Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

USP/IFSC/SBI
8-2-000889

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ABSORVENTES ATRAVÉS DA CARBOXIMETILAÇÃO DE POLPA ETANOL/ÁGUA DE MEDULA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

CIBELE MARISA FRANCO MARTINEZ

Dissertação Apresentada à Área Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais, EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do Título em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador : Prof.Dr.Sérgio Paulo Campana Filho

São Carlos -1996

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

Área Interunidades
Ciência e Engenharia de Materiais
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1.465
CEP 13560-970 São Carlos - SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 274.9285

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho

Profa. Dra. Elisabete Frollini

Prof. Dr. Amadeu José Montagnini Logarezzi

Agradecimentos

Ao Prof Dr.Sérgio Paulo Campana Fillho pela orientação.

As orientações "extras" recebidas no desenvolvimento deste trabalho, principalmente por parte dos professores doutores : Elisabete Frollini ,Rosário Suman Bretas e José Augusto Marcondes Agnelli.

Aos colegas do Grupo de Físico-química, sobretudo a amiga Roberta Signini que sempre ajudou nas dificuldades experimentais sem pedir nada em troca.

Ao amigo Jose Manuel Goes pelas impressões coloridas da dissertação.

À Sra.Elizabeth Greta Arens pela contribuição na impressão final dos anexos.

À todas as pessoas que contribuiam de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório de ensino pelas prestação de serviços das análises de infravermelho e ressonância magnética nuclear

À CAPES pelo apoio financeiro recebido.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS iii

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS v

RESUMO vi

ABSTRACT viii

CAPÍTULO I -INTRODUÇÃO 1

1.1- COMPOSIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR 1

1.2- CELULOSE 3

1.3- DERIVADOS DA CELULOSE 7

1.3.1-CARBOXIMETILCELULOSE 8

1.4- GÉIS 12

1.4.1-CLASSIFICAÇÃO DE GÉIS 16

1.4.2-CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL 19

1.4.3-PROPRIEDADES DOS GÉIS 20

1.4.4-TRANSIÇÃ0 DE FASE 21

1.5 - PARÂMETROS DETERMINANTES DO INCHAMENTO DO INCHAMENTO DE GÉIS DE CMC 22

CAPÍTULO II-OBJETIVOS.....24

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....25

3.1 - ORIGEM DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR.....25

3.2- PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....25

3.3- CARACTERIZAÇÃO DA MEDULA EXTRAÍDA.....26

3.3.1-DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....27

3.3.2-DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS.....27

3.3.3-DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA
KLASON INSOLÚVEL.....28

3.3.4- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HOLOCELULOSE.....29

3.5- POLPAÇÃO ETANOL/ÁGUA.....30

3.5.1-BRANQUEAMENTO DAS POLPAS.....30

3.5.2-GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA
POLPA BRANQUEADA.....31

3.6- SÍNTESE DA CARBOXIMETILCELULOSE.....32

3.7- CARACTERIZAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE
DE SÓDIO.....34

3.7.1-DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE
RETENÇÃO DE ÁGUA.....34

3.7.2-DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE RETENÇÃO DE SAL.....35

3.7.3-SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....35

3.7.3.1-SOLUBILIDADE EM NaOH.....36

3.7.4-DETERMINAÇÕES DE GRAU DE SUBSTITUIÇÃO.....36

3.7.4.1-DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA.....36

3.7.4.2-DETERMINAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR DE PRÓTON.....37

3.8- ANÁLISES TÉRMICAS.....39

3.8.1-ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA.....39

3.8.2-ANÁLISE DIFERENCIAL CALORIMÉTRICA
DE VARREDURA.....39

3.9- MICROSCOPIA ELETRÔNICA
DE VARREDURA (MEV).....40

3.9.1-ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DE
INFRAVERMELHO.....40

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1-OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA
MATÉRIA-PRIMA.....41

4.1.1- POLPAÇÃO ETANOL/ÁGUA DE MEDULA.....42

4.1.2-BRANQUEAMENTO DAS POLPAS.....45

4.1.3-GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA POLPA BRANQUEADA.....46

4.2-SÍNTESE DA CARBOXIMETILCELULOSE.....47

4.3-INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE ETERIFICANTE SOBRE PROPRIEDADES ABSORVENTES....49

4.4-INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ABSORVENTES....54

4.5.1-CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES ABSORVENTES DE CARBOXIMETILCELULOSE....56

4.5.1.1-DETERMINAÇÃO DE GRAU DE SUBSTITUIÇÃO(DS)....57

4.5.1.2-DS POR CINZAS....57

4.5.1.3-DS POR ^{1}HRMN....60

4.5.1.4-SOLUBILIDADE EM MEIO AQUOSO ALCALINO....67

4.6-ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO....69

4.7-ANÁLISE TÉRMICAS....74

4.7.1-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA....74

4.7.2-ANÁLISE DIFERENCIAL DE VARREDURA....76

4.8-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA....77

4.9 -ESTIMATIVAS DE OUTRAS PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO INCHAMENTO....83

4.9.1-CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL ABSORVENTE....83

4.9.5-GEL FÍSICO OU COVALENTE....85

4.9.5.1-INTERCRUZAMENTO QUÍMICO VIA ÉSTER....88

4.9.5.1-INTERCRUZAMENTO QUÍMICO VIA ÉSTER.....88

4.9.5.2-INTERCRUZAMENTO FÍSICO.....89

5.0-CONCLUSÕES.....90

6.0-SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABLHOS.....94

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....95

ANEXOS

ANEXO I- Valores de [η]C correspondentes a η_{rel}.....100

ANEXO II- FÓRMULA DE MARTIN.....101

ANEXO III-ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....102

ANEXO IV-ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....109

ANEXO V-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....115

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura da celulose 4

FIGURA 2 - Interações entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose :
A-pontes de hidrogênio intramoleculares
B-pontes de hidrogênio intermoleculares.....4

FIGURA 3 - Formação estrutural da fibra de ceulose.....5

FIGURA 4 - Tipos de polpa.....6

FIGURA 5 - Representação esquemática de estruturas.....10

FIGURA 6- Representação esquemática do copolímero de Divilbenzeno-Estireno.....17

FIGURA 7- Representação esquemática do copolímero de acrilamida.....17

FIGURA 8 - Representação esquemática de Álcool Polivinílico.....18

FIGURA 9- Representação esquemática de formação de redes poliméricas covalentemente entrecruzadas.....19

FIGURA 10 - Etapas de preparação do bagaço até a obtenção de medula.....26

FIGURA 11 - Variações do índice de retenção de água (WRV %) e de solução aquosa de NaCl a 1% em função da concentração de ácido cloroacético (mol/l) empregado na preparação dos produtos absorventes.....50

FIGURA 12 - Variações dos índices de retenção de água (WRV%) e de sal (SRV%) em função do tempo de reação de carboximetilação.....55

FIGURA 13 - Espectro de ^{1}HRMN da CMC 090-4 (DS=0.76).....62

FIGURA 14 - Sinais referentes ao prótons carboximetílicos.....62

FIGURA 15 - Sinais referentes aos prótons ligados diretamente ao esqueleto da anidroglicose. (CMC 090-4).....63

FIGURA 16 -Solubilidade em água e em meio aquoso alcalino (NaOH) em função do tempo de reação das amostras.....68

FIGURA 17 - Termogramas de DSC da polpa branqueada inchada e 090-4....76

FIGURA 18 - Representação da fotomicrografia da polpa etanol /água nos aumentos de 200 × , 2000× e 10000×.....78

FIGURA 19 - Representação da fotomicrografia da MEXBRAN nos aumentos de 200 × , 2000× e 10000×.....79

FIGURA 20 -Representação da fotomicrografia da amostra 018-5(CMC solúvel) nos aumentos de 200 × , 2000× e 10000×.....80

FIGURA 21 - Representação da fotomicrografia da amostra 090-5 nos aumentos de 200 × , 2000× e 10000×.....81

FIGURA 22- Representação dos monômeros em crescimento das cadeias.....85

FIGURA 23- Representação da cadeia polimérica num estado líquido viscoso.....86

FIGURA 24- Representação da conformação das cadeias poliméricas formando uma estrutura do tipo gel 86

FIGURA 25- Representação da rede polimérica totalmente intercruzada.....87

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Capacidade de absorção de diversos absorventes.....13

TABELA II - Concentrações de ácido cloroacético e tempo de reação das síntese de carboximetilcelulose.....33

TABELA III - Teores percentuais médios dos componentes do bagaço.....41

TABELA IV - Condições experimentais das polpação etanol/água de medula de bagaço de cana de açúcar.....43

TABELA V - Análise química da polpa etanol/água.....44

TABELA VI -Caracterização da polpa branqueada.....45

TABELA VII - Dados obtidos durante determinação de DP.....46

TABELA VIII- Propriedades absorventes, solubilidade e graus de substituição dos produtos obtidos nas sínteses de CMC em função da concentração de ácido cloroacético e tempo de reação de carboximetilação 48

TABELA IX - Propriedades absorventes, solubilidade e graus de substituição dos produtos obtidos nas sínteses de CMC em função da concentração de ácido cloroacético.....50

TABELA X - Propriedades absorventes, solubilidade e graus de substituição dos produtos obtidos nas sínteses de CMC em função do tempo de reação de carboximetilação.....54

TABELA XI -Relações molares de ácido cloroacético (ClAcOH), hidróxido de sódio (NaOH) [(a)] e celulose empregadas na obtenção de carboximetilcelulose....59

TABELA XII -Valores de graus de substituição (DS) das amostras de carboximetilcelulose determinados através da técnica de cinzas e por análises de ^{1}HRMN.....65

TABELA XIII - Solubilidade em água e em meio aquoso alcalino de amostras de carboximetilcelulose com propriedades absorventes.....67

TABELA XIV- Frequências de absorção do grupo carbonila (C = o) em ácidos carboxílicos (RCOOH), carboxilatos ($RCOO^{(-)}$) e ésteres carboxílicos (RCOOR”).....71

TABELA XV- Temperatura de perda máxima de massa obtida através da análises termogravimétrica.....74

TABELA XVI- Capacidade de absorção de água pura (g/g) para diversos produtos.....84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DP : Grau de polimerização

CMC : Carboximetilcelulose

CMC-Na : Carboximetilcelulose de Sódio

DS : Grau de substituição

t_n : Tempo de efluxo da solução

h : Constante de calibração do viscosímetro

η_{rel} : Viscosidade relativa

C : Concentração da solução

$|\eta|$: Viscosidade intrínsica

WRV : Índice de retenção de água

SRV : Índice de retenção de solução salina

^{1}HRMN : Ressonância magnética nuclear protônica

v/v : volume/volume

D_2SO_4 : Ácido Sulfúrico Deuterado

D_2O : Água Deuterada

MEX : Medula extraída seca

MEXBRAN : Polpa branqueada de medula

[ClAcOH] : Ácido Cloroacético

RESUMO

Este trabalho relata o uso de polpa etanol /água de medula em um estudo que visa obter e caracterizar carboximetilcelulose substancialmente insolúvel, destinada a aplicação como material absorvente. Em um experimento típico a reação de carboximetilação de polpa etanol / água branqueada de medula de bagaço foi realizada em suspensão de isopropanol /água de 1 : 8 (m/m) a 80 ° C por 4 horas empregando relação molar de celulose / hidróxido de sódio / ácido monocloroacético de 1 / 5.4 / 8.8.

Os produtos foram caracterizados quanto a presença de grupos funcionais característicos; grau médio de susbstituição (DS); solubilidade em água e em solução aquosa alcalina; capacidade de retenção de água e de solução salina; morfologia e estabilidade térmica. As técnicas instrumentais empregadas nessas caracterizações incluem as espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) e de infravermelho (i.r); microscopia eletrônica de varredura (MEV); termogravimetria (ATG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O material com melhores características foi obtido quando a condição acima descrita para a reação de carboximetilação foi aplicada e corresponde a um produto muito pouco solúvel ($S_{H2O} < 2\%$) com características absorventes superiores às da matéria-prima.Foram realizadas outras oito sínteses empregando diferentes concentrações de ácido monocloroacético e outros tempos de reação. Todos os produtos apresentam o efeito polieletrólito , mas suas capacidades de inchamento não dependem de forma simples dos graus médios de susbtituição.

