UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

ACILAÇÃO DE CELULOSE EM MEIO HOMOGÊNEO

GUILHERME ANDRADE MARSON

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTAÇÃO: PROF. DR. OMAR A. EL SEOUD

SÃO PAULO

"Acilação de Celulose em Meio Homogêneo".

GUILHERME ANDRADE MARSON

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 Ciências - Área: Química Orgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. OMAR ABDEL MONEIN ABOU EL SEOUD
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. FRANK HERBERT QUINA
IQ - USP

Prof. Dr. ANTONIO APRIGIO DA SILVA CURVELO
IQSC - USP

SÃO PAULO
27 DE AGOSTO DE 1999.

"cê vai,
ocê fique,
você nunca volte!"

Guimarães Rosa

aos meus eternos co-autores:
Izabel e Adalberto, Paula e Henrique,
por tudo aquilo que foi e virá.

Agradecimentos Acadêmicos:

Ao Prof. Omar , pela oportunidade de me tornar um iniciado na produção de conhecimento, legado mais precioso dos anos de celulose.

À Profª Elisabete Frollini, do IQSC, pela valiosa participação nos frutos deste trabalho e aos professores Samuel Toffoli e Antonio Carlos Coelho, do Dep. de Engenharia Química da POLI-USP, pelas medidas de difração de Raios-X, fundamentais no decorrer deste trabalho. (FAPESP 95/05440)

Aos funcionários do IQ-USP, em especial ao pessoal da sessão de pós graduação e ao pessoal da biblioteca.

Agradeço também ao CNPq pela bolsa de estudos concedida e às agências FAPESP, CAPES e FINEP pelo apoio financeiro.

Agradecimentos...

Ao pessoal do grupo, por manter o clima repleto de "good vibrations", sem falar no sublime "freak show nosso de cada dia" : Shirley, Paulinho, Márcia , Luzia, F.F., Zizar, Wagner e os indefenestráveis estacionários (Fábio Sivieiro e outros tantos).Em especial ao Diretor Presidente da Wise Men Corp., R.C. Bazito, pelos wise conselhos e também pelas críticas, amizades, gargalhadas e por ter casado e me chamado para a festa e ao Sascha por intrometer-se.

Aos meus colegas do IQ, em especial ao Gregoire e ao Makoto, por estarem lá quando eu precisei, e quando não precisei também, além do corporativismo. Ao Guilherme M., pelo "peace, unity'n'having fun" e pelo excelente trabalho desenvolvido: sucesso! Ao pessoal da "desossa", em especial ao Emiliano, ao Cícero e ao Macabro, afinal de contas "a gente vai tomando que também sem a cachaça, ninguém segura esse rojão".

Aos amigos lá de sempre: Cohen, Dani, Caco, Dênis, Mau e Flávio, por não se engolirem no tempo e na metrópole.

Sinceramente, "Aquele abraço!"

Abstract

A novel procedure for cellulose dissolution and acylation in LiCl / N,N-dimethylacetamide solvent system has been introduced and successfully applied to the following celluloses: microcrystalline (I), sisal (II), cotton (III) and sugar cane bagasse (IV). The novel procedure has the following attractive features : a) uses acid anhydride and requires no base catalyst; b) can be used for the direct preparation of esters and mixed esters; c) requires less amount of solvent and shorter time ; d) causes negligible degradation of cellulose; e) permits recovery/recycling of DMAC and acid anhydride.

Scanning electron microscopy studies show that swelling of celluloses II and IV by the solvent is slower than that of I, most probably due to morphological differences. Rate constants and activation parameters for decrystallization of I and IV have been determined from dependence of the index of crystallinity of cellulose, on time, under non-isothermal conditions. The decrystallization was found to be an endothermic process, negligibly dependent on the degree of polymerization (DP) of the starting cellulose.

Differences in the reactivities between celluloses are related to GP, polymer chain flexibility and cellulose aggregation. The distribution of the acetyl moiety among the three OH groups was determined by ^{13}C NMR, giving rise to the following order : $C_6 > C_3$ and C_2.

Resumo

Um novo método de dissolução e acilação de celulose no sistema LiCl/N,N-dimetilacetamida (DMAC) foi desenvolvido e aplicado com sucesso nas seguintes celuloses: microcristalina (I), sisal (II), algodão(III) e bagaço de cana de açúcar (IV). O novo método tem as seguintes vantagens: a) uso de sistema acilante simples (anidridos alifáticos sem catalisadores); b) produção direta de ésteres simples (acetatos, propionatos e butiratos) e mistos (acetato/butirato), com eficiente controle do grau de esterificação; c) menor demanda de tempo e reagentes; d) desprezível degradação da celulose; e) eficiente recuperação/reciclagem do solvente e dos demais reagentes.

Estudos por microscopia eletrônica de varredura revelam que em II e IV a penetração do solvente é mais lenta que em I devido à diferenças morfológicas. Constantes de velocidade e parâmetros de ativação do processo de descristalização de I e IV, foram determinados sob condições não isotérmicas, a partir do decaimento do índice de cristalinidade (determinado por espectroscopia no infravermelho). O processo de descristalização é globalmente endotérmico e aparentemente não depende do grau de polimerização (GP) da celulose de partida.

A diferença na reatividade observada para as celuloses II a IV em relação a I, foi atribuída ao maior GP, maior flexibilidade da cadeia polimérica, além da agregação destas celuloses no sistema. O grau de acetilação individual das posições C_6, C_3 e C_2 na unidade anidra de glicose, determinado por RMN de ^{13}C, revela a seguinte ordem de reatividade para os grupos OH na UAG: $C_6 > C_3 \approx C_2$.

Índice

Índice de Tabelas
Índice de Figuras
Símbolos, Siglas e Abreviações
1 Introdução 1
1.1 Aspectos Históricos da Celulose 1
1.2 Celulose: Fontes naturais e Aspectos Econômicos 1
1.3 Estrutura Química 3
1.4 Celulose nos Vegetais 7
1.5 Extração de Celulose das Fontes Naturais: Métodos de Polpação 11
1.6 Estrutura Cristalina da Celulose 13
1.7 Penetração de Solventes na Celulose: Ativação do Polímero 17
1.8 Solventes para Celulose 25
1.9 Soluções de Celulose em LiCl/DMAC 29
1.10 Derivatização de Celulose em LiCl/DMAC 34
1.11 Horizontes na Química de Celulose 41
2 Objetivos 44
3 Materiais e Métodos 45
3.1 Celuloses Utilizadas 45
3.2 Reagentes 46
3.3 Métodos Preparativos 47
3.4 Grau de Substituição (GS) dos Produtos 53
3.5 Distribuição dos Substituintes Acetila na UAG de Acetatos de Celulose por RMN de ^{13}C 56
3.6 Determinação do Grau de Polimerização (GP) dos Diferentes Tipos de Celulose Utilizados e dos Acetatos Obtidos 57
3.7 Estudos da Cinética de Dissolução da Celulose em LiCl/DMAC 59
3.8 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic) 60
3.9 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 61
3.10 Determinação de Água em Celulose e em DMAC 62
3.11 Determinação da Pureza das Substancias Destiladas do Meio Reacional 62
4 Resultados e Discussão 64
4.1 Comparação entre os Processos Heterogêneo e Homogêneo de Derivatização de Celulose 64
4.2 Métodos de Acilação de Celulose Sob Condições Homogêneas de Reação (LiCl/DMAC) 65
4.3 Método Clássico 66
4.4 Simplificações do Método Clássico: Ativação sem Troca de Solventes 68
4.5 Desenvolvimento de um Método de Acilação 76
4.6 Aplicação do Método Desenvolvido a Outros Tipos de Celulose de Importância Industrial: Celuloses de Algodão, Bagaço e Sisal 82
4.7 Influência das Propriedades Físicas da Celulose em sua Solubilidade e Reatividade em Soluções de LiCl/DMAC 89
5 Conclusões 110
6 Apêndices 112
7 Referências Bibliográficas 117

Índice de Tabelas

Tabela 1 Fontes, seus Teores de Celulose e sua Disponibilidade 2
Tabela 2 Valores dos coeficientes da Equação de Mark-Howink-Sakurada para Celulose em Diversas Temperaturas e Solventes 6
Tabela 3 GP para Celuloses 6
Tabela 4 Teor de Celulose, Lignina e Hemiceluloses em Fontes Naturais 7
Tabela 5 Condições Gerais de Polpação 11
Tabela 6 Branqueamento à Base de Cloro e Derivados 13
Tabela 7 Dimensões da Cela Unitária para Diferentes Polimorfos de Celulose 15
Tabela 8 Ic por Diferentes Técnicas 16
Tabela 9 Comprimentos de Cristalitos de Diferentes Celuloses 16
Tabela 10 Entalpia de Interação (ΔH_{int}) de Celulose com Alguns Solventes 19
Tabela 11 Acessibilidade Determinada por Várias Técnicas 20
Tabela 12 Efeito de Agentes Penetrantes na Cela Unitária Cristalográfica 22
Tabela 13 Efeito da Ativação sobre a Reatividade da Celulose 23
Tabela 14 Diversos Solventes para a Celulose 27
Tabela 15 Entalpias de Interação no Sistema LiCl/DMAC 32
Tabela 16 Exemplos de Derivados de Celulose Preparados em LiCl/DMAC 38
Tabela 17 Alguns Procedimentos de Acilação de Celulose em LiCl/DMAC 39
Tabela 18 Deslocamentos Químicos das Acetil Carbonilas 57
Tabela 19 Acilação de Celulose de Bagaço Ativada por Troca de Solventes 67
Tabela 20 Acetilação de Celulose segundo Procedimento de Edgar et al. 69
Tabela 21 Acetilação de Celulose Avicel segundo procedimento de Edgar et al. modificado 72
Tabela 22 Acetilação Partindo de Celulose Avicel e DMAC não Secos 73
Tabela 23 Eliminação de Água na Etapa de Destilação de 25% do Solvente 74
Tabela 24 Degradação da Celulose no Método de Destilação Parcial do Solvente 75
Tabela 25 Acilação de Celulose Avicel Ativada por Secagem Usual 77
Tabela 26 Acetilação de Celulose Avicel segundo Procedimento deste Trabalho 78
Tabela 27 Extensão da Degradação de Celulose no Método deste Trabalho 80
Tabela 28 Experiências Preliminares de Dissolução de Celulose de Bagaço 83
Tabela 29 Acilação de Celuloses Usadas como Matéria Prima Industrial 84
Tabela 30 Degradação durante as Etapas de Dissolução e Acilação 86
Tabela 31 Análise Cromatográfica de Reagentes 88
Tabela 32 Rendimento e Pureza dos Reagentes Recuperados 88
Tabela 33 Métodos de dissolução Propostos para Diferentes tipos de Celulose 89
Tabela 34 Comparação entre as características Estruturais de Celuloses 90
Tabela 35 Constantes de Velocidade e Temperaturas calculados 99
Tabela 36 Determinação dos Parâmetros de Ativação 99
Tabela 37 Parâmetros de Ativação do Processo de Descristalização 100
Tabela 38 Distribuição do Grupo Acetil na UAG de Diacetatos de Celulose 107

Índice de Figuras

Figura 1 Anômeros de glicose 3
Figura 2 Polimerização de α e β D-Glicose vis acetalização 1→4 3
Figura 3 Confôrmeros para a unidade anidra de glicose na celulose 4
Figura 4 Representação comum da estrutura da celulose 4
Figura 5 Distribuição de massa para diversas amostras de celulose 5
Figura 6 Representação esquemática de xiloglucana 7
Figura 7 Lignina de madeira 8
Figura 8 Estrutura de células vegetais em madeira 9
Figura 9 Semente do algodão e os componentes da fibra 10
Figura 10 Parte do sistema de ligações de hidrogênio da celulose 13
Figura 11 Interconverssão dos polimorfos de celulose 14
Figura 12 Ilustração representando a estrutura fibrilar 17
Figura 13 Cristalitos de celulose de bagaço e algodão 18
Figura 14 Representação esquemática de uma fibrila de algodão 24
Figura 15 Etapas envolvidas na derivatização de celulose em LiCl/DMAC 36
Figura 16 Acilantes reativos gerados *in situ* 40
Figura 17 Representação esquemática das etapas do método desenvolvido 51
Figura 18 Esquema para inspeção visual de soluções com placas de Polaroid 63
Figura 19 Etapas genéricas de acilação de celulose em LiCl/DMAC 65
Figura 20 Esquema de acilação usado por McCormick e Callais 66
Figura 21 Esquema de reações utilizado por Edgar et al. 68
Figura 22 Esquema proposto por Edgar et al. para acilação de celulose 68
Figura 23 Obtenção de acetilceteno por termólise de diceteno 70
Figura 24 Esquema utilizado para a acilação de celulose sem diceteno 71
Figura 25 Método de acilação de celulose desenvolvido neste trabalho 78
Figura 26 Reações secundárias em sistemas acetoacetilantes 82
Figura 27 Método de acilação de celulose desenvolvido neste trabalho, modificado para acilação de outros tipos de celulose 83
Figura 28 Micrografias do processo de ativação: celulose Avicel 91
Figura 29 Micrografias do processo de ativação: Bagaço e Sisal 92
Figura 30 Micrografias do processo de ativação: superfície da fibra 93
Figura 31 Etapas do processo de dissolução da celulose 95
Figura 32 Cristalinidade de celuloses por métodos diferentes 96
Figura 33 Relação linear ente Ic(IV) e Ic(Raios X) 97
Figura 34 Dependência de Ic com o tempo e a temperatura 98
Figura 35 Gráfico de Eyring para o processo de descristalização 100
Figura 36 Tipos de substituição possíveis das hidroxilas na UAG 105
Figura 37 Região do carbono carbonílico do espectro de ^{13}C em acetatos obtidos 106
Figura 38 Determinação da viscosidade intrínseca da celulose Avicel em cuen 112
Figura 39 Determinação da viscosidade intrínseca de triacetato de celulose em DMAC 113
Figura 40 Cromatogramas: reciclagem de solventes 114

Símbolos, Siglas e Abreviações

[η]: viscosidade intrínseca.

a: constante exponencial na equação de Mark-Houwink.

CrAcac: acetilacetonato de crômio (III).

DMAC: N, N - dimetilacetamida.

GP: grau de polimerização da celulose.

GS: grau de substituição na unidade anidra de glicose.

h: constante de Plank, $6.62608\ 10^{-34}\ J\ s^{-1}$.

Ic: índice de cristalinidade, expressa numa fração decimal a quantidade de material cristalino de um material.

IV de FT: espectrometria de infravermelho com processamento digital por transformada de Fourrier.

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

k_B: constante de Boltzman, $1.38066\ J\ K^{-1}$.

MEV: microscopia eletrônica de varredura.

p.e.: ponto de ebulição.

R: constante universal dos gases, $8.31451\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

RMN: espectrometria de ressonância nuclear magnética.

t.a.: temperatura ambiente.

UAG: unidade anidra de glicose.

δ: deslocamento químico em ppm de um átomo num espectro de RMN.

1 Introdução

1.1 Aspectos Históricos da Celulose

Celulose é um polímero natural que está intimamente relacionado à História da humanidade: tecidos de linho e algodão são encontrados nas vestes mortuárias dos antigos egípcios; navios de madeira, velas de algodão e cordas de sisal foram um ingrediente da expansão ultramarina européia que colonizou o novo mundo (Marchessault e Sudararajan, 1983).

Além disso, boa parte do registro do conhecimento e da cultura humana repousa sobre celulose, sob a forma de um simples, porém ainda insubstituível, leito de papel.

A Química moderna de celulose teve seu início em 1838 quando Anselm Paien, através de uma perspicaz combinação de análise química clássica e intuição científica, sugeriu que a parede celular de um grande número de plantas era constituída da mesma substância, que Paien denominou *celulose* .(Nevell e Zeronian, 1985)

1.2. Celulose: Fontes Naturais e Aspectos Econômicos

Por ser uma das fontes renováveis e não fósseis mais abundantes, celulose tem despertado crescente interesse nos campos acadêmico e industrial.(Toyoshima, 1993).

As plantas terrestres são as principais fontes de celulose, porém há também celulose em bactérias, fungos e algas e até em animais, que produzem celulose no seu ciclo de vida. O teor de celulose nas espécies animais ou vegetais é variável, porém, em ambos os casos, celulose é comumente utilizada como um elemento estrutural.(Marchessault e Sudararajan, 1983)

A tabela abaixo apresenta uma estimativa da disponibilidade de matéria prima para celulose no mundo.(Rowell et al., 1997)

Tabela 1: Fontes, seus Teores de Celulose e sua Disponibilidade[a]

Fonte de Celulose	celulose, %	Disponibilidade Mundial, 10^6 ton
bambu	35	30
Bagaço de cana de açúcar	48	75
madeira	51	1750
juta, kenaf, cannabis(hemp)	40	10,9
Sisal	60	0,48
algodão	89	986
outros	-	1108
total		***4033***

[a] *cálculo baseado na quantidade de biomassa natural disponível para extração*

Segundo os dados acima, supondo um valor médio de 50% para o teor médio de celulose nas fontes naturais existentes, há potencialmente $2x10^9$ toneladas métricas de celulose disponíveis para extração.

Apesar da presença de celulose em várias fontes, as principais fontes de celulose ainda são as florestais e o algodão. Cerca de 1.7 bilhões de toneladas de madeira foram pruduzidos em 1990, um número que explicita o papel econômico deste tipo de recurso, quando comparado, por exemplo, com a produção de ferro (0,8 bilhão). No caso do algodão, foram produzidos 19 milhões de toneladas de tecidos de algodão contra os 8 milhões da produção de fibra de poliéster. A produção de papel também ressalta-se frente aos derivados sintéticos : 224 milhões contra 80 milhões, respectivamente.

Porém, muito há de ser feito para a viabilização da celulose como fonte natural de material polimérico. Explicitamente, isso se reflete na produção de polpa de celulose para derivados em 1990: 4 milhões de toneladas, bastante inferior à produção de etileno: 60 milhões, cuja demanda principal é para a produção de polietileno e seu derivados.

Então, a questão fundamental para a reversão desse quadro é a viabilização tecnológica da celulose, necessária para aproveitar a grande quantidade de celulose disponível, tornando-a competitiva com os polímeros obtidos de derivados do petróleo. (Toyoshima, 1993).

1.3. Estrutura Química

A celulose pertence ao grupo dos polissacarídeos. A unidade básica da celulose é o anômero β do monossacarídeo D-glicose:

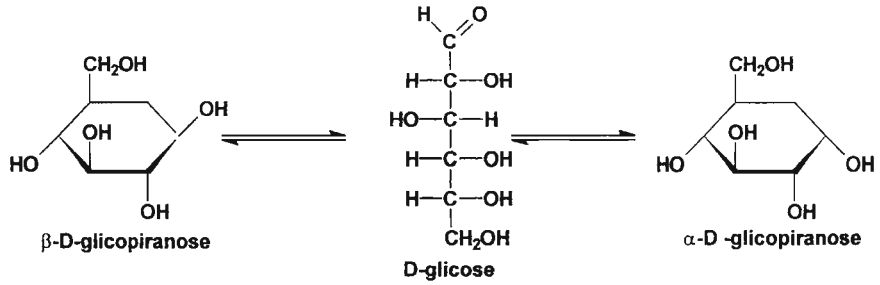


Figura 1: Anômeros da glicose

A condensação de duas moléculas de α-D-glicose, através das hidroxilas nas posições 1 e 4, (ligação **α(1→4)**) leva ao dissacarídeo maltose e aos chamados malto-oligômeros, cuja polimerização linear origina a amilose, componente do amido. Já a condensação de duas moléculas de α-D-glicose, através ligações **β(1→4)** leva respectivamente à **celobiose**, **celo-oligômeros** e à **celulose**, sendo a ligação entre os monômeros denominada ligação glicosídica.(Daniel, 1985)

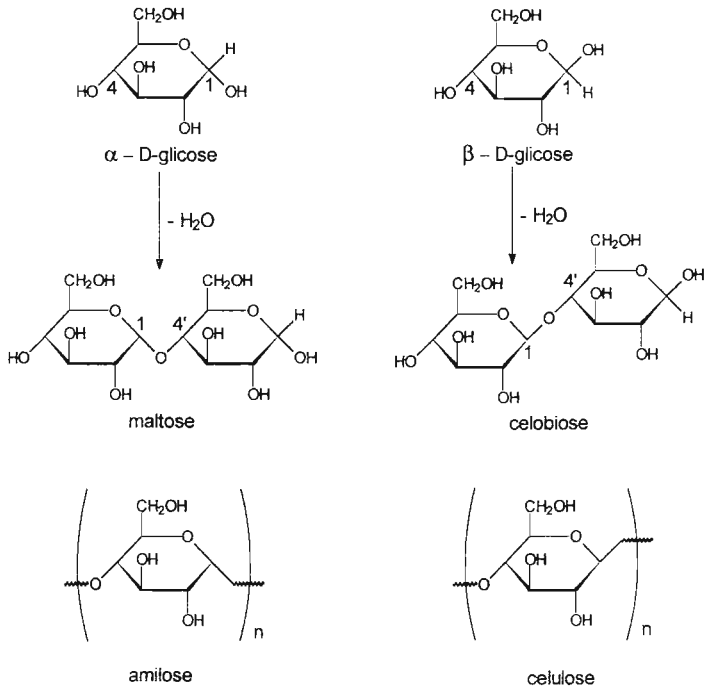
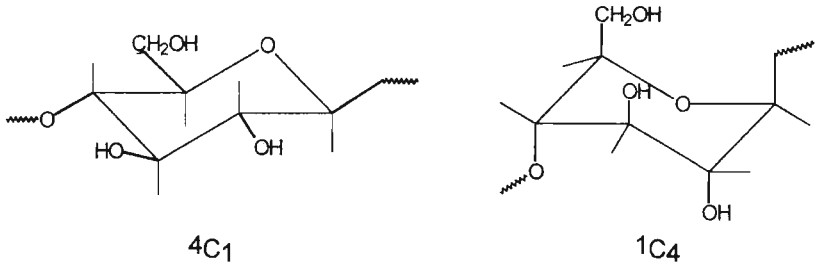


Figura 2 : Polimerização de α e β D-glicose via acetalização 1→4

D-glicose apresenta diversas conformações possíveis. No caso da celulose, existem duas possibilidades conformacionais monoméricas, do tipo cadeira:



$^4C_1$ $^1C_4$

Figura 3 : Confôrmeros para a unidade anidra de glicose na celulose

Onde a conformação $^4C_1$, que possui os grupos mais volumosos em posição equatorial é mais estável, sendo adotada como a mais provável para a celulose.(Daniel, 1985)

Assim, a estrutura química da celulose é usualmente representada da seguinte maneira:

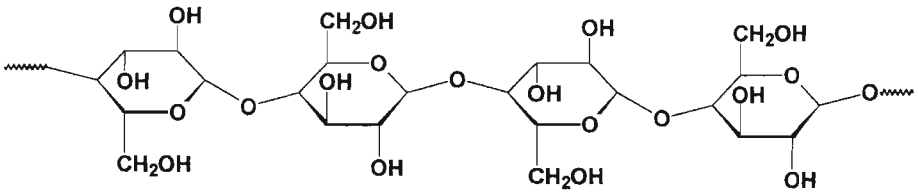


Figura 4: Representação comum da estrutura da celulose

Depois da estrutura, o segundo fator crucial na caracterização de celulose é o *grau de polimerização* (GP). O GP e a massa molecular da celulose são números recíprocos através da massa molar do monômero e expressam o tamanho da cadeia polimérica na amostra de celulose considerada, o que é um parâmetro fundamental para sua aplicação.

Geralmente, a massa molecular de um polímero não possui um valor único, sendo interpretada como um média ponderada das massa moleculares das diferentes cadeias poliméricas constituintes do material, o que sugere uma distribuição de massas moleculares. (Carraher Jr, 1996)

Devido à natureza polidispersa da celulose, os valores do massa molecular determinados por diferentes métodos podem variar consideravelmente. A figura abaixo representa a distribuição de massa molar para várias celuloses:

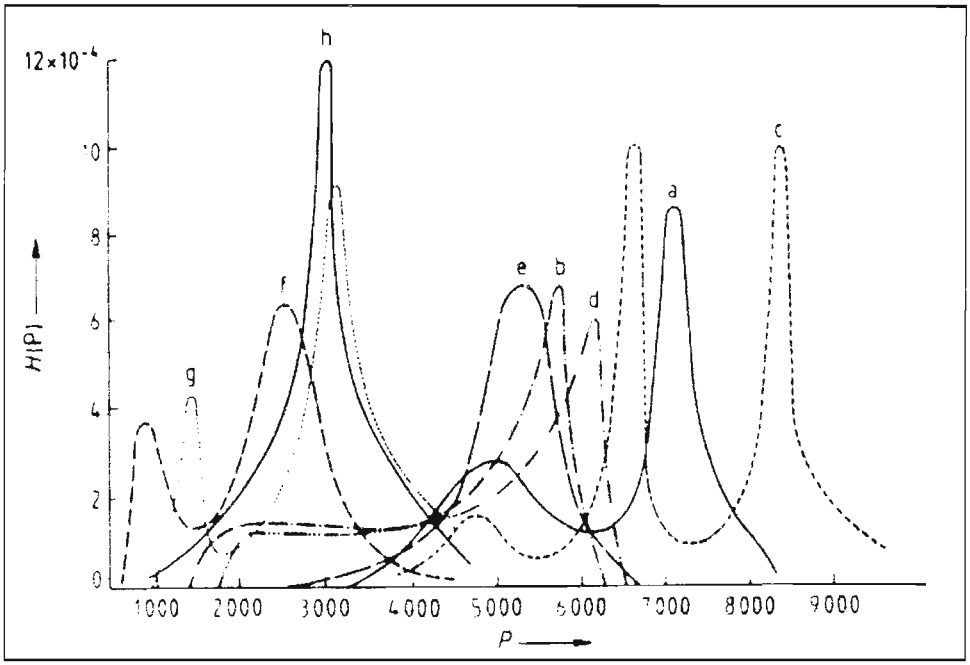


Figura 5: Distribuição de massa para diversas amostras de celulose .a) algodão, b) algodão c) rami, d) fibra de linho, e) rami, f) Bálsamo (cabriúva), g) pinheiro, h) fibra de bétula. H(P) *representa a função de distribuição do grau de polimerização P.*

O método viscosimétrico é o mais comum para a determinação da massa molecular da celulose, sendo disponibilizado, por exemplo por entidades normativas como a American Standards for Testing Methods (ASTM D1795-94). Para tanto é utilizada a equação de Mark-Howink-Sakurada: para a celulose, em condições específicas de solvente e temperatura:

$$[\eta] = K M^a,$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da solução de celulose, **M** é a massa molecular do polímero e ***K*** e ***a*** são constantes que dependem do solvente, da temperatura e das características moleculares do polímero no solvente (flexibilidade, forma, solvatação, etc.).(Carraher Jr, 1996)

A tabela abaixo apresenta alguns valores de **K** e **a** para a celulose em alguns solventes:

Tabela 2: Valores dos Coeficientes da Equação de Mark-Howink-Sakurada para Celulose, em Diversas Temperaturas e Solventes:

K, 10^2 mL/g	*a*	T, °C	Solvente	calibração
56.4	0,523	20	Cuoxam [a]	sedimentação
1.3	0,81	25	Cuoxam	espalhamento de luz
0,364	1.0	25	Cuen [b]	sedimentação
1.05	0,8	20	Cuen	osmometria

[a] Cuoxam: soluções alcalinas de Cu(II) em hidróxido de amônio; [b] soluções alcalinas de Cu(II) em etilenodiamina. Fonte: Gröbe, 1989

É importante notar que o método de determinação viscosimétrico não é absoluto, ou seja, é preciso conhecer a relação experimental entre a viscosidade intrínseca da celulose num dado solvente e temperatura e a massa molecular **M**, determinada por outra técnica, que possibilite sua determinação absoluta. Este procedimento é denominado calibração. Assim, a viscosimetria é utilizada em conjunto com técnicas como espalhamento estático de luz, osmometria, ultracentrifugação, sedimentação e cromatografia de exclusão de tamanho de alta performance (HPSEC). (Arthur Jr., 1989) O GP da celulose depende da fonte natural da qual a celulose foi extraída e do tratamento químico ou físico que o material recebeu. Abaixo estão alguns exemplos da variação do GP segundo estes fatores:

Tabela 3: GP para Celuloses

Celulose	*GP viscosimétrico*
celulose de bactéria[a]	400-600
algodão[b]	1200-1800
algodão aquecido em H_2SO_4 10%[b]	200
fibra de rayon[a]	305
pinus (pasta sulfato não branqueada) [a]	965
pinus (pasta sulfito) [a]	1255
bagaço de cana de açúcar[c]	600-900

fonte: [a] Celulose e Papel, 1985; [b] Shafizadeh, 1985; [c] Gomes et al., 1997.

1.4 Celulose nos Vegetais

Substâncias Comumente Encontradas com a Celulose nos Vegetais

De maneira geral, na parede celular das plantas terrestres, celulose é encontrada juntamente com dois outros componentes principais: hemiceluloses e lignina. A tabela abaixo apresenta o teor médio desses elementos nas principais fontes de celulose (Raymond, 1997):

Tabela 4: Teor de Celulose, Lignina e Hemiceluloses em Fontes de Naturais, %:

matéria prima	celulose	hemicelulose	lignina
Bagaço de cana de açúcar [a]	48	22	20
Coníferas [b]	51	28	17
Juta [a]	60	15	16
Sisal [a]	60	12	10
Algodão bruto [c]	89	1.4	-
Algodão purificado [c]	96	-	-

fonte: [a] Shafizadeh, 1985; [b]Marchessault e Sudararajan, 1983; [c] Arthur Jr., 1989.

Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos ramificados, que permanecem associados à celulose após a retirada de lignina (deslignificação). Ao contrário da celulose, as hemiceluloses variam de planta para planta, mas podem ser classificadas basicamente em dois grupos: o grupo que pode ser reprecipitado por acidificação de soluções alcalinas e o que não reprecipita após esse tratamento.(Serad e Sanders, 1979). A figura abaixo representa estrutura da xiloglucana, hemicelulose comum em madeira, onde destaca-se uma estrutura linear de glicose a qual estão ligados resíduos de xilose (Xil), glalactose (Gal) e fucose (Fuc):

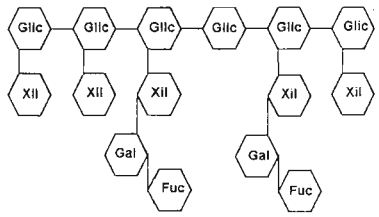


Figura 6: Representação esquemática de xiloglucana. (Haigler, C.H., 1985)

Lignina

Estruturalmente, a lignina é um dos mais complexos polímeros naturais . A estrutura da lignina varia consideravelmente com a espécie vegetal e também com a parte da planta considerada, porém, de maneira geral, a liginina é constituida de poli-fenilpropanos ligados entre si. (Denes et al., 1997)

A estrutura abaixo representa um exemplo de lignina encontrada em madeira (Wilson e Hamilton, 1986):

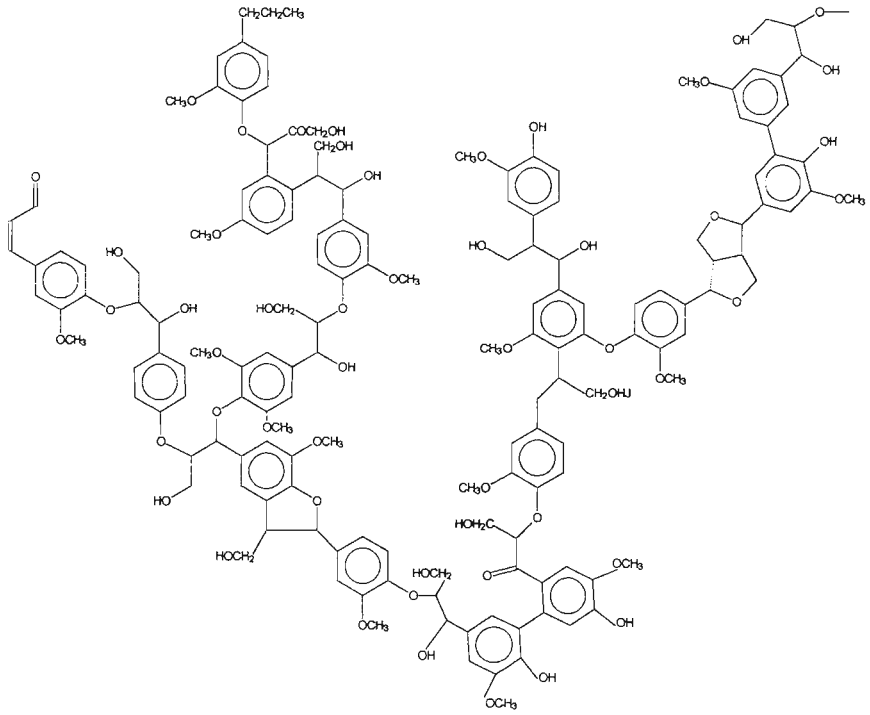


Figura 7: lignina de madeira

A complexidade da estrutura dificulta a análise química e estrutural da lignina, limitando esses estudos basicamente a análises degradativas, análise elementar e a identificação de grupos funcionais disponíveis. Ainda assim, durante as últimas décadas, esforços intensos têm sido dedicados para encontrar outras aplicações para a lignina além de combustível: hidrólise ácida e básica, oxigenação, halogenação, nitração, redução e até misturas de lignina com outros polímeros bem como copolímeros a base de lignina.(Denes et al., 1997).

