UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada.

Dissertação apresentada a área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais como
parte dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Ciências e Engenharia de
Materiais .

Pesquisadora: Gilmara de Oliveira Machado
Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Pawlicka

São Carlos
2000

Machado, Gilmara de Oliveira
Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada/Gilmara de Oliveira
Machado.-- São Carlos, IQSC, 2000.
101p.
Dissertação (Mestrado)--Instituto de Química de São Carlos/
Universidade de São Paulo, 2000.

Orientadora: Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka.
1. CMC graftizada 2. Eletrólito. I. Título.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

(Albert Einstein)

Dedico este trabalho
à minha mãe, **Conceição Aparecida da Silva**, de quem tenho
grande orgulho de ser filha. Obrigada mãe por seu grande amor
e por estar sempre do meu lado transmitindo seu apoio e
carinho em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Nesta pesquisa contei com a colaboração e incentivo de várias pessoas, sendo todas fundamentais na realização desse estudo tanto no sentido de me prestarem informações quanto no incentivo pessoal.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha estimada orientadora, Prof. Dra. Agnieszka Pawlicka, pela convivência amigável, ensinamentos, atenção e apoio ao longo desses dois anos de mestrado. Através de sua valiosa orientação realizei meus primeiros passos na pesquisa científica e com sua confiança e incentivo tive a oportunidade de amadurecer como pesquisadora e como pessoa.

Os meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas:

Prof. Dr. Antonio Aprício da Silva Curvelo cuja sabedoria, amizade, sugestões, discussões e apoio, sempre disponíveis, me inspiraram e me guiaram ao longo desta jornada. Meu sincero reconhecimento e gratidão.

A amiga Alessandra pela grande amizade, paciência, pelo companheirismo e apoio em todas as horas.

Aos amigos e companheiros do laboratório de Físico Química Orgânica, Anelise, Gilmar, George, Ana Paula, Elizabete, Toni, Roberta, Wanderson, Mary, Beatriz, Ilce, Vananélia, Janaína, Gabriela, Ludmila, Rogério, Fernando, Douglas Cardoso, Douglas de Britto, Luciana, Daniel, Eduardo, Flávio, Luis Henrique, Jane, Luís Carlos, Sandra e Márcia, pela amizade enriquecedora, muita ajuda, pelos bons momentos, pela convivência e frutos que dela surgiram.

A Márcia Dib Zambon pela amizade e realização das análises cromatográficas.

Ao amigo Willian pela amizade e trocas de idéias.

Aos técnicos Germano, Mauro, Silvana, Edson, Carlos, Galo, Vânia pela realização das análises instrumentais e pelas explicações.

Em especial, ao técnico Luiz Carlos (Luizão) pela amizade, apoio e paciência.

Com carinho, a Érica, secretária da Pós graduação da Engenharia e Ciências dos Materiais, pela amizade e orientações burocráticas.

Aos professores doutores Elisabete Frollini e Sérgio Campana pelas idéias e comentários relevantes.

A professora de Inglês Ângela, do campus da USP, pela amizade e ensinamentos.

A todos os professores, alunos e funcionários do Instituto de Química e departamento de Ciências e Engenharia de Materiais que me ajudaram na concretização deste trabalho.

As bibliotecárias do IQSC e IFSC pela atenção, correções e ajuda nas buscas e normalizações bibliográficas.

Com todo amor e carinho a minha mãe que sempre me conduziu na busca de novos caminhos para que eu alcançasse sempre um maior desenvolvimento emocional e intelectual.

A minha querida irmã Elaine pelo companheirismo, amor e por toda a sua felicidade em me ajudar nos momentos bons e difíceis de minha vida.

A minha família pela amizade, atenção, incentivo e principalmente pelo apoio e amor constantes.

A todos aqueles que infelizmente não estão escritos aqui mas que com seu auxílio e colaboração tornaram possível a realização deste trabalho.

A Fapesp pelo apoio financeiro e a(o) assessor(a) pelas suas sugestões, perguntas e acompanhamento do trabalho.

A Deus que me deu vida, saúde e força para vencer mais esta etapa em minha vida possibilitando conhecer um dos lados mais maravilhoso do ser humano que seria o compartilhamento de conhecimento.

Fica aqui meus votos de agradecimento a todas as pessoas que me transformaram como pesquisadora no sentido de me proporcionar evolução intelectual e amadurecimento emocional.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
I – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - A cana-de-açúcar	1
1.2 - A polpa celulósica.....	4
1.3 - Obtenção de derivados de celulose	7
1.4 – Condutores iônicos poliméricos.....	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17
II – OBJETIVOS	21
III – EXPERIMENTAL	22
3.1 – Obtenção de polpas celulósicas.....	22
3.1.1 – Separação de fibras e medula.....	22
3.1.2 - Caracterização das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.....	23
Solubilidade em água e cicloexano/etanol.....	24
Solubilidade em NaOH a 1%.....	24
Determinação do teor de cinzas.....	25
Determinação do teor de lignina.....	25
Determinação do teor de holocelulose, celulose e polioses.....	27
Determinação do grau de cristalinidade.....	28
3.1.3 - Pré-hidrólise da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.....	28
3.1.4 – Polpações da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar	29
Polpação soda/antraquinona da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar	29
Polpação etanol/água da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.....	30
3.1.5 – Branqueamento.....	30
3.1.6 - Caracterização das polpas.....	31
Determinação do teor de lignina, holocelulose, celulose e polioses.....	31
Determinação do grau de polimerização da celulose.....	31
Determinação do teor de α -celulose.....	33
Determinação do grau de cristalinidade.....	34
3.2 – Sínteses e caracterizações.....	34
3.2.1 - Síntese de NaCMC.....	34
3.2.2 – Síntese de LiCMC.....	35
3.2.3 – Determinação do grau de substituição (DS) da CMC.....	36
3.2.4 - Síntese de monoisocianato a partir de monoamina de polióxido de propileno.....	37
3.2.5 - Determinação da massa molar da amina.....	39
3.2.6 – Caracterização do isocianato.....	39
Determinação da dosagem de funções isocianato.....	39
3.2.7 – Graftização da CMC com HDI e octadecilNCO.....	41
3.2.8 – Graftização de CMC comercial com isocianato de POP e HDI.....	42
3.2.9 – Espectroscopia no Infravermelho.....	43
3.2.10 – Absorção atômica de lítio da LiCMC.....	44
3.2.11 – Análises térmicas.....	44
3.2.12 - Medidas de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido.....	46
3.2.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX.....	46
4 - Medidas de condutividade.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1 - Caracterização das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.....	53
4.2 - Pré-hidrólise.....	55
4.3 – Polpação.....	56
4.4 – Cristalinidade da celulose das frações fibra e medula.....	58
4.5 - Caracterização da celulose utilizada nas sínteses quanto ao DP e teor de α -celulose.....	62
4.6 – Grau de substituição (DS) da CMC.....	62

4.7 - Caracterização das aminas e dos isocianatos	63
4.8 – Análise espectroscópica (IV) dos isocianatos utilizados.....	64
4.9 – Obtenção e caracterização de derivados de celulose.	65
4.10 – Análise espectral na região de infravermelho.	69
4.10.1 – Espectros no infravermelho da CMC sintetizada e seus derivados	69
4.10.2 – Espectros na região do infravermelho da Na e LiCMC.....	70
4.10.3 – Espectros no infravermelho da CMC comercial e seus derivados graftizados	71
4.11 – Análises térmicas.....	73
4.12 -Medidas de RMN do estado sólido.....	82
4.13 - Análise micrográfica (MEV).....	88
4.14 - Análise elementar (EDX).....	92
4.15 - Análise de absorção atômica de lítio na LiCMC.....	94
V - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE	95
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	97
VI - CONCLUSÃO	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: A cana-de-açúcar	2
Figura 1.2: Estrutura da celulose destacando a unidade repetitiva (celobiose).....	8
Figura 1.3: Representação da cadeia de CMC na forma de sal de sódio.	9
Figura 1.4: Posições possíveis para derivatização	11
Figura 1.5: CMC graftizada com octadecilisocianato.....	12
Figura 1.6: Sítio reativo do grupo isocianato.	12
Figura 1.7: Produto da reação de adição na ligação dupla do grupo isocianato.....	13
Figura 3.1: Método de determinação da temperatura de transição nas curvas de DSC.	44
Figura 3.2: Diagrama de impedância.	48
Figura 4.1: Os difratogramas de raios-X da celulose das frações fibra (a) e da medula (b) sem e com pré-tratamento.....	59
Figura 4.2: Titulação Condutimétrica da CMC comercial, da NaCMC e da LiCMC provenientes do bagaço de cana-de-açúcar (a) e a representação do método de determinação de DS (b).	63
Figura 4.3: Espectros no infravermelho dos isocianatos	64
Figura 4.4: Espectro de infravermelho	69
Figura 4.5: Espectro no IV da CMC não comercial e seus produtos graftizados.	70
Figura 4.6: Espectro no IV da CMC comercial e seus derivados graftizados.	71
Figura 4.7: Análise térmica da celulose e das CMCs.	73
Figura 4.8: TGA da LiCMC e seus derivados graftizados.	74
Figura 4.9: Termogramas dos derivados da NaCMC.	75
Figura 4.10: TGA da CMC comercial e seus derivados graftizados.	76
Figura 4.11: Curvas de DSC da celulose e seus derivados carboximetilados.	78
Figura 4.12: Termograma da NaCMC comercial e seus derivados.....	79
Figura 4.13: Termograma da LiCMC e seus derivados graftizados.	79
Figura 4.14: Termograma da NaCMC (bagaço) e seus derivados graftizados.....	80
Figura 4.15: Denominação dos diferentes carbonos presentes na estrutura da NaCMC ou LiCMC (R=H para celulose ou CH ₂ COONa para a NaCMC e CH ₂ COOLi para a LiCMC).....	82
Figura 4.16: Espectros da NaCMC e LiCMC.....	83
Figura 4.17: Espectros de RMN de CMC graftizada com HDI	84
Figura 4.18: Espectros de RMN de Na e LiCMC graftizadas com octadecilNCO.	86
Figura 4.19: Micrografia da polpa celulósica branqueada (a) e da fibra de celulose (b).	88
Figura 4.20: Micrografia da LiCMC (a) e NaCMC (b).....	89
Figura 4.21: LiCMC graftizada com HDI.	90
Figura 4.22: Micrografias das LiCMC graftizada com octadecilNCO.....	90
Figura 4.23: Micrografias das LiCMC graftizada com octadecilNCO.....	91
Figura 4.24: Micrografias da NaCMC graftizada com octadecilNCO.....	91
Figura 4.25: Micrografias da NaCMC graftizada com HDI.	92
Figura 5.1: Log (condutividade) versus temperatura para CMC/POP.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar	3
Tabela 1.2: Solubilidade do bagaço de cana-de-açúcar (provenientes de Cuba e Hawaii) em alguns solventes orgânicos e não orgânicos	3
Tabela 1.3: Composição química aproximada do bagaço integral, fração fibra e medula para diferentes regiões geográficas em %; (calculado sobre o bagaço seco)	4
Tabela 1.4: Classificação dos processos de polpação	5
Tabela 1.5: Características típicas das polpas para derivatização.....	7
Tabela 1.6: Conteúdo de celulose de vários materiais.	7
Tabela 3.1: Condições e reagentes utilizados nas reações de graftização com LiCMC e NaCMC.	42
Tabela 3.2: Reagentes utilizados nas reações de graftização da NaCMC comercial.....	43
Tabela 4.1: Propriedades químicas do bagaço de cana-de-açúcar	53
Tabela 4.2: Resultados da Pré-hidrólise.	55
Tabela 4.3: Resultados das polpações.	56
Tabela 4.4: Teor de glicídios nas polpas.....	56
Tabela 4.5: Resultados obtidos na síntese de derivados da celulose	66
Tabela 4.6: Resultados decorrentes do termograma.....	74
Tabela 4.7: Dados termogravimétricos da LiCMC e seus derivados.....	75
Tabela 4.8: Dados termogravimétricos da NaCMC e seus derivados.	76
Tabela 4.9: Temperaturas e porcentagens envolvidas na degradação da CMC e seus derivados.	77
Tabela 4.10: Temperaturas envolvidas nas transições.....	81
Tabela 4.11: Valores de deslocamentos químicos paracelulose e CMC.....	82
Tabela 4.12: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC sintetizadas e da NaCMC da literatura.....	83
Tabela 4.13: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC graftizadas com HDI	85
Tabela 4.14: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC graftizadas com octadecilNCO	87
Tabela 4.15: Teores de carbono e oxigênio da LiCMC e seus derivados graftizados.	93
Tabela 4.16: Teores de carbono e oxigênio da NaCMC e seus derivados graftizados.....	93
Tabela 4.17: Absorção atômica de lítio da LiCMC.....	94
Tabela 5.1: Valores de resistência e condutividade para diferentes temperaturas para amostra de CMC/POP.....	95

RESUMO

Polpa celulósica, para obtenção de carboximetilcelulose (CMC), foi obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar através de separação do material em fração fibrosa e medula, sua pré-hidrólise, posterior polpação soda/antraquinona e etanol/água. A polpa soda/antraquinona da fração fibra foi submetida ao processo de branqueamento para obter um material rico em celulose de alta pureza. A polpa branqueada da fração fibra foi utilizada na preparação da CMC na forma de sal de sódio e lítio. Para reações de enxertia foram utilizadas amostras de CMC preparadas no laboratório e comerciais usando isocianatos comerciais e sintetizados. Tanto a CMC como a CMC enxertada foram caracterizadas através de análises térmicas (DSC, TGA), espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX). A análise detalhada dos espectros de IV e RMN ^{13}C indica a formação de ligações uretanas em diferentes números de onda e deslocamentos químicos dependendo da CMC e isocianato utilizado. Também observa-se uma pequena mudança na linha de base da curva de DSC indicando uma possível transição vítrea da CMC que diminui após a enxertia da CMC com isocianato. Micrografias de MEV mostraram mudanças estruturais com as reações e a análise através de (EDX) um aumento no teor de carbono e diminuição no de oxigênio com as graftizações. Medidas de condutividade demonstraram que a NaCMC graftizada com isocianato de poli(óxido de propileno) apresenta condutividade de 10^{-5} S/cm a 100°C , comparável com outros eletrólitos sólidos poliméricos

ABSTRACT

The cellulosic pulp obtained from sugar cane bagasse was used to synthesize carboxymethylcellulose (CMC), the substrate for the grafting reactions with mono and di-isocyanates.

The sugar cane bagasse was separated into fiber and non-fiber fractions that then were submitted to the pre-hydrolyses and pulping reactions (sodium hydroxide/anthraquinone and ethanol/water). After that the sodium hydroxide/anthraquinone pulp of the fiber fraction was bleached to obtain a high purity cellulosic material. This cellulose was used to obtain the sodium and lithium salts of CMC (NaCMC and LiCMC respectively). Then these samples were used for grafting reactions with commercial octadecylisocyanate and hexamethylene-diisocyanate and synthesized monoisocyanate of poly(propylene oxide).

All the samples were characterized through thermal analyses (DSC/TGA), infra-red spectroscopy (IR), solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The thermal analysis indicate a possible glass transition of CMC at about 65°C that decreases for to about 29°C after the grafting reaction with isocyanate. The micrographs show structural changes occurred during the several reactions confirmed by thermal analysis. The detailed analysis of IR and NMR ^{13}C spectra of grafted samples indicated the formation of urethane bonds. Conductivity measurements of NaCMC grafted with the poly(propylene oxide) isocyanate gave the value of 10^{-5} S/cm at 100°C that is comparable with other polymeric solid electrolytes.

I – INTRODUÇÃO.

As tendências mundiais para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destacam a importância da utilização de resíduos industriais e agro-industriais como matéria-prima nos processos de produção. A reutilização e reciclagem destes resíduos pode minimizar os problemas ambientais ligados ao seu acúmulo e diminuir o uso de matérias-primas nobres. A reutilização e reciclagem influenciam também no melhor aproveitamento das matérias-primas, o que é de grande interesse na atualidade.

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar para a indústria do álcool e do açúcar. Após a separação da garapa, da qual é produzido o álcool etílico e o açúcar, sobra o bagaço da cana-de-açúcar. Este bagaço é em parte queimado para a geração de energia para a própria usina, sendo o excesso da energia vendido para o abastecimento de cidades. Embora a maior parte do bagaço seja queimado, as sobras são ainda bastante significativas.

1.1 - A cana-de-açúcar.

A cana-de-açúcar, *Saccharum officinarum*, é uma gramínea proveniente da Ásia muito cultivada em regiões tropicais e subtropicais. Desde a sua origem até os dias atuais ela vem passando por modificações, criando várias espécies, as quais diferem entre si, principalmente, quanto ao conteúdo de fibras e açúcares. Hoje, a maior parte da cana-de-açúcar cultivada é um híbrido da planta original com outras espécies da mesma família ⁽¹⁾.

Como a maior parte das plantas, a cana-de-açúcar apresenta um eixo principal, denominado talo, de onde emergem as raízes, as folhas e as inflorescências (Figura 1.1). Dos constituintes da cana-de-açúcar apenas o talo vem apresentando valor econômico por sua capacidade de acumulação de açúcares e produção de fibras.

Figura 1.1: A cana-de-açúcar^(1,2).

Estruturalmente, a cana consiste de vários tipos de tecidos, tais como o córtex (ou casca), tecido parenquimatoso e hastes fibrovasculares. O córtex é composto de fibras muito lignificadas, sendo caracterizado pela espessura da parede celular, comprimento e rigidez de suas fibras. Este tecido confere proteção contra os efeitos mecânicos externos servindo de suporte para a planta. A parte interior do talo é constituído por um tecido parenquimatoso (medula) de caráter não fibroso o qual possui como principal função o armazenamento do suco adocicado produzido pela planta. Imerso dentro deste tecido encontram-se as hastes fibrovasculares, compostas de fibras curtas e vasos que atuam na sustentação e condução dos alimentos e outros produtos ao longo da planta^(3,4).

De um modo geral, o bagaço consiste de fibras e medula, nas proporções de aproximadamente 65% e 35% respectivamente, conforme é mostrado na Tabela 1.1. As células que constituem as frações de fibra e de medula são bastante diferentes fisicamente. As fibras possuem uma grande razão comprimento/diâmetro (cerca de 70) e um elevado coeficiente de expansão e contração sob processos de umedecimento e secagem. Isto ocasiona forte interação entre as fibras e contribui para força e coesão necessárias para a produção de papel. As células da medula são de forma e tamanho irregulares com a razão diâmetro/comprimento por volta de 5⁽²⁾.

Tabela 1.1: Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar ^(5,6,7).

Fibras	casca	50%
	vasos e vasculares	15%
Material não fibroso	medula	30%
	epiderme não fibrosa	5%

Fibra e medula diferem também com relação à solubilidade em NaOH a 1%, em água quente e em solventes orgânicos como está apresentado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Solubilidade do bagaço de cana-de-açúcar (provenientes de Cuba e Hawai) em alguns solventes orgânicos e não orgânicos ⁽²⁾.

LOCAL	CUBA			HAVAÍ		
componente do bagaço (%)	integral	fibra	medula	integral	fibra	medula
solúvel em H ₂ O quente	4,1	3,4	4,2	2,6	0,4	1,6
solúvel em orgânicos	2,7	2,3	2,9	3,5	1,6	2,5
solubilidade em NaOH a 1%	34,9	32	36,1	*	*	*

* Não foram obtidos dados para a solubilidade em NaOH a 1% do bagaço de cana-de-açúcar proveniente do Havaí.

Assim como outros materiais lignocelulósicos, o bagaço de cana-de-açúcar é constituído de celulose, polioses e lignina podendo ser utilizado na produção de polpas celulósicas, dos quais pode se obter diversos produtos como, por exemplo, a carboximetilcelulose (CMC), amplamente usada na indústria alimentícia e de perfumaria ^(8,9). A Tabela 1.3 fornece a composição química típica do bagaço de cana-de-açúcar proveniente de várias regiões geográficas.

Tabela 1.3: Composição química aproximada do bagaço integral, fração fibra e medula para diferentes regiões geográficas em % (calculado sobre o bagaço seco) ^(2,3,5,6).

Origem	Tipo	Celulose	Lignina	Polioses	Cinzas
EUA (Louisiana)	Integral	58,4	21,3	29,4	2,9
	Fibra	61,4	20,7	30,0	2,0
	Medula	54,6	21,3	29,9	4,6
Filipinas	Integral	56,8	22,3	31,8	2,3
	Fibra	62,9	21,8	31,2	1,2
	Medula	55,4	22,5	33,2	2,6
Porto Rico	Integral	50,9	18,1	29,6	3,9
	Fibra	59,9	19,8	31,6	1,2
	Medula	53,9	18,8	31,9	3,2
África do Sul	Integral	45,3	22,1	24,1	1,6
Havaí	Integral	*	27,6-28,4	19,4-21,6	1,3-2,0
	Fibra	*	25,8-27,3	20,0-22,0	0,6-0,8
	Medula	*	27,6-28,8	19,3-21,5	1,8-2,4
Cuba	Integral	46,6	20,7	25,2	2,6
	Fibra	47,0	19,5	25,1	1,4
	Medula	41,2	21,7	26,0	5,5
Brasil (São Paulo)	Integral	49,1	20,3	27,8	1,6
	Fibra	51,1	20,8	26,7	0,8
	Medula	47,5	20,2	28,5	3,0

* Não foram obtidos dados para o teor de celulose do bagaço de cana-de-açúcar proveniente do Havaí.