As capacidades de retenção de água apresentadas pelos produtos deste trabalho parecem resultar de um compromiso entre variáveis da reação, quantidade e distribuição de grupos iônicos ao longo das cadeias e grau de intercruzamento.

Nossos resultados não permitem concluir se os materiais correpondem a cadeias poliméricas intercruzadas física ou covalentemente, pois a ocorrência de ligações de intercruzamento do tipo éster não pode ser descartada, mas a confirmação de sua presença por espectroscopia de infra-vermelho é prejudicada pela extensa superposição de bandas na região de interesse.

Apesar do emprego de fontes convencionais de celulose em condições semelhantes de síntese resultar em produtos com características muitos superiores àquelas apresentadas pelos produtos deste trabalho, consideramos que nossos resultados são promissores. Por um lado, devem ser consideradas a disponibilidade e abundância da matéria-prima que podem significar um custo relativamente baixo quando comparado ao de fontes convencionais de celulose. Por outro lado, o emprego de polpas de bagaço em lugar de madeiras pode ter um impacto ecológico muito positivo dada a possibilidade de preservação de reservas florestais. Finalmente é necessário ressaltar que a qualidade dos produtos obtidos depende das características da matéria-prima empregada, principalmente grau de polimerização da celulose obtida por polpação. Nesse sentido, o emprego de outros processos de polpação e branqueamento que reduzam a degradação das cadeias de celulose melhorarão as características das polpas de medula e, por consequência, as propriedades absorventes da carboximetilcelulose insolúvel obtida.

ABSTRACT

This work describes the use of ethanol / water pulps of pith in a study aiming the obtention and characterization of substantially insoluble carboxymethylcellulose for application as an absorvente material. In a typical experiment the carboxymethylation reaction of bleached ethanol / water pulp occurred at 80 °C for 4 hours in isopropanol/ water suspension 1 : 8 (w/w) employing a cellulose / sodium hydroxide / monochloroacetic acid molar ratio of 1.0 / 5.4 / 8.8.

Characterizations were made through the determinations of the presence of characteristic functional groups; degree of substitution (DS); solubility in pure water and alkaline aqueous solution; water and saline aqueous solution retention capacity; morphology and thermal stability of the obtained products. Infra-red (i.r.) and nuclear magnetic ressonance (NMR) spectroscopies; scanning electronic microscopy (SEM); thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed for these characterizations.

The material with the best absorbent characteristics was obtained through the application of the condition above described for the carboxymethylation reaction. This is a very insoluble product ($S_{H2O} < 2\%$) with a much higher water retention capacity than unreacted pulp employed as raw material. Other eight products were prepared through the application of different concentrations of monochloroacetic acid and variable reactions times. All products manisfested the polyelectrolyte effect, but their water retention capacities seem to depend on the degree of substitutioin in a complex way.

Water retention capacities of the products of this work seem to be the result of a compromise among the parameters of the carboxymethylation reaction, the content and distribution of ionic groups and the degree of crosslinking.

From our results it can not be concluded if the materials correspond to physically or covalently crosslinked polymeric chains since the occurrence of ester bonds as crosslinkers can not be discarded, but its detection in the infra-red spectra is difficult as a consequence of the extensive superposition of bands in the region of interest.

Although the use of conventional sources of cellulose in conditions similar to those described here result in products of superior quality we believe that pith can be a good alternative raw material for the obtention of carboxymethylcellulose with absorbent characteristics. In Brazil it is available as a very abundant and low cost raw material derived from the industries which process sugar cane for the production of ethanol and sugar and its utilization in place of wood pulps may also represent ecological advantages as forest preservation will be favoured. Finally it is worthwhile to remember that the quality of the products also depends on the raw material characteristics, mainly on the degree of polymerization of the cellulose obtained after pulping. So the use of the other pulping and bleaching processes which minimize chain degradation will certainly result in better pulps from pith and as a consequence materials with better absorbent characteristics will be prepared.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1-COMPOSIÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

O bagaço de cana de açúcar é uma fonte agrícola muito rica em celulose, sendo um material abundante e acessível em nosso país. Atualmente, a maior parte do bagaço é empregado como combustível nas caldeiras das usinas açucareiras e apenas as sobras são vendidas às fabricas de celulose.

Devido às suas características químicas, o bagaço é uma fonte importante de celulose podendo ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas e industriais tais como: papéis, papelões , materiais compósitos e aglomerados. [1]

Além disso, o bagaço possui uma grande vantagem sobre outras matérias-prima agrícolas: não exige esforços especiais para sua coleta, já que resulta da moagem do colmo de cana.

O bagaço de cana é o resíduo fibroso do talo de cana de açúcar após moagem para extração do caldo em destilarias de álcool e usinas de açúcar e álcool. Este material é constituido por: [2]

fibras: correspondem à 50% em peso seco do talo , fazem parte das células cilíndricas da casca e tecidos vasculares ; conferem rigidez às paredes dos tecidos e são mais resistentes aos ataques de agentes químicos do que qualquer outro material na planta.

medula: corresponde a 30% em peso do talo seco, fazendo parte das células parenquemantosas mais internas, apresentando-se macias e de paredes finas;tem as funções de sustentação e condução dos alimentos e outros produtos ao longo do talo da planta.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

A fibra verdadeira e a medula têm quase que a mesma composição química mas suas estruturas diferem muito. [2]

As fibras apresentam um razão elevada de comprimento/diâmetro (aproximadamente 70) e um coeficiente de expansão e contração relativamente alto sob molhamento e secagem subsequente. Por outro lado, as células de medula são de tamanho irregular, sendo caracterizadas por tenderem a enfraquecer qualquer polpa onde forem incorporadas e por apresentarem a capacidade de absorver líquido em uma proporção várias vezes maior que seu próprio peso.[2] Do ponto de vista de sua composição química, o bagaço é um material lignocelulósico constituído basicamente por celulose, polioses, lignina e constituintes de menor massa molar.

A celulose é uniforme em todos os vegetais, já lignina e polioses variam em proporção e em composição química.

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar.

As polioses, também conhecidas como hemiceluloses , também são polissacarídeos porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de açúcares. São compostas por cadeias ramificadas e de baixa massa molecular, podendo ser decompostas a açúcares e furfural [2]

A lignina é um polímero amorfo de composição química complexa que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Desta forma, age como um agente de endurecimento e como uma barreira à degradação enzimática da parede celular, estando ligada quimicamente às polioses.[3]

O bagaço de cana de açúcar apresenta aproximadamente 21% de lignina e 60% de celulose.

Os constituintes de menor massa molar incluem compostos orgânicos com diversas funções químicas e, em quantidade menor,compostos inorgânicos.Estão divididos em 2 categorias: extrativos e não extrativos. [4]

Os extrativos são removíveis com água e solventes orgânicos neutros, incluem resinas , açúcares, oligossacarídeos, ceras , ácidos graxos, etc.Os não-extrativos não são removidos por solventes e ocorrem no bagaço em teores inferiores à 1%, correspondendo a compostos inorgânicos e cinzas.

1.2-CELULOSE

Celulose é o constituinte principal do tecido vegetal ,sendo considerado o composto orgânico mais abundante na natureza. Raramente ocorre no estado puro, mas é geralmente encontrada combinada com lignina ,polioses , gomas, taninos, gorduras, etc.

A fração de celulose de todos os tecidos de planta é basicamente a mesma substância química, consistindo de longas cadeias de anidroglicose formando uma estrutura macromolecular. Desta forma, a celulose pode ser descrita como um polímero linear cuja unidade repetitiva é a celobiose , um dissacarídeo apresentando duas unidades de anidroglicose(Figura 1)unidas por ligações glicosídicas β(1-4) que conferem rigidez às cadeias e as orientam convenientemente para o estabelecimento de pontes de hidrogênio inter-cadeias. Na amilose as unidas por ligações α(1-4) que conferem maior flexibilidade às cadeias desse polissacarídeo.

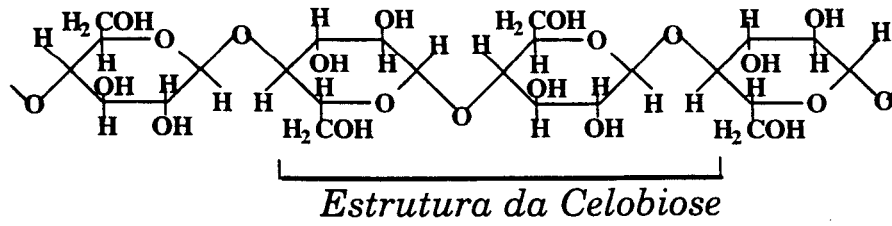


Figura 1: Estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose

Na celulose ocorrem interações entre grupos OH que participam de pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de anidroglicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de anidroglicose de moléculas adjacentes) [5] (Figura 2).

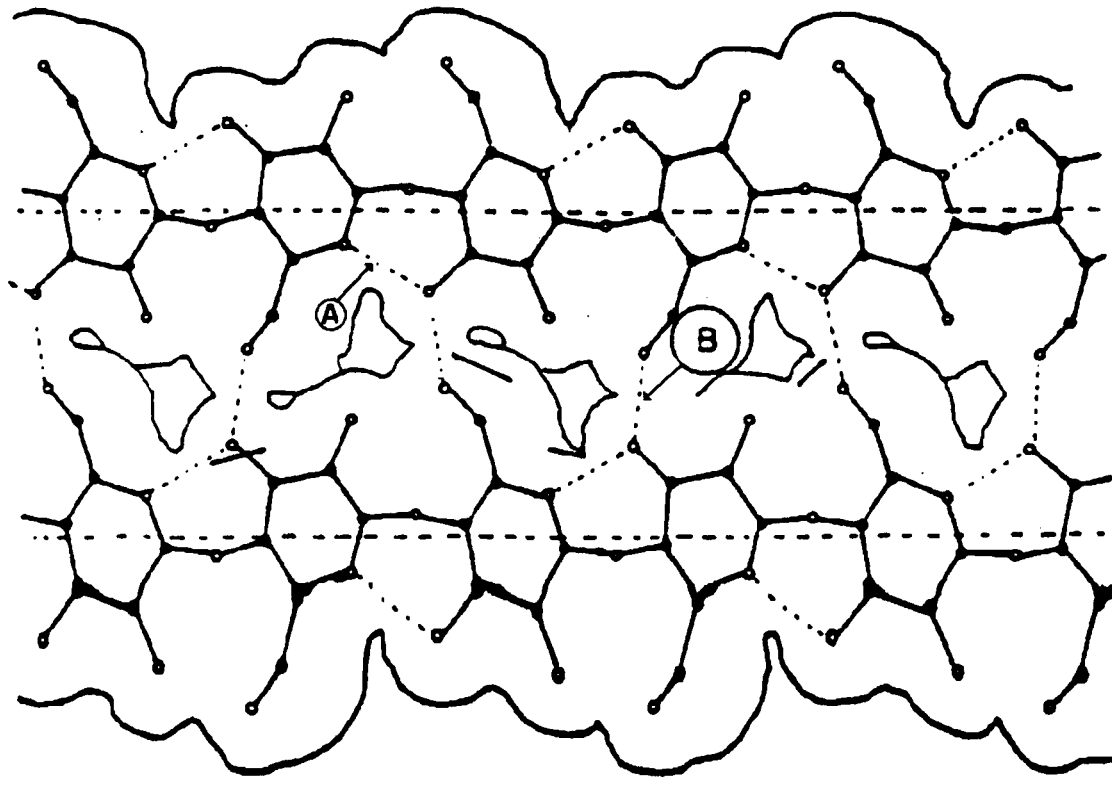


Figura 2- Interações entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose
A-pontes de hidrogênio intramoleculares
B-pontes de hidrogênio intermoleculares

O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal. Dessa forma, as moléculas de celulose se alinham formando microfibrilas as quais formam fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra vegetal (Figura 3)[5].