Além da lignina e das hemiceluloses é comum encontrarmos outras substâncias na constituição das paredes celulares vegetais, donde destacam-se

ceras, sais minerais e pectina, que é um polissacarídeo funcionalizado com grupos ácidos.

Celulose na Estrutura Física de suas Principais Fontes: Algodão e Madeira

Podemos considerar a parede celular dos vegetais como sistemas de duas fases: uma fase cristalina de polissacarídeos de composição definida, geralmente celulose, mesclada numa fase de vários polissacarídeos e outros compostos. Na parede celular, a fração cristalina contém celulose cristalina combinada com hemiceluloses e lignina, onde observa-se *fibrilas* e *microfibrilas*. Fibrilas são agrupamentos moleculares de celulose que constituem os elementos estruturais mais finos nas paredes celulares. Geralmente apresentam cerca de 3,5 nm de largura e comprimento indefinido. Nas paredes celulares de algas como *Valonia*, por exemplo, agrupamentos de microfibrilas apresentam formato retangular de dimensões (15-20)X(7-10) nm. Qualquer que seja a estrutura interna desses agrupamentos, sua geometria e organização nas fibras da parede celular tem um efeito pronunciado nas propriedades físicas das fibras. (Serad e Sanders, 1979)

Nas células de madeira mole (soft wood), 85-95% são do tipo *traqueídeo* (*Figura 8* abaixo), cada uma com 3-4 mm de comprimento, com as terminações fechadas e orientados no sentido do tronco do vegetal. O diâmetro de um *tracheídeo* pode variar de 25 a 45 μm, com uma parede de espessura 5 μm, sendo o restante correspondente à cavidade celular em si, denominada *lúmen*.

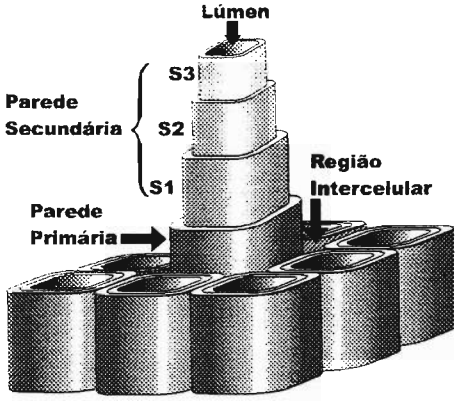


Figura 8: Estrutura de células vegetais em madeira (Serad e Sanders, 1979)

Levando em consideração o volume total das regiões intercelulares e da parede celular, temos que 70-80% da lignina encontra-se nas paredes celulares.

A *Figura 8* também apresenta as diferentes camadas constituintes da parede celular, que podem ser dividida em dois grupos: parede primária e secundária. Na parede primária as fibrilas estão dispostas de maneira pouco organizada, ao passo que, na secundária, observa-se três subacamadas distitntas quanto à organização das fibrilas: S1, S2 e S3. A camada S2 é a mais espessa, representando o núcleo da parede celular. (Serad e Sanders, 1979)

Em relação à madeira, as fibras de algodão apresentam diferenças óbvias, por exemplo quanto as dimensões. As fibras de madeira são mais curtas (0,7-2 mm de comprimento) e mais espessas (20-40 μm) que as fibras de algodão (25-50 mm de comprimento e 15 μm de espessura). O algodão apresenta também fibras mais curtas (3-5 mm) que se desenvolvem junto à sua semente, denominadas *linters*. O linter é usado industrialmente para a produção de derivados de celulose e celulose regenerada (vide infra), sendo também denominado *algodão químico*.(Serad e Sanders, 1979)

As principais regiões da fibra de algodão são mostradas no detalhe da figura abaixo:

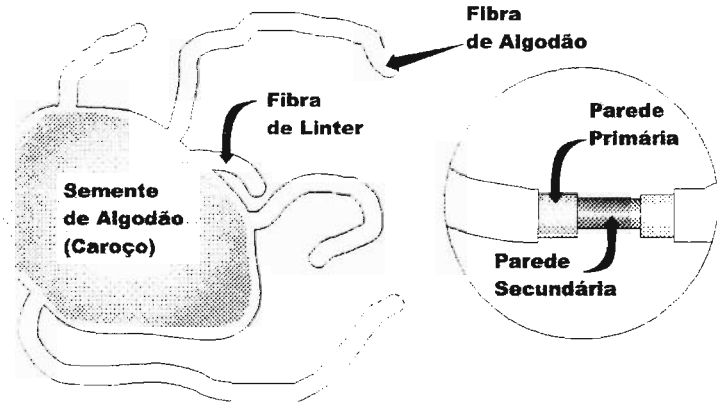


Figura 9: Semente do algodão e os componentes da fibra. (Serad e Sanders, 1979)

1g de algodão contém cerca de $2x10^5$ fibras. A fibra de algodão é envolta por uma camada fina composta basicamente de cera, de 0,100 μm de espessura. Após esta camada, assim como na madeira, há uma parede primária e uma secundária, que envolvem o lúmen.

A parede primária, possui 0,1 - 0,2 μm (100 a 200 moléculas de celulose) de espessura e a secundária (incluindo as subcamadas) 4 μm, contendo a maior parte da celulose no algodão (1000 a 4000 moléculas). (Arthur Jr., 1989)

1.5 Extração de Celulose das Fontes Naturais: Métodos de Polpação

O processo de separação da celulose dos demais componentes vegetais é denominado *polpação*. Nestes processos, a lignina, as hemiceluloses e os componentes minerais, presentes na fonte natural, são separados da celulose mediante reações químicas, processos mecânicos e aquecimento.

Nos processos mecânicos, a separação da celulose é promovida por forças intensas de cisalhamento e nos processos químicos, lignina e hemicelulose são degradados ou extraídos, sendo comum a utilização de processos mistos. (Wilson e Hamilton,1986)

A tabela abaixo apresenta os métodos químicos mais comuns, divididos em dois grupos genéricos: processos essencialmente em meio aquoso e processos com solventes orgânicos, denominados usualmente organosolv:

Tabela 5: Condições Gerais de Polpação:

		Processos Químicos[a]			
Processo	**Soda**		**Sulfito**		**Kraft**
		pH 1-2	PH 6-9	PH>10	
Espécie Reativa	Na^+ OH^-	H^+, SO_2, HSO_3^-	HSO_3^-	SO_3^{-2}, OH^-,	OH^-,S^{2-}, HS^-
Temperatura	160-190°C		125-145°C		155-175°C
		Solventes Orgânicos (Organosolv)[a,b]			
Processo	**Alcell**	**Organocell**		**Acetosolve**	
Solvente	etanol/água 1:1	1- metanol/água 1:1 2-metanol/água/NaOH		ác. acético 93% / HCl 0,1%	
Temperatura	195 °C	170 °C		110 °C	

[a] Fengel et al., 1984, [b] Klausmeier, W. H, 1986

Além dos reagentes apresentados na tabela acima, é comum a utilização de sais de metais alcalino-terrosos durante a polpação.(Wilson e Hamilton,1986)

Em relação aos métodos em meio aquoso, os procedimentos organosolv apresentam as seguintes vantagens: (Aziz et al., 1988; McDonough, 1993)

1. simplificação do aparato industrial: menor custo de instalação da planta industrial e menor quantidade mínima de operação;
2. aproveitamento da lignina e hemicelulose: devido à facilidade na recuperação e à menor degradação da lignina e das hemiceluloses;
3. impacto ambiental: menos poluentes e possibilitam a recuperação dos solventes usados por destilação, bem como requerem áreas de reflorestamento menores;
4. qualidade da polpa produzida: maior resistência mecânica.

Porém, os processos kraft e sulfito ainda são os mais utilizados na polpaçãode celulose.

O material obtido após a polpação é denominado polpa e corresponde em grande parte à celulose e resíduos de materiais remanecentes do processo de polpação. As condições apresentadas na tabela acima podem variar substancialmente, conforme o tipo de material de partida disponível e as propiedades da polpa obtida. Podem então ser obtidas diferentes polpas. Para aplicações onde é necessária uma polpa mais pura, o material obtido após a polpação é purificado por um processo que recebe o nome genérico de *branqueamento*.

Assim como na polpação, existem inúmeros procedimentos de branqueamento. Associado à polpação kraft (do alemão "forte"), o branqueamento à base de cloro e seus derivados foi o mais utilizado industrialmente, estando representado na tabela 6 abaixo .(Wilson e Hamilton,1986)

Atualmente, processos à base de O_2, H_2O_2 e ClO_2 são mais utilizados devido ao menor impacto ambiental destes processos em relação aos anteriores.

Tabela 6: Branqueamento à Base de Cloro e Derivados

Etapa	Reagente	pH	Temp. °C	Duração
Degradação da Lignina	Cl_2 6%	2	20	15 min
Dissolução da lignina e hemicelulose	NaOH 10%	12	135	60 min
Diminuição do GP da celulose	NaOH + Cl_2 1%	10	40	90 min
Branqueamento	ClO_2 0,5%	4,5	75	180 min

O material obtido à partir da madeira, após os processos de polpação e branqueamento, pode ser dividido em dois grandes grupos:

a) polpa para papel: usada na indústria de papel

b) polpa química: usada na produção dos derivados de celulose

1.6 Estrutura Cristalina da Celulose

A presença de três grupos funcionais hidroxila na unidade anídra de glicose, UAG, origina fortes ligações de hidrogênio na celulose, tanto intramoleculares como intermoleculares, que têm sido estudadas por diferentes técnicas instrumentais, como espectroscopia no IV, RMN e difração de Raios X. (Marchessault e Sudararajan, 1983; French, 1985; O'Sullivan, 1997)

A figura abaixo representa as ligações inter e itramoleculres nas cadeias de celulose:

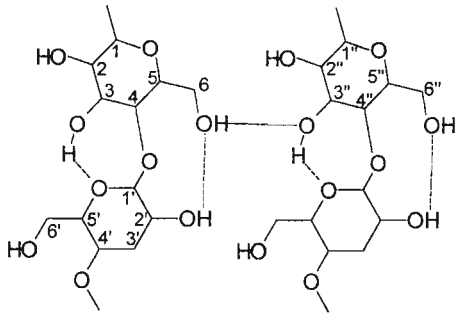


Figura 10: Parte do sistema de ligações de hidrogênio da celulose, com ligações intermoleculares, OH(6)---OH(3") e intramoleculares, OH(2')---OH(6) e OH(3)---OH(5'). (Morgenstern and Kammer, 1996)

Essas ligações, associadas à maneira organizada como a celulose é sintetizada nas paredes celulares vegetais, faz com que a celulose nativa apresente alto grau de organização e regularidade. Como consequência, celulose é um polímero que apresenta regiões cristalinas, com células unitárias definidas e regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira mais irregular. (Marchessault e Sudararajan, 1983; French, 1985; O'Sullivan, 1997)

Cellulose é considerado um material polimorfo, isto é, dependendo da origem, do processo de polpação usado e do tratamento recebido, poderá apresentar ou adotar estruturas cristalinas diferentes. (Krässig, 1986)

Esse polimorfismo da celulose é bem documentado, sendo considerada a existência de 6 polimorfos principais de celulose: I, II, III_1, III_{11}, IV_1 e IV_{11}. A interconversão dos polimorfos pode ser obtida através dos seguintes tratamentos, esquematizados na figura abaixo:

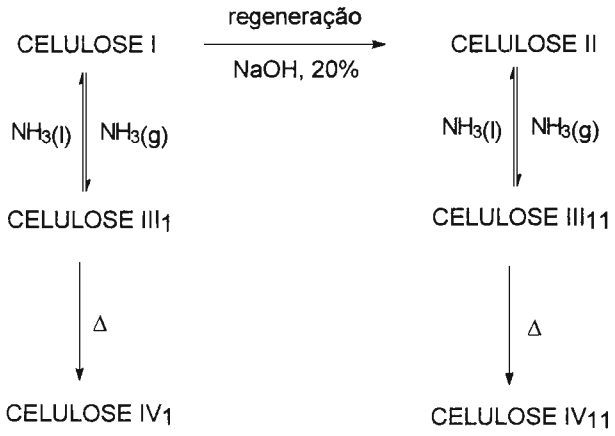
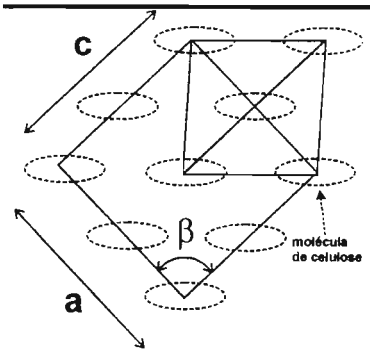


Figura 11: Interconverssão dos polimorfos de celulose (O'Sullivan, 1997)

Cada polimorfo possui células cristalográficas próprias, sumarizadas abaixo:

Tabela 7: Dimensões da Cela Unitária para Diferentes Polimórfos de Celulose:



	Dimensões			
polimorfo	*a*, **Å**	*b*, **Å** *(eixo da fibra)*	*c*, **Å**	β
I	8.167	10,30	7.6	84°5'20"
II	8.02	10,3	9.03	62°8'
III_1	7,22-7,82	10,28	9,93	57°7'-58°6'
IV	8.11	10,3	7.9	90°

fonte: Gröbe, 1989

A porção de material cristalino na celulose é denominada *Índice de Cristalinidade (Ic)*. O Ic influencia uma série de propriedades da celulose, sendo uma característica fundamental no estudo de suas propriedades físicas e químicas e, portanto, nas suas possibilidades de aplicação. (Marchessault e Sudararajan, 1983; French, 1985; Krässig, 1986; McCormick e Callais, 1986; Zeronian e Buchle-Diller, 1992; O'Sullivan, 1997)

O Ic é tradicionalmente determinado por difração de Raios X, porém, métodos espectroscópicos na região do infravermelho e métodos químicos também são frequentemente usados. (O'Connor et al, 1958; Marchessault e Sudararajan, 1983; El-Saied et al., 1985; Zeronian e Buchle-Diller, 1992)

Alguns exemplos de Ic, determinados por diferentes técnicas, são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 8: Ic por Diferentes Técnicas

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

fonte: Gröbe, 1989

As regiões cristalinas na celulose estão agrupadas em núcleos denominados *cristalitos*. Os cristalitos, por sua vez, são rodeados de regiões amorfas. A organização entre os cristalitos e as regiões amorfas forma a fibrila de celulose. Os cristalitos têm espessura entre 2,5 e 4,0 nm e comprimento variável. A tabela abaixo apresenta o comprimento de cristalitos de diferentes celuloses, expressos em termos do GP: (Krässig, 1986)

Tabela 9: Comprimentos de Cristalitos de Diferentes Celuloses , nm:

celulose	*dimensões dos cristalitos*
Algodão	250-200
pasta sulfito não branqueada	400-250
pasta sulfito branqueada	280-200
celulose tratada mercerizada (NaOH 18%, 20 °C, 2 h)	90-70
celulose moída em moinho vibratório	100-80

fonte: Daniel, 1985.

A figura abaixo representa a organização das cadeias em cristalitos e dos cristalitos em agrupamentos e destes em fibrila:

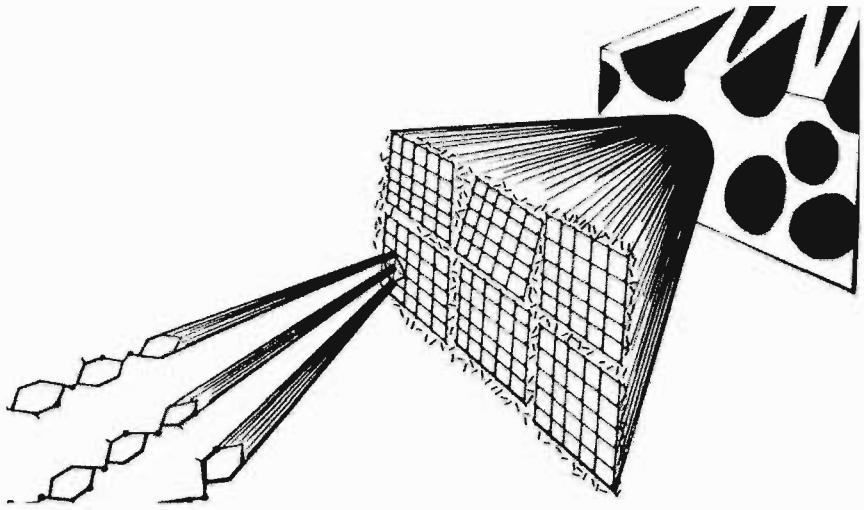
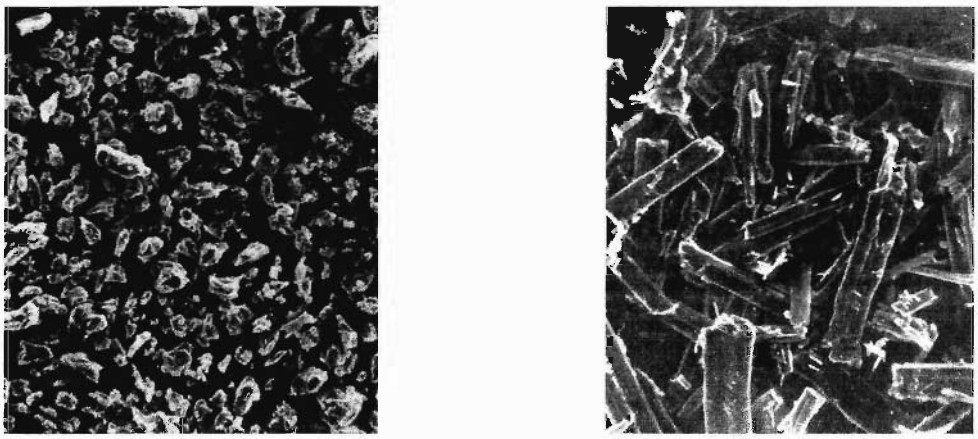


Figura 12: ilustração representando a estrutura fibrilar, mostrando a organização dos cristalitos e das cadeias que originam as celas cristalinas de celulose. (Aspinal, pág. 38, 1983)

É importante definir corretamente o termo *celulose amorfa*. Áreas de celulose amorfa provavelmente possuem certo grau de ordem. Alguns autores, propõe que as regiões cristalinas podem apresentar lacunas em alguns pontos, o que causaria desvios nos padrões de difração de Bragg, utilizados como critério de ordem e regularidade da estrutura. (O'Sullivan, 1997)

Outro termo recorrente é *celulose microcristalina*. Se um material celulósico é submetido à condições apropriadas de hidrólise ácida, apenas as regiões não-cristalinas serão hidrolisadas, resultando num material de estrutura regular, constituído basicamente de cristalitos. Como consequência, o tamanho dos cristalistos antes e depois da hidrólise é basicamente o mesmo. (Tang et al., 1996)

Esse material apresenta-se na forma de gel altamente hidratado e é denominado *hidrocelulose*. Quando seco, apresenta-se na forma de pó fino, denominado celulose microcristalina (figura abaixo). Por ser constituído de partículas regulares, tem propriedades bastante controláveis, sendo largamente utilizado na indústria farmacêutica, como excipiente e meio cromatográfico, bem como na indústria alimentícia como gel espessante. (Battista, 1985)



A B

Figura 13: micrografias obtidas por microscopia de varredura eletrônica de celulose microcristalina. Amostras obtidas a partir de bagaço de cana ce açúcar (A) e algodão (B). (Tang et al., 1996)

1.7 Penetração de Solventes na Celulose: Ativação do Polímero

O processo de penetração de solventes na celulose envolve, por um lado, a interação dos mesmos com as cadeias de celulose e por outro, a ruptura de ligações de hidrogênio. O grau de penetração estrutural de um solvente na celulose depende basicamente do acesso do solvente às regiões intra e intercristalinas da celulose, da afinidade do solvente com as cadeias de celulose e do massa molecular do solvente. (Rowland e Bertoniere, 1985; Kräsig, 1986; O'Sullivan, 1997)

A afinidade do solvente depende da sua *polaridade*, uma vez que sua principal interação com a celulose é por ligações de hidrogênio, bem como da *entalpia de interação da celulose com o solvente*, que em geral assume valores exotérmicos para solventes polares:

Tabela 10: Entalpia de Interação (ΔH_{int}) de Celulose com Alguns Solventes

Solvente	$-\Delta H_{int}$, kJmol^{-1}
NaOH $_{(aq)}$ (13,5 mol%)	64,3
NaOH $_{(aq)}$ (6,2 mol%)	41,1
NaOH $_{(aq)}$ (2,1 mol%)	13,7
Água	9,6
Metanol	5,0
hidrazina (95%)	44,3
Etilenodiamina	41,8
Butilamina	24,3
Dimetilsulfóxido	13,5
Dimetilformamida	10,1
ácido nítrico	82,8
ácido trifluoracético	36,8
ácido acético	5,0

fonte: Myasoedova et al, 1991.

Devido ao caráter anfótero dos grupos hidroxila, a acidez relativa do solvente também influi na sua interação com a celulose. A capacidade de penetração do solvente aumenta geralmente na seguinte ordem: (Daniel, 1985)

solvente orgânico< água< sais< ácidos<bases

É possível dividir o grau de penetração do solvente em dois níveis microscópicos: penetração *intercristalina* e penetração *intracristalina*.

Penetração Intercristalina

Corresponde à penetração do solvente nas regiões amorfas das fibrilas. A penetração intercristalina de solvente distingue-se por provocar pouca mudança no difratograma de Raios X, onde o Ic sofre pouca variação, mas as regiões amorfas tornam-se mais acessíveis ao solvente.

O acesso do solvente à celulose está relacionado ao grau de exposição, ou disponibilidade das regiões cristalinas a um dado solvente ou reagente e é

denominado *acessibilidade*. A acessibilidade é definida como a somatória das áreas amorfas e das áreas cristalinas expostas na superfície das fibrilas. Assim como na determinação do Ic, existem vários métodos instrumentais e químicos para a determinação da acessibilidade. (Rowland e Bertoniere, 1985; Daniel, 1985; Tasker et al. 1994)

A tabela abaixo mostra os valores de acessibilidade determinados por várias técnicas:

Tabela 11: Acessibilidade Determinada por Várias Técnicas:

Técnica	**Algodão**	**Polpa de madeira**	**Algodão mercerizado**	**Celulose Regenerada**
Difração de Raios X	27	40	49	65
Deuteração	42	55	59	72
Hidrólise ácida	10	14	20	28
Oxidação $NaIO_4$	8	8	10	20
Absorção de I_2	13	27	35	52

fonte: Rowland e Bertoniere, 1985.

A diferença nos valores e na ordem de acessibilidade para as celuloses apresentadas na tabela acima, advém da diferença no tipo de reatividade/interação explorada pela técnica e pelas diferenças nas propriedades estruturais das celuloses acima. Porém, assumindo-se um método de determinação, é possível utilizar a acessibilidade como um parâmetro quantitativo do grau de penetração intercristalina de um solvente na celulose.

O solvente puro com maior poder de penetração intercristalina é a água. O fato é atribuido à alta polaridade e baixo massa molecular da água, que possibilita forte interação do tipo ligações de hidrogênio com a celulose e grande acesso às regiões intercristalinas.

Um dos tratamentos mais comuns e mais eficientes para o aumento da acessibilidade é a utilização de soluções aquosas de álcalis.

Penetração Intracristalina

Corresponde à penetração do solvente entre as cadeias de celulose nos cristalitos, sendo observadas mudanças profundas no difratograma de Raios X. A extensão desta mudança depende essencialmente do grau de perturbação da estrutura cristalina, em dois níveis básicos: (i) ocorre a formação de derivado de celulose, ocasionando diminuição do Ic e mudança da estrutura cristalina; (ii) o processo de penetração continua até a total desagregação da estrutura cristalina, podendo levar à dissolução da celulose. (Daniel, 1985)

Assim como poderosos agentes penetrantes intercristalinos, em concentrações mais elevadas, os álcalis são também fortes penetrantes intracristalinos. Neste caso, a penetração intercristalina de álcalis é associada a formação do alcóxido de celulose. O processo de penetração de NaOH e formação da chamada "soda celulose" é denominado *mercerização* e foi introduzido industrialmente por Mercer em 1840. (Zeronian, 1985)

Tipicamente, um exemplo de penetração intracristalina, a mercerização promove a mudança da celulose I para celulose II, uma modificação, portanto, do padrão de organização cristalina. Exemplos dessa mudança são: (i) o aumento da distância interplanar entre as cadeias de celulose no retículo cristalino, de 0,6 nm na celulose I para 0,76 nm na celulose II; (ii) o aumento da dimensão longitudinal na cela unitária, de 0,79 nm na celulose I, para 0,91 nm na celulose II.(Krässig)

O grau de penetração intercristalina de álcalis aumenta na ordem:

LiOH>NaOH>KOH>RbOH

A explicação proposta para esta ordem envolve o grau de hidratação dos cátions que, como contra-íons na formação de alcóxi-celulose, introduzem no retículo cristalino da celulose II maior ou menor quantidade de água, causando assim maior ou menor espaçamento interplanar nas moléculas da região cristalina. (Zeronian, 1985)

O efeito da penetração intracristalina de aminas está apresentado na tabela abaixo, através da distância interplanar das cadeias de celulose na cela cristalográfica unitária:

Tabela 12: Efeito de Agentes Penetrantes na Distância Interplanar da Cela Unitária Cristalográfica da Celulose:

Agente penetrante*	p*Ka*** [a] 20 °C e [b] 25 °C	volume molecular relativo do agente***	Distância interplanar* (101), nm
-	-	-	0,60
NH_3 (líq.)	4,75[b]	1,00	1,06
Hidrazina	8,1[a]	1,48	1,03
Metilamina	10,66[b]	2,09	1,467
Etilamina	10,81[a]	2,77	1,572
n-Propilamina	10,71[a]	3,77	1,848
n-Butilamina	10,77[a]	4,74	1,973
n-Heptilamina	10,66[b]	6,15	2,874

fontes: *Krässig, 1986; ** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79ª edição, 1997; *** Abraham e McGowan ,1987.

Os dados acima explicitam a relação entre as propriedades do agente penetrante e o efeito de distorção cristalina na celulose. A penetração intracristalina depende da relação entre a afinidade protônica, que permite a interação do solvente com as hidroxilas das moléculas de celulose das regiões cristalinas e do volume da molécula de solvente introduzida. Tomando o caso da amônia e hidrazina, nota-se que o aumento na basicidade pouco influiu na penetração intracristalina, uma vez que a diferença entre volumes não é tão pronunciada. Este não é o caso da série de aminas alifáticas, onde, apesar de possuírem valores de p*Ka* muito próximos, a diferença no volume leva a grandes alterações na estrutura cristalina. Porém, a inclusão de grupos hidrofóbicos mais volumosos, como o grupo heptila, só é possível através de forte interações entre o grupo amino e os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila na celulose.

Ativação

Quando um tratamento para a penetração de solventes intra ou intercristalino na celulose, é utilizado para aumentar a eficiência de um processo subsequente,

recebe o nome de *ativação*. Os processos de ativação visam aumentar a difusão de reagentes na macroestrutura da celulose, tornando a superfície dos cristalitos e as cadeias das regiões cristalinas mais acessíveis a reagentes. (Callais. 1986; Zeronian e Buschle-Diller, 1992)

Um dos métodos de ativação mais comuns, é a ativação por troca de solventes. Genericamente, este processo envolve três etapas: (i) penetração intercristalina com água; (ii) substituição da água intercristalina por um solvente orgânico; (iii) secagem da celulose.

Na primeira etapa a acessibilidade da celulose é aumentada com água, que é polar. Uma vez aumentada a acessibilidade, a água é substituída pelo solvente orgânico na segunda etapa. Quando a celulose é seca, parte das regiões intercristalinas colapsam, aprisionando moléculas de solvente orgânico. Na reação subsequente, o solvente do meio reacional extrai moléculas do solvente orgânico das regiões intercristalinas, permitindo a formação de lacunas, através das quais o reagente tem acesso às regiões cristalinas da celulose. (Zeronian, 1985; Krässig, 1986)

Muitos solventes têm sido utilizados para a ativação de celulose por troca de solventes, bem como têm sido reportados muitos métodos de ativação com e sem a secagem da celulose, sendo os últimos denominados de "nunca secos" (do inglês never dried).

O efeito positivo da ativação na acetilação de celulose em fase heterogênea, pode ser claramente exemplificado nos dados abaixo:

Tabela 13: Efeito da Ativação sobre a Reatividade da Celulose

ativação	***% acetil após 24 h de reação***
secagem à pressão reduzida	2,0*
água / benzeno	42,5*
nenhum tratamento	8,8**
mercerização / etanol / piridina	27,6**
mercerização / clorofórmio / piridina	26,4**

* $(CH_3CO)_2O$ / H_2SO_4, Krässig, 1986; ** $(CH_3CO)_2O$ / piridina, 50:50 w/w, 30 °C.

Celulose contém cerca de 5 a 10% de água presente nas regiões intercristalinas, originárias da parede celular e do processo de polpação. Estas moléculas de água funcionam como espaçadores entre os cristalitos de celulose na fibrila. A remoção brusca da água intercristalina provoca o colapso das mesmas, levando à formação de ligações de hidrogênio entre cristalitos adjacentes. Este processo é conhecido como hornificação (do inglês hornfication), tendo sido proposto por Horn e McKee. Uma vez colapsada, a fibra exibe mudanças nas propriedades mecânicas, tornando-se mais quebradiça e nas propriedades químicas, tornando-se menos reativa devido à diminuição na acessibilidade. O processo pode ser parcialmente revertido com tratamento prolongado de penetração intercristalina com álcalis, ou prevenido, com a introdução de grupos volumosos nas regiões intercristalinas. (Young, 1986; Klausmeier, 1986; Hemmingson e Newman, 1995)

A figura abaixo ilustra algumas situações de acesso e colapso das regiões intercristalinas:

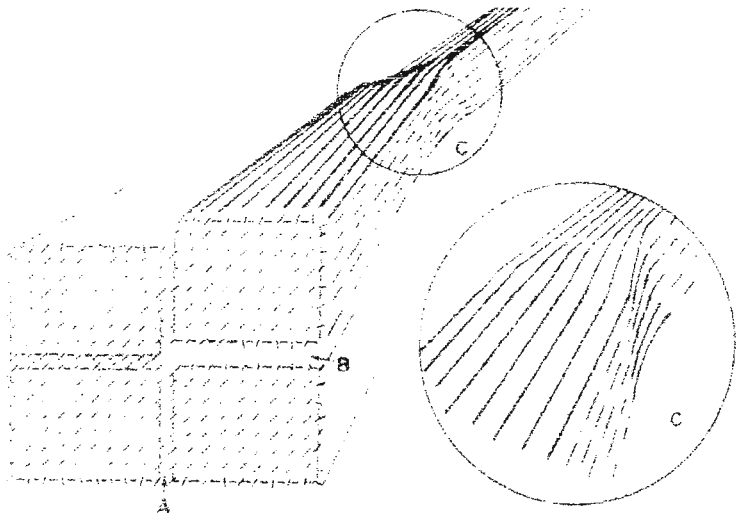


Figura 14: representação esquemática de um fibrila de algodão. A: superfícies colapsadas de cristalitos; B: regiões intercristalinas de alta acessibilidade: C: superfícies de alta acessibilidade nas regiões de torção da fibrila. (Rowland e Bertoniere, 1985)

1.8 Solventes para Celulose

O interesse na obtenção de soluções de celulose pode ser dividido em dois pontos:

a) produção de fibras a partir de soluções de celulose;

b) produção de derivados de celulose em fase homogênea.