1.2 - A polpa celulósica.

O vegetal é constituído por células ligadas entre si. Para a separação dessas células é necessário despendar uma certa quantidade de energia. Os processos de polpação transformam o material vegetal em polpa e podem ser definidos como sendo processos de separação das células mediante a utilização de energia. Desta forma, a polpa é constituída de células vegetais desagregadas.

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como um produto de partida para a obtenção de polpas celulósicas. A polpação pode ser realizada com a fração fibra e/ou medula. Comparando as duas frações, observa-se que a medula possui propriedades absorventes, com isso as reações ocorrem com maior consumo de reagentes.

A celulose, presente nas células do bagaço, se encontra unida a outras substâncias tais como lignina e polioses. Para a separação e/ou extração dessas células é necessário o uso de energia térmica, química e/ou mecânica.

O processo mecânico é resultante da aplicação de intensas forças cisalhantes ao material lignocelulósico. Os processos químicos causam a separação entre as células através da hidrólise da lignina da parede celular e, principalmente, da lamela média. Existem ainda processos mistos que combinam o químico com o mecânico ^(6,10,11).

Os processos de polpação para obtenção de polpas com diferentes teores de celulose, podem ser classificados de acordo com o rendimento percentual em polpa (Tabela 1.4). Esta classificação não leva em conta a composição química das polpas, mas é bastante útil na discussão destes processos ⁽¹²⁾.

Tabela 1.4: Classificação dos processos de polpação de acordo com o rendimento da polpa ⁽⁶⁾.

Processo	Rendimento
Mecânico	95-98%
Termomecânico	85-95%
Semiquímico	65-85%
Químico de alto rendimento	50-65%
Químico	40-50%
Químico para polpa solúvel	30-40%

Quando é utilizado o processo mecânico (Tabela 1.4), é obtido rendimento elevado porém ocorre pouca separação das fibras da matéria-prima original. Já nos processos termomecânico e semiquímico ocorre uma pequena remoção de lignina e polioses, em consequência disso, obtêm-se um rendimento menor, quando comparado ao mecânico. Com a utilização de reagentes químicos (processo químico) em condições mais enérgicas, obtêm-se os rendimentos mais baixos devido a uma grande extração de lignina e de polioses. Os reagentes químicos não só degradam as polioses e a lignina mas também servem como solvente para produtos desta decomposição. Dessa forma, se obtém uma polpa com um teor de celulose que vai depender do tipo e da quantidade de reagente utilizado e também das condições de temperatura e pressão do meio reacional. Entre os processos citados na Tabela 1.4, o mais utilizado na produção de polpas é o químico ⁽⁶⁾. Neste trabalho foram empregados dois processos químicos de polpação: processo soda/antraquinona e etanol/água.

No processo soda/antraquinona a matéria-prima fibrosa é tratada com solução concentrada de NaOH juntamente com antraquinona em temperatura elevada ^(6,13,14). Nessa condição, o NaOH reage promovendo uma degradação da lignina e das polioses, resultando em moléculas menores e solúveis no licor de cozimento. A antraquinona (substância orgânica) atua como um catalisador acelerando a velocidade de deslignificação e como um agente protetor das cadeias de celulose.

No processo etanol/água, também conhecido como um dos processos organossolve, o material lignocelulósico tratado com água e álcool sofre uma deslignificação em altas temperaturas ^(6,12,15). Neste processo a mistura etanol/água atua também como solvente dos produtos desta decomposição.

Os processos de polpação não são suficientes para se extrair toda a lignina da matéria-prima, necessitando-se de uma segunda etapa que recebe o nome de branqueamento das polpas. O branqueamento consiste num tratamento físico-químico, que tem por finalidade promover a remoção da lignina residual, ainda presente na polpa celulósica após a polpação. No tratamento com clorito de sódio seguido de extração alcalina com hidróxido de sódio ocorre liberação de cloro que reage com a lignina, oxidando-a e degradando-a, produzindo desta forma substâncias facilmente solúveis em solução de NaOH.

Os processos de polpação e branqueamento favorecem o isolamento das fibras (ricas em celulose) da biomassa vegetal. Uma vez que se deseja a obtenção de polpas para derivatização (Tabela 1.5), a eficiência desses dois processos é muito importante.

Polpas celulósicas para derivatização devem ter alto teor de pureza química e teores de α -celulose acima de 85%. A α -celulose ⁽¹⁶⁾ é a porção do material que é insolúvel em solução aquosa 17,5% de NaOH. Os processos de derivatização de celulose ^(6,17), envolvem grupos hidroxilas das unidades de β -D-glicopirranose levando a formação de, por exemplo, os éteres e os ésteres de celulose. Estes derivados de celulose são de grande importância, sendo utilizados nos mais diversos ramos industriais ^(6,18,19).

Tabela 1.5: Características típicas das polpas para derivatização ^(6,17).

Característica da polpa para produção de derivados	
teor de α -celulose	>85%
teor de cinzas	<0,2%
teor de lignina	<0,1%
teor de pentosanas	<5%
teor de sílica	<0,05%
teor de ferro	<20ppm
teor de cobre	<3ppm
viscosidade	<10-20cp

1.3 - Obtenção de derivados de celulose.

A celulose, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos compostos orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até os organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies pode variar desde 20% até 99% (Tabela 1.6). Nas árvores corresponde a 40%-50% da massa total em base seca ⁽¹²⁾.

Tabela 1.6: Conteúdo de celulose de vários materiais ⁽¹²⁾.

Material	Celulose(%)
algodão	95 – 99
Rami	80 – 90
Bambu	40 – 50
Madeira	40 – 50
Casca	20 – 30
Bagaço de cana ⁽⁶⁾	43
Musgos	25 – 30
bactérias	20 - 30

A principal vantagem da celulose quando comparada com derivados de petróleo, por exemplo, é sua grande disponibilidade, uma vez que ela provém de matéria-prima renovável. Este polímero natural é um homopolissacarídeo linear cuja unidade repetitiva é a celobiose ou anidroglicose sindiotática, Figura 1.2, que é formada por anéis de β -D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (Figura 1.2), apresentando elevada massa molecular, considerável grau de cristalinidade, insolubilidade em água e estrutura rígida.

Figura 1.2: Estrutura da celulose destacando a unidade repetitiva (celobiose).

A estrutura rígida da celulose, como já mencionado acima, pode ser modificada ⁽²⁰⁾ através de introdução de grupos funcionais na sua cadeia (reações de derivatização) o que em alguns casos como, por exemplo, hidroxietilcelulose (HEC) e hidroxipropilcelulose (HPC), diminui sua cristalinidade promovendo a formação de material amorfo.

Éteres de celulose ⁽²¹⁾ são derivados importantes por apresentarem propriedades que os qualificam como espessantes, emulsificantes, aglutinantes e termoplásticos. Estas características os tornam adequados para aplicações em diversas indústrias como as de tintas, papel, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, cerâmicas, têxteis, agricultura, etc. ^(6,19,22)

Os éteres de celulose podem ser solúveis em água ou em solventes orgânicos dependendo da natureza do substituinte e do grau de substituição. Nas reações de eterificação, que geralmente ocorre em meio alcalino, as regiões cristalinas da celulose são menos acessíveis para os reagentes do que as regiões amorfas. Desta forma, é provável uma substituição não uniforme durante a eterificação. O hidróxido de sódio é usado quase que exclusivamente para este propósito, embora outros hidróxidos do tipo lítio e potássio possam ser usados ⁽⁶⁾. Inchamento e diminuição da cristalinidade são os dois principais processos físicos que ocorrem durante a ativação da celulose pelo hidróxido de metal alcalino ⁽¹⁸⁾. Quando a celulose é intumescida, as forças intermoleculares são menores devido à solvatação, tornando as moléculas mais reativas. A razão disto é que as pontes de hidrogênio entre as cadeias adjacentes de celulose são cindidas, no decorrer do fenômeno de intumescimento, devido a introdução das moléculas do agente intumescedor. Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se com mais facilidade ⁽¹⁶⁾.

Neste trabalho a celulose intumescida será utilizada na síntese de CMC, visando a obtenção de um produto com temperatura de transição vítrea (T_g) baixa. A T_g é característica para cada polímero, nela os segmentos de cadeias moleculares das regiões amorfas se afastam e adquirem, aos poucos, sua mobilidade. O material destas regiões passa a se comportar como um fluido cada vez menos viscoso, cada vez mais flexível ⁽²³⁾. O polímero formado na eterificação é mais flexível, com forças intermoleculares mais fracas, apresentando uma menor regularidade das cadeias. Desta forma obtém-se uma substância cujas propriedades diferem significativamente da celulose de partida.

A CMC ⁽²⁴⁾, Figura 1.3, é o derivado do tipo éter solúvel em água. Ela é muito utilizada industrialmente em vários produtos como detergentes, alimentos, emulsões, cerâmicas, cosméticos, farmacêuticos etc. ⁽⁹⁾. A CMC é um polieletrólito aniônico (apresenta cargas elétricas negativas quando dissolvido em solvente polar) com um pKa de aproximadamente 4, próximo assim ao do ácido acético. É usualmente vendida na forma de sal de sódio, uma vez que sua forma ácida tem pequena solubilidade em água ⁽¹⁸⁾.

Figura 1.3: Representação da cadeia de CMC na forma de sal de sódio.

A CMC é um derivado preparado em duas etapas, a partir da reação entre a celulose e o NaOH ou LiCMC, formando o álcali de celulose (sal), que em seguida, reage com o ácido monocloroacético (ou sal monocloroacetato de sódio), sob condições controladas ^(6,18,19).

Etapa 1) Formação do álcali-celulose.

A alcalização é de grande importância pois é condicionante da etapa seguinte. Nela ocorre o inchamento e quebra da estrutura cristalina da

celulose, facilitando o acesso do reagente eterificante ⁽⁶⁾. Os íons hidroxilas provenientes da base são capazes de destruir as ligações de hidrogênio, pela formação de suas próprias ligações de hidrogênio com esses grupos. Com isso as fibras de celulose ficam intumescidas. Mas como o agente empregado, NaOH, é pouco volumoso, as moléculas de celulose são pouco afastadas uma das outras. Desta forma não ocorre a dissolução da celulose o que implica numa síntese em fase heterogênea ⁽¹⁶⁾. Neste tipo de síntese o solvente incha a celulose mas não dissolve o polímero, nela somente os grupos hidroxilas da celulose que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados. Se as fibras de celulose estão presentes em um meio que não favorece o seu intumescimento, as reações de substituição se limitarão às suas superfícies ⁽¹⁶⁾. Se as fibras de celulose estão em um meio que favoreça seu intumescimento, expondo suas superfícies internas, será substituído um número muito maior de grupos hidroxilas da celulose.

A Equação 1.1 representa a formação do álcali de celulose. Esta reação é do tipo ácido/base, onde as hidroxilas da celulose (ácido fraco) reagem com uma base forte (geralmente NaOH) produzindo sal (álcali de celulose) e água.

Etapa 2) Eterificação do álcali de celulose.

A reação de eterificação para a formação da CMC, Equação 1.2, é realizada entre o álcali de celulose e o ácido monocloroacético ou o seu sal. Essa reação pode ser realizada tanto em fase sólida como em suspensão de misturas hidroalcólicas empregando álcool t-butílico, isopropílico ou etílico ^(6,19,22).

Paralelamente, ocorre também a formação de glicolato de sódio, de acordo com a reação representada na Equação 1.3.

Nem todos os grupos hidroxilas acessíveis possuem a mesma reatividade ⁽¹⁶⁾. Os três grupos hidroxilas da unidade de glicose (nos carbonos C2, C3, e C6 – Figura 1.4) na molécula de celulose diferem em sua reatividade com relação a um dado reagente. Esta diferença não é necessariamente a mesma para outros reagentes.

Nas reações de síntese de CMC ⁽⁶⁾ as três posições possíveis para a derivatização na celulose são os grupos hidroxilas nos carbonos 2, 3 e 6 (C2 > C6 >> C3), de acordo com a Figura 1.4.

Figura 1.4: Posições possíveis para derivatização ⁽⁶⁾.

A diferente reatividade dos três grupos hidroxilas nas posições 2, 3 e 6 possibilita a obtenção de diferentes derivados ⁽⁶⁾.

A estrutura da CMC pode ser em seguida modificada através de reações de graftização (enxertia). A graftização consiste na introdução de ramificações ou entrecruzamentos das cadeias de CMC visando a obtenção de produtos com características diferentes do polímero original. Uma forma de se obter um derivado da celulose (CMC) graftizado seria através de reação com mono ou diisocianatos de cadeias carbônicas longas. Isocianatos são compostos orgânicos que contém um ou mais grupos –NCO

em suas moléculas. O produto da reação entre a hidroxila (-OH) da celulose e o grupo isocianato (-NCO), é expresso na Figura 1.5.

Figura 1.5: CMC graftizada com octadecilisocianato.

A base química da reação de graftização é o grupo isocianato (-N=C=O) e sua habilidade para reagir com grupos hidroxilas para formar a ligação uretana (-NH-CO-O-). Na Equação 1.4 está representada a reação de um monoisocianato com um composto monohidroxilado.

A hibridização sp do carbono da carbonila no isocianato é altamente eletrofílica ⁽²⁵⁾ (Figura 1.6), tornando os isocianatos compostos reativos nos quais nucleófilos adicionam-se com facilidade.

Figura 1.6: Sítio reativo do grupo isocianato.

A reação de condensação entre o grupo isocianato e a hidroxila da CMC pode ocorrer na ligação C=O, formando um enol que tautomeriza (ou cetoniza) para uretana ⁽²⁶⁾ (Figura 1.7 – caminho a) ou direto na ligação N=C (Figura 1.7 – caminho b).

Figura 1.7: Produto da reação de adição na ligação dupla do grupo isocianato.

Pelos motivos citados, todas as reações de modificação da celulose só são possíveis devido a sua grande versatilidade. É um polímero natural disponível em grande quantidade e facilmente renovável. Sua grande importância química decorre do fato desta macromolécula ser rica em grupos hidroxilas, o que a torna suscetível a todas as reações que esse grupo pode promover. Isso transforma a celulose numa matéria-prima de grande importância na obtenção de novos materiais.

1.4 – Condutores iônicos poliméricos.

A produção, estocagem e distribuição de energia estão entre as principais preocupações da indústria e sociedade modernas. O desenvolvimento de novos materiais sólidos para aplicação como eletrólitos oferece oportunidade para a criação de novos sistemas de geração e armazenamento de energia elétrica e sistemas de estoque que poderão revolucionar muitas áreas da indústria. O desenvolvimento espacial, criação de novos tipos de memória e nova arquitetura de computadores, baterias, sensores, janelas eletrocromicas e fotocromicas são áreas que poderão ser beneficiadas pelo desenvolvimento de condutores iônicos sólidos ^(28,27).

Geralmente a condutividade iônica é associada com líquidos, mas pode ocorrer também no estado sólido como géis, cerâmicas ou polímeros.

O princípio básico dos eletrólitos sólidos poliméricos é a dissolução de um sal em uma matriz polimérica produzindo uma solução sólida condutora ⁽²⁸⁾.

A classe dominante de eletrólitos sólidos poliméricos é formada usando-se um polímero polar neutro, Equação 1.5, complexado com um sal metálico univalente MX, onde M é geralmente um metal alcalino (Li^+ ou Na^+) e X é o contraíon, cujo movimento deve ser bastante lento para que não participe da condução iônica, exemplos de contraíons seriam: ClO_4^- , I^- , SCN^- , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- , H_2PO_4^- , BF_4^- etc. Desde que o polímero e o sal metálico envolvidos são ambos materiais sólidos, a preparação de um complexo sal-polímero pode ser alcançada pela dissolução dos dois materiais em um solvente comum assim como acetonitrila, metanol ou THF, seguido pela remoção lenta do solvente. No caso do polímero ser insolúvel, é possível introduzir o sal através da difusão ⁽²⁹⁾ ou, por exemplo, durante o processo de polimerização (aprisionando o sal na matriz polimérica). A reação essencial que ocorre na formação do eletrólito pode ser escrita como ⁽²⁸⁾.

Onde $(\text{AB})_n$ é uma cadeia polimérica, AB denota a subunidade polimérica (monômero) e MX o sal de metal alcalino.

Sais metálicos divalentes tem sido também usados. No caso de eletrólitos sólidos poliméricos a subunidade AB deve conter uma base de Lewis, assim como oxigênio, enxofre ou nitrogênio. Estes átomos possuem sítios doadores que são pares de elétrons não envolvidos em ligações. Estes sítios podem estar presentes no esqueleto ou nas cadeias laterais do polímero. Esses pares de elétrons não compartilhados garantem a solvatação ou complexação do cátion M^+ pela componente básica do polímero.

O sal deve ter energia de arranjo relativamente pequena o que pode ser atingido pela escolha de um ânion (volumoso) X^- que seja a base conjugada de um ácido forte. O polímero deve ter baixa energia coesiva e uma alta flexibilidade, sendo isto favorecido por uma baixa temperatura de transição vítrea (T_g). Sabe-se que uma baixa T_g é crucial para o transporte

iônico, uma vez que grandes movimentos de segmentos do polímero, quer da cadeia principal ou das cadeias laterais, levam a um rápido deslocamento iônico. O polímero deve ter boas propriedades complexantes que são fornecidas pelo grupo básico B. Geralmente isso requer uma alta concentração de grupos polares ⁽²⁸⁾.

Os polímeros podem apresentar dois tipos de condutividade, iônica ou eletrônica, as quais são normalmente muito baixas, tanto que geralmente eles são usados como isolantes. Entretanto alguns polímeros podem ser modificados para aumentar suas propriedades de condução, como no caso de polímeros condutores ^(30,31,32,33) (condutividade eletrônica) ou eletrólitos sólidos poliméricos (condutividade iônica). Nestes últimos a condutividade é devida a presença de íons (cátions, de preferência pequenos) que se movem livremente na matriz polimérica.

Estudos efetuados por vários grupos de pesquisa mostram que os eletrólitos sólidos a base de óxidos ou fluoretos não possuem uma condutividade tão boa quanto a dos materiais poliméricos ⁽³⁴⁾ e que as condutividades iônicas obtidas a temperatura ambiente são baixas. Até agora foram bastante pesquisados os eletrólitos sólidos a base de poli(óxido de etileno) (POE) misturado com perclorato de lítio (LiClO_4). Este eletrólito sólido a base de POE possui uma boa condutividade iônica somente a elevadas temperaturas (na faixa de 60 a 80°C). O POE também apresenta as desvantagens de envelhecimento e ressecamento do material, o que resulta na sua curta durabilidade ⁽²⁸⁾.

Entre vários tipos de condutores iônicos investigados atualmente como Ormolytes ^(35,36,37), ou poliméricos a base de poli(óxido de etileno-b-amida-6) ^(38,39) se encontram os materiais baseados em precursores polissacarídicos ^(29,40). Estes precursores são bastante interessantes, como já foi comentado acima, principalmente por causa de sua grande disponibilidade na natureza. Eles podem ser extraídos de resíduos orgânicos tais como do bagaço da cana-de-açúcar, restos de madeira, fibras de algodão, entre outras fontes, demonstrando com isso seu caráter renovável e biodegradável. Estes materiais podem ser modificados através

de reações de esterificação ou eterificação, como também através de reações de enxertia (graftizações) produzindo ramificações e/ou ligações cruzadas ⁽⁴⁰⁾. Estes materiais podem ser, transformados em condutores iônicos através da introdução de sais de lítio. Os resultados preliminares obtidos por J-F LeNest et al ⁽⁴¹⁾ demonstram a promissividade destes materiais para aplicação em baterias de estado sólido devido as suas boas propriedades, tanto eletroquímicas como mecânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 JOAQUIM, Ana Paula. **Estudo das etapas de ativação no processo de benzilação da polpa de medula de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1997. 78p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- 2 TRIANA, O.; LEONARD, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas: Del Bagazo de la Caña de Azucar.** México, GEPLACEA, 1990. 143p.

- 3 PATURAU, J.M. **By-products of the Cane Sugar Industry - an Introduction to their Industrial Utilization.** 3.ed. Amsterdam, Elsevier, 1989. 435p.

- 4 GOMEZ, A., GÁLVEZ, L., DE LA OSA, O. Sugar Cane Bagasse. Utilization for Production of Composites. The State of the Art in Cuba. In: INTERNATIONAL MACROMOLECULAR SYMPOSIUM ON LIGNOCELLULOSICS-PLASTICS COMPOSITES, São Paulo, 1996. **Proceedings.** São Carlos, USP/UNESP, 1997. p.281-324.

- 5 INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CAÑA DE AZÚCAR (ICIDCA). **La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar.** Havana, Editorial Científico-Técnica La Havana, 1989. Parte 2, cap.4.