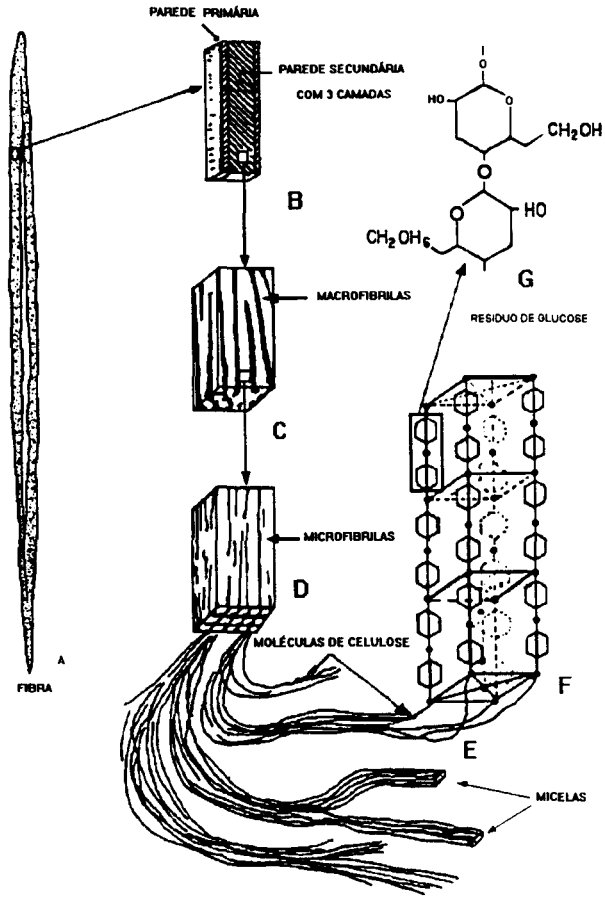


FIGURA 3 : Formação estrutural da fibra de celulose

As fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) que aumentam sua resistência à tração , ao alongamento e à solvatação e ,em menores proporções, de regiões amorfas (desordenadas) que lhes conferem flexibilidade. [4]

A massa molecular da celulose varia muito (desde 50.000 até 2,5 milhões de g/mol) dependendo da origem da amostra e tratamentos aos quais foi submetida. [2]

O grau médio de polimerização(DP) da celulose diminue muito com tratamentos químicos intensos, tais como processos de polpação e branqueamento [6] A celulose do bagaço é constituída de cadeias poliméricas com massa molecular na faixa de 300.000-500.000 g/mol [4,5], sendo mais elevado na fibra e menor na medula.

A utilização da celulose para a produção de derivados requer que esta seja obtida em forma pura. Os processos de polpação são realizados a fim de remover a maior quantidade possível de lignina , com menor prejuízo para a fração de polissacarídeo, ou seja, durante o processo de polpação a lignina é solubilizada pela degradação e/ ou derivatização, liberando fibras de celulose para manufatura de derivados.

Existem diversos tipos de polpação, que são classificados de acordo com:-[6]

- **Rendimento da polpa**: mecânico, termo, quimiomecânico, semiquímico, químico de alto rendimento, químico e químico para polpa de dissolução.
- **pH do processo**: ácido, neutro e alcalino

Destas, a produção de polpa pelo processo químico responde por aproximadamente 67% da produção mundial, sendo o restante distribuído entre: polpa mecânica(21%); polpa para dissolução (4%); outras polpas (8%).

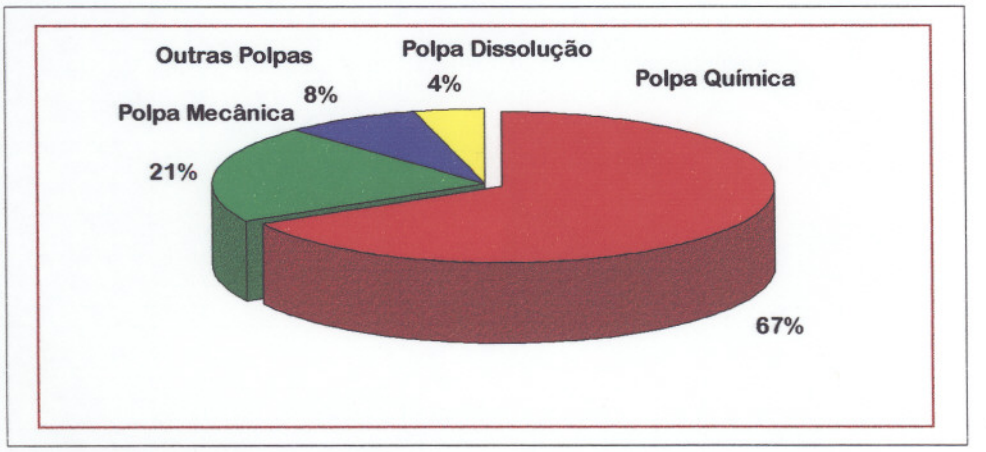


FIGURA 4 : Tipos de Polpa

Processos químicos produzem polpas de tipos diferentes e altamente deslignificadas, por esta razão são os mais indicados para a obtenção de polpas para a produção de derivados químicos da celulose(carboximetilcelulose(CMC), acetato, etil celulose e outros.) Destes tipos de processos os mais empregados são: soda, sulfato, sulfito e organossolve.[6]

1.3-DERIVADOS DE CELULOSE

A celulose é principalmente utilizada na produção de papel e papelão,mas podem ser preparados vários tipos de derivados celulósicos Desta forma, os seguintes podem ser obtidos a partir desta : [7]

-**Ésteres**: São formados a partir da reação da celulose com ácidos orgânicos e inorgânicos, entre os mais importantes incluem-se : nitratos, acetatos e xantatos de celulose.

- **Copolímeros Enxertados (graftizados)**: são compostos constituídos de uma cadeia principal do polímero natural que sustenta as cadeias laterais de polímeros sintéticos, tais como acrilonitrila ou ésteres de acrilatos que são covalentemente ligados à cadeia principal. Pela graftização da celulose modifica-se seu comportamento e propriedades, podendo-se obter produtos com propriedades superabsorventes.

- **Éteres**: são obtidos a partir da reação de celulose e agente eterificante, com ou sem consumo de álcali:

- **sem consumo de álcali** : o processo ocorre a partir da reação de adição, onde pequenas quantidades de NaOH são acrescentados para inchamento e ativação da celulose.

A eterificação ocorre empregando epóxidos ou compostos α- , β- insaturados.Entre os produtos obtidos a partir desta reação podem ser citadas as hidroxialquilceluloses do tipo cianoetilcelulose e hidroxietilcelulose.

- **com consumo de álcali** : Ocorre reação entre álcali celulose e alquil halogênio na presença de álcoois (metanol, etanol) e dialquil ésteres. Este processo é aplicado a éteres como : metilceluloses, etilcelulose e carboximetilcelulose.

Éteres celulósicos são derivados importantes por apresentarem propriedades que os qualificam como espessantes , agentes controladores de fluxo , protetores coloidais, aglutinantes , formadores de filmes e termoplásticos.[8]Estas características os tornam adequados para aplicações em diversas indústrias como a de alimentos, tintas, fluidos para perfuração de poços de petróleo, papel , cosméticos , farmacêutica , adesivos, impressão, agricultura, cerâmica,têxteis e materiais de construção. [8]

Outros tipos de éteres celulósicos são pouco solúveis mas apresentam alto grau de inchamento ,sendo aplicáveis em produtos absorventes descartáveis , tecidos ou como aditivos para melhorar a umidade de terras.[9] Estes são obtidos a partir do entrecruzamento da celulose acompanhada do seu inchamento intracristalino em contato com a água ou inchamento intercristalino em contato com reagentes externos como epicloroidrina ,formaldeído , metilol- uréia , aminas cíclicas, entre outros.[9]

1.3.1- CARBOXIMETILCELULOSE

A carboximetilcelulose é preparada a partir de reação entre celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético, através de 2 etapas : [8]

1ª Etapa : Impregnação da celulose com NaOH

Nesta etapa ocorre o inchamento, facilitando o acesso de reagente eterificante e ocorrendo ativação pela formação de álcali-celulose.

$$RcellOH + NaOH \rightarrow RcellOH.NaOH + H_2O$$

2ª Etapa: Eterificação do álcali-celulose

$$RcellOHNaOH + ClCH_2COO^-Na^+ \rightarrow R\text{-}cell\text{-}O\text{-}CH_2COONa + \text{subprodutos}$$

cloroacetato de sódio — Carboximetilcelulose de sódio

É importante lembrar que essa reação pode ser realizada tanto em fase sólida como em suspensão de misturas hidroalcóolicas empregando álcool t-butílico, isopropílico ou etilílico. Além disso, paralelamente ocorre formação de glicolato de sódio como subproduto de acordo com:

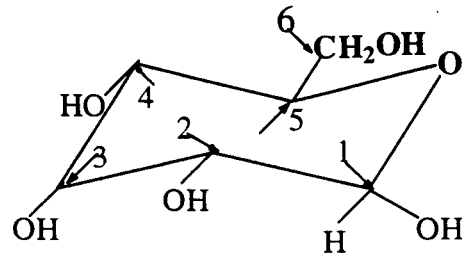
$$Cl\,CH_2COO^-\,Na^+ + NaOH \rightarrow HOCH_2\,C\,OO^-\,Na^+ + NaCl$$

glicolato de sódio

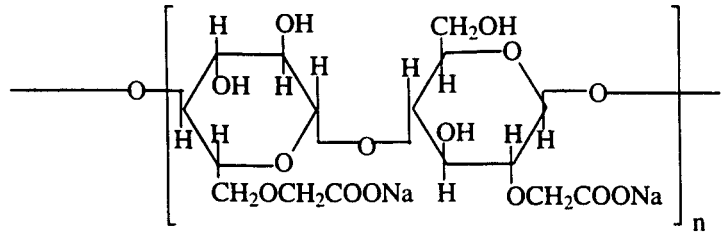
Nas reações de obtenção da CMC as três posições possíveis para derivatização na celulose são os grupos OH nos carbonos 2,3 e 6 sendo a ordem de decrescente de reatividade a seguinte: C-2 ,C-6>>C-3.[8] (Figura 5a)

A carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) é um polieletrólito aniônico (Figura 5b), cujas propriedades permitem aplicações como agente espessante , emulsionante, adesivo , aglutinante , umectante , dispersante. etc.

Suas propriedades, assim como sua aplicações industriais , são muito dependentes do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias. Além disso, estas também dependem do tipo de material constituinte da polpa de partida [10] e, de acordo com o material de origem, resulta em produtos com diferentes propriedades.



(a)



(b)

FIGURA 5: Representação esquemática de estruturas

(a)Representação conformacional do anel da anidroglicose com a respectiva numeração correspondente aos átomos de carbono.
(b) Representação esquemática da estrutura primária de Carboximetilcelulose de Sódio.

O grau de substituição (DS) é definido pelo número médio de grupos carboximetila que substituem as hidroxilas por unidade de anidroglucose. Quando os grupos carboximetila substituem as hidroxilas das posições 2, 3 e 6 de todas as unidades de anidroglucose se obtem um DS máximo de valor 3. No caso da Figura 5, DS assume o valor médio de 1, já que apenas uma hidroxila de cada uma das unidades foi substituída por carboximetila.

Numa mesma molécula podem existir regiões de diferentes DS pelo fato da distribuição de substituintes não ser uniforme.

Isto é consequência das reatividades diferentes das hidroxilas nas posições 2-,3- e 6. Outro fator determinante na distribuição de grupos carboximetila é a acessibilidade dos reagentes a diferentes regiões da estrutura da celulose. Isto ocorre porque na celulose encontram-se regiões de alta cristanilidade e regiões amorfas.

CMC de DS > 0.5 é solúvel em água e forma soluções homogêneas e viscosas. Esta característica depende do grau de dispersão do polímero neste solvente e varia em função do DS e do DP do produto.

Quanto maior DS e / ou uniformidade de distribuição, maior a solubilidade em água. Entretanto, as características de solubilidade da CMC podem ser modificadas, resultando em maior ou menor insolubilização na presença de soluções concentradas de ácidos, bases fortes e de sais. [11]

No caso do derivado com propriedades absorventes , a insolubilização é produzida a partir da neutralização do ácido na reação de eterificação empregando um excesso de álcali. Neste caso, o número de moles de cloroacetato de sódio formado deve exceder o número de moles de NaOH não reagidos. Além disso , quanto maior o número de moles de ácido cloroacético empregados na eterificação , menor o tempo requerido para insolubilização da celulose [12] . Para garantir a obtenção dessas propriedades, o material deve estar basicamente no estado não fibroso, podendo conter no máximo 1% de fibra na sua composição [13], isto é, a porção fibrosa deve ser removida a fim de promover melhoria das propriedades absorventes.