Industrialmente, a produção de fibras a partir de soluções de celulose, iniciou-se no final do século XIX, tendo dominado o cenário econômico do setor têxtil até o surgimento das fibras sintéticas, em meados do século XX. (Toyoshima, 1993)

O material obtido a partir da reprecipitação de celulose dissolvida é denominado *celulose regenerada*. As propriedades da celulose regenerada dependem da celulose de partida, do solvente e das condições de reprecipitação. Assim, a possibilidade de aplicação de um determinado solvente depende de permitir uma reprecipitação regular e contínua, o que garante propriedades mecânicas controláveis à fibra regenerada. (Hudson e Cucuclo, 1980; Dawsey e McCormick, 1990)

Alta solubilidade e baixa agregação são as propriedades desejáveis para um solvente de celulose. Para a aplicação industrial, no entanto, somente essas propriedades não são suficientes para garantir a viabilidade de um processo de dissolução. Fatores como o custo, o impacto ambiental e a reciclagem dos reagentes são fundamentais. (Toyoshima, 1993; O'Driscoll, 1996; Heinze e Liebert, 1998)

A busca de novos solventes, sua caracterização e aplicação na produção de fibras, é um tema constante nas atividades de pesquisa voltadas para os materiais celulósicos. Porém, como consequência das fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, bem como sua organização cristalina, o processo de dissolução da celulose é complexo, não podendo ser explicado ou racionalizado simplesmente em termos de parâmetros termodinâmicos isolados. (Hudson e Cuculo, 1980)

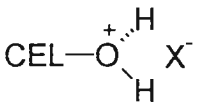
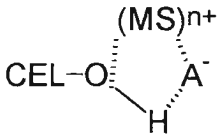
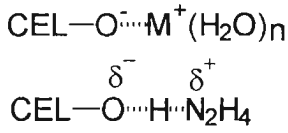
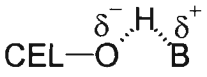
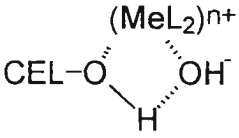
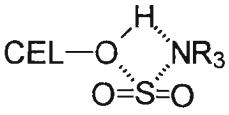
Dentre as inúmeras propostas de solventes para a celulose, serão abordados os mais conhecidos, dando ênfase, na próxima sessão, ao sistema LiCl/DMAC, utilizado no presente trabalho.

De maneira geral, podemos considerar o processo de dissolução da celulose como um processo de desagregação estrutural, seguido da solvatação das cadeias. Neste processo, ocorre primeiro a penetração intercristalina, seguida da penetração intracristalina, desagregação dos cristalitos e, finalmente, a solvatação das cadeias. Os solventes devem interagir fortemente com as hidroxilas das cadeias e introduzir grupos volumosos, possibilitando a ruptura das ligações de hidrogênio e dificultando sua agregação.

Devido ao caráter anfótero dos grupos hidroxila, os solventes de celulose podem ser agrupados segundo diversos critérios, dentre os quais foi escolhido o seguinte: celulose como base, celulose como ácido, complexos de celulose e derivados de celulose. (Hudson e Cuculo, 1980; Dawsey e McCormick, 1990)

A tabela abaixo resume os principais solventes de cada categoria, indicando também o tipo de interação envolvida e os inconvenientes:

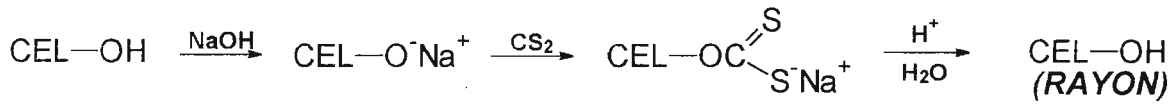
Tabela 14: Diversos Solventes para a Celulose

Solvente	***interação / derivado envolvido***	***inconvenientes***
celulose como base 1) ácidos próticos [a]: H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, HCl, HBr, F_3CCO_2H,		baixa solubilidade, degradação, dificuldade de recuperação do solvente
2) ácidos de Lewis [b]: $ZnCl_2/H_2O$, $Ca(SCN)_2$/DMSO,NaSCN / NH_3		alta concentração de sais, fibras produzidas com propriedades ruins
celulose como ácido 1)bases inorgânicas [c]: KOH, NaOH e hidrazina		degradação da cadeia, alta pressão e temperatura (hidrazina), toxidez
2) bases orgânicas (B) [d]: aminas ,óxidos de amina, $NR_4^+OH^-$,CH_3NH_2/DMSO		dissolução incompleta, instabilidade do solvente
complexos e celulose 1) complexos metálicos [e]: cuen, cadoxen, nioxem, FeTNa		recuperação do solvente, propriedades pobres das fibras, degradação
derivados de celulose N_2O_4/DMF ou DMSO	CEL—ONO	recuperação do solvente, propriedades pobres das fibras, degradação
CH_2O/DMSO	CEL—OCH_2OH	
NaOH / CS_2	CEL—OCS_2Na	
NR_3 / SO_2		

Fonte:Hudson e Cuculo, 1980; Gröbe, 1989; Dawsey e McCormick, 1990.

Legenda: [a] X^-: ânion do ácido; [b] $(MS)^{n+}$: cátion solvatado de carga n+, A^-:contraíon do cátion; [c] M^+: cátions alcalinos; [d]B: base orgânica, $NR_4^+OH^-$: hidróxido de tetra-alquilamônio; [e] Me: Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, L: $NH_2(CH_2)_2NH_2$, tartarato de sódio

Dos sistemas apresentados acima, alguns já foram amplamente utilizados na produção de fibras de celulose regenerada para a indústria têxil. Dentre estes destacam-se as soluções de celulose em hidróxido de cobre(II) e etilenodiamina (cuen), usadas na produção de fibra de viscose. Por motivos ambientais associados aos resíduos de cobre (II), o processo foi substituído pelo dissolução de celulose na forma de xantato. O xantato de celulose é produzido em larga escala à partir da ativação de celulose com hidróxido de sódio e da reação da soda celulose com dissulfeto de carbono, produzindo xantato de celulose, que é solúvel em soluções alcalinas. A fibra de rayon é obtida extrudando-se a solução de xantato num banho ácido, onde a fibra regenerada é formada pela hidrólise ácida do xantato de celulose:



(Seymour, 1996)

Apesar do processo xantato ainda representar o pilar da produção de fibras de celulose regenerada, recentemente outros processos têm sido intensamente pesquisados. Dentre estes destaca-se a produção de ***Tencel*** (Cortoulds Company), uma fibra de celulose obtida a partir de soluções de celulose no sistema N-metilmorfolina N-óxido/H_2O. Este processo mostra-se vantajoso nas propriedades mecânicas das fibras obtidas, bem como na simplicidade da dissolução e regeneração, uma vez que não envolve a produção de um derivado intermediário de celulose. Além disso, o solvente é diretamente recuperado do banho de precipitação, o que mostrou-se um dos fatores chave para sua viabilidade. (O'Driscoll, 1996)

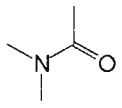
Outro interesse na dissolução de celulose é a produção de derivados. Como a principal funcionalidade química na celulose são os grupos OH, a reatividade da celulose concentra-se nas reações onde atua como um reagente nucleofílico. Neste sentido, qualquer solvente com atividade nucleofílica não é conveniente para a produção de derivados de celulose. Assim, para a derivatização de celulose

em solução, destacam-se os sistemas constituídos de solventes apróticos polares e um ou mais componentes.

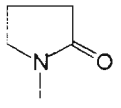
Dentre estes, destaca-se o sistema LiCl/DMAC, discutido no próximo ítem.

1.9 Soluções de Celulose em LiCl/DMAC

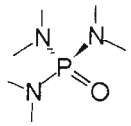
Soluções constituídas de amidas *N, N* - dissubstituídas, como DMAC, *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), ou hexametilfosfamida (HMTP) e LiCl, ganharam destaque nos anos 70 como solventes para poliamidas. Estudos por espectroscopia no infravermelho indicam forte interação do íon Li^+ com amidas, formando um par iônico entre o Li^+ solvatado e o íon Cl^- . O sistema LiCl/DMAC foi utilizado primeiramente na dissolução de quitina e, em 1979, McCormick reportou um procedimento para dissolver celulose em soluções de LiCl/DMAC. Isoladamente, DMAC atua apenas como um agente penetrante intercristalino, sendo necessária a adição de LiCl para promover a dissolução da celulose. A figura abaixo apresenta as estruturas das amidas mencionadas acima: (Fedorov et al. 1972; Morgenstern e Kammer, 1996)



DMAC



NMP



HMPTA

A concentração de LiCl utilizada varia entre 3 e 15%, tendo sido obtidos melhores resultados para concentrações entre 5 e 9%. Dependendo do GP da celulose, é possível obter soluções estáveis de celulose de concentração até 15%. (Callais, 1986)

Recentemente, outros solventes apróticos como DMSO e DMF, com LiCl e LiBr, também foram utilizados com sucesso na dissolução de celulose. (Morgenstern e Berger, 1993; Phillip, B., 1993; Heinze e Liebert, 1998)

Mecanismo de Dissolução da Celulose em LiCl/DMAC

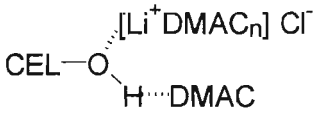
Os procedimentos utilizados na preparação das soluções geralmente envolvem ativação da celulose com DMAC, de duas maneiras: (i) aquecimento no solvente a temperaturas elevadas (120-170 °C), (ii) troca de solventes com água,

metanol e DMAC. McCormick e Callais reportaram a utilização do procedimento de ativação por troca de solventes em 1985, onde foi possível a obtenção de soluções mais concentradas de celulose, sem degradação significativa da celulose. (McCormick e Callais, 1985).

Muitos trabalhos foram dedicados para a investigação da dissolução de celulose ativada em LiCl/DMAC. Experiências de RMN de ^{13}C em soluções de celulose em DMAC indicam que não há um derivado de celulose mediando sua dissolução, uma vez que não foi reportada a existência de sinais correspondentes a átomos de carbono na UAG adjacentes a grupos hidroxila funcionalizados. Portanto, LiCl/DMAC não é um solvente derivatizante de celulose.

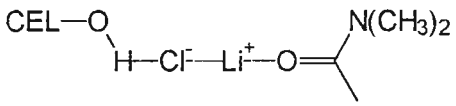
Assume-se, então, a formação de um complexo de celulose com o solvente. Várias propostas têm sido sugeridas para esse complexo, sendo as principais discutidas abaixo: (Morgenstern e Kammer, 1996)

a)Apenas Li^+ Participa Diretamente:



Proposto por Petrus et al, este modelo fundamenta-se no par iônico $[Li^+.x\text{DMAC}]Cl^-$, onde é a atuação do íon Li+ solvatado como ácido de Lewis que estabelece a interação do solvente com a celulose, levando à sua dissolução. (Morgenstern e Kammer, 1996)

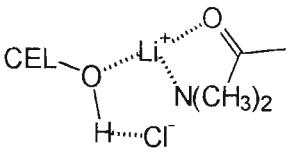
b)Apenas Cl^- Participa Diretamente:



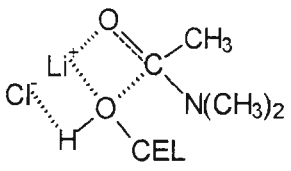
Este é o caso do modelo proposto por McCormick et al., onde o fator preponderante na dissolução da celulose é a atuação dos íons Cl^- como base de Lewis sobre as hidroxilas da celulose. Neste caso, é a solvatação do íon Li^+, na forma $[Li^+.x\text{DMAC}]$, o que torna o íon Cl^- livre para o estabelecimento de interações com as hidroxilas da celulose, levando à sua dissolução. Segundo os

autores, o modelo é fundamentado em medidas de RMN de ^{13}C e na comparação com o sistema DMAC/LiBr. (Dawsey e McCormick, 1990)

c) Li^+ e Cl^- Participam Não-associados : São exemplos desta proposta os modelos de Turbak e El-Kafrawy:



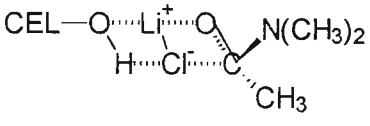
Turbak



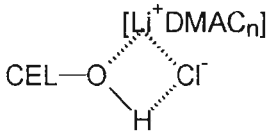
El-Kafrawy

Nestes modelos ambos os íons Li^+ e Cl^- são participativos. Baseando-se em estudos de RMN de ^{13}C sobre o solvente, foi constatada a formação dos complexos entre LiCl e DMAC. Os autores propõe ainda, em seu modelos, a atuação do íon Li^+ como ácido de Lewis sobre o oxigênio da celulose, o que facilitaria a atuação do íon Cl^- como base sobe os prótons do grupo hidroxila, resultando numa forte interação da celulose com o solvente. (Dawsey e McCormick, 1990; Moergesntern e Kammer, 1996)

d) Li^+ e Cl^- Participam como Par Iônico :



Vincendon et al.



Morgenstern et al.

Estes modelos, apresentam o íon Cl^- fortemente ligado ao íon Li^+ solvatado, na forma de um par iônico, onde o íon Li^+ atua como ácido de Lewis e o íon Cl^-, como base de Lewis. Os modelos propostos por Vincendon e por Morgenstern et al., são baseados em estudos de RMN de ^7Li, ^1H e ^{13}C e endossam a forte interação entre os componentes do sistema celulose-LiCl-DMAC. (Saint-Germain e Vincendon, 1983; Morgenstern et al, 1992)

Considerações Termodinâmicas Sobre o Processo de Dissolução de Celulose em LiCl/DMAC

Podemos considerar os seguintes fatores que asseguram a estabilidade das soluções de celulose: (Morgenstern e Kammer, 1996)

1) estabilidade do complexo com o solvente;

2) ação cooperativa dos pares iônicos solvatados com o sistema de ligações de hidrogênio da celulose;

3) atuação extensiva do ânion do par iônico como base de Lewis;

4) extensão espacial do complexo com o solvente.

Usando a terminologia da termodinâmica clássica, de acordo com a Segunda Lei, a energia livre de Gibbs para a dissolução da celulose num solvente, ΔG_{dissol}, expressa-se através de:

$$\Delta G_{dissol} = \Delta H_{dissol} - T\Delta S_{dissol}$$

e deve assumir um valor negativo para a dissolução da celulose em DMAC. Neste sentido, os pontos 1) e 3) garantem um valor negativo para a entalpia de dissolução da celulose, ΔH_{dissol} , uma vez que são negativos os valores das seguintes entalpias:

Tabela 15: Entalpias de Interação no Sistema LiCl/DMAC

Processo	*ΔH, kcal/mol*	*Referência*
dissolução de LiCl em DMAC	-10,47	Paul et al., 1975
interação celulose/DMAC	-6,14	Myasaedova et al., 1991
dissolução LiCl / R-OH	-10,96	Skabichevskii e Klement'eva, 1975

No entanto, apenas fatores entálpicos entre a celulose e solventes apróticos não derivatizantes, como é o caso do sistema LiCl/DMAC, não são suficientes para romper as ligações de hidrogênio nas regiões cristalinas da celulose, sendo necessária a contribuição entrópica para promover sua dissolução. (Phillip, 1993)

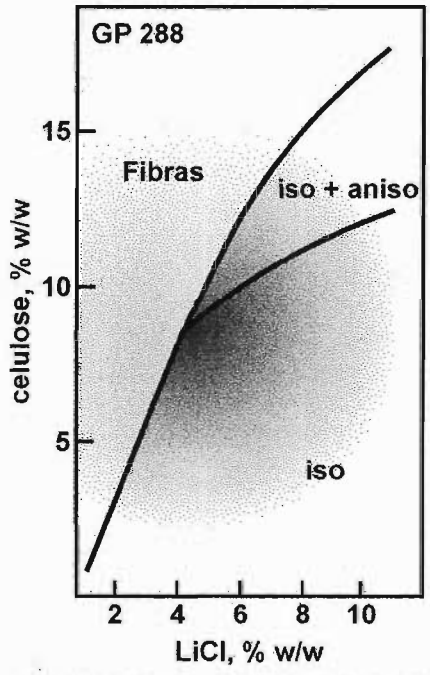
Neste sentido, os fatores 2) e 4) listados acima, referentes respectivamente à ação cooperativa dos pares iônicos solvatados com o sistema de ligações de hidrogênio da celulose e à extensão espacial do complexo com o solvente , possibilitam um ganho na entropia de dissolução, ΔS_{dissol} , que assume um valor

positivo devido à desestruturação do sistema de ligações de hidrogênio intra e intermolecular na celulose. (Morgenstern e Kammer, 1996)

Agregação em Soluções de Celulose em LiCl/DMAC

Devido à forte interação entre as hidroxilas, mesmo solvatadas, as cadeias de celulose exibem grande tendência à formação de agregados moleculares em diversos solventes. (Hudson e Cuculo, 1980; Terbojevich, 1985; Daniel, 1985; Callais, 1986)

Nesse sentido, o sistema LiCl/DMAC não é exceção, como verifica-se na zona anisotrópicas do diagrama de fases do sistema celulose/LiCl/DMAC (Figura adaptada do diagrama de fases experimental)



Para discutir a agregação molecular em soluções de celulose nesse sistema, convém considerar os seguintes tipos de interação intermolecular: *associação* e *agregação*. (Terbojevich et al., 1985)

Associação é a interação intermolecular que envolve um equilíbrio dinâmico de dissociação de grupos de cadeias em cadeias solvatadas livres. A associação intermolecular ocorre num intervalo relativamente amplo de concentração das soluções de celulose (entre 0,2 e 3,8 %), mas não persiste com a diluição infinita. Os aglomerados moleculares costumam apresentar forma indefinida, não havendo uma orientação preferencial das cadeias. A associação é tida como um processo que depende da concentração e ocorre entre cadeias já dissolvidas e solvatadas. (McCormick e Callais, 1985; Bianchi et al., 1985)

Agregação é a interação molecular que leva a agregados estáveis, mesmo em condições de diluição infinita. Estudos de espalhamento de luz e viscosimetria revelaram as seguintes características dos agregados de celulose em soluções de

LiCl/DMAC: (McCormick e Callais, 1985; Bianchi et al., 1985; Terbojevich et al., 1985; Bianchi et al., 1986)

a) os agregados possuem tamanho de aproximadamente 7 moléculas de celulose, alinhadas paralelamente, provavelmente numa organização remanescente da estrutura cristalina;

b) os agregados são estáveis no intervalo de temperatura entre 25 e 120 °C;

A agregação depende basicamente dos seguintes fatores: do tratamento dado à celulose, do GP, da concentração de LiCl e da concentração de celulose.

Segundo Bianchi et al., a solubilidade diminui com o GP e o aumento da concentração de LiCl diminui a diferença relativa de solubilidade entre as celuloses de GP diferentes. (Bianchi et al., 1985)

Esse efeito é relacionado à extensão da formação do complexo de LiCl ao longo da cadeia de celulose, o que promove desagregação. (Dawsey e McCormick, 1990; Morgenstern e Kammer, 1996)

1.10 Derivatização de Celulose em LiCl/DMAC

Possibilidades e Restrições dos Métodos de Derivatização de Celulose

As aplicações dos derivados de celulose são diversas, com a demanda de ésteres e éteres de celulose em alta. Os ésteres são utilizados tipicamente como fibras, filmes e revestimentos, enquanto os éteres são utilizados usualmente como espessantes aquosos. Outros derivados de interesse acadêmico como carbamatos, éteres silílicos, ésteres sulfônicos e compostos halodeoxi são produzidos em escala limitada como ferramentas de elucidação estrutural. (Curtis e Crowley, 1985; Siminionescu, 1990; Dawsey e McCormick, 1990; Toyoshima, 1993)

A funcionalização de celulose em escala industrial é realizada em meio heterogêneo. Tomemos como exemplo a reação de acetilação de celulose, efetuada com uma mistura de anidrido acético (acetilante) e ácido sulfúrico (catalisador). Alguns processos empregam ainda quantidades de ácido acético e água para controlar as condições reacionais. (Krässig, 1986)

Devido ao caráter heterogêneo da reação e à baixa reatividade das regiões cristalinas na celulose, a acetilação nessas condições apresenta alguns problemas, seja do *ponto de vista operacional*: (Toyoshima, 1990)

1) é necessário celulose de partida de alta pureza;
2) o processo requer grandes quantidades de reagentes e energia: utiliza excesso de ácido sulfúrico como catalisador e portanto quantidade equivalente de reagente para sua neutralização, grande consumo de energia para controlar a temperatura da reação, que é exotérmica, grande consumo de energia e necessidade de equipamento complexo para a reciclagem dos reagentes em excesso e dos subprodutos;

ou do *ponto de vista das propriedades dos produtos*: (Callais, 1986)

1) degradação da cadeia de celulose devido à hidrólise ácida e à termólise, levando a produtos de baixo DP e alta polidispersividade;
2) substituição irregular ao longo da cadeia devido ao caráter heterogêneo da reação, levando a produtos com baixa solubilidade, alto índice de agregação e propriedades mecânicas irregulares, o que implica na necessidade de utilizar plastificantes no seu processamento; (Edgar et al., 1998)
3) limitação da gama de produtos produzidos diretamente, restrita a triacetatos, devido à impossibilidade do controle do GS. Por este motivo diacetatos e monoacetatos são produzidos a partir da hidrólise parcial de triacetatos e propionatos e butiratos, a partir de acetatos de GS baixo. (Bogan e Brewer, 1985)

Assim, aplicações mais especializadas, como membranas seletivas, liberação controlada de drogas no organismo e retardantes de chama, requerem derivados sofisticados de celulose e processos de produção onde seja possível o seguinte: (Dawsey e McCormick, 1990; Morgenstern e Berger, 1993; Diamantoglou e Kundinger, 1995)

1) controle do GS desejado;

2) distribuição uniforme dos substituintes na cadeia polimérica;

3) baixo consumo de reagentes, buscando condições estequiométricas;

4) reações laterais desprezíveis;

5) baixa degradação da cadeia de celulose;

6) possibilidade de preparar novos derivados.

Derivatização de Celulose em Soluções de LiCl/DMAC

Dentre os sistemas capazes de dissolver celulose, apenas alguns são convenientes para a funcionalização de celulose, pelas seguintes razões: muitos solventes competem com a celulose nas reações de funcionalização, como é o caso de solventes alcalinos e aminas, enquanto outros degradam celulose extensivamente, como os sistemas de ácido trifluoracético e haletos de alquila.(Diamantoglou e Kundinger, 1995)

Assim, por ser não-derivatizante, apresentar baixa degradação e não concorrer com a celulose como nucleófilo, o sistema LiCl/DMAC tem tido destaque na produção de derivados de celulose.(Dawsey e McCormick, 1990).

Em geral, os métodos preparativos propostos para a dissolução e derivatização de celulose envolvem 3 etapas, representadas esquematicamente na figura abaixo:

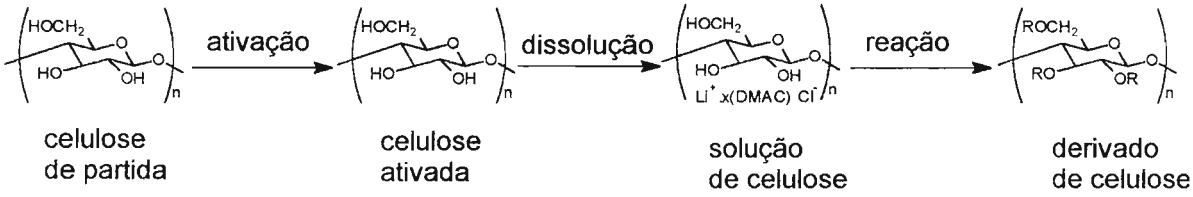


Figura 15: etapas envolvidas na derivatição de celulose em LiCl/DMAC.

Ativação

As características estruturais da celulose fazem necessária a inclusão de alguma etapa ou tratamento de penetração intercristalina do solvente para possibilitar uma dissolução eficiente. Outro objetivo da ativação é também eliminar a água intercristalina da celulose, substituindo-a por moléculas de solvente. As dificuldades em atingir esses objetivos residem na demanda de tempo e reagentes para a penetração intercristalina, no caso da ativação e na possibilidade de colapso das mesmas, no caso da secagem. (Callais, 1986; Morgenstern e Kammer, 1996).

Por outro lado, a não ativação da celulose dificulta o processo de dissolução e leva a soluções com alto índice de agregação e água residual. A presença de agregados cria regiões de derivatização heterogênea, diminuindo a reatividade global da celulose e levando a produtos com propriedades inferiores. A água residual permanece ligada à cadeia de celulose, diminuindo sua solubilidade e reatividade, seja por competição nucleofílica, seja por bloquear o acesso de reagentes às hidroxilas.

No método clássico de derivatização de celulose em LiCl/DMAC, proposto por McCormick e Callais, a etapa de ativação consiste num processo de troca de solventes, na sequência: água, metanol, DMAC. Outros métodos consistem em submeter a celulose de partida a vários ciclos de refluxo em presença do solvente e resfriamento lento até a temperatura ambiente. Ambas as propostas têm inconvenientes que representam um impecílio à sua aplicação industrial: grande consumo de tempo e reagentes, no caso da ativação por troca de solventes e degradação do polímero, grande consumo de energia e longos tempos de dissolução, no caso da ativação por refluxo no solvente. (Callais, 1986; Dawsey e McCormick, 1990)

Dissolução

Após a penetração intercristalina, a superfície dos cristalitos está exposta à ação do solvente e a dissolução ocorre com a formação do complexo de celulose com o par iônico solvatado de LiCl. A complexação leva ao rompimento das ligações de hidrogênio intracristalinas e, assim, à desestruturação dos cristalitos, seguida da solvatação das cadeias. Neste ponto a ativação tem seu reflexo mais marcante, pois em regiões onde a penetração intercristalina não foi eficiente, pode ocorrer a preservação de grupos moleculares coesos e solvatados, porém na forma de agregados, que constituem zonas de derivatização heterogênea. (Terbojevich, 1985)

O tempo e a temperatura de dissolução da celulose variam conforme o processo de ativação prévia, bem como com as características morfológicas da celulose em questão. Por exemplo, Callais e McCormick (1985) reportam que são necessárias 48 horas de agitação a 60 °C para a dissolução de algodão e apenas

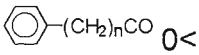
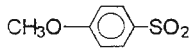
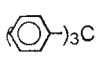
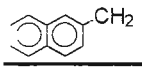
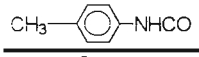
1 hora a 25 °C para a dissolução de celulose microcristalina Avicel PH101, ambas ativadas pelo processo de troca de solventes. (Callais, 1986)

Geralmente, para celulose ativada por aquecimento no solvente, a dissolução leva pelo menos 12 horas. (Edgar et al., 1995)

Derivatização

Uma vez obtida uma solução de celulose, preferencialmente livre de agregados, a reatividade da celulose pode ser explorada para a produção de derivados. Em geral, são produzidos derivados através da reação dos grupos OH da celulose com reagentes adequados (anidridos, haletos de alquila, etc.). A tabela abaixo apresenta alguns exemplos da grande variedade de derivados de celulose preparados em soluções de LiCl/DMAC:

Tabela 16: Exemplos de Derivados de Celulose Preparados em LiCl/DMAC

Substituinte	***GS***
Ésteres	
$CH_3(CH_2)_nCO$ $2< n <6$ e  $0< n <1$	0,8 - 2,7 [a]
$CH_3(CH_2)_nCO$ $2< n <20$	2,8 [b]
CH_3COCH_2CO	2,5 [a]
	1,0 [c]
Éteres	
NaO_2CCH_2	2,3 [d]
$HOCH_2CH_2O$	1,7 [d]
	1,0 [c]
	2,8 [c]
Carbamato	
	2,7 [a]

fonte: [a] McCormick e Callais, 1987; [b] Saramanayake e Glasser, 1993, Edgar et al., 1998; [c] Heinze e Liebert, 1993; [d] Dawsey e McCormick, 1990.

As condições reacionais e o reagente derivatizante empregado dependem essencialmente da reatividade da solução de celulose obtida. Assim, a utilização de reagentes derivatizantes menos reativos, mais convenientes para manuseio e purificação, bem como a possibilidade de eliminar o uso de catalisadores e a

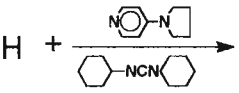
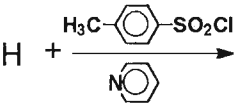
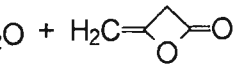
diminuição do tempo e da temperatura de reação, são consequência da maneira como a celulose foi ativada e dissolvida.

Portanto, a possibilidade de aplicar as soluções de celulose em LiCl/DMAC para a produção industrial de derivados de celulose necessita esforços no sentido de obter, de maneira conveniente, uma solução reativa de celulose.

Neste trabalho destacamos o interesse na reação de acilação de celulose, que origina os ésteres alifáticos, onde se enquadram os acetatos de celulose que, dentre os derivados de celulose, é o mais produzido e o de maior relevância econômica. (Curtis e Crowley, 1985; Siminionescu, 1990; Dawsey e McCormick, 1990; Toyoshima, 1993)

As inúmeras propostas de procedimentos preparativos, para a acilação de celulose em LiCl/DMAC podem ser sumarizadas nos exemplos abaixo :

Tabela 17: Alguns Procedimentos de Acilação de Celulose em LiCl/DMAC

Ativação	***dissolução***	***Acilante***	***Condições***
água, metanol, DMAC[a]	agitação: 48 horas a 60°C (algodão) e 1 hora a 25°C (microcristalina)[a]	RCOCl / Piridina $(RCO)_2O$ / H_2SO_4	quantidades equimolares, 8 horas a 25 °C
secagem 80 °C (18 horas) , metanol, DMAC [b,c]	1 hora a 25 °C [b,c]	RCO_2H + 	excesso molar (até 150%) , 48 horas a 25 °C
		RCO_2H + 	excesso molar (100%), 24 horas a 50 °C
Δ a 150 °C e destilação de 25% do DMAC[d]	resfriamento e agitação a temperatura ambiente durante a noite[d]	$(RC)_2O$ + 	quantidades equimolares,1 hora a 110 °C

fonte: [a] McCormick e Callais, 1987; [b] Saramanayake e Glasser, 1993; [c] Sealey et al, 1996; [d] Edgar et al., 1995.

Além de propiciarem a obtenção de soluções de celulose, o êxito dos métodos preparativos apresentados acima é baseado na utilização de catalisadores específicos, geralmente para a geração *in situ* de acilantes reativos a partir de ácidos carboxílicos ou seus derivados funcionais.

A figura abaixo ilustra as reações de formação *in situ* de tais acilantes:

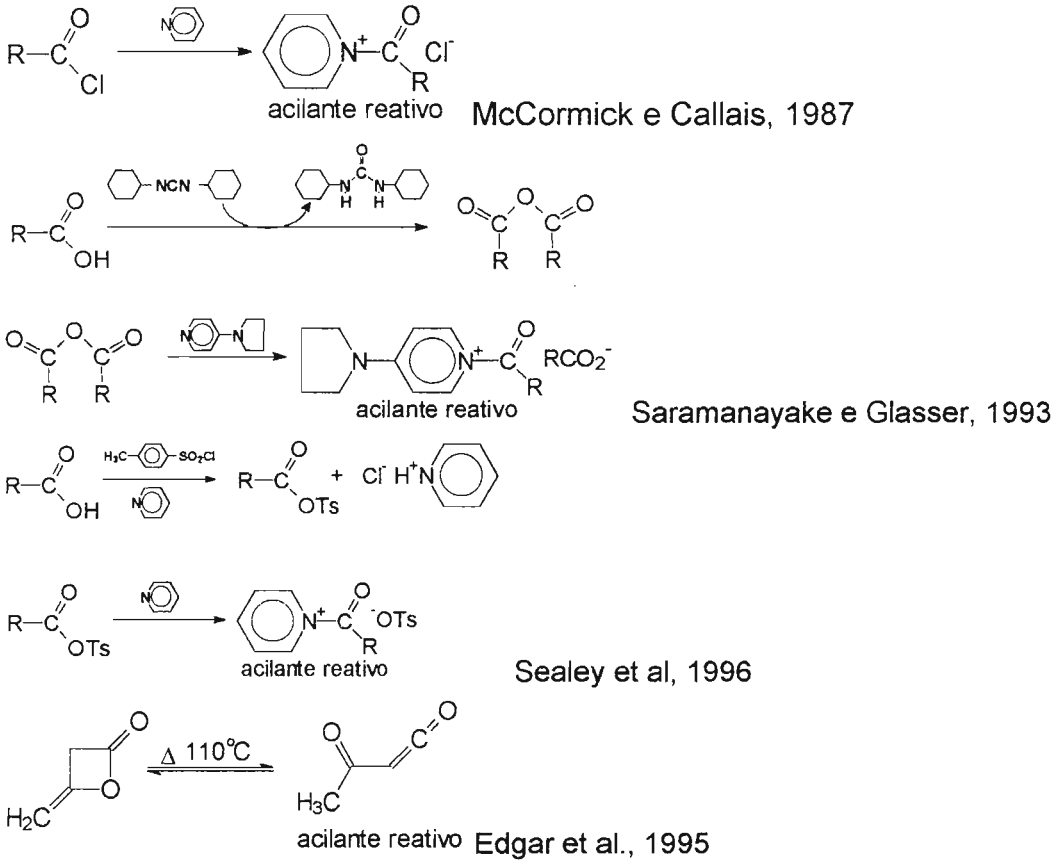


Figura 16: Acilantes reativos gerados in situ , utilizados na acilação de celulose em LiCl/DMAC.

