mistura de Solventes	Fração Molar da Água (X_w)	Intumescimento (%)	Intumescimento Reduzido
Água/Acetonitrila	0	7.02	0
	0.041	10.49	0.075
	0.081	12.75	0.123
	0.166	16.97	0.214
	0.252	23.89	0.363
	0.345	27.06	0.431
	0.445	30.73	0.510
	0.546	32.5	0.548
	0.650	37.65	0.658
	0.759	41.38	0.739
	0.879	47.98	0.881
	1	53.53	1

3.3.3 Intumescimento por Mistura Água/DMSO

A Tabela 3.8 mostra os resultados de intumescimento para as diferentes frações molares da água. Foi utilizado a eq. (3.5) para normalização dos resultados.

Tabela 3.8: Intumescimento da Celulose Avicel por Mistura Água/DMSO

Mistura de Solventes	Fração Molar da Água (X_w)	Intumescimento (%)	Intumescimento Reduzido
Água/DMSO	0	95.49	0
	0.240	85.42	0.059
	0.325	81.83	0.114
	0.373	79.83	0.218
	0.452	76.53	0.325
	0.569	71.62	0.428
	0.648	68.3	0.527
	0.807	61.62	0.625
	0.949	55.66	0.727
	1	53.53	1

Esta parte do trabalho foi realizada com os seguintes pontos em vista:

(i) Os processos “organosolv” de deslignificação de celulose são realizados em misturas binárias (BALOGH, et. al., 1992; AZIZ, 1989 e PASZNER, 1989). Assim seria importante ter dados sobre o intumescimento da celulose por tais misturas, (ii) As interações soluto-solvente binárias, são complexas devido ao fenômeno de “solvatação preferencial” do soluto por um componente de solvente. Este fenômeno resulta em composição de solventes na micro-esfera de solvatação que pode, ou não ser relacionado com a composição “bulk” da mistura binária, (iii) Um outro fato que torna mais complexo o comportamento solvatocrômico de uma sonda é a micro-heterogeneidade da mistura binária. Este fenômeno resulta em regiões de composição onde existem “clusters” de um solvente, e do outro. Ou seja, a composição local (dentro do cluster) do solvente não está relacionada com a composição “média” da mistura. Assim, decidimos investigar como a celulose se comporta como “sonda” na presença destas misturas binárias.

Os resultados foram bastante satisfatórios, pois a celulose se comporta da mesma maneira das sondas solvatocrômicas (ver as estruturas abaixo) que foram estudados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa (NOVAKI & EL SEOUD, 1997 e TADA, et. al., 2000).

Figura 3.3: Sondas Solvatocrômicas (NOVAKI & EL SEOUD, 1997 e TADA, et. al., 2000).

Por exemplo, o comportamento do intumescimento da celulose em água-metanol é ideal, sendo linear na χ_w das sondas QB e PB na mesma mistura, como mostram as parte A e B da Figura 3.4:

Figura 3.4: (A) Relações entre a fração molar de água na mistura água-metanol e o Intumescimento da celulose Avicel, (B) Polaridade empírica $E_T(PB)$ da sonda PB parte (B) (NOVAKI & EL SEOUD, 1997 e TADA, et. al., 2000).

O comportamento em água-acetonitrila também é semelhante a da sonda **QB**, como mostram as parte A e B da Figura 3.5.

Figura 3.5: (A) Relações entre a fração molar de água na mistura água-acetonitrila e o Intumescimento da celulose microcristalina, (B) Polaridade empírica $E_T(\text{QB})$ da sonda QB parte (B) (NOVAKI & EL SEOUD, 1997 e TADA, et. al., 2000).

Entretanto, o comportamento em água-DMSO é diferente, como mostram as partes A e B da Figura 3.6.

Figura 3.6: (A) Relações entre a fração molar de água na mistura água-DMSO e o Intumescimento da celulose microcristalina, (B) Polaridade empírica $E_T(\text{PB})$ da sonda PB parte (B) (NOVAKI & EL SEOUD, 1997 e TADA, et. al., 2000).

Este fato é bastante interessante porque embora o DMSO seja menos polar que a água, como mostra a parte B da Figura 3.6, é muito mais eficiente no intumescimento, provavelmente devido a ligações fortes de H e interações fortes dipolo-dipolo.

Em resumo, nestas misturas binárias a celulose se comporta semelhante às sondas solvatocrômicas, a não ser que existam interações específicas fortes com o componente orgânico da mistura.

3.4 Microscopia Óptica de Celuloses Intumescidas

Foram analisadas as celuloses de Eucalipto e Linter de Algodão secas e nos solventes, água (solvente prótico polar de maior poder de intumescimento) e dimetilsulfóxido (DMSO) (solvente aprótico polar de maior

poder de intumescimento), com a finalidade de visualizar qualitativamente o intumescimento destas.

Figura 3.7: (A) Celulose de Linter de Algodão seca, intumescida em água e DMSO respectivamente, (B) Celulose de Eucalipto seca, intumescida em água e DMSO respectivamente.

Pode-se observar que é visível o poder de intumescimento do DMSO, chegando até a modificar a estrutura física das fibras de celulose.

3.4 Processo Ativação, Dissolução e Acilação das Celuloses Microcristalina, Eucalipto e Eucalipto Mercerizado e Algodão em DMAC/LiCl pelo Método Desenvolvido neste Trabalho

Após a obtenção do resultado dos valores tão altos de intumescimento das celuloses em DMSO, surgiu a seguinte pergunta: “como esse dado importante poderia ser aproveitado no processo de dissolução da celulose?” Pensou-se então na utilização desse solvente no processo de ativação da celulose. Já que o intumescimento, ou “inchamento” das fibras poderia contribuir no processo de ativação da celulose.