- 6 CARASCHI, José Cláudio. **Estudo das Relações Estrutura/Propriedades de Carboximetilcelulose Obtida por Derivatização de Polpa de Bagaço de Cana-de-Açúcar.** São Carlos, 1997. 188p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- 7 NEVES, J.M. Pastas Quimiomecânicas de Bagaço de Cana. **O Papel**, n.74, p.127-140, 1985.

- 8 PAWLICKA, A. Aproveitamento da biomassa vegetal no desenvolvimento de eletrólitos sólidos. **Jornal Primeira Página**, São Carlos, 11 maio. 1997. A15.

- 9 HADER, R. N.; WALDECK, W. F.; SMITH, F. W. Carboxymethylcellulose. In: **Modern chemical processes.** New York, Reinhold, 1954. p.132-41.

- 10 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure reactions.** New York, Walter de Gruyter, 1984. 613p.

- 11 SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications.** London, Academic Press, 1981. 223p.
- 12 CURVELO, Antonio Aprício da Silva. **Processos de deslignificação organossolve.** São Carlos, 1992. 94p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 13 SADAWARTE, N. S.; DHARWADKAR, A. R.; VEERAMANI, H. Soda-Antraquinona pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry Technology**, v.16, n.5, p.561-564, 1982.
- 14 LÖWENDAHL, L.; SAMUELSON, O. Carbohydrate stabilization with antraquinone during alkaline pulping. **Polymer Bulletin**, v.1, p.205-210, 1978.
- 15 ESTEBAN, Rocio Pereira. **Polpação etanol-água de bagaço de cana-de-açúcar. Estudo cinético e derivatização da polpa obtida.** São Carlos, 1995. 124p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 16 INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA. **Celulose e Papel.** São Paulo, IPT, 1988. 559p.
- 17 FOEKEL, C.E.B.; ZVINAKEVICIUS, C.; ANDRADE, J.OM. Processo pré-hidrólise/kraft para a produção de celulose para dissolução a partir de madeira de eucalipto. **O Papel**, p.54-57, 1979.
- 18 NICHOLSON, M.D.; MERRITT, F.M. Cellulose ethers. In: NEVELL, T. P.; ZERONIAN, H. S. **Cellulose Chemistry and its Applications.** New York, John Wiley & Sons, 1985. cap.15.
- 19 JUSTE, K.E.; MAJEWICZ, T.G. Cellulose ethers. In Herman Mark. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York, John Wiley & Sons, 1985. v.3, p.226-269.
- 20 SIMON, J. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.107-115, 1998.
- 21 REUBEN, J. Description and analysis of cellulose ethers. In: RAYMOND, A. Y.; ROWELL, R. M. **Cellulose Structure, Modification and Hidrolysis.** New York, John Wiley & Sons, 1986. cap.8, p149-368.

- 22 FELCHT, U.H. Cellulose ethers - synthesis, application and analytical aspects. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. **Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications**. New York, John Wiley & Sons, 1985. cap. 23, p.273-284,.
- 23 BLASS,A. **Processamento de polímeros**. Florianópolis, Daufsc, 1988. 16p.
- 24 HEINZE, T. New ionic polymers by cellulose functionalization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.199, p.2341-2364, 1998.
- 25 TIRK, R. E.; FREDERICK, D. Isocyanates Organic. In: OTHMER, D. F.; KIRK, R. E. **Encyclopedia of chemical technology**. New York, John Wiley & Sons, 1981. p.789-817.
- 26 ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**. Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro. 2.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978. 961p.
- 27 CANTO, Leonardo Bresciani. **Investigação de novos condutores iônicos sólidos híbridos sílica-polietilenoglicol para utilização em dispositivos eletrocromicos**. São Carlos, 1996. 33p. Monografia (Bacharelado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 28 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 29 SCHOENENBERGER C.; LENEST J.F.; GANDINI A. Polymer Electrolytes based on modified polysaccharides and polyether-modified cellulose. **Electrochimica Acta**, v.40, n.13/14, p.2281-2284, 1995.
- 30 MACDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline - A new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v.18, n.1/3, p.285-290, 1987.
- 31 MATTOSO, L.H.C. Polyanilines: Synthesis, structure and properties. **Química Nova**, v.19, n.4, p. 388-399, 1996.
- 32 NASCIMENTO, O.R.; CORREA, A.A.; PEREIRA, E.C.; PAWLICKA, A.; BULHÕES, L.O.S.; WALMSLEY, L. Kinetics of crystallization in conducting polymers observed from electron spin resonance. **Journal of Chemical Physics**, v.109, n.19, p. 8729-8730, 1998.

- 33 DEPAOLI, M.A.; ZANELLI, A.; MASTRAGOSTINO, M.; ROCCO, A.M.; An electrochromic device combining polypyrrole and WO₃ and solid-state device with polymeric electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.435, n.1/2, p. 217-224, 1997.
- 34 BAUDRY, P.; AEGERTER, M. A; DEROO, D.; VALLA, B. Electrochromic window with lithium conductive polymer electrolyte. **Journal Electrochemistry Society**, v.138, n.2, p.460-465, 1991.
- 35 MUNRO, B.; CONRAD, P.; KRAMER, S.; SCHMIDT, H.; ZAPP, P. Development of electrochromic cells by the sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v.54, n.1-4, p.131, 1998.
- 36 OREL, B.; OPARA KRASOVEC, U.; STANGAR, L., J. All sol-gel electrochromic devices with Li⁺ ionic conductor, WO₃ electrochromic films and SnO₂ counter-electrode films. **Journal of sol-gel science and technology**, v.11, n.1, p. 87-104, 1998.
- 37 DAHMOUCHE, K.; ATIK, M.; MELLO, N.C.; BONAGAMBA, T.; PANEPUCCI, H.; JUDEINSTEIN, P.; AEGERTER, M.A. Solar energy materials and solar cells. **Journal of sol-gel science and technology**, v.54, n.1/4, p. 1-8, 1998.
- 38 ZOPPI, R.A.; FONSECA, C.M.N.P.; DEPAOLI, M.A.; NUNES, S.P. Solid electrolytes based on poly(amide 6-b-ethylene oxide). **Solid State Ionics**, v.91, n.1/2, p.123-130, 1996.
- 39 ZOPPI, R.A.; NUNES, S.P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.4, p.27-35, 1997.
- 40 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Hidroxietilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p. 45-50, 1999.
- 41 LENEST, J.F.; GANDINI, A.; XU, L.; SCHOENENENBERGER, C. **Polymers for Advanced Technologies**, n.4, p.92-98, 1992.

II – OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- 1) Preparação e caracterização de CMC na forma de sal de sódio e lítio a partir de bagaço de cana-de-açúcar.
- 2) Reações de graftização da NaCMC e LiCMC com octadecilisocianato e hexametenodiisocianato e caracterização dos produtos.
- 3) Reação de graftização da NaCMC com monoisocianato de poli(óxido de propileno) com objetivo de preparar condutor iônico para possível aplicação como eletrólito sólido polimérico.

III – EXPERIMENTAL.

3.1 – Obtenção de polpas celulósicas.

3.1.1 – *Separação de fibras e medula.*

Separou-se a matéria-prima, bagaço de cana-de-açúcar, em fração medula e fração fibra, em duas etapas: via seca e via úmida.

1) Separação via seca:

Inicialmente foi feita uma primeira separação através de uma seleção granulométrica do bagaço integral (constituído por fibras + medula + impurezas) passando-se o material por uma série de peneiras com malhas de diferentes aberturas. Esta série de peneiras foi colocada num “peneirador” vibratório durante 60 minutos e o material foi classificado da seguinte maneira:

a) fibras: material retido na peneira com poros de 1,19 mm de abertura (16 mesh).

b) medula: material retido na peneira com poros de 0,25 mm de abertura (60 mesh).

2) Separação via úmida:

As frações obtidas por via seca foram lavadas separadamente, mas do mesmo modo, em um conjunto de peneiras como descrito a seguir.

Adicionou-se cerca de 200 gramas de fibra ou medula em um recipiente com 4 litros de água. A mistura foi aquecida a 70°C e mantida nesta temperatura por uma hora sob agitação mecânica constante. Este procedimento teve a finalidade de remover os compostos inorgânicos tais como terra, cinzas e o açúcar residual e outros glicídios de baixa massa molar, solúveis em água quente. Após esse período o material foi transferido para uma série de peneiras de abertura entre 1,19 mm e 0,250 mm dispostas nesta ordem, e lavado abundantemente com água fria. O processo de aquecimento a 70°C e posterior lavagem foi repetido mais uma vez com as fibras e medula para se assegurar a eliminação total dos extrativos solúveis em água quente e no caso da fibra, também garantir a máxima remoção de medula.

Após a operação de lavagem as frações fibra e medula foram secas em estufa a 80°C até obter peso constante.

Uma amostra de aproximadamente 50 gramas de cada fração seca foi moída em liquidificador e armazenada para posterior análise e caracterização.

3.1.2 - Caracterização das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

Solubilidade em água e cicloexano/etanol.

As amostras com cerca de 5 gramas, de medula e de fibra, foram pesadas em balança analítica e submetidas a dois tratamentos em um extrator do tipo Soxhlet.

1) Extração com cicloexano/etanol.

A extração com cicloexano/etanol, na proporção de 1:1(v/v), foi realizada por aproximadamente 60 horas, com o objetivo de remover os extrativos organo-solúveis. O final da extração foi identificado a partir do monitoramento por espectroscopia na região de luz ultravioleta no comprimento de onda de 280 nm. Em 280 nm ocorre a absorção de compostos aromáticos, dos quais os polifenólicos, a lignina e outros extrativos são exemplos. Após a extração, as fibras foram secas inicialmente ao ar e posteriormente em estufa a temperatura máxima de 103±2°C até obter massa constante.

2) Extração com água.

Após a primeira extração as mesmas amostras foram extraídas tendo como solvente a água destilada, por aproximadamente 40 horas. A fibra e a medula foram submetidas a secagem e pesagem, nas mesmas condições citadas anteriormente.

A solubilidade foi determinada pela seguinte expressão:

$$\%S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde:

S = solubilidade (%)

m_1 = massa (g) de amostra seca antes da extração

m_2 = massa (g) de amostra seca após a extração

Solubilidade em NaOH a 1%.

A solubilidade ⁽¹⁾ em solução aquosa de NaOH a 1% foi determinada para as amostras de medula e fibra, empregando-se a metodologia TAPPI T212 om-88 ⁽²⁾ conforme descrito a seguir.

Pesou-se 1,0 g de amostra seca e transferiu-se para um béquer juntamente com 35,0 ml de uma solução aquosa a 1% (m/v) de NaOH. Em seguida, a amostra foi dispersa sob agitação mecânica a 300 rpm por 5 minutos. Transferiu-se a suspensão resultante para um béquer, e acrescentou-se mais 15 ml de solução alcalina a fim de retirar o material aderido às pás. Cobriu-se o béquer com um vidro de relógio e em seguida colocou-se o sistema em um banho de óleo, mantido entre 97 a 100°C, por um período de 1 hora. A mistura foi agitada de maneira constante com o auxílio de um agitador magnético. O material foi filtrado (à pressão reduzida) em funil de vidro, previamente seco. Lavou-se o filtrado com aproximadamente 50 ml de água quente e, posteriormente, com duas porções de 15 ml de uma solução 10% (v/v) de ácido acético. Finalmente, o material extraído foi lavado várias vezes com água quente até a remoção total do ácido acético. O funil então foi levado para secar na estufa a 103±2°C por 24 horas. Resfriou-se em dessecador e pesou-se até obtenção de massa constante. O cálculo da solubilidade foi feito através da expressão (3.1).

Determinação do teor de cinzas.

Os teores de cinzas ⁽¹⁾ foram determinados segundo a norma TAPPI T211 om-85 ⁽³⁾ com o objetivo de se obter a porcentagem de material inorgânico da amostra. Para isso, utilizou-se cadinhos previamente queimados em mufla a 600°C por 3 horas. Após a queima o cadinho foi resfriado em dessecador até massa constante. Foi colocado 1,0 g de amostra no cadinho. A seguir, aqueceu-se os cadinhos com bico de Bunsen promovendo a combustão lenta da amostra, até que não houvesse mais chama no interior. Em seguida levou-se os cadinhos à mufla (600°C) por 4 horas. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador para resfriamento até massa constante. O teor de cinzas foi determinado pela expressão (3.2).

$$\% \text{Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde:

% Cinzas = teor de cinzas em percentual

m_1 = massa (g) de cinzas

m_2 = massa (g) de amostra seca antes da queima

Determinação do teor de lignina.

Os teores de lignina na medula e na fibra foram determinados pelo somatório dos teores de lignina Klason insolúvel e solúvel.

1) Lignina Klason insolúvel.

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado segundo a norma TAPPI T222 om-83 ⁽⁴⁾. Pesou-se 1,0 grama de amostra seca de medula e/ou fibra e transferiu-se para um frasco de Erlenmeyer juntamente com 20 ml de H₂SO₄ 72% (d= 1,631 g/ml) por 2 horas, sob agitação magnética à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi diluída com 560 ml de água destilada e submetida a refluxo por 4 horas. Filtrou-se o resíduo em funil de vidro sinterizado, previamente tarado; o resíduo foi lavado até pH neutro e foi colocado para secagem em estufa a 103±2°C, até massa

constante. O filtrado foi diluído a 1000 ml para determinação do teor de lignina solúvel.

O conteúdo de lignina insolúvel foi determinado pela expressão:

$$\% Li = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde:

%Li = lignina insolúvel na amostra (%)

m_1 = massa de resíduo (g), base seca.

m_2 = massa da amostra (g), base seca

2) Lignina Klason solúvel.

O filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel (item 1) foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta conforme o método descrito pelo Goldschimid ⁽⁵⁾. Foi utilizado um espectrofotômetro marca Beckman modelo DU-7. Foram medidas as absorbâncias em 215 e 280 nm, tomando como branco uma solução de ácido sulfúrico diluído para a mesma concentração das amostras. A concentração de lignina solúvel foi calculada pela Equação ⁽⁶⁾:

$$Ls = \frac{4,53(A_{215}) - (A_{280})}{300} \quad (3.4)$$

dado que:

Ls = concentração em g/l de lignina solúvel na amostra

A_{215} = valores de absorbância da solução em 215 nm

A_{280} = valores de absorbância da solução em 280 nm.

Essa Equação foi obtida utilizando-se os valores de absortividade da lignina de madeira mole e a absortividade dos produtos obtidos da degradação dos glicídios, tais como glicose, xilose, manose e glicuranolactona, presentes no filtrado. A partir dessas informações e utilizando a lei de Lambert-Beer as seguintes equações podem ser escritas:

$$A_{280} = 0,68Gs + 18Ls$$

$$A_{215} = 0,15Gs + 70Ls$$

Onde A_{280} e A_{215} são os valores de absorbância da solução, 0,68 e 0,15 as absorvidades dos produtos oriundos da degradação dos glicídios, 18 e 70 as absorvidades da lignina em 280 e 215 nm ⁽⁷⁾, respectivamente, Gs e Ls são as concentrações em g/L dos produtos de degradação dos glicídios (Gs) e da lignina solúvel (Ls) no filtrado. Resolvendo as equações simultaneamente obtêm-se a expressão para a concentração de lignina solúvel no filtrado (Equação 3.4).

Determinação do teor de holocelulose, celulose e polioses.

O filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel foi utilizado para a determinação do teor de holocelulose, celulose e polioses através de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ^(1,12). Uma pequena amostra da solução foi filtrada em membrana “Sep Pak C₁₈” e em seguida analisada quanto aos teores de celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético e ácido fórmico por CLAE, num cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo LC-10 acoplado a um registrador Shimadzu modelo C-R7A, com detector de índice de refração modelo RID-6A, detector de UV/VIS modelo SPD-10AV, forno modelo CTO-10A, usando uma coluna Aminex HPX-87H BIO-RAD. A fase móvel foi H₂SO₄ 0,005 mol/L com fluxo de 0,6 ml/min, a 45°C ⁽⁷⁾.

As concentrações de celobiose e glicose foram convertidas em celulose, as de xilose e arabinose convertidas em hemicelulose e a de ácido acético convertida em grupos acetila. As massas foram divididas pelo peso seco do material inicial e multiplicadas pelo fator de hidrólise que foi obtido através de uma relação matemática de massa molar dentro das relações estequiométricas das equações de hidrólise dos açúcares na biomassa ⁽⁸⁾. Os fatores de conversão de glicose e celobiose para celulose são 0,90 e 0,95, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose usando-se o fator de 0,88. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72 ⁽⁷⁾. As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente ⁽⁷⁾. O furfural e o hidroximetilfurfural (produtos de decomposição

dos açúcares) presentes no filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel foram analisados por CLAE utilizando um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu, com uma coluna RP-18 (C-18) Hewlett- Packard, um detector de UV/VIS (SPD-10AV) com comprimento de onda de 274 nm. Como fase móvel, foi utilizada uma solução de acetonitrila em água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético, a um fluxo de 0,8 ml/min a 25°C. As áreas médias dos cromatogramas para furfural e hidroximetilfurfural foram convertidas em hemicelulose e celulose sendo o fator de conversão de 1,37 e 1,29, respectivamente ⁽⁸⁾. As concentrações dos compostos foram determinadas a partir de curvas de calibração traçadas para cada componente ^(7,8).

Determinação do grau de cristalinidade.

As amostras de medula e fibra foram analisadas após serem moídas e peneiradas. Os difratogramas foram obtidos num difratômetro universal de raios-X, modelo URD6, marca Carl Zeiss-Jena. A varredura foi realizada numa potência de 40KV/20mA e velocidade de 3°/min.

3.1.3 - Pré-hidrólise da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

A pré-hidrólise ^(1,9) das frações fibra e medula tem como objetivo a remoção parcial das polioses. A pré-hidrólise foi realizada em um reator de aço inoxidável de 7 L de capacidade, onde colocou-se uma massa de matéria-prima seca com precisão de 0,01 g e em seguida adicionou-se água destilada na razão licor-fibras de 20:1(v/m). A reação se estendeu por 30 minutos a temperatura de 160°C, sob pressão 90 psi e agitação constante. Como resultado foi obtida a fibra pré-hidrolisada que em seguida foi lavada abundantemente com água À temperatura ambiente e seca em estufa a 80°C.

O rendimento da pré-hidrólise foi determinado a partir da seguinte expressão:

$$\%Rend = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.5)$$

%Rend = rendimento percentual da pré-hidrólise

m_1 = massa em g de fibra pré-hidrolisada

m_2 = massa em g de fibra seca

3.1.4 – Polpações da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

Polpação soda/antraquinona da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

Em um reator de aço inoxidável de 1 L de capacidade, colocou-se $25 \pm 0,01$ g de matéria-prima seca e em seguida adicionou-se uma solução aquosa de 0,2064 g/ml de NaOH e 0,15% de antraquinona na razão licor-fibras de 13:1(v/m) (16% de álcali ativo - Na_2O). O reator contendo a fibra e o licor foi aquecido até 160°C e mantido nesta temperatura sob pressão de 70 psi e agitado sobre uma mesa móvel a aproximadamente 60 ciclos por minuto, por uma hora. Como resultado foi obtida a polpa bruta soda/antraquinona, que em seguida foi filtrada em funil de Büchner e lavada abundantemente com água destilada. Em seguida, a polpa sofreu um processo de extração com água quente (90°C) sob agitação magnética constante por 90 minutos. Após este processo ela foi novamente filtrada em funil de Büchner e lavada com água destilada até neutralidade e após seca em estufa numa temperatura de aproximadamente 80°C ⁽¹⁾. O rendimento da polpação ⁽⁹⁾ foi determinado pela seguinte expressão:

$$\%R_{\text{soda/AQ}} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

onde,

%R_{soda/AQ} = rendimento percentual da polpação soda/antraquinona

m_1 = massa (g) de polpa bruta seca soda/ antraquinona

m_2 = massa (g) de matéria-prima seca

Polpação etanol/água da fração fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

Em um reator de aço inoxidável de 1 L de capacidade, colocou-se 25 gramas de medula ou fibra secas. Em seguida, adicionou-se uma solução de etanol/água na proporção de 1:1 (v/v) com uma razão licor-fibra de 11:1 (v/m). O reator contendo a mistura reacional foi aquecido à temperatura de 190°C, sob pressão e, atingida esta temperatura, foi deixado reagir durante uma hora, sob agitação constante. Após a reação, o reator foi resfriado e a mistura reacional (licor mais polpa) foi separada por meio de filtração em funil de Büchner e a polpa lavada com etanol técnico. Depois a polpa foi colocada em um béquer de 500mL de capacidade juntamente com 200 mL de etanol e mantida sob agitação mecânica moderada durante 30 minutos, em seguida foi filtrada e lavada com etanol. Essa extração foi repetida até garantir a remoção completa da lignina aderida à polpa. A polpa resultante foi seca em estufa (com circulação de ar) a 50°C e após sua secagem foi denominada polpa bruta etanol/água ⁽¹⁾.

O rendimento da polpação foi determinado pela expressão (3.6).

3.1.5 – Branqueamento.