A utilização de acilantes reativos e catalisadores específicos é fundamental, sobretudo, na obtenção de ésteres graxos de celulose (cadeia lateral superior a oito unidades metilênicas), devido à baixa reatividade dos agentes acilantes correspondentes . Porém, a obtenção de acetatos, butiratos e propionatos de celulose, os ésteres de maior relevância econômica, também tem seu êxito vinculado à utilização de acilantes reativos. Isto indica que os métodos de dissolução de celulose propostos ainda não produzem soluções reativas o bastante para a reação direta de celulose, com o agente acilante sem a utilização de catalisadores ou reagentes em excesso. (Diamantoglou e Kundinger, 1995; Ibrahim et al., 1996)

1.11 Horizontes na Química de Celulose

Como fonte renovável mais abundante de material polimérico, celulose é um material que se coloca como alternativa promissora aos polímeros de origem fóssil. As aplicações tradicionais da celulose e seus derivados se estendem por diversos setores industriais: papel, fibras têxteis, explosivos, filtros, tintas e revestimentos, cosméticos, fármacos, filmes e películas, plásticos, para citar apenas os setores de aplicação direta. (Curtis e Crowley, 1985; Bogan e Brewer, 1985)

Porém, apesar das potencialidades deste material, muito esforço há de ser feito para sua manutenção e expansão. Neste sentido, dois pontos são particularmente interessantes. (Simionescu, 1990; Toyoshima, 1991)

Busca de Novas Fontes e Formas de Obtenção da Celulose

O primeiro ponto, é a *busca de novas fontes e formas de obtenção da celulose*, onde podemos destacar as seguintes frentes:

1) Aumento da produtividade da indústria florestal, tornando-a um foco mais atrativo de investimento de capital, tanto mercadológico quanto financeiro;
2) Desenvolvimento de novas espécies vegetais, de alto teor de celulose, fácil processamento e cujos demais produtos sejam matérias primas úteis para processos industriais. Neste caso, a utilização de ligninas e hemiceluloses representaria um aproveitamento de mais de 90% da biomassa, aproximando o aproveitamento do setor celulósico ao do setor petroquímico;
3) Desenvolvimento de fontes não vegetais, como a celulose bacteriana e sua aplicação à produção industrial;
4) Desenvolvimento de novas técnicas de polpação afim de possibilitar o aproveitamento da celulose e também dos demais componentes vegetais produzidos.

Nesta direção, encontra-se, por exemplo, a pesquisa de novas técnicas de polpação, sobretudo em relação ao método organosolv e o aproveitamento de

celulose de outras fontes naturais diferentes do algodão e da madeira, como o bagaço de cana-de-açúcar e o sisal. (Campana Filho et al., 1997; Mattoso et al., 1997; Gomez et al., 1997).

Hiperfuncionalização

O segundo ponto é definido por Toyoshima como *hiperfuncionalização.* A hiperfuncionalização da celulose envolve a produção e caracterização de derivados sofisticados de celulose, cujas propriedades controláveis e seletivas permitem, além da substituição eficiente de outros materiais já existentes, o desenvolvimento de materiais novos.

As novas classes de compostos de celulose podem ser divididas em duas categorias básicas, quanto à composição química e ao grau de funcionalização.

Compósitos de Celulose.

São os materiais obtidos pela reação parcial da celulose com outros polímeros ou materiais, preservando, geralmente, parte das características fibrilares da celulose. Os compósitos de celulose com outros polímeros apresentam propriedades superiores aos componentes individuais.

A substituição de materiais sintéticos por esses derivados de celulose já é corrente em alguns setores, como a indústria automobilística. Neste caso, as propriedades de isolamento termoacústico, absorção de impacto e menor densidade, motivaram a utilização de compósitos de celulose modificada no lugar de materiais totalmente sintéticos. (Schuh e Gayer, 1997)

Derivados de Celulose

Heinze e Liebert definem os novos materiais de propriedades controladas e aplicações altamente seletivas como "smart materials". Alguns novos derivados de celulose encontram-se nesta categoria de "materiais espertos", destinados a aplicações mais sofisticadas, como a produção de membranas para diálise sanguínea, onde as propriedades de transporte e a seletividade são

extremamente sensíveis ao grau e à uniformidade de substituição na celulose. (Diamantoglou e Kundinger, 1995)

Pelas razões levantadas anteriormente, a produção de derivados de celulose em meio homogêneo representa uma resposta promissora para tais demandas. Porém, a produção de derivados de celulose em meio homogêneo ainda não é um processo economicamente viável. Assim, na direção da viabilidade industrial dos processos homogêneos de derivatização de celulose, podemos destacar as seguintes frentes:

- novos métodos de ativação, dissolução e reação e estudo das propriedades e dos fatores que governam ou influenciam esses processos. (Diamantoglou e Kundinger, 1995; Regiani et al., 1999)
- funcionalização regioseletiva de celulose, com o desenvolvimento de grupos protetores para a posição C_6 na UAG, o que é fundamental para a produção de "smart materials". (Kondo, 1997; Heinze e Liebert, 1998)
- funcionalização com objetivos específicos, para aplicação tecnológica e estudo sistemático das propriedades. (Buchanan et al., 1991; Edgar et al., 1998)

2 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo estudar a acilação de celulose sob condições homogêneas de reação, usando o sistema de solvente LiCl/DMAC. Os aspectos de principal interesse são:

I - Desenvolver métodos simples para a preparação de ésteres simples acetatos propionatos e butiratos, e ésteres mistos, como por exemplo, acetatos/butiratos de celulose. As seguintes diretrizes norteiam o desenvolvimento dos métodos preparativos:

a) simplificação das etapas do processo;

b) controle do grau de substituição;

c) atenuação da degradação da celulose;

d) distribuição homogênea dos substituintes ao longo da cadeia celulósica.

II - Estudar a relação entre as características estruturais de celuloses de diferentes fontes (algodão, bagaço, e sisal) e as condições experimentais necessárias para sua dissolução e acilação, utilizando para tanto parâmetros quantificáveis (constantes de velocidade, parâmetros de ativação).

3 Materiais e Métodos

3.1 Celuloses Utilizados

Foram utilizadas as seguintes celuloses, listadas abaixo juntamente com os respectivos métodos de tratamento:

(i) celulose microcristalina *Avicel PH101* da FMC Inc. (Philadelphia), (a partir daqui referida simplesmente como celulose Avicel) usado como recebido;

(ii) celulose de sisal, *Lwarcel*, da Lwarcel Papel e Celulose Ltda (a partir daqui referida simplesmente como celulose de sisal). Esta foi triturada, durante ca. 1 minuto, em moinho de facas tipo Wiley contra tela de aço inox de orifícios de 1 mm de diâmetro;

(iii) celulose de *bagaço de cana de açúcar* (a partir daqui referida simplesmente como celulose de bagaço), polpa obtida anteriormente (processo soda-antraquinona) e triturada como no caso anterior (Ibrahim et al.,1996);

(iv) *linter de algodão* (a partir daqui referido simplesmente como celulose de algodão): cedida gentilmente pelo Prof. A. A. Ibrahim (NRC, Cairo). O algodão foi mercerizado pelo procedimento de Zeronian et al.: 40 g de linter de algodão foram agitados em 2 L de solução 20 g/L de hidróxido de sódio, a 0 °C por 1 hora, sendo o sólido filtrado, lavado com metanol e extraído com metanol em extrator Soxhlet até total eliminação dos resíduos alcalinos. O metanol residual no sólido foi então eliminado por evaporação sob pressão reduzida (2 mmHg) a temperatura ambiente.

(v) *Celulose regenerada* : obtida a partir da saponificação de triacetato de celulose comercial (Fluka) segundo as seguintes etapas (Green, 1963): dissolver 100 g de triacetato de celulose em 500 mL de acetona; após total dissolução, adicionar sob agitação 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio 40 g/L; agitar por 12 horas; filtrar em funil de placa porosa e extrair em Soxhlet com água até total eliminação de resíduos alcalinos; extrair em Soxhlet com metanol por 12 horas; secar a temperatura ambiente sob pressão reduzida por 12 horas.

3.2 Reagentes

Os reagentes comerciais utilizados foram obtidos dos fornecedores Aldrich ou Merck, recebendo o tratamento apresentado:

2,2,6-Trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona (dioxinona): (85%), purificado por destilação sob pressão reduzida (p.e.= 65 °C a 2 mmHg). Usado logo após a purificação.

Acetilacetonato de crômio (III) (CrAcac) :(99,9 %), usado como recebido.

Acetona: grau técnico, purificado por destilação com $KMnO_4$.

Ácido clorídrico: grau analítico.

Ácido trifluoracético: 99%, destilado antes do uso (p.e.= 73 °C).

Anidrido acético: 99%, purificado por agitação com P_2O_5 por 18 horas seguida de destilação sob pressão reduzida (p.e.= 45 °C a 20 mmHg). Usado logo após a purificação.

Anidrido butírico: 99%, purificado como o anidrido acético (p.e.= 75 °C a 10 mmHg). Usado logo após a purificação.

Anidrido propiônico: 99% purificado como o anidrido acético (p.e.= 55 °C a 10 mmHg). Usado logo após a purificação.

Brometo de potássio: grau analítico, seco a 110 °C.

Bicarbonato de sódio : grau analítico.

Cloreto de Lítio: grau ACS, seco em mufla a 300°C por 2 horas e resfriado sob pressão reduzida de 2 mmHg em presença de P_2O_5. Usado no mesmo dia.

Diceteno: 95%, estabilizado com sulfato de cobre(II), purificado por destilação sob pressão reduzida (p.e. = 69 °C a 100 mmHg). Usado logo após a purificação.

Dimetilsulfóxido d_6: 99.9 % D com 0.03% v/v de TMS.

Etanol: 99%, tratado por destilação de etóxido de sódio.

Etilenodiamina: 99 + %, destilado (p.e. 40 °C a 20 mmHg).

Hidróxido de potássio: grau analítico.

Hidróxido de sódio: grau analítico.

Metanol: 99%, tratado por destilação de metóxido de sódio.

N,N-Dimetilacetamida (DMAC): O solvente foi destilado com CaH_2 sob pressão reduzida (p.e.= 80 °C a 10 mmHg) e estocado por até 7 dias sob atmosfera de nitrogênio seco e com peneira molecular 4A ativada (6 horas a 300 °C seguido de resfriamento sob pressão reduzida de 2 mmHg).

Solução alcalina 1 mol/L de Cu(II) em etilenodiamina: preparada a partir de sulfato de cobre, hidróxido de sódio e etilenodiamina, na razão molar 2 etilenodiamina / 1 cobre (II), segundo método ASTM D539.

Solução aquosa padrão de ácido clorídrico: Titrisol Merck.

Solução aquosa padrão de NaOH: Titrisol Merck.

Solução de Karl-Fisher: Merck, sem piridina, conc. mínima 5 mg água/mL.

3.3 Métodos Preparativos

3.3.1 Acilação de Celulose pelo Método de Ativação Prévia por Troca de Solventes (McCormick & Callais, 1986; Callais, 1986)

Ativação: celulose Avicel ou de bagaço, 10 g, são agitados em 1250 mL de água destilada por 12 horas e filtrados em funil de placa porosa para remoção do excesso de água. O material obtido é extraído 4 vezes com 160 mL de metanol seco, sendo filtrado novamente. O material é então extraído 4 vezes com 200 mL DMAC seco

O teor de celulose no material ativado (56 %), foi determinado gravimetricamente a partir de amostras extraídas com água em extrator Soxhlet por 8 horas e secas em estufa sob pressão reduzida de 2 mmHg por 8 horas em presença de pentóxido de fósforo.

Dissolução: num balão de três bocas de 250 mL equipado com um condensador de refluxo com tubo secante, agitador magnético e torneira de vidro conectada à linha de nitrogênio seco, a 2 g de celulose ativada, são adicionados 100 mL de DMAC e 9 g de LiCl secos. A solução de celulose é obtida após agitação a 80 °C, sendo necessárias 3 horas de agitação para bagaço e 1 hora para Avicel.

Acilação: *acilação com cloreto de acetila e piridina*: Após a dissolução, piridina e cloreto de acetila foram utilizados como catalisador e agente acetilante, respectivamente. Em geral utilizou-se excesso molar de 25% dos reagentes acima, adicionados gota à gota, sendo piridina em primeiro lugar. As variações nas quantidades e condições reacionais utilizadas em algumas experiências são explicitadas na discussão dos resultados obtidos.

Acilação com anidrido acético e piridina: nas experiências que envolveram a utilização de anidrido acético, manteve-se a ordem de adição utilizada com cloreto de acetila.

As variações nas quantidades e condições reacionais utilizadas em algumas experiências, são explicitadas no momento oportuno, na discussão dos resultados obtidos.

3.3.2 Acilação de Celulose pelo Método de Destilação Parcial do Solvente, (Edgar et al., 1995)

a)Método Original

Ativação / Dissolução: 2 g de celulose Avicel ou regenerada, sem secagem ou qualquer tratamento prévio, são adicionados a uma solução de 5 g de LiCl seco em 75 mL de DMAC seco sob agitação, num balão de três bocas equipado com: i) uma torneira conectada a uma linha de nitrogênio seco; ii) um condensador de refluxo com tubo secante; iii) um agitador mecânico; iv) agitador magnético. O sistema é aquecido até 150 °C e mantido nesta temperatura por 30 minutos. Susbstitui-se o condensador por uma coluna de destilação tipo "short-path", a temperatura é elevada à 166 °C e 25% do volume de solvente é destilado . Após a destilação, o banho de aquecimento é retirado, resfriando-se o sistema ao ar sob agitação, até a temperatura ambiente. As condições são mantidas por um período de 12 horas, após o qual a celulose dissolve-se completamente, originando uma solução viscosa.

Acilação: a solução é aquecida a 110 °C e anidrido acético (3 equivalentes/UAG) é adicionado lentamente (cerca de 20 minutos) através de um funil de adição com braço lateral de equalização. A temperatura é mantida por mais 1 hora.

b)Método Modificado

Ativação / Dissolução: a 2 g de celulose Avicel ou regenerada, sem secagem ou qualquer tratamento prévio, são adicionados a uma solução de 5 g de LiCl seco em 75 mL de DMAC sob agitação, num balão equipado como no método original (*vide supra*). O sistema é aquecido até 150 °C e mantido nesta temperatura por 1 hora. Após o período de aquecimento, o solvente é destilado e o sistema é resfriado como no procedimento original (*vide supra).* Previamente a acilação, a solução obtida é aquecida a 110 °C por 1 hora.

Acilação: com o sistema a 110 °C, quantidades equimolares de anidridos alifáticos (dependente do GS pretendido) são adicionadas lentamente (cerca de 20 minutos) através de um funil de adição com braço lateral de equalização. A temperatura é mantida a 110 °C por mais 4 horas para completar a reação.

c)Partindo-se de DMAC sem Tratamento

Ativação / Dissolução: 2 g de celulose Avicel ou regenerada, sem secagem ou qualquer tratamento prévio, são adicionados a uma solução de 5 g de LiCl seco em 75 mL de DMAC sob agitação, num balão equipado como no método original (vide supra). O sistema é aquecido até 110 °C em 1 hora, sendo então a temperatura elevada para 150 °C e mantida por mais 1 hora. Após refluxo (ca. 170 °C) por 30 minutos, o solvente é destilado como no procedimento original e o sistema resfriado até 60 °C. As condições são mantidas por um período de 12 horas para dissolução da celulose. Antes da acilação, a solução é aquecida a 110 °C por 4 horas.

Acilação: excesso de anidrido acético (300%) é adicionado lentamente (cerca de 20 minutos) através de um funil de adição com braço lateral de equalização. O

sistema é resfriado até 60 °C, procedendo a reação por um período de 18 horas nesta temperatura.

3.3.3 Acilação de Celulose Avicel pelo Método Desenvolvido Neste Trabalho

Dissolução: 2 g de celulose Avicel (sem secagem prévia) e 5 g de LiCl seco são misturados, sob agitação magnética, num balão de três bocas equipado com: i) uma torneira ligada a uma bomba de vácuo; ii) um funil de adição sem braço lateral de equalização, com a torneira fechada; iii) um condensador de refluxo com a saída tampada com uma tampa de vidro (Figura 17 A, abaixo). 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 17 B, abaixo).

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 17 C, abaixo).[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 e viscosa de celulose.

---

[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.*

Antes da adição de reagentes acilantes, a temperatura do sistema é elevada até 60 °C e mantida por 1 hora.

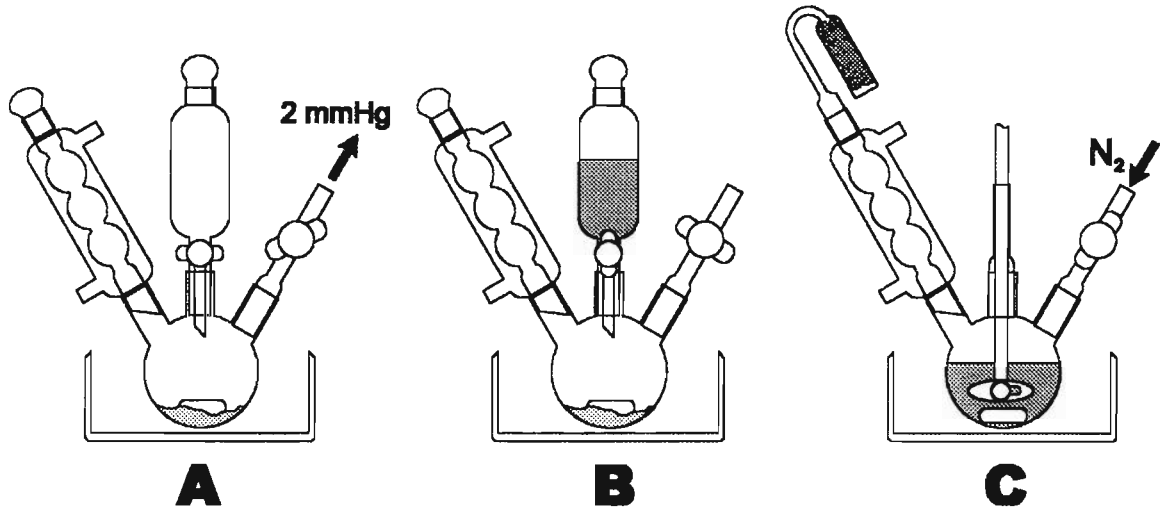


Figura 17: Representação esquemática das etapas do método desenvolvido neste trabalho.

Acilação: *acilação com anidridos*: O anidrido alifático é adicionados lentamente (volume dependente do GS pretendido, cerca de 0,2 mL por minuto) através de um funil de adição, temporariamente colocado na posição da torneira da entrada de N_2. Para a acilação, mantem-se a temperatura em 60 °C por 18 horas.

Acetoacetilação com dioxinona: Dioxinona (3, 4,5 ou 6 equivalentes / UAG) é adicionado gota à gota sob forte agitação. Após a adição, uma trompa d'água é conectada ao sistema para eliminar a acetona formada na reação.[4] A reação procede a 110 °C por 1 hora.

Acetoacetilação com diceteno: Diceteno (3, 4,5 ou 6 equivalentes / UAG) é adicionado rapidamente sob intensa agitação. Após 10 minutos de agitação, a temperatura é rapidamente elevada a 110 °C e mantida por 30 minutos para a reação.

[4] *para evitar a entrada de unidade no sistema reacional, um dedo frio posicionado entre o sitema e a trompa é utilzado como dispositivo de segurança.*

3.3.4 Acilação de Celulose de Alto GP pelo Método Desenvolvido Neste Trabalho

O procedimento desenvolvido para a acilação de celuloses de alto GP, (celuloses de algodão, bagaço e sisal) é essencialmente o mesmo desenvolvido para a celulose Avicel, sendo necessárias apenas as modificações descritas abaixo:

Tratamento prévio: trituração em moinho de facas tipo Wiley para as celuloses de bagaço e sisal, trituração e mercerização para a celulose de algodão, como descrito anteriormente no *item 3.1*.

Ativação/Dissolução: 2 g de celulose e 5 g de LiCl seco são misturados num balão de três bocas, aplicando-se então pressão reduzida de 2 mmHg no sistema, a 110 °C, por 1 hora. Após a adição de 60 mL de DMAC seco, realizado da mesma forma que no procedimento desenvolvido para a celulose Avicel ,o sistema é aquecido a 150 °C por 1,5 horas (0,5 hora a mais que no procedimento usado com celulose Avicel) e resfriado até 40 °C em 2 horas sob intensa agitação mecânica. Após esse período, se obtém uma solução clara muito viscosa de celulose. A temperatura da solução obtida é então elevada até 60 °C por 1 hora antes da adição de reagentes.

Acilação: o anidrido alifático é adicionado lentamente (volume dependente do GS pretendido, com 50% de excesso, cerca de 0,2 mL por minuto) através de um funil de adição, temporariamente colocado na posição da torneira da entrada de N_2. Para a acilação, mantem-se as mesmas condições desenvolvidas para a celulose Avicel, isto é, temperatura de 60 °C por 18 horas.

3.3.5 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 / mL de solução reacional.[5] Os produtos são então agitados durante 2 horas para eliminar os resíduos de anidrido e o correspondente ácido carboxílico, provenientes do meio reacional. O produto é então filtrado em funil de placa porosa e ressuspendido em água destilada (mesmo volume usado na precipitação), para eliminar os excessos de solução salina presente nas fibras.

Após nova filtração em placa porosa e lavagem com água destilada até a neutralidade, o produto é purificado através de extração com água destilada em extrator Soxhlet, por pelo menos 12 horas.

Após a etapa de extração os produtos são 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. Devido à alta carga eletrostática adquirida pelos produtos durante a pulverização, sua manipulação merece especial cuidado para evitar perdas, sobretudo nas etapas de transferência.

3.4 Grau de Substituição (GS) dos Produtos

3.4.1 Ésteres Simples

O GS dos ésteres simples é determinado a partir do teor de ácido carboxílico, em amostras hidrolisadas em meio alcalino. Para tanto, os métodos clássico (Ward Jr et al, 1952) e recomendado (ASTM D1926-95, D817-96) foram otimizados para as características dos produtos obtidos.

Para a determinação do GS de ésteres de celulose, foi utilizado o seguinte protocolo:

---

[5] *em geral 1200 mL de solução de bicarbonato eram empregados.*

1) Pesagem: amostras em triplicata de ésteres de celulose de 0.1 g cada são colocadas em frascos de Erlenmeyer (pesados) de 125 mL e secas em estufa sob pressão reduzida de 2 mmHg a 60 °C por 2 horas. Uma vez resfriadas em dessecador sob pressão reduzida de 2 mmHg a 60 °C por 2 horas, as amostras são pesadas para determinar a massa seca.

2) Hidrólise alcalina[6]***:*** 5,0 mL de etanol aquoso a 70% (v/v, 70 mL etanol para 100 mL de mistura binária) são adicionados às amostras e a três brancos, que receberão o mesmo tratamento das amostras a partir desta etapa. As amostras são tampadas com tampas de polipropileno com pequena folga (de modo a impedir a entrada de material estranho, porém sem propiciar a formação de pressão interna) e mantidas em banho de água a 60 °C por 15 minutos. A seguir, adiciona-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1%, e as amostras permanecem em repouso por 30 minutos. Após resfriamento a temperatura ambiente, 5,0 mL de uma solução 1,0 mol/L de hidróxido de sódio são adicionados cuidadosamente e em seguida as amostras são mantidas em banho de água a 60 °C por 6 horas, sendo agitadas manualmente a cada hora por cerca de 30 segundos. Para os acetatos de celulose, esse tempo de hidrólise mostrou-se suficiente. No caso dos propionatos e butiratos é necessário complementar a etapa de hidrólise com 24 horas adicionais a temperatura ambiente, ou então com 12 horas a 60 °C.

3) Neutralização: Adiciona-se 6,0 mL de uma solução 1 mol/L de ácido clorídrico às amostras. Estas devem permanecer em repouso por pelo menos 2 horas para derivados de celulose Avicel, ou 4 horas para derivados das demais celuloses. Caso seja notada permanência da coloração rósea na superfície da amostra, deve-se aguardar até que tal coloração desapareça, indicando a eliminação dos resíduos alcalinos nas fibras. No caso de acetoacetatos, é comum a obtenção de soluções amareladas que dificultam a visualização do ponto de viragem do fenolftaleína. Neste caso é recomendada a utilização de azul de bromotimol.

4) Titulação: os teores totais de ácido nas amostras e nos brancos são então determinados por volumetria, utilizando-se uma solução padrão 0,1 mol/L de

---

[6] *A adição de reagentes com bureta automática Schott modelo Titronic T200, como dosador.*

hidróxido de sódio. Foi utilizada uma bureta automática Schott modelo Titronic T200, controlada por Titulador Schott modelo 1200, sendo utilizado eletrodo de vidro Schott modelo N6280 na determinação automática do ponto de equivalência.

5) Cálculo do GS: o GS é calculado através da seguinte expressão:

$$GS = \frac{c \times MM_{UAG}}{1 - (c \times (MM_{sub} - MM_H)}$$

onde:

$$c = \frac{(V_a - V_b) \times C_{NaOH}}{m_a}$$

V_a: volume de titulante consumido pelas amostras

V_b: volume médio de titulante consumido pelos brancos

m_a: massa seca das amostras

MM_{UAG}: massa molar da unidade anidra de glicose, 162,14 g/mol

MM_{SUB}: massa molar do substituinte considerado, no caso do grupo acetila, CH_3CO MM_{SUB} = 43,04 g/mol

MM_H: massa molar do hidrogênio, 1,0074 g/mol

3.4.2 Ésteres Mistos

O GS dos ésteres acetato/butirato obtidos foram determinados a partir da razão entre os sinais de próton dos grupos butirila e acetila, no espectro de RMN de ^1H dos produtos, segundo atribuição descrita na literatura. (Tezuka, 1993; Iwata et al., 1992).

Amostras de 20 mg de acetato/butirato de celulose foram secas em estufa sob pressão reduzida de 2 mmHg por 2 horas e dissolvidas em 1 mL de DMSO-d_6 a temperatura ambiente por 18 horas. As soluções foram acidificadas com 1 gota de ácido trifluoracético destilado e filtradas em filtro de teflon de 5μ (Millipore), diretamente em tubos de RMN (Wilmad glass, PP 528, de 5 mm).

Os espectros foram adquiridos em espectrômetro Brucker DRX-500, operando à frequência de 500,13 MHz para ^1H, sendo adotadas as seguintes

condições de aquisição: temperatura: 80 °C; número de varreduras: 125; intervalo de pulso: 1,0 s.

Os sinais correspondentes aos substituintes acetila e butirila foram atribuídos segundo resultados reportados na literatura. (Tezuka, 1993; Iwata et al., 1992).

3.5 Distribuição dos Substituintes Acetila na UAG de Acetatos de Celulose por RMN de ^{13}C

A distribuição dos grupos acetila nas posições 6, 3 e 2 na UAG, foi calculada pela razão das áreas dos sinais correspondentes. Os espectros foram adquiridos nos espectrômetros Brucker DRX-500, operando à frequência de 500,13 MHz para ^{1}H e 125,77 MHz para ^{13}C. (Kamide et al., 1981; Iwata et al.,1992)

3.5.1 Preparação das Amostras

Amostras de 20 mg de acetato de celulose são condicionadas em tubos volumétricos de 1,0 mL e secas em estufa a pressão reduzida de 2 mmHg a 60 °C por 2 horas. DMSO-d_6 , 0,5 mL, foi adicionado a cada tubo, que é firmemente tampado e agitado em agitador de tubos (vórtex) por 5 minutos. CrAcac, 20 mg, é adicionado às amostras, seguido de 0,5 mL de DMSO d_6 (Berger, 1996).

Os tubos são firmemente tampados e agitados em agitador rotatório por 6 horas sob brando jato de ar aquecido (cerca de 60 °C) e novamente agitados por 24 horas a temperatura ambiente. O procedimento é repetido até total dissolução das amostras. As soluções viscosas obtidas são aquecidas novamente a 60 °C e rapidamente filtradas com filtro de teflon 5μ (Millipore), diretamente nos tubos de RMN (Wilmad glass, PP 528, de 5 mm).

3.5.2 Condições de Aquisição do Espectro

Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos a 80 °C através de dispositivo de temperatura variável, sendo acumuladas um total de 10000 varreduras de 16000

(16 k) pontos de memória, com intervalo entre pulsos de 5 segundos, tomando-se como referência o sinal do DMSO-d_6 a 39,44 ppm. Utilizou-se sequência de pulso INVGATE (inverse gatted decoupling), para possibilitar a integração quantitativa dos sinais de ^{13}C das acil carbonilas. Os espectros foram convertidos em arquivos de dados tipo TXT ou DAT e deconvoluídos como curvas de Lorentz em planilha gráfica comercial. A seguir os deslocamentos químicos das acetilcarbonilas das posições 6, 3 e 2 (Kamide et al, 1981; Kowsaka et al., 1988):

Tabela 18: Deslocamentos Químicos das Acetil carbonilas no Espectro de RNM de ^{13}C, em DMSO

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

3.6 Determinação do Grau de Polimerização (GP) dos diferentes tipos de celulose utilizadas e dos acetatos obtidos

O grau de polimerização das celuloses utilizadas e os correspondentes triacetatos foi calculado a partir da massa molecular média determinada por viscosimetria. Para tanto foi usada a equação de Mark-Houwink-Sakurada apropriada, para cada caso, onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e M_w é a massa molecular média ponderada por peso.

a) Celulose:

$[\eta]_{celulose}=(1{,}01 \times 10^{-2})\, M_w^{0,9}$, Cu(II)/etilenodiamina (cuen) a 25,0 °C (Marx-Figini & Schultz,1975)

Previamente à dissolução, o teor de água nas celuloses usadas foi determinado (*vide infra*) em amostras diferentes. As amostras foram pesadas e pré

umidificadas em água para facilitar o processo de dissolução. Todas as soluções foram saturadas com nitrogênio para evitar a degradação oxidativa da celulose durante a preparação das amostras. (ASTM D1795-94).

b) Triacetatos de Celulose:

$[\eta]_{\text{triacetato de celulose}} = (2{,}71 \times 10^{-2})\, M_w^{0{,}75}$, DMAC a 25,0 °C
(Kamide et al., 1979)

As soluções de triacetato de celulose em DMAC são preparadas a partir de amostras de GS superior a 2,85 secas em estufa a 60°C sob pressão reduzida de 2 mmHg por 2 horas. As amostras são dissolvidas com auxílio de agitador de tubos (vórtex), seguido de mistura em agitador rotatório por 48 horas.

Antes das medidas viscosimétricas, as soluções obtidas são filtradas em filtro de Teflon de porosidade 5μ (Millipore) para eliminação de material na forma de gel.

O teor de acetato de celulose nas amostras é determinado gravimetricamente a partir de alíquotas de 1 mL, através de evaporação do solvente em estufa a 60°C sob pressão reduzida de 2 mmHg por 12 horas, ou até peso constante.

As medidas de viscosidade são feitas num viscosímetro capilar tipo Ubbelohde adaptado ao leitor óptico de viscosidade Schott modelo AVS 360. A temperatura foi controlada (± 0,1 °C) por um banho Schott modelo CT1450, sendo introduzido intervalo de 10 minutos entre cada diluição para a devida equalização térmica. As diluições necessárias são efetuadas automaticamente com bureta automática Schott modelo Titronic T200, controlada por Titulador Schott modelo 1200.