É conhecido da literatura que quanto maior DP da matéria-prima , melhor serão as propriedades absorventes. Satisfazem esta condição as seguintes celuloses: algodão, madeira, todas apresentando DP >1000 [13]

O produto CMC-Na absorvente pode ser considerada um hidrogel dado que sua estrutura corresponde a uma rede macromolecular entrecruzada que possue a capacidade de "aprisionar" quantidade de água muitas vezes superior ao seu peso. Pelo fato deste ser um polissacarídeo as cadeias apresentam um comportamento não-gaussiano, deformando-se quando submetidas a um nível de tensões mais elevadas e exibem rigidez mais elevada quando comparada com outros polímeros absorventes, tais como ácido poliacrílico.[45] Este tipo de comportamento resulta em um aumento no módulo de cisalhamento do gel, um efeito fortemente desejado para melhoria de propriedades de materiais absorventes,já que este deve ter a capacidade de reter água mesmo sob pressão [14].

Estas e outras características de géis são melhor definidas a seguir.

1.4-GÉIS

Géis são materiais de natureza intermediária entre líquidos e sólidos, definidos por uma rede polimérica entrecruzada imersa em um líquido. Assim, pode-se dizer que são materiais sólidos que contém quantidades substanciais de líquido, apresentando-se sólidos após terem sido totalmente intercruzados e macios [15,16] com *resiliência*, isto é, estes têm a capacidade de absorver energia quando deformados elasticamente e liberá-la quando descarregado, recuperando completamente suas dimensões originais após a retirada de tensão [16]. As suas propriedades dependem muito da interação desses dois componentes, líquido e sólido, pois enquanto o primeiro evita que a rede polimérica se colapse numa forma compacta, a rede polimérica evita que o líquido seja liberado.

Talvez , o gel mais conhecido seja a "gelatina", onde a rede é feita de polímeros derivados a partir da proteína vegetal e animal.

A rede constitue apenas 3% de volume de gelatina, o restante corresponde à porção líquida que é colorida, aromatizada e açucarada.

O fluido aquoso contido entre a ***córnea*** e o ***cristalino*** que preenche o interior do olho é um gel, o revestimento das células ***epiteliais*** do estômago e o fluido ***sinovial*** que lubrifica as juntas do esqueleto, são exemplos de géis naturais. [17] Em tais géis biológicos, o componente líquido permite a livre difusão de O_2, nutrientes e outras moléculas e a rede polimérica proporciona um arranjo estrutural que mantém o líquido aprisionado.

Além dos géis biológicos citados acima, existem outros tipos de géis orgânicos e inorgânicos sintetizados pelo homem.

Tabela I- Capacidade de absorção de diversos absorventes [18]

Natureza do Absorvente	**Capacidade de absorção de água pura. (g/g)**
Fibras de Celulose	10-20
Celulose de Algodão (lenço de papel)	5 - 10
Álcool Polivinílico Reticulado	30
Polioximetileno reticulado	30
Carboximetilcelulose	50
Amido graftizado	1000 - 1500
Copolímero de acrilato reticulado	1000 -2000

Nos exemplos acima os géis são formados a partir do inchamento em água sendo, portanto, designados como hidrogéis. Por outro lado, outros solventes também são agentes de inchamento, tais como álcoois. Nestes casos , os géis formados em contato com esses solventes são denominados álcogéis. [16]

Os produtos que apresentam a melhor capacidade de inchamento na água são os hidrogéis portadores de grupos iônicos, sobretudo carboxilatos. Outros géis contém grupos sulfonatos e fosfatos [18] . A enorme expansão da rede se explica pelo carácter eletrolítico desses polímeros devido à presença de grupos carregados (contraíons) que desenvolvem uma pressão de inchamento grande nas cadeias macromoleculares [19] .

A capacidade é ainda maior no caso de géis superabsorventes como os materiais obtidos pela graftização de poliacrilonitrila sobre amido [13] , seguida da conversão dos grupos nitrilo em carboxiamido e acrilato por hidrólise alcalina. O copolímero enxertado, na forma de gel inchado altamente insolúvel [20,21] , é capaz de absorver mais de 1000 vezes seu peso de água . [18]

As principais aplicações de materiais absorventes se destinam aos seguintes segmentos:

produtos de higiene pessoal: feminino, bebê , adulto corporal.

medicina: ataduras cirúrgicas, membranas para hemodiálise, lentes de contato e implantes.

industrial: embalagem, edificação (argamassa), plástico (juntas, cabos elétricos, filmes), borracha , colas

métodos analíticos: cromatografia e eletroforese

Destes setores , os hidrogéis encontram maior aplicação em produtos de higiene de uso pessoal e também na área médica.

Para definir sua aplicação é fundamental conhecer as propriedades finais do sistema inchado, as quais são determinadas pelo tipo, grau e distribuição de grupos funcionais ionizáveis e não ionizáveis que constituem o gel. [22,23]

Sistemas absorventes também são desenvolvidos a partir do inchamento inter- e intra - cristalino da celulose resultante de sua interação com soluções aquosas. A presença de ácidos e sais em solução fortemente alcalina aumenta sua capacidade de inchamento. De fato, estudos sobre inchamento da celulose por diferentes álcalis metálicos levaram a conclusão que há correlação entre inchamento da fibra e grau de hidratação de íons metálicos [25]. Observou-se que a capacidade de inchamento das fibras aumenta quanto menor o íon metálico.

A capacidade é ainda maior no caso de géis superabsorventes como os materiais obtidos pela graftização de poliacrilonitrila sobre amido [13] , seguida da conversão dos grupos nitrilo em carboxiamido e acrilato por hidrólise alcalina. O copolímero enxertado, na forma de gel inchado altamente insolúvel [20,21] , é capaz de absorver mais de 1000 vezes seu peso de água . [18]

As principais aplicações de materiais absorventes se destinam aos seguintes segmentos:

produtos de higiene pessoal: feminino, bebê , adulto corporal.

medicina: ataduras cirúrgicas, membranas para hemodiálise, lentes de contato e implantes.

industrial: embalagem, edificação (argamassa), plástico (juntas, cabos elétricos, filmes), borracha , colas

métodos analíticos:cromatografia e eletroforese

Destes setores , os hidrogéis encontram maior aplicação em produtos de higiene de uso pessoal e também na área médica. Para definir sua aplicação é fundamental conhecer as propriedades finais do sistema inchado, as quais são determinadas pelo tipo, grau e distribuição de grupos funcionais ionizáveis e não ionizáveis que constituem o gel. [22,23]

Sistemas absorventes também são desenvolvidos a partir do inchamento inter- e intra - cristalino da celulose resultante de sua interação com soluções aquosas. A presença de ácidos e sais em solução fortemente alcalina aumenta sua capacidade de inchamento.De fato, estudos sobre inchamento da celulose por diferentes álcalis metálicos levaram a conclusão que há correlação entre inchamento da fibra e grau de hidratação de íons metálicos [25] . Observou-se que a capacidade de inchamento das fibras aumenta quanto menor o íon metálico. Estes fatos sugerem que K^+ e Na^+ são agentes de inchamento mais eficientes devido à solvatação mais completa que propiciam (devido aos seus volumes). Disso resulta que penetram as fibras acompanhados de mais moléculas de água , afastando as cadeias celulósicas mais eficientemente.

1.4..1 -CLASSIFICAÇÃO DE GÉIS

Géis podem ser classificados de acordo com o tipo de ligação química estabelecida na sua estrutura. Assim, são definidos três tipos de géis: [25]

1o) Géis covalentes

São mantidos por interações químicas do tipo ligações covalentes. É o tipo de interação mais importante para a formação de géis, pois se a nova molécula for formada por ligações covalentes, resulta numa maior modificação da solubilidade do substrato.

Um exemplo típico de rede entrecruzada covalentemente é o copolímero divinil-benzeno-estireno inchado num solvente orgânico,apresentando a seguinte estrutura:

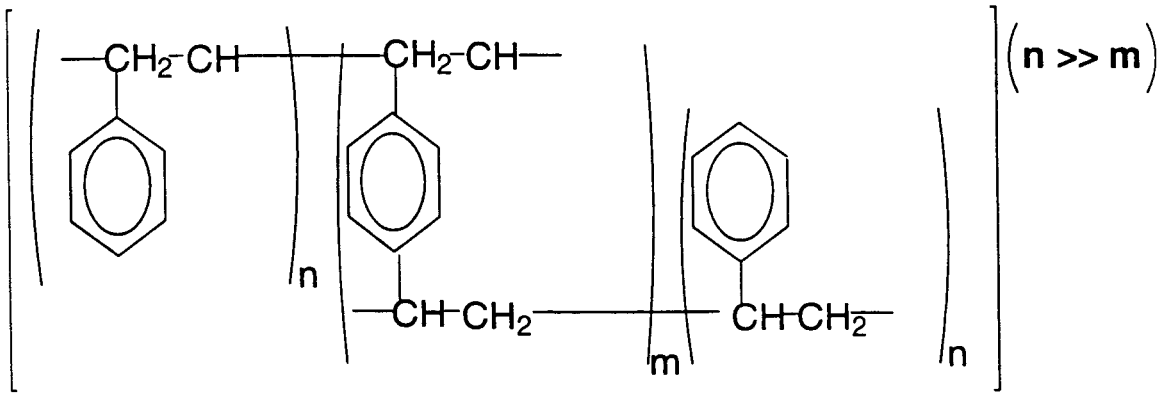


FIGURA 6 : Representação esquemática da estrutura do copolímero de Divinilbenzeno-Estireno.

2 °)Géis Iônicos

Ocorrem a partir de atrações eletrostáticas entre cargas opostas mantendo a neutralidade elétrica.

Este é o caso de polímeros superabsorventes onde a polimerização ocorre a partir do crescimento de cadeias poliméricas , como no caso de copolímero de acrilatos,tais como o de poliacrilamida , que apresenta a seguinte estrutura: [18]

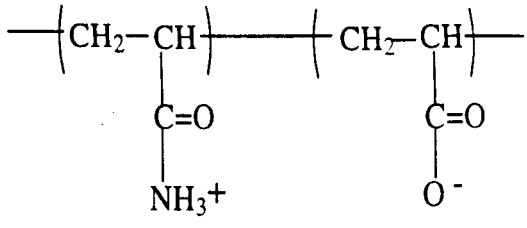


FiGURA 7: Representação esquemática do copolímero de acrilamida

3^0) Géis Físicos

As ligações das cadeias poliméricas são formadas por forças intermoleculares mais fracas que as ligações covalentes e iônicas intramoleculares.Estas forças incluem as ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações hidrofóbicas.

