Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

MARIA REJANE MOREIRA

Natureza das Interações Celulose-Água

São Carlos
2009

MARIA REJANE MOREIRA

Natureza das Interações Celulose-Água

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

São Carlos

2009

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Moreira, Maria Rejane

Natureza das interações celulose-água./Maria Rejane Moreira;
orientador Milton Ferreira de Sousa-- São Carlos, 2009.

70 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física
- Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São
Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Celulose. 2. Água. 3. Ligações de hidrogênio. I. Título.

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400
13566-590 - São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373. 9777
www.ifsc.usp.br
svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Maria Rejane Moreira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovada em: 10/02/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Elias Hage Junior

Instituição: UFSCar

Assinatura

*Dedico este trabalho aos meus pais, **Nilma** e **José**, por serem o alicerce de todos os momentos da minha vida.*

*E ao **Celso**, pelo amor e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Milton Ferreira de Souza, pelo apoio e confiança e pelos conhecimentos transmitidos durante os muitos anos de convivência.

Ao Prof. Eduardo R. Azevedo por várias discussões úteis.

Aos funcionários do IFSC, em especial as bibliotecárias pela simpatia e presteza no atendimento.

Aos amigos do laboratório: Pedro, Wellington, Hebert, Aldimar, Márcio e Conceição que contribuíram para que eu concluísse este trabalho.

Aos meus amigos: Mariane, Filipi e Juliana, por estarem sempre presentes.

Aos meus pais, Nilma e José, que acreditaram em mim e estiveram ao meu lado me dando apoio e principalmente pelo exemplo de vida que sempre me mostraram.

Aos meus irmãos, Marly e Marcos, pela paciência e pela ajuda prestadas durante todos esses anos.

Ao Celso por ser a pessoa que é e por me entender do jeito que eu sou.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, meu eterno agradecimento a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

*"É melhor tentar e falhar,
que preocupar-se e ver a vida passar;
é melhor tentar, ainda que em vão,
que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar,
que em dias tristes em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco,
que em conformidade viver ..."*

Martin Luther King

Resumo

Este trabalho tem como objetivo contribuir para o entendimento da interação entre duas substâncias de natureza hidrofílica – água e celulose – cujas propriedades são fortemente influenciadas pelas pontes ou ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio, LH, estão presentes nas fibras de celulose reforçando tanto o interior da cadeia polimérica como proporcionando alta aderência entre essas cadeias. A existência de efeitos cooperativos entre essas LH tem sido considerada por alguns autores como um fator que contribui para a grande estabilidade mecânica das fibras de celulose. As propriedades da água são únicas entre os líquidos de baixo peso molecular: alto ponto de ebulição, menor densidade em fase sólida do que em fase líquida, existência de uma fase líquida metaestável – água super-resfriada – abaixo de 0°C, etc. Em espaços restritos de natureza hidrofílica a água confinada se comporta de forma análoga a água super-resfriada e atua como um excelente adesivo. O entendimento de sistemas envolvendo materiais hidrofílicos – tais como sólidos, géis e macromoléculas – e a água, contribui para o desenvolvimento de novos materiais e para o entendimento dos sistemas vivos. Neste trabalho são abordados a adesão entre água e fibras de celulose de diferentes comprimentos e o efeito de determinados íons sobre a viscosidade de suspensões de celulose em água. Os resultados obtidos com celulose de fibras curtas e finas evidenciam a presença de água confinada, através da transição característica da mesma observada em -45°C(228K). Esta evidência é corroborada pela ausência dessa transição quando os sais, que quebram as LHs e impedem o confinamento da água, estão presentes no sistema formado pela celulose e a água.

Palavras-chave: Celulose. Água. Ligações de hidrogênio.

Abstract

This dissertation aims to contribute to understand the interaction between two hydrophilic substances – water and cellulose – whose properties are strongly influenced by hydrogen bonding. Hydrogen bonds, HB, are present in cellulose fibers reinforcing the interior of the polymeric chain and allowing for high adherence among these chains. These intra and inter HB has been considered by some authors as a factor that contributes to the high mechanical stability of cellulose fibers. The water properties are unique among liquids with low molecular weight: high boiling point, lower density in the solid state phase than in the liquid phase and even at temperatures above 273K, water does not behave as a liquid in restricted space. If confined by two surfaces, the confined water behaves as an excellent adhesive. The understanding of systems involving hydrophilic materials, such as solids, gels, macromolecules, and water contributes to both the development of new materials and the understanding of live systems. This dissertation is a contribution to the understanding of the interaction among cellulose fibers and water. The results obtained with short and fine cellulose fibers show the presence of confined water exhibiting its characteristic transition in -45°C (228K). This evidence is corroborated by the absence of this transition when the salts – which breaks the LHs and thus, prevent the formation of confined water – are present in the system formed by the cellulose and water.

Keywords: Cellulose. Water. Hydrogen bonds.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura da celulose a partir da β -D-glicopirranose destacando a unidade repetitiva (celobiose).....	22
Figura 2.2 – Representação das ligações hidrogênio presentes na estrutura cristalina da celulose.....	23
Figura 2.3 – Estruturas principais do espectro de perda dielétrica para todos os polissacarídeos (unidades arbitrárias). a) Polissacarídeos secos sem relaxações de grupos laterais. b) Polissacarídeos úmidos ou molhados.....	24
Figura 2.4 – Ligações de Hidrogênio entre moléculas de água, traços pontilhados em azul. Vermelho = átomos de oxigênio. Branco = átomos de hidrogênio ²¹	28
Figura 2.5 – Propriedades da água abaixo de 0°C(273K). Adaptado da referência 23.....	29
Figura 2.6 – Diagrama de impedância característico de um material com dois processos de condução, onde cada processo é simulado por um circuito composto por um circuito RC em paralelo.....	34
Figura 3.1a – Celulose Aldrich. Diâmetro médio ao redor de 12 μ m. Comprimento médio $\cong$ 90 μ m.....	39
Figura 3.1b – Micrografia Celulose Daycel. Diâmetro das fibras menor do que 0,4 μ m.....	39
Figura 3.1c – Micrografia Celulose Votorantim. Diâmetro ao redor de 18,0 μ m.....	40
Figura 3.2 – Esquema utilizado para medir a viscosidade, com destaque para o viscosímetro rotacional.....	42
Figura 4.1a – A) Celulose Aldrich sem ultra-som. B) Celulose Aldrich depois de 3,0 min ultra-som.....	44
Figura 4.1b – A) Celulose Votorantim sem ultra-som. B) Celulose Votorantim + 1,0 min ultra-som.....	45

Figura 4.1c – A) Celulose Daycel sem ultra-som. B) Celulose Daycel + 5,0 minutos no ultra-som.....	45
Figura 4.2 – Relação entre o tempo de ultra-som e a viscosidade para as soluções de celulose Daycel, Votorantim e Aldrich.....	47
Figura 4.3 – Diagrama CC para água deionizada em $T = -30^{\circ}\text{C}$	54
Figura 4.4 – Energias de ativação para o gelo e para arco correspondente a camada dupla eletrólito-eletrodo.....	54
Figura 4.5 – Resistividade do gelo em função da temperatura.....	55
Figura 4.6 – Relaxação apresentada pela celulose Daycel apresentada no espectro de perda dielétrica para diferentes temperaturas.....	57
Figura 4.7 – Tempo de relaxação em função da temperatura para a relaxação observada para a celulose Daycel.....	58
Figura 4.8 – Diagrama de CC para diferentes porcentagens de água presentes em uma amostra de celulose Daycel.....	59
Figura 4.9 – Tempo de relaxação em função da temperatura do arco de frequência mais alta para amostras de celulose Daycel com diferentes quantidades de água.....	60
Figura 4.10 – Tempo de relaxação do arco intermediário em função da temperatura para amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água.....	61
Figura 4.11 – Tempo de relaxação, na representação de Arrhenius, em função da temperatura para uma amostra de celulose Daycel completamente seca.....	62
Figura 4.12 – Perda dielétrica em função da frequência para a celulose Aldrich, sem ultra-som, com 15% de água.....	64
Figura 4.13 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o máximo indicado na figura 4.12 para amostras que com e sem ação do ultra-som.....	64
Figura 4.14 – Diagrama de Cole-Cole para amostras de celulose Aldrich para temperatura de -30°C	66

Figura 4.15 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de maior frequência presente no espectro da celulose Aldrich.....	66
Figura 4.16 – Tempo de relaxação em função da temperatura na representação de Arrhenius para: A) Celulose sem ultra-som. B) Celulose depois de 15 minutos de ultra-som.....	67
Figura 4.17 – Comportamento do tempo de relaxação em função da temperatura entre 0 a -45°C para amostras de celulose que passaram pelo ultra-som.....	68
Figura 4.18 – Espectro de impedância da amostra Aldrich, com ultra-som e 10% de água, na temperatura ambiente (20°C), antes e depois do resfriamento a -100°C.....	70
Figura 4.19 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de baixa frequência da amostra contendo sulfato de lítio, com 10% de água, comparado com o do gelo puro.....	72
Figura 4.20 – Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de baixa frequência da amostra contendo sulfato de magnésio, comparado com o do gelo puro.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 –	Viscosidade de soluções de sal de sulfato e DMFA.....	49
Tabela 4.2 –	Viscosidade das suspensões de referência e com adição de sais e NN-DMFA para a celulose Aldrich.....	50
Tabela 4.3 –	Energia das ligações, em kcal/mol de hidrogênio entre compostos contendo oxigênio e nitrogênio.....	51
Tabela 4.4 –	Viscosidade das suspensões de referência e com adição de sais para a celulose Votorantim.....	52
Tabela 4.5 –	Energia de ativação peso para o arco de alta frequência em amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água em peso.....	60
Tabela 4.6 –	Energia de ativação do arco intermediário para amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água.....	62
Tabela 4.7 –	Expoentes críticos calculados para amostras de celulose Aldrich que sofreram ação do ultra-som.....	69

Lista de Siglas

LH	Ligação de hidrogênio
ASR	Água super-resfriada
EI	Espectroscopia de impedância
CC	Cole-Cole
CPE	Constant phase element
DMFA	Dimetilformamida

Lista de Símbolos

Z	Impedância
V	Voltagem
I	Corrente
R	Resistência
C	Capacitância
ρ	Resistividade
Ω	Ohm
τ	Tempo de relaxação
ε^*	Permissividade complexa
ε'	Armazenamento dielétrico
ε''	Perda dielétrica
E_a	Energia de ativação
k	Constante de Boltzmann

Sumário

1 Introdução.....	19
2 Revisão Bibliográfica.....	21
2.1 Celulose.....	21
2.1.1 Estrutura.....	21
2.1.2 Espectro dielétrico.....	24
2.1.3 Influência da água no espectro dielétrico.....	26
2.2 Água.....	28
2.2.1 Água super-resfriada e água confinada.....	30
2.3 Espectroscopia de impedância.....	33
2.3.1 Conceitos.....	36
3 Materiais e Métodos.....	38
3.1 Procedimento experimental.....	38
3.1.1 Caracterização das fibras.....	38
3.1.2 Aplicação do ultra-som.....	40
3.1.3 Viscosidade.....	41
3.1.4 Medidas elétricas.....	42
4 Resultados.....	44
4.1 Ultra-som.....	44
4.2 Viscosidade.....	46
4.2.1 Efeito do tempo de aplicação do ultra-som.....	46
4.2.2 Efeito da adição de sal e dimetilformamida.....	48
4.2.2.1 Suspensão com celulose Aldrich.....	48
4.2.2.2 Suspensão com celulose Votorantim.....	51

4.3 Espectroscopia de impedância em baixas temperaturas.....	53
4.3.1 Água.....	53
4.3.2 Celulose.....	56
4.3.2.1 Celulose Daycel.....	57
4.3.2.1.1 Relaxações secundárias.....	57
4.3.2.1.2 Impedância complexa.....	59
4.3.2.2 Celulose Aldrich.....	63
4.3.2.2.1 Relaxações secundárias.....	63
4.3.2.2.2 Impedância complexa.....	65
4.3.3 Adição de íons e NN-DMFA à celulose Aldrich.....	71
5 Conclusões.....	75
Referências.....	76
Apêndice I.....	80

1 Introdução

A celulose é um polímero hidrofílico produzido por plantas e algumas bactérias. Responsável pelas propriedades mecânicas de todas as plantas, vivas ou mortas, a celulose goza de propriedades até certo ponto contraditórias: manter a vida vegetal e ao mesmo tempo permitir a sua degradação para que a vida continue. A elevada aderência entre as cadeias de celulose deriva do comportamento das ligações entre os átomos que a compõe, principalmente das ligações de hidrogênio, LH¹.