Cada valor de viscosidade adotado na determinação do peso molecular é a média aritmética de 3 medidas entre 5, efetuadas para cada diluição. Os dados são adquiridos através de programa de interfaceamento especialmente desenvolvido e o interfaceamento é realizado com PC.

Exemplos das curvas experimentais utilizadas na determinação da viscosidade intrínseca de celulose Avicel e do respectivo acetato obtido, estão apresentados nos *Apêndices A e B*.

3.7 Estudos da Cinética de Dissolução da celulose em LiCl/DMAC

Num balão de três bocas equipado com uma torneira conectada a uma bomba de vácuo, um funil de adição sem braço lateral de equalização e um condensador de refluxo com a saída fechada por rolha de vidro (Figura 17 A), 4 g de celulose (sem secagem prévia) e 10 g de LiCl seco são misturados sob agitação magnética. A pressão é reduzida a 2 mmHg e o sistema é imerso num banho de óleo, com a temperatura controlada com um termômetro eletrônico de contato IKA Labortechnik, modelo ETS-D4.

A temperatura é elevada até 110 °C em 30 minutos e mantida por mais 30 minutos. O sistema é isolado da bomba de vácuo e 120 mL de DMAC seco são adicionados sob pressão reduzida (Figura 17 B, acima).

Após a equalização da pressão interna com nitrogênio seco, o funil de adição é substituído por um agitador mecânico de rotação controlável (IKA Labortechnik, modelo RW 20) e a tampa de vidro no condensador é substituída por um tubo secante (Figura 17 C, acima). O sistema é aquecido até 155 °C em 30 minutos e mantido nessa temperatura por mais 30 minutos sob agitação mecânica constante de 300 rpm. Após esse período, o sistema é resfriado até 40 °C em 2 horas mantendo-se a agitação.

Após atingir 155 °C e durante o resfriamento, alíquotas de 10 mL da suspensão de celulose são retiradas do reator, registrando-se o tempo e a temperatura do sistema no momento da retirada. A celulose não dissolvida em cada alíquota é rapidamente filtrada num funil de placa sinterizada , lavada com 10 mL de DMAC e 100 mL de etanol. As amostras sólidas obtidas são então extraídas com etanol em extrator Soxhlet por 16 horas e secas a temperatura ambiente sob pressão reduzida de 2 mm Hg até peso constante (cerca de 18 horas). A formação de gel durante a etapa de filtração e a alta viscosidade da fase líquida,

inviabilizaram o isolamento de amostras retiradas em temperaturas inferiores a 60 °C.

3.8 Determinação do Índice de Cristalinidade (Ic)

O índice de cristalinidade das celuloses usadas para a preparação de derivados e das amostras usadas no estudo do processo de dissolução, foi calculado a partir de medidas de difração de Raios X e por espectroscopia de Infravermelho.

3.8.1 Ic por Raios X

As amostras foram pulverizadas num moinho de bola e acondicionadas em porta-amostras posicionados horizontalmente em relação ao feixe de Raios X, segundo o método de difração em pó.

A difração da linha CuK no intervalo angular de 10 a 40° (2θ) foi medida num difratômetro Philips X'PERT com passo de varredura de 0,02°, sendo a voltagem e corrente anódica respectivamente 40 kV e 40 mA 15 mm. Uma folha de 15 μm Ni fui utilizada como monocromador. O índice de cristalinidade Ic foi calculado segundo a expressão abaixo :(Zeronian et al., 1992)

$$Ic = 1 - (I_{min} / I_{max})$$

onde I_{max} é o mínimo de intensidade entre 2θ = 18° e 19° e I_{max} é a intensidade para 2θ = 23°.

3.8.2 Ic por Espectroscopia de IV com Transformada de Fourrier

Os espectros foram adquiridos com um espectrômetro Nicolet 510, em pastilhas de KBr (cerca de 2 mg de amostra por 200 mg de brometo de potássio). O

Ic foi calculado como a razão entre as absorbâncias a 1432 cm^{-1}, associada às regiões cristalinas da celulose e a 896 cm^{-1}, associada às regiões amorfas:

$$Ic(Iv) = \text{Absorbância}_{1432} / \text{Absorbância}_{896}$$

(O'connor et al., 1958)

3.9 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras destinadas à caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram retiradas do reator durante a etapa de ativação (150 °C em LiCl/DMAC), segundo o protocolo desenvolvido neste trabalho. As amostras foram filtradas[7], lavadas com 100 mL de DMAC cada, sendo então secas em dessecador sob pressão reduzida de 2 mmHg por 72 horas, ou até peso constante.

As micrografias foram obtidas com um microscópio Leo 440 operando a 15 KV e usando um filamento de tungstênio como fonte de elétrons. As amostras foram secas, recobertas com ouro e micrografadas a temperatura ambiente.

[7] *A filtração deve ser efetuada em funil de placa porosa, rapidamente e à quente.*

3.10 Determinação de Água em Celulose e em DMAC

O teor de água presente nas celuloses utilizadas foi determinado gravimetricamente após secagem em estufa a 80°C sob pressão reduzida de 2 mmHg por 2 horas.

O método de Karl-Fisher foi utilizado na determinação do teor de água em amostras de DMAC, utilizando-se bureta automática Schott modelo Titronic T200, controlada por Titulador Schott modelo 1200, acoplado a um eletrodo condutométrico de platina Schott modelo PT 1400.

3.11 Determinação da Pureza das Substâncias Destiladas do Meio Reacional

A fim de avaliar a possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados, em algumas experiências de acilação de celulose, ao final da etapa de acetilação de celulose de bagaço, um condensador tipo "short-path" foi conectado ao sistema e parte do solvente foi destilado a 10 mmHg e 60 °C.

O solvente obtido é destilado sob pressão ambiente em coluna Vigreux, sendo as diferentes frações coletadas individualmente.

O solvente destilado diretamente do reator e as frações purificadas foram analisadas por cromatografia gasosa. Foi usado um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC 17A-2, equipado com injetor manual, com sistema de "split", e detector FID, e interfaceado com microcomputador, para controle da análise. Foram utilizadas as seguintes condições: Coluna: Supelco SB5 APOLAR; Temp. Coluna: 140 °C; Temp. Injetor: 230 °C; Temp. Detector: 260 °C; gás de arraste: He; volume injetado: 0,1 μL.

3.12 Observação de Partículas Suspensas de Celulose com Polaroid

A presença de partículas suspensas nas soluções de celulose pode ser melhor observada quando uma amostra de solução é posicionada entre duas placas de Polaroid orientadas 90° entre si. A amostra é assim observada contra fonte de luz branca, usualmente uma lâmpada incandescente, conforme esquema abaixo:

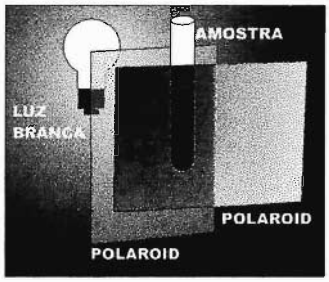


Figura 18: Esquema para inspeção visual de soluções com placas Polaroid

4 Resultados e Discussão

4.1 Comparação entre os Processos Heterogêneo e Homogêneo de Derivatização de Celulose

A consolidação de um método industrial de derivatização em meio homogêneo ainda não é realidade. Assim, a produção de derivados de celulose envolve processos em fase heterogênea, onde o polímero permanece insolúvel no início da reação, resultando num processo relativamente ineficiente.

Muitos dos problemas encontrados na preparação de derivados de celulose em fase heterogênea podem ser reduzidos e até eliminados nos processos em fase homogênea. As vantagens de um sistema como LiCl/DMAC na derivatização de celulose, consistem basicamente no seguinte:

1) preparação de um grande espectro de derivados;

2) obtenção de altos GS em condições reacionais brandas;

3) dissolução da celulose, assegurando uma substituição regular, devido à elevada acessibilidade da sua cadeia frente ao reagente derivatizante;

Porém, a utilização do sistema LiCl/DMAC na produção industrial de derivados de celulose ainda não é economicamente viável, sendo necessário o desenvolvimento de um método de dissolução e acilação mais simples. (Malm et al.,1958; Hiat & Rebel, 1971; Johnson, 1985; Suzuki et al., 1992; Samaranayake & Glasser, 1993; Petrus & Miller, 1995; Ibrahim et al.,1996).

Assim, o desenvolvimento de um método preparativo para a acilação de celulose deve ser norteado segundo os seguintes parâmetros:

1) Simplificação das etapas de dissolução e reação, visando diminuir o tempo empregado e as quantidades de reagentes utilizadas;
2) Obtenção de soluções reativas de celulose, que possibilitem condições mais brandas de reação, o controle do grau de acilação e a

utilização de agentes acilantes menos tóxicos, de menor custo e fácil purificação e manuseio;

3) Diminuição da degradação da celulose possibilitando melhor controle do GP do produto a partir do GP do reagente;

4) Recuperação eficiente e reciclagem dos solventes e reagentes empregados.

O ponto de partida para a proposição de um procedimento é a investigação de métodos existentes. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes a essa etapa de investigação, bem como aqueles que conduziram ao método preparativo desenvolvido neste trabalho.

Nestes estudos foi escolhido como material de partida celulose microcristalina Avicel, por tratar-se de um material bastante empregado e de propriedades bem conhecidas, o que facilita a interpretação e a comparação dos resultados aqui obtidos. (McCormick & Callais, 1985, 1986, 1987; Edgar et al., 1995; Morgenstern et al., 1992;.Gröbe,1989)

Em seguida, serão discutidas as possibilidades de aplicação do método desenvolvido em celuloses de relevância industrial.

4.2 Métodos de Acilação de Celulose Sob Condições Homogêneas de Reação (LiCl/DMAC)

Em geral, os métodos de acilação de celulose em LiCl/DMAC, envolvem 3 etapas, que podem ser esquematizadas da seguinte maneira:

Figura 19: Etapas genéricas de acilação em LiCl/DMAC

As etapas de ativação, dissolução e acilação de celulose, tem respectivamente a finalidade de: promover a penetração intercristalina do solvente; desagregar a estrutura cristalina da celulose e promover a solvatação das cadeias, originando uma solução de celulose; promover a acilação da celulose em solução.

4.3 Método Clássico

O método pioneiro de acilação de celulose em LiCl/DMAC, foi proposto por McCormick e Callais, (McCormick e Callais, 1986; Callais, 1986), podendo ser representado pelo esquema abaixo:

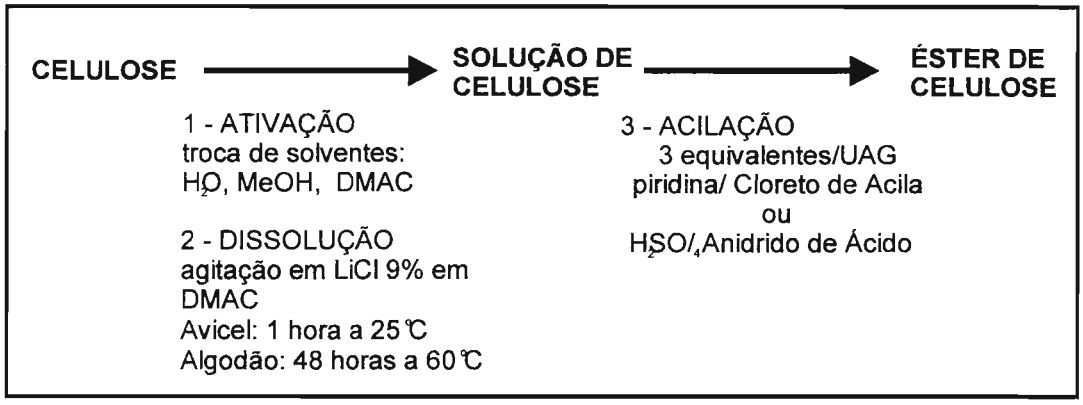


Figura 20: Esquema de acilação usado por McCormick e Callais

Além do aumento da acessibilidade, a ativação proposta por McCormick visa substituir a água presente nas regiões amorfas da celulose por DMAC. O resultado deste tipo de tratamento é o aumento da solubilidade da celulose e a obtenção de uma solução reativa e anidra para a derivatização.

Como sistema acilante, os autores utilizaram cloreto de acila com piridina como catalisador e anidrido acético com ácido sulfúrico como catalisador.

Experiências realizadas em nosso laboratório com celulose de bagaço indicam, no entanto, a necessidade de algumas mudanças no procedimento original. (Ibrahim et al., 1996)

Tabela 19: Acilação de Celulose de Bagaço Ativada por Troca de Solventes:

dissolução	*reação*	*eq. acilante/ UAG*	*GS*	*eq. acilante/ GS*
1 h a t.a[a]	8 h a 25 °C	3,0 AcCl[b] /Py[c]	0,17	18
2 h a 80 °C	8 h a 25 °C	3,0 AcCl /Py	2,00	1,5
2 h a 80 °C	8 h a 25 °C	3,0 AcCl /Py	2,20	1,4
3 h a 80 °C	8 h a 25 °C	4,5 AcCl	2,65	1,7
2 h a 80 °C, 18 h a t.a.	1 h a 80 °C, 8 h a t.a.	3,0 Ac_2O[d] / Py	0,32	10

[a] temperatura ambiente; [b] cloreto de acetila; [c] piridina; [d] anidrido acético

Os resultados acima permitem concluir que são necessárias as seguintes modificações no método de McCormick, para uma aplicação bem sucedida na acilação de celulose de bagaço:

(i) aumento da temperatura de dissolução;

(ii) utilização de excesso de agente acetilante (cloreto de acetila) e catalisador (piridina).

É possível então, considerar as seguintes vantagens e desvantagens deste método:

***Vantagens*:** considerando os resultados aqui apresentados, temos que o procedimento de acilação pode ser utilizado com celulose de diferentes características (como GP e Ic) e origens (Avicel, bagaço, algodão).

Desvantagens: As principais desvantagens do referido procedimento são a morosidade (48 horas para ativação) e a grande quantidade de solventes necessária para ativação (125 mL de água aquecida; 64 mL de metanol seco; 80 mL de DMAC seco / g de celulose).

Outro problema é o sistema acilante utilizado. A experiência 5 na tabela acima, revela que não é possível obter resultados satisfatórios com acilantes menos reativos, como anidrido acético. É claro que os cloretos de acila são menos convenientes que os anidridos correspondentes por serem mais caros, tóxicos e corrosivos. Por outro lado, o uso de anidrido acético/ácido sulfúrico é também problemático devido à degradação da celulose durante a reação.

Essas desvantagens tornam o procedimento inviável para a sua aplicação industrial, apesar do grande valor acadêmico de sua proposição, sobretudo quanto ao grande número de derivados preparados. (vide *Introdução*)

4.4 Simplificações do Método Clássico: Ativação sem Troca de Solventes

Estas modificações tem por objetivo: (i) simplificações de procedimento; (ii) uso de reagentes convenientes; (iii) aumento no rendimento; (iv) possibilidade de recuperação/reciclagem dos reagentes.

A simplificação do procedimento de ativação implica em promover a substituição direta da água intercristalina da celulose pelo solvente. Uma proposta experimental com esta finalidade é o método utilizado por Edgar et al.(Edgar et al., 1994), na acilação de celulose com diceteno e anidridos alifáticos, para produzir ésteres mistos acetato-acetoacetato e butirato-acetoacetato, segundo a reação abaixo:

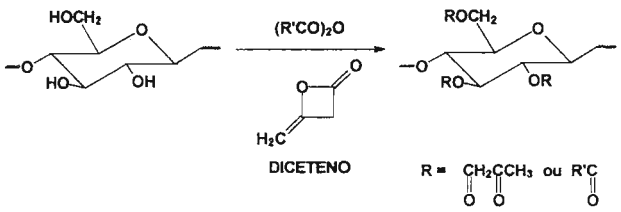


Figura 21: Esquema de reações utilizado por Edgar et al.

O procedimento experimental utilizado por Edgar et al. para a acilação de celulose é mostrado na figura abaixo:

CELULOSE 2 g	DISSOLUÇÃO	SOLUÇÃO DE CELULOSE	REAÇÃO	DERIVADO DE CELULOSE
	1- adicionar 75 ml DMAC		1- Δ a 110 °C, 1 hora	
	2- Δ a 150 °C, 26 minutos		2- adicionar anidrido / diceteno	
	3- adicionar 5 g de LiCl seco		3- manter a 110 °C, 40 minutos	
	4- destilar 25% do DMAC		interromper	
	5- agitar a t.a., 18 horas			

Figura 22: esquema proposto por Edgar et al. para a acilação de celulose

Na proposta dos autores, a ativação por solventes é substituída por um período de aquecimento em DMAC, seguido da destilação de 25 % do solvente. A

penetração intercristalina do solvente a 150 °C e a 166 °C (durante a destilação de parte do solvente) aumenta a eficiência do processo de substituição da água intercristalina por DMAC, diminuindo o tempo de ativação para apenas 36 minutos. A etapa de destilação do solvente elimina do sistema a água proveniente da celulose, condição necessária para a posterior acilação.

No entanto, surpreendentemente, Edgar et al. não reportaram nenhum trabalho sobre a preparação de ésteres sem a acetoacetilação com diceteno, como por exemplo, a produção direta de acetatos de celulose com anidrido acético. Devido a sua simplicidade, consideramos importante investigar a possibilidade de preparar ésteres simples e mistos de celulose *sem a utilização de diceteno*. (Regiani et al., 1999)

Foram realizadas experiências com celulose Avicel e celulose regenerada, seguindo exatamente o procedimento de Edgar et al, porém, sem a utilização de diceteno. Os resultados obtidos estão na tabela a seguir:

Tabela 20: Acetilação de Celulose Segundo Procedimento de Edgar et al., sem a Utilização de Diceteno:

série	*celulose utilizada*	*Ac_2O / UAG[a]*	*GS (± 0.2)*	*Ac_2O / GS[b]*
1	Avicel	4,5	0,9	5
2	Avicel	6,0	1,6	3,7
3	Regenerada	3,0	0,6	5

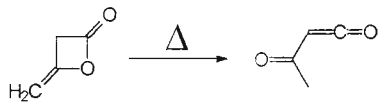
[a] equivalentes de anidrido acético (Ac_2O) adicionada por UAG; [b] razão entre a quantidade de anidrido adicionada e o GS obtido.

Em todas as experiências, o GS dos produtos foi inferior ao desejado, indicando baixa reatividade da solução de celulose frente a anidridos, sem a presença de diceteno, mesmo quando celulose regenerada foi utilizada como material de partida.

Este resultado levantou a seguinte pergunta: O êxito reportado por Edgar et al está relacionado, pelo menos em parte, ao uso de diceteno?

No método preparativo proposto por Edgar et al, a reação de celulose com diceteno/anidridos é conduzida a 110 °C. A essa temperatura, diceteno se

decompõe rapidamente para produzir acetilceteno, um intermediário muito reativo, isolado e carcterizado em matriz sólida: (Clemens, 1986; Wentrup et al., 1994)



DICETENO ACETILCETENO

Figura 23: Obtenção de acetilceteno por termólise de diceteno

Como não encontramos dados cinéticos sobre a reação de nucleófilos, inclusive a reação da celulose com acetilceteno, a reatividade deste será discutida a partir de dados referentes à reatividade de n-butilceteno, análogo funcional do acetilceteno, porém menos reativo. Como nucleófilo, água foi escolhida como modelo, inclusive para a reatividade da celulose. Assim, a 25 °C, as velocidades relativas para a reação (independente de pH) com água são: 81475 : 2,2 : 1,2 : 1, para n-butilceteno, anidrido acético, anidrido propiônico e anidrido butírico, respectivamente. (Larsson e Hansen, 1956; Robertson et al., 1971; Allen et al., 1987)

Vemos que a reação de acetilceteno com água (modelo para celulose), para originar acetoacetatos é muito mais rápida que com qualquer um dos anidridos alifáticos utilizados. Então, no procedimento de Edgar et al., faz sentido supor, que a rápida acetoacetilação da celulose, torna-a suficientemente reativa para uma acilação eficiente, em apenas 40 minutos. É válido, então, considerar o volume do grupo acetoacetila introduzido na celulose, como fator que aumenta sua reatividade frente a subsequente acilação com anidridos. De fato comparando os volumes relativos calculados dos grupos acila, (1 : 1,37 : 1,73 : 1,77, para acetila, propionila, butirila e acetoacetila, respectivamente) nota-se que o volume do grupo acetoacetil é 77% maior que do grupo acetila. (Abraham et al., 1987)

Zeronian e Buschle-Diller demonstraram que baixos graus de acetilação (GS = 0,37 a 0,46) aumentam a reatividade de celulose, em relação à celulose não substituída, devido a inserção de grupos entre as cadeias de celulose. Então, a utilização de diceteno na acilação, tem sua eficiência associada à um reagente acilante que reage pelo menos 40000 vezes mais rápido que o anidrido acético e que introduz um grupo funcional 77% mais volumoso na cadeia de celulose.

que introduz um grupo funcional 77% mais volumoso na cadeia de celulose. Inclusive é interessante notar que no trabalho de Edgar et al., a ordem de adição de diceteno e dos anidridos alifáticos tem um efeito mensurável sobre o GS total obtido, sendo cerca de 9% maior quando o diceteno é adicionado primeiro.

Colocado um problema de reatividade do sistema acilante, as seguintes modificações foram efetuadas no procedimento original de Edgar et al.:

(i) Aumentar o tempo de aquecimento: a suspensão de celulose em DMAC e a subsequente solução de celulose, são aquecidas por 1 hora a 150 °C e a 110 °C, respectivamente;

(ii) Aumentar o tempo de reação: para a obtenção do GS desejado, é necessário estender o tempo de reação de 40 minutos (reações com diceteno) para 4 horas, quando apenas anidridos são utilizados.

As modificações introduzidas estão representadas na figura abaixo:

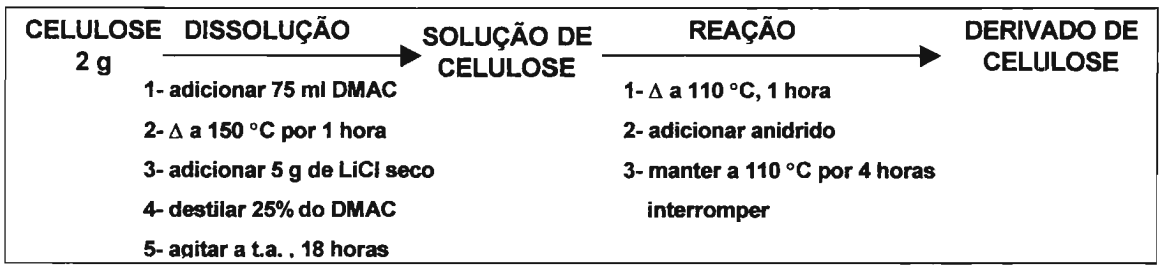


Figura 24: esquema utilizado para a acilação de celulose sem diceteno.

Os resultados obtidos, com a introdução das modificações (i) e (ii), são substancialmente mais satisfatórios, sendo apresentados abaixo:

Tabela 21: Acetilação de Celulose Avicel segundo Procedimento de Edgar et al. Modificado (Figura 24):

série	*Produto*	*Acetilante / UAG*[a]	*GS (± 0.2)*	*Acetilante / GS*[b]
1	Acetato	1 Ac_2O[c]	0.9	1,1
2		2 Ac_2O	1,7	1,2
3		3 Ac_2O	2,8	1,1
4	Propioanto	2 Pr_2O[d]	1,9	1,1
5		3 Pr_2O	2,7	1,1
6	Butirato	2 Bt_2O[e]	1,8	1,1
7		3 Bt_2O	2,7	1,1

[a] equivalentes de acetilante adicionados por UAG; [b] razão entre a quantidade de acetilante e o GS obtido; [c] anidrido acético; [d] anidrido propiônico; [e] anidrido butírico.

Os resultados mostrados na Tabela 21 indicam que as condições experimentais usadas (ver o esquema acima) são adequadas para a obtenção do GS desejado, usando quantidades estequiométricas de anidridos por UAG, sem a necessidade de catalisador, como piridina ou ácido sulfúrico, ou um acilante reativo como coadjuvante, como diceteno. Portanto, as modificações no fator tempo, nas etapas de dissolução e reação, possibilitaram a obtenção de uma solução mais reativa, bem como permitiram que a esterificação com anidridos alifáticos se completasse, resultando em bons rendimentos na introdução de substituintes acila.

Os resultados acima representam uma alternativa promissora ao método clássico de acilação, o que suscitou a investigação dos seguintes aspectos do processo:

a) Possibilidade de Utilização de DMAC Não Seco

A etapa de ativação utilizada por Edgar et al. mostrou-se eficiente na secagem da água presente na celulose. Então, consideramos importante determinar se a água residual na DMAC também poderia ser eliminada nessa etapa, o que possibilitaria a utilização do solvente como recebido (LiCl continuaria a ser usado seco, devido a sua alta higroscopicidade).

Assim, experiências de acetilação de celulose Avicel foram realizadas partindo de DMAC e celulose sem secagem prévia. Os resultados dessas experiências estão apresentados abaixo:

Tabela 22: Acetilação Partindo de Celulose Avicel e DMAC não Secos:

Ac_2O / UAG[a]	***GS (± 0.2)***	***Ac_2O / GS[b]***	***ativação/dissolução***	***Reação***
9,0	2,8	3,2	1. Δ a 150 °C, 1 hora 2. adicionar LiCl seco	1. Δ a 110 °C, 1 hora 2. adicionar anidrido
6,0	1,6	3,7	3. refluxo (170 °C) ,30 min. 4. destilar 25% do DMAC	3. agitar a 110 °C, 4 horas 4. agitar a 60 °C, 18 horas
3,0	0,8	3,7	5. agitar a t.a.[c], 18 horas	

[a] equivalentes de anidrido acético (Ac_2O) adicionada por UAG; [b] razão entre a quantidade anidrido adicionada e o GS obtido; [c] temperatura ambiente.

Comparando as condições de dissolução, partindo de solvente seco (Tabela 21), vemos que a presença da água residual torna necessária a utilização de condições mais drásticas de dissolução, como a inclusão de uma etapa de refluxo a 170 °C, apresentada na Tabela 22 acima. Além disso, o GS dos produtos foi sempre menor que o esperado, sendo necessária a utilização de um grande excesso de anidrido acético, 300%, para a obtenção do GS desejado.

O seguinte experimento, foi então realizado para verificar a eficiência da etapa de destilação na eliminação de água: uma suspensão de 2,0 g de celulose em 69,13 g de DMAC, foi agitada a 150 °C por 1 hora, a temperatura foi elevada para 170 °C e 4 alíquotas do solvente foram destiladas. O teor de água, no solvente de partida e nas alíquotas destiladas foi determinado pelo método de Karl-Fisher e na celulose foi determinado pelo método gravimétrico, resultando no seguinte:

Tabela 23: Eliminação de Água na Etapa de Destilação de 25 % do Solvente:

Amostra	***massa total*** ***± 0,01 g***	***massa H_2O*** ***± 0,01 g***	***% da H_2O inicial*** ***em cada fração***
DMAC + celulose	71,13	0,332 g	100
DMAC destilado[a] (136 – 165 °C)	17,99 g	0,186 g	56
Solução de celulose[b]	53,14 g	0,146 g	44

[a] massa total das quatro alíquotas; [b] valores calculados a partir dos outros dados.

Como vemos na Tabela 23, a substituição da etapa de ativação pela destilação de parte do solvente é limitada à utilização de DMAC seco, uma vez que apenas 56%, da água total do sistema pode ser eliminada nestas condições. É coerente então, supor a necessidade de um excesso de anidrido acético, devido à presença de água residual, quando partimos de DMAC não seco. Neste caso, em condições estequiométricas, partindo-se de 2,0 g de celulose (12,3 mmol UAG ou 37 mmol de funcionalidade OH), são necessários 37 mmol de anidrido acético, para a preparação de triacetato de celulose. Considerando também que, a quantidade de água residual na solução de celulose é 0,146 g (44 % remanescentes), ou seja, 8,1 mmol, seriam necessários 45,1 mmol de anidrido para reagir com a água presente. Porém, os resultados experimentais apresentados na Tabela 23, demonstram que são necessários 111 mmol de anidrido para a triacetilação!

Portanto, a influência da água na reatividade da celulose nesse sistema não deve ser considerada apenas em termos do consumo de anidrido acético pela reação de hidrólise. É plausível propor que a água residual permanece ligada aos grupos hidroxilas da celulose, por meio de ligações de hidrogênio, o que bloqueia a formação do complexo de celulose com LiCl/DMAC. Consequentemente, fica prejudicada a completa solubilização da celulose, o que aumenta a agregação na solução obtida. Isto por sua vez, prejudica a acilação pela formação de regiões não acessíveis aos agentes acilantes, no interior dos agregados. (Terbojevich et al., 1985; Morgenstern et al., 1992)

b) Degradação da Cadeia:

Um dos argumentos levantados por McCormick e Callais sobre a não utilização de temperaturas elevadas para a dissolução de celulose é a possibilidade de depolimerização da celulose. Como as soluções obtidas pelo método de destilação parcial do solvente apresentam coloração levemente âmbar, a possibilidade de depolimerização, durante o processo de dissolução e acilação, foi estudada pela determinação viscosimétrica do GP da celulose regenerada após a dissolução e de triacetatos preparados . Os resultados dessas determinações estão apresentados abaixo:

Tabela 24: Degradação da Celulose no Método de Destilação Parcial do Solvente

Amostra	***GP (± 5)***	***% diminuição no DP***
material de partida: Avicel	155	0,0
celulose regenerada da solução	144	7,0
triacetato de celulose(GS = 2,9)	138	11,0

Os resultados acima demonstram que apesar do aquecimento a 166 °C, necessário para a destilação do solvente, não há degradação significativa na etapa de dissolução. A degradação global da cadeia, também pode ser considerada pequena .

c) Preparação de Ésteres Mistos

O método de acilação de Edgar et al. modificado, foi usado também para a preparação de ésteres mistos, como no seguinte exemplo: celulose Avicel foi triacilada com uma mistura de anidridos acético (0,5 eq. / UAG) e propiônico (2,5 eq. / UAG). O GS total do produto obtido é 2,6, sendo os GS parciais 0,4 e 2,2, para acetil e propionil, respectivamente.

Assim, o método modificado de acilação de Edgar et al., representou um avanço nas possibilidades de aplicação do sistema LiCl/DMAC, sobretudo, nos

seguintes aspectos: simplificação do número das etapas e do esquema reacional; dispensa do uso de catalisadores; uso de acilantes convenientes (anidridos) (McCormick e Callais, 1986)

4.5 Desenvolvimento de um Novo Método de Acilação

Apesar dos avanços, o método de ativação por destilação parcial do solvente tem o inconveniente de aquecer o sistema até o ponto de ebulição do DMAC, o que implica em consumo de energia, aumento de riscos e, pensando na aplicação em escalas maiores, possibilidade de degradação da celulose.

Para simplificar o procedimento de ativação é preciso retirar a água da celulose de outra maneira, suprimindo a etapa de destilação. Nesse sentido, foi verificado a possibilidade de utilizar um procedimento prévio de secagem da celulose a pressão reduzida.

A retirada da água intercristalina da celulose é um ponto chave no sucesso de qualquer procedimento preparativo e a consequência de uma secagem brusca, bem como de uma secagem ineficiente é o prejuízo da solubilidade da celulose e da reatividade das soluções obtidas.

4.5.1 Acilação de Celulose Ativada por Secagem a Pressão Reduzida

Realizamos experimentos onde a celulose foi seca de maneira usual (secagem a pressão reduzida seguida de resfriamento em dessecador e equalização com ar seco) e agitada no solvente. Nesta série de experimentos, as condições de dissolução foram ajustadas para a completa dissolução visual do material de partida. Na tabela abaixo estão apresentados os resultados obtidos:

Tabela 25: Acilação de Celulose Avicel Ativada por Secagem Usual

tempo a 60 °C 2 mmHg	*condições de dissolução*	*equiv. Acilante/ UAG*	*GS*	*equiv. acilante/ GS*
0 h	8 h 100 °C, 18 h a t.a.	4,5 Ac_2O / Py	0.40	11,2
2 h	8 h 100 °C, 18 h a t.a.	3,0 Ac_2O / Py	0,30	10
16 h	2 h 130 °C, 18 h a t.a.	3,0 Ac_2O / Py	0,10	30
56 h	2 h 150 °C, 18 h a t.a.	3,0 Ac2O / Py	0,09	30
2 h	8 h 100 °C, 18 h a t.a.	3,0 AcCl / Py	1,00	3

Os resultados apresentados acima demonstram que a ativação por secagem convencional, seguida de penetração do solvente, apresenta os seguintes inconvenientes:

(i) baixa solubilidade: condições drásticas de dissolução, devido à difusão lenta do solvente na celulose, indicando que ocorre o processo de colapso da fibra (hornification) da celulose durante a secagem (Young, 1986; Hemmingson e Newman, 1995)

(ii) baixa reatividade das soluções obtidas: salienta-se o baixo GS obtido em todas as experiências, apesar das elevadas razões acilante/GS e da utilização de acilantes reativos como cloreto de acetil piridínio, o que se deve, provavelmente a um alto índice de agregação nas soluções, como resultado de uma ativação ineficiente .