No método anteriormente desenvolvido (MARSON, 1999), a celulose era dissolvida em LiCl/DMAC após uma etapa de ativação térmica, sob pressão reduzida. O objetivo era eliminar a água intercrystalina da celulose,

pois, a não retirada da água intercrystalina leva a uma dissolução ineficiente, com formação de agregados e diminuição da reatividade das soluções obtidas, sendo necessário o uso de excesso de anidrido acético, devido ao seu consumo pela reação de hidrólise. O método novo envolve pré-tratamento da celulose com DMSO, antes da sua dissolução no referido sistema de solvente.

Este método mostrou ser bastante simples, reprodutível e eficaz, resultando em menor degradação da cadeia de celulose, comprovado pela cor das soluções (claras e límpidas) e pela determinação do DP das celuloses regeneradas e dos triacetatos obtidos.

Outro ponto positivo foi à dissolução do linter de algodão sem a necessidade de mercerização prévia. Esse resultado foi bastante importante mostrando que, o intumescimento aumentou a acessibilidade e reatividade da celulose, na etapa de ativação, contribuindo para uma dissolução eficiente também de celulose de alto grau de polimerização.

3.4.1 Pontos Importantes na Dissolução da Celulose em DMAC/LiCl

Neste processo a presença de água torna-se um limitante, destacando a importância no pré-tratamento do DMAC, DMSO e LiCl. A não eliminação total da água leva a dissoluções de coloração escura e/ou turvas no caso das celuloses Avicel e Eucalipto, e a não dissolução da celulose de linter de algodão.

Outro ponto importante é a diminuição de temperatura (150 °C para 40 °C) num período de 2 horas. Esse procedimento deve ser respeitado e essa diminuição deve ser gradativa (aproximadamente 1 °C por minuto). Acredita-se que o resfriamento rápido da solução leve a formação de agregados devido a mudança brusca na viscosidade da solução,

prejudicando a dissolução e conseqüentemente a derivatização da celulose. No caso de celuloses de alto grau de polimerização, como o linter de algodão, um rápido resfriamento faz com que não ocorra dissolução, sendo necessário um novo ciclo de aquecimento/resfriamento. A agitação também é um fator bastante importante. Essa deve ser intensa durante toda a etapa de aquecimento e resfriamento.

3.5 Grau de Substituição (DS) dos Produtos

O grau de substituição mostra a eficiência do método de dissolução. Foram feitas acilações para as celuloses Avicel, Eucalipto, Eucalipto mercerizado e Linter de Algodão.

Os resultados das acilações estão na Tabela 3.8 abaixo:

Tabela 3.8: Acilação de Celuloses visando Triacetatos e Diacetatos de celulose

Celuloses	Anidrido Acético/UAG	DS
Avicel PH – 101	2.0	2.0
	3.0	3.0
Avicel PH – 101 *	2.0	1.8
	3.0	3.0
Eucalipto	3.0	1.9
	3.75	3.0
Eucalipto Mercerizado	2.0	1.8
	3.0	2.9
Linter de Algodão	3.0	1.1
	3.75	2.4
	4.5	2.9

* A celulose foi dissolvida pelo método Marson G. (1999)

As relações Anidrido Acético/UAG na síntese de triacetatos de celulose foram 3, 3, 3,75 e 4,5 para as celulose Avicel PH 101, Eucalipto mercerizado, eucalipto e algodão respectivamente. E para diacetatos de celulose foram 2, 2, 3 e 3.75 para as celulose Avicel PH 101, Eucalipto mercerizado, eucalipto e algodão respectivamente.

Os resultados mostrados na Tabela 3.8 indicam que as condições experimentais foram adequadas obtendo-se o grau de substituição desejado, principalmente para as celuloses de menor grau de polimerização onde não foi necessário o excesso de anidrido acético.

3.6 Determinação do Grau de Polimerização (GP) dos Triacetatos

A determinação do Grau de Polimerização tem por finalidade verificar a degradação durante as etapas de dissolução e acilação.

Pelos resultados descritos na Tabela 3.9, podemos concluir que esse novo método de dissolução leva a uma pequena diminuição do grau de polimerização das celuloses e consequentemente dos triacetatos correspondentes. Isso comprova que o método oferece uma baixa degradação da cadeia de celulose.

Tabela 3.9: Degradação durante as Etapas de Dissolução e Acilação

Amostras	DP	% diminuição do DP
Avicel PH – 101 (6% LiCl)	Inicial	150
	Regenerada da Solução	150
	Triacetato	147
Avicel PH – 101 (8,33% LiCl)	Inicial	150
	Regenerada da Solução	142
	Triacetato	139
Eucalipto	Inicial	684
	Regenerada da Solução	663
	Triacetato	634
Eucalipto Mercerizado	Inicial	650
	Regenerada da Solução	650
	Triacetato	629
Algodão	Inicial	851
	Regenerada da Solução	842
	Triacetato	811

A substituição da ativação por aquecimento a 110 °C a pressão reduzida de 2 mmHg por 30 minutos, pelo intumescimento da celulose diminuiu a degradação da celulose, onde foi reportado por MARSON (1999), uma diminuição de 3% no DP da celulose Avicel e 8% no DP do triacetato da mesma celulose.