As ligações de hidrogênio são forças intermoleculares nas quais o átomo de hidrogênio é associado a dois outros átomos que são eletronegativos o suficiente para formar pontes de hidrogênio: flúor, nitrogênio , oxigênio e ocasionalmente o cloro.Também ocorrem interações hidrofóbicas que se referem a associações intermoleculares das porções apolares das moléculas anfipáticas que apresentam estrutura micelar ,sendo constituídas de um grupo polar hidrofílico e não polar (hidrofóbico) oculto na estrutura,sem afinidade com a água [26] .O álcool polivinílico reticulado apresenta este tipo de ligação:[18]

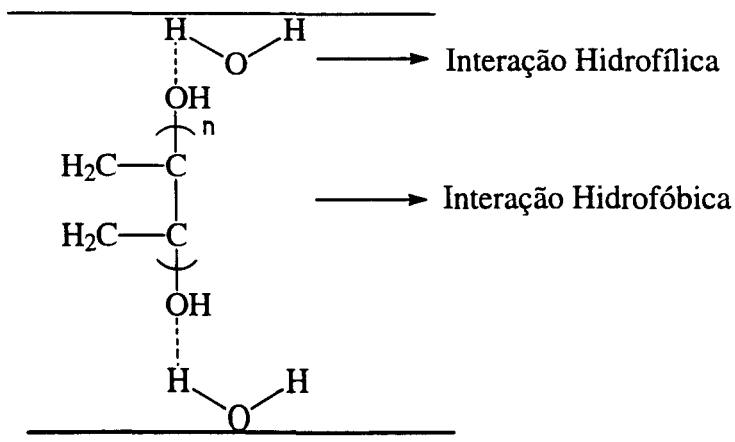


FIGURA 8: Representação esquemática do Álcool Polivinílico

No caso descrito acima , as cadeias poliméricas se interpenetram, formando um emaranhado que não pode ser separado , podendo se comportar como duas redes que são ligadas covalentemente. [25]

1.4.2-CLASSIFICAÇÃO ESTRUTURAL

O gel inchado, tem sua rede polimérica formada a partir de várias maneiras.Por exemplo , a rede pode ser formada pela polimerização de unidades bifuncionais e polifuncionais que servem como agentes entrecruzantes, numa polimerização por condensação típica, como mostrado na figura 9a.Na outra, a rede polimérica pode também ser formada a partir do entrecruzamento de polímeros formados a partir de monômeros bifuncionais, como é o caso mostrado na figura 9b. [15]

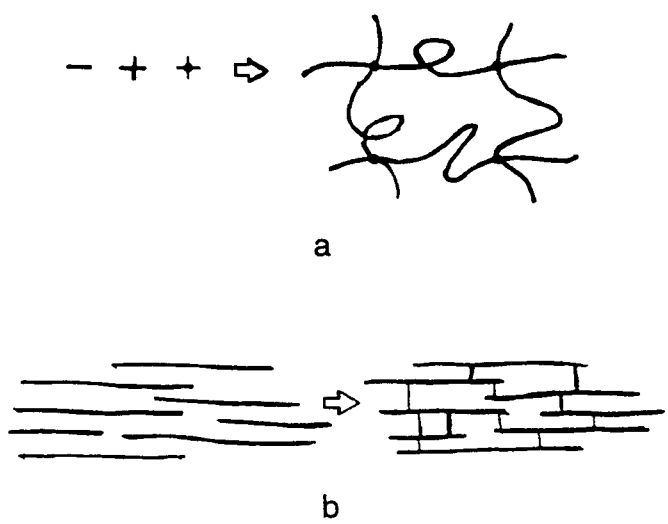


FIGURA 9 : Representação esquemática de formação de redes poliméricas covalentemente entrecruzadas.

(a)Numa polimerização de condensação típica, unidades bifuncionais (⊗) são ligadas para formar longas cadeias moleculares, e as polifuncionais (⊕) servem como agentes entrecruzantes.

(b) A rede polimérica também pode ser formada pelo entrecruzamento das cadeias poliméricas, que já foram formadas a partir de unidades bifuncionais.

Esse processo da formação da rede polimérica de géis permitiu que Flory propusesse uma classificação de géis baseado no critério estrutural : [16]

(1) Estruturas lamelares bastante ordenadas

(2) Formadas por redes poliméricas predominantemente desordenadas,mas com ordenamento local.

1.4.3-PROPRIEDADES DOS GÉIS

As propriedades das diferentes fases assumidas por um sistema gel [15,17] devem ser conhecidas para caracterizá-las em termos de um conjunto de variáveis, tais como temperatura, pressão e volume que definem outras propriedades mecânicas, ópticas e térmicas características.[17,18] .

As propriedades de cada fase, definidas pelas configurações da rede polimérica, dependem da temperatura, composição do solvente e grau de inchamento, sobretudo este último que é a propriedade mais importante dos hidrogéis e resulta da afinidade do polímero pela água. Colocado num excesso de água, o aumento de volume de gel é proveniente de 3 fenômenos: [18]

-Diluição das cadeias devido a pressão osmótica

- Expansão das cadeias por repulsão de cargas situadas sobre elas

- Reação Elástica da rede

Esses fenômenos são todos dependentes da dispersividade das macromoléculas do gel no solvente [27] .

Num polímero iônico como CMC este poder de dispersão depende muito do número e distribuição dos grupos iônicos na cadeia , assim como da presença e concentração dos íons no solvente .

A condição de equilíbrio de inchamento pode ser escrita como:- [28,18]

$\Delta F_1 + \Delta F_2 + \Delta F_3 + \Delta F_4 = 0$, onde :

$\Delta F_1 \rightarrow$ representa a energia livre da mistura de uma cadeia de massa infinita que se encontra à uma concentração igual àquela do gel considerado.

$\Delta F_2 \rightarrow$ é a energia livre elástica calculada com o auxílio de um dos modelos de elasticidade.

$\Delta F_3 \rightarrow$ é a energia livre devido à diferença entre a pressão osmótica no gel e na solução.

$\Delta F_4 \rightarrow$ é a energia livre de interação eletrostática.

É importante ressaltar que a capacidade de inchamento de quaisquer tipos de géis pode ser alterada a partir de modificações nas propriedades do solvente, tais como , na sua composição, pH e força iônica.

1.4.4- TRANSIÇÃO DE FASE

A transição de fase de um gel é determinada pela pressão osmótica (π) resultante da soma de três componentes de forças atuantes na solução. Estas forças são elasticidade da borracha,afinidade polímero-polímero e pressão criada por H^+ liberado pelo gel com a ionização da rede polimérica .[17]

a) Elasticidade da borracha : É a propriedade proveniente da resistência que as cadeias poliméricas oferecem ao "esticamento" ou "compressão", sendo proporcional à temperatura pelo fato dos movimentos dos segmentos poliméricos serem termicamente induzidos. Sob influência desta força o gel inchado tende a colapsar e o colapsado tende a expandir. Desta forma, mediante a atuação dessa força num segmento polimérico na forma de tensão ou compressão, eleva a pressão do gel como um todo,logo é considerada como uma contribuição positiva para o aumento da pressão osmótica ($\pi>0$).

b) Afinidade polímero-polímero : Corresponde à interação tanto de atração como de repulsão entre cadeias poliméricas e solvente. Depende principalmente das propriedades elétricas das moléculas, sendo a interação atrativa quando o polímero está rodeado de moléculas de solvente e repulsiva quando o solvente é excluído. A afinidade polímero-polímero é uma força de curta distância, sendo efetiva se os segmentos poliméricos estiverem em contato. Contribue para diminuição da pressão osmótica, favorecendo a contração do gel em contato com solvente, portanto contribuindo para a diminuição da pressão osmótica ($\pi < 0$).

c) Pressão criada pelo gel com ionização da rede polimérica : É a pressão criada pelo íon hidrogênio ,associada com a ionização da rede polimérica, que libera muitos íons H^+ no gel. Estes íons estão imerso num "mar" de cargas negativas ligadas a rede polimérica ,mantendo-se a neutralidade elétrica do gel como um todo a partir do balanço destas cargas . Contribue para o aumento da pressão osmótica.

1.5 -PARÂMETROS DETERMINANTES DO INCHAMENTO DE GÉIS DE CMC

O inchamento de géis físicos, tais como, o de CMC-Na , produz variações no número de contra-íons e na pressão osmótica, dependendo dos seguintes fatores que alteram a ionização efetiva da rede polimérica: [17,29]

(a)pH : Quando diminue-se pH reprime-se a ionização da rede , reduzindo a pressão criada pelo H^+ e,portanto, diminuindo o inchamento do gel em condições de temperatura e composição do solvente constantes.

(b) Tipo de solvente:- De acordo com a força iônica das soluções a serem absorvidas pela CMC para formar gel, varia seu grau de inchamento.

Desta forma, se as interações polímero- polímero forem favoráveis, este é um fator que contribue para a diminuição da pressão negativa devido à afinidade polímero polímero. Nesta situação, a pressão osmótica aumenta promovendo o inchamento do gel .

Assim, com aumento da pressão osmótica($\pi > 0$) a uma concentração de solvente baixa(menor força da afinidade polímero-polímero),observa-se um aumento de inchamento do gel e o seu volume aumenta. Por outro lado, diminui-se a pressão osmótica aumentando-se a diluição com a adição de solvente. A diluição é acompanhada pela diminuição gradual do volume do gel até que numa certa composição o gel se colapsa numa pequena massa compacta.

(c)Temperatura: Quando o polímero na formação do gel estiver submetido a elevação de temperatura , aumenta-se sua capacidade de inchamento sendo acompanhada pelo aumento de tamanho dos poros da rede polimérica e ocorrendo transição de fase. Por outro lado, se o gel já estiver inchado ou colapsado , se ocorrerem variações de temperatura, seu comportamento é invertido, desta forma se sua temperatura for elevada o gel inchado tende a se contrair e o colapsado a se expandir.[17]

CAPÍTULO II
OBJETIVO

II Objetivo

O objetivo deste trabalho é estudar alguns aspectos relativos à obtenção e caracterização da CMC-Na a partir da medula do bagaço de cana de açúcar, com ênfase orientada para suas propriedades absorventes.Desta forma, investiga-se a possibilidade de empregar polpas celulósicas provenientes da medula do bagaço de cana de açúcar para a preparação de CMC através de reação em suspensão de água/isopropanol, visando-se a obtenção de um produto insolúvel com propriedades absorventes

Neste trabalho, serão relatados experimentos em que a concentração do agente eterificante e o tempo de reação são variados. Os produtos serão caracterizados quanto as variações das capacidades de absorção de água pura e solução salina.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo III -Parte Experimental

3.1- ORIGEM DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

A Usina Ipiranga, localizada em São Carlos, teve a gentileza de ceder o bagaço de cana de açúcar na forma de pequenos pedaços a fim de que este material pudesse ser empregado no presente trabalho.

3.2- PREPARAÇÃO DA MATÉRIA -PRIMA

Inicialmente foram adicionados , aos poucos, 200g de bagaço integral de cana de açúcar em 4.0 litros de água a aproximadamente 70 ° C. A suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por aproximadamente 1h . A seguir , peneirou-se o bagaço via úmida utilizando-se um conjunto de peneiras de mesh diferentes, colocadas de forma a facilitar a separação e identificação dos componentes do bagaço de acordo com o tamanho. Peneirou-se o bagaço , lavando-o com ducha de água e permitindo que, sob ação da gravidade, ficasse retido o material que foi classificado da seguinte maneira: a) fibras: material retido na peneira de 16 mesh ; b) medula: material retido nas peneiras de 24 e 60 mesh.

Após classificação, selecionou-se o material retido na peneira de 60 mesh, por apresentar-se sem praticamente nenhuma porção fibrosa, atendendo os requisitos da matéria-prima para que apresente propriedades absorventes.[13] O diagrama de blocos mostrado a seguir resume as etapas de preparação da matéria-prima descrita acima:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

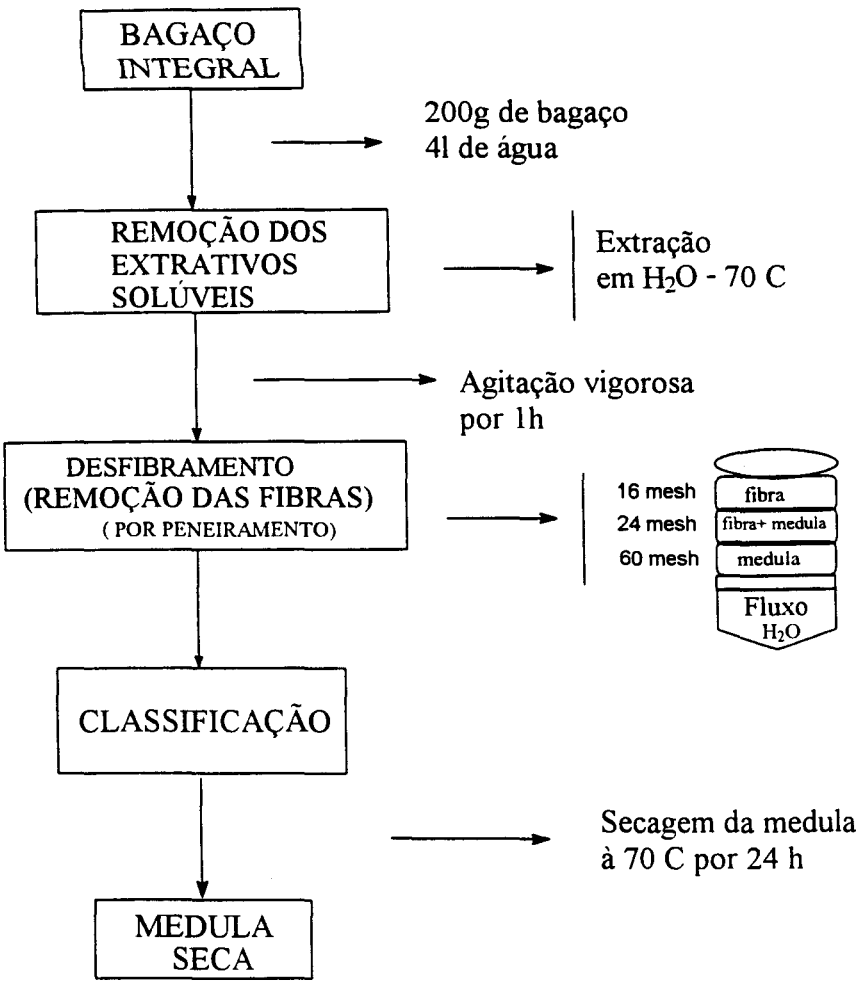


FIGURA 10: Etapas de preparação do bagaço até a obtenção da medula

3.3- CARACTERIZAÇÃO DA MEDULA EXTRAÍDA

As determinações de características das polpas e dos produtos deste trabalho rrepresentam valores médios de três determinações independentes, a não ser quando especificado.