Tendo em vista o insucesso do método usual de ativação por secagem a pressão reduzida, o seguinte procedimento foi desenvolvido para a acilação de celulose:

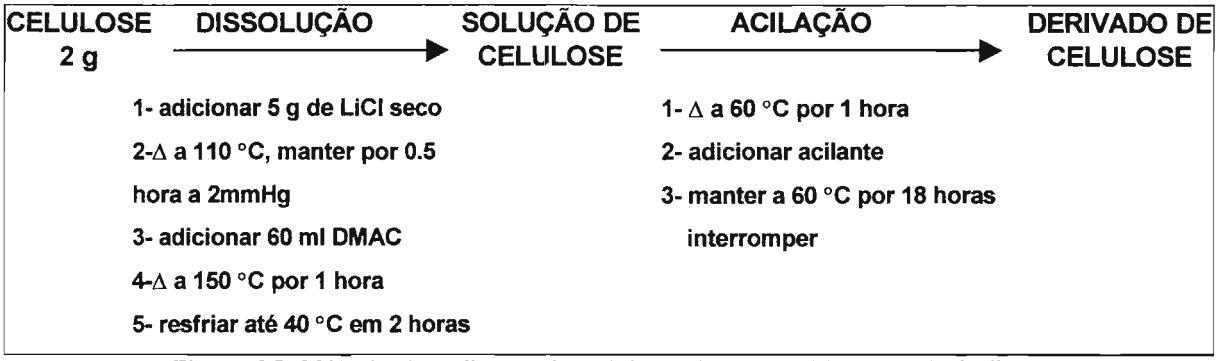


Figura 25: Método de acilação de celulose desenvolvido neste trabalho

A tabela abaixo apresenta os resultados das acilações de Avicel, com anidridos acético, propiônico e butírico, realizadas com o procedimento desenvolvido.

Tabela 26: Acetilação de Celulose Avicel segundo Procedimento Desenvolvido neste Trabalho (Figura 25):

série	*Produto*	*Acetilante / UAG*[a]	*GS (± 0.2)*	*Acetilante / GS*[b]
1		1 Ac_2O[c]	1,0	1
2	Acetato	2 Ac_2O	1,8	1,1
3		3 Ac_2O	2,7	1,1
4		1,25 Pr_2O[d]	1,2	1,04
5	Propioanto	2 Pr_2O	1,7	1,2
6		3 Pr_2O	2,7	1,1
7		1 Bt_2O[e]	0,8	1,25
8	Butirato	2 Bt_2O	1,7	1,2
9		3 Bt_2O	2,7	1,1

[a] equivalentes de acetilante adicionados por UAG; [b] razão entre a quantidade de acetilante e o GS obtido; [c] anidrido acético; [d] anidrido propiônico; [e] anidrido butírico.

Os resultados acima revelam que o método desenvolvido tem os seguintes atrativos:

a) Simplicidade e Rapidez na Etapa de Ativação/Dissolução

No método de ativação desenvolvido, a adição de solvente é realizada sob pressão reduzida, a 110 °C, o que favorece uma rápida e eficiente penetração do mesmo na celulose, possibilitando a obtenção de soluções reativas.

Além do aspecto referente à penetração do solvente, a secagem da celulose pelo novo método de ativação foi experimentalmente comprovada. Para tanto, foram retiradas alíquotas do sistema, após total dissolução da celulose e o solvente foi destilado. Utilizando o método de Karl-Fisher, não foi detectada água no solvente destilado das alíquotas. Isto indica que o procedimento de secagem foi eficiente. eliminando, além da água superficial, resíduos de água que pudessem estar ocluídos na estrutura da celulose e que, somente após a dissolução do material de partida, seriam mensuráveis.

b) Obtenção de Soluções Reativas de Celulose: Reprodutibilidade e Obtenção de Ésteres Mistos

Ésteres simples de celulose foram obtidos utilizando-se quantidades equimolares de anidridos alifáticos, sem a necessidade de catalisadores nem excessos, o que contrasta favoravelmente, por exemplo, com a acilação de celulose Whatman CF-11 (GP = 194), efetuada com anidrido propiônico/amina terciária (excesso molar de anidrido de 88 a 144%), ou ainda, com anidrido butírico/amina terciária (excesso molar de anidrido de 25 a 67%). (Saramanayake e Glasser, 1993)

Isto indica que a solução de celulose obtida é reativa, possibilitando não só o controle do GS, mas boa reprodutibilidade nos resultados, uma vez que os dados apresentados na Tabela 26 representam o valor médio de 4 experiências e apresentam um pequeno desvio padrão.

Além dos ésteres simples preparados, celulose Avicel foi triacilada com uma mistura de anidrido acético (0,5 eq. por UAG) e anidrido butírico (2,5 eq. por

UAG). Obteve-se éster misto acetato-butirato com GS total 2,5, sendo os GS individuais 0,4 e 2,1, para acetil e butiril.

A reatividade observada para as soluções de celulose obtidas reforça as vantagens do método de ativação/dissolução desenvolvido, marcando sua diferença frente ao método convencional de secagem e indicando a viabilidade da simplificação que a etapa de ativação desenvolvida representa.

c) Baixa Degradação da Cadeia de Celulose

A degradação da cadeia nas etapas de secagem/dissolução e subsequente acilação, foi avaliada da mesma maneira que no método anterior , isto é, através da determinação do GP de alíquotas retiradas após a dissolução completa da celulose e do GP de triacetatos. Os resultados destas determinações estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela 27: Extensão da Degradação da Cadeia de Celulose no Método Desenvolvido

amostra	*GP, (± 5)*	*% diminuição do GP inicial*
material de partida: Avicel	155	0
celulose regenerada da solução	150	3
triacetato de celulose[a]	143	8

[a] GS 2,9

Comparando a degradação da cadeia da celulose Avicel neste método, com a degradação ocorrida no método de Edgar et al. modificado, vemos que os resultados são ainda melhores. Isto significa que o prolongamento no tempo de aquecimento a 150 °C, de 30 minutos no procedimento de Edgar et al. modificado, para 60 minutos no presente procedimento , degrada menos a cadeia de celulose que o intervalo de tempo a 166 °C, necessário à destilação do solvente. Também a degradação global foi menor, diminuindo em 3%.

É interessante notar que as soluções de celulose obtidas neste método também apresentavam coloração levemente âmbar, o que faz supor que este critério não é propriamente adequado, para concluir sobre a degradação da cadeia de celulose.

d) Economia de Tempo e DMAC

O processo de secagem e dissolução da celulose Avicel leva, ao todo, apenas 4 horas, contra cerca de 19 horas para o método de Edgar et al. modificado e mais de 48 horas para o método clássico. O tempo que seria utilizado na dissolução pode ser usado na acilação, permitindo que esta seja efetuada sob condições mais brandas, isto é a 60 °C, ao invés de 110 °C, como é necessário na acilação pelo método de Edgar et al. modificado.

Além disso utiliza uma quantidade 20 % menor de DMAC que o método de Edgar et al. modificado e apenas 23% do volume total utilizado no método clássico.

4.5.2 Limitações das Reações de Acetoacetilação

Tendo em vista os resultados satisfatórios obtidos na acilação com anidridos, o método preparativo desenvolvido foi utilizado também na preparação de ésteres acetoacetatos, partindo-se de dois agentes acetoacetilantes: diceteno e 2,2,6-trimetil-4H-1,3-dioxin-4-ona (dioxinona). Ambos geram acetilceteno *in situ*, porém, dioxinona é menos reativa, sendo apontada como um substituto conveniente ao diceteno na acetoacetilação de álcoois e aminas(Clemens, 1986).

Porém, ambos os reagentes mostraram-se ineficientes na acetoacetilação de celulose. O GS máximo obtido para os acetoacetatos foi 2,0, seja com a utilização de 3, 4,5 ou 6 equivalentes de acetoacetilante por UAG de celulose.

Uma vez que a presença de água nas soluções de celulose obtidas foi descartada pelo método de Karl-Fisher, o fato do sistema não apresentar rendimento esperado foi atribuído a reações laterais competitivas com a

acetoacetilação, que o acetilceteno gerado *in situ* pode sofrer. Tais reações são documentadas na literatura e resultam em produtos estáveis, tanto no caso do diceteno, quanto no caso da dioxinona. (Clemens, 1986).

O quadro a seguir apresenta as reações em questão no sistema celulose/acetoacetilante, para os dois casos testados:

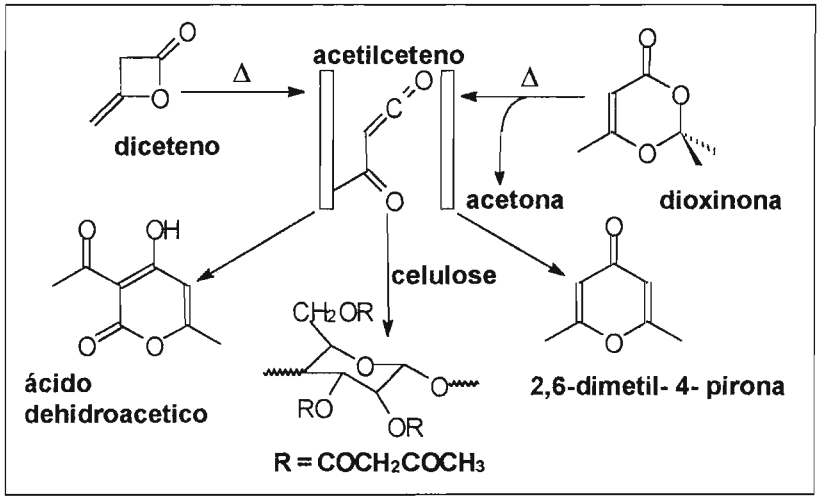


Figura 26: Reações secundárias em sistemas acetoacetilantes

4.6 Aplicação do Método Desenvolvido a outros Tipos de Celulose de Importância Industrial: Celuloses de Algodão, Bagaço e Sisal

Um dos fatores que determina a viabilidade industrial de um procedimento para a modificação química de celulose é sua aplicação para diferentes celuloses de partida. (Simionesku, 1989; Toyoshima, 1990)

A aplicação direta do procedimento desenvolvido em celulose de bagaço não resultou em soluções límpidas de celulose, sendo necessárias modificações experimentais.

A tabela abaixo apresenta algumas experiências preliminares realizadas neste sentido:

Tabela 28: Experiências Preliminares de Dissolução de Celulose de Bagaço.

tempo de aquecimento em LiCl/DMAC a 150 °C (após 1 hora de secagem a 2 mmHg, a 110 °C)	***resultado***
60 minutos	suspensão viscosa
90 minutos	solução límpida e viscosa
30 minutos, (2 ciclos de aquecimento e resfriamento a 40 °C)	suspensão viscosa

Assim, foram introduzidas modificações no procedimento desenvolvido, para possibilitar sua aplicação na acilação de outros tipos de celulose. O esquema abaixo apresenta o procedimento modificado:

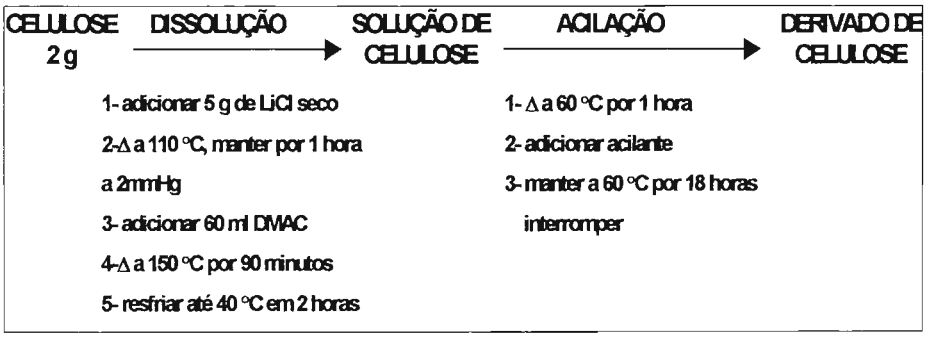


Figura 27: Método de acilação de celulose desenvolvido neste trabalho, modificado para a acilação de outros tipos de celulose

Em relação ao procedimento de acilação para a celulose Avicel, vemos que as seguintes modificações são necessárias para a obtenção de resultados satisfatórios, com as celuloses de diferentes origens:

(i) aumento do tempo de aquecimento na etapa de dissolução: 60 minutos para Avicel e 90 minutos para celuloses de outros tipos.

(ii) utilização de excesso de acilante: anidridos são empregados em excesso de 50 %, em relação ao GS pretendido.

Porém, como no caso de Avicel, o método é conveniente para a acilação de celulose de bagaço de cana de açúcar, sisal, bem como para algodão, pela sua

simplicidade e eficiência. Na tabela abaixo, estão apresentados os resultados que demonstram as potencialidades do método na preparação de ésteres de celulose:

Tabela 29: Acilação de Celuloses Usadas como Matéria prima Industrial

celulose	*Produto*	*Acetilante / UAG*[a]	*GS (± 0.2)*	*Acetilante / GS*[b]
Sisal	acetato	4,5 Ac_2O[c]	3,0	1,5
		3,0 Ac_2O	2,0	1,5
		1,5 Ac_2O	1,0	1,5
	propionato	3,0 Pr_2O[d]	2,0	1,5
		1,5 Pr_2O	1,0	1,5
	butirato	4,5 Bt_2O[e]	3,0	1,5
		1,5 Bt_2O	0,9	1,7
Bagaço	acetato	4,5 Ac_2O	3,0	1,5
		3,0 Ac_2O	2,2	1,4
		1,5 Ac_2O	1,2	1,2
	propionato	2,0 Pr_2O	1,3	1,5
		3,0 Pr_2O	2,1	1,4
	butirato	1,5 Bt_2O	0,8	1,9
		3,0 Bt_2O	1,7	1,7
Algodão	acetato	4,5 Ac_2O	0,9	1,7
		3,0 Ac_2O	1,9	1,6
		1,5 Ac_2O	2,9	1,5
	propionato	1,5 Pr_2O	0,9	1,7
		3,0 Pr_2O	1,8	1,7
	butirato	3,0 Bt_2O	1,7	1,7
		1,5 Bt_2O	0,8	1,9

[a] *equivalentes de acetilante adicionados por UAG;* [b] *razão entre a quantidade de acetilante e o GS obtido;* [c] *anidrido acético;* [d] *anidrido propiônico;* [e] *anidrido butírico.*

É relevante ressaltar que o método mostrou-se bastante reprodutível, uma vez que os valores de GS acima são a média de quatro experiências. A razão entre a quantidade de anidrido adicionada e o GS é 1,5±0,1 para todos os casos, o que indica um ótimo controle do GS dos produtos, em função da quantidade de anidrido adicionada.

Dentro de uma abordagem preparativa, apesar da necessidade de aumentar o tempo de aquecimento durante a etapa de dissolução e de utilizar 50% em excesso de reagente acilante, o presente método mostra-se versátil e vantajoso, tendo em vista os aspectos discutidos seguir.

a) Simplicidade do Processo de Dissolução

No presente método, o material de partida necessita apenas de trituração, ou processo simples de mercerização (no caso do algodão), o que contrasta com métodos mais complexos e dispendiosos, como a ativação por solventes. A secagem a pressão reduzida mostrou-se igualmente eficiente em materiais fibrosos, fato constatado pela não detecção de água em alíquotas da solução de celulose, analisadas pelo método de Karl-Fisher. O método aqui proposto possibilita ainda a dissolução de celuloses de alto GP em apenas 4,5 horas, ao invés de 20 horas, ou 48 horas, como métodos reportados por outros autores. (McCormick e Callais, 1985,1986 e 1987; Callais, 1986; Edgar et al, 1995)

b) Obtenção de uma Solução Reativa de Celulose de Alto GP

A Tabela 29 demonstra as possibilidades de obtenção direta de acetatos, propionatos e butiratos, com controle do GS de 1 a 3. Também foram realizadas experiências onde celulose de bagaço foi acilada com anidrido acético (0.5 eq. / AGU) e butírico (2,5 eq. / UAG), adicionados simultaneamente. Obteve-se ésteres mistos acetato-butirato de GS médio total 2,2 (1,8 butiril e 0,4 acetil).

Apesar da utilização de 50% em excesso de acilante, as condições reacionais aqui adotadas demonstram que o método de dissolução empregado,

explora mais a reatividade da celulose em solução e que o procedimento proposto é vantajoso quando comparado com outras propostas, nos seguintes pontos:

(i) não necessita catalisadores, como aminas terciárias e ácidos nem a utilização concomitante de acilantes muito reativos, como diceteno.(McCormick e Callais 1987; Saramanayake e Glasser, 1993; Edgar et al, 1995)

(ii) o excesso de anidrido utilizado é pequeno se comparado com outros procedimentos.(McCormick e Callais 1987; Saramanayake e Glasser, 1993; Edgar et al., 1995; Diamantoglou e Kundinger, 1995; Ibrahim et al., 1996)

(iii) as condições de dissolução e reação adotadas, promovem baixa degradação da celulose de partida, como foi constatado pela determinação do GP das celuloses de partida e dos respectivo triacetatos.

Tabela 30: Degradação durante as Etapas de Dissolução e Acilação

amostra	***GP***	***% diminuição do GP***
bagaço		
inicial	800	0
celulose regenerada de solução	790	1,3
triacetato	740	7,5
sisal		
inicial	680	0
celulose regenerada de solução	680	0
triacetato	640	5,8
Algodão		
inicial	920	0
celulose regenerada de solução	900	2,2
triacetato	870	5,4

c) Recuperação/Reciclagem dos componentes do sistema

Do ponto de vista da viabilidade industrial de um processo é essencial considerar a reciclagem de materiais e subpropdutos das reações principais. (Toyoshima, 1993; Phillip, 1993; O'Driscoll, 1996)

Por exemplo, na produção industrial de acetatos de celulose, o ácido acético utilizado é reciclado da seguinte forma:

(i) soluções aquosas 25-35 % de ácido acético são retiradas do reator.
(ii) os resíduos em suspensão são removidos por filtração
(iii) o ácido acético é separado em extrator com solventes como benzeno, acetato de etila e metil-etilcetona
(iv) ácido acético glacial é obtido após destilação em coluna de fracionamento

O processo consome cerca 1-2,5 kcal/g de ácido acético reciclado e tem rendimento em torno de 90%.(Krässig, 1979)

Além do aspecto econômico que a reciclagem representa, há a questão do impacto ambiental do solvente. Neste ponto, DMAC é considerado potencialmente nocivo para o meio ambiente. (O'Driscoll, 1996).

Assim, para complementar o desenvolvimento e aplicação de um método preparativo no sistema LiCl/DMAC, a possibilidade de reciclagem dos componentes do sistema foi verificada da seguinte maneira: ao final da preparação de triacetato de celulose de bagaço, o solvente foi destilado diretamente do reator, sendo esta fração coletada e re-destilada. (*vide Materiais e Métodos*).

O resultado da análise cromatográfica, bem como o rendimento e a pureza de cada reagente recuperado, estão apresentados abaixo:

Tabela 31: Análise Cromatográfica de Reagentes Reciclados (*cromatogramas: vide Apêndice C*)

Temp., °C	**116-118 °C**	**137-139 °C**	**164-166 °C**
DMAC	0,76 %	1,58 %	99,76 %
Ácido acético	97,28 %	0,13 %	0,03 %
Anidrido acético	1,96 %	98,29 %	0,04 %
Massa	1,31 g	1,78 g	38,75 g

Tabela 32: Rendimento e Pureza dos Reagentes Recuperados

Reagente	**Massa inicial**	**Massa purificada**	**pureza, %**	**rendimento, %**
DMAC	78,65	38,75	99,76	49,3
Ácido	2,22[a]	1,78	97,28	80,32
Anidrido	1,88[b]	1,31	98,29	69,80

[a] calculado a partir da quantidade de ácido acético produzido na reação de triesterificação; [b] calculado com base no excesso do anidrido adicionado para a triacetilação de bagaço.

Embora os rendimentos não sejam otimizados, as purezas obtidas significam que DMAC e anidrido acético podem ser diretamente reciclados no processo.

4.7 Influência das Propriedades Físicas da Celulose em sua Solubilidade e Reatividade em Soluções de LiCl/DMAC

A aplicação do método desenvolvido neste trabalho para a acilação de celulose exigiu modificações no procedimento experimental, devido às diferenças nas caracterísitcas dos materiais de partida utilizados.

A necessidade de modificações é também reportada por outros autores. Alguns exemplos são apresentados na tabela abaixo, que apresenta diferenças nas condições de dissolução empregadas:

Tabela 33: Métodos de Dissolução Propostos para Diferentes tipos de Celulose

celulose	*tratamento prévio*	*condições de dissolução*
algodão[b]	troca de solventes	agitação LiCl 5,1% em DMAC
regenerada[b]	troca de solventes	agitação LiCl 2,5% em DMAC

[a] McCormick e Callais; [b]Kimihiru et al., 1992; [c]este trabalho.

Isto levanta a seguinte questão: qual é a relação entre as características estruturais da celulose e as condições experimentais empregadas?

As diferenças estruturais das celuloses utilizadas, podem ser consideradas em três níveis:

(i) estrutura primária, quantificada pelo GP, que influência as propriedades moleculares de um polímero;

(ii) estrutura secundária, quantificada pelo Ic, pois celulose é um polímero semicristalino, o que resulta em regiões do material com diferentes acessibilidades ao solvente;

(ii) estrutura terciária, representada pela organização fibrilar, que é decorrente da fonte natural da celulose, sendo a primeira estrutura a ser modificada em processos de dissolução.

A tabela a seguir apresenta as diferenças estruturais dos quatro tipos de celulose utilizados no procedimento desenvolvido de acilação :

Tabela 34: Comparação entre as Características Estruturais de Celuloses Avicel, Algodão, Bagaço e Sisal.

Celulose	*GP*	*Ic*	*tipo de partícula*
Avicel	150	0,79	pó 100 mesh
Sisal	680	0,80	
Bagaço	800	0,82	fibras
Algodão	920	0,86	

Uma vez consideradas essas diferenças, a discussão da sua influência sobre as condições de dissolução e acilação foi estudada, nas etapas de um método de derivatização em LiCl/DMAC: ativação, dissolução e acilação.

4.7.1 Ativação

No procedimento desenvolvido, a etapa de ativação consiste no aquecimento da celulose em LiCl/DMAc após secagem a pressão reduzida de 2 mmHg. Para engendrar uma discussão centrada na etapa de ativação é necessário levar em conta o seguinte:

(i) a água intercristalina foi efetivamente eliminada da estrutura da celulose, como foi comprovado por análise de Karl-Fisher nas soluções obtidas;

(ii) as regiões cristalinas não estão colapsadas na celulose seca, uma vez que esta dissolve-se após algumas horas, o que não ocorre com o material colapsado, que apresenta porções inacessíveis ao solvente. (Terbojevich, 1985; Callais, 1986; Young, 1986; Klausmeier, 1986; Hemmingson e Newman, 1995)

Uma vez que o Ic das celuloses utilizadas é relativamente próximo, levando em conta as proposições acima, a questão fundamental no aumento do tempo de ativação (60 minutos para Avicel e 90 minutos para bagaço, sisal e algodão) é, essencialmente, a penetração do solvente no material e portanto, a desagregação de sua estrutura fibrilar durante o período de aquecimento em LiCl/ DMAC.

Afim de avaliar o progresso da penetração do solvente, um estudo comparativo foi realizado com amostras de celulose Avicel, bagaço e sisal: seguindo o protocolo desenvolvido neste trabalho, alíquotas foram retiradas do reator durante a etapa de ativação. Após tratamento para eliminar o solvente, micrografias do material recolhido foram obtidas por MEV.

A figura abaixo apresenta as micrografias de amostras retiradas a diferentes tempos, durante a etapa de ativação:

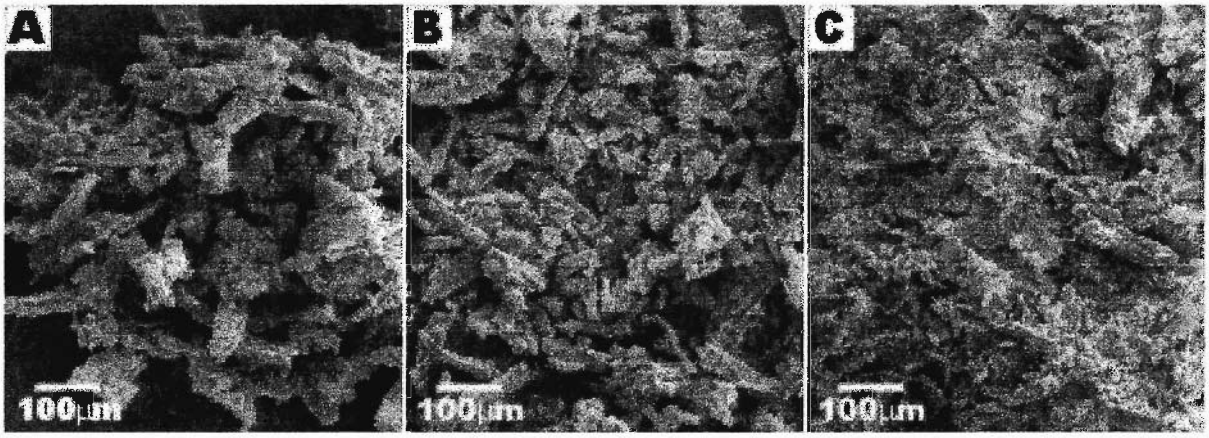


Figura 28: Micrografias de celulose Avicel retiradas do reator durante a etapa de ativação a 155 °C em LiCl/DMAC: A= início; B= 60 minutos; C= 90 minutos.

As micrografias A-C na Figura 28 acima, demonstram que 60 minutos de aquecimento em contato com o solvente, são suficientes para uma desagregação dos cristalitos constituintes de Avicel. Após 90 minutos, esse processo mostra-se bastante avançado.

Em contrapartida, as micrografias de bagaço (A-C) e sisal (D-F na Figura 29 abaixo), aparentemente não apresentam uma desagregação estrutural tão acentuada, mesmo após 90 minutos. Como observa-se na figura abaixo:

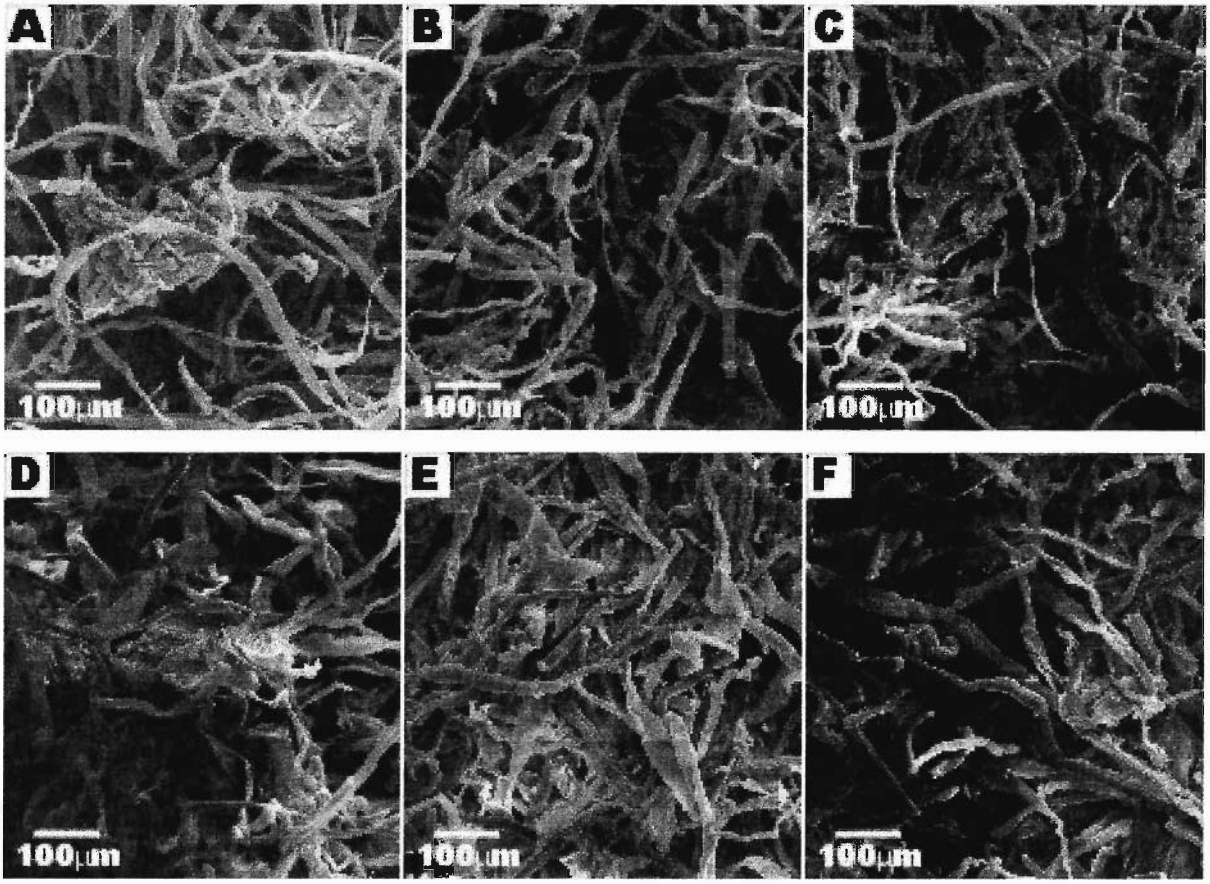


Figura 29: Micrografias de celulose retiradas do reator durante a etapa de ativação a 155 °C em LiCl/DMAC. Bagaço : A= início; B= 60 minutos; C= 90 minutos. Sisal: D= início; E= 60 minutos; F= 90 minutos.

Nota-se apenas a desagregação de agrupamentos de fibras e a formação de fibras mais finas. Isto poderia ser interpretado como evidência da necessidade de um período maior de ativação, porém, os resultados obtidos na preparação de soluções, mostram que esse período de aquecimento é suficiente para a ativação de celuloses de natureza fibrosa, indicando que há penetração efetiva do solvente.

Neste caso, para avaliar o efeito da ativação sobre a estrutura é necessário considerar a integridade física da superfície da fibra, dispondo para tanto de micrografias com uma ampliação maior. Com esse objetivo, foram obtidas as micrografias abaixo, que são ampliações de regiões das amostras de bagaço apresentadas acima:

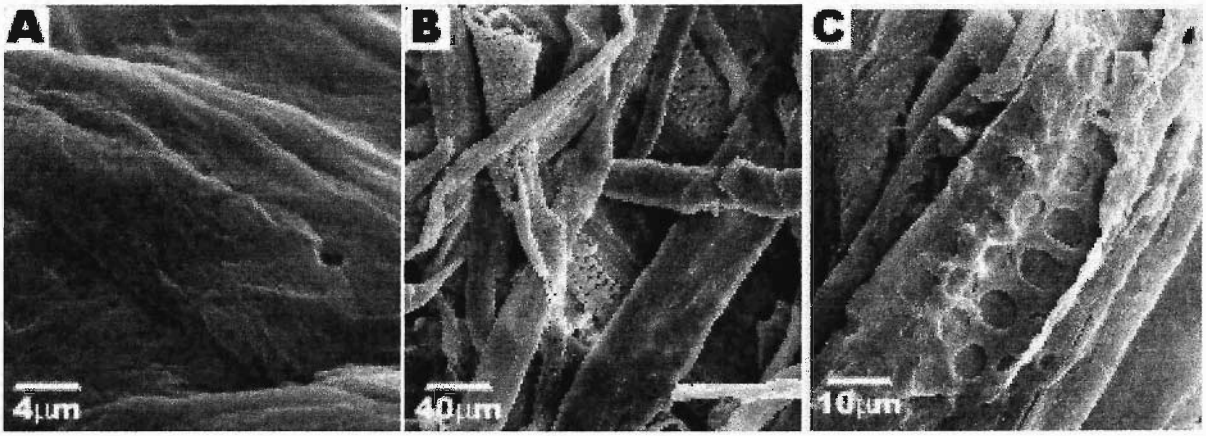


Figura 30: Micrografias mostrando a superfície da fibra de celulose em amostras de bagaço e sisal, durante a etapa de ativação a 155 °C em LiCl/DMAC. A: poro na superfície da fibra de bagaço, no início da ativação. B: Desagregação da fibra de bagaço, após 90 minutos. C: processo de desagregação semelhante para fibra de sisal, após 90 minutos.