A degradação também é influenciada pela porcentagem de LiCl para a celulose Avicel, onde foi notado um aumento significativo com o aumento do sal. POTTHAST et al. (2003) observaram que a celulose sofre despolimerização submetida a períodos prolongados de aquecimento em soluções 9% LiCl/DMAC. Essa degradação aumenta com o aumento da temperatura, tempo e concentração de LiCl, que varia dependendo da natureza da celulose, causando amarelecimento da solução. Assim conclui-se que baixos DP e alta concentração de LiCl pode levar a uma maior degradação da celulose.

No item seguinte será discutido a coloração das soluções de celulose e a relação com a degradação do polímero.

3.8 Determinação da Cor das Soluções de Celulose

As cores das soluções de celulose estão visualmente bem representadas na Figura 3.8:

Figura 3.8: Soluções de Celulose

Tabela 3.10: Cor – Gardner das Soluções de Celulose em DMAC/LiCl

Soluções	Cor-Gardner
A	8.1
B	0.7
C	5.1
D	6.3
E	2.4
F	1.8

Pelos resultados na Tabela 3.10 acima juntamente com os resultados representados na Figura 3.8, pode-se concluir e reafirmar que o aumento da concentração de LiCl no caso da celulose Avicel, causou um amarelecimento da solução, característica de degradação da celulose. Com relação ao eucalipto, comparado à dissolução do eucalipto mercerizado, a cor do primeiro mostrou-se mais escura, o que faz concluir que as β -celulose e γ -celulose (hemiceluloses) de menor DP podem ter sofrido reação de degradação como a celulose Avicel, o que não se observa na solução de eucalipto mercerizado com alto teor de α -celulose.

Um outro ponto importante é a cor da solução de celulose Avicel utilizando-se o método anterior de ativação com temperatura e pressão reduzida, que se mostrou maior (Escala Gardner) que qualquer outra solução dissolvida pelo método desenvolvido nesse trabalho, ou seja, ativação por intumescimento em DMSO.

3.11 Distribuição dos Grupos Acetila do Acetato de Celulose

O monômero de celulose pode ser substituído nas três hidroxilas localizadas nos carbonos C6, C3 e C2, de acordo com a figura 3.9.

Figura 3.9: Monômero de Celulose

Este monômero por sua vez pode ser mono-, di- ou tri-substituído, de acordo com a reatividade de cada posição.

O método usado para determinação do DS do acetato de celulose foi baseado no método utilizado por MARSON, 1999.

A Figura 3.10 representa a deconvolução dos picos das carbonilas, referentes aos carbonos C6, C3 e C2. Através das áreas relativas calculadas pela deconvolução dos espectros, obtém-se o DS individual de cada posição de acetila na UAG. Os sinais alargados são devido à alta viscosidade da solução.

Figura 3.10: Região do carbono carbonílico do espectro de ^{13}C RMN de acetato de celulose a partir de celulose de eucalipto (DS = 2). As linhas coloridas foram obtidas por deconvolução dos picos das carbonilas referentes aos carbonos C6, C3 e C2.

Tabela 3.11: Resultados da deconvolução dos picos das carbonilas

Posição da acetila na UAG	δ , ppm	DS individual	% área
C6	169.68	0,74	37.0
C3	168.97	0,59	29.7
C2	168.63	0,67	33.3

Os valores calculados acima indicam a seguinte ordem de reatividade para as posições na UAG: C6 > C2 > C3.

O maior DS no C6 dá-se inicialmente pelo menor efeito estérico nesta posição em relação às posições C3 e C2. A pequena diferença no DS das

três posições pode ser atribuída a uma boa dissolução da amostra onde as hidroxilas se encontram mais livres.

3.12 Determinação de Água em DMSO antes e após o Intumescimento da Celulose

DMSO é um solvente altamente higroscópico, onde está fortemente associado à água em solução. Resultados cinéticos com misturas desses dois líquidos mostram que as interações entre eles são mais fortes que as interações entre moléculas de água (MARTIN et al., 1971).

Como foi dito anteriormente, a presença de traços de água leva a uma dissolução incompleta, com a formação de agregados ou até a não dissolução do polímero. Pensando nisso, foi medido o teor de água no solvente DMSO antes e depois da sua utilização no intumescimento da celulose pelo método de Karl-Fisher, com o intuito de observar se o DMSO além de intumescer a celulose, está também retirando a água da celulose.

Foram utilizados 40 mL de DMSO no intumescimento e 1 g de celulose.

Tabela 3.12: Valores de % de água em DMSO após o intumescimento das celulosas Avicel, Eucalipto e Algodão.

Celuloses (1 g)	% H ₂ O em DMSO (± 0.005)	
	Teórico	Experimental
Avicel (7.12% H ₂ O)	0.1817	0.1803
Eucalipto (8.39% H ₂ O)	0.2149	0,2081
Algodão (7,41% H ₂ O)	0.1806	0,1655

Pelos resultados da Tabela 3.12, comparando os resultados teóricos e experimentais, observa-se que o DMSO retira praticamente toda a água das

celuloses Avicel e eucalipto, restando ainda traços de água na celulose de algodão. Isso pode ser confirmado pelos resultados de acetilação, onde foi necessário o uso de 50% de excesso de anidrido acético para atingir o DS desejado.

3.13 Medidas de Espalhamento de Luz (MALLS) de Soluções de Celulose

As medidas de Espalhamento de Luz foram feitas para as celuloses Avicel e Linter de Algodão.