Na forma de nanofibras a celulose encontra aplicação no reforço de polímeros originados do petróleo e na produção de biodiesel, assim como também oferece grande potencial para o desenvolvimento de novos compósitos que podem associar alta resistência mecânica com baixa densidade².

As energias de ligação para as forças covalentes, de hidrogênio, e van der Waals, ~ 400: 40: 1,3 kJ mol⁻¹, respectivamente, mostra o quão intensas são as LHs. A alta resistência mecânica das fibras de celulose é devida ao efeito cooperativo das LHs e às ligações covalentes presentes no anel da celobiose. A difícil transformação de celulose em alcoóis é outra consequência das fortes ligações existentes entre as fibras³.

Nos últimos quatro anos, foram desenvolvidos no Laboratório de Ciências dos Materiais/IFSC-USP estudos sobre a adesão entre os cristais hidrofílicos do dihidrato de sulfato de cálcio (CaSO₄.2H₂O, gesso DH). Os resultados obtidos demonstraram experimentalmente, pela primeira vez, que camadas de água confinada são as responsáveis pela adesão entre as superfícies dos cristais de gesso ou de outros materiais hidrofílicos por meio de LH, envolvendo desde uma até cerca de ≈10 monocamadas de moléculas de água⁴.

Tendo em vista os resultados obtidos com o gesso, estudou-se a interação entre fibras de celulose e a água, acreditando-se que este estudo possa aumentar a contribuição para o entendimento de processos de adesão entre materiais hidrofílicos em geral.

Estas interações foram estudadas em fibras de celulose de diferentes procedências, utilizando-se métodos clássicos, tais como espectroscopia de impedância complexa e medidas de viscosidade, buscando evidências de confinamento da água nestes materiais. Assim como no gesso, a existência de água confinada nas amostras pode ser inferida através da transição de comportamento prevista por Angell⁵ em $T = 228\text{K}$ (-45°C) e da simultânea diminuição de sua viscosidade durante a transição.

Este texto está estruturado da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a celulose, a água e as contribuições recentes no campo da interação celulose-água, assim como sobre a técnica da impedância complexa. No capítulo 3 apresentam-se os procedimentos experimentais, os materiais utilizados, a preparação das amostras e os equipamentos utilizados. O capítulo 4 apresenta os resultados experimentais e as interpretações desses resultados. O capítulo 5 sumariza as conclusões e perspectivas futuras de trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Celulose

2.1.1 Estrutura

A celulose, o polímero natural mais abundante, é o principal componente estrutural da parede celular das plantas. Os estudos sobre a físico-química de polímeros tiveram início com a sua caracterização, entretanto, o interesse no seu estudo diminuiu com o advento da petroquímica. Recentemente, com o contínuo aumento do consumo de combustíveis fósseis, a necessidade de fontes alternativas de combustível se torna crítica e a celulose poderá servir como fonte renovável de energia se um método eficiente for encontrado para converter a polpa bruta em açúcar simples para a fermentação.

A conversão bioquímica da celulose em etanol envolve três etapas básicas⁶: 1. o pré-tratamento, que causa o rompimento da hemicelulose, a transformação da lignina e o aumento do potencial de hidrólise da celulose; 2. a hidrólise da celulose por enzimas celulolíticas para a obtenção de uma solução rica em glicose e, 3. a fermentação alcoólica.

Uma das principais limitações da atividade das enzimas celulolíticas, e conseqüentemente da produção de açúcar é a insolubilidade do substrato. A celulose é um polissacarídeo, formado por unidades de β -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4). A unidade repetitiva é a celobiose ou anidro glicose sindiotática (figura 2.1). Os anéis de glicose adotam conformação mais estável na forma de cadeira com os

grupos hidroxila na posição equatorial: a formação de ligações de hidrogênio entre átomos adjacentes de oxigênio e hidrogênio força o arranjo linear da molécula ^{7,8}.

Figura 2.1. Estrutura da celulose a partir da β-D-glicopirranose destacando a unidade repetitiva (celobiose).

As cadeias de celulose formam LHs intramoleculares e intermoleculares. As ligações intramoleculares ocorrem entre grupos hidroxila da mesma molécula, enquanto as intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes, como representado na figura 2.2. O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo pela formação da fibra vegetal. As cadeias de celulose se agregam, via LHs intermoleculares, formando as micro-fibrilas, que por sua vez, agregam-se formando as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das células das plantas.

Figura 2.2. Representação das ligações hidrogênio presentes na estrutura cristalina da celulose.

As fibras são constituídas de regiões ordenadas tridimensionalmente (cristalitos) que se alternam com regiões completamente desordenadas (amorfas). A relação entre regiões ordenadas e desordenadas varia consideravelmente conforme a origem da celulose. As regiões cristalinas em fibras provenientes de plantas terrestres, por exemplo, podem variar entre 50 e 70%⁸.

Os cristalitos da celulose possuem várias formas polimórficas que são dependentes das condições em que as regiões cristalinas foram formadas. A celulose natural I, obtida da biossíntese nas plantas, contém duas fases cristalinas: $I\alpha$ que forma células unitárias triclinicas e $I\beta$ que é monoclinica. Estas duas fases podem coexistir na celulose I em proporções que dependem de sua origem: $I\alpha$ é a forma predominante encontrada em algas e bactérias enquanto a forma $I\beta$ é observada predominante em plantas terrestres. A celulose I dá origem ao polímorfo mais estável, celulose II, quando diluída em meio básico e recristalizada. A forma III é obtida através da mercerização da celulose I em amônia e da conseqüente recristalização. Os polímeros podem ser diferenciados um do outro de acordo com o tipo de LH intercadeia formada.

2.1.2 Espectro dielétrico da celulose

Em espectros dielétricos de polímeros sintéticos e naturais, é comum a distinção entre a relaxação primária, ou relaxação α – que está relacionada com a transição vítrea – e as muitas relaxações secundárias. A figura 2.3 apresenta as possíveis relaxações secundárias presentes em amostras de celulose secas ou úmidas. A relaxação α ainda não foi observada experimentalmente para a celulose, porque esse polissacarídeo degenera antes de atingir a temperatura de transição vítrea e por esta razão não se encontra presente na figura abaixo.

Figura 2.3. Estruturas principais do espectro de perda dielétrica para todos os polissacarídeos⁹ (unidades arbitrárias). a) Polissacarídeos secos sem relaxações de grupos laterais. b) Polissacarídeos úmidos ou molhados.

Devido à inomogeneidade dos polissacarídeos e da troca de íons entre a condução na amostra e a condução eletrônica dos eletrodos na interface há dois processos adicionais presentes em baixas frequências: a relaxação de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) e a polarização dos eletrodos⁹.

De acordo com a figura 2.3 existem qualitativamente cinco processos diferentes de relaxação secundária⁹ encontrados no espectro da celulose e em outros polissacarídeos para frequências entre 10mHz e 10MHz:

1 – O processo dominante em materiais completamente secos e com baixa umidade (< 12% de água em peso) é conhecido como relaxação β , e pode ser observado em faixas de temperatura de -120° C até 0° C. Alguns autores¹⁰ se referem a este processo como relaxação γ . Este processo está relacionado com o movimento rotacional da cadeia de celulose através da ligação glicosídica e é moderadamente influenciado pela quantidade de água presente na amostra^{11,12}.

2 – Em amostras contendo água (< 15% em peso), um processo adicional é observado, ao lado da relaxação β , denominado relaxação β_{wet} (ou $\beta_{\text{úmido}}$). A intensidade desse processo aumenta com a quantidade de água presente e desaparece completamente para amostras secas em altas temperaturas. A relaxação β_{wet} está relacionada com o dipolo gerado pela ligação de hidrogênio celulose-água¹³. A superposição dos dois processos ocorre para amostras contendo mais de 15% de água e é impossível separá-los em temperaturas menores do que 0°C, uma vez que a contribuição da condutividade da água para a perda dielétrica cobre todos os efeitos.

3 – A relaxação β_{wet} desaparece em amostras completamente secas e na mesma faixa de frequência é observado um pico largo e de baixa intensidade em todos os polissacarídeos. Este processo recebeu o nome de relaxação δ ¹⁴ e ocorre em temperaturas maiores que 0°C. Sua origem não foi determinada na literatura embora se acredite que ele seja a versão da relaxação β_{wet} para temperaturas positivas.

4 – A relaxação σ é detectada em amostras secas de celulose para temperaturas maiores que 100°C. Este processo está relacionado a migração de prótons presente em todos os sólidos amorfos e também em alguns polissacarídeos. Esta relaxação também pode ser encontrada em baixas temperaturas para amostras contendo água¹⁵.

5 – Os processos da cadeia lateral são chamados de relaxações γ e são especificadas com respeito ao tipo de substituinte e sua posição na cadeia principal, como por exemplo, $\gamma_2(OH)$ para a relaxação do grupo lateral OH na posição C₂. A intensidade desse processo aumenta com o número de substituições feitas na cadeia principal. A ausência de relaxações γ no espectro da celulose pura, e de alguns outros polissacarídeos, pode ser explicada pelo pequeno tamanho dos grupos hidroxila que não requerem movimento cooperativo da cadeia principal^{14,15}.

2.1.3 Influência da água no espectro dielétrico da celulose

A celulose interage intensamente com a água devido à preponderância de grupos funcionais hidroxilas. Em condições ambientes normais, a celulose terá de uma até muitas camadas moleculares de água associadas a ela. As propriedades, tanto da água quanto da celulose, podem ser influenciadas dependendo do grau de associação física ou química entre elas.

Em geral, três tipos diferentes de água podem ser distinguidos em amostras de polímeros: água livre (*bulk water*), água ligada capaz de congelar (*freezing bound water*) e água ligada incapaz de congelar (*non-freezing bound water*)^{16,17}.

A água chamada de *freezing water* é aquela cuja temperatura de fusão/cristalização e entalpia de fusão/cristalização não são significativamente diferentes das apresentadas pela água livre. As espécies de água que exibem grande diferença na entalpia e temperatura de transição, ou aquelas para as quais nenhuma transição de fase pode ser observada calorimetricamente, são chamadas de *bound water* ou água ligada. A água ligada é dividida

em dois subtipos: *freezing bound* e *non-freezing bound water*. Frações de água fortemente associadas com o polímero para as quais não são observadas exotermas de cristalização ou endotermas de fusão são chamadas de *non-freezing bound water*. Estas moléculas de água geralmente estão associadas diretamente a cadeia do polímero. Frações de água não tão fortemente associadas que exibem picos de fusão/cristalização e para as quais o super-resfriamento é frequentemente observado são chamadas de *freezing bound water*.