É possível observar alguns aspectos da penetração do solvente:

(i) o solvente penetra através de poros na superfície da fibra (Figura 30 A)

(ii) após essa etapa inicial, inicia-se a desagregação da superfície, com o alargamento dos poros, formando canais de penetração do solvente. (Figura 30 B e C)

Os aspectos *(i)* e *(ii)* levantados acima, indicam que durante a ativação, ocorre processo de dissolução parcial na superfície da fibra (Figura 29), que deve atuar como colaborador para o acesso do solvente às regiões mais internas da mesma.

Esse mecanismo é similar ao mecanismo proposto para explicar os seguintes processos, de natureza semelhante:

(i) ativação de celulose por eletrólitos em meio aquoso (Zeronian, 1985);

(ii) dissolução de celulose em LiCl/DMAC (Pionteck et al., 1996);

(iii) dissolução de celulose no meio reacional, durante acetilação em meio heterogêneo (Tang et al., 1997).

O fato de não haver penetração visível do solvente na estrutura das celuloses de bagaço e sisal (Figura 29), pode ser explicado de acordo com o modelo sugerido por Pionteck et al., onde o solvente penetra pela camada S2 da fibra, através de poros e, então, seguindo a orientação natural das fibrilas nesta

camada, leva à dissolução da parede celular de dentro para fora da fibra, resultando numa penetração não aparente no aspecto global do material, como foi visto anteriormente.

Fica claro que o motivo da modificação no tempo de ativação de celuloses de bagaço, sisal e algodão é decorrente das características morfológicas dessas celuloses e que este é, portanto, um dos parâmetros fundamentais a serem avaliados na aplicação de um método de acilação.

4.7.2 Dissolução

Uma vez ativada a celulose, admite-se que o solvente esteja em contato com a superfície dos cristalitos e que a próxima etapa no processo de interação da celulose com o solvente seja a penetração intracristalina do solvente, seguida de sua dissolução.

Assim é importante considerar as seguintes característica do material ao iniciar o processo em questão:

(i) o solvente tem grande acesso às regiões cristalinas da celulose, como resultado de uma ativação eficiente, o que se constata pelo pouco tempo de dissolução necessário.

(ii) o processo de dissolução ocorre durante o resfriamento até 40 °C, o que leva cerca de 2 horas, tanto para a celulose Avicel, quanto para as demais celuloses.

Diversas propostas tem tentado estabelecer um modelo para a dissolução de celulose, um processo particularmente complexo. (Basedow et al., 1980; Myasoedova et al, 1991)

Em geral, considera-se as seguintes etapas como intermediárias no processo de dissolução, representado na figura abaixo:

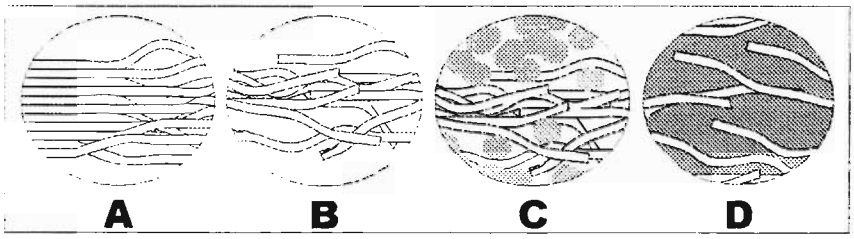


Figura 31: Etapas do processo de dissolução da celulose

Onde as etapas do processo de dissolução da celulose correspondem ao seguinte:

(i) transição hipotética do polímero sólido para um estado líquido, altamente elástico: A→B

(ii) solvatação: B→C

(iii) mistura das moléculas solvatadas no solvente, originando uma solução: C→D

Então, aqui também se coloca a pergunta: qual a influência das carcterísiticas estruturais da celulose na etapa de dissolução?

A resposta desta pergunta requer um estudo comparativo durante a etapa de dissolução, com as celuloses utilizadas, onde seja possível quantificar e comparar parâmetros relativos à dissolução.

É possível quantificar o processo de dissolução, ou seja, determinar valores para a constante de velocidade e parâmetros de ativação, se pudermos relacionar uma propriedade mensurável, associada a uma das etapas acima e dispusermos de um método conveniente para medir essa propriedade em fução do tempo.

Uma propriedade do sistema bastante conveniente, que satisfaz as condições acima é o Ic da fase sólida (ou seja da celulose que ainda não dissolveu) durante o processo de dissolução. O Ic pode ser relacionado com a primeira etapa do processo de dissolução, uma vez que é a penetração intracristalina que inicia o processo de dissolução, com uma correspondente diminuição do Ic.

É necessário ainda utilizar um método conveniente e acessível para a determinação do Ic. Decidimos então, verificar quais dos métodos conhecidos de determinação de Ic preenche estes quesitos, ou seja simplicidade e precisão.

Muitos autores tem usado a técnica de difração de Raios X para medir o Ic, no entanto, espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourrier (IV de FT), são mais disponíveis que difratômetros de Raios X. Além disso, as experiências de IV de FT são mais simples, requerem muito menos tempo de aquisição (minutos) que as experiências de difração (horas) e os espectros na região do infravermelho(na forma digital) podem ser facilmente manipulados por programas usuais de manipulação de espectros.

A relação entre o espectro no IV da celulose e sua cristalinidade advém do fato de existirem bandas de absorção cuja intensidade aumenta com a cristalinidade e outras cuja intensidade diminui com a cristalinidade. As primeiras são denominadas bandas *cristalinas* e as segundas denominadas *bandas não-cristalinas.* Desta forma, a razão entre as intensidades, ou entre as áreas dessas bandas é proporcional ao Ic da amostra de celulose.(O'Connor et al, 1958).

Para fins de comparação, a figura abaixo apresenta difratogramas típicos de duas amostras e seus respectivos espectros de IV, na região de interesse. O Ic das amostras está assinalado nos dois casos, bem como as bandas cristalina e não-cristalina, no espectro de IV:

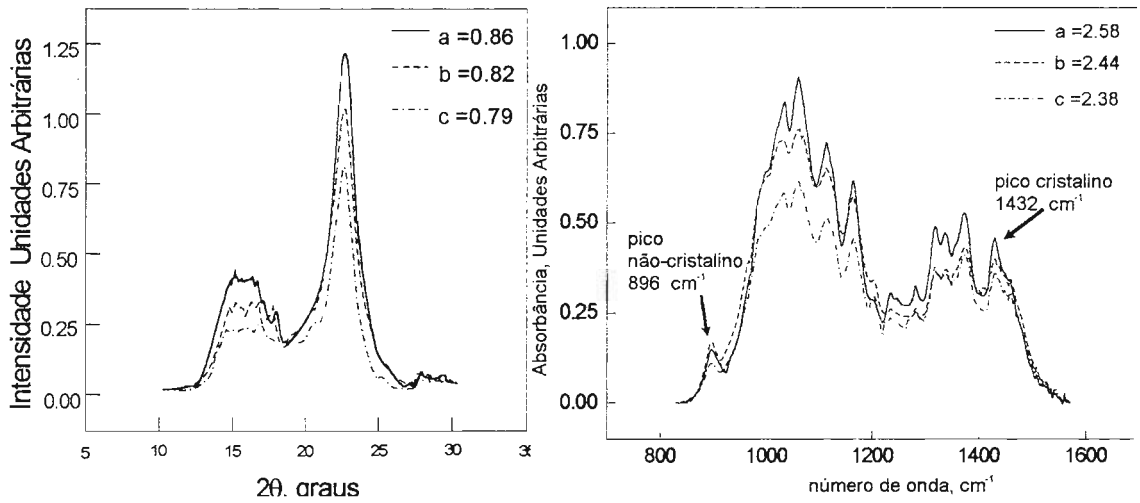


Figura 32: Cristalinidade de celuloses por métodos diferentes: a,b e c são amostras de algodão egípcio, bagaço e celulose Avicel, respectivamente. O espectro de IV mostrado é qualitativo.

É possível então, estabelecer uma relação conhecida entre o Ic determinado por outras técnicas, como a difração de Raios X e a razão entre as bandas cristalinas e não-crisalinas, no espectro IV da celulose. Uma vez

estabelecida essa relação, esse método pode ser usado em determinações de rotina, com as vantagens levantadas no parágrafo anterior (O'Connor et al, 1958; Schultz et al., 1985; El-Saied et al., 1985; Bhama Iyer et al., 1991; Hulleman et al., 1994)

A figura abaixo mostra a correlação linear entre o Ic determinado por IV, Ic(IV) e o Ic determinado por difração de Raios X, Ic (Raios X):

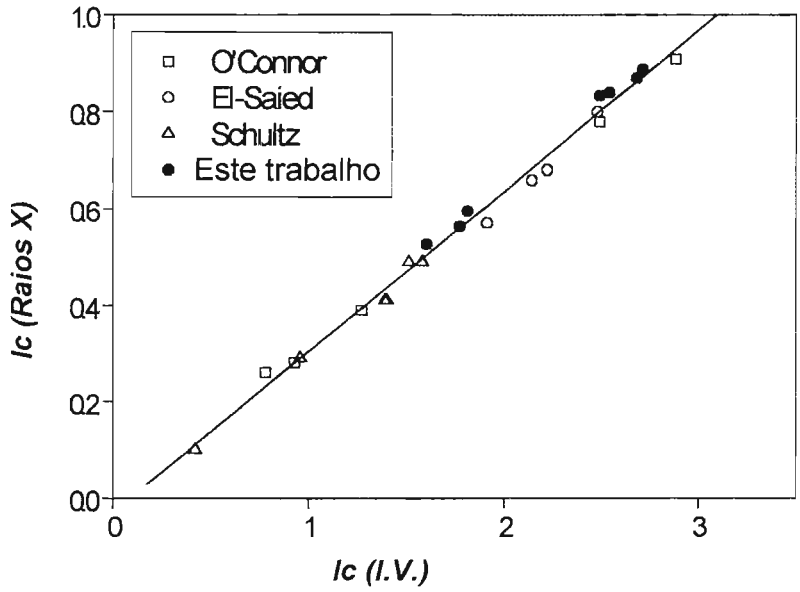


Figura 33: Relação linear entre o Ic por espectroscopia no IV e o Ic por difração de Raios X.

Onde ressalta-se o seguinte:

1. a técnica simples, usual, de pastilha de KBr foi utilizada.
2. Ic(IV) foi determinado pela razão entre as absorbâncias dos seguintes picos:

A_{1430}/A_{896} (O'Connor et al., 1958; El-saied et al., 1985; presente trabalho)

$A_{1430}/_{1403}$, $A_{1459}/_{1403}$, $A_{1106}/_{1091}$ (Schultz et al, 1985)

3. o gráfico acima foi obtido à partir de 22 amostras, que abrangem desde linter de algodão, altamente cristalino, até amostras bastante amorfas.
4. os dados apresentados foram coletados num período de 41 anos, em quatro laboratórios diferentes, usando aparelhos dispersivos e de transformada de Fourrier de vários níveis de sofisticação instrumental.

A correlação linear obtida no gráfico acima está apresentada abaixo, sendo calculada com coeficiente de correlação 0.996 e somatória dos quadrados dos resíduos de 018:

$$Ic\ (Raios\ X) = -(0{,}03 \pm 0{,}01) + (0{,}333 \pm 0{,}006)\,Ic\ (IV)$$

Portanto, a espectroscopia IV mostrou-se uma técnica adequada para a determinação do Ic no estudo da descristalização da celulose.

Uma vez estabelecida uma propriedade fácilmente mensurável do sistema, relacionada ao processo de dissolução (Ic) e uma técnica conveniente para determiná-la (IV), foram realizadas experiências comparativas com celulose Avicel e de bagaço, afim de determinar as constantes de velocidade e os parâmetros de ativação do processo de descristalização da fase sólida, durante a etapa de dissolução.

O gráfico abaixo mostra a dependência do Ic em função do tempo e da temperatura, para a celulose não dissolvida de alíquotas retiradas durante a etapa de ativação e dissolução:

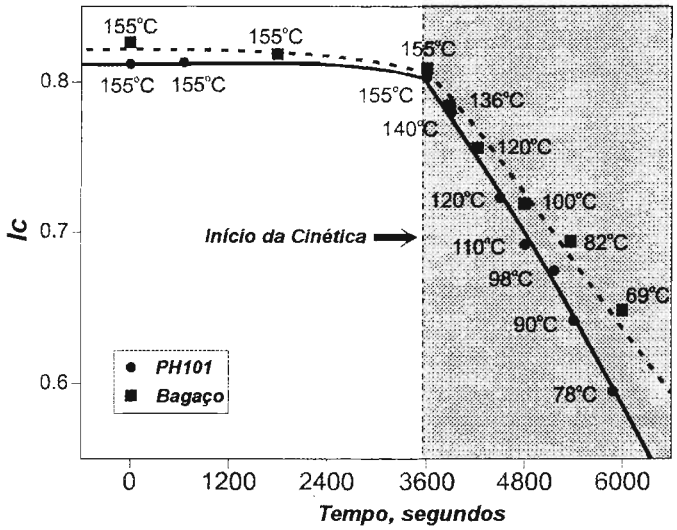


Figura 34: Dependência de Ic com o tempo e a temperatura

A partir dos dados acima, valores da constante de velocidade (***k(t)***) e temperaturas (***T(t)***) foram calculados (*Apêndice D*), para cada tipo de celulose. A tabela abaixo apresenta esses valores para Avicel e celulose de bagaço:

Tabela 35: Constantes de Velocidade e Temperaturas Calculados [a,b]

Avicel				***Bagaço***			
Tempo, S	*T(t) ,°C* [d]	*Ic*	*10^4 k(t), s^{-1}*	*tempo, s*	*T(t) , °C* [d]	*Ic*	*10^4 k(t), s^{-1}*
0[c]	155	0,803	-	0[c]	155	0,809	-
306	142	0,78	39,1	300	137	0,784	26
900	122	0,723	11,2	630	121	0,756	123
1200	112	0,692	8,11	920	110	0,745	10,2
1560	101	0,675	7,03	1200	99	0,72	7,30
1800	93	0,642	5,59	1770	82	0,693	5,60
2280	77	0,595	4,33	2400	70	0,648	4,04

[a] resultados mostrados são a média de experiências realizadas em duplicata. [b] veja *Apêndice D*, para detalhes sobre o método de cálculo. [c] tempo zero se refere ao início da descristalização, como indicado na Figura 34. [d] os valores de temperatura foram calculados a partir das curvas de resfriamento (*Apêndice D*).

Uma vez obtidos os valores correspondentes de ***k(t)*** e ***T(t)***, foi possível determinar os parâmetros de ativação para a descristalização das celuloses, a partir dos coeficientes angular e linear, obtidos por regressão linear, dos pontos do gráfico de Eyring (*Apêndice D*) .

Os valores de ***1/T(t)*** e ***$\ln(k(t)h/k_BT(t))$*** , usados para construir os gráficos de Eyring, bem como o gráfico obtidos são apresentados abaixo, para os dois tipos de celulose:

Tabela 36: Determinação dos Parâmetros de Ativação

Avicel		***Bagaço***	
10^3 1/T(t), K^{-1}	*$\ln(k(t)h/k_BT(t))$*	*10^3 1/T(t), K^{-1}*	*$\ln(k(t)h/k_BT(t))$*
2,41	-35,3	2,44	-35,7
2,53	-36,5	2,54	-36,4
2,56	-36,8	2,61	-36,6
2,67	-36,9	2,68	-36,9
2,73	-37,2	2,82	-37,1
2,86	-37,4	2,91	-37,4

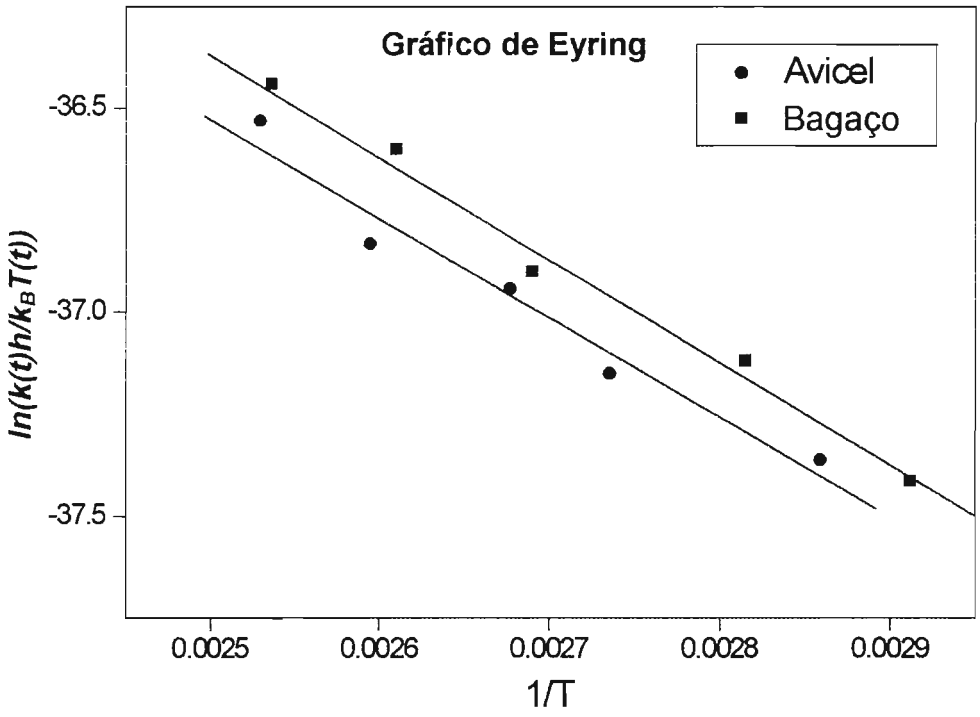


Figura 35: Gráfico de Eyring para o processo de descristalização de celulose de bagaço e Avicel.

Os valores determinados para a entalpia ($\Delta^{\ddagger}$ H) e entropia ($\Delta^{\ddagger}$ S) de ativação são apresentados abaixo:

Tabela 37: Parâmetros de Ativação do Processo de Descristalização

Avicel		**Bagaço**	
$\Delta^{\ddagger}$ H, ± 0,2 kcal/mol	$\Delta^{\ddagger}$ S, ± 1 cal/K mol	$\Delta^{\ddagger}$ H, ± 0,2 kcal/mol	$\Delta^{\ddagger}$ S, ± 1 cal/K mol
4,8	61	5,0	60

A análise do gráfico de Ic pelo tempo e temperatura (Figura 34) e os parâmetros de ativação calculados para a descristalização, levam às seguintes conclusões:

(i) O Ic da celulose não dissolvida varia pouco durante a primeira hora de aquecimento a 155 °C .

(ii) Como seria esperado para uma mudança de um estado ordenado (cristalino), para um estado desordenado (amorfo), a entropia de ativação é positiva. A entalpia de ativação refere ao rompimento das ligações de hidrogênio que estabilizam as regiões cristalinas da celulose, sendo positiva.

(iii) A descristalização somente ocorre com a diminuição da temperatura, indicando um processo global exotérmico, como discutimos a seguir:

Para cada uma das etapas do modelo de dissolução apresentado (Figura 31) é possível associar um valor de ΔH, de modo que a entalpia de solução da celulose, pode ser expressa em função das entalpias individuais de cada etapa, como descreve a equação abaixo: (Myasoedova et al, 1991)

$$\Delta H_{solução} = \Delta H_{fusão} + \Delta H_{transição} + \Delta H_{interação} + \Delta H_{mistura}$$

onde:

$\Delta H_{fusão}$ = entalpia de fusão (hipotética) das regiões cristalinas, para um estado vítreo;

$\Delta H_{transição}$ = entalpia de transição das regiões amorfas para um estado altamente elástico;

$\Delta H_{interação}$ = entalpia de interação das regiões altamente elásticas com o solvente;

$\Delta H_{mistura}$ = entalpia de mistura das cadeias solvatadas.

O único termo positivo na equação acima é $\Delta H_{fusão}$ .Os demais termos são exotérmicos e se relacionam com a interação entre as hidroxilas da celulose e o solvente. Assim, apesar de apenas a primeira etapa ser endotérmica, o processo global de dissolução da celulose é exotérmico. (Myasoedova et al, 1991)

Esta constatação é coerente também com estudos sobre a influência da temperatura sobre a complexação da celulose com o íon Li^+. Nestes estudos foi observado que o deslocamento químico do íon no espectro de RMN de ^7Li diminui

com a temperatura, indicando maior complexação da celulose com o íon Li^+ a temperaturas menores. (Morgenstern et al., 1992)

Os valores encontrados para a entalpia de ativação do processo de descristalização são coerentes se os relacionarmos à etapa (i) do modelo de dissolução. Neste caso, o processo de descristalização da celulose seria precedido pela formação do complexo entre o solvente e a celulose, que é um processo essencialmente exotérmico e portanto favorecido durante o resfriamento.

Como a complexação é necessária para a desagregação da estrutura cristalina, temos que o processo endotérmico da descristalização é dependente de um pré-equíbrio exotérmico de complexação polímero/solvente.

Colocando a questão do ponto de vista estrutural da celulose, a desagregação (endotérmica) da estrutura cristalina é mediada pelas interações do solvente (exotérmicas) com as redondezas dos cristalitos (regiões amorfas). Assim, apesar da natureza endotérmica da descristalização, é a etapa prévia de complexação que conduz esse processo. Por esse motivo o início da descristalização coincide com o início do resfriamento.

(iv) Os parâmetros de ativação apresentam valores muito próximos para os dois tipos de celulose, apesar do GP da celulose de bagaço ser cerca de 4 vezes maior que o GP da celulose Avicel. Resultados semelhantes foram reportados, onde o $\Delta H_{solução}$ de polissacarídeos é insensível ao GP para valores superiores a 15. (Basedow et al., 1980)

Como não foram realizados estudos com outras celuloses, como algodão e sisal é prematuro generalizar que a descristalização é insensível ao GP e que o Ic é o fator preponderante neste processo, uma vez que o Ic das celuloses estudadas é bastante próximo (0.79 para Avicel e 0.82 para celulose de bagaço).

(v) A discussão levantada acima não significa, porém, que o processo global de dissolução, seja insensível a GP da celulose. Após a descristalização, o GP exerce grande influência nas etapas de formação de uma solução verdadeira de celulose. Esta influência se dá sobretudo pelo aumento da viscosidade do

sistema durante a dissolução, interferindo nos fatores difusionais do processo e pela formação de agregados. (Terbojevich et al., 1985; McCormick e Callais, 1986; Marson e El Seoud, no prelo)

4.7.3 Acilação

O estudo da etapa de acilação de celulose está relacionado a sua reatividade em solução de LiCl/DMAC. Neste trabalho, a reatividade da celulose será abordada sob duas óticas: a influência do GP na reatividade global da celulose e a reatividade do monômero, em termos do GS individual de cada uma das três hidroxilas na UAG.

a) Influência do GP na Reatividade Global da Celulose em Solução

Os resultados obtidos nas acilações efetuadas com celuloses de GP maiores, indicam que é necessário excesso de 50% em acilante para uma acilação eficiente. A esterificação da celulose é uma reação de segunda ordem cuja velocidade depende das concentrações iniciais de celulose e anidrido. Consequentemente, o rendimento (em termos do GS obtido) num tempo fixo (18 horas) , aumenta em função da concentração inicial de anidrido (50% maior). Ou, em outras palavras, a diminuição da velocidade da reação ocasionada pela diferença na reatividade das celulose de partida é compensada pela utilização de uma concentração inicial maior de anidrido.

Após a dissolução, o único fator que explica a diferença de reatividade entre Avicel e as demais celuloses é o GP, uma vez que as demais diferenças estruturais (Ic e as características morfológicas) foram eliminadas nas etapas de ativação e dissolução.

Assim, coloca-se novamente a questão: qual a influência do GP na reatividade da celulose em solução de LiCl/DMAC ?

Basicamente, podemos considerar a influência do GP sobre a reatividade da celulose em solução, em termos dos seguinte aspectos:

(i) grau de rigidez do polímero em solução: a rigidez de um polímero influencia sua reatividade através de fatores estéricos, relacionados a conformações da cadeia onde os grupos funcionais reativos do polímero encontram-se, mais impedidos. Neste sentido, polímeros mais rígidos tendem a permanecer mais acessíveis aos reagentes. Celulose e seus derivados assumem conformações que variam de um regime do tipo semi-rígido para um do tipo semiflexível, onde a flexibilidade da cadeia aumenta com o GP e, no caso de acetatos, também com o GS. (Kamide et al., 1979; Terbojevich et al., 1985; Callais, 1986; Terbojevich et al., 1995; Casay et al., 1995)

(ii) formação de agregados: estudos de espalhamento de luz e viscosimetria indicam que a formação de agregados aumenta com o GP. Isto implica numa acilação mais lenta das celuloses de alto GP, uma vez que as regiões internas de agregados são pouco acessíveis aos reagentes acilantes e os grupos OH da celulose nos agregados, estão envolvidos em ligações de hidrogênio intermoleculares. (Terbojevich, 1985; Callais, 1986)

(iii) dissolução e reatividade da celulose em outros sistemas: a dissolução e a reatividade da celulose nos processos de xantação e acetilação (expresso através do aumento de GS com o tempo de reação) em fase heterogênea também diminuem com o aumento do GP. (Ivanov et al. ,1971: Mody et al., 1974)

Assim, a diferença de reatividade observada entre as celuloses de GP elevado e a celulose Avicel, pode ser interpretada em termos do comportamento das propriedades da celulose como um polímero em solução, bem como de dados reacionais mais comumente empregados neste tipo de discussão (item *iii* acima).

b) Reatividade do Monômero: GS Individual das Hidroxilas na UAG

Considerando as possibilidades de substituição no monômero de celulose, temos 8 diferentes tipos de monômeros substituídos: (Kowsaka et al., 1988)

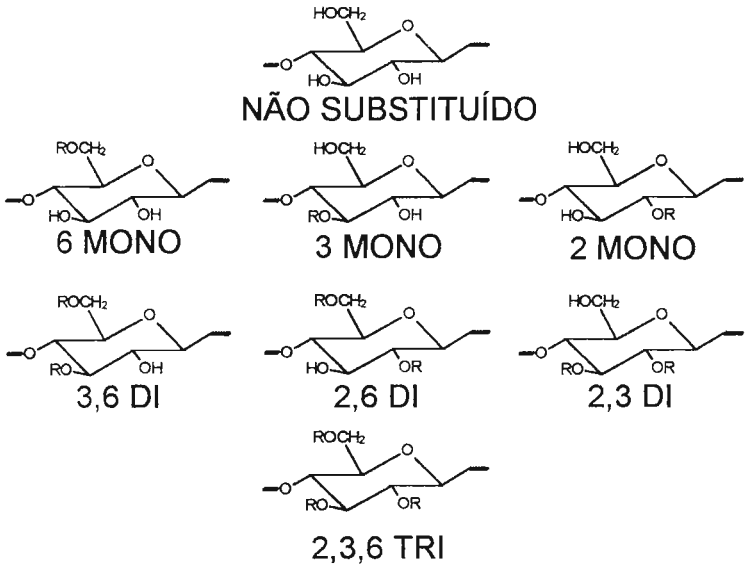


Figura 36: Tipos de substituição possíveis das hidroxilas na UAG

O GS individual de uma posição na UAG é o valor médio de todos os monômeros substituídos nesta posição e pode ser associado diretamente à reatividade desta posição.

A relevância do GS individual das hidroxilas na UAG está ligada à grande influência que o padrão de substituição exerce sobre as propriedades físico-químicas e, consequentemente, sobre as possibilidades de aplicação dos derivados de celulose (Dawnsey e McCormick, 1990; Buchanan et al., 1991; Deus et al. 1991).

O método escolhido para a determinação do GS individual foi a deconvolução dos sinais das acetilcarbonilas de acetatos de celulose, no espectro de RMN de ^{13}C, conforme detalhado em *Materiais e Métodos* .

O GS individual de cada posição na UAG foi determinado em acetatos de celulose obtidos pelos método de Edgar et al. modificado e pelo método desenvolvido neste projeto, para celulose Avicel, bem como para algodão, bagaço e sisal. Os espectros obtidos, com as deconvoluções dos sinais, são apresentados

abaixo:

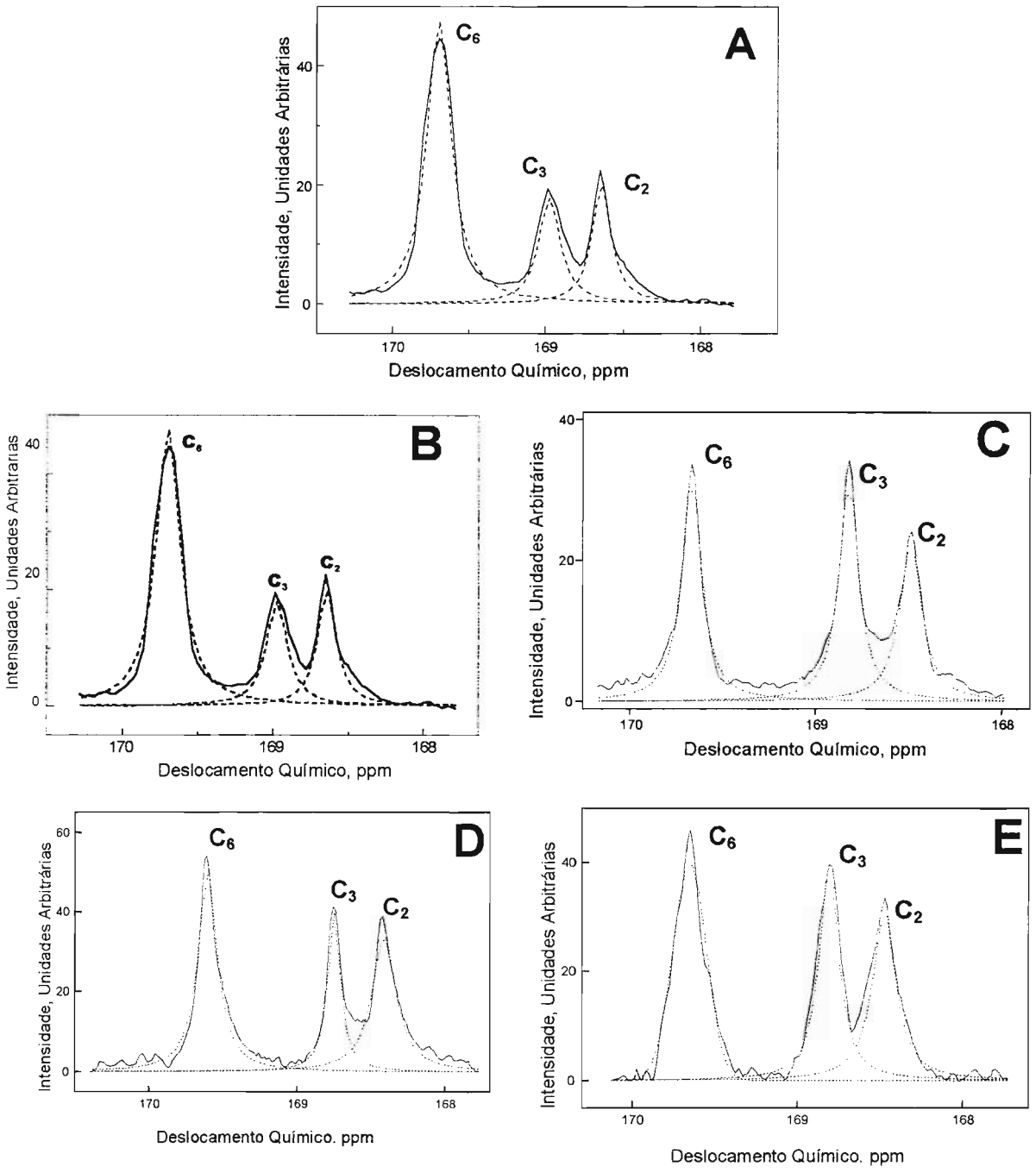


Figura 37: Região do carbono carbonílico do espectro de ^{13}C RMN de amostras de acetato de celulose preparados em meio homogêneo. A linha contínua é a curva experimental e a pontilhada, obtida por deconvolução. ***A****(GS = 1,77) é o espectro de um acetato produzido pelo método de Edgar et al. modificado a partir de celulose Avicel. Os espectros* ***B****(GS = 2,2),* ***C****(GS=2,1),* ***D****(GS=1,9) e* ***E****(GS=2,1), são de acetatos obtidos pelo método desenvolvido neste projeto, respectivamente a partir de celulose Avicel, bagaço, algodão e sisal .*

Os sinais nos espectros apresentados acima são picos largos, o que se atribui, por um lado, à alta viscosidade observada nas soluções de celulose em DMSO e, por outro, ao fato de que cada sinal corresponde a três sinais, relativos aos padrões de substituição possíveis para cada posição.