Foram analisadas celuloses Avicel dissolvidas em DMAC/LiCl 6% e 8,33% de LiCl e Algodão dissolvida em DMAC/LiCl - 8,33% de LiCl (2 soluções). Para cada celulose foram feitas 5 amostras de concentrações 1, 2, 3, 4 e 5 g/L, diluídas a 6% de LiCl. Temperatura utilizada foi de 20 °C.

O valor utilizado para dn/dc na análise de espalhamento de luz de soluções a 6% de LiCl foi de $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ e índice de refração de 1,4522 (RÖDER, et al., 2001).

Os resultados estão demonstrados nas figuras a seguir:

Figura 3.11: Dissolução de Celulose Avicel a 6% de LiCl e analisada em solução de 6% de LiCl.

A Massa molecular foi igual a 238.349, correspondendo a um número de agregação de 9.8 e Raio de Giração de 61,9 nm.

Figura 3.12: Dissolução de Celulose Avicel dissolvida em 8,33% de LiCl, e analisada em solução de 6% de LiCl.

A Massa molecular foi igual a 185.581, correspondendo a um número de agregação de 7,6 e Raio de Giração de 64,8 nm.

Figura 3.14: Primeira Dissolução de Celulose Linter de Algodão a 8.33% de LiCl e analisada em solução de 6% de LiCl.

A Massa molecular foi igual a 4.868.058, correspondendo a um número de agregação de 35,3 e Raio de Giração de 222 nm.

Figura 3.15: Segunda Dissolução de Celulose Linter de Algodão a 8,33% de LiCl e analisada em solução de 6% de LiCl.

A Massa molecular foi igual a 4.915.524, correspondendo a um número de agregação de 35,6 e Raio de Giração de 252 nm.

Com os resultados obtidos, pode-se verificar que para a celulose Avicel, uma maior concentração de LiCl causa maior dissolução. Com relação à celulose de linter de algodão, há grande formação de agregados justificados pelo seu alto DP, cristalinidade e presença de traços de água comprovados pela análise de água em DMSO.

3.14 Determinação da Pureza dos Reagentes Recuperados do Meio Reacional

A recuperação dos reagentes do meio reacional é de extrema importância para qualquer processo industrial.

Assim, foi feita a primeira destilação do meio reacional a pressão reduzida de 10 mmHg e 60 °C, seguida de uma destilação fracionada a temperatura ambiente. As frações coletadas foram analisadas por cromatografia a gás e estão representadas pelos cromatogramas na figura 3.16 e os resultados numéricos expressos na Tabela 3.13 e 3.14.

Figura 3.16: Cromatogramas dos reagentes recuperados. (A) Solvente destilado a 10 mmHg e 60 °C; (B) Cromatograma da fração destilada a 115-8 °C; (C) Cromatograma da fração destilada a 135-140 °C; (D) Cromatograma da fração destilada a 164-8 °C.

Tabela 3.13: Análise Cromatográfica dos Reagentes Recuperados do Meio Reacional

Reagentes Recuperados	Temperatura, °C		
	115-118	135-140	164-168
DMAC	-	1,06	99,85
Anidrido Acético	3,47	98,15	-
Ácido Acético	96,53	0,79	0,15
Massa Destilada (g)	1,84	0,62	29,24

Tabela 3.14: Rendimento dos Reagentes Recuperados do Meio Reacional

Reagente	Massa Inicial ^a (g)	Massa Purificada (g)	Rendimento %
DMAC	57,16	29,2	51,1
Anidrido Acético	0,94	0,61	64,7
Ácido Acético	2,16	1,78	82,3

^a calculado a partir da reação de 2g de celulose com 4,37mL de anidrido acético, produzindo triacetato de celulose e 2,06 mL de ácido acético, em 61 mL de DMAC

Dos resultados podemos concluir que é possível a recuperação dos reagentes.

4. Conclusões

Pode-se concluir que o método desenvolvido neste trabalho, utilizando-se o intumescimento da celulose em solvente DMSO seco na fase de ativação do processo diferente do procedimento anterior que se utilizava aquecimento a pressão reduzida, trouxe diversas vantagens:

- (i) Simplificação do método;
- (ii) Menos gasto de energia no processo de ativação (eliminação do aquecimento);
- (iii) Soluções mais claras e límpidas, com menor degradação da cadeia polimérica da celulose;
- (iv) Dissolução de Celulose de Linter de Algodão sem a necessidade de um pré-tratamento ou mercerização;
- (v) Recuperação eficiente de reagentes do meio reacional.

Ainda houve as seguintes constatações: degradação da celulose Avicel com o aumento do LiCl, bem como da degradação das β - e γ -celuloses presentes na celulose de eucalipto pelo mesmo motivo citado e (ii) a presença de água dificulta a dissolução, ocorrendo a formação de agregados, como também maior consumo de reagentes na reação de acetilação da celulose, principalmente para celuloses de alto DP como é o caso do linter de algodão.

Outro ponto bastante importante nesse trabalho foi o estudo do intumescimento da celulose frente a diversos solventes, próticos e apróticos polares, onde se observou: (i) a importância das propriedades: V_m ; α , relacionada à formação de pontes de hidrogênio pelo solvente e a polaridade/polarizabilidade, π^* para os solventes próticos e (ii) a importância

significativa do V_m e um pouco menor do π^* para os solventes apróticos. Outro ponto foi o estudo do intumescimento da celulose em misturas binárias – água/solvente, onde as misturas água/acetonitrila e água/metanol mostraram comportamento bastante parecido as sondas solvatocrômicas.