O branqueamento ⁽¹⁾ foi realizado em polpas soda/antraquinona da fração fibra através do processo clorito de sódio. Em um erlenmeyer de 2 L de capacidade foi colocado 18 g de polpa bruta da fração fibra e 720 mL de água destilada, a mistura foi mantida sob agitação até a desintegração dos aglomerados. O erlenmeyer contendo a polpa desintegrada foi colocado num banho termostatzado a 70±2°C e, após ser atingido o equilíbrio térmico, foram adicionados 6 mL de ácido acético glacial e 15 g de clorito de sódio. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por 1 h e logo após resfriada abaixo de 10°C em banho de gelo. Em seguida a mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado e lavada com água destilada até o filtrado sair incolor e com pH neutro. Depois foi feita uma suspensão em uma solução de NaOH 0,1 mol/L sob agitação à temperatura ambiente por 90 minutos. Após a extração alcalina, a polpa foi filtrada em funil de vidro e lavada com água destilada até o filtrado sair com um pH neutro. A lavagem foi encerrada com

metanol técnico. A polpa branqueada foi seca em estufa à $30\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 6 h. Essa polpa foi denominada de "polpa branqueada".

3.1.6 - Caracterização das polpas.

Determinação do teor de lignina, holocelulose, celulose e polioses.

A determinação do teor de lignina, holocelulose, celulose e polioses foi realizada nas polpas soda/antraquinona e etanol/água não branqueadas da fração fibra e medula e polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra. O procedimento foi descrito no item 3.1.2.

Determinação do grau de polimerização da celulose.

A determinação do grau de polimerização (DP) da celulose foi realizado na polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra através de viscosimetria ⁽¹⁰⁾.

A viscosimetria é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização dos polímeros. Através das propriedades de fluxo de soluções poliméricas diluídas se obtém informações a respeito do grau de polimerização e do comportamento macromolecular em solução.

O grau de polimerização da polpa celulósica foi determinado a partir do valor de viscosidade intrínseca (η), a qual foi determinada por medidas de tempo de escoamento com o auxílio de um cronômetro, num viscosímetro do tipo capilar Cannon Fenske tamanho 75.

Foi realizada a determinação da viscosidade intrínseca à baixa concentração de celulose. Foi utilizada uma solução comercial de cuproetilenodiamina saturada com hidróxido de cobre, com uma concentração de 1 mol/L em cobre e 2 mol/L em etilenodiamina.

Em um erlenmeyer com tampa de rosca de 250 mL de capacidade colocou-se uma solução constituída por 25 mL de água destilada e 25 mL de cuproetilenodiamina. O sistema foi deixado por alguns minutos sob agitação magnética para homogenizar a solução. Transferiu-se uma porção desta mistura para o viscosímetro imerso num banho de água a temperatura de 25°C . Em seguida foram realizadas medidas de tempo de escoamento da

solução com a ajuda de um cronômetro. Deixou-se o líquido escoar, quando o menisco estava na marca superior disparou-se o cronômetro. Registrou-se o tempo de passagem do líquido até a marca inferior. Foram feitas várias medidas de tempo de escoamento dessa mistura obtendo-se a média desses valores.

No preparo da solução com polpa celulósica, pesou-se $250 \pm 0,5$ mg de polpa celulósica seca. Transferiu-se 25 mL de água destilada para o frasco contendo a amostra. O frasco foi fechado e submetido a agitação magnética até a total desagregação da polpa celulósica. Em seguida transferiu-se 25 mL da solução de cuproetilenodiamina e expeliu-se com nitrogênio todo o ar remanescente contido no frasco. O frasco foi fechado e colocado sob agitação magnética até a observação da completa dissolução da celulose. Transferiu-se uma porção desta solução de polpa celulósica para o viscosímetro. O viscosímetro foi imerso inicialmente num banho de água mantido a temperatura de 25°C . Deixou-se o líquido escoar, quando o menisco estava na marca superior disparou-se o cronômetro. Registrou-se o tempo de passagem do líquido até a marca inferior. Foram feitas várias medidas de tempo de escoamento da solução obtendo-se a média desses valores.

A partir dos tempos de escoamento determinou-se a viscosidade relativa (η_{rel}) por meio da seguinte expressão:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{mist}}{t_{solv}} \quad (3.7)$$

onde:

η_{rel} = viscosidade relativa

t_{mist} = tempo de escoamento da mistura de polpa celulósica em cuproetilenodiamina

t_{solv} = tempo de escoamento do solvente cuproetilenodiamina

Nos regimes de soluções poliméricas diluídas, a viscosidade (resistência ao fluxo) varia linearmente em função da concentração. Quando

trabalha-se num limite de diluição onde a concentração polimérica tende a zero, considera-se que não existe interação entre as cadeias poliméricas e os valores de viscosidade intrínseca são obtidos ⁽¹¹⁾. No nosso caso a viscosidade intrínseca foi determinada diretamente a partir do produto ηC , cujos valores são tabelados e junto com a concentração da amostra (C em g/L) se determina a viscosidade intrínseca η . O grau de polimerização médio é determinado através da fórmula de Inmergut, Equação (3.8).

$$DP^{0.905} = 0,75\eta \quad (3.8)$$

Onde:

DP = grau de polimerização da celulose

η = viscosidade intrínseca

Os valores 0,905 e 0,75 são constantes e caracterizam o sistema polímero-solvente.

A massa molar da celulose pode ser determinada multiplicando-se o valor do DP por 162 (massa molar da unidade de anidroglicose da celulose).

Determinação do teor de α -celulose.

A determinação do teor de α -celulose foi realizada para a polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra conforme os métodos descritos por Caraschi ⁽¹⁾ e Morais ⁽¹¹⁾.

Pesou-se 1 g de celulose que foi introduzida em um bequer de 100 mL e acrescentou-se 10 mL de solução aquosa de NaOH a 17,5%. Deixou-se sob agitação magnética por 10 minutos. Após esse tempo acrescentou-se mais 10 mL de solução de NaOH a 17,5% e deixou-se sob agitação magnética por 20 minutos. Essa determinação foi realizada à temperatura ambiente. Em seguida acrescentou-se 40 mL de água, misturou-se bem e filtrou-se a pressão reduzida. Lavou-se o resíduo com 200 mL de água, em seguida lavou-se com 20 mL de ácido acético a 20%. Finalizou-se a lavagem com 200 mL de água. Levou-se o cadinho contendo a α -celulose na estufa a vácuo numa temperatura de 80°C para secar. Pesou-se após uma noite de secagem e determinou-se o teor de α -celulose pela seguinte expressão:

$$\% \alpha\text{-celulose} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Onde:

% α -celulose = porcentagem de α -celulose presente na polpa

m_1 = massa de α -celulose

m_2 = massa de polpa celulósica

Determinação do grau de cristalinidade.

Idem item 3.1.2.

3.2 – Sínteses e caracterizações.

3.2.1 - Síntese de NaCMC.

A síntese de NaCMC foi realizada em meio heterogêneo pelo processo em suspensão, utilizando como fonte de celulose polpa branqueada obtida pelo processo soda/antraquinona a partir de fibras pré-extraídas com cicloexano/etanol-água e pré-hidrolizadas ^(1,11). A síntese de NaCMC foi realizada em um balão de três bocas de 250 mL de capacidade, onde em uma das bocas foi acoplada uma coluna de condensação, na outra boca um funil de adição e na boca central uma haste de vidro com uma pá de teflon para agitação. Utilizou-se banho de óleo com chapa de aquecimento para elevar a temperatura do sistema. Inicialmente colocou-se no balão 5 g de polpa seca previamente triturada e passada numa peneira de 0,250 mm de abertura (60 mesh), em seguida acrescentou-se uma solução constituída por 132 mL de isopropanol e 9 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação mecânica a temperatura ambiente por 20 minutos. Após os vinte minutos terem sido transcorridos adicionou-se solução aquosa a 40% (m/v) de NaOH. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada gota a gota por um tempo de 30 minutos sob agitação à temperatura ambiente e após a adição a mistura permaneceu sob agitação por mais 60 minutos mantendo-se à temperatura ambiente.

Logo após o término da alcalinização da celulose, adicionou-se uma solução (previamente preparada sob agitação magnética) constituída por 12

g de ácido monocloroacético em 15 mL de isopropanol. Essa solução foi adicionada gota a gota por 30 minutos, sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, elevou-se a temperatura a 55°C e deixou-se a reação prosseguir por três horas e meia.

No final da síntese, o produto foi separado em um funil de vidro sinterizado e em seguida suspenso em 250 mL de solução metanólica 80% (v/v), neutralizado com ácido acético e mantido sob agitação durante 10 minutos. Filtrou-se e lavou-se duas vezes com metanol 80%, mais duas vezes com metanol absoluto e finalmente a NaCMC foi seca em dessecador sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

Para a análise do ganho de massa ⁽¹²⁾ foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e após a reação e utilizando-se a expressão abaixo:

$$\%G_m = \left(\frac{m_{NaCMC} - m_b}{m_b} \right) \cdot 100 \quad (3.10)$$

Onde:

%G_m = ganho de massa da reação de derivatização em %

M_{NaCMC} = massa seca de carboximetilcelulose em gramas

m_b = massa seca de polpa branqueada e peneirada em gramas

3.2.2 – Síntese de LiCMC.

A síntese de LiCMC foi realizada em meio heterogêneo pelo processo em suspensão, utilizando como fonte de celulose a polpa branqueada obtida pelo processo soda/antraquinona a partir de fibras pré-extraídas com cicloexano/etanol-água e pré-hidrolizadas. A síntese de LiCMC foi realizada em um balão de três bocas de 250 mL de capacidade, onde em uma das bocas foi acoplada uma coluna de condensação, na outra boca um funil de adição e na boca central uma haste de vidro com uma pá de teflon para agitação. Inicialmente colocou-se no balão 1 g de polpa seca previamente triturada e passada numa peneira de 0,250 mm de abertura (60 mesh). Em seguida, acrescentou-se uma solução constituída por 30 mL de isopropanol e 10 mL de água, o sistema foi mantido sob agitação mecânica a

temperatura ambiente por 5 min. Após este tempo, adicionou-se dois gramas de LiOH sólido na forma de pó. Após a adição de hidróxido de lítio a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 3,5 h à mesma temperatura.

Logo após o término da alcalização da celulose, adicionou-se uma solução (previamente preparada sob agitação magnética) constituída por 3 g de ácido monocloroacético em 4 mL de isopropanol. Essa solução foi adicionada gota a gota, sob agitação à temperatura ambiente. Em seguida, elevou-se a temperatura a 55°C num banho de óleo e deixou-se a reação prosseguir por quatro horas.

No final da síntese, o produto foi separado em um funil de vidro, suspenso em 25 mL de solução aquosa de metanol 80% (v/v), neutralizado com ácido acético glacial e mantido sob agitação magnética durante aproximadamente 10 minutos. Filtrou-se e lavou-se duas vezes com metanol 80%, mais duas vezes com metanol absoluto e finalmente a LiCMC foi seca em estufa sob pressão reduzida à temperatura de 40°C. Para a análise do ganho de massa ⁽¹²⁾ foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e após a reação e utilizando-se a expressão (3.10).

3.2.3 – Determinação do grau de substituição (DS) da CMC.

Em um erlemeyer com tampa pesou-se 0,25 g de CMC (comercial ou proveniente do bagaço de cana-de-açúcar) previamente seca na estufa sob pressão reduzida numa temperatura de 60°C por um dia. Adicionou-se ao frasco 50 mL de água deionizada e deixou-se sob agitação magnética por uma noite para solubilizar a CMC. Em seguida, aqueceu-se a solução de CMC em banho de água à aproximadamente 80°C por 10 minutos para assegurar a completa dissolução da CMC. Deixou-se a solução esfriar à temperatura ambiente, sempre sob agitação magnética. Adicionou-se ao frasco aproximadamente 50 mL de resina de troca iônica (do tipo amberlite ira 120) na forma ácida. A solução de CMC mais a resina foram deixadas sob agitação magnética por 30 minutos. O material em seguida foi filtrado em funil de Büchner sob vácuo. Desta forma obteve-se a CMC na forma

ácida que foi recolhida em um balão volumétrico de 250 mL. Completou-se o volume no balão com água deionizada.

Preparou-se uma solução aquosa (25 mL) de CMC na forma ácida com 2 mL de ácido clorídrico (0,1 mol/L). Esta solução foi titulada com hidróxido de lítio (0,1 mol/L) padronizado com biftalato de potássio.

Realizou-se uma titulação condutimétrica utilizando uma micro-bureta com precisão da ordem de 0,05 mL, com agitação magnética a 25°C, com um condutivímetro DIGIMED CD - 21. Através dos dados obtidos, construiu-se a curva de condutividade versus volume de base adicionado.

O grau de substituição da amostra foi determinado através da seguinte Equação ⁽¹⁾:

$$DS = \frac{162N_bV_b}{m - 80(\text{ou } 64)N_bV_b} \quad (3.11)$$

Onde:

DS = grau de substituição

N_b = normalidade da base

V_b = volume de base utilizado até o ponto de equivalência (é a diferença entre o volume utilizado para neutralizar o ácido clorídrico e o volume utilizado para neutralizar a CMC)

m = massa de CMC

80 para a NaCMC e 64 para a LiCMC

Este experimento foi realizado em duplicata e o valor de DS foi determinado através da média dos valores obtidos.

3.2.4 - Síntese de monoisocianato a partir de monoamina de poli(óxido de propileno).

A síntese de isocianato foi feita conforme o método descrito por Regiane e outros ^(13,14). O sistema utilizado na síntese do isocianato constituiu-se de um balão reacional de três bocas de 300 mL de capacidade. Nas duas bocas laterais foram conectados funis de adição e na boca central um condensador de refluxo. A reação foi realizada sob fluxo de nitrogênio. A entrada de nitrogênio no sistema localiza-se na extremidade superior do funil

de adição. Na saída do condensador de refluxo conectou-se 3 “traps” contendo na sequência; papel de filtro umedecido com solução de p-dimetilaminobenzaldeído em tetracloreto de carbono, solução aquosa de NaOH e água destilada. Este sistema de “traps” foi utilizado com o objetivo de neutralizar o ácido clorídrico gasoso e trifosgênio, ou seus produtos de degradação que são tóxicos e podem-se eventualmente desprender da solução.

Antes de iniciar-se a síntese deixou-se o sistema desaerando com nitrogênio seco durante aproximadamente dez minutos. Dissolveu-se então, 8 g de trifosgênio em 50 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) no balão de reação. Essa solução permaneceu sob agitação magnética constante ao longo da reação. A temperatura do sistema foi mantida a 0°C através de banho de gelo.

Em um dos funis de adição colocou-se 35 mL da amina O-(2-aminopropil)-O'-(2-metoxietil)polipropilenoglicol dissolvida em 50 mL de diclorometano. Essa solução foi adicionada gota a gota no balão reacional. Em seguida, uma solução de 20 mL trietilamina dissolvida em 50 mL de diclorometano, colocada no outro funil de adição, foi adicionada gota a gota ao balão reacional. Durante as duas adições o sistema foi mantido a 0°C .

Ao final da adição da trietilamina o meio reacional foi aquecido até 40°C e mantido nesta temperatura durante duas horas. O fluxo de nitrogênio foi interrompido para que não ocorresse arraste de solvente.

Após a síntese, o balão reacional foi fechado e colocado em refrigerador por duas horas para precipitar o cloridrato de trietilamina que se formou durante a síntese. Após a precipitação filtrou-se em funil de placa sinterizada do tipo c. O dicloro metano foi evaporado sob pressão reduzida. Adicionou-se então 100 mL de THF e deixou-se no refrigerador por uma noite para precipitar resíduos de cloridrato de trietilamina. Em seguida filtrou-se novamente. O THF foi evaporado sob pressão reduzida. O isocianato obtido foi transferido para um frasco de vidro que foi desaerado com nitrogênio seco e guardado em refrigerador.

3.2.5 - Determinação da massa molar da amina.

A massa molar da amina O-(2-aminopropil)-O'-(2-metoxietil) polipropilenoglicol foi obtida segundo método titulométrico ^(13,15). Dissolveu-se 1 g da amina em 25 mL de tolueno. A solução foi submetida a agitação magnética por um período de 15 minutos. Em seguida adicionou-se 100 mL de isopropanol e 5 gotas de azul de bromofenol. A solução foi titulada com ácido clorídrico 0,1 N até ponto de viragem do indicador. A massa molar da amina foi calculada segundo a Equação expressa abaixo.

$$M = \frac{m}{N_a V_a} \quad (3.12)$$

Onde:

M a massa molar da amina em g/mol

N_a a normalidade do ácido

V_a o volume de ácido utilizado na titulação

m a massa de amina

A partir do conhecimento da massa molecular é possível calcular o número de unidades repetitivas de óxido de propileno (n) da respectiva amina utilizando a Equação (3.13).

A fórmula molecular da amina é CH₃OCH₂CH₂O (C₃H₆O)_n CH₂CH (NH₂) CH₃, onde o valor de n é obtido pela Equação abaixo:

$$n = \frac{M - 133}{58} \quad (3.13)$$

3.2.6 – Caracterização do isocianato.

Determinação da dosagem de funções isocianato.

Os isocianatos comerciais e sintetizado foram caracterizados segundo o procedimento descrito por Regiani, Pawlicka, Curvelo, Gandini e Lenest ^(13,15). Aproximadamente 0,1 g de isocianato foi dissolvido em 25 mL de tolueno. A solução foi submetida à agitação até dissolução, sendo então adicionado 25mL de solução 0,1 N de di-n-butil-amina e continuando a agitação por mais 15 minutos. Após este período foram adicionados 100 mL

de isopropanol e gotas de azul de bromofenol. A solução foi então titulada com HCl 0,1 N até ponto de viragem do indicador. O cálculo da dosagem de funções isocianato é baseado na reação deste com a amina e formação de uréia: $\text{RN}=\text{C}=\text{O} + \text{R}'_2\text{NH} \rightarrow \text{RNHCONR}'_2$. O excesso de amina é neutralizado com ácido padronizado tornando simples o cálculo:

$$\% \text{NCO}_s = \frac{[(B-V) \cdot N \cdot 0,042]}{m} \cdot 100 \quad (3.14)$$

Onde:

B = o volume em mL de ácido gasto na titulação do branco. O branco é a solução que contém apenas di-n-butil-amina 0,1N, tolueno e isopropanol

V = o volume de ácido em mL gasto na titulação da solução de isocianato

N = a normalidade do ácido

m = a massa em gramas de isocianato

Tendo-se os valores da massa molar da amina, o teor de isocianato para 100% de conversão de grupos NH_2 em NCO pode ser determinado. Inicialmente calcula-se a massa molar do isocianato através da Equação (3.15).

$$M_{\text{NCO}} = M_{\text{amina}} + 26 \quad 3.15$$

Onde M_{NCO} é a massa molar do isocianato e M_{amina} é a massa molecular da amina.

A porcentagem de isocianato para 100% de conversão de grupos NH_2 da amina em grupos NCO na formação do isocianato pode ser calculada pela Equação abaixo.

$$\% \text{NCO}_t = \frac{42}{M_{\text{NCO}}} \cdot 100 \quad (3.16)$$

Onde:

$\%NCO_t$ = a porcentagem calculada de grupos NCO

42 = a massa molar do grupo NCO

M_{NCO} = a massa molecular do isocianato

Calculando-se a $\%NCO$ calculada pode-se obter o valor da porcentagem de conversão de grupos NH_2 em NCO para o isocianato sintetizado a partir da seguinte Equação:

$$\%conversão = \frac{\%NCO_s}{\%NCO_t} \cdot 100 \quad (3.17)$$

Onde:

$\%NCO_s$ = a porcentagem de NCO para o isocianato sintetizado

$\%NCO_t$ = a porcentagem calculada de NCO para 100% de conversão

$\%conversão$ = a porcentagem de conversão de grupos NH_2 em NCO

3.2.7 – Graftização da CMC com HDI e octadecilisocianato.

A síntese foi realizada em meio heterogêneo. Em um béquer de 100 mL de capacidade suspendeu-se NaCMC ou LiCMC seca em diclorometano sob agitação magnética à temperatura ambiente por alguns minutos. Em seguida preparou-se uma solução de isocianato em um dos solventes listados na Tabela 3.1. Adicionou-se 5 gotas do catalizador dilaurato de dibutilestanho. A solução foi adicionada gota a gota no meio reacional sempre mantendo a suspensão de CMC sob agitação e à temperatura ambiente. Uma vez tendo preparado o meio reacional o mesmo permaneceu sob agitação por um tempo (Tabela 3.1) e após o término da graftização da CMC o produto foi lavado em hexano ou álcool por um dia sob agitação magnética. Após a lavagem o produto foi separado por centrifugação e seco em estufa a pressão reduzida numa temperatura de 50°C. Em alguns produtos foi feito um tratamento de refluxo por 14 h em tetracloreto de carbono. A quantidade de reagente utilizado em cada síntese está expressa na Tabela 3.1.

Para a análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico⁽¹⁵⁾. Determinou-se as massas das amostras secas antes e após a síntese, utilizando-se a expressão 3.10.