Pequenas quantidades de água podem influenciar drasticamente as propriedades físicas da celulose¹⁴. O principal efeito da adição de água é o aumento da condutividade elétrica da amostra, a qual se superpõe aos processos dielétricos do espectro da celulose. Este efeito pode ocorrer tanto pelo aumento do momento dipolar e do momento de inércia associados aos grupos hidroxilas, quanto pelo aumento da flexibilidade das fibras de celulose em meio aquoso. As moléculas de água podem produzir ainda, uma ponte paralela às ligações glicosídicas ao longo da cadeia e entre duas cadeias adjacentes, o que aumenta a rigidez da cadeia polimérica¹⁴⁻¹⁸.

Os métodos de espectroscopia de impedância são eficientes tanto para investigar as mudanças moleculares dos polissacarídeos causadas pela água e suas diferentes associações à cadeia de celulose, quanto para determinar a influência da água no comportamento elétrico do polímero. Entretanto, este método não é válido para amostras contendo mais de 15% de água em peso porque a condutividade elétrica aumenta de forma drástica e mascara os efeitos dielétricos reais.

2.2 Água

O entendimento das propriedades físicas da água por si só é um objetivo que ainda não foi plenamente alcançado¹⁹. A importância da água nos processos biológicos adiciona um forte motivo para o esforço de pesquisa, que atualmente se desenvolve visando compreender as suas propriedades.

As LHs desempenham um papel fundamental nas propriedades desse líquido de baixo peso molecular: alto ponto de ebulição, comportamento de uma fase vítrea quando confinada entre superfícies muito próximas; apresentar várias outras fases em temperaturas abaixo de 0°C – inclusive uma fase supostamente líquida²⁰.

Figura 2.4. Ligações de Hidrogênio entre moléculas de água, traços pontilhados em azul. Vermelho = átomos de oxigênio. Branco = átomos de hidrogênio²¹.

O entendimento das propriedades específicas da água só é possível levando-se em conta as interações entre as moléculas – as ligações de hidrogênio. Essas ligações na água líquida, figura 2.4, em número de até quatro por molécula, possuem tempo de vida muito

próximo de 10^{-12} s, de tal forma que num determinado volume de água, sua concentração permanece inalterada, mantendo-se a pressão e a temperatura constantes²².

Figura 2.5. Propriedades da água abaixo de 0°C(273K). Adaptado da referência 23.

O comportamento não usual da água se manifesta mais pronunciadamente em baixas temperaturas, figura 2.5. A água existe em pelo menos 12 formas cristalinas de gelo e o estado amorfo possui polimorfismo semelhante. A água pode ser encontrada em duas fases vítreas quando é obtida por resfriamento ultra-rápido (1000K/s): a forma de alta densidade e a de baixa densidade. A água livre só pode ser super-resfriada até 236 K(-37°C), temperatura a partir da qual ocorre a nucleação homogênea. A faixa de temperatura compreendida entre -37°C e -123°C é conhecida como *no man's land* (terra de ninguém, em tradução livre). Este intervalo é inacessível experimentalmente, ou seja, as teorias propostas para explicar o

comportamento da água livre nestas temperaturas não podem ser comprovadas por meio de experimentos. Água em situações de confinamento apresenta as mesmas propriedades da água super-resfriada e é utilizada para estudar indiretamente as propriedades da água em baixas temperaturas²⁴.

2.2.1 Água super-resfriada e água confinada

As propriedades dinâmicas de líquidos confinados em diferentes situações vêm sendo estudadas há muito tempo e ainda são objeto de interesse. Em particular, as propriedades da água confinada em sistemas reais – superfícies, pedras, polímeros, géis, células biológicas, proteínas, etc.; são temas muito discutidos atualmente. Enquanto muitos aspectos da estrutura e da dinâmica da água comum, ou água que não está em contato com as superfícies, podem ser considerados como razoavelmente compreendidos, o mesmo não é verdadeiro para a água que se encontra em interfaces ou em ambientes restritos.

A água na superfície de uma proteína, por exemplo, define a camada molecular que tem sido chamada de água biológica e exibe características únicas. Entretanto, estudar a dinâmica da água em sistemas biológicos é extremamente complexo, uma vez que os movimentos da cadeia protéica podem mascarar e afetar diretamente a dinâmica da água. Por outro lado, os polímeros possuem cadeias mais simples que oferecem a possibilidade de estudar a dinâmica da água em um ambiente controlado. A cadeia polimérica frequentemente permanece congelada em faixas de temperatura que ainda permitem o movimento das moléculas de água²⁵.

Todas as propriedades da água dependem fortemente da temperatura, uma vez que o número médio de LHs diminui com o seu aumento. Portanto, é em baixa temperatura que as anomalias da água são mais evidentes. O efeito de temperaturas inferiores a 0°C sobre a água é assunto de grande interesse devido ao seu elevado número de fases e a dependência de suas propriedades com a pressão e a temperatura. Em especial, está o comportamento da água super-resfriada e a sua semelhança com o da água confinada.

Películas de água entre duas superfícies hidrofílicas, cuja espessura não ultrapasse 2,0 nanômetros, são conhecidas na literatura científica como água confinada^{26,27}. Camadas cuja espessura sobre uma única superfície seja inferior a $\approx 1,0$ nanômetros – $\cong 3$ a 4 moléculas de água – são tidas como camadas de água confinada, enquanto que as camadas superiores se comportarão como água normal. A água entre duas superfícies hidrofílicas distantes entre si por $\cong 2,0$ nanômetros possui de $\cong 6$ a 8 moléculas. Experimentos de espalhamento de nêutrons²⁸ mostraram que o tempo de vida das LHs da água confinada é igual ao da água normal, entretanto, na água confinada a difusividade dos átomos de oxigênio é menor.

Água super resfriada, ASR, é água cuidadosamente resfriada abaixo de 0°C sem que ocorra a transformação de fase água $\rightarrow$ gelo a 0°C. Nesse O estado superresfriado é explicado admitindo-se que o líquido se encontre em um estado meta-estável. Isto significa que qualquer perturbação pode ocasionar a sua solidificação. Porém a cristalização pode ser evitada, permitindo o estudo indireto da ASR, quando a água encontra-se confinada em ambientes restritos.

Em 1976, R. Speedy e C.A. Angell publicaram um artigo²⁹ de enorme impacto sobre o conhecimento que se tinha sobre as propriedades da água. Neste trabalho, os autores reproduziram várias propriedades termodinâmicas e de transporte da água em função da temperatura em uma representação logarítmica, como se faz normalmente no estudo de

fenômenos críticos de maneira a linearizar leis da forma: $X = A(T - T_c)^\gamma$, onde X representa uma propriedade, T_c é a temperatura crítica, γ e A são constantes.

Com os dados disponíveis na literatura, que dependendo da propriedade, iam até -25°C ou -30°C , Angell e Speedy obtiveram retas supondo que o valor de T_c fosse igual a -45°C . Desde então, muitos cientistas tentaram verificar a validade dessas leis críticas na descrição do comportamento da água a baixas temperaturas. Angell supôs a existência de uma transição de fase fraca $\rightarrow$ forte (em inglês *fragile-to-strong*) em -45°C (228K) para a água super-resfriada. À medida que se diminui a temperatura do líquido, as propriedades termodinâmicas que correspondem as de um líquido fraco e passam a corresponder as de um líquido forte se a nucleação for evitada. A definição de *fraco* e *forte* é derivada do comportamento de polímeros perto da transição vítrea: líquidos fortes são aqueles cuja estrutura forma redes tetraedrais e que manifestam a resistência a degradações estruturais por meio de pequenas mudanças em suas capacitividade térmica na temperatura vítrea ($C_p(\text{liq})/C_p(\text{vid}) \approx 1$); líquidos fracos não tem ligações direcionais, tem geralmente caráter iônico e apresentam grandes aumentos na capacitividade térmica na temperatura vítrea (60-80%)²³.

Posteriormente, outros autores verificaram, medindo o tempo de relaxação elétrica da água confinada em argila, semelhante à da ASR, que esta sofre a mesma transição em -45°C ³⁰.

A densidade da ASR diminui ao longo do processo de resfriamento, isto é, a ASR aumenta de volume entre 0°C e -45°C ³¹, como ocorre ao longo do congelamento da água normal para a formação de gelo, que é menos denso do que a água a 0°C .

2.3 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância, EI, é uma técnica não-destrutiva utilizada na caracterização de materiais condutores e dielétricos em geral e, mais especificamente, de eletrólitos sólidos e líquidos, que permite obter informações sobre sistemas de alta complexibilidade³². Esta técnica consiste em medir a impedância do eletrólito, presente entre dois eletrodos, em uma ampla escala de frequências.

Durante o procedimento experimental, aplica-se voltagem sinusoidal do tipo $V = V_o \sin(\omega t)$, onde V_o é a amplitude máxima e ω a frequência, à célula de medida e determina-se a corrente sinusoidal obtida como resultado desta perturbação – $I = I_o \sin(\omega t + \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre a perturbação e a resposta. O fator de proporção entre V e I representa a impedância, Z , da célula:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (1)$$

A análise da impedância no plano complexo, em função da frequência, permite associar os processos de condução do material a um circuito elétrico, através do qual os parâmetros característicos poderão ser obtidos. A representação mais utilizada é a de um circuito em paralelo resistência/capacitor para processos de condução e um circuito em série resistência/capacitor para processos de condução. De maneira geral, a impedância complexa é descrita pela forma:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2)$$

onde Z' é a parte real, chamada de resistência e Z'' é parte imaginária, chamada de reatância.

A representação de Z' e Z'' no plano complexo é conhecida por Diagrama de Cole-Cole (CC) ou Nyquist²⁶. A simulação de circuitos equivalentes – através da qual os valores dos resistores e capacitores equivalentes são obtidos – é feita com base nestes diagramas. Os valores resultantes de capacitância e resistência encontradas são utilizados para obter os parâmetros característicos dos materiais, tais como resistividade, condutividade, tempo de relaxação, etc...

Figura 2.6. Diagrama de impedância característico de um material com dois processos de condução, onde cada processo é simulado por um circuito composto por um circuito RC em paralelo.

Para ilustrar o procedimento de tratamento dos dados, um circuito resistor ($Z_R = R$) ligado em paralelo com um capacitor ($Z_C = \frac{1}{i\omega C}$) foi analisado. A impedância segue as mesmas leis de soma dos resistores, assim, depois de poucas manipulações matemáticas obtém-se:

$$Z_{rc} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - i \frac{R^2 C \omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (3)$$

Derivando a parte imaginária (em módulo) em relação à ω e igualando a zero, obtém-se a frequência máxima característica do processo de condução:

$$\omega_o = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \quad (4)$$

onde τ é o tempo de relaxação e ω_o é a frequência máxima do arco no gráfico de CC, figura 2.6.

Para compensar heterogeneidades presentes nas amostras, o capacitor ideal pode ser substituído por um elemento de fase constante, CPE – *constant phase element*, que permite obter melhor ajuste dos pontos experimentais durante as simulações.