Neste trabalho também houve o desenvolvimento da análise das soluções de celulose pela técnica de espalhamento estático de luz tanto para as celulose de baixo DP, como é o caso da Avicel (DP = 150), como para celulose de alto DP, como o Linter de Algodão (DP = 851), mostrando que o número de agregação é influenciado pelo DP, água presente e % de LiCl.

Por fim, observou-se também a ordem de reatividade para as posições na UAG, sendo esta, $C6 > C2 > C3$, onde, obteve-se valores bem próximos indicando uma eficiente dissolução da celulose.

Este trabalho foi apenas um exemplo da possibilidade de melhorias com relação ao sistema Celulose/DMAC/LiCl, onde maiores esforços deverão ser despendidos para o entendimento das etapas de dissolução e ativação, principalmente com relação a mecanismos de degradação e melhores condições para a diminuição na formação de agregados. Também foi o início do desenvolvimento da técnica de espalhamento estático de luz, sendo necessário um maior número de amostras de celulose a fim de entender quais propriedades do polímero interferem mais na dissolução, bem como a importância da concentração de concentração de LiCl.

5. Apêndices

5.1 Apêndice A

$[\eta] \times c$ para diferentes valores de viscosidade relativa $\frac{\eta}{\eta_0}$

$\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \times c$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,1	0,097	0,107	0,116	0,125	0,134	0,144	0,153	0,162	0,171	0,180
1,2	0,189	0,198	0,207	0,216	0,224	0,233	0,242	0,250	0,259	0,268
1,3	0,276	0,285	0,293	0,302	0,310	0,318	0,326	0,335	0,343	0,351
1,4	0,359	0,367	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,415	0,423	0,431
1,5	0,438	0,446	0,454	0,462	0,469	0,477	0,484	0,492	0,499	0,507
1,6	0,514	0,522	0,529	0,537	0,544	0,551	0,558	0,566	0,573	0,580
1,7	0,587	0,594	0,601	0,608	0,616	0,623	0,629	0,636	0,643	0,650
1,8	0,657	0,664	0,671	0,678	0,684	0,691	0,698	0,705	0,711	0,718
1,9	0,725	0,731	0,738	0,744	0,751	0,757	0,764	0,770	0,777	0,783
2,0	0,790	0,796	0,802	0,809	0,815	0,821	0,827	0,834	0,840	0,846
2,1	0,852	0,858	0,865	0,871	0,877	0,883	0,889	0,895	0,901	0,907
2,2	0,913	0,919	0,925	0,931	0,937	0,943	0,949	0,954	0,960	0,966
2,3	0,972	0,978	0,983	0,989	0,995	1,001	1,006	1,012	1,018	1,023
2,4	1,029	1,035	1,040	1,046	1,051	1,057	1,062	1,068	1,073	1,079
2,5	1,084	1,090	1,095	1,101	1,106	1,111	1,117	1,122	1,127	1,133
2,6	1,138	1,143	1,149	1,154	1,159	1,164	1,170	1,175	1,180	1,185
2,7	1,190	1,196	1,201	1,206	1,211	1,216	1,221	1,226	1,231	1,236
2,8	1,241	1,246	1,251	1,256	1,261	1,266	1,271	1,276	1,281	1,286
2,9	1,291	1,296	1,301	1,306	1,310	1,315	1,320	1,325	1,330	1,335
3,0	1,339	1,344	1,349	1,354	1,358	1,363	1,368	1,373	1,377	1,382
3,1	1,387	1,391	1,396	1,401	1,405	1,410	1,414	1,419	1,424	1,428
3,2	1,433	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455	1,460	1,464	1,469	1,473
3,3	1,478	1,482	1,487	1,491	1,496	1,500	1,504	1,509	1,513	1,517
3,4	1,522	1,526	1,531	1,535	1,539	1,544	1,548	1,552	1,556	1,561
3,5	1,565	1,569	1,573	1,578	1,582	1,586	1,590	1,595	1,599	1,603
3,6	1,607	1,611	1,615	1,620	1,624	1,628	1,632	1,636	1,640	1,644
3,7	1,648	1,653	1,657	1,661	1,665	1,669	1,673	1,677	1,681	1,685
3,8	1,689	1,693	1,697	1,701	1,705	1,709	1,713	1,717	1,721	1,725
3,9	1,729	1,732	1,736	1,740	1,744	1,748	1,752	1,756	1,760	1,764
4,0	1,767	1,771	1,775	1,779	1,783	1,787	1,790	1,794	1,798	1,802

$[\eta] \times c$ para diferentes valores de viscosidade relativa (continuação)

$\frac{\eta}{\eta_0}$ \ $[\eta] \cdot c$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
4,1	1,806	1,809	1,813	1,817	1,821	1,824	1,828	1,832	1,836	1,839
4,2	1,843	1,847	1,851	1,854	1,858	1,862	1,865	1,869	1,873	1,876
4,3	1,880	1,884	1,887	1,891	1,894	1,898	1,902	1,905	1,909	1,912
4,4	1,916	1,920	1,923	1,927	1,930	1,934	1,937	1,941	1,944	1,948
4,5	1,952	1,955	1,959	1,962	1,966	1,969	1,973	1,976	1,979	1,983
4,6	1,986	1,990	1,993	1,997	2,000	2,004	2,007	2,011	2,014	2,017
4,7	2,021	2,024	2,028	2,031	2,034	2,038	2,041	2,044	2,048	2,051
4,8	2,055	2,058	2,061	2,065	2,068	2,071	2,074	2,078	2,081	2,084
4,9	2,088	2,091	2,094	2,098	2,101	2,104	2,107	2,111	2,114	2,117
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
5,5	2,277	2,280	2,283	2,286	2,289	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,350	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419
6,0	2,422	2,425	2,427	2,403	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,474
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,562	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,658
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,759	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940