3.3.1- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Adicionou-se 1.000 g de amostra em três pesa -filtros que foram levados à estufa a aproximadamente 105 ° C por cerca de 4h. Transferiram-se os pesa-filtros para um desecador até atingir peso constante. O teor de umidade foi obtido a partir da seguinte expressão[29]:

$$M_{umid} = \frac{M_{umid} - M_a}{M_{umid}} \times 100 \qquad (2)$$

onde:

$\%M_{umid}$ = porcentagem de teor de umidade

M_{umid} = massa (g) de amostra úmida

Ma =massa (g) de amostra seca

3.3.2- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS

Os teores de cinzas foram determinados segundo a norma Tappi T 15m -58 Parsons. [30]

Colocou-se 1.000g de amostra em três cadinhos previamente tarados , logo em seguida, aqueceu-se os cadinhos até que não houvesse mais chama no interior, promovendo a combustão da amostra. Levou-se os cadinhos até a mufla e procedeu-se as incinerações por 4h, sendo resfriados em seguida no dessecador até peso constante. O teor de cinzas foi determinado por diferença de massas através da expressão[31] descrita abaixo:

$$\%Rc = \frac{Mc}{Ma} \times 100 \qquad (3)$$

onde:

%Rc =porcentagem de teor de cinzas

Mc =massa(g) de cinzas

Ma = massa(g) de amostra seca

3.3.3- DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIGNINA KLASON INSOLÚVEL

Em um almofariz colocou-se 1g de medula e 15 mL de $H_2SO_4$72 % por 24h. Após essa etapa, a mistura foi para um balão de 1l e, adicionou-se 400mL de H_2O destilada e aqueceu-se em refluxo por 4h. Em seguida, filtrou-se a lignina em cadinho de vidro sinterizado número 4 previamente tarado, lavado com água várias vezes. Secou-se em estufa à 100 ° C ± 5 por 4h. Resfriou-se em dessecador e pesou-se até obtenção de peso constante. Determinou-se a porcentagem de lignina Klason insolúvel a partir da seguinte expressão: [38]

$$\%RL = \frac{Ml}{Mm} \times 100 \qquad (4)$$

onde :

%RL = teor de Lignina Klason Insolúvel

M_l = massa (g) de Lignina Klason insolúvel seca

M_m = massa (g) de medula seca

3.4 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HOLOCELULOSE[32]

Adicionou-se cerca de 3.00g de amostra moída e seca ao ar em um erlenmeyer de 250mL, onde em seguida acrecentou-se 120 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 2.5 g de clorito de sódio. Tampou-se o erlenmeyer com outro de 25 mL invertido e colocou-se o conjunto num banho termostatizado a 70 ° C. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante. Adicionou-se mais 1 mL de ácido acético e 2.5g de clorito de sódio ao término de 60 minutos, sendo repetido esse procedimento mais um vez. Ao término desta etapa, a amostra foi resfriada em um banho de água gelada e filtrada em um funil de vidro sinterizado previamente tarado. A holocelulose (resíduo sólido) foi lavado com água destilada até o filtrado sair incolor e pH neutro. Em seguida foi lavado com três porções de metanol e levado para ser seco em estufa a aproximadamente 110° C. A holocelulose foi resfriada em dessecador até obter peso constante. A porcentagem de holocelulose foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$\boxed{\%R_{HOL} = \frac{M_{HOL}}{M_a} \times 100} \qquad (5)$$

onde :

$\%R_{HOL}$ = porcentagem de teor de holocelulose

M_{HOL} = massa (g) de holocelulose (ou polpa branqueada) seca

Ma = massa(g) de amostra seca

3.5- POLPAÇÃO ETANOL/ÁGUA

A medula foi submetida à polpação organossolve do tipo etanol / água conforme descrito a seguir.

Colocou-se em um reator de 2 litros de capacidade cerca de 20 g de medula, juntamente com 600 mL de uma mistura etanol/água (1 :1 v/v); fechou-se o reator e aqueceu-se durante 1h , quando atingiu-se a temperatura de 190 ° C. Após esse período, procedeu-se a agitação por mais 1h.. Logo depois, resfriou-se e filtrou-se a polpa em funil de Buchner. A polpa obtida foi lavada com etanol e submetida, em seguida, a agitação mecânica constante por cerca de 15 minutos. Repetiu-se várias vezes esta lavagem até se obter um filtrado incolor. Secou-se a polpa ao ar livre e pesou-se.

3.5.1 - BRANQUEAMENTO DAS POLPAS [32]

Colocou-se 20g de polpa bruta e 800 ml de água em um erlenmeyer de 2000mL, sendo esta mistura mantida sob agitação mecânica até ocorrer a desintegração dos aglomerados. O erlenmeyer contendo a polpa desintegrada foi colocado num banho termostatizado de água a uma temperatura de 70 °C e, após ser atingida a temperatura de equilíbrio, adicionaram-se 6.7 mL de ácido acético glacial e 40 mL de clorito de sódio. A mistura reacional foi mantida durante 60 minutos sob agitação constante, logo depois resfriada em um banho de água gelada e,em seguida ,filtrada em um funil de vidro sinterizado. A polpa foi então lavada com água destilada até o filtrado sair incolor. Em seguida foi colocada em um béquer com solução de hidróxido de sódio 0.1 M , agitada por 90 min e então filtrada em um funil de placa de vidro sinterizado e lavada com água destilada até a neutralidade do filtrado.

Encerrou-se a lavagem com metanol e levou-se à estufa para secar a uma temperatura de cerca de 70 °C , até obter peso constante. A partir desse processo obteve-se a polpa designada como "polpa branqueada".

3.5.2- GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DA POLPA BRANQUEADA

O grau de polimerização(DP) da polpa branqueada pode ser determinado a partir de valores de sua viscosidade intrínseca , determinados a partir de medidas de viscosidade de soluções da polpa no solvente cupraetilenodiamina, segundo as normas (TAPPI -T 2300-m-82).[34]

A polpa dissolvida foi colocado num viscosímetro de Ostwald e foi medido o tempo de fluxo (t_n) da solução. A partir desses valores e da constante de calibração do viscosímetro (h), determinou-se a viscosidade relativa a partir da seguinte relação:

$$\boxed{\eta_{rel} = h_n \times t} \qquad (6)$$

Consultou-se uma tabela (Anexo I) que, a partir do valor determinado para ηrel ,forneceu o fator apropriado correspondente à $|\eta| \times C$ para cálculo da viscosidade intrínsica expresso em cm^3/g através de :

$$\boxed{|\eta| = \frac{f}{C}} \qquad (7)$$

O fator f corresponde ao produto $[\eta] \times C$ de acordo com a fórmula de Martin (Anexo II) e o valor da concentração da solução (C) é expresso g/cm^3.

A partir do valor calculado da viscosidade intrínsica ($|\eta|$) as determinações de DP da polpa foram realizadas a partir da fórmula de Inmergut. [34]

$$DP^{0.905} = 0.75\,[\eta] \qquad (8)$$

3.6-SÍNTESE DA CARBOXIMETILCELULOSE [12]

Num reator de vidro misturou-se 8.5 g de polpa branqueada moída , a uma mistura isopropanol/água (1:8 m/m) e imprimiu-se agitação mecânica vigorosa até obter boa dispersão. Em seguida adicionou-se 6.6 g de NaOH dissolvidos em 25mL de água e manteve-se sob agitação durante 30 minutos a temperatura ambiente. Após essa etapa foram colocadas 10.21 g de ácido cloroacético e a temperatura do reator foi levada até 80 ° C , procedendo-se a reação por 5h. No final desse período o produto foi filtrado e purificado pela lavagem com metanol e seco ao ar.

Foram realizadas 9 sínteses baseadas na descrição acima, empregando concentrações diferentes de ácido cloroacético e tempos de reações de eterificação variáveis, sendo mantidas constantes as temperaturas das reações e concentração de NaOH. As condições de síntese estão indicadas na Tabela II.

TABELA II :Concentrações de ácido cloroacético e tempo de reação das sínteses de carboximetilcelulose (a)

Amostras [b]	[ClAcOH] (mol/l)	Tempo de reação (h)
018-5	0.18	5
037-5	0.37	5
054-5	0.54	5
074-5	0.74	5
090-5	0.90	5
100-5	1.00	5
090-3	0.90	3
090-4	0.90	4
090-6	0.90	6

(a) a temperatura é de 80 ° C e a relação molar celulose/NaOH é constante e igual a 1:5,4.

(b) os três primeiros dígitos indicam a concentração do ácido monocloroacético empregada na reação em mol/l (M), e o último dígito corresponde ao tempo de reação.

3.7 - CARACTERIZAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE DE SÓDIO

3.7.1-DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE RETENÇÃO DE ÁGUA (WRV) [12]

Em béquer de 100 mL colocou-se 0.3 g de CMC-Na sendo a mesma embebida em 100 mL de água destilada , sendo a suspensão resultante deixada em repouso por 16 h à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram coletadas num filtro, ligeiramente comprimidas e então transferidas para cestas de nylon de 80 mesh mantidas 1.5 polegadas acima do fundo dos tubos da centrífuga metálica.Foram então submetidas a centrifugação a 1500-1700 gravidades por 20 minutos, a fim de remover o excesso de água [35] . Logo em seguida, removeu-se as amostras centrifugadas com pinças. Estas foram então transferidas para pesa-filtros tarados, sendo pesadas para obter o peso do gel inchado (W). As amostras pesadas foram colocadas na estufa a aproximadamente 100° C e secas até que se obtivesse peso constante(D). A capacidade de retenção de água(WRV) da amostra é determinado a partir da seguinte expressão: [12]

$$\boxed{WRV = \frac{W - D}{D} \times 100} \qquad (9)$$

onde :

W ⇒ massa do gel inchado (g)

D ⇒ massa do gel seco (g)

W - D⇒ massa da água absorvida

3.7.2-DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE RETENÇÃO DE SOLUÇÃO SALINA (SRV)

Esta determinação segue os mesmos procedimentos descritos para a determinação de retenção de água (WRV), mas ao invés de empregar água para embeber as amostras, utiliza-se solução aquosa de NaCl (1%). A capacidade de retenção de solução salina (SRV) foi calculada a partir da seguinte expressão: [12]

$$SRV = \frac{W - D \times 0.99}{D \times 0.99} \times 100 \qquad \textbf{(10)}$$

3.7.3-SOLUBILIDADE EM ÁGUA

Em béqueres colocou-se 0.2 g de amostra e 100 mL de água deionizada para embebição por um período de cerca de 12 h. As amostras embebidas foram então filtradas em funil de placa sinterizado n° 4, lavadas em seguida com metanol, secas a 110 °C e pesadas.