A permissividade dos materiais, ϵ^* , está ligada a impedância complexa através da relação:

$$Z^* = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (5)$$

A análise da permissividade no plano complexo segue princípios semelhantes aos da impedância, porém caracteriza processos diferentes. Enquanto a impedância representa processos advindos da condução de íons no material, a permissividade caracteriza processos provenientes da polarização dos dipolos existentes no eletrólito, polarizados pelo campo elétrico aplicado. A representação de $\epsilon'' \times \epsilon'$ no diagrama de CC é similar ao de $Z'' \times Z'$, e da mesma forma, a simulação dos circuitos equivalentes fornece os valores de resistência e capacitância utilizados para calcular os parâmetros de interesse do material. A permissividade complexa é geralmente descrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (6)$$

onde ε' é chamado de coeficiente de armazenamento dielétrico e ε'' de coeficiente de perda dielétrica.

Como visto anteriormente na equação (4), também válida para as análises de permissividade, o tempo de relaxação de um processo pode ser determinado a partir da frequência do ponto máximo do diagrama de CC. O eletrólito em estudo pode apresentar diferentes processos de condução, sendo que um tempo de relaxação é associado a cada processo. Em amostras com muitos processos de condução ou com tempos de relaxação muito próximos, ocorre a superposição dos arcos, o que dificulta a simulação de circuitos equivalentes.

2.3.1 Conceitos

Um conceito utilizado largamente neste trabalho é o de obediência a lei de Arrhenius. Propriedades que obedecem à lei de Arrhenius podem ser descritas através da equação característica de Arrhenius:

$$X = X_o \exp\left(\pm \frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

onde

X: propriedade em estudo;

X_0 : fator pré-exponencial;

E_a : energia de ativação;

k : constante de Boltzmann;

T : temperatura medida em Kelvin.

Em qualquer processo termicamente ativado é possível definir uma energia de ativação. Essa energia é igual à energia que deve ser fornecida ao sistema para iniciar um determinado processo. Em outras palavras, a energia de ativação é uma barreira de potencial que deve ser superada para que o processo ocorra.

Outro conceito bastante utilizado é o do tempo de relaxação, que pode ser definido como sendo o tempo necessário para que o sistema volte ao estado inicial depois de ter sido perturbado. Em sistemas com dipolos polarizáveis, por exemplo, ele é o tempo que o dipolo leva para voltar ao estado não perturbado depois de ter sido polarizado pelo campo elétrico.

3 Materiais e Métodos

3.1 Procedimento experimental

3.1.1 Caracterização das fibras

Nesse projeto foram empregadas fibras de celulose oriundas de três origens distintas, sendo duas delas importadas: uma japonesa e outra americana, Daycel e Aldrich, respectivamente. A fibra nacional, com cerca de 20,0 μ m de diâmetro, é obtida a partir do eucalipto pela empresa Votorantim Celulose para produção de papel.

A celulose Daycel foi recebida em uma mistura de água + álcool contendo 10% de celulose. O álcool foi adicionado para inibir a proliferação de fungos no material e contribuir para manter as fibras separadas. A celulose Aldrich foi recebida na forma de pó e a Votorantim na forma de papel picado sem refinamentos adicionais.

Para visualização das fibras e conseqüente determinação de suas dimensões, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura, onde lâminas de vidro foram limpas, permitindo a retirada de qualquer tipo de poluente visual (poeira), e preparadas depositando-se uma pequena quantidade de suspensão aquosa diluída de cada uma das fibras. As lâminas foram isoladas em estufa, ambiente livre de poeira e, sobre elas - após o processo de secagem, uma fina película de ouro foi depositada. As características dimensionais dessas fibras são mostradas na figura 3.1.

Figura 3.1a. Celulose Aldrich. Diâmetro médio ao redor de $12\mu\text{m}$. Comprimento médio $\cong 90\mu\text{m}$.

Figura 3.1b. Micrografia Celulose Daycel. Diâmetro das fibras menor do que $0,4\mu\text{m}$.

Figura 3.1c. Micrografia Celulose Votorantim. Diâmetro ao redor de 18,0 μm .

A celulose Daycel, produzida pela técnica conhecida como *steam explosion* (explosão por vapor) que não modifica o comprimento das fibras, apresenta diâmetro médio ao redor de 2,0 μm e comprimento médio de 1,0 mm. A celulose Aldrich é constituída por fibras grossas, porém de pequeno comprimento, derivadas de processos mecânicos de refinamento indicando que as fibras grossas foram cortadas transversalmente. As fibras para produção de papel possuem diâmetro ao redor de 20 μm e comprimento de $\approx$ 4,0 mm ou mais.

3.1.2 Aplicação do ultra-som

O ultra-som fornece elevada energia mecânica mediante a geração de ondas sonoras de alta frequência através de um dispositivo transdutor³³.

Como todas as ondas sonoras, as ultra-sônicas alternam-se entre fases de expansão e compressão do meio no qual se propagam. Se a energia associada à onda na fase de expansão

é suficientemente elevada, o líquido evapora deixando uma cavidade. No interior dessa cavidade, os gases normalmente dissolvidos no líquido têm a possibilidade de expandir-se, formando bolhas com diâmetro na ordem de dezenas de micrometros. Tais bolhas podem crescer em volume e implodirem³⁴. Este efeito é chamado de cavitação. O efeito primário da implosão é a fragmentação do corpo sólido presente no líquido (neste caso, a celulose). Assim, o efeito da aplicação de ultra-som nas soluções compostas de celulose e água deve causar a desagregação das fibras de celulose e a conseqüente diminuição do diâmetro das mesmas.

As fibras foram hidratadas em água deionizada e, quando necessário, sais de sulfato (Sigma Aldrich Co.) – tais como magnésio, sódio e lítio – e NN-dimetilformamida (NN-DMFA) foram adicionados na concentração de 0,5 mol/litro.

O aparelho de ultra-som utilizado, Vibra Cell - Sonics and Materials Inc., fornece ondas de 20kHz e 500W de potência máxima.

3.1.3 Viscosidade

A viscosidade das suspensões foi obtida em um viscosímetro rotacional RHEOTEC RC-02. Viscosímetros rotacionais utilizam o conceito de que o torque necessário para girar um disco em um fluido é uma função da viscosidade do mesmo. A medida da viscosidade é feita relacionando-se a corrente que deverá ser fornecida ao “spindle” – rotor – para gerar o torque que irá fazê-lo rotacionar no fluido a uma determinada velocidade.

A manutenção das condições de medida, tais como temperatura, concentração da solução e disco utilizado, é fundamental durante os experimentos para se obter

reprodutibilidade. Qualquer variação de temperatura, por exemplo, induz variação da viscosidade da solução. A comparação entre amostras de diferentes celulosas foi possível apenas em iguais condições de medida.

A viscosidade das amostras que passaram pelo ultra-som foi medida em temperatura ambiente. A figura 3.2 esquematiza o processo de medida da viscosidade:

Figura 3.2 Esquema utilizado para medir a viscosidade, com destaque para o viscosímetro rotacional.

3.1.4 Medidas Elétricas – Espectroscopia de impedância

As medidas elétricas foram realizadas com o auxílio do impedancímetro SOLARTRON 1260 acoplado a um criostato refrigerado a nitrogênio líquido. Os eletrodos utilizados, em forma de disco de cobre, foram recobertos por platina depositada por “sputtering”. Para as medidas de amostras em solução, empregou-se um porta-amostra construído em teflon com eletrodos de aço inoxidável com 28 mm de diâmetro e 5,5 mm de espessura.

Para fazer as pastilhas, fibras de celulose foram lavadas com água deionizada prensadas em uma matriz de 37 mm de diâmetro e submetidas a 2 toneladas de pressão. A espessura final das pastilhas dependia da quantidade de água presente, variando de 2 – 6 mm.

As medidas foram feitas com temperatura variando de 0°C a -110°C e frequências no intervalo de 10mHz a 1MHz. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o programa ZView.

Os erros nas medidas da temperatura estão entre ± 1 ou $\pm 2^{\circ}C$, dependendo do sistema de resfriamento utilizado. O erro associado ao tempo de relaxação foi calculado por propagação a partir dos erros obtidos na simulação dos valores de R e C e o erro associado às energias de ativação foi calculado a partir do ajuste teórico das curvas de tempo de relaxação em função da temperatura.

4 Resultados e Discussões

4.1 Ultra-som

As amostras de celulose foram submetidas a ação do ultra-som para investigar o efeito da abertura das fibras sobre a viscosidade das suspensões preparadas com água+celulose. Observou-se então, que a ação do ultra-som, em 400W de potência, desagrega as fibras, diminuindo o seu diâmetro, figura 4.1. Esse efeito, daqui em diante, será chamado de abertura.

Figura 4.1a. A) Celulose Aldrich sem ultra-som. B) Celulose Aldrich depois de 3,0 min ultra-som.

Figura 4.1b. A) Celulose Votorantim sem ultra-som. B) Celulose Votorantim + 1,0 min ultra-som.

Figura 4.1c. A) Celulose Daycel sem ultra-som. B) Celulose Daycel + 5,0 minutos no ultra-som.

As figuras 4.1 mostram que ação do ultra-som é mais eficaz na celulose Aldrich, cujas fibras são mais curtas do que a da celulose Votorantim e Daycel, as quais possuem fibras longas. As escalas das figuras permitem observar a diferença entre as dimensões das fibras. Depois do ultra-som o diâmetro médio das fibras Daycel e Aldrich passa de $0,4\mu\text{m}$ e $12\mu\text{m}$ para $0,2\mu\text{m}$ e $0,5\mu\text{m}$, respectivamente. É possível observar que a ação do ultra-som é mais eficiente para as fibras Aldrich que possuem comprimento médio $\cong 90\mu\text{m}$, foram mais facilmente abertas.

Observando-se a figura 4.1b, constata-se que nas fibras Votorantim apenas as pontas foram abertas. Esta abertura ocorre em numa extensão média de 300 μm em cada extremidade. Se o comprimento das fibras desta celulose fosse o dobro desse valor, próximo de 600 μm , todas as fibras poderiam ter sido abertas.

Enquanto o emprego das fibras de celulose na fabricação de papel exige que elas sejam mais longas, as mais curtas podem ser empregadas em outras finalidades, tais como fabricação de cosméticos, drágeas para liberação controlada de fármacos e outros usos. Por essa razão o refinador, equipamento utilizado na indústria de papel, exerce sobre as fibras uma ação longitudinal de cisalhamento, de modo a manter o seu comprimento elevado, requisito essencial para obtenção de papéis resistentes.

4.2 Viscosidade

4.2.1 Efeito do tempo de aplicação do ultra-som na viscosidade de suspensões celulose + água.

O gráfico 4.2 mostra a relação entre o tempo de aplicação do ultra-som e a viscosidade das suspensões de celulose Aldrich, Daycel e Votorantim. As medidas foram realizadas a 25°C com suspensões contendo 60g/L de celulose.

Figura 4.2. Relação entre o tempo de ultra-som e a viscosidade para as soluções de celulose Daycel, Votorantim e Aldrich.

Em $t = 0$, as fibras foram misturadas com água e a suspensão resultante foi medida no viscosímetro. É possível notar que a viscosidade das celulosas Aldrich é relativamente baixa quando comparada a Daycel, com mesma relação celulose/água. Como esta última possui fibras longas e diâmetro menor, sua interação com a água forma mais LHs do que a Aldrich. As LHs intermoleculares são desfeitas pela ação do ultra-som, deixando os grupos hidroxilas disponíveis para formar LHs com a água. A interação celulose-água tende a ser aumentada com o tempo de ultra-som, porque este separa as fibras e propicia mais LHs disponíveis para a água. O emaranhamento das fibras mais longas também contribui para que as suspensões apresentem maior viscosidade do que a celulose de fibras curtas da Aldrich.