$[\eta] \times c$ para diferentes valores de viscosidade relativa $\frac{\eta}{\eta_0}$ (continuação)

$\frac{\eta}{\eta_0} \backslash [\eta] \cdot c$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
9,9	3,307	3,309	3,311	3,313	3,315	3,316	3,318	3,320	3,322	3,324
10,0	3,326	3,344	3,363	3,381	3,399	3,416	3,434	3,452	3,469	3,487
11,0	3,504	3,521	3,538	3,554	3,571	3,588	3,604	3,620	3,636	3,653
12,0	3,669	3,684	3,700	3,716	3,731	3,747	3,762	3,777	3,792	3,807
13,0	3,822	3,837	3,852	3,866	3,881	3,895	3,910	3,924	3,938	3,952
14,0	3,966	3,980	3,994	4,008	4,021	4,035	4,048	4,062	4,075	4,088
15,0	4,101	4,115	4,128	4,141	4,153	4,166	4,179	4,192	4,204	4,217
16,0	4,229	4,242	4,254	4,266	4,279	4,291	4,303	4,315	4,327	4,339
17,0	4,351	4,362	4,374	4,386	4,397	4,409	4,420	4,432	4,443	4,455
18,0	4,466	4,477	4,488	4,499	4,510	4,521	4,532	4,543	4,554	4,565
19,0	4,576	4,586	4,597	4,608	4,618	4,629	4,639	4,650	4,660	4,670

5.2 Apêndice B

Normalização dos parâmetros relacionados às propriedades dos solventes.

Solventes	Vm	α	β	π^*	$E_T(30)$	Escala Reduzida				
						Vm	$E_T(30)$	α	β	π^*
água	26,99	1,17	0,47	1,09	63,1	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	1,0000
metanol	48,5	0,98	0,66	0,6	55,4	0,1294	0,6111	0,7841	0,4130	0,2899
etanol	69,23	0,86	0,75	0,54	51,9	0,2541	0,4343	0,6477	0,6087	0,2029
n-propanol	89,7	0,84	0,9	0,52	50,7	0,3772	0,3737	0,6250	0,9348	0,1739
n-butanol	110,23	0,84	0,84	0,47	50,2	0,5007	0,3485	0,6250	0,8043	0,1014
n-pentanol	130,71	0,84	0,86	0,42	49,1	0,6238	0,2929	0,6250	0,8478	0,0290
n-hexanol	151,23	0,8	0,84	0,41	48,8	0,7473	0,2778	0,5795	0,8043	0,0145
n-octanol	193,25	0,77	0,81	0,4	48,3	1,0000	0,2525	0,5455	0,7391	0,0000
isopropanol	89,54	0,68	0,93	0,48	48,4	0,3762	0,2576	0,4432	1,0000	0,1159
t-butanol	109,64	0,29	0,92	0,54	43,3	0,4971	0,0000	0,0000	0,9783	0,2029
2-metoxietanol	101,59	0,83	0,72	0,72	52	0,4487	0,4394	0,6136	0,5435	0,4638
2-etoxietanol	121,97	0,81	0,73	0,66	51	0,5713	0,3889	0,5909	0,5652	0,3768
2-propoxietanol	142,32	0,78	0,75	0,62	50,7	0,6937	0,3737	0,5568	0,6087	0,3188
2-butoxietanol	162,26	0,76	0,76	0,58	50	0,8136	0,3384	0,5341	0,6304	0,2609
Dioxano	107,95	0	0,37	0,55	36	0,2863	0,1795	0,0000	0,2842	0,0426
DMSO	162,07	0	0,76	1	45,1	0,6245	0,9573	0,0000	0,6947	1,0000
DMAC	118,21	0	0,76	0,88	43,7	0,3504	0,8376	0,0000	0,6947	0,7447
NMP	127,27	0	0,77	0,92	42,2	0,4070	0,7094	0,0000	0,7053	0,8298
HMPA	222,17	0	1,05	0,87	40,9	1,0000	0,5983	0,0000	1,0000	0,7234
DMF	98,65	0	0,69	0,88	43,8	0,2282	0,8462	0,0000	0,6211	0,7447
Acetonitrila	62,13	0,19	0,4	0,75	45,6	0,0000	1,0000	1,0000	0,3158	0,4681
1,2-Dicloroetano	95,65	0	0,1	0,81	41,3	0,2094	0,6325	0,0000	0,0000	0,5957
Etileno Glicol										
Dimetil Éter	121,78	0	0,41	0,53	38,2	0,3727	0,3675	0,0000	0,3263	0,0000
Tolueno	126,14	0	0,12	0,55	33,9	0,4000	0,0000	0,0000	0,0211	0,0426

6 Referências Bibliográficas

Abboud, J. –L. M.; Notário, R.; *Pure Appl. Chem.*, **71**, 645 (1999).

Abraham, M. H., Grellier, P.L.; Abboud, J-L M.; Dohert, R.M.; Taft, R.W.; *Can.J. Chem.*, **66**, 2673 (1988)

Allinger, N. L. et al., “*Química Orgânica*”, trad. De Ricardo Bica de Alencastro, 2ª. Ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p. 478 (1978).

Arthur, Jr. J. C.; “*Comprehensive Polymer Science*”, Eastmond, G.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P., eds; Pergamon Press, New York, v.**6**, p.49 (1989).