O cálculo utilizado para obtenção da solubilidade foi o seguinte: [12]

$$[\%Sol = 100 - \frac{g(residuo)}{g(amostra)[\frac{100 - \%Agua}{100}]} x100] \qquad (11)$$

onde :

% Água = teor de umidade inicial da amostra

3.7.3.1-SOLUBILIDADE EM NaOH

Em béqueres colocou-se 0.2 g de amostra e 100 mL de solução aquosa de NaOH (2.7×10^{-4} M) para embebição por um período de 12h. As amostras embebidas foram então filtradas em funil de placa sinterizado número 4, lavadas em seguida com metanol, secas a 110^{0} C e pesadas.

O cálculo utilizado para obtenção da solubilidade foi o seguinte:

$$[\%Sol = 100 - \frac{g(residuo)}{g(amostra)[\frac{100 - \%Agua}{100}]} x100] \qquad (12)$$

onde:

%Água = teor de umidade inicial da amostra

3.7.4- DETERMINAÇÕES DE GRAUS DE SUBSTITUIÇÃO (DS)

Os valores de DS foram determinados a partir das seguintes análises : gravimétrica e de ressonância magnética nuclear do próton (^{1}HRMN).

3.7.4.1-DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA

As determinações por gravimetria das amostras provenientes das nove sínteses seguiram as seguintes etapas: [36]

Num cadinho de porcelana tarado pesou-se 0.5g de CMCNa seca a 100 ° C por 1 h e expos-se ao fogo brando em bico de Bunsen.

Logo em seguida, as cinzas foram incineradas na mufla onde permaneceram por cerca de 4 h. Após terem permanecidos nas muflas,retirou-se as amostras e colocou-se em dessecador até que esfriassem . Quando resfriadas , estas foram dissolvidas em água para passar para erlenmeyer, onde titulou-se com solução padronizada de ácido sulfúrico 0.1 N empregando-se vermelho de metila como indicador até ser alcançado o ponto final, onde detectou-se mudança de cor na solução que passou de rósea para incolor. Finalizada esta primeira titulação, aqueceu-se o erlenmeyer para eliminar CO_2 e voltou-se a titular. Certificou-se que cinza não continha qualque teor de NaCl , acrescentando-se poucas gotas de cromato de potássio e verificando-se que não houve formação de precipitados.

O DS foi calculado a partir da seguinte expressão :

$$DS = \frac{0.162B}{1-0.08B} \qquad (13)$$

onde :

B = 0.1 b/G miliequivalente Na/g

b = volume total de ácido gasto na titulação

G = peso da carboximetilcelulose pura (g)

3.7.4.2- DETERMINAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA [37]

O DS das amostras provenientes das 9 sínteses foi determinado a partir da análises de ressonância magnética nuclear de próton (^{1}HRMN) em um espectômetro Broken , operando a 200 Mhz.

As amostras foram preparadas da seguinte maneira: pesou -se cerca de 50 mg da amostra de CMC e transferiu-se para um reator de 5 mL de tampa rosqueável.

Adicionou -se 1.0 mL de uma solução 1:1 (v/v) de água deuterada e ácido sulfúrico deuterado e agitou-se vigorosamente. Aqueceu -se a amostra em um banho de óleo a aproximadamente 90° C, por um período de tempo variável entre 1.5 e 2 h (dependendo do DS da amostra), até a amostra apresentar -se completamente hidrolisada. Em seguida, adicionou -se uma gota de ácido acético como padrão de referência interna para a análise de RMN. Centrifugou -se a amostra no próprio reator à 7000 RPM por 10 minutos. Com auxílio de uma pipeta Pasteur , tranferiu -se uma pequena alíquota de sobrenadante para o tubo de ressonância. Monitorou-se o progresso da hidróllise em meio D_2SO_4 / D_2O pelo aumento da intensidade dos sinais do próton do terminal redutor, devido a clivagem da ligação glicosídica na cadeia da CMC. Determinou-se o DS das amostras através da razão entre a integral dos prótons dos grupos carboximetila e as integrais dos prótons pertencentes ao anel de anidroglicose ligados aos carbonos 2, 3, 4, 5 e 6, a partir da seguinte expressão:

$$\boxed{DS = \frac{(a\ /\ 2)}{(c\ /\ 6)}} \qquad (14)$$

onde :

a ⇒ valor da integral referente aos hidrogênios da carboximetila

b ⇒ valor da integral referente aos seis prótons ligados ao anel da anidroglicose

3.8-ANÁLISES TÉRMICAS

Foram realizadas as análises térmicas de DSC (análise calorimétrica diferencial de varredura) e TGA (análise termogravimétrica) para permitir compreensão do comportamento dos polímeros em função da temperatura

3.8.1-ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas das amostras: polpa, polpa branqueada e CMCs obtidas das 9 sínteses, foram realizadas num sistema de termoanálises modelo STA 409 no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da UFScar (CCDM). As condições das análises foram as seguintes:

massa da amostras : 5 - 35 mg

temperatura de operação: 20 ° C < T < 750 ° C

taxa de aquecimento : 10 ° C/min

3.8.2 -ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises de DSC foram realizadas num equipamento NETZSCH DSC 200 do CCDM . Foram feitas medidas de duas amostras, uma foi a polpa branca inchada em água e a outra foi o polímero mais inchado correspondente à amostra 090-4 nas seguintes condições :

massa das amostras : cerca de 10 mg

temperatura de operação : 20 ° C < T < 100 ° C

taxa de aquecimento:10 ° C/ min

3.9-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura das seguintes amostras : polpa etanol/água , polpa branqueada, amostras 018-5 e 090-4.

As análises foram desenvolvidas segundo as seguintes etapas : [38,39]

1) Colou-se 18 mg das amostras no porta- amostra as quais foram colocadas numa estufa à vacuo para serem secas a 48 ° C por 24 h..

2)Após serem secas, as amostras foram recoberta com Au pelo "Sputter Coater" por 7 min para fornecer uma ligação condutora para terra elétrico.

3) Em seguida, as amostras foram tranferidas para o dispositivo do equipamento "Digital Scanning Microscope" DSM por 7 min.

4)Ao término desse período, procedeu -se para visualização das amostras nos aumentos de 200 × , 2000 × e 10000 ×.

3.9.2-ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram realizadas análises espectroscópicas na região de infravermelho das amostras provenientes das 9 sínteses, onde registrou-se espectros a partir de pastilhas de brometo de potássio (1.0mg de amostra para 100.0 mg de KBr grau espectroscópico) secas por 6h sob pressão reduzida (em pistola de secagem utilizando-se tolueno sob refluxo). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de infravermelho modelo BOMEM MB-102 comTransformada de Fourier.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO IV-RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1-OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima empregada neste trabalho foi a polpa branqueada etanol/água proveniente da medula do bagaço de cana de açúcar. A fim de se remover extrativos, o bagaço passou inicialmente por uma extração em água quente, seguida de peneiramento úmido para separação de fibras e medula. Esta última fração foi separada para ser utilizada neste trabalho.

A extração em água quente do bagaço integral (fibras + medula) possibilitou a remoção de 6.8 % de material hidrossolúvel, incluindo sacarose residual,fração de cinzas solúvel em água e polissacarídeos de baixo peso molecular. [2,40]

A Tabela III mostra , em termos de percentagens médias, a composição do bagaço integral no que diz respeito a teores de umidade e de cinzas , conteúdo de extrativos hidrossolúveis e de lignina.

TABELA III : Teores percentuais médios dos componentes do bagaço

COMPONENTES DO BAGAÇO	%
Umidade [a]	9.00
Lignina Klason	25.5
Cinzas	6.0
Extrativos solúveis em água [b]	6.80

(a) em relação ao bagaço integral seco e não corrigida para cinzas

(b) em relação ao bagaço integral seco , não pré-extraído e não corrigido para cinzas.

O teor de cinzas de 6 % , encontrado para o bagaço integral está de acordo com a faixa normalmente relatada na literatura que vai de 0.5 % a 6 % [2,40] . Após pré- extração em água , o teor de cinzas foi de 5%,devido ao fato da medula ser mais sensível a incorporação deste tipo de material.[2] As cinzas no bagaço tem sua composição baseada em constituintes inorgânicos necessários ao desenvolvimento da planta e em detritos (terra, adubo, etc) , aderidos à cana durante colheita e sua estocagem .

O valor de lignina Klason insolúvel obtida nessse processo está de acordo com dados da literatura. [40] Com relação à medula constatou-se que esta apresenta os teores de umidade , cinzas e lignina Klason praticamente iguais ao do bagaço de cana de açúcar, estando de acordo com os dados da literatura.[41]

4.1.1- POLPAÇÃO ETANOL/ÁGUA DE MEDULA

Nas polpações ocorre a remoção da lignina "in situ" a partir do rompimento das ligações covalentes lignina-polioses assim como ligações da lignina que levam à sua fragmentação e solubilização.

No presente trabalho utilizou-se o método de polpação etanol/água correspondente às melhores condições de polpação encontradas de acordo com um estudo cinético realizado com fibras de bagaço. [43] As condições empregadas são as mesmas descritas naquele a menos da relação medula/licor que foi alterada neste trabalho a partir de testes realizados para verificação do grau de embebição de medula pelo licor.

O processo de polpação empregado,denominado processo organossolve apresenta algumas vantagens, entre estas destacam-se :

- o solvente além de solubilizar lignina promove reações solvolíticas.

- os produtos provenientes do processo de polpação apresentam menor degradação quando comparados com processos convencionais (Soda, Kraft, Sulfito).

- permite recuperação dos solventes, representando custo operacional bastante baixo.

Como meio reacional , o processo organossolve empregado neste trabalho consiste de uma mistura etanol / água 1:1(v/v).

As condições experimentais e as quantidades de reagentes empregados na polpação etanol/água de medula são apresentados na Tabela VI.

TABELA IV : Condições experimentais da polpação etanol/água de medula de bagaço de cana de açúcar.

CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DE POLPAÇÃO	
Matéria -prima	MEX [a]
Meio reacional (v/v)	etanol/água (1:1)
Tempo de polpação (min) [b]	60
Temperatura de polpação (° C)	190
Pressão	ambiente
Proporção medula/licor (m/v)	1:30
Rendimento (%) [c]	46

a) MEX é empregado para designar a medula extraída em água.

b) este tempo foi contado depois de atingida a temperatura de polpação , o que levou aproximadamente 60 minutos.

c) os rendimentos obtidos nas polpações correspondem às porcentagens da massa MEX convertidos em polpa seca.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

Os valores de rendimentos obtidos, da ordem de 46 %, estão de acordo com dados da literatura. [44] Estes mostram-se inferiores a outros processos de polpação tal como Soda/Antraquinona, devido ao fato da polpação etanol/água se desenvolver em meio ligeiramente ácido, visto que grupos acetato das cadeias de polioses são hidrolisados e levar a uma maior degradação de polissacarídeos. Além disso, em qualquer tipo de processo de polpação, a remoção de polioses na etapa de pré-extração em água provoca maior solubilização do material celulósico , levando a diminuição do rendimento de polpa obtida.[44]

Após a polpação da medula , obtém-se uma mistura de licor negro (constituído principalmente de lignina extraída no processo de polpação) e polpa celulósica (constituída sobretudo de holocelulose). Esta polpa celulósica separada do licor negro é chamada de polpa bruta.

Os dados das análises químicas das polpas brutas organossolve estão na Tabela V. [42] .

TABELA V : Análise química da polpa etanol/água

Componentes da polpa bruta	**%**
Umidade [a]	9
Lignina insolúvel em ácido [a]	3.4

(a) em relação ao MEX seco total e não corrigido para cinzas

A partir dos dados apresentados na Tabela V verificou-se que tanto o teor de umidade como o de lignina remanescente nas polpas estão de acordo com a literatura [40] .

4.1.2 - BRANQUEAMENTO DAS POLPAS

O objetivo do branqueamento de pastas químicas é a obtenção de um grau de alvura e pureza química elevada , de forma a melhorar as propriedades da polpa ou pasta celulósica a ele submetido. A polpa bruta após polpação ainda apresenta um teor residual de lignina que deve ser eliminado no branqueamento. O valor determinado para teor de lignina residual (método Klason) é usado como critério para avaliar a eficiência da deslignificação nos processos de polpação.