Tabela 3.1: Condições e reagentes utilizados nas reações de graftização com LiCMC e NaCMC.

Tipo de CMC	Substâncias e quantidades utilizadas				
	1g de LiCMC	1g de NaCMC	0,5g de LiCMC	0,25g de LiCMC	0,261g de NaCMC
Isocianato	4,5g de HDI	4,5g de HDI	5,4g de octadecilNCO	2,7g de octadecilNCO	1,86g de octadecilNCO
Solvente	Dicloro metano	Dicloro metano	DMAc/LiCl	DMAc/LiCl	diclorometano
Substância de lavagem	Hexano/refluxo	Hexano/refluxo	Etanol/refluxo	Etanol/refluxo	Hexano
Tempo de reação	16 horas (síntese 1)	16 horas (síntese 2)	16 horas (síntese 3)	48 horas (síntese 4)	Meia hora (síntese 5)

* OctadecilNCO significa octadecilisocianato.

3.2.8 – Graftização de CMC comercial com isocianato de POP e HDI.

Utilizou-se nessa síntese⁽¹⁶⁾ NaCMC comercial. A NaCMC foi inicialmente tratada com um solvente aprótico – dimetilacetamida – e com ácido p-toluenosulfônico. Essa mistura permite uma reação de graftização direta dos grupos hidroxilas livres da CMC com isocianatos. A CMC é insolúvel e tem uma baixa capacidade de inchamento em solventes orgânicos, portanto a pré-ativação da CMC é necessária.

Utilizou-se ácido p-toluenosulfônico livre de água, o qual foi obtido pela desidratação do ácido p-toluenosulfônico monoidratado a 120°C a pressão reduzida por um período de 12 horas. A dimetilacetamida foi previamente purificada através de destilação sob hidreto de cálcio e armazenada em um frasco de vidro com peneiras moleculares do tipo 4A. Utilizou-se 10 g de peneiras moleculares por litro de solvente. O recipiente de vidro foi desaerado com nitrogênio seco.

A síntese foi realizada sob fluxo de nitrogênio em um balão de três bocas de 300 mL de capacidade, onde em uma das bocas foi acoplada uma coluna de condensação, na outra boca um funil de adição e na boca central uma haste de vidro com uma pá de teflon para agitação. Na saída do condensador de refluxo, acoplou-se um “trap” contendo água destilada com o objetivo de se controlar o fluxo de nitrogênio. A entrada de nitrogênio no

sistema foi localizada na extremidade superior do funil de adição. Inicialmente colocou-se no balão a CMC na forma de pó e em seguida acrescentou-se 25 mL de dimetilacetamida. O sistema foi mantido sob agitação mecânica à temperatura ambiente por aproximadamente 5 minutos para formar uma suspensão. Após este tempo, adicionou-se rapidamente ácido p-toluenosulfônico. Devido ao fato desse ácido ser muito higroscópico sua pesagem e sua adição ao sistema foi feita rapidamente. Após a adição do ácido, a mistura foi deixada sob agitação mecânica por 30 minutos à temperatura de 60°C.

Logo após o término do intumescimento e ativação da CMC, acrescentou-se o isocianato. O isocianato foi adicionado gota a gota, sempre sob agitação mecânica e mantendo a temperatura de 60°C. Em seguida, nessas condições, deixou-se a reação prosseguir por três horas.

No final da síntese, o produto foi lavado com etanol e centrifugado. A parte sólida foi lavada com água destilada e em seguida centrifugada novamente. O produto, suspenso em etanol, foi neutralizado com ácido acético a 1% e centrifugado. O produto foi filtrado e novamente lavado com etanol e finalmente a CMC graftizada foi seca em estufa sob pressão reduzida à temperatura de 50°C. As quantidades de reagentes utilizados nestas sínteses estão expressos na Tabela 3.2.

Para a análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e após a reação e utilizando-se a expressão (3.10) .

Tabela 3.2: Reagentes utilizados nas reações de graftização da NaCMC comercial.

NaCMC	Substâncias e quantidades utilizadas	
	1,66g	0,5g
Isocianato	5,43g de HDI	13g de isocianato de POP
Ácido p-tolueno sulfônico	1,31g (síntese 6)	0,4g (síntese 7)

*POP significa poli(óxido de propileno).

3.2.9 – Espectroscopia no Infravermelho.

As análises de infravermelho foram realizadas em aparelho BOMEM modelo MB-102. As amostras foram prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção de 100:1 KBr/amostra. As amostras de celulose e dos seus

derivados foram secas sob pressão reduzida por 12 horas numa temperatura de 60°C.

3.2.10 – Absorção atômica de lítio da LiCMC.

As amostras foram preparadas em solução aquosa ácida. Em cada amostra utilizou-se aproximadamente 0,002 g de LiCMC e 5 mL de HCl concentrado, completou-se o volume para 50 mL com uma solução aquosa de 2 mg/L de potássio (KCl). As concentrações de referência de lítio utilizadas foram de 1, 2 e 3 mg/L. O experimento foi realizado em triplicata.

O aparelho utilizado é da marca Varian modelo AA1275.

Agradecimento para Júlio Trofino do laboratório de Hidráulica e Saneamento da USP de São Carlos.

3.2.11 – Análises térmicas.

As análises térmicas foram feitas utilizando-se método termogravimétrico (TGA) e calorimétrico (DSC).

Nas curvas de DSC a descontinuidade na linha de base (linha horizontal) fornece três valores de temperatura, como é expresso simbolicamente na Figura 3.1.

Figura 3. 1: Método de determinação da temperatura de transição nas curvas de DSC e TGA.

T_1 – é a temperatura do início da transição, também chamada de “onset”. O valor desta temperatura é determinado através da interseção da primeira e segunda tangentes,

T_2 – é a temperatura do final da transição, também chamada de “endset” ou “offset”. Seu valor corresponde ao ponto de interseção da segunda e terceira tangentes.

T_3 – Esta temperatura é determinada em curvas de DSC na região que ocorre variação de linha de base sem formação de pico. Seu valor correspondente ao ponto de inflexão da curva.

Alguns autores recomendam que os três valores sejam mostrados para caracterizar a transição vítrea do material, enquanto outros recomendam que seja usado o ponto de inflexão ou o “onset” ^(20,21,22,23). Neste trabalho, quando possível, foram determinadas as três temperaturas. Outra medida que pode ser determinada na região de transição vítrea é o ΔC_p , medido em J/g°C, ou variação da capacidade calorífica.

Na análise de TGA as temperaturas T_1 e T_2 são suficientes para caracterizar a transição, além destas temperaturas se determina também a temperatura de início de degradação cujo valor é obtido quando a curva começa a se desviar da horizontalidade na etapa de degradação ^(17,18,19,20,21,22,23,24).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) foram obtidas com equipamento Shimadzu TGA-50, utilizando cela de platina, atmosfera dinâmica de nitrogênio (com velocidade do fluxo de 20 mL/min), taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura variando da ambiente até 800°C.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas após se obter os dados da TGA, efetuando-se as medidas numa faixa de temperatura onde não ocorre degradação da amostra. No caso da NaCMC e seus derivados graftizados efetuou-se 3 corridas. A primeira corrida foi realizada da temperatura ambiente até aproximadamente 50°C antes da temperatura de degradação da amostra (esta temperatura foi determinada por TGA). Esta corrida foi realizada com o objetivo de ambientar termicamente a amostra e eliminar umidade ou o solvente se

ainda presente. A segunda e a terceira corridas foram realizadas em condições idênticas a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, com temperaturas iniciais abaixo de zero ou a partir da temperatura ambiente e uma quantidade de amostra que variou de 5 a 8 mg. A análise de DSC só foi considerada válida, se as curvas das duas últimas corridas pudessem ser sobrepostas. No caso da LiCMC realizou-se duas medidas uma para a secagem da amostra numa taxa de aquecimento de 20°C/min até 120°C e uma segunda corrida em temperaturas que se iniciou abaixo de zero ou ambiente a uma taxa de 10°C/min, a massa de amostra utilizada variou de 5 a 8 mg. Utilizou-se um aparelho SHIMADZU DSC-50, cela de alumínio tampada, atmosfera dinâmica de nitrogênio (com fluxo de 20 mL/min).

3.2.12 - Medidas de Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido.

Os espectros de RMN CPMAS de ^{13}C foram obtidos com um espectrômetro Varian (Unity 400), pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos/SP, utilizando uma sonda de sólido da Doty. A frequência de ressonância foi 100,58 MHz (^{13}C), banda espectral para a polarização cruzada e desacoplamento de 50-70 kHz, tempo de contato para polarização cruzada de 2 ms e tempo de repetição de 3 s. O pulso de ^1H foi de 4 μs , enquanto que os espectros foram obtidos com 2048 pontos. Os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano (TMS) via hexametilbenzeno (HMB) como referência secundária (pico aromático 132,3 ppm). Nos experimentos foram acumulados 3000 transientes. As amostras foram medidas em rotores de zircônia de 5 mm de diâmetro, com frequência de rotação de 10 kHz.

Agradecimentos para Dr. Nilson Camargo.

3.2.13 – Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX.

A morfologia das amostras de CMC e CMC graftizadas juntamente com medidas de EDX foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura Digital modelo LEO – 440. As amostras foram colocadas sobre fita adesiva de carbono em um porta-amostra de alumínio e recobertas com

ouro . A metalização foi realizada num metalizador marca BALZERS, modelo SCD050 Sputter Coater. O aparelho da MEV é da marca Digital Scanning Microscope, modelo DSC 960. Os aumentos utilizados foram de 200, 3000 e 10000 vezes. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo à 60°C por uma noite e armazenadas em dessecador antes de serem fixas no porta-amostra. Após serem fixas no porta amostra elas foram mantidas em estufa à 60°C. Um pouco antes da medida foram metalizadas com ouro.

As medidas de EDX foram realizadas em um aparelho acessório do MEV da marca LEO modelo 440 com detector de silício e lítio (janela), padrão cobalto.

Agradecimento para Dr. Geraldo Galo e Carlos Bento.

4 - Medidas de condutividade.

A propriedade de condução dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a condutividade iônica em função da temperatura e identificando-se a contribuição e a quantidade das diferentes espécies carregadas na condução ^(25,26).

Os termos resistência e impedância são grandezas que medem a resistência ao fluxo de elétrons ou de corrente iônica. Medindo-se a resistência ao fluxo é possível chegar-se ao valor da condutividade do eletrólito. Em circuitos dc (corrente contínua), somente resistores produzem o efeito de resistência ao fluxo. Entretanto, em circuitos ac (corrente alternada), dois outros elementos, capacitores e indutores, também contribuem para que ocorra uma resistência ao fluxo iônico ou eletrônico ⁽²⁷⁾.

No método da impedância, uma voltagem senoidal é aplicada em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, e uma corrente alternada pode ser determinada. Em corrente alternada, dois parâmetros são requeridos para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. Um representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual a razão entre a voltagem e corrente máxima, $V_{\max}/I_{\max}$, e o outro parâmetro, θ , é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a

impedância da célula (Z). Geralmente, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seu ângulo de fase são função da frequência aplicada ⁽²⁶⁾.

Na teoria de corrente alternada, onde a frequência é diferente de zero, a Equação que rege este fenômeno é:

$$E=IZ \quad (3.18)$$

onde, E é a voltagem alternada, I a corrente alternada e Z a impedância.

A impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real (Z') e a capacitância o componente imaginário (Z'') ⁽²⁶⁾. Desta forma a impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase. A impedância para cada frequência medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto a origem corresponde a magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente e a voltagem, ω é a frequência angular (Figura 3.2).

Figura 3.2: Diagrama de impedância.

Através do valor da impedância obtém-se a condutividade do eletrólito, Equação 3.19, medindo-se o valor R (Z' ou parte real de Z). A condutividade σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ou (S/cm) será ⁽²⁵⁾:

$$\sigma = L / (RA) \quad (3.19)$$

onde L (cm) é a espessura da amostra (eletrólito) e A (cm^2) é a área da superfície dos eletrodos colocados sobre a superfície da amostra.

Utilizou-se equipamento marca Solartron modelo 1260, forno Büchi, faixa de frequência entre 1 Hz até 10 MHz.

O procedimento de introdução de sal na amostra foi:

- 1) dissolveu-se 0,1348g de $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ em acetonitrila
- 2) adicionou-se 0,25g de CMC graftizada
- 3) deixou-se o solvente evaporar a temperatura ambiente
- 4) depois de evaporado o solvente, deixou-se a amostra na estufa a 100°C por duas horas, e a seguir realizou-se uma prensagem para fazer uma pastilha que foi submetida à medida de condutividade.

A amostra de NaCMC graftizada foi prensada entre dois eletrodos de aço inoxidável polidos e contidos num porta-amostras de teflon. Este foi colocado ao fundo de uma cela de medida. Os contatos elétricos são o fundo metálico da cela e barra de aço inoxidável posicionada sobre o eletrodo superior. A cela foi concebida de tal forma a permitir a prensagem da amostra sob vácuo. Uma sonda de platina em contato com o eletrodo superior permite a leitura direta da temperatura do sistema. O aquecimento da cela (da temperatura ambiente até 100°C) foi realizado com o auxílio de um forno BUCHI TO50. O diagrama de impedância foi obtido através do impedanciômetro SCHLUMBERGER 1272 acoplado a um micro-computador, num intervalo de frequência de 1 Hz a 10 MHz. As medidas foram realizadas a vácuo em voltagem constante e igual a 0,5V.

Agradecimento para Anelise Maria Regiane e laboratório do professor Alessandro Gandini – EEPG, Grenoble, França.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 CARASCHI, José Cláudio. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1997. 188p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2 ONE percent sodium hidroxide solubility of wood and pulp. T212 om-88. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, TAPPI PRESS, 1991. 1v.
- 3 ASH in wood and pulp. T211 om-85. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, TAPPI PRESS, 1991. 1v.
- 4 ACID – Insoluble Lignin in Wood and Pulp. . T222 om-88. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, TAPPI PRESS, 1991. 1v.
- 5 GOLDSCHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: K. SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. **Lignins:** occurrence, formation, structure and reations. New York, John Wiley & Sons, 1971. cap.6, p.241-298.
- 6 PEREZ, Denilson Silva. **Estudo cinético da deslignificação acetona-água do *Eucalyptus urograndis*.** São Carlos, 1996. 115p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 7 ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; CURVELO, A. A. S.; ARAÚJO, G. T. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: BRASILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 5, Curitiba, 1997. **Proceedings**, Curitiba, 1997. p.3-8.
- 8 SILVA, Flávio Teixeira. **Obtenção de insumos químicos a partir do aproveitamento integral do bagaço de cana.** Campinas, 1995. 104p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Campinas, Universidade de Campinas.
- 9 CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A.S. Preparação e Caracterização de Polpas para Dissolução Obtidas a partir de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, n.9, p.24-29, 1996.
- 10 INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICAS - Texto base ABTCP. Pasta celulósica – Determinação de viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar. **O papel**, p.110-118, 1996.

- 11 MORAIS, Luis Carlos. **Estudos sobre a preparação e caracterização de materiais absorventes a partir dos polissacarídeos quitina e celulose.** São Carlos, 1999. 97p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, universidade de São Paulo.
- 12 JOAQUIM, Ana Paula. **Estudo das etapas de ativação no processo de benzilação da polpa de medula de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1997. 78p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 13 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Hidroxietilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p. 45-50, 1999.
- 14 MONTANARI, Suzelei. **Processo de deslignificação organossolve: efeito da concentração de catalizador e do tempo de reação; Utilização de ligninas na preparação de uretanas e poliuretanas.** São Carlos, 1994. 169p. Tese (doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 15 Standart Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials Prepolymers. /ASTM D 2572-87/.
- 16 VOGT, S.; KLEMM, D.; HEINZE, T. Effective esterification of carboxymethyl cellulose in a new non-aqueous swelling system. **Polymer Brell**, v.36, n.5, p.549-555, 1996.
- 17 LAGE, Laércio Gomes. **Caracterização de poliuretanas por espectroscopia vibracional e análise térmica.** São Paulo, 1999. 66p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- 18 CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Estudos de equilíbrio, estabilidade e análise térmica de compostos de piperidino e pirrolidino ditiocarbamato.** São Carlos, 1995. 191p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 19 SIMAL, A I. **Estrutura e propriedades dos polímeros.** São Carlos, DEMA/UFSCar, 1992. 106p.
- 20 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis.** New York, John Wiley & Sons, 1994. 158p.
- 21 CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, n.3, p.305-308, 1995.

- 22 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. New York, John Willey, 1986. v.19.
- 23 PASZTOR, A. Thermal analysis techniques. In: SETTE, F. A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. USA, Simon & Schuster Company, 1997. p.909-931.
- 24 KALOUSTIAN, J.; PAULI, A. M.; PASTOR, J. Analyse thermique de la cellulose et de quelques derives etherifies et esterifies. **Journal of thermal analysis**, v.48, p.791-804, 1997.
- 25 CANTO, Leonardo Bresciani. **Investigação de novos condutores iônicos sólidos híbridos sílica-polietilenoglicol para utilização em dispositivos eletrocrômicos**. São Carlos, 1996. 33p. Monografia (Bacharelado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 26 Mc CALLUM, J. R.; VINCENT, A. C. **Polymer electrolyte reviews**. New York, Elsevier, 1987. 350p.
- 27 ALVES, Valéria Almeida. **Caracterização físico-química por espectroscopia de impedância eletroquímica e estudo da estabilidade de ânodos de óxidos de importância em eletrocatalise: o sistema IrO₂ - TiO₂ - CeO₂**. São Carlos, 1998. 235p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar.

A fração fibra e a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar, utilizadas neste trabalho, foram submetidas inicialmente a vários processos para se determinar os compostos solúveis em água, em solventes orgânicos, em NaOH a 1%, teor de sais inorgânicos (determinados como cinzas) e outros destacados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades físico-químicas do bagaço de cana-de-açúcar.

Propriedades físico-químicas	Fração fibra (%)	Fração medula (%)
solúveis em água	0,35	1,00
solúveis em cicloexano/ etanol	2,60	3,16
solubilidade em NaOH 1%	36,25	37,64
teor de cinzas	0,50	3,27
lignina Klason	22,32	20,38
teor de holocelulose	78,06	76,72
teor de celulose	48,45	45,72
teor de polioses	26,47	27,59
grau de cristalinidade	35,85	30,77

A importância da lavagem com água quente é a de remover as substâncias solúveis neste meio, que se encontram aderidas (ou contidas) no bagaço de cana, tais como: sacarose, glicídios de baixa massa molecular, como também a remoção de sais inorgânicos, terra, adubos e outros resíduos agrícolas. A lavagem e/ou solubilização em solventes orgânicos (cicloexano/etanol) tem por finalidade a remoção de substâncias de baixa polaridade, tais como: terpenos, ligninas, ceras, ácidos graxos e etc ⁽¹⁾. Da Tabela 4.1 observa-se que a fração medula possui maior quantidade de substâncias solúveis em água e em solventes orgânicos que a fração fibra. No caso de solubilização em água, a diferença chega ser até quase 3 vezes maior para a medula, enquanto que, para solubilização em cicloexano/etanol só 1,5 vezes.

A solubilidade em NaOH (1%) tem como objetivo verificar o teor de polioses e outros açúcares de fácil hidrólise e está relacionada ao grau de degradação sofrido pelos carboidratos (celulose e polioses). Esta

degradação da amostra pode ser provocada pelo tratamento ao qual foi submetida, fungos, luz, oxidação, entre outras ^(1,2). Os dados obtidos tanto para a fibra quanto para a medula estão bastante próximos entre si e semelhantes aos valores da literatura que se encontram na faixa de 27-40 ^(1,5,3,6).

O teor de cinzas fornece informações da quantidade de substâncias inorgânicas ainda presentes na fibra e na medula, provenientes da seiva bruta. As cinzas são constituídas basicamente por sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos; tendo como contra-íons mais comuns cálcio, potássio, magnésio e manganês ⁽⁴⁾. Na Tabela 4.1, observa-se que a fração medula possui um teor de cinzas cerca de 6 vezes maior que a fração fibra. Diferenças de valores do teor de cinzas da fração fibra e fração medula, também são relatadas na literatura, em proporções semelhantes às obtidas nesse trabalho. Analisando apenas o teor de cinzas presentes na fibra percebe-se que os valores estão um pouco abaixo dos encontrados na bibliografia ^(1,2,5,6). Essa diferença, faz parte da característica do bagaço utilizado, uma vez que há regiões de cultivo diversas e uma grande variabilidade de bagaço existente ⁽⁷⁾. Os dados obtidos para a fração medula estão de acordo com os reportados na literatura ^(2,5,6).

Dos teores de lignina (Tabela 4.1) observa-se que os dados obtidos tanto para a fibra como para a medula diferem, entre si, em torno de 2%. A fração fibra possui um teor de lignina um pouco maior que a fração medula. Comparando esses valores com os dados da Tabela 1.3 (Introdução), percebe-se que os mesmos se encontram na faixa dos expressos na literatura.