Aziz, S.; Sarkanen, K., *Tappi J.*, **72**, 127 (1989).

Balogh, D. T.; Curvelo, A. A. S.; De Groote, R. A. M. C.; *Holzforschung*, **46**, 343 (1992).

Bianchi, E.; Ciferri, A.; Conio, G.; Lanzavecchia, L.; Terbojevich, M.; *Macromolecules*, **19**, 630 (1986).

Bosch, E.; Rosés, M.; *J. Phys. Org. Chem.*, **9**, 403 (1996).

Brinkley, R. L.; Gupta, R. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4823 (1998).

Callais, P. A.; *Ph.D Thesis*, University of Southern Mississippi (1986).

Casay, G. A.; George, A.; Hadjichristidis, N.; Linders, J. S.; Mays, J. W.; Pfeifer, D. G.; *J. Polym. Sci.*, **B33**, 1537 (1995).

D'Almeida, M. L. O., "Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos".
em "Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica",
2ª ed., IPT-SENAI, São Paulo, (1988).

Daisuke, I.; Daisuke, T.; Takayoshi, M.; *Biomacromolecules*, **4**, 1238 (2003).
Daniel, J. R.; *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, Kroshwits, J. I., ed., Willey, New
York., **3**, p. 90 (1985).

Dawsey, T. R.; McCormick, C. L.; *J. Macrom. Sci. – Rev. Macrom. Chem.*, C
30, 405 (1990).

Dupont, A. L., *Polymer*, **44**, 4117 (2003).

Edgard, K. J., Arnold, K. M., Blount, W. W., Lawniczak, J. E., Lowman, D. W.,
Macromolecules, **28**, 4122 (1995).

El-Karawy, A.; *J. Applied Polymer Sci.*, **27** 2435 (1982).

El Seoud, O. A.; Regiani, A. M.; Frollini, E.; em "Natural Polymers and
Agrofibers Composites", Frollini, E.; Alcides, L. L.; Mattoso, L. H., eds.,
Embrapa, São Carlos (2000), p. 73 e referências citadas.

Emsley, A., Ali, M., Heywood, R. J., *Polymer* **41**, 8513 (2000).

Erika Tada, B. T.; Silva, P.; Tavares, C.; Seoud, O. A. E.; *J. Phys. Org.
Chem.*, (2004) no prelo

27.138

Everett, D. H.; *"Basic Principles of Colloid Science"*, Royal Society of Chemistry, London (1988).

Flavio T. S.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP (1995).

Fengel, D.; Wegener, G.; *"Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions"* Walter de Gruyter, Berlin/New York, p.613 (1984).

Fengel, D.; Wegener, G.; *"Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions"*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, p.66, (1989).

French, A. D.; *"Cellulose Chemistry and its Applications"*, Nevell, T.P.; Zeronian, S. H.; eds., Ellis Horwood, Chichester, p.85, (1985).

Gagnaire, D.; Saint-Germain, J.; Vicendon, M.; *Appl. Polymer Symp.*, **37** 261 (1983).

Gerhartz, W.; ed. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a. ed., Weinheim, VCH, v. **A3**, p. 60-67, 90-123 (1985).

Glasser, W.G; Saramanayake,G.; *Carbohydrate Polymers*, **22**, 79 (1993).

Gröbe, A.; *Polymer Handbook*, Brandup, J.; Immergut, E. H., eds., 3^a ed., Willey, New York, v. **V**, p. 117 (1985).

Heinze, T.; Liebert, T.; *Progress Polymer Science*, **26**, 1689 (2001)

Hon, DN-S.; *Chemical Modification of Cellulose*, In: Hon, DN-S, editor. *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, p.114 (1996)

Hudson, S. M.; Cuculo, J. A.; *J. Macrom. Sci. – Rev. Macrom. Chem.*, C **18**, 1 (1980).

ISO 5351-1:1981 *Pulp - Determination of intrinsic viscosity in cupriethylenediamine solution (CUEN) using capillary viscometer*.

Ivanov, I., V.; Ivanova, L. D.; Yablochko, L. N.; *Izv. Akad. Nauk. Lirg. SSSR*, **60**, C.A., **75**, 130924 (1971).

Kamide, K.; Okajima, K.; Saito, M.; *Polym. J.*, **13**, 115 (1981)

Kamlet, M. J.; Abboud, J.-L.M.; Taft, R. W.; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).

Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; *“Comprehensive Cellulose Chemistry”*, v.**1** (1998).

Kowsaka, K.; Okajima, K.; Kamide, K., *Polym. J.*, **20**, 287 (1988).

Krässig, H., *Ullman's Encycl. Ind. Chem.*, (Campbell, F. T., Pfefferkorn, R. e Rousaville, J. F. eds.) VCH, Weinheim, 5^a ed., **5**, p. 375 (1986).

Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J-L. M.; Notario, R., *J. Phys. Chem.*, **98**, 5807 (1994).

L-G. Tang, D. N.-S. Hon, Y.-Q. Zhu, *Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1953 (1997).