A abertura das fibras resultou em maior interação com a água, aumentando a viscosidade da solução, como era esperado. Nota-se que o aumento da viscosidade da celulose Votorantim com o tempo de ultra-som atinge um patamar após 4,0 minutos, diferentemente das celulosas Daycel e Aldrich. Esse comportamento pode ser atribuído à distribuição do comprimento das fibras de celulose Votorantim. De acordo com a figura 4.1b, apenas 300 μ m a partir das pontas das fibras Votorantim conseguem ser abertas pelo ultra-som, e segundo a figura 4.2, este limite é atingido depois de quatro minutos de ultra-som,

fazendo com que a viscosidade permaneça constante para tempos maiores.

4.2.2 Efeito da adição de sal na viscosidade das suspensões

O estudo do efeito da adição de sais e de dimetilformamida, NN-DMFA, foi realizado para obter um melhor entendimento das propriedades da água ligada às moléculas de celulose por LH. É conhecido que os íons de pequeno raio iônico, tais como Al^{+++} , Mg^{++} , Li^+ e Na^+ afetam a estrutura da água desestabilizando a rede formada pelas LHs, sendo conhecidos como *structure makers ions* (íons construtores de estrutura, tradução literal)^{35,36}. Da mesma forma, moléculas como a NN-DMFA, acetona e outras, possuem em suas cadeias átomos de oxigênio que tem a capacidade de perturbar as LHs entre as moléculas de água, estabelecendo entre si e o átomo de hidrogênio da água ligações mais estáveis do que as existentes entre moléculas de água. Como na formação da estrutura da água as LHs entre as moléculas desempenham papel fundamental, espera-se que a presença dos íons e das substâncias acima citadas venha a afetar fortemente a interação entre as moléculas de água e a interação água-fibra.

O efeito da adição de sais com cátions de pequeno raio iônico e de NN-DMFA foi observado em suspensões com celulose Aldrich e Votorantim. Para comparar as perturbações causadas pelos cátions, os sais utilizados possuíam o mesmo ânion sulfato (SO_4^{2-}) em comum. Três suspensões foram preparadas para observar a influência do ultra-som nos resultados de viscosidade:

- **Suspensão A** (suspensão de referência): Suspensão sem adição de sais de sulfato ou DMFA, tratada no ultra-som.

- **Suspensão B:** A adição de sais de sulfato à suspensão ocorreu antes do conjunto sal+celulose+água ser submetido ao ultra-som.

- **Suspensão C:** Após a medida da viscosidade da suspensão **A** o sal de sulfato ou DMFA foi adicionado.

A tabela 4.1 mostra o efeito da adição de sais à água deionizada.

Tabela 4.1 – Viscosidade de soluções de sal de sulfato e DMFA.

	Água	Sol. Na_2SO_4 (0,5 mol/L)	Sol. Li_2SO_4 (0,5 mol/L)	Sol. MgSO_4 (0,5 mol/L)	Sol. DMFA (0,5 mol/L)
Visc. (cP)	$5,3 \pm 0,8$	$5,7 \pm 0,6$	$6,4 \pm 0,8$	$5,9 \pm 0,8$	$4,1 \pm 0,8$

Como é possível observar, a adição de sais e DFMA não altera significativamente a viscosidade da água livre, ou seja, os efeitos observados com relação às suspensões de sal+celulose+água são devidos a interação do sal com a celulose, e não com a água livre presente.

4.2.2.1 Suspensão com celulose Aldrich.

As suspensões de celulose Aldrich foram preparadas com soluções de sais e DMFA com concentração molar de 0,5mol/L, com 20 gramas de celulose misturadas a 200 gramas de água. As suspensões sofreram a ação do ultra-som por 5 minutos e a viscosidade foi medida em temperatura ambiente (25°C).

Os efeitos observados para Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , MgSO_4 e DMFA estão relacionados na tabela abaixo:

Tabela 4.2 – Viscosidade das suspensões de referência e com adição de sais e NN-DMFA para a celulose Aldrich.

<i>Aditivo</i>	<i>Suspensão A</i> $\pm 1 \text{ cP}$	<i>Suspensão B</i> $\pm 1 \text{ cP}$	<i>Suspensão C</i> $\pm 1 \text{ cP}$
Na₂SO₄	71	60	69
Li₂SO₄	70	58	69
MgSO₄	71	56	70
NN-DMFA	69	30	54

A ação dos íons sobre as ligações de hidrogênio é proporcional ao campo elétrico em suas superfícies. Este campo depende do raio e da carga do íon de acordo com a razão q/r^2 . Quanto maior o campo gerado pelo íon, maior o número de moléculas de água associadas a ele. A relação³⁷ q/r^2 , relativamente a do íon Na⁺ é: Na⁺ = 1; Li⁺ = 2,0; Mg⁺⁺ = 4,3.

Inicialmente os resultados mostram que a viscosidade das suspensões **A** e **C** dos sais são iguais. Isto é, a adição de sais não muda a viscosidade. Logo, o efeito da ação dos sais na suspensão é indireto. Por outro lado, os resultados mostrados pelas suspensões **B** indicam que a presença dos sais diminui a capacidade do ultra-som de abrir as fibras e este efeito é mais pronunciado para o Mg⁺⁺. Resultados obtidos posteriormente mostraram que os sais se agregam as fibras de celulose durante a ultrasonificação, e foram depositados junto com as fibras no fundo do recipiente de medida. Entretanto, esse efeito não é observado quando os sais são adicionados depois da ultrasonificação das suspensões. Investigações mais cuidadosas desse efeito ainda estão sendo realizadas.

A NN-DMFA é uma substância líquida que aumenta o volume total da suspensão celulose+água quando adicionada a ela, diferentemente dos sais, que são sólidos. Este fator influencia a viscosidade da suspensão, como pode ser visto comparando as colunas **A** e **C**. Apesar disso, é possível notar na coluna **B** que, além do efeito de aumento de volume, ocorre outro mais pronunciado: a NN-DMFA parece afetar as ligações formadas entre as fibras e água durante a ação do ultra-som. Isto pode ocorrer porque a energia da ligação de hidrogênio entre

átomos de oxigênio e hidrogênio é inferior à existente entre átomos de hidrogênio e nitrogênio do grupo amida, tabela 4.3. Portanto, é possível que uma parte das moléculas de água entre as fibras tenha perdido as LHs existente entre elas, ligando-se às moléculas de NN-DMFA. Assim como no caso do íon, outros experimentos precisarão ser realizados para compreender a origem deste efeito.

Tabela 4.3 – Energia das ligações, em kcal/mol de hidrogênio entre compostos contendo oxigênio e nitrogênio.

<i>Espécie</i>	O-H---N	O-H---O	N-H---N	N-H---O
Energia da ligação	7,0	5,0	3,0	2,0

4.2.2.2 Suspensão com celulose Votorantim.

As suspensões de celulose Votorantim foram produzidas com uma quantidade menor de massa, uma vez que a mesma é mais espessa que as outras espécies e não forma suspensões homogêneas em contato com a água. As fibras foram misturadas com água no liquidificador por dez minutos e em seguida passaram por um moinho durante duas horas para minimizar a formação de grumos e melhorar a homogeneização.

As suspensões de celulose Votorantim foram preparadas com soluções de sais e com concentração molar de 1 mol/L, com 1,2 gramas de celulose misturadas a 200 gramas de água. As suspensões sofreram a ação do ultra-som por 5 minutos e a viscosidade foi medida em temperatura ambiente (24°C). A tabela 4.4 sumariza os principais resultados obtidos.

Tabela 4.4 – Viscosidade das suspensões de referência e com adição de sais para a celulose Votorantim.

<i>Aditivo</i>	<i>Suspensão A</i> $\pm 3 \text{ cP}$	<i>Suspensão B</i> $\pm 3 \text{ cP}$	<i>Suspensão C</i> $\pm 3 \text{ cP}$
Na₂SO₄	31	35	35
Li₂SO₄	29	36	38
MgSO₄	30	39	40

A tabela 4.4 mostra que as viscosidades das suspensões, **A**, **B** e **C**, dopadas com os sais são muito próximas e com resultados dentro do erro das medidas. O efeito da ação do ultra-som é menos pronunciado nas fibras Votorantim de forma geral. Mesmo com a adoção dos procedimentos mencionados acima, as suspensões resultantes não ficaram suficientemente homogêneas para evitar a dispersão dos dados durante as medidas de viscosidade. Esta dispersão pode ser evitada se o tamanho das fibras for reduzido antes da passagem pelo ultra-som. Novos métodos que permitam a diminuição do comprimento destas fibras, e consequentemente do diâmetro, são necessários para investigar a influência dos íons na interação celulose-água. Para atingir este objetivo, a construção de um refinador está em andamento neste laboratório.

4.3 Espectroscopia de impedância em baixas temperaturas

4.3.1 Água

O espectro elétrico da água deionizada foi obtido com o intuito de identificar, no espectro elétrico da celulose, quais processos são advindos da água livre e quais são provenientes da associação celulose-água. A água livre apresenta dois processos de condução característicos em baixas temperaturas, como pode ser visto na figura 4.3. O primeiro processo ocorre em altas frequências – da ordem de 0,1 MHz – e possui resistividade e tempo de relaxação que seguem a lei de Arrhenius na faixa de temperatura de -100°C a 0°C. O segundo ocorre em baixas frequências – 0,1mHz a 1Hz – e também possui parâmetros que seguem a lei de Arrhenius, porém, ainda não teve sua origem completamente esclarecida na literatura^{38,39}. Acredita-se⁴⁰ que o eletrodo polarizado eletricamente gera um campo elétrico que produz a orientação dos dipolos da água. Os íons presentes na solução são atraídos pelos eletrodos carregados e são arranjados sobre a primeira camada de moléculas de água imobilizada e orientada na superfície do eletrodo. Essa camada é conhecida como dupla-camada na interface eletrodo-água.

A condutividade da água pura⁴¹ se dá através de íons residuais existentes e da auto-dissociação da água:

Figura 4.3. Diagrama CC para água deionizada em $T = -30^{\circ}\text{C}$.

O tempo de relaxação dos arcos em função da temperatura foi obtido a partir dos diagramas de CC e é apresentado no gráfico abaixo:

Figura 4.4. Energias de ativação para o gelo e para arco correspondente a camada dupla eletrólito-eletrodo.

A resistividade da água pouco antes da temperatura de congelamento, $274\text{K}(1^{\circ}\text{C})$ é de $\rho = 3,7 \times 10^5 \Omega.m^{-1}$. Depois dessa temperatura a água se transforma em gelo, no qual os íons

se movem menos, e a mobilidade destes diminui com a diminuição da temperatura aumentando a resistividade, como pode ser visto na figura 4.5.

Figura 4.5. Resistividade do gelo em função da temperatura.

As curvas da figura 4.4 foram representadas de acordo com a equação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$$

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \frac{E_a}{kT} \quad (9)$$

A energia de ativação do arco de alta frequência é $E_a = (0,44 \pm 0,01) \text{ eV}$ e $\tau_o = 8,1 \times 10^{-14} \text{ s}$, e corresponde ao valor encontrado na literatura para o gelo: 0,4eV e 0,5⁴²eV. A energia de ativação do arco de baixa frequência, é $E_a = (0,34 \pm 0,02) \text{ eV}$ e $\tau_o = 1,7 \times 10^{-12} \text{ s}$, porém, não foram encontrados valores disponíveis na literatura para comparação, uma vez que a formação da dupla camada depende do tipo de eletrodo utilizado.