Na caracterização da fibra e da medula, quanto ao teor de carboidratos, observa-se que os teores de holocelulose e de celulose na fração fibra apresentam porcentagens um pouco superiores, entre 2% e 3% de diferença, às da fração medula. Já com relação ao teor de polioses, a medula possui um valor cerca de 1% maior que o da fibra. Quando se compara estes resultados com os dados publicados, os mesmos se encontram na faixa dos valores expressos na literatura ^(2,1,6).

4.2 - Pré-hidrólise.

A fração fibrosa e a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar, empregadas nesta pesquisa, foram inicialmente submetidas a um processo de pré-extração para a remoção de substâncias solúveis em água e em solventes orgânicos (cicloexano/etanol). Em seguida, efetuou-se pré-hidrólise para a remoção das polioses (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Rendimentos da Pré-hidrólise.

Fração do bagaço	Rendimento das pré-hidrólises (%)			
Fração fibrosa	69	73	68	$\bar{\Sigma}$ 70
Fração medula	65	62	61	$\bar{\Sigma}$ 63

Foram realizadas três pré-hidrólises, para a fração fibra, cujo valor médio de rendimento foi de 70%. O valor encontrado na literatura ⁽¹⁾ foi de 76,6%. Os valores obtidos nesse trabalho se encontram um pouco abaixo deste valor. Isso talvez se deva as diferenças nas quantidades do licor utilizadas nos dois estudos. A pré-hidrólise foi realizada em fibras livres de extrativos, na razão licor-fibra de 20:1, numa temperatura de 160°C por meia hora. Enquanto que na literatura a razão licor-fibra foi de 12:1. Portanto houve uma diferença significativa na quantidade de licor. Uma maior quantidade de licor provavelmente favorece o processo de solvatação das fibras facilitando a interação do reagente com o substrato, levando a uma degradação mais eficiente de polioses, o que possivelmente se reflete na diminuição do rendimento do processo.

Para a fração medula também foram realizadas três pré-hidrólises. O valor médio do rendimento foi de 63%. Não se encontrou na literatura dados sobre a pré-hidrólise desta fração. Comparando os valores da fração medula com os resultados obtidos para a fração fibra, observa-se que a primeira possui um rendimento médio um pouco menor. Provavelmente essa diferença nos valores se deva ao fato da medula ser constituída por partículas menores que a fibra. O maior acesso do licor na medula torna a ação do reagente mais efetiva, com isso ocorre uma maior eficiência na extração diminuindo o rendimento do processo.

4.3 – Polpação.

Os resultados, obtidos em triplicata, da polpação etanol/água e soda/antraquinona da fração medula e fibrosa estão expressos na Tabela 4.3. Observa-se que o valor médio de rendimento do processo etanol/água, 71% para a fração medula e 78% para a fração fibra, é elevado o que indica uma pequena eficiência do processo de extração da lignina.

Tabela 4.3: Resultados das polpações.

Rendimento das polpação (%)			
fibra		medula	
Etanol/água	Soda/antraq	Etanol/água	Soda/antraq
78	44	71	74
81	41	71	66
76	41	70	70
$\bar{\Sigma}$ 78	$\bar{\Sigma}$ 42	$\bar{\Sigma}$ 71	$\bar{\Sigma}$ 70

No processo soda/antraquinona observa-se um alto rendimento (70%) para a polpa da fração medula e um baixo rendimento (42%) para a polpa da fração fibra. Os valores, obtidos na polpação soda/antraquinona da fração fibra, se encontram na faixa dos encontrados na literatura ⁽¹⁾ e houve eficiência na extração neste tipo de polpação. Na medula as condições de polpação foram as mesmas que a da soda/antraquinona da fibra. No caso da medula, provavelmente, o processo teve um rendimento maior que o da fibra devido ao fato da maior extração de polioses durante o processo de pré-hidrólise (Tabela 4.2).

Para se conhecer mais a respeito das várias polpas obtidas determinou-se o teor de lignina e de glicídios de cada uma delas. Os resultados destas análises para polpa soda/antraquinona e etanol/água da fração fibra e medula estão expressos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Teor de glicídios e lignina nas polpas.

Composição Química (%)	Polpas brutas				Polpas branqueadas
	Fração fibrosa		Fração medula		Fração fibrosa
	Etanol/água	Soda/antraq	Etanol/água	Soda/antraq	Soda/antraq
Lignina	11,72	0,64	16,28	1,76	-
Holocelulose	87,14	98	81,88	98	99
Celulose	85,02	97,83	75,23	96,78	98,46
Polioses	1,36	<0,1	6,22	<0,1	<0,1
Cristalinidade	55,91	66,15	50,64	69,76	70,19

A polpa etanol/água da fração fibra e da fração medula apresentou um alto teor de lignina, muito maior que o teor da polpa soda/antraquinona. O alto rendimento de material sólido recuperado na polpação etanol/água (Tabela 4.4), já havia criado a evidência, inicialmente, de que possivelmente pouca lignina estava sendo extraída neste processo. Comparando estes dois tipos de processos de polpação, observa-se que a polpação soda/antraquinona é mais eficiente na remoção da lignina e isso se reflete no baixo teor de lignina presente neste tipo de polpa.

Um fator importante é que a polpação etanol/água se desenvolve em meio ácido. O meio reacional torna-se ácido devido a liberação de ácido acético proveniente da hidrólise de grupos acetila das polioses ($\text{H}_3\text{COO-R} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{COOH} + \text{OH-R}$, onde R representa a cadeia de poliose). Houve uma remoção de parte das polioses na etapa de pré-hidrólise. Provavelmente o teor de grupos acetilas não tenha sido suficiente no meio reacional, dificultando desta forma as reações de degradação da lignina.

As polpas soda/antraquinona da fração fibra e da fração medula possuem um teor de lignina, como já comentado, bem menores que o das polpas etanol/água. Houve a posteriori o branqueamento da polpa soda/antraquinona da fração fibra, para reduzir ainda mais o teor de lignina, viabilizando a utilização desse tipo de polpa nas reações de derivatização e graftização. O alto teor de lignina nas amostras de polpa etanol/água dificulta a utilização destas polpas em futuras sínteses. No branqueamento dessas polpas, seria necessário uma grande quantidade de reagente para degradar toda a lignina ainda presente e isso possivelmente levaria a uma grande degradação da celulose.

O teor de celulose na polpa soda/antraquinona (Tabela 4.4) possui valores maiores que na polpa etanol/água, tanto na fração fibra como na fração medula. Teores maiores de celulose ocorrem nas polpas onde a degradação da lignina foi mais eficiente. O teor de celulose da polpa soda/antraquinona da fração fibra aumentou após o processo de branqueamento. Isso já era esperado uma vez que o branqueamento produz polpas praticamente isentas de lignina.

Em todas as polpas observa-se um baixo teor de polioses. Esse dado é decorrente do processo de pré-hidrólise, realizada antes da polpação, que remove parte das polioses. Segundo a literatura ⁽⁸⁾, há evidências de ligação química do tipo covalente entre a lignina e as polioses. Entre a lignina e a celulose acredita-se que ocorrem apenas interações físicas que são mais fáceis de serem desfeitas que as ligações químicas. Com base nesses dados, acredita-se que o maior teor de polioses na polpa etanol/água, seja decorrente de um maior teor de lignina presente nessa polpa (Tabela 4.4). A poliose, provavelmente, estaria ligada quimicamente a lignina, o que dificulta sua remoção.

4.4 – Cristalinidade da celulose das frações fibra e medula.

A análise através da técnica de raios-X demonstra, que as fibras de celulose são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas. A celulose possui várias estruturas cristalinas sendo as mais conhecidas a celulose I ou celulose nativa, a celulose II, celulose III e a celulose IV. A celulose II pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução aquosa alcalina, ou através da dissolução da celulose na forma de derivado ou complexo ^(9, 10, 11).

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X da fração fibra e da medula sem e com pré-tratamento.

Figura 4.1: Os difratogramas de raios-X da celulose das frações fibra (a) e da medula (b) sem e com pré-tratamento. PEF - polpa etanol/água da fração fibra e PSF é a da polpa soda/antraquinona da fração fibra, PEM - polpa etanol/água da fração medula e PSM é a da polpa soda/antraquinona da fração medula, PSFb - polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra.

Nas amostras de medula e fibra o grau de cristalinidade ^(1,12,13,14) foi determinado através da Equação ⁽¹⁰⁾ (4.1).

$$\%G_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

$\%G_c$ = grau de cristalinidade em %

I_1 = intensidade do sinal em $2\theta = 22^\circ$ - 23° , atribuído às regiões cristalinas

I_2 = intensidade do sinal em $2\theta = 18^\circ$, atribuído às regiões amorfas

Comparando o grau de cristalinidade da fração fibra com o da fração medula (sem pré-tratamento - Tabela 4.1 e Figura 4.1) observa-se que a fração fibra apresenta um grau de cristalinidade cerca de cinco unidades percentuais maior.

Os difratogramas de raios-X da polpa celulósica proveniente da fibra, que foi submetida a polpações com etanol/água (PEF) e com soda/antraquinona (PSF), diferem-se na distribuição dos picos. A PSF possui dois picos de similar intensidade na região dos ângulos de Bragg de 21° e 22° e a PEF um pico a 23° . A celulose Avicell e bacteriana ⁽¹⁰⁾, caracterizadas como do tipo I exibem picos de difração característicos nas

seguintes regiões de 2θ : 23° , 21° , 17° e 15° . Já difrações nas regiões de 2θ iguais a 23° e 20° produzem picos de intensidades similares o que é um indício de se tratar da celulose do tipo II. Como já foi comentado, a celulose II pode ser obtida através do tratamento da celulose com solução aquosa alcalina ⁽⁹⁾. Na polpação soda/antraquinona da fibra foi utilizada uma solução aquosa de NaOH. Todos estes dados suportam a evidência de que a celulose proveniente da polpa soda/antraquinona mudou de estrutura cristalina devido ao tratamento a qual foi submetida. Isso sugere também que o difratograma da polpa celulósica soda/antraquinona da fibra é de uma celulose do tipo II e que o difratograma da polpa etanol/água é do tipo I. Com base nestas informações, utilizou-se fórmulas diferenciadas para calcular o grau de cristalinidade de acordo com as afirmações do artigo ⁽¹⁰⁾ o qual utiliza a Equação 4.1, onde I_1 é a intensidade num mínimo (entre $2\theta = 18^\circ$ e 19° para a celulose I e entre $2\theta = 13^\circ$ e 15° para a celulose II), I_2 é a intensidade do pico cristalino num máximo (entre $2\theta = 22^\circ$ e 23° para a celulose I e entre $2\theta = 18^\circ$ e 22° para a celulose II). O grau de cristalinidade calculado para a fibra etanol/água foi de 55,91% e para a polpa soda/antraquinona 66,15% (Tabela 4.4). A polpa soda/antraquinona possui um valor em média 1,2 vezes maior que a etanol/água. Estes valores estão abaixo dos valores encontrados na literatura ⁽¹⁾ (78,5% para a polpa soda/antraquinona e 68,4 para a polpa etanol/água). Como existe uma grande variedade de bagaço de cana-de-açúcar, esses valores menores possivelmente são indicativos de características próprias do bagaço empregado. Talvez, o que seja mais relevante é o fato da literatura apontar um grau de cristalinidade maior para a polpa soda/antraquinona, o que foi confirmado pelos valores de grau de cristalinidade obtidos neste estudo.

Os difratogramas da polpa celulósica (soda/antraquinona – PSM) proveniente da medula (Figura 4.1) apontam também dois picos na região 22° e 23° enquanto a PEM (etanol/água) um pico só a $23,5^\circ$. Os cálculos do grau de cristalinidade foram efetuados da mesma forma que para as polpas de fibra. Os valores obtidos foram de 69,76% para a polpa soda/antraquinona e 50,64% para a polpa etanol/água (Tabela 4.4). O grau de cristalinidade da polpa soda/antraquinona da medula (semelhante a fibra

neste aspecto) apresentou um valor cerca de 1,4 vezes maior que o da etanol/água. Porém, essa alta diferença de valores talvez possa ser explicada com base nos teores de lignina encontrados em cada uma das polpa. O valor experimental indicou um teor de lignina de 1,76% para a polpa soda/antraquinona e 16,28% para a polpa etanol/água. Desta forma, a polpa etanol/água ainda contém uma alta quantidade de lignina presente. Como o grau de cristalinidade é calculado levando-se em consideração que o material analisado é celulose pura, e as polpas analisadas possuem um certo teor de lignina, o qual diferem bastante em valor de um tipo de polpa para outro, possivelmente este seja um dos fatores que influenciaram neste resultado. A Figura 4.1 – a, apresenta o difratograma da polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra. Nota-se, que os dois picos de intensidade similares foram preservados, porém o grau de cristalinidade aumentou para 70,19%.

Fazendo uma comparação do grau de cristalinidade da fração fibra e da fração medula sem pré-tratamento com os demais processos utilizados nesse material, tais como, polpação e branqueamento, esperava-se encontrar uma tendência indicando um aumento no grau de cristalinidade da amostra com os tratamentos. Esse fato foi constatado a partir dos difratogramas de raios-X das polpas e nos cálculos dos respectivos graus de cristalinidade. O maior grau de cristalinidade foi obtido na amostra de polpa branqueada da fração fibra (Tabela 4.4), provavelmente isso se deva ao fato de que nas polpações foram utilizados reagentes químicos os quais, atuaram como agentes degradadores de polioses e lignina (ambas amorfas). O processo de polpação seguido do processo de branqueamento promove uma remoção de lignina residual que ainda se encontrava presente na polpa após a polpação. Portanto, a polpa branqueada é rica em celulose, justificando dessa forma, o maior aumento no grau de cristalinidade.

4.5 - Caracterização da celulose utilizada nas sínteses quanto ao DP e teor de α -celulose.

A celulose, proveniente da polpa soda/antraquinona da fração fibrosa utilizada nas sínteses, possui um grau de polimerização médio (DP) de 233, o que corresponde a uma massa molar média de 37746 g/mol. Os valores encontrados de DP na literatura ^(1,15), para polpa soda/antraquinona branqueada da fração fibra do bagaço de cana-de-açúcar, foram de 795 e 508. O valor obtido nesse trabalho se encontra abaixo destes valores. Isso, provavelmente, se deva ao fato da polpa ter sido submetida previamente a um processo de moagem mecânica. Utilizamos a fração que passou por uma peneira com poros de 0,250 mm de abertura (60 mesh) para a determinação do DP. Sabe-se, que o grau de polimerização diminui com a moagem mecânica ⁽⁸⁾. As polpas, utilizadas na literatura, não foram previamente moídas antes de serem submetidas a determinação do grau médio de polimerização portanto, uma diminuição no grau de polimerização já era esperado. A moagem prévia da polpa é importante para este trabalho, uma vez que as reações químicas foram realizadas em meio heterogêneo e o acesso do reagente no substrato é favorecido com a pulverização do material.

O teor de α -celulose foi determinado resultando num valor de 91%. O teor de α -celulose é um parâmetro importante pois expressa o teor de pureza da polpa. Polpas utilizadas para a preparação de derivados de celulose, geralmente, possuem um teor de α -celulose acima de 85% ⁽¹⁾.

4.6 – Grau de substituição (DS) da CMC.

As curvas, obtidas da titulação condutimétrica, estão expressas na Figura 4.2.

Figura 4.2: Titulação Condutimétrica da CMC comercial, da NaCMC e da LiCMC provenientes do bagaço de cana-de-açúcar (a) e a representação do método de determinação de volume para obtenção de DS (b).

Nestas curvas (Figura 4.2a e 4.2b) observa-se duas inclinações (Figura 4.2b), representadas pelas retas 1 e 2, e um patamar, pela reta 3 (Figura 4.2b). O ponto de interseção entre as retas 1 e 3, corresponde ao volume de base utilizado na neutralização do ácido clorídrico (V_1). O ponto de interseção entre as retas 2 e 3, corresponde ao volume de neutralização da CMC (V_2). O volume V_b de base utilizada no ponto de equivalência da CMC seria a diferença $V_2 - V_1$.

Para calcular o DS utilizou-se a Equação 3.11, capítulo 3.2.3

$$(DS = \frac{162N_b V_b}{m - 80N_b V_b}), \text{ onde: } N_b = 0,09575N, V_b = 1,2 \text{ mL e } m = 0,025 \text{ g,}$$

resultando num DS de 1,18 para a NaCMC comercial. Isso significa que, em um mol de anéis de anidroglicose da celulose 1,18 moles de hidroxilas foram substituídas por grupos carboximetilas. Desta mesma forma também calculou-se o DS da LiCMC e NaCMC do bagaço de cana-de-açúcar, resultando no valor de 1,13 para a LiCMC e 1 para a NaCMC.

4.7 - Caracterização das aminas e dos isocianatos.

A monoamina, O-(2-aminopropil)-O'-(2-metoxietil)polipropilenoglicol $\{CH_3OCH_2CH_2O(C_3H_6O)_nCH_2CH(NH_2)CH_3\}$ utilizada na síntese do monoisocianato, possui massa molar de 611 g/mol e valor de n igual a 8,2. O teor de grupos NCO para o monoisocianato obtido nesta síntese foi de 6,2%. O valor correspondente a 100% de conversão é 6,59%, o que equivale a

uma porcentagem de conversão de 94,08%. Devido a alta conversão da monoamina em monoisocianato, esse produto foi utilizado nas reações de graftização.

O teor de grupos NCO para o octadecilisocianato [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCO}$] (comercial) foi de 14%. O valor calculado de grupos NCO em octadecilisocianato é 14,2%, o que confirma que o produto é isocianato puro.

O teor de grupos NCO para o hexametilenodiisocianato [$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$] (comercial) foi igual ao valor calculado (50%) confirmando sua pureza.

4.8 – Análise no infravermelho dos isocianatos utilizados.

Figura 4.3: Espectros no infravermelho dos isocianatos

Nos espectros de infravermelho dos isocianatos, Figura 4.3, observa-se as principais bandas de absorção das moléculas. Segundo dados da literatura ^(16,17), a banda característica do grupo isocianato (-NCO) é a de estiramento na região de 2268 cm^{-1} , que está presente nas três amostras analisadas. Outras bandas são as de estiramento da ligação C-H, na região de 2920 cm^{-1} , as de deformação da ligação C-H, nas regiões de 1353 e 1465 cm^{-1} e a banda éter de estiramento, no isocianato de POP, na região de 1100 cm^{-1} . As bandas pouco intensas em 3446 e 1616 cm^{-1} , provavelmente, são decorrentes de vibrações das ligações NH de traços das aminas.

4.9 – Obtenção e caracterização de derivados de celulose.

A celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada na síntese de CMC ^(18,19). A CMC sintetizada e a CMC comercial foram utilizadas nas reações de graftização com isocianatos. Os resultados obtidos encontram-se expressos na Tabela 4.5.

Realizou-se um teste (teste do copo de água) para avaliar a afinidade da amostra pela água (Tabela 4.5). Encheu-se um recipiente com água e colocou-se um pouco de CMC ou CMC graftizada na superfície da água. Todas as amostras de CMC após alguns minutos ficaram com um aspecto gelatinoso e em seguida se dissolveram na água. Já as amostras de CMC graftizadas, tanto com octadecilisocianato como com HDI, não interagiram com a água e permaneceram flutuando em sua superfície. A CMC é uma molécula polar e portanto é previsto que ela tenha uma afinidade pela água que também é polar. A dissolução da CMC na água confirma o sucesso na síntese de obtenção desta molécula, uma vez que a celulose de partida (polpa branqueada) não se dissolve em água mesmo sendo polar. Ao realizar-se a reação de graftização promoveu-se a introdução de grupos hidrofóbicos (cadeias carbônicas), portanto a afinidade da CMC graftizada pela água teria que diminuir. Isto foi verificado com o teste do copo de água, dando mais uma evidência de formação de derivados graftizados.

Os rendimentos nas sínteses de CMC não comercial foram calculados em relação à celulose de partida e os das sínteses de CMC graftizada, em relação à CMC de partida. As condições das sínteses 1,2,3,4 e 5 estão expressas na Tabela 3.1 (item 3.2.7) e das 6 e 7 na Tabela 3.2 (item 3.2.8) da parte experimental.

Observa-se, pela Tabela 4.5, que em todas as sínteses, com exceção da síntese 7, houve um ganho de massa após a reação. Na celulose, ou nos derivados da celulose, ocorre introdução de grupos funcionais ou ramificações na cadeia da molécula. No caso da CMC, o hidrogênio da hidroxila da celulose, é substituído pelo grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ou $-\text{CH}_2\text{COOLi}$. A introdução do grupo funcional na celulose, resulta na obtenção de um produto de massa molecular maior que a celulose de partida, ocasionando um ganho de massa.

Tabela 4.5: Resultados obtidos na síntese de derivados da celulose.