- Mantanis, G. I., Young, R. A., e Rowell, R. M., *Cellulose* **2**, 1 (1995)
- Marchessault, R. H. e Sudararajan, P. R., *The Polysaccharides*, (Aspinal. G. O., ed.), Pergamon Press, New York, **2**, 12 (1983).
- Marson, G. A.; El Seoud, O. A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1355 (1999)a.
- Marson, G. A.; El Seoud, *J. Polym. Sci.*, **A37**, 3788 (1999)b.
- Marson, G. A.; "Acilação de Celulose em Meio Homogêneo", Dissertação de Mestrado (1999).
- Martin, D.; Hauthal, H. G.; *Dimethyl Sulphoxide*, John Wiley & Sons, New York (1971).
- Masoedovava, V.; Pokrosvkii, S. A.; Zav'yalov, N. A.; Krestov, G. A.; *Russ. Chem. Rev.*, **60**, 954 (1991).
- McCormick, C. L.; Lichatowich, D. K.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **17**, 479 (1979).
- McCormick, C. L.; Callais, P. A.; Hutchinson Jr., B. H.; *Macromolecules*, **28**, 2394 (1985).
- Mody, R., C., Mody, I., C., Mehta, D. J., *Indian Chem.Manuf.*, **12**, 33 (1974), C.A. **82**, 60192s
- Morgenstern B., Kammer H., Berger, W., Skrabal, P., *Acta Polymer.*, **43**, 356 (1992).

Morgenstern B., Kammer H., *TRIP*, **4**, 87 (1996).

Neale, S. M. J. *Text. Inst.* **20**, 373 (1929)

Nevell, T. P., Zeronian, S., H., *Cellulose Chemistry and its Applications.*, London, Unwim Brothers of Working (1985).

NBR 14079:1998 – *Pasta celulósica – Determinação da viscosidade intrínseca em solução de cupraetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar.*

NBR 1400:97 - *Pasta celulósica - Determinação de material solúvel em diclorometano.*

Odian, G. *Principles of Polymerization*, Willey, New York, 3^a ed., 691 (1991)

O' Driscoll, C; *Chem. Britain*, **32**, 27 (1996)

O'Sullivan, A., *Cellulose*, **4**, 173 (1997)

Paszner, L., Cho, H. J. *Tappi J.*, **72**, 135 (1989).

Philipp, B.; Schleicher, H.; Wagenknecht, W.; *Journal Polym. Sci. Symp.* **42**, 1531 (1973).

Pires, P. A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1995)

- Potthast, A.; Rosenau, T.; Sixta, H., Kosma, P.; *Tetrahedron Letters*, **43**, 7757, (2002)
- Potthast, A.; Rosenau, T.; Sartori, J.; Sixta, H., Kosma, P.; *Polymer*, **44**, 7 (2003)
- L. A. Ramos, L. A., Seoud, O. A. E.; Frollini, E., *submetido*
- Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH. New York (1988).
- Reichardt, C., *Chem. Rev.* **94**, 2319 (1994).
- Rinaudo, M., *J. Appl. Polym. Sci, Polym. Symp.* **52**, 11 (1993)
- Robertson, A. A. *Pulp Paper Mag. Canada* **65**, 171 (1964).
- Robertson, A. A. *Tappi* **53**(7), 1331 (1970).
- Röder, T., Morgenstern, B., Schelosky, N., Glatter, O., *Polymer*, **42**, 6765 (2001).
- Satgé C., Verneuil B., Branland P., Granet R., Krausz P., Rozie J., Petit C., *Carbohydrate Polymers*, **49**, 373 (2002).
- Schrurz J., *Progress in Polymer Science*, **24**, 481 (1999).
- Seoud, O. A. E.; Marson, G. A.; Ciacco, G. T.; Frollini, E., *Macromol. Chem. And Phys.* v. **201**, n.8, p. 882 (2000).

Seymour R. B., Carraher, C. E., Jr., Marcel Dekker Polymer Chemistry: An Introduction, 3rd ed., New York (1992).

Shafizadeh, F., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S. H. eds) Ellis Horwood, Chichester (1985).

Silva, A. A.; Laver, M. L; *Tappi J.*, **80**, 173 (1997).

Sjoholm, E., Gustafsson, K., Berthold, F., Colmsjö, A., *Carbohydrate Polymers*, **41**, pp.1 (2000a).

Sjoholm, E., Gustafsson, K., Eriksson, B., Brown, W., Colmsjö, A., *Carbohydrate Polymers*, **41**, 153, (2000b).

Sundholm, F., Tahvanainen, M., *Journal of Chromatography A*, **1008**, 129, (2003).

Striegel, A. M.; Timpa, J. D.; “*Strategies in size exclusion chromatography*”, ACS Symp. Series 635, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 366 (1996).

Striegel, A. M.; *Carbohydrate Polymers*, **34**, 267 (1997).

Tang, L.-G; Hon, D. N. S.; Zhu, Y.-Q.; *Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1953 (1997).

TAPPI Standard Method T211 om-85 – Tappi Test Methods (1991),

TAPPI Standard Method T203 cm-99 – Tappi Test Methods (1991).

Tasker, S.; Badyal, J. P. S.; Backson, S. C. E.; Richards, R. W.; *Polymer*, **50**, 4717 (1994).

Zeronian, S. H.; Buschie-Diller, G.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 967 (1992)

Terbojevich, M.; Cosani, A.; Conio, G.; Ciferri, A.; Bianchi, E.; *Macromolecules*, **18**, 640 (1985).

Timpa, J. D.; *J. Agric. Food Chem.* **39**, 270 (1991).

Tosh, B.; Saikia, C. N.; Dass, N. N.; *Carb. Res.*, **327**, 348 (2000).

Toyoshima, I., *Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects*, (Kennedy, J. F., Phillips, G. O., e Williams, P. A., eds), Ellis Horwood, Chichester, p. 125 (1993).

Young, R. A.; Rowell, R. M., eds. "*Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*", New York, John Wiley, p. 3-50 (1986).