4.3.2 Celulose

As medidas de EI foram realizadas para estudar o comportamento da interação celulose-água do ponto de vista elétrico. Para entender os espectros obtidos no plano da impedância complexa parte-se do princípio de que a cadeia de celulose, insolúvel em água, é incapaz de produzir íons para conduzir eletricidade. Logo, todos os processos de condução presentes no plano da impedância complexa estão relacionados a processos de condução da água.

Nesta seção, os espectros de EI são abordados a partir de dois princípios: o da permissividade e o da impedância complexa. As relaxações secundárias da cadeia são processos relacionados aos dipolos da cadeia de celulose e podem ser identificados no plano da permissividade complexa. Os processos de condução das amostras estão relacionados com a movimentação dos íons na água, e são observados no plano da impedância. As características desses processos são comparadas com as da água livre para extrair informações sobre suas origens.

Amostras de celulose de duas procedências foram estudadas: a celulose Daycel, de fibras longas e de pequeno diâmetro, e Aldrich, que possui fibras curtas e grossas. A celulose Aldrich também foi estudada de acordo com o diâmetro de suas fibras, utilizando-se amostras com ou sem passagem pelo ultra-som.

4.3.2.1 Celulose Daycel

4.3.2.1.1 Relaxações secundárias

As relaxações secundárias foram estudadas em função da variação da temperatura e apenas amostras com baixa proporção celulose/água foram medidas. A figura 4.6 apresenta a perda dielétrica para amostras secas de celulose Daycel – peso em água < 5% – em diferentes temperaturas:

Figura 4.6. Relaxação apresentada pela celulose Daycel apresentada no espectro de perda dielétrica para diferentes temperaturas.

A representação do tempo de relaxação dielétrico em função da temperatura para esta relaxação está mostrada na figura 4.7.

Figura 4.7. Tempo de relaxação em função da temperatura para a relaxação observada para a celulose Daycel.

A energia de ativação da relaxação e o tempo pré-exponencial foram calculados a partir do gráfico acima e os valores obtidos são $E_a = (47 \pm 1) \text{ kJ.mol}^{-1} = (0,49 \pm 0,02) \text{ eV}$ e $\tau_0 = 7,4 \times 10^{-12} \text{ s}$. De acordo com estes valores, a relaxação observada parece ser a soma de duas relaxações diferentes: β e β_{wet} . Enquanto a relaxação β está presente em altas frequências, maiores que 10 kHz, e possui tempo pré-exponencial da ordem de 10^{-16} s , a relaxação β_{wet} está presente em frequências menores, de 10 a 100 Hz, e tem tempo pré-exponencial da ordem de 10^{-10} s . A superposição das duas relaxações leva ao aumento do fator de tempo pré-exponencial da relaxação β e da diminuição do tempo pré-exponencial da β_{wet} .

4.3.2.1.2 Impedância complexa

A celulose Daycel pode apresentar até três arcos com tempos de relaxação distintos, figura 4.8, que podem ser vistos apenas no espectro de amostras em solução ou com porcentagens de água superiores a 30%.

Figura 4.8. Diagrama de CC para diferentes porcentagens de água presentes em uma amostra de celulose Daycel.

O primeiro arco da direita para a esquerda, presente nas amostras com 30% e 60% de água, desaparece à medida que o material é seco. Este arco, assim como o da água deionizada, também pode estar relacionado à interface eletrodo-líquido, uma vez que estas amostras foram medidas tanto em suspensão quanto na forma de pastilhas com muita água. O último arco da direita para a esquerda também desaparece para amostras com menos de 10% de água.

Observou-se o comportamento do tempo de relaxação dos arcos em função da temperatura para classificá-los de acordo com os dados já existentes. O tempo de relaxação dielétrico obtido a partir do arco de frequência mais alta é apresentada na figura 4.9:

Figura 4.9. Tempo de relaxação em função da temperatura do arco de frequência mais alta para amostras de celulose Daycel com diferentes quantidades de água.

Comparando as energias de ativação das curvas do gráfico acima com a da água deionizada, a posição da frequência máxima no diagrama de CC e observando-se que esse arco não é observado em amostras secas, conclui-se que este processo é devido ao gelo formado pela água livre presente na amostra de celulose.

A tabela 4.5 mostra as energias de ativação obtidas a partir da figura 4.9. Os valores encontrados para o gelo presente na celulose e do gelo puro diferem em até 30%.

Tabela 4.5 – Energia de ativação peso para o arco de alta frequência em amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água em peso.

	E_a (eV)	$\tau_o(s)$
Gelo	$0,44 \pm 0,01$	$8,1 \times 10^{-14}$
60%	$0,52 \pm 0,03$	$1,2 \times 10^{-16}$
30%	$0,59 \pm 0,04$	$6,7 \times 10^{-18}$
15%	$0,61 \pm 0,05$	$4,4 \times 10^{-18}$

Como é possível verificar na tabela anterior, a energia necessária para o deslocamento do íon aumenta à medida que a amostra é seca, um indício de que a cadeia pode estar restringindo o movimento dos íons.

A análise anterior também foi realizada para o arco de frequência mais baixa. A energia de ativação deste arco não varia com o nível de água presente na amostra, mas o mesmo não se encontra em amostras com menos de 15 % de água. A energia de ativação obtida para este processo foi igual a: $E_a = (0,82 \pm 0,07)eV$. Embora este valor seja o dobro do apresentado para no caso do gelo proveniente de água destilada, deve-se considerar que esta camada próxima à superfície não deve ser igual a existente no gelo e pode interagir de forma diferente com o eletrodo.

O arco intermediário, presente em todas as amostras estudadas, não desaparece para amostras secas. O comportamento do tempo de relaxação deste arco está representado na figura 4.10 para amostras em diferentes estágios de secagem:

Figura 4.10. Tempo de relaxação do arco intermediário em função da temperatura para amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água.

No gráfico anterior, apenas as três retas mais significativas estão representadas. O processo de condução associado a esse arco segue a lei de Arrhenius para todas as amostras

estudadas, com exceção de amostras completamente secas. É possível ver na tabela 4.6 que o nível de secagem não influencia significativamente a energia de ativação correspondente ao arco.

Tabela 4.6 – Energia de ativação do arco intermediário para amostras de celulose Daycel com diferentes porcentagens de água.

	E_a (eV)	τ_o (s)
80%	$0,77 \pm 0,03$	$1,2 \times 10^{-16}$
60%	$0,68 \pm 0,02$	$6,2 \times 10^{-16}$
40%	$0,70 \pm 0,02$	$1,2 \times 10^{-17}$
20%	$0,65 \pm 0,02$	$4,4 \times 10^{-16}$
10%	$0,84 \pm 0,02$	$2,2 \times 10^{-15}$

Para amostras completamente secas, o tempo de relaxação não varia com a temperatura, como pode ser visto na figura 4.11:

Figura 4.11. Tempo de relaxação, na representação de Arrhenius, em função da temperatura para uma amostra de celulose Daycel completamente seca.

O arco representado na figura 4.8 é indicativo de água confinada na área de influência da cadeia de celulose, porém com muitas camadas de espessura: 1) Uma vez que a água está ligada à cadeia do polímero é possível que as mesmas retornem mais lentamente à posição de

equilíbrio depois da aplicação do campo elétrico, o que explica o tempo de relaxação mais alto que os dos outros arcos. 2) A energia de ativação é independente da quantidade de gelo existente na amostra, exceto para amostras completamente secas, cuja energia de ativação não pôde ser calculada. Isto ocorre porque a quantidade de água “livre” na amostra não influencia as moléculas na área de influência da cadeia. 3) Mesmo sob secagem intensiva, este arco ainda pode ser observado no espectro elétrico da celulose. Deve-se considerar que a água confinada apresenta baixa pressão de vapor devido à sua menor mobilidade. Em torno da temperatura ambiente, a “temperatura efetiva” da água ligada é inferior à do gelo, assim a sua pressão de vapor é inferior à da água comum. Portanto, a água confinada permanece junto às fibras, enquanto a água normal evapora.

4.3.2.2 Celulose Aldrich

4.3.2.2.1 Relaxações secundárias

As relaxações secundárias da celulose Aldrich foram investigadas em função da temperatura, de forma análoga as da celulose Daycel. Os resultados obtidos para uma amostra de celulose Aldrich, com 10% de água em peso, estão mostrados abaixo para duas temperaturas distintas:

Figura 4.12. Perda dielétrica em função da frequência para a celulose Aldrich, sem ultra-som, com 15% de água.

A celulose Aldrich apresenta apenas um máximo de relaxação para as curvas de perda dielétrica em função da frequência. Este máximo é atribuído a relaxação β por apresentar características similares às retratadas pela literatura, tais como frequência máxima e energia de ativação e fator de tempo pré-exponenciais, além de obedecer a lei de Arrhenius, como mostrado na figura 4.13:

Figura 4.13. Tempo de relaxação em função da temperatura para o máximo indicado na figura 4.12 para amostras que com e sem ação do ultra-som.

A energia de ativação calculada a partir do gráfico 4.13 é de $E_a = (47 \pm 2) kJ.mol^{-1} = (0,50 \pm 0,02) eV$ e $\tau_0 = 2,3 \times 10^{-16} s$ para a celulose sem ultra-som e $E_a = (46 \pm 3) kJ.mol^{-1} = (0,49 \pm 0,03) eV$ e $\tau_0 = 4,8 \times 10^{-16} s$ para a celulose que sofreu a ação do ultra-som. Estes valores são compatíveis com os exibidos na literatura para a relaxação β , que tem fator de tempo pré-exponencial da ordem de $10^{-16} s$ e energia de ativação de 0,49-0,51 eV⁹⁻¹¹.

A energia de ativação dessa relaxação é independente da procedência ou do modo de obtenção da celulose assim como do tamanho de suas fibras, e é compatível com o valor calculado na literatura. A hipótese mais aceita para a relaxação β é a de que ela está relacionada com o movimento local dos segmentos da cadeia através da ligação glicosídica, porém a investigação sobre origem desta relação não era o ponto de interesse principal deste trabalho.

4.3.2.2.2 Impedância Complexa

No caso da celulose Aldrich, apenas dois processos podem ser visualizados no campo da impedância complexa, tanto para as amostras que sofreram a ação do ultra-som quanto para as que não sofreram, figura 4.14. Nestas medidas utilizaram-se apenas amostras na forma de pastilha com baixa porcentagem de água, para evitar a formação do arco de mais baixa frequência presente na celulose Daycel.

Figura 4.14. Diagrama de Cole-Cole para amostras de celulose Aldrich para temperatura de -30°C .

O tempo de relaxação dos arcos foi calculado a partir dos diagramas de Cole-Cole para os dois arcos. Os resultados obtidos para o arco de maior frequência estão mostrados no gráfico a seguir:

Figura 4.15. Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de maior frequência presente no espectro da celulose Aldrich.

A energia de ativação obtida através do tempo de relaxação é de:

$E_a = (57 \pm 2) \text{ kJ.mol}^{-1} = (0,59 \pm 0,02) \text{ eV}$. Este valor é da mesma ordem de magnitude do apresentado anteriormente pelo arco do gelo puro e pelo arco de alta frequência presente na celulose Daycel. A energia de ativação do gelo nestas amostras independe da passagem das fibras pelo ultra-som, mas assim como na celulose Daycel, este arco não é observado em amostras secas.