Derivado	Ganho de Massa (%)	Ganho de massa máximo(%)	Característica do produto
NaCMC (bagaço)	54	49,4 (DS = 1)	Pó branco, afundou no teste do copo de água
LiCMC (bagaço)	72	44,6 (DS=1,13)	Pó branco, afundou no teste do copo de água.
LiCMC/HDI (síntese1)	95	Possível formação de rede	Pó branco, não afundou no teste do copo de água.
NaCMC/HDI (síntese2)	100	Possível formação de rede	Pó branco, não afundou no teste do copo de água.
LiCMC/OctadecilNCO (síntese3)	412	235	Pó branco, não afundou no teste do copo de água.
LiCMC/OctadecilNCO (síntese4)	400	235	Pó branco, não afundou no teste do copo de água.
NaCMC/OctadecilNCO (síntese5)	248	244	Pó amarelado, não afundou no teste do copo de água.
NaCMCcomercial/HDI (síntese 6)	136	Possível formação de rede	Pó branco, não afundou no teste do copo de água.
CMCcomercial/POP (síntese7)	-10	452,2	Pó branco

A partir de cálculos simples pode-se fazer uma estimativa teórica do ganho de massa máximo para esses derivados.

A massa molar da unidade repetitiva é calculada através da Equação (4.2).

$$M_{cmc}=162 + 81DS \text{ (ou } 65DS\text{)}-DS \quad (4.2)$$

Onde,

M_{cmc} = a massa molar (g/mol) da amostra

162 = a massa molar de um anel de anidro glicose

81 = a massa molar do grupo substituinte, CH_2COONa , para a NaCMC

65 = a massa molar do grupo substituinte, CH_2COOLi , para a LiCMC

DS = o grau de substituição da amostra

A massa de um mol de unidades de anidroglicose da celulose é 162g. Supondo que uma das hidroxilas da unidade de celulose reajam com o

grupo carboximetil, o que equivale a dizer, que o grau de substituição (DS) da CMC obtida é 1, teríamos que a massa de um mol de CMC, pela Equação 4.2, seria 242 g.

Aplicando a Equação,

$$\%G_m = \frac{m_{CMC} - m_c}{m_c} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Onde,

m_{CMC} = massa de um mol de anéis de CMC de DS=1

m_c = massa de um mol de unidades de anidroglicose da celulose

G_m = o ganho de massa máximo da reação em porcentagem.

O ganho de massa máximo é 49,4% para a NaCMC (DS=1) e 44,6% para a LiCMC (DS=1,13).

Para o cálculo do grau de substituição máximo para os derivados de CMC graftizados com octadecilisocianato, utilizou-se a seguinte Equação para a determinação da massa molar da unidade repetitiva da CMC graftizada:

$$M_{CMCg} = M_{CMC} + M_{NCO} (3-DS_{CMC}) \quad (4.4)$$

Onde:

M_{CMCg} = massa molar da unidade repetitiva da CMC graftizada.

M_{CMC} = massa molar da unidade repetitiva da CMC. Corresponde a 242 g/mol para a NaCMC (DS=1) do bagaço, 234 g/mol para a LiCMC (DS=1,13) e 256 para a NaCMC (DS = 1,18) comercial.

M_{NCO} = massa molar do octadecilisocianato $[CH_3(CH_2)_{17}NCO]$ cujo valor é 295g/mol ou do isocianato de poli(óxido de propileno) $[CH_3OCH_2CH_2O(CH_2CH_2CHO)_nCH_2CH_2CHNCO]$ que é 637 g/mol.

DS_{CMC} = o grau de substituição da CMC

A massa molar da CMC graftizada com o monoisocianato, supondo total conversão dos grupos hidroxilas restantes em uretanais, é a soma das massas molares, da CMC e do monoisocianato utilizado, multiplicado pelo número de hidroxilas livres na molécula de CMC (Equação 4.4). Desta forma, a massa molar da unidade repetitiva da CMC graftizada com o octadecilisocianato é 832 g/mol para a NaCMC (DS=1) e 786 g/mol para a LiCMC (DS=1,13). Utilizando isocianato de poli(óxido de propileno), a massa molar da NaCMC comercial (DS = 1,18) graftizada com isocianato de poli(óxido de propileno) é 1415,74. Através da Equação 4.5, calcula-se o ganho de massa máximo para os derivados graftizados da CMC.

$$\%G_m = \frac{m_{CMCg} - m_{CMC}}{m_{CMC}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Onde,

m_{CMCg} = massa molar de unidade repetitiva da CMC graftizada em gramas

m_{CMC} = massa molar da unidade repetitiva da CMC

G_m = ganho de massa para a CMC graftizada em porcentagem

Para a total conversão das hidroxilas restantes em uretanais da CMC graftizada, por exemplo, com octadecilisocianato, o ganho de massa calculado é 244% para NaCMC (DS=1) e 235% para LiCMC (DS=1,13).

Observa-se pela Tabela 4.5, que o valor de ganho de massa para a LiCMC graftizada com octadecilisocianato, é maior que o teórico. Provavelmente há alguma impureza presente no meio que não foi extraída no processo de purificação. No caso da NaCMC o ganho de massa foi comparável com o calculado.

Já no caso da NaCMC graftizada com isocianato de poli(óxido de propileno) (POP), o ganho de massa negativo deve ser decorrente da solubilização da parte de substratos e produtos da síntese nos processos de lavagem.

O alto ganho de massa das amostras onde se utilizou o LiCl juntamente com dimetilacetamida, deve-se provavelmente a uma afinidade da LiCMC e NaCMC (moléculas polares) com o solvente. A dimetilacetamida não é volátil o que dificulta a sua remoção do produto. Uma outra

contribuição para este excessivo ganho de massa seria o aprisionamento do cloreto de lítio no produto final. O LiCl pode estar presente com o produto pois no sistema de lavagem se utiliza álcool que não dissolve o sal .

4.10 – Análise espectral na região de infravermelho.

4.10.1 – Espectros no infravermelho da CMC sintetizada e seus derivados.

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi realizada com o objetivo de caracterização dos compostos sintetizados e para se confirmar a formação dos produtos das reações, através do desaparecimento das absorções de certos grupos funcionais e aparecimento de outras.

A celulose foi submetida inicialmente a uma reação de derivatização produzindo a NaCMC e LiCMC. O aparecimento da banda da carbonila ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$) presente no grupo carboximetila é um forte indício de que a síntese produziu o produto desejado (Figura 4.4). A CMC, em seguida, sofreu uma graftização com o octadecilisocianato, hexametileno diisocianato (HDI) e isocianato de poli(óxido de propileno). A graftização produz a ligação uretana que possui bandas características no infravermelho (região de 1650 a 1720cm^{-1}). Abaixo estão apresentados os espectros de infravermelho das amostras.

Figura 4.4: Espectro no infravermelho da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e das CMC.

Comparando os espectros (Figura 4.4), observa-se a permanência de bandas relativas à celulose de partida e o surgimento de novas bandas relativas aos grupos funcionais que foram inseridos na molécula de celulose.

Na síntese de CMC ocorre a introdução do grupo $-\text{CH}_2\text{COONa}$ ou $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ na estrutura da celulose. Esse grupo possui a ligação carbonila (inserida no grupo carboxilato) que absorve na faixa de 1650 a 1550 cm^{-1} devido a deformação axial assimétrica (intensidade forte). Essa banda diferencia basicamente o espectro da celulose com o da CMC. A banda larga na região de 3650 a 3000 cm^{-1} é devida ao estiramento da ligação OH e na região de 1100 a 1170 cm^{-1} ao do grupo C-O.

Observa-se também, que os espectros da CMC comercial e sintetizada no laboratório são bastante parecidos, comprovando com isso o sucesso da carboximetilação da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

4.10.2 - Espectros na região do infravermelho da Na e LiCMC.

A figura abaixo apresenta os espectros de infravermelho das amostras de Na e LiCMC e seus derivados.

Figura 4.5: Espectro no IV da CMC não comercial e seus produtos graftizados.

Na Figura 4.5 está presente os espectros no infra-vermelho da CMC (sódica e lítica) provenientes da polpa do bagaço de cana-de-açúcar. Estes

espectros estão presentes juntos com seus derivados graftizados a fim de se fazer uma comparação entre eles. Na Figura 4.5 - a temos os espectros da LiCMC com os seus derivados graftizados (Tabela 3.1 - Parte experimental) com HDI (síntese 1) e octadecilisocianato (síntese 3 – espectro verde e síntese 4 – espectro azul). No gráfico 4.5 - b o espectro vermelho é do composto produzido na síntese 2 e o verde pela síntese 5.

Nos espectros da Na e LiCMC graftizada aparece a banda característica da ligação C=O da uretana na região de 1650 a 1720 cm^{-1} . Observa-se, também, a presença de uma banda fina de intensidade média a fraca, dependendo da amostra, nos espectros, relativa ao estiramento da ligação N-H (do grupo uretana) na região de 3500-3200 cm^{-1} . As duas bandas relativas ao estiramento assimétrico da ligação C-H ocorrem na região de 2900 cm^{-1} . É observado um desdobramento destas bandas devido aos grupos CH_2 e CH_3 (vibração) presentes, provenientes principalmente dos isocianatos.

4.10.3 - Espectros no infravermelho da CMC comercial e seus derivados graftizados.

Figura 4.6: Espectro no IV da CMC comercial e seus derivados graftizados.

Na Figura 4.6 está presente o espectro no infra-vermelho da CMC comercial comparativamente ao dos seus derivados graftizados. Nos

espectros da CMC comercial graftizada a banda na região de 1650 a 1720 cm^{-1} é característica da ligação C=O da uretana. Observa-se, também, a presença de uma banda um pouco mais fina que a banda OH da CMC de intensidade média, no espectro da amostra da síntese 6, relativa ao estiramento da ligação N-H (do grupo uretana) na região de 3500-3200 cm^{-1} . As bandas relativas ao estiramento assimétrico da ligação CH_2 e CH_3 (vibração) ocorrem na região de 2900 cm^{-1} e de deformação na região 1400 cm^{-1} .

4.11 – Análises térmicas

Na Figura 4.7 estão expressas as curvas de TGA ^(20,21) da celulose proveniente de polpa do bagaço de cana-de-açúcar e de seus derivados NaCMC e LiCMC. Está representado também a curva da NaCMC comercial.

Figura 4.7: Análise térmica da celulose e das CMCs.

Todas as amostras analisadas apresentaram um perda de massa inicial de ~15%, até a temperatura de 120° C, devido a perda de umidade residual. Em temperatura entre 250 a 300° C, observa-se uma perda de massa de 50% para LiCMC, 60% para a NaCMC e 80% para a celulose. Acima de 350° C todas as amostras sofrem mais uma perda de massa em torno de 20%, ocorrendo a degradação completa da celulose acima de 500° C. Esta segunda etapa da degradação das demais amostras ocorre em temperaturas mais elevadas (acima de 500° C) formando como resíduos os óxidos de lítio (proveniente da LiCMC) e de sódio (proveniente da NaCMC). O fato das amostras de CMC não se degradarem completamente confirma a formação de derivados carboximetilados da celulose. Observa-se que a temperatura de início de decomposição é maior para a celulose (320° C contra 280° C das CMC) indicando que a modificação química altera a estabilidade térmica do material.

Tabela 4.6: Resultados obtidos das curvas termogravimétricas.

Amostras		Temperatura do início de degradação (°C)	Etapas de Degradação						Resíduo (%)
			Etapa 1			Etapa 2			
			Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%)	Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%)	
celulose	274	332	354	70	425	477	21	0	
NaCMC (comercial)	269	284	309	50	601	639	19,5	19	
LiCMC	225	247	307	33	489	564	21	26	
NaCMC	253	282	307	46	684	-	-	25	

Na Figura 4.8 estão expressas as curvas de TGA da LiCMC e seus derivados graftizados.

Figura 4.8: TGA da LiCMC e seus derivados graftizados.

O processo de graftização da LiCMC com octadecilisocianato provocou a introdução de longas cadeias de hidrocarbonetos que são hidrofóbicas. Este fato é evidenciado na região de baixas temperaturas (menor ~250°C), no começo do termograma, onde as amostras graftizadas demonstram menor perda de massa do que a LiCMC. Na temperatura 250°C começa o processo de degradação dos polímeros sendo mais acentuado para as amostras graftizadas, chegando até 85% de perda de massa. A porcentagem de massa residual é maior para a LiCMC do que para as amostras enxertadas, já que estas possuem um menor percentual de massa

inorgânica. Estes resultados junto com a diminuição de perda de massa em 100° C confirmam a formação de LiCMC graftizadas. Os dados obtidos das curvas termogravimétricas estão expressos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Dados termogravimétricos da LiCMC e seus derivados.

Amostras	Início degradação (°C)	Etapas de Degradação						Resíduo (%)
		Etapa 1			Etapa 2			
		Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%)	Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%)	
LiCMC	225	247	307	33	489	564	21	26
LiCMC/HDI (síntese1)	230	269	328	57	480	578	23	9
LiCMC/Octadecil NCO(síntese3)	211	285	334	94				3,5
LiCMC/Octadecil NCO(síntese4)	190	293	338	84	-	-	-	11

Na Figura 4.9, estão expressas as curvas termogravimétricas da NaCMC do bagaço de cana-de-açúcar e seus respectivos produtos graftizados.

Figura 4.9: Termogramas dos derivados da NaCMC.

Os resultados obtidos para as amostras de CMC graftizada são semelhantes aos apresentados na Figura 4.8, para LiCMC graftizadas. Neste caso observa-se também, que a perda de massa até 250° C é muito menor para NaCMC/octadecilNCO e NaCMC/HDI, quando comparada com a

amostra de NaCMC. Isso é devido a introdução de grupos hidrofóbicos na cadeia de CMC. Acima de 250° C ocorre a degradação das amostras, provocando a maior perda de massa para as amostras graftizadas do que para a CMC. Observa-se também, que todas as amostras produzem resíduos, sendo maior quantidade para a NaCMC e menor para as amostras graftizadas, o que comprova a formação de produtos graftizados. Na Tabela 4.8 estão expressos os dados quantitativos relativos a essas curvas.

Tabela 4.8: : Dados termogravimétricos da NaCMC e seus derivados.

Amostras	Início Degradação (°C)	Etapa de Degradação			Resíduo (%)
		Etapa 1			
		Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de Massa (%)	
NaCMC	253	282	307	46	25
NaCMC(bagaço)/HDI(síntese2)	257	301	346	74	13
NaCMC(bagaço)/Octadecil NCO(síntese5)	210	257	324	83	5

Abaixo estão presentes as curvas de TGA da NaCMC comercial e seus derivados graftizados.

Figura 4.10: TGA da CMC comercial e seus derivados graftizados.

Observa-se que tanto a CMC como os derivados da CMC possuem uma curva termogravimétrica com duas etapas de degradação. Os dados quantitativos estão expressos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Temperaturas e porcentagens envolvidas na degradação da CMC e seus derivados.

Amostras	Temperatura início degradação (°C)	Etapas de Degradação						Resíduo (%)
		Etapa 1			Etapa 2			
		Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de massa (%)	Onset (°C)	Endset (°C)	Perda de Massa(%)	
NaCMC Comercial	269	284	309	50	601	639	19,5	19
NaCMC comercial/POP(síntese7)	210	265	344	54	490	633	32	6
NaCMC comercial/HDI (síntese6)	187	229	345	44	328	754	39	3

Também nestas amostras se observa semelhanças e diferenças no comportamento térmico com outras amostras já analisadas, porém com etapas de degradação ocorrendo de maneira pouco diferenciada uma da outra. Ocorreu formação de resíduo e uma diminuição da temperatura de início de degradação com a reação de graftização.

Análise por DSC

Na Figura 4.11 estão presentes as curvas de análise de DSC da celulose e dos seus derivados (CMC).

Figura 4.11: Curvas de DSC da celulose e seus derivados carboximetilados.

Observa-se uma mudança na linha de base nas amostras de NaCMC (do bagaço e comercial), em torno de 50° C (Tabela 4.10) o que poderia estar indicando uma temperatura de transição vítrea. Este comportamento não é observado na celulose. Sabe-se da literatura que a celulose possui uma alta temperatura de transição vítrea, de difícil detecção, na faixa de 220 a 245°C⁽²²⁾. O comportamento da amostra LiCMC é bastante diferente indicando mais um pico endotérmico do que a mudança de linha de base. Abaixo estão expostas as curvas de DSC de cada um dos derivados da celulose (CMC) com seus respectivos produtos graftizados. Na Figura 4.12-b está esquematizado como se calculou o onset, endset e a temperatura de transição vítrea juntamente com a indicação do sentido endotérmico no termograma.

Figura 4.12: Termograma diferencial da NaCMC comercial e seus derivados.

Na Figura 4.13 estão apresentadas as curvas de DSC da LiCMC e seus derivados graftizados.

Figura 4.13: Termograma diferencial da LiCMC e seus derivados graftizados.

Observa-se uma mudança de linha de base nas Figuras 4.13 a e b que se assemelha a um pico endotérmico. Nas amostras c e d ocorre a

formação de dois picos endotérmicos um de menor tamanho por volta de 60°C e outro de maior tamanho por volta de 120°C. Estes picos poderiam ser decorrentes da fusão de regiões cristalinas formadas no polímero com o resfriamento lento a que foi submetido ao se realizar as medidas. Cadeias da ramificação proveniente do octadecilisocianato poderiam estar adotando uma distribuição regular propiciando a formação de domínios cristalinos. Estes domínios ao serem aquecidos se fundem e esta fusão aparece como um pico endotérmico na curva de DSC.

A Figura 4.14 mostra as curvas de DSC da NaCMC proveniente do bagaço de cana-de-açúcar e seus produtos graftizados.

Figura 4.14: Termograma diferencial da NaCMC (bagaço) e seus derivados graftizados.

Ocorre um pico endotérmico largo na Figura 4.14 b e um pico de fusão na c. Todas as amostras de CMC na forma lítica ou sódica graftizadas com octadecilisocianato apresentaram esse pico endotérmico de fusão.

Comparando todas as curvas de DSC houve evidências de temperatura de transição vítrea (T_g) em algumas amostras de CMC e CMC graftizadas. Os valores relativos a estas medidas estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4.10: Temperaturas envolvidas nas transições.

amostra	onset (°C)	endset (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)
NaCMC (comercial)	51	100	70	0,37
NaCMC (bagaço)	27	70	60	0,87
NaCMCcomercial/POP (síntese7)	21	27	24	0,20
NaCMCcomercial/HDI (síntese6)	26	32	29	0,19
NaCMCbagaço/OctadecilNCO (síntese5)	13	37	29	0,96

No que tange aos valores obtidos para as CMCs realizou-se uma busca bibliográfica visando estabelecer uma comparação entre esses dados com os da literatura, porém nada se encontrou.

A ordem de grandeza dos valores de ΔC_p e T_g expressos na Tabela 4.10 para os derivados graftizados, estão condizentes com os valores encontrados para hidroxietilcelulose graftizada com diisocianatos ⁽¹⁷⁾.

Como foi demonstrado acima a NaCMC tanto comercial como sintetizada no laboratório a partir do bagaço de cana-de-açúcar apresentou a temperatura de transição vítrea T_g em torno de 65°C. A introdução de ramificações nas cadeias de CMC através de processo de graftização com octadecilisocianato, POP e HDI provocou o afastamento das cadeias de CMC e com isso observa-se na Tabela acima um abaixamento da T_g . Esta mudança na T_g também é mais uma evidência do processo de graftização ter ocorrido.

4.12 - Medidas de RMN do estado sólido.

As amostras de LiCMC, NaCMC e seus respectivos derivados graftizados foram caracterizadas através das análises por ^{13}C RMN CP/MAS. A Figura 4.15 apresenta a estrutura da unidade de celulose ou de CMC com denominação dos diferentes tipos de carbono. No caso da CMC graftizada R pode ser também CONHR_1 onde R_1 é a cadeia do hidrocarboneto (octadecil ou hexametileno).

Figura 4.15: Denominação dos diferentes carbonos presentes na estrutura da NaCMC ou LiCMC ($\text{R}=\text{H}$ para celulose ou CH_2COONa para a NaCMC e CH_2COOLi para a LiCMC).

A reação de carboximetilação da celulose não altera significativamente o espectro de ressonância como mostra a Tabela 4.11. Os deslocamentos químicos relativos aos carbonos C2-C6 da CMC ^(23,24) e da celulose ^(25,26) são bastante parecidos. A principal diferença é devida ao aparecimento do pico relativo ao carbono do grupo carbonila em 175-180 ppm.

Tabela 4.11: Valores de deslocamentos químicos para celulose e CMC.

Carbono	δ (ppm)	
	Celulose ^(25,26)	NaCMC ^(23,24)
C1	105	~97,3
C2	de 70 a 80	~75,6
C3	de 70 a 80	~77,2
C4	de 84 a 89	~71,0
C5	de 70 a 80	~77,4
C6	de 63 a 66	~62,2
COO ⁻	-	175 – 180
CH ₂	-	~73

RMN ^{13}C da CMC. **Figura 4.16:** Espectros da NaCMC e LiCMC.

Observa-se na Figura 4.16 que os espectros da NaCMC e LiCMC são semelhantes, com algumas diferenças nas intensidades dos picos, o que é natural uma vez que se trata de amostras de grau de substituição e de contra-íons diferentes (Li^+ ou Na^+). Os valores dos deslocamentos químicos relativos aos carbonos presentes nas estruturas da NaCMC e da LiCMC (Tabela 4.12) estão quase iguais para os dois tipos de amostras e também coerentes com valores encontrados na literatura ^(23,24).