Os valores dos GS individuais, calculados a partir da área relativa de cada posição e do GS total, estão apresentados na tabela abaixo, juntamente com os deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (δ) correspondentes:

Tabela 38: Distribuição do Grupo Acetil na UAG de Diacetatos de Celulose

Celulose/GS total	***Posição da acetila na UAG***	***δ, ppm***	***GS Individual*** [a]
Avicel b	C6	169,8	1,10
(1,77)	C3	169,0	0,33
(espectro A)	C2	168,7	0,34
Avicel[c]	C6	169,8	1,05
(2,2)	C3	168,9	0,53
(espectro B)	C2	168,7	0,71
bagaço[c]	C6	169,7	0,80
(2,1)	C3	168,8	0,72
(espectro C)	C2	168,5	0,58
algodão c	C6	169,6	0,80
(1,9)	C3	168,7	0,68
(espectro D)	C2	168,4	0,42
sisal[c]	C6	169,7	0,92
(2,1)	C3	168,8	0,66
(espectro E)	C2	168,5	0,52

[a] determinado pelas áreas relativas calculadas por deconvolução dos espectros A a E, acima; [b] preparado pelo método de Edgar et al. modificado; [c] preparado pelo método desenvolvido neste trabalho.

Os valores calculados acima, permitem estabelecer a seguinte ordem de reatividade para as posições na UAG

$$C_6 > C_2 \sim C_3$$

Onde a posição C_6 mostra-se mais reativa que as demais e há pouca diferença de reatividade entre as posições C_2 e C_3 . Convém ressaltar, inclusive, que a ordem de reatividade entre as posições C_2 e C_3 é motivo de certa controvérsia na literatura. (Kamide et al, 1981; Kowsaka et al., 1988; Dawnsey e McCormick, 1990; Deus et al. 1991; Morgenstern et al., 1992).

A diferença de reatividade observada para a posição C_6 deve ser considerada em termos das interações de cada posição com o solvente. A dissolução da celulose envolve a ruptura de ligações intermoleculares, resultante da complexação dos grupos hidroxila do monômero com o solvente.

A ruptura da ligação de hidrogênio entre a hidroxila da posição C_6 de uma cadeia com a hidroxila da posição C'_3 de uma cadeia vizinha, parece ser especialmente importante no aumento da reatividade da posição C_6 . (Morgenstern e Kammer, 1996).

A influência desta ligação intermolecular envolvendo a posição C_6, na sua reatividade, já é conhecida na acilação em fase heterogênea. Na celulose não dissolvida, a posição C_6 encontra-se envolvida fortemente na ligação intermolecular C_6 / C'_3 , resultando numa reatividade menor que a observada em meio homogêneo e na seguinte ordem de reatividade entre as posições na UAG : $C_2 > C_6 > C_3$. (Maréchal, 1986).

Se, por um lado, a reatividade da posição C_6 é relacionada a interações específicas, o mesmo não ocorre no caso da reatividade relativa das posições C_3 e C_2 . Neste sentido, estudos com metil-β-D-glucopiranosídeo, um composto modelo para a UAG, revelam que a interação da posição C_2 é maior com o solvente. Por outro lado, a constante de associação da celulose com o par iônico de LiCl pouco varia para numa série de solventes apróticos. Portanto, as diferenças de interação envolvidas na complexação com o solvente, não justificam a pequena diferença de reatividade observada. (Saint-Germain e Vincendon, 1983; Berger et al., 1986)

Além dos fatores considerados acima é importante ressaltar ainda o efeito estérico dos substituintes na posição C_6 sobre a reatividade das posições C_3 e C_2,

Isto é particularmente interessante, levando em conta que a posição C_6 é a mais reativa. Kondo (1993) estudou a reatividade das posições C_3 e C_2 , de celulose monosubstituída seletivamente na posição C_6 , com substituintes tritil, benzil e metil. O autor deixa claro nestes estudos que o efeito estérico, bem como o caráter sacador de elétrons do substituinte da posição C_6 ,diminui a reatividade de C_3 e C_2 . Este último fator é particularmente influente na acetilação de celulose, devido ao caráter tipicamente sacador de elétrons e do volume relativamente pequeno do grupo acetila.

Os GS individuais das posições na UAG apresentados acima, revelam ainda que o GP da celulose de partida não parece exercer grande influência sobre a reatividade relativa no monômero, tendo em vista os valores obtidos para celulose e Avicel em relação as demais, sendo observada a mesma ordem de reatividade. Portanto, os fatores associados à influência do GP sobre a reatividade da celulose, parecem interferir na reatividade da cadeia como um todo, afetando a reatividade de todos as posições na UAG, da mesma maneira, a ponto de não alterar a ordem de reatividade das posições no monômero.

5. Conclusões

A acilação em fase homogênea apresenta nítidas vantagens em relação ao método em fase heterogênea, no que diz respeito à reprodutibilidade, consumo de reagentes e, sobretudo, qualidade dos derivados obtidos. Em meio homogêneo é possível controlar o GS dos produtos, o que possibilita, por exemplo, a produção direta de ésteres mistos. É também possível a acilação em condições brandas, minimizando a degradação do material de partida, o que representa a possibilidade de preparar um produto de GP controlado a partir do GP do material de partida, que não se altera ao longo do processo de dissolução e acilação.

Os esforços concentrados neste trabalho trilham o mesmo caminho de muitos pesquisadores da celulose mundo afora: tornar o processo em meio homogêneo viável industrialmente. Nosso trabalho, neste sentido, não é a resposta definitiva, mas acrescenta os seguintes passos em sua direção:

(i) não se coloca mais o método de ativação por troca de solventes, que teve grande valor como proposta pioneira, mas está superado;

(ii) propostas que envolvem ativação por aquecimento no solvente são eficientes quando realizadas sob condições controladas;

(iii) é possível minimizar cada vez mais o tempo e a temperatura de aquecimento, através de procedimentos simples, sem prejuízo do rendimento e para vários tipos de celulose, como mostra o método preparativo desenvolvido neste trabalho;

(iv) além do rendimento das reações é fundamental e possível, estimar as taxas de reciclagem de reagentes, sem grandes dispêndios de energia, tempo e complexidade operacional;

(v) a abordagem físico-química orgânica é adequada na quantificação dos processos sofridos pela celulose, mostrando-se uma ferramenta versátil para elucidar relações entre sua estrutura e reatividade, o que é a chave para a aplicação de um método de acilação de celulose para vários materiais de partida.

No entanto, o trabalho não está concluído. Muitas direções emergem junto com as respostas obtidas. A partir deste ponto é possível destacar pelo menos

três direções de pesquisa:

a) direção da viabilização industrial do processo: simplificar ainda mais as etapas do método desenvolvido; desenvolver condições de máxima reciclagem de reagentes, buscar novos métodos de ativação e explorar novas fontes de celulose

b) direção preparativa: ampliar a gama de derivados produzidos, partindo para ésteres graxos e éteres, polieletrólitos e os compostos mistos entre essas classes. Uma vez obtida uma série homóloga de derivados é possível iniciar o estudo sistemático de suas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas, etc.

c) direção da elucidação das relações estrutura / reatividade da celulose: obter parâmetros quantificados para as etapas envolvidas na derivatização de celulose em meio homogêneo e relacionar esses parâmetros com as características estruturais da celulose. Podem ser incluídos nestes estudos abordagens mecanísticas da físico-química orgânica, através da acilação de celulose com acilantes benzoílicos substituídos.

Finalmente, dentro de um contexto mais amplo, o desenvolvimento de métodos derivativos para celulose de fontes naturais diversas, representa fomento necessário para a manutenção e expansão do papel industrial e mercadológico dos derivados de celulose, firmando as vantagens de um polímero naturalmente abundante, biodegradável e biocompatível como a celulose, frente aos materiais oriundos de reservas fósseis.

6 Apêndices

A: Gráfico de Huggins para Determinação do GP de Celulose em Soluções de cuen a 25,0 °C.

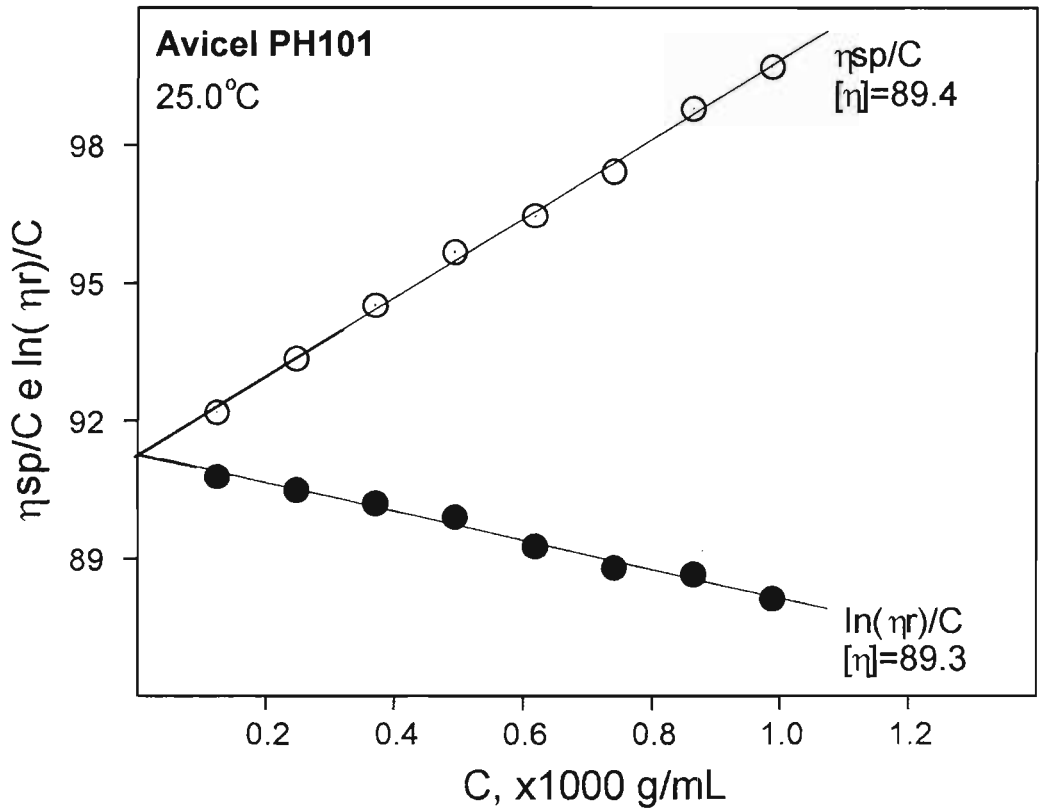


Figura 38: Determinação da viscosidade intrínseca celulose Avicel em soluções de cuen. Onde ηsp e ηr são respectivamente a viscosidade específica e a viscosidade relativa.

B: Gráfico de Huggins para Determinação do GP de Triacetato de Celulose em Soluções de DMAC a 25,0 °C.

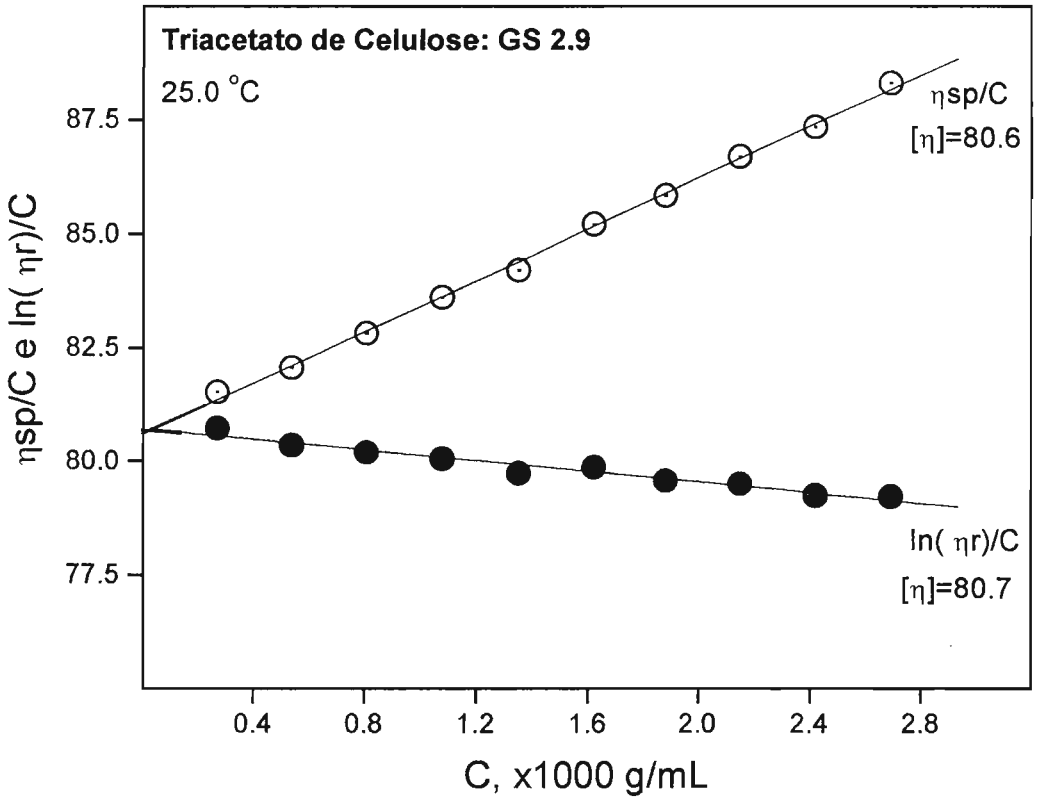


Figura 39: Determinação da viscosidade intrínseca de amostra de triacetato de celulose de GS 2.9 em soluções de DMAC, preparado a partir de celulose Avicel. Onde ηsp e ηr são respectivamente a viscosidade específica e a viscosidade relativa.

C: Cromatogramas de Frações Destiladas para Recuperação de DMAC e Reagentes

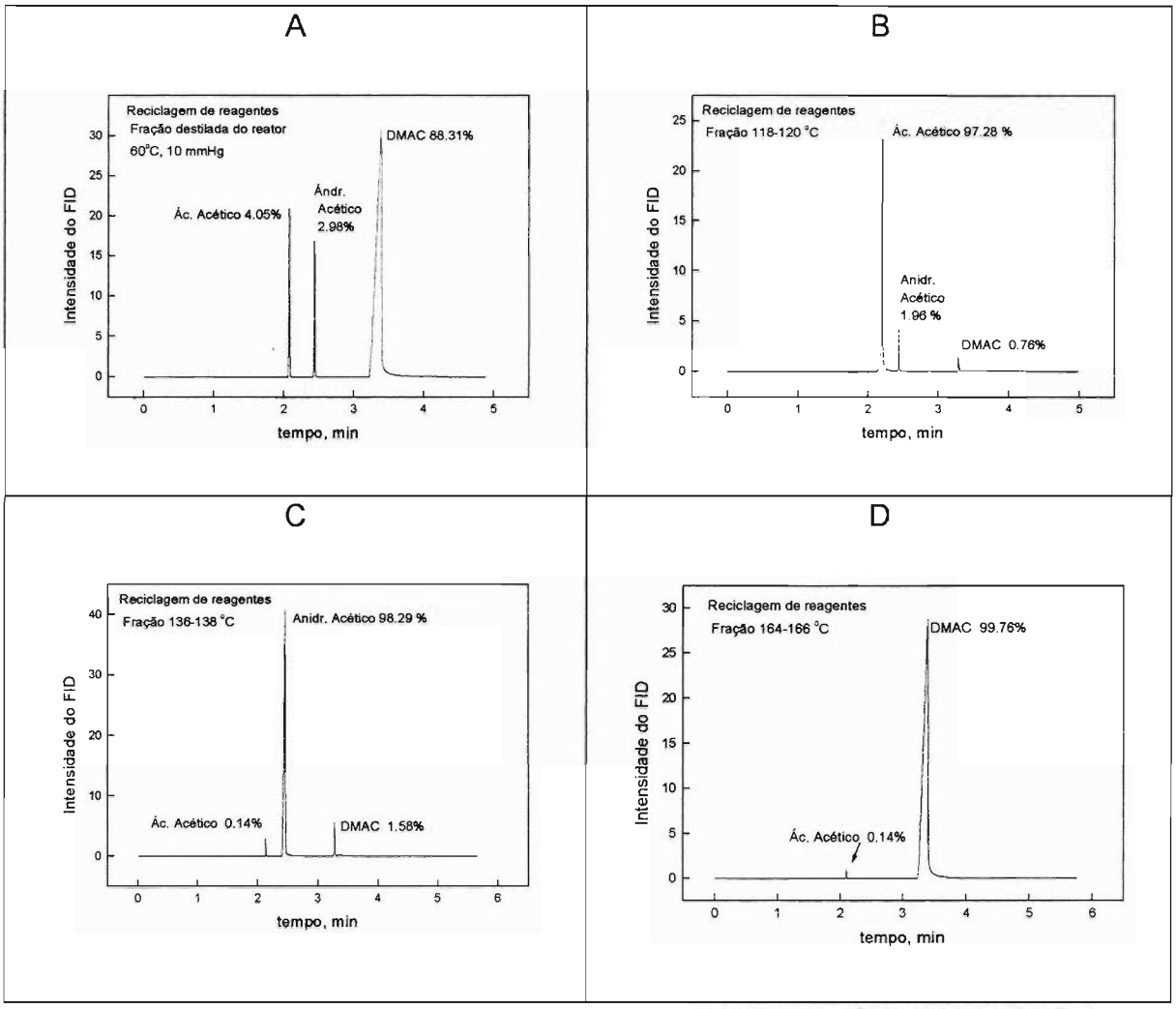


Figura 40: A: cromatograma do solvente destilado do reator a 10 mmHg e 60°C; B: cromatograma da fração destilada a 116-8 °C, predominantamente composta de ácido acético; C: cromatograma da fração destilada a 137-9 °C, predominantamente composta de anirido acético; D: cromatograma da fração destilada a 164-6 °C, predominantamente composta de DAMC.

D: Cálculo da Constante de Velocidade e dos Parâmetros de Ativação da Descristalização da Celulose, sob Condições Não Isotérmicas

O processo de descristalização da celulose induzido pelo solvente pode ser considerado uma reação de pseudo 1ª ordem, podendo então ser monitorado pelo decréscimo de Ic em função do tempo. As equações cinéticas que descrevem a descristalização em *condições isotérmicas* são as seguintes:

$$dIc/dt = k\ (Ic_o - Ic_t) \qquad (1)$$

$$\text{ou, } (dIc/dt) / (Ic_o - Ic_t) = k \qquad (2)$$

onde k, Ic_o , e Ic_t referem-se respectivamente à constante de velocidade, ao Ic no início do resfriamento da suspenção de cellulose e ao Ic num tempo t após o início do resfriamento. Se, por outro lado, a temperatura da reação diminuir, k e Ic_t , tornam-se dependentes da temperatura (T), bem como do tempo (t). Valores de k a cada temperatura/tempo podem ser calculados dividindo-se a derivada dIc/dt, calculada pontualmente para cada valor de tempo t por (Ic_o - Ic_t), para cada ponto da curva de descristalização (equação 2, acima).

Conhecendo-se a temperatura em cada ponto é possível também determinar a curva de resfriamento durante a descristalizaçao. As curvas calculadas a partir de ajuste dos dados experimentais foram as seguintes:

para a celulose Avicel :

$$T(t) = (425\pm1) - (0.033\pm0.001)\ t \qquad (3)$$

para a celulose do bagaço:

$$T(t) = (426\pm1) - (0.056\pm0.003)\ t + (9\pm1)x10^{-6}\ t^2 \qquad (4)$$

sendo os coeficientes de correlação das curvas acima 0.997 e 0.998, para celulose Avicel e bagaço, respectivamente.

Assim, é posível calcular um valor da constante de velocidade, k(t) (através das equações 1 e 2) e um valor de temperatura T(t) em cada tempo (através da equações 3 e 4). Com esses valores é possível calcular a entropia de ativação ($\Delta^{\ddagger}$ S) , e a entalpia de ativação ($\Delta^{\ddagger}$ H), através da equação de Eyring, adaptada para condições *não-isotérmicas*:

$$\ln\{[\mathbf{k(t)}h\,/k_B\mathbf{T(t)}]\} = \Delta^{\ddagger} S/R - \Delta^{\ddagger} H\,/R\mathbf{T(t)} \qquad (5)$$

onde *h* é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann e o tempo é dado em segundos. O gráfico do termo à esquerda na equação de Eyring, contra 1/T(t) deve ser uma reta, onde o coeficiente angular $\Delta^{\ddagger}$ H /R, permite calcular a entalpia de ativação e o coeficeinte linear $\Delta^{\ddagger}$ S/R permite calcular a entropia de ativação.

7 Referências Bibliográficas

Abraham, M.H., McGrowan, J. C., *Chromatographia*, 23, 243 (1987).

Agrawal, K., *Thermochim. Acta*, 91, 343 (1985).

Alibrandi, G., Micali, N., Trusso, S. e Villari, A., *J. Pharm. Sci.*, 85, 1105 (1996).

Allen, A. D., Kresge, A. J., Schepp, N. P. e Tidwell, T. T., *Can. J. Chem.*, 65, 1719 (1987).

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

Aspinal, G.O., *The Polysaccharides*, (Aspinal. G.O., ed.), Pergamon Press, New York, 1983, 2, 1.

Aziz,S., McDonough, T.J., Thompson, T. J. e Doshi, M., *Tappi*, 71, 251 (1988).

Basedow, M., Ebert, K. H. e Feigenbutz, W., *Makromol. Chem.*, 181, 1071 (1980).

Battista, O.A., *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, (Kroshwits,J. I. ed.), Willey, New York., 1985, 3, p. 90.

Berger, S., *100 and More Basic NMR Experiments*, VCH, Weinheim, 1996, p. 99.

Bhama Iyer, P., Sreenivasan, S., Cidambareswaran, A., Patil, N. B. e Sundaran, V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1751 (1991).

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

Bianchi, E., Ciferri, A., Conio, G., Cosani, A., Terbojevich, M., *Macromolecules*, 18, 646 (1985).

Bogan, R. T. e Brewer, R. J., *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, (Kroshwits,J. I., ed.), Willey, New York., 1985, 3, p.181.

Buchanan, C. M., Edgar, K. J., Wilson, A. K., *Macromolecules*, 24, 3060 (1991).

Callais, P. A., *Derivatization and Characterization of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide Solutions*. Ph.D. Thesis, University of Southern Mississippi, 1986.

Campana Filho, S. P., Frollini, E. e Curvelo, A. A. S., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A.L., Carvalho, F.X. e Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 163.

Caraschi, C. J., *Tese de Doutoramento*, Universidade de São Paulo - São Carlos - SP - 1997, p. 190.

Carraher, C.E. Jr, *Seymour & Carraher's Polymers Chemistry: an Introduction*, 4ª ed., Marcel Dekker, New York, 1996, p. 81.

Cellulose e Papel: *Tecnologia de Fabrificação de Pasta Celulósica. IPT*, São Paulo, SP, 1981, p. 46.

Clemens, R. C., *Chem. Rev.*, 86, 241 (1986).

Curtis, L. G. e Crowley, J. D., *ACS Symp. Series 285, Appl. Polym., Sci.*, 43, 1055 (1985).

Daniel, J. R., *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, (Kroshwits,J. I., ed.), Willey, New York., 1985, 3, p. 90.

Dawsey, T. R. e McCormick, C,. L, *J. Macrom. Sci. - Rev. Macrom. Chem.*, C30, 405 (1990).

Denes, F., Nielsen, L. D., Young, R. A., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A.L., Carvalho, F.X. e Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 61.

Diamantoglou, M. e Kundinger, E. F., *Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-chemical Aspects an industrial Applications*, (Kennedy, J. F., Phyllip, G. O. e Williams, P.O., eds), Woodhead Publishing, Cambridge, 1995, p. 141.

Edgar, K. J., Pecorini, T .J., Glasser, W. G., *ACS Symposium Series*, 688, 38 (1998).

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

El-Saied, H., Hana, A. A. e Ibrahim, A. A. *Indian Pulp Paper*, 40, 9. (1985).

Fengel, D. e Wegener, G., *Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin,1984, p. 613.

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

Gomez, A., Gálvez, L. e de La Osa, O., Ligninocellulosic-Plastics Composites, (Leão, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 281.

Green, J. W., *Methods in Carbohydrate Chemistry*, (Whisler, R. L., ed.), Academic Press, New York, 1963, vol. III, p. 95.

Gröbe, A., *Polymer Handbook,* (Brandup, J. e Immergut, E. H., eds.), Willey , New York, 3ª ed, 1989, vol. V, p. 117.

Haigler, C.H., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H., eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 30.

Heinze, Th. , Liebert, T., *Cellulose Chem. Technol.*, 32, 3 (1998).

Hemmingson, J. A. e Newman, R. H., *Cellulose*, 2, 71, (1995).

Hiat, G. D. e Rebel, W. J., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, (Bikales, N. M., e Segal, L, eds.), Wiley Interscience, New York, 1971, p. 741.

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

Hulleman, S. H. D., Hazendonk, J. M. e Van Dam, J. E. G, *Carbohydrate Res.*, 261. 163 (1994).

Ibrahim, A. A., Nada, A. M., Hagemann, U., El Seoud, O. A., *Holzforschung*, 50, 221 (1996).

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

Iwata, T., Azuma, J. I., Okamura, K., Muramoto, M. e Chun, B., *Carbohydrate Res.*, 224, 277 (1992).

Johnson, D. C., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H. eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 181.

Kamide, K., Okajima, K., *Polym. J.*, 13, 127 (1981).

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

Kamide,K., Miyazaki,Y., Abe,T., *Makromol. Chem.*, 180, 2801 (1979).

Klausmeier, W. H., *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*, (Young, R. A. e Rowell, R. M., eds.), Wiley , New York, 1986, p. 190.

Kondo, T, *J. Polym. Sci, part B: Polym. Phys.*, 32, 1229 (1994).

Kondo,T., *J. Polym. Sci.B: Polym.Phys.*, 35, 717 (1997).

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

Krässig, H., *Encycl. Chem. Technol.,* (Mark, H. F., Overberger, C. F. e Seaborg, G. T, eds.), Wiley, New York, 3ª ed., 1979, 5, p. 103.

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

Malm, C.J., Tanghe, L.J., Herzog, H. M. e Stewart, M.H., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1061 (1958).

Marchessault, R. H. e Sudararajan, P. R., *The Polysaccharides*, (Aspinal. G.O., ed.), Pergamon Press, New York, 1983, 2 , 12.

Marson,G. A., El Seoud, O. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, no prelo.

Marson,G. A., El Seoud, O. A., *J. Polym. Sci. Part A*, no prelo.

Marx-Figini, M. e Schultz, G. V., *Polymer Handbook*, (Brandrup, J. e Immergut, E. H., eds.), Wiley, New York, 1975, vol. V, p.107.

Maskill, H. *Educ. Chem.*, 27, 111 (1990).

Mason, T. J. e Lorimer, J. P., *Computers Chem.*, 7, 159 (1983).

Mattoso, L. H. C., Ferreira, F. C. e Curvelo, A. A. S., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A. L., Carvalho, F.X. e Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, 241.

McCormick, C. I. e Callais, P. A., *Polym. Prepr.*, 27, 91 (1986).

McCormick, C. I. e Callais, P. A., *Polymer*, 28, 2317 (1987).

McCormick, C. I., Callais, P. A. e Huchinson Jr.,B. H., *Macromolecules*, 18, 2394 (1985).

McDonough, T.J., *Tappi*, 76, 189 (1993).

Mody, R. C., Mody, I. C. e Mehta, D. J., *Indian Chem. Manuf.*, 12, 33 (1974), *C. A.* 82, 60192s.

Morgenstern, B e Berger, W., *Acta Polym.*, 44, 100 (1993).

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

Morgenstern, B., Kammer, H., Berger, W. e Skrabal, P., *Acta Polym.*, 43, 356 (1992).

Myasoedova, V., Pokrovskii, S. A., Zav'yalov, N. A. e Krestov, G. A., *Russ. Chem. Rev.*, 60, 954 (1991).

Nevell, T. P., Zeronian, S.H., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H., eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 273.

O'Connor, T., DuPré, E. F. e Mitcham, D., *Textile Res. J.*, 28, 382 (1958).

O'Driscoll, C., *Chemistry in Britain*, 32, 27 (1996).

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

Petrus, L., Gray, D. G., Miller, J. N., *Carbohydrate Res.*, 268, 319 (1995).

Phillip, B., *J. Macrom. Sci., A*, 30, 703 (1993).

Pionteck,H., Berger, W., Morgenstern, B. e D. Fengel, *Cellulose*, 3, 127 (1996).

Regiani, M., Frollini, E., Marson, G. A., Arantes, G. M. e El Seoud, O. A., *J. Polym. Sci., A*, 37 1357 (1999).

Rowell, R. M., Sanadi, A. R., Caulfield, D. F. e Jacobson, R. E., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A.L., Carvalho, F.X. e Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 23.

Rowland, S. P. e Bertoniere, N. R.., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H. eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 112.

Saramanayake, G. e Glasser, W. G., *Carbohydrate Polym.*, 22, 1 (1993).

Schuh, T., Gayer, U., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A.L., Carvalho, F.X. e Frollini, E., eds.), Universidade de São Paulo - Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 181.

Sealey, E., J., Saramanayake, G., Todd, J. G. e Glasser, W., *J. Polym., Sci., B*, 34, 1613 (1993).

Serad, G. A., Sanders, J. R., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, (Mark, F. H., Othmer, D. F. e Seaborg, G.T., eds.), Interscience, New York, 3ª ed., 1979, 5, p. 100.

Shafizadeh, F., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H. eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 273.

Simionescu, C. R., *Cellul. Chem. Technol.*, 24, 293 (1990).

Skabitcheviskii, P.A. e Klement'eva, I. I., *Russ. J. Phys. Chem.*, 49, 974 (1975).

Suzuki, K., Kurata, S., Ikeda, I., *Polym. International*, 29, 1 (1992).

Tang, L.-G, Hon, D. N.-S., Pan, S.-H, Zhu, Y.-Q., Wang, Z. e Wang, Z.-Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 483 (1996).

Tasker, S., Badyal, J. P. S., Bakcson, S. C. E. e Richards, R. W., *Polymer*, 35, 4717 (1994).

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

Tezuka, Y., *Carbohydrate Res.*, 241, 285 (1993).

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

Tucker,I. G., e Owen, W. R. *J. Pharm. Sci.*, 71, 969 (1982).

Ward Jr., K., Cox, L. A., McColley, E. S., Genung, L. B., Johnson, E., Kangas. L. R., Tennant, H., G., Barsha, J., Browning, B., L., Heath, M. A., Moltzau, D., R., Hoffpauir, C. L., Reeves, R. E., Northrop, D. E. e Hammond, R. N., *Anal. Chem.*, 24, 400 (1952)

Wentrup, C., Heilmayer W., e Kollenz, G., *Synthesis*, 1219 (1994).

Wilson, J. D., Hamilton, J. K., *J. Chem. Educ.*, 63, 49 (1986).

Young, R. A., *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis*, (Young, R. A., Rowell, M. R., eds.), Willey, New YorK, 1986, p. 89.

Young, R. A., *Ligninocellulosic-Plastics Composites*, (Leão, A.L., Carvalho, F.X., Frollini, E., eds.), E., Universidade de São Paulo-Universidade Estadual Paulista, 1997, p. 1.

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

Zeronian,S.H., *Cellulose Chemistry and its Applications*, (Nevell, T. P. e Zeronian, S.H., eds.) Ellis Horwood, Chichester, 1985, p. 160.