O arco de baixa frequência apresenta comportamento diferente quanto a passagem pelo ultra-som, como pode ser visto nas figuras 4.16a e 4.16b. A amostra com 50% foi incluída nas medidas para verificar a influência da água livre sobre o comportamento da singularidade:

Figura 4.16. Tempo de relaxação em função da temperatura na representação de Arrhenius para: A) Celulose sem ultra-som. B) Celulose depois de 15 minutos de ultra-som.

Antes de passar pelo tratamento no ultra-som, o tempo de relaxação segue a lei de Arrhenius com energia de ativação $E_a = (66 \pm 3) \text{ kJ.mol}^{-1} = (0,69 \pm 0,03) \text{ eV}$ e $\tau_0 = 4,34 \times 10^{-16} \text{ s}$. Esses parâmetros são semelhantes aos obtidos para o arco intermediário da celulose Daycel, ou seja, eles representam a água confinada com várias camadas de espessura.

Entretanto, depois das fibras serem submetidas à ação do ultra-som por quinze minutos, o arco de baixa frequência apresenta uma descontinuidade em $T = 225 \text{ K} (-48^\circ \text{C})$. A

existência desta descontinuidade está prevista no artigo de Angell em $T = 228\text{K}(-45^\circ\text{C})$ para o comportamento de diversas propriedades da água confinada, entre elas o tempo de relaxação. Uma vez que apenas a água pode ser detectada no espectro da impedância, a presença de uma descontinuidade no espectro da celulose nesta temperatura indica a existência de água confinada com poucas camadas de espessura na amostra. A discrepância de 3 graus entre o resultado obtido e o de Angell pode ter ocorrido por conta do aparato experimental utilizado.

No intervalo de 0 a -45°C , o tempo de relaxação pode ser descrito pela equação (8), como pode ser visto na figura 4.17:

$$\tau = \tau_o \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right)^{-\gamma} \quad (10)$$

onde $T_s = 228\text{K}(-45^\circ\text{C})$ é a temperatura de singularidade, τ_o e γ são constantes determinadas empiricamente.

Figura 4.17. Comportamento do tempo de relaxação em função da temperatura entre 0 a -45°C para amostras de celulose que passaram pelo ultra-som.

Os dados obtidos para temperaturas menores do que $225\text{K}(-48^\circ\text{C})$ não correspondem a nenhuma lei conhecida e por isso não são mostrados em gráficos específicos.

Os valores obtidos de γ e τ_0 estão relacionados na tabela abaixo:

Tabela 4.7 – Expoentes críticos calculados para amostras de celulose Aldrich que sofreram ação do ultra-som.

	15%	30%	50%
τ	$3,6 \pm 0,8$	$3,2 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,7$
τ_0 (s)	$7,2 \times 10^{-4}$	$5,26 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$

Os valores observados para o coeficiente crítico têm a mesma ordem de grandeza do calculado por Angell em seu artigo original ($-2 < \gamma < 2$).

Quando a celulose Aldrich é submetida ao ultra-som, a largura de suas fibras sofre uma sensível diminuição, como visto na seção 4.1. Esta diminuição afeta o comportamento das moléculas de água ligadas às fibras, aumentando a superfície de contato da celulose-água. Quanto maior a superfície disponível para interação, maior o número de ligações de hidrogênio formadas e mais moléculas de água ficam ligadas ao polímero. Parte desta água ligada deve ficar confinada, com poucas moléculas de espessura, na rede formada pelas fibras recém-abertas, que agora possuem diâmetro e comprimento curtos. O confinamento ocorre independentemente da quantidade de água livre presente na amostra, como mostrado na tabela 7, mas depende do comprimento e do diâmetro das fibras, uma vez que a celulose Daycel e a Aldrich que não sofreu ação do ultra-som não apresentam singularidades características de confinamento em nenhuma temperatura no intervalo.

Embora as amostras estudadas não apresentem exatamente o comportamento previsto por Angell – deixando de seguir a lei de Arrhenius depois de -45°C – fica claro que a transição apresentada é devida a água confinada presente na celulose. Assim como também é evidente que apenas fibras que propiciam a formação de sítios nanométricos apresentam água confinada, ou seja, apenas amostras de fibras curtas e finas confinam água. As fibras mais

longas, como as da celulose Daycel, tendem a colapsar e impedir a formação da água confinada.

Experimentos recentes de ressonância magnética nuclear (apêndice I) mostraram a existência de moléculas de água com movimentos bastante restritos, ligadas à cadeia de celulose. Essa água não desaparece sob secagem intensiva e é mais um indício de que a celulose, com as condições certas de diâmetro e comprimento, confina água entre suas fibras.

Ao longo da transição fraca→forte⁴³ a densidade da água confinada diminui, segundo uma expressão semelhante à do tempo de relaxação elétrica, equação (10). No gesso⁴ observou-se que essa transição causa diminuição da resistência à flexão devido à quebra de parte dos cristais causada pela expansão da água. Por esta razão o espectro de impedância à temperatura ambiente da pastilha de celulose foi medido após o término dos experimentos, e o resultado está mostrado na figura abaixo.

Figura 4.18. Espectro de impedância da amostra Aldrich, com ultra-som e 10% de água, na temperatura ambiente (20°C), antes e depois do resfriamento a -100°C .

Observa-se, a partir da figura 4.18, que houve uma sensível mudança na distribuição da água dentro da amostra. Uma vez que a amostra passa pela transição, ocorre a expansão da água confinada, implicando no rompimento das fibras, tornando-as ainda menores, como ocorre nos cristais de gesso⁴. A reorganização da água livre presente na amostra é representado por um arco com menor frequência de relaxação e maior resistividade do que os exibidos anteriormente. Os detalhes da redistribuição da água no interior da pastilha ainda estão sendo concluídos, entretanto, os resultados similares obtidos com o gesso mostram que essa redistribuição deve-se a água confinada.

4.3.3 Adição de íons à celulose Aldrich

Sulfato de Lítio

A aplicação do ultra-som durante 15 minutos nas suspensões contendo Li_2SO_4 , 0,5 molar, elimina o arco de alta frequência, isto é, impede a formação do gelo. As medidas foram realizadas com amostras parcialmente secas para evitar a formação da dupla camada na interface eletrólito-eletródo. O comportamento do arco de baixa frequência também é alterado no sentido de extinguir a singularidade observada para o tempo de relaxação em $T \approx -45^\circ C$. Com a adição do sal, o arco volta a seguir a lei de Arrhenius, com energia de ativação igual a $(58 \pm 3) kJ.mol^{-1} = (0,58 \pm 0,03) eV$.

Figura 4.19. Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de baixa frequência da amostra contendo sulfato de lítio, com 10% de água, comparado com o do gelo puro.

Os íons de lítio quebram as LHs impedindo o confinamento da água na amostra. Este fato pode ser comprovado pela ausência da singularidade apresentada pela água confinada e é mais um indício da presença de água confinada na amostra.

Sulfato de magnésio

A adição de sulfato de magnésio, 0,5 molar, às amostras de celulose produz resultados similares aos da adição de lítio. O arco de alta frequência correspondente ao gelo não está presente no espectro elétrico e o arco de baixa frequência associado à água confinada deixa de exibir o comportamento mostrado na figura 4.16b.

Figura 4.20. Tempo de relaxação em função da temperatura para o arco de baixa frequência da amostra contendo sulfato de magnésio, comparado com o do gelo puro.

A energia de ativação calculada a partir da figura 4.20 é de $(30 \pm 2) \text{ kJ.mol}^{-1} = (0,33 \pm 0,02) \text{ eV}$.

Ao contrário do comportamento apresentado pelo sulfato de lítio, o sulfato de magnésio apresenta maior energia de ativação associada ao processo de condução presente no diagrama de CC. Entretanto, assim como o lítio, o magnésio age no sentido de impedir a formação das LHs, e também impede o confinamento da água. Novas medidas serão realizadas para estabelecer a relação existente entre a adição de sais, a condução dos íons, a condução da água confinada pelas fibras e a viscosidade das suspensões.

Quando sais de sulfato de lítio e magnésio são adicionados, as amostras de celulose Aldrich estudadas deixam de apresentar a singularidade observada na figura 4.16b. Este efeito é esperado, porque estes íons agem sobre as LHs entre a água e a celulose. Resultados similares foram encontrados no gesso⁴: quando o sulfato de lítio era acrescentado as amostras de gesso: a água confinada é a responsável pela resistência mecânica do gesso e quando os íons de lítio impediam sua formação, as peças de gesso perdiam a resistência mecânica.

O efeito da adição de DMFA no espectro elétrico da celulose Aldrich ainda está sob investigação.

5 Conclusões e Perspectivas

- a) A ação do ultra-som é fundamental para favorecer a criação de sítios de confinamento de água na celulose Aldrich, porque diminui o diâmetro das fibras, permitindo a existência de água confinada nas lacunas formadas entre as fibras.
- b) A água confinada nas fibras da celulose Aldrich, que sofreram ação do ultra-som, pôde ser verificada através da presença da transição de comportamento características da água confinada.
- c) A semelhança entre os processos apresentados pela celulose Daycel e pela Aldrich sem ultrassom indicam presença de água de várias espessuras ligadas às moléculas de celulose. A celulose Aldrich não favorece o confinamento da água e a celulose Daycel colapsa devido ao tamanho de suas fibras.
- d) A adição de sais de lítio e magnésio à celulose Aldrich, durante a ultra-sonificação, elimina a água confinada. A água confinada desaparece porque os sais impedem a formação das LHs entre a água e a cadeia de celulose.
- e) A investigação dos mecanismos que fazem as fibras de celulose se ligarem ao sais e que modificam tanto a viscosidade, quanto o espectro elétrico da celulose Aldrich é uma perspectiva para trabalhos futuros. A expansão da água confinada nas amostras de celulose também deve ser cuidadosamente estudada para aumentar os conhecimentos existentes sobre o sistema celulose-água.

Referências

- 1 O'SULLIVAN, C.A. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v.4, n.3, p. 173-207, 1997.
- 2 NISH, Y. *et al.* The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. **Journal of Material Science**, v.24, n.9, p. 3141-3145, 1989.
- 3 Langan, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZI H. A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n.43, p.9940-9946, 1999.
- 4 AZEVEDO, E.R. *et al.* Adesão entre cristais de gesso no hábito de plaquetas por nano camadas de água. (Trabalho em conclusão.)
- 5 ANGELL, C. A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals: strong/fragile patterns and problems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 131-133, n.1, p.13-31, 1991.
- 6 U.S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy – Cellulose Ethanol Production. Disponível em: www.afdc.energy.gov/afdc/ethanol/production_cellulosic.html>. Acesso em: 08/11/2008.
- 7 DAVID H.; HON, S. Cellulose: A random walk along its historical path. **Cellulose**, v.1, n.1, p.1-25, 1994.
- 8 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultra structure and reaction. New York: Walter de Gruyter Inc, 1989. p. 66-105.
- 9 MEIßNER, D., EINFELDT, J.; KWASNIEWSKI A. Contribution to the molecular origin of the dielectric relaxation processes in polysaccharides – the low temperatura range. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.275, n.3, p.199-209, 2000.
- 10 MONTES, H.; MAZEAU, K.; CAVAILLÉ, J.Y. Secondary mechanical relaxations in amorphous cellulose. **Macromolecules**, v.30, n.22, p.6077-6984, 1997.
- 11 EINFELDT, J. *et al.* Analysis of the side group motion in O-acetyl-starch using regioselective 2-O-acetyl-starches by means of dielectric spectroscopy. **Polymer**, v.41, n.26, p.9273-9281, 2000.