Tabela 4.12: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC sintetizadas e da NaCMC da literatura.

Carbono	δ (ppm)		
	NaCMC (bagaço)	NaCMC	LiCMC
C1	104,3	~97,3	104,8
C2	75,7	~75,6	75,7
C3	75,7	~77,2	75,7
C4	82,2	~71,0	81,7
C5	75,7	~77,4	75,7
C6	62,3	~62,2	63,0
COO⁻	178,9	175 – 180	179,3

Derivados graftizados.

Figura 4.17: Espectros de RMN de CMC graftizada com HDI.

Na Figura 4.17 estão apresentados os espectros de RMN dos três tipos de CMC graftizadas com HDI. Os picos relativos aos carbonos da cadeia de CMC estão mais visíveis no caso de NaCMC (comercial)/HDI do que nas outras duas amostras. O não aparecimento de alguns picos provavelmente seja decorrente da grande concentração de grupos hidrocarbonetos introduzidos na cadeia da CMC, que acabam tendo uma intensidade muito grande, dificultando a visualização dos demais grupos. Entretanto, em todos os espectros aparecem os picos relativos aos grupos $\text{CH}_2\text{-NHCO}$ e CONH (uretana) confirmando a formação dos produtos de graftizações. Os deslocamentos químicos relativos aos carbonos presentes nas estruturas da NaCMC e da LiCMC graftizadas com HDI estão listados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC graftizadas com HDI.

Carbono	δ (ppm)		
	NaCMC (comercial)/HDI	NaCMC (bagaço)/HDI	LiCMC/HDI
C1	103,0	103,5	103,0
C2	74,4	74,4	74,1
C3	74,4	74,4	74,1
C4	81,4	-	-
C5	74,4	74,4	74,1
C6	60,0	-	62,5
COO⁻	175,4	-	177,6
C=O (uretana)	157,4	159,1	159,1
CH₂-NHCO	41,8	42,3	42,3
CH₂ (hidrocarboneto)	29,7	29,9	29,9

Figura 4.18: Espectros de RMN de Na e LiCMC graftizadas com octadecilNCO.

Os picos relativos a cadeia de CMC, também neste caso (Figura 4.18), estão pouco visíveis nos espectros originais. No caso da NaCMC/octadecilNCO após a ampliação do espectro, no intervalo entre 50 e 200 ppm, estes picos tornam-se mais evidentes embora com intensidade muito pequena. No caso da LiCMC/octadecilNCO somente o pico relativo ao grupo carbonila e CH_2 da ligação uretana pode ser identificado. Como nos casos anteriores esta pequena intensidade dos picos relativos aos carbonos da cadeia de CMC pode ser explicada pela grande quantidade de carbonos provenientes do hidrocarboneto introduzidos na cadeia da CMC. A atribuição dos picos está mostrada nos próprios gráficos e os valores dos deslocamentos químicos estão listados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Valores de deslocamentos químicos para NaCMC e LiCMC graftizadas com octadecilNCO.

Carbono	δ (ppm)	
	NaCMC(bagaço)/ octadecilNCO	LiCMC/ octadecilNCO
C1	103,5	-
C2	74,9	-
C3	74,9	-
C4	82,1	-
C5	74,9	-
C6	61,6	-
COO⁻	176,9	-
C=O (uretana)	159,1	159,6
CH₂-NHCO	42,0	43,0
CH₂ (hidrocarboneto)	33,3	33,1
CH₃	14,1	14,1

A análise e comparação dos espectros de RMN da NaCMC e LiCMC entre si e com os espectros encontrados na literatura (somente no caso de NaCMC) evidencia os picos relativos aos carbonos presentes na estrutura das amostras. Os espectros obtidos para as amostras de CMC graftizadas com HDI e octadecilisocianato apresentam os picos muito intensos relativos aos carbonos dos grupos hidrocarbonetos introduzidos na cadeia de CMC além de grupos uretana, carbonila (em algumas amostras) e CH₂-NHCO (em todas as amostras graftizadas) característicos da reação de condensação^(27,28,29) de HDI e octadecilisocianato com a CMC. Pelo exposto acima, nos espectros de RMN foi possível visualizar a introdução de grupos funcionais na molécula de celulose através da análise de bandas características de carbonos relativos a esses grupos. Essa caracterização é mais uma evidência do sucesso das sínteses realizadas.

4.13 - Análise micrográfica (MEV)

O bagaço de cana-de-açúcar após os processos de separação em fração medula e fibra foi submetido ao processos de polpação e branqueamento, para obtenção de polpas celulósicas. Estes dois últimos processos favoreceram o isolamento das fibras de celulose da biomassa vegetal o que está mostrado na Figura 4.19. Na primeira (Figura 4.19 - a) observa-se a estrutura fibrosa do material, onde cada fibra é uma célula vegetal. Na segunda (Figura 4.19 - b), aumento maior, é mostrada uma célula vegetal individual.

OBS:

1 μ m ____

5 μ m _____

50 μ m _____

Figura 4.19: Micrografia da polpa celulósica branqueada (a) e da fibra de celulose (b).

A polpa celulósica submetida ao processo de carboximetilação sofre mudanças estruturais. Como essa síntese se dá em meio heterogêneo, a celulose da polpa não é dissolvida, e a reação começa a ocorrer na superfície da fibra. Dependendo da extensão desta reação a estrutura da fibra pode ser totalmente ou parcialmente destruída. A Figura 4.20 apresenta

as micrografias das amostras de LiCMC (Figura 4.20 - a) e de NaCMC (Figura 4.20 - b) onde observa-se que a reação da carboximetilação ocorreu em ambos os casos. Nas Figuras 4.20 – a e b não se observa mais estrutura fibrosa das amostras. Com a formação da NaCMC a célula vegetal vai sendo destruída e pode-se observar a formação de estrutura irregular. A amostra de LiCMC se apresenta na forma de placas com um aspecto granuloso.

Figura 4.20: Micrografia da LiCMC (a) e NaCMC (b), ambas provenientes da polpa celulósica.

Com as reações de graftização ocorrem novas mudanças estruturais na amostra as quais são observadas nas Figuras de 4.21 a 4.25. Na amostra de LiCMC graftizada com HDI (síntese 1), Figura 4.21 - a, o material se apresenta granuloso e na Figura 4.21 - b (aumento maior) observa-se um aspecto fibroso embora as fibras vegetais (Figura 4.19 b) já foram totalmente destruídas. As amostras de LiCMC graftizadas com octadecilisocianato (síntese 3 e 4) possuem superfície granulosa (Figura 4.22 - a e 4.23 - b) ou na forma de placas (Figura 4.22 - b e Figura 4.23 - a).

Figura 4.21: LiCMC graftizada com HDI.

Figura 4.22: Micrografias das LiCMC graftizada com octadecilNCO.

a - LiCMC/octadecilNCO (síntese4)

b - LiCMC/octadecilNCO (síntese4)

Figura 4.23: Micrografias das LiCMC graftizada com octadecilNCO.

Abaixo estão as micrografias da NaCMC graftizadas com octadecilisocianato e HDI (Figura 4.24 e 4.25). A superfície dessas amostras se apresentam granulosa (Figura 4.24 - b) e com aspecto fibroso (Figura 4.25 - b).

a - NaCMC/octadecilNCO(síntese5)

b - NaCMC/octadecilNCO (síntese5)

Figura 4.24: Micrografias da NaCMC graftizada com octadecilNCO.

Figura 4.25: Micrografias da NaCMC graftizada com HDI.

De uma maneira geral, ocorrem visíveis mudanças morfológicas. Os produtos das sínteses apresentam superfícies irregulares e compostas por agregados. Estas mudanças estruturais das amostras de CMC e CMC graftizadas são mais uma evidência de ocorrência das sínteses.

4.14 - Análise elementar (EDX).

Realizou-se medidas de EDX com o objetivo de quantificação de teores de carbono, oxigênio e sódio nas amostras preparadas. Como a medida é realizada em uma área muito pequena, foram feitas quatro medidas em diferentes pontos da amostra. As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentam a média aritmética dos quatro valores, o desvio padrão obtidos e os valores calculados. Para algumas amostras não há uma concordância entre os valores experimentais e os calculados. Os valores calculados são apenas um referencial, pois pode ocorrer da amostra não ser totalmente homogênea. Além disso no cálculo teórico supôs-se total conversão das hidroxilas da CMC em uretanas fato que pode não ter ocorrido.

Tabela 4.15: Teores de carbono e oxigênio da LiCMC e seus derivados graftizados.

	LiCMC		LiCMC/HDI (síntese1)		LiCMC/OctadecilNCO			
	obtida	calcul.	obtida	calcul.	síntese3		síntese4	
%C	26,0±0,6	46,04	67,2±2,2	56,39	84,7±1,7	78,25	78,1±1,0	78,25
%O	74,1±0,6	53,96	32,8±2,2	43,61	15,3±1,7	21,75	21,8±1,0	21,75
Σ%	100,1	100	100	100	100	100	99,9	100

Da Tabela 4.15 observa-se que o teor de carbono aumenta e o de oxigênio diminui com a graftização da LiCMC. As porcentagens de C para a LiCMC são maiores para as reações de graftização com octadecilisocianato do que com HDI. Isso é, possivelmente, uma decorrência do fato do octadecilisocianato ter uma cadeia carbônica muito maior que o HDI.

Os dados obtidos para as amostras de NaCMC demonstraram a mesma tendência de aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio com a graftização (Tabela 4.16). Entretanto, observa-se que os teores de carbono, oxigênio e sódio são maiores para NaCMC/OctadecilNCO do que para NaCMC/HDI. Isso pode ser devido a baixo rendimento da reação de graftização com octadecilisocianato em relação ao HDI.

Tabela 4.16: Teores de carbono e oxigênio da NaCMC e seus derivados graftizados

	NaCMC		NaCMC/HDI (síntese2)		NaCMC/OctadecilNC O (síntese5)	
	obtido	calcul.	obtido	calcul.	obtido	calcul.
%C	27,4±1,4	41,56	64,3±3,9	53,48	56,3±6,5	76,77
%O	52,5±1,4	48,5	30,6±2,9	40,11	31,5±4,6	20,03
%Na	20,1±1,8	9,96	5,2±1,0	6,4	12,2±3,4	3,2
Σ%	100	100	100,1	100	100	100

Na graftização ocorre introdução de cadeias carbônicas na CMC. Para uma mesma unidade de volume, há um aumento da parte orgânica com a introdução das cadeias de hidrocarbonetos, desta forma, o teor de carbono aumenta e, conseqüentemente, o de oxigênio diminui. No caso da NaCMC graftizada o teor de sódio também diminui. A soma dos valores obtidos é 100% para cada medida. Esse resultado é mais uma evidência de ocorrência das reações de graftização.

4.15 - Análise de absorção atômica de lítio na LiCMC.

Na tabela abaixo (4.17), estão expressos os resultados da análise de lítio na LiCMC por absorção atômica.

Tabela 4.17: Absorção atômica de lítio da LiCMC

Amostras	Massa de LiCMC (g)	Concentração de lítio (mg/L)	Quantidade de lítio (%)	Quantidade calculada de lítio (%) para LiCMC (DS=1,13)
1	0,0030	1,90	3,17	3,0
2	0,0027	1,34	2,48	
3	0,0023	1,05	2,28	

A quantidade de lítio nas amostras de LiCMC, determinada através de análise de absorção atômica, demonstrou concordância com os valores obtidos por titulação condutimétrica (Parte Experimental, item 3.2.10) ficando em torno de 3% para DS=1,13.

V - MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

Para verificar a possibilidade de usar a CMC graftizada como eletrólito sólido polimérico, para aplicação em baterias de estado sólido ou dispositivos eletrocrômicos, as amostras na forma de pastilhas foram submetidas às medidas de condutividade. De todas as amostras analisadas somente a amostra de CMC/POP apresentou condutividade iônica como mostra a Figura 5.1.

Figura 5.1: Log (condutividade) versus temperatura para CMC/POP.

O aumento da temperatura provoca o aumento da condutividade iônica desta amostra de 10^{-7} S/cm a 56°C para 10^{-5} S/cm a 100°C (Tabela 5.1). Este aumento no valor da condutividade é observado em diversos tipos de eletrólitos sólidos a base de poliéteres e é provocado pelo aumento da mobilidade das cadeias destes últimos.

Tabela 5.1: Valores de resistência e condutividade para diferentes temperaturas para amostra de CMC/POP.

Temperatura (°C)	Resistência (ohm=1/S)	Condutividade (S/cm)
56	28410000	$2,52 \cdot 10^{-7}$
63	10540000	$6,79 \cdot 10^{-7}$
65	5156122	$1,39 \cdot 10^{-6}$
72	2392766	$2,99 \cdot 10^{-6}$
80	14393212	$4,97 \cdot 10^{-7}$
87	1016788	$7,03 \cdot 10^{-6}$
99	548165	$1,30 \cdot 10^{-5}$

A condutividade típica dos eletrólitos sólidos poliméricos está na faixa ⁽³⁰⁾ de $10^{-6} \leq \sigma \leq 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$. A condutividade da CMC/POP acima da temperatura de 60°C está nesta faixa, o que indica que em condições adequadas de temperatura esta amostra se comporta como um eletrólito. As outras amostras não apresentaram condutividade, a CMC embora possua oxigênios possivelmente não solvata os íons de lítio. As cadeias de hidrocarbonetos (HDI e octadecilisocianato) que foram introduzidas na estrutura de CMC não possuem oxigênio, portanto também não solvatam os cátions. Inicialmente pensou-se que a estrutura da celulose com pares de elétrons não compartilhados nas ligações éter e no oxigênio das hidroxilas, juntamente com os oxigênios do grupo carboximetila introduzidos na celulose, poderiam estar atuando como sítios de solvatação de íons lítio. Porém, nas condições empregadas, esse fato não se verificou. Já no caso do derivado graftizado com POP, pelas medidas de condutividade apresentadas sugere que os oxigênios da estrutura do poliéter são essenciais para a condução iônica.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

- 1 CARASCHI, José Cláudio. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1997. 188p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2 LIMA, A F.; GALLO, A. L.; NEVES, J.M.; DÁLMEIDA, M.L.O; MILANO, S. Solubilidade em soda a 1% como ensaio indicativo da degradação de material fibroso. **O papel**, p.48-52, 1980.
- 3 TRIANA, O; LEONARDO, M.; SAAVEDRA, F.; FERNÁNDEZ, N.; GÁLVEZ, G.; PEÑA, E. **Atlas: Del Bagazo de la Caña de Azucar.** México, GEPLACEA, 1990. 143p.
- 4 CURVELO, Antonio Aprígio da Silva. **Processos de deslignificação organossolve.** São Carlos, 1992. 94p. Tese (Livre docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 5 PATURAU, J.M. **By-products of the cane sugar industry – an introduction to their industrial utilization.** 3.ed. Amsterdam, Elsevier, 1989. 435p.
- 6 INSTITUTO CUBANO DE INVESTIGACIONES DE LOS DERIVADOS DE LA CANÑA DE AZÚCAR (ICIDCA). **La Industria de los derivados de la caña de azúcar.** Havana, Editorial Científico – Técnica la Havana, 1989. Pt.2, cap.4.
- 7 JOAQUIM, Ana Paula. **Estudo das etapas de ativação no processo de benzilação da polpa de medula de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1997. 78p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 8 FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure reactions.** Berlin/New York, Walter de Gruyter, 1984. v.1.
- 9 INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA. **Celulose e papel.** São Paulo, IPT, 1988. v.1.
- 10 TASKER, S.; BADIYAL, J.P.S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R.W. Hidroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v.35, n.22, p.4717-4719, 1994.
- 11 BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, p.967-979, 1992.

- 12 BARRY, A J.; PETERSON, F. C.; KING, A J. X-ray studies of reactions of cellulose in non-aqueous systems. **The Journal of the American Chemical Society**, v.58, n.1, p.333-337, 1936.
- 13 REDKO, B. V. P.; MAGGION, R.; BUGAJER, S. A influência da deslignificação e do branqueamento na cristalinidade da celulose. **O Papel**, p.51-53, 1979.
- 14 HERMANS, P. H.; WEIDINGER, A. Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis. **Journal of Applied Physics**, v.19, p.491-506, 1948.
- 15 MORAIS, Luis Carlos. **Estudos sobre a preparação e caracterização de materiais absorventes a partir dos polissacarídeos quitina e celulose**. São Carlos, 1999. 97p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 16 LAGE, Laércio Gomes. **Caracterização de poliuretanas por espectroscopia vibracional e análise térmica**. São Paulo, 1999. 66p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- 17 REGIANI, A.M.; PAWLICKA, A.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A.; LENEST, J.F. Hidroxietilcelulose enxertada com poliéteres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n.3, p. 45-50, 1999.
- 18 BORSA, J.; REICHER, J.; RUSZNÁK, I. Studies on the structural aspects of carboxymethylcellulose of low degree of substitution. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.26, n.3, p.261-275, 1992.
- 19 ISHIZU, A. Chemical modification of cellulose. In: HON, D. **Wood and cellulosic chemistry**. Tokyo, Marcel Dekker, 1991. v.1, p.525.
- 20 SIMAL, A I. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos, DEMA/UFSCar, 1992. 106p.
- 21 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**. New York, John Wiley & Sons, 1994. 158p.
- 22 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York, John Wiley & Sons, 1975. p. 90v-100v.
- 23 CHAUDHARI, S.N.K.; GOUNDEN, K. C.; SRINIVASAN, G. High Resolution ¹³C-NMR Spectroscopy of Sodium Carboxy Methyl Cellulose. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.25, n.1, p.337-342, 1987.

- 24 BAAR, A.; KULICKE, W. M.; SZABLIKOWSKI, W.; KIESEWETTER, R. Nuclear magnetic resonance spectroscopic characterization of carboxymethylcellulose. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.195, p.1483-1492, 1994.
- 25 MACIEL, E. G.; HAW, J. F.; SMITH, D. H.; GABRIELSEN, B. C.; HATFIELD, G. R. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of herbaceous plants and their components, using cross polarization and magic-angle spinning. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.33, p.185-191, 1985.
- 26 HAW, J. F.; MACIEL, G. E. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance spectrometric study of wood and wood pulping with cross polarization and magic-angle spinning. **Analytical Chemistry**, v.56, p.1323-1329, 1984.
- 27 MCCORMICK, C. L.; WILLIAMSON, S. L. Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/N,N-dimethylacetamide. **Pure and Applied Chemistry**, v. A35, n.12, p.1915-1927, 1998.
- 28 HILLER, W.; GÄHDE, J.; GEHRKE, R. NMR studies on the structure of linear polyurethanes and their interactions with chromium (III) chloride. **Makromolekulare Chemie**, v. 191, p.1335-1345, 1990.
- 29 DÉSILETS, S. S.; VILLENEUVE, S.; LAVIOLETTE, M.; AUGER, M. 13C-NMR spectroscopy study of polyurethane obtained from azide hydroxyl-terminated polymer cured with isophorone diisocyanate (IPDI). **Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry**, v.35, p.2991-2998, 1997.
- 30 CHANDRASEKHAR, V. Polymer solid electrolytes: synthesis and structure. **Advanced in Polymer Science**, v.135, p.139-205, 1972.

VI - CONCLUSÕES

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado para a obtenção de polpas celulósicas. Estas polpas podem ser um substrato para a obtenção de produtos tais como carboximetilcelulose e outros derivados da celulose.

Os dois processos de polpação - etanol/água e soda/antraquinona – possuem características bem diferenciadas em relação a solubilização de polioses e lignina. O processo etanol/água não é eficiente utilizando-se material pré-hidrolizado uma vez que as reações de degradação da lignina são dificultadas apresentando a polpa um alto teor de lignina. A etapa de pré-hidrólise é interessante apenas quando é empregado o processo soda/antraquinona produzindo uma polpa com baixo teor de lignina e elevado teor de celulose.

As caracterizações por infravermelho e RMN ^{13}C no estado sólido confirmam a formação de CMC e CMC graftizada. Os espectros apontam as bandas características de CMC como também de CMC graftizada com isocianatos.

As determinações de ganho de massa não permitem uma avaliação precisa do grau de carboximetilação e graftização das amostras, devido a degradação e incorporação de materiais (tais como solvente e sais) ao produto final.

As análises por MEV mostraram desagregação da estrutura fibrosa (típica da polpa celulósica) com as reações de carboximetilação e graftização. Em todas amostras a estrutura de fibra vegetal se perdeu restando uma superfície irregular e com um aspecto granuloso.

A análise térmica sugere a presença de transição vítrea da CMC e CMC graftizada. Os valores de temperatura de transição da CMC graftizada são inferiores aos da CMC. A ordem de grandeza dos valores de ΔC_p estão condizentes com os valores encontrados na literatura para hidroxietilcelulose graftizada com diisocianato.

A amostra de NaCMC graftizada com isocianato de poli(óxido de propileno) apresentou condutividade na faixa dos eletrólitos sólidos

poliméricos. Isto indica que a graftização com isocianatos com cadeia de poliéter favorecem a solvatação e mobilização dos íons de lítio.