- 12 EINFELDT, J. *et al.* Dielectric spectroscopy analysis of wet and well dried starchs in comparison with other polysaccharides. **Polymer**, v.42, n.16, p.7049-7062, 2001.
- 13 CROFTON, D.J.; PETHRICK, R.A. Dielectric studies of cellulose and its derivatives: 2. Effects of pressure and temperature on relaxation behavior. **Polymer**, v.23, n.11, p.1609-1614, 1982.
- 14 EINFELDT, J. *et al.* Comparison of molecular dynamics of celluloses and related polysaccharides in wet and well-dried states by means of dielectric spectroscopy. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.201, n.15, p.1969-1975, 2000.
- 15 EINFELDT, J.; MEIBNER, D.; KWASNIEWSKI A. Molecular interpretation of the main relaxations found in dielectric spectra of cellulose – experimental arguments. **Cellulose**, v.11, n. 12, p.137-150, 2004.
- 16 ROWLAND S.P., (ed.). **Water in polymers**. Washington DC: American Chemical Society, 1980. (ACS Symposien v.127).
- 17 HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Interaction between water and hydrophilic polymers. **Thermochimica Acta**, v.308, n.1-2, p.3-22, 1998.
- 18 HAYRILIAK, S.; NEGAMI, S. On the equivalence of dielectric and mechanical dispersions in poly(n-hexyl methacrylate). **British Journal of Applied Physics: Journal of Physics D**, v.2, n.9, p.1301-1315, 1969.
- 19 DEBENEDETTI, P. G. Supercooled and glassy water. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.15, n. 45, R1669-R1726, 2003.
- 20 STARR, F.W.; NIELSEN, J.K.; STANLEY, H.E. Fast and slow dynamics of hydrogen bonds in liquid water. **Physical Review Letters**, v.82, n.11, p.2294-2297, 1999.
- 21 LIQUID water hydrogen bond. Disponível em:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Liquid_water_hydrogen_bond.png> Acesso em:
08/11/2008.
- 22 DEBENEDETTI P.G; STILLINGER, F.H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v.410, n.6825, p. 259-267, 2001.
- 23 ANGELL, C.A. *et al.* Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties. **Science**, v. 319, n. 5863, p. 582-588, 2008.

- 24 SASTRY, S. Supercooled water: going strong or falling apart? **Nature**, v. 398, n.6727, p. 467-470, 1999.
- 25 CERVENY, S.; COLMENERO, J.; ALEGRIA, A. Dynamics of confined water in different environments. **The European Physics Journal: Special Topics**, v. 141, n.1, p.49–52, 2007.
- 26 GIOVAMBATTISTA, N.; STANLEY, H.E.; SCORTINO, F. Phase diagram of amorphous solid water: low-density, high-density and very-high-density amorphous ices. **Physical Review. E**, v. 72, n.3, p.031519, 2005.
- 27 GREGORY, J.C.; CLARY, D.C. Structure of water clusters: the contribution of many-body forces, monomer, and vibrational zero-point energy. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.46, p.18014–18022, 1996.
- 28 TEIXEIRA, J.; BELLISENT FUNEL, M.-C.; DIANOUX, A.J. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperatures. **Physical Review**. v.A31, n.3, p.1913-1917, 1985.
- 29 SPEEDY, R.J.; ANGELL, C.A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C . **The Journal of Chemical Physics**, v.65, n.3, p.851-858, 1976.
- 30 BERGMAN R.; SWENSON J. Dynamics of supercooled water in confined geometry. **Nature**, v.403, n. 6767 p.283-286, 2000.
- 31 HODGE I.M.; ANGELL C.A., The relative permittivity of supercooled water. **The Journal of Chemical Physics**, v.68, n.4, p.1363-1368, 1978.
- 32 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley and Sons, 1987. p.368.
- 33 HILL, C.R.; BAMBER ,J.C; TER HAAR, G.R. **Physical principles of medical ultrasonics**. 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 2002.
- 34 LAINE J.E.; GORING D.A.I. Influence of ultrasonic irradiation on the properties of cellulosic fibers. **Cellulose Chemistry and Technology**. v.11, n.5, p.561 –567, 1977.

- 35 LUZAR, A.; CHANDLER, D. Effect of environment on hydrogen bond dynamics in liquid water. **Physical Review Letters**, v.76, n.6, p.928-931, 1996.
- 36 HRIBAR, B. *et al.* How ions affect the structure of water. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, n. 41, p.12302-12311, 2002.
- 37 WEAST, R.C. **Handbook of Chemistry and Physics**. Florida: CRC Press, 1987.
- 38 BECHI, M. *et al.* Impedance spectroscopy of water solutions: the role of ions at the liquid-electrode interface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, n.49, p.23444-23449, 2005.
- 39 SANABRIA, H.; MILLER JR, J.R. Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions. **Physical Review E**, v.74, n.5, p. 051505, 2006.
- 40 FRANKS, F., (ed.). **Water: a comprehensive treatise, the physical and physical chemistry of water**. New York: Plenum Press, New York, 1972. vol.1. p. 595.
- 41 LIGHT, S.; BEVILACQUA, A.C.; MORASH, K.R. The fundamental conductivity and resistivity of water. **Electrochemical and Solid-State Letter**, v.8, n.1, p. E16-E17, 2005.
- 42 PETRENKO, V.F.; WHITWORTH, R.W. **Physics of Ice**. Oxford: Oxford University Press, 1999. p. 392.
- 43 CHEN, S.-H. Observation of fragile-to-strong dynamic crossover in protein hydration water. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v.103, n.24, p. 9012-9016, 2006.

Apêndice I

Experimentos de RMN foram realizados em parceria com o professor Eduardo de Azevedo IFSC/USP.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro VARIAN INOVA de 9.4 T, operando nas frequências de 61.4 MHz para ^2H e 400 MHz para ^1H . Em todos os experimentos utilizou-se uma sonda da empresa Doty Scientific Instruments. Os espectros de ^1H foram obtidos utilizando pulsos de RF com duração de 4.0 μs enquanto os espectros de ^2H foram obtidos utilizando uma sequência de eco quadrupolar¹ com pulsos de RF de 4.0 μs . As amostras de gesso para RMN foram preparadas através da umedecimento da celulose em pó com água deuterada D₂O com 99% de pureza e posterior ultrasonificação.

Identificação da presença de água imobilizada através de Ressonância Magnética Nuclear.

Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear são altamente sensíveis à diferenças de mobilidade molecular. Isso acontece, basicamente, devido à presença das chamadas interações anisotrópicas, que fazem com que as frequências de RMN se tornem dependentes das orientações moleculares com respeito ao campo magnético $\mathbf{B}_0$. Em amostra policristalinas ou amorfas sólidas, a distribuição de orientações moleculares acarreta uma distribuição de frequências de ressonância, fazendo com que os espectros de RMN correspondentes a segmentos rígidos ou com baixa mobilidade sejam muito alargados. No entanto, se os segmentos moleculares ganham mobilidade essas interações anisotrópicas são promediadas devido ao movimento, o que implica em diminuição drástica das larguras de linha correspondentes. Tratando-se particularmente de espectros de RMN proveniente de núcleos

¹ Vold, R. R., in: Nuclear Magnetic Resonance Probes of Molecular Dynamics, Kluwer, Dordrecht, 1994.

de ^2H localizados, segmentos moleculares com baixa mobilidade e distribuídos aleatoriamente, os padrões espectrais característicos tem larguras usuais da ordem de centenas de kHz, sendo definidos pela interação do momento de quadrupolo do núcleo com os gradientes de campo elétrico na vizinhança do mesmo (a denominada interação quadrupolar elétrica)². Assim, os espectros de ^2H correspondentes a água deuterada rígida, são definidos com acoplamentos quadrupolares (correspondentes a largura de linha) da ordem de $\nu_Q = 200$ kHz e parâmetro de assimetria (que determina a forma do espectro) $\eta = 0.112$ ³. O padrão espectral neste caso é conhecido como padrão de Pake e está ilustrado na Figura 1a. Em muitos casos, as moléculas de água, mesmo sem apresentar movimentos translacionais, podem executar rotações locais em torno de seu eixo de simetria, o que reduz o acoplamento quadrupolar para $\nu_Q \sim 170$ kHz e o espectro usualmente é caracterizado pelo parâmetro de assimetria $\eta=1$ ⁴. No entanto, se o movimento das moléculas de D_2O é isotrópico e rápido (ocorre com taxas maiores que ν_Q), os espectros obtidos são usualmente linhas com formato Gaussiano ou Lorentziano com larguras menores que 1 kHz. Isso torna possível distinguir facilmente a presença de deutérios em moléculas rígidas (padrões espectrais com largura da ordem de centenas de kHz e com formato característico) de deutério em moléculas com alta mobilidade isotrópica (padrões espectrais lorentzianos com larguras da ordem de dezenas de Hz a dezenas de kHz). De fato, mesmo para dinâmica isotrópica ocorrendo em regiões mais restritas podem ser diferenciadas através das larguras das linhas lorentzianas, que ficam mais estreitas à medida que a dinâmica molecular aumenta.

² Spiess H.W. *Advances in Polymer Science*, 66, 23, 1985.

³ Moran, G. R. and Jeffrey, K. R., *Journal of Chemical Physics*, 110, p.3472-3483, 1999.

⁴ Long, J. R. and Ebelhäuser, R., Griffin, R.G., *Journal of Magnetic Resonance*, 101, p.988-994, 1996.

Figura 1. a) Espectro de ^2H típicos para um sistema de moléculas com orientações aleatórias (amorfo ou policristalino) com diferentes tipos de movimento molecular. τ_c indica o tempo de correlação do referido movimento.

Na figura 2, estão mostrados os espectros de ^2H obtidos para uma amostra de celulose Aldrich logo após a preparação (amostra úmida). Nas escalas mostradas na figura 2a, observa-se basicamente somente uma linha estreita de largura a meia altura de 100 Hz, mostrando que a maioria da água adicionada se encontra na forma de água livre (dinâmica isotrópica e rápida). No entanto, ampliando a escala, figura 2b, pode-se notar que existem núcleos de ^2H localizados em moléculas mais rígidas. De fato, pode-se ver que o padrão de baixa intensidade é composto por uma linha larga, típica de deutério em moléculas rígidas, e outra mais estreita típica de deutério localizado em segmentos com mobilidade mais restrita. O padrão espectral largo pode ser atribuído a núcleos de deutério em moléculas de D_2O imobilizada (por exemplo, fazendo ligações de hidrogênio fortes) ou devido a núcleos de deutério na própria cadeia da celulose, já que pode haver a troca de hidrogênio por deutério na cadeia. Já a linha mais estreita é consistente com a presença de água com restrição de mobilidade, ou seja, água confinada na superfície ou nos interstícios entre as moléculas de celulose. A fim de comprovar a composição espectral mostrada na Figura 2a, foi realizada a secagem da amostra a 40°C em vácuo de -700mmHg durante 5h. Após esse procedimento o espectro de ^2H da amostra foi obtido, chegando ao resultado mostrado na figura 2b. Fica evidente que este espectro é composto por um padrão do tipo mostrado na figura 1a (água imobilizada) e uma linha lorentziana com largura de 1.5 kHz. Isso mostra que após a remoção

da água livre, resta ainda na amostra a presença de água imobilizada e água com mobilidade isotrópica, porém mais lenta tal como esperado para a água confinada.

a)

b)

c)

Figura 2. a) Espectro de ^2H de amostras de celulose umedecidas com água deuterada. a) Espectro da amostra após preparação. b) Mesmo que em a) com a escala expandida. c) Espectro da Amostra após 5h de secagem a 40 °C em vácuo de -700mmHg.