Um agente de branqueamento é considerado ideal quando é capaz de reagir seletivamente com a lignina, causando pouco dano ou nenhum prejuízo aos carboidratos.[32] A primeira etapa das sequências de branqueamento com hipoclorito de sódio corresponde à cloração, onde a cloro- lignina formada é parcialmente solúvel em água e removida facilmente por extração com álcali.

A extração alcalina visa remover os componentes coloridos da polpa celulósica parcialmente branqueada, solubilizando-os após o tratamento oxidante. Esta pode ser considerada como estágio de branqueamento não-oxidante, pois não provoca degradação oxidativa das fibras.

Os dados da caracterização da polpa branqueada encontram-se na Tabela VI a seguir .

TABELA VI: Caracterização da polpa branqueada

Componentes da polpa branqueada	**%**
Umidade	10
Holocelulose	70
Rendimento	75

(a) valores apresentados correspondentes à média de três determinações independentes

(b) calculado a partir de $\eta_{rel} = h_n \times t$, onde a constante do viscosímetro $h_n = 0.01521$

(c) valor tabelado - Anexo 1 correspondente à $\eta_{rel} = 3.71$

(d) obtido considerando a concentração da polpa branqueada C=0.004 g/cm^3

O valor obtido, DP=565, é inferior aos valores encontrados para as polpas provenientes de fibra de bagaço para o mesmo tipo de processo de polpação [44] e caracteriza um material que está fora das especificações para utilização como superabsorvente, já que nestes casos DP > 1000.[13] Com relação ao valor de DP comparado com outros tipos de polpação, este é menor , o que era esperado, pois, já é conhecido que o processo de polpação etanol/água provoca uma maior degradação das cadeias de polissacarídeos.[44]

4.2- SÍNTESE DA CARBOXIMETILCELULOSE

O emprego das polpas branqueadas etanol/água de medula de bagaço de cana de açúcar para síntese de CMC nas condições descritas pela Tabela II forneceu os resultados mostrados na Tabela VIII.

A existência de uma rede polimérica intercruzada aliada à presença dos grupos iônicos mencionados confere aos produtos obtidos propriedades absorventes superiores em comparação com a polpa de partida. Essas propriedades correspondem àquelas dos géis e são o resultado da combinação de três fatores que contribuem para a pressão osmótica total : elasticidade da borracha ; afinidade polímero-polímero e pressão devida aos íons hidrogênio. Esses fatores, por sua vez ,dependem de parâmetros estruturais dos polímeros e da rede polimérica.

Considerando que neste trabalho variou-se a concentração de ácido cloroacético e tempo de reação , discutir-se-a separadamente a influência desses fatores sobre as propriedades absorventes, dos diferentes produtos obtidos.

4.3-INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE ETERIFICANTE SOBRE PROPRIEDADES ABSORVENTES

Com relação a amostra solúvel 018-5, pode -se afirmar que não houve intercruzamento devido ao elevado grau de solubilidade apresentado. Isto pode ser atribuído ao fato desse produto ter sido obtido a partir de uma relação molar de ácido cloroacético/celulose inferior a 2 : 1, condição requerida para que pudesse ser insolúvel e apresentar propriedades absorventes.[12] Os demais produtos apresentaram índices de retenção de água crescentes com o aumento da concentração de ácido cloroacético empregado na reação (Tabela IX e Figura 11).

TABELA IX: Propriedades absorventes, solubilidade e graus de substituição dos produtos obtidos nas sínteses de CMC em função da concentração de ácido cloroacético.

AMOSTRA [a]	WRV %	SRV %	SOLUBIL. EM H_2O(%)	DS cinzas
MEXBRAN	111.7	106.0		
018-5	28.7	23.7	78.6	0.67
037-5	220.4	153.7	8.5	0.11
054-5	249.6	174.4	37.8	0.17
074-5	640.4	196.2	15.0	0.14
090-5	662.6	202.9	11.6	0.12
100-5	321.6	168.3	19.7	0.15

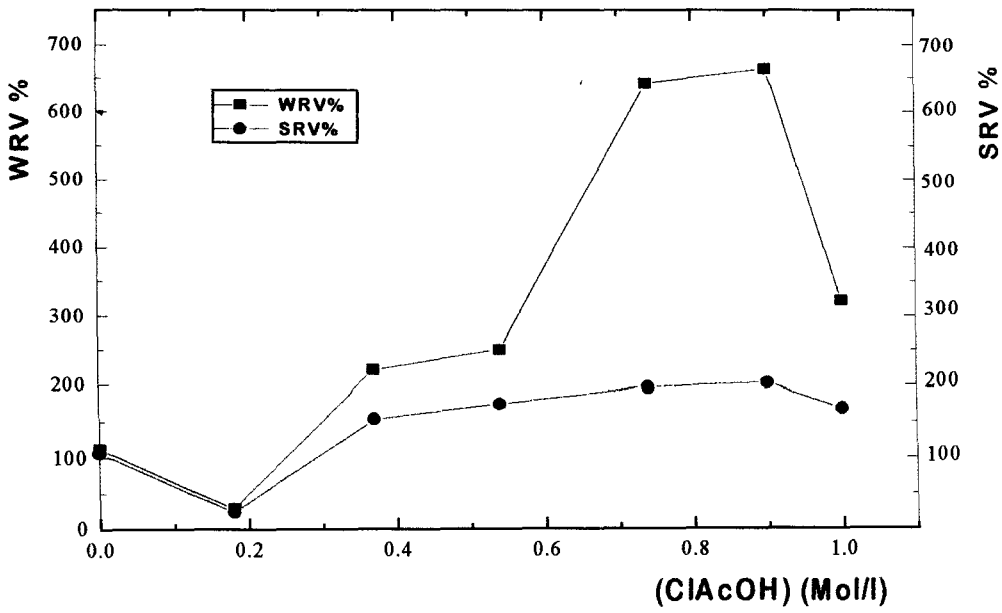


FIGURA 11 :Variações dos índices de retenção de água (WRV%) e de solução aquosa de NaCl a 1% em função da concentração de ácido cloroacético (mol/l) empregado na preparação dos produtos absorventes.

Como pode ser visualizado na Figura 11, a capacidade de retenção de água dos produtos aumenta até [ClAcOH] ≈ 0.9 mol/l e a partir daí diminue drasticamente. Desta forma, para o sistema analisado, pode ser definida uma concentração de ácido cloroacético máxima de aproximadamente 0.9 M, correspondente a uma razão molar de ácido cloroacético /celulose de 8.8 : 1, que resulta em produto com a maior capacidade de inchamento. Este limite seria justificado por um compromisso entre os graus de intercruzamento, de solubilidade e o conteúdo de grupos carboximetila das CMCs.

Assim, se o produto apresenta uma alta densidade de ligações intermoleculares , este é um fator que dificulta o seu inchamento, já que diminue a elesticidade da rede e dá origem a uma pressão negativa no que diz respeito à expansão do gel. Esses resultados sugerem que esta pode ser a razão pela qual a amostra 100-5 apresentou capacidade de retenção de água (WRV %) menor ue as amostras 074-5 e 090-5. Por outro lado, se as cadeias estiverem pouco intercruzadas , a baixa densidade de ligações intermoleculares facilitará o acesso do solvente (água) em sua estrutura, permitindo que haja separação das cadeias até provocar sua solubilização, como verificamos com a amostra 018-5, que apresentou um valor de WRV % muito baixo .

O grau de substituição (*DS*) é o outro fator que determina a capacidade de absorção de água do produto. Assim, a amostra 037-5, apesar de pouco solúvel , apresenta baixa capacidade de retenção de água em comparação com as amostras 074-5 e 090-5 em função de apresentar um *DS* inferior ao desses dois últimos produtos. Entretanto, como discutiremos a seguir , as correlações entre valores de *DS* e propriedades absorventes dos produtos não permitem que sejam estabelecidas conclusões definitivas.

Por um lado, a técnica empregada para determinações de *DS* apresentam imprecisões, enquanto que não apenas o conteúdo de cargas mas também sua distribuição ao longo das cadeias poliméricas determinam as propriedades de polieletrólitos e este não é um parâmetro acessível pelas determinações realizadas neste trabalho.

Como pode ser constatado através dos dados da Tabela VIII e da curva da Figura 11, todos os produtos apresentaram capacidades de retenção de solução salina (SRVs %) inferiores às correspondentes capacidades de retenção de água (WRVs %) independentemente da concentração de ácido cloroacético empregada em sua obtenção. Este resultado era esperado e previsível, visto que em solução aquosa de NaCl os íons Cl^- e Na^+ interagem repulsivamente com as cargas negativas das cadeias poliméricas e cargas positivas de seus contra-íons, respectivamente. Além disso, a sensibilidade à presença de sal em solução aquosa é característica de polieletrólitos[19]. Este efeito denominado ***polieletrólito*** é função da quantidade e distribuição de cargas mas também da flexibilidade das cadeias poliméricas. No caso de polieletrólitos solúveis o efeito ***polieletrólito*** se manifesta pela diminuição da viscosidade com o aumento da concentração salina e nos produtos deste trabalho, resulta na contração da rede polimérica e , consequentemente na menor capacidade de retenção de líquido.

A presença de NaCl em solução aquosa também altera as contribuições à pressão osmótica total, responsável pela expansão do gel, devidas às interações polímero/polímero e à pressão dos íons hidrogênio. No primeiro caso a presença de sal induz interações repulsivas entre moléculas de solvente e cadeias poliméricas. O resultado é o favorecimento das interações polímero/polímero , exclusão do solvente e contração do gel. No segundo caso ocorre uma redução na pressão osmótica total devido à diminuição na pressão devido aos íons hidrogênio.

A presença dos íons dissociados do sal reprime a ionização da rede polimérica efetiva e , portanto , diminue a concentração de íons hidrogênio, resultando na diminuição da pressão osmótica e compressão do gel.

Os resultados mostram que a capacidade de retenção de solução salina (SRV %) dos produtos variou relativamente muito pouco em função da concentração de ácido cloroacético empregado na sua obtenção. Isto pode ser explicado devido ao fato do eletrólito NaCl estar presente em concentração suficientemente alta para blindar completamente o efeito eletrostático repulsivo no intervalo de DS das amostras estudadas. Entretanto, observa-se na Figura 11 que os produtos apresentam diferentes sensibilidades à presença de NaCl em solução aquosa. A redução da capacidade de retenção de água pelo polímero , em presença de NaCl, é mais acentuada nos casos das amostras 074-5, 090-5 e 100-5 do que das amostras 037-5 e 054-5.

Estes resultados reforçam a afirmação feita anteriormente com respeito às dificuldades em correlacionar os valores de *DS* e as propriedades absorventes dos produtos. De fato, as diferenças nos valores de *DS* dessas amostras não justificam as variações observadas no que diz respeito às respectivas sensibilidades à presença de sal em solução aquosa. O mesmo pode ser dito a cerca do grau de reticulação, a princípio diretamente relacionado às solubilidades dos produtos em água. As amostras 037-5 e 090-5 apresentam valores de *DS* e solubilidades em água semelhantes, porém expressam sensibilidades à presença de sal muito diferentes.

4.4.-INFLUÊNCIA DO TEMPO DA REAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ABSORVENTES

Para análise da influência do tempo de reação sobre as propriedades absorventes , tomou-se como parâmetro os resultados das variações destas em função da concentração de ácido cloroacético, escolhemos a condição que proporcionou a máxima capacidade de retenção (WRV%) e variamos o tempo de reação a fim de investigar sua influência sobre as propriedades dos produtos.

Nestes casos, também, os produtos são mais absorventes do que o material de partida e manifestam o efeito ***polieletrólito*** e diminuição da pressão osmótica total já discutidas.

A Tabela X e Figura 12 mostram como WRV % e SRV % variaram com o tempo de reação.

TABELA X : Propriedades absorventes, solubilidade e graus de substituição dos produtos obtidos nas sínteses de CMC em função do tempo de reação de carboximetilação.

AMOSTRA [(a)]	**WRV %**	**SRV %**	**SOLUBIL. EM H_2O(%)**	DS cinzas
090-3	393.2	163.0	25.4	0.16
090-4	841.5.	239.4	1.7	0.10
090-6	442.4	172.0	10.9	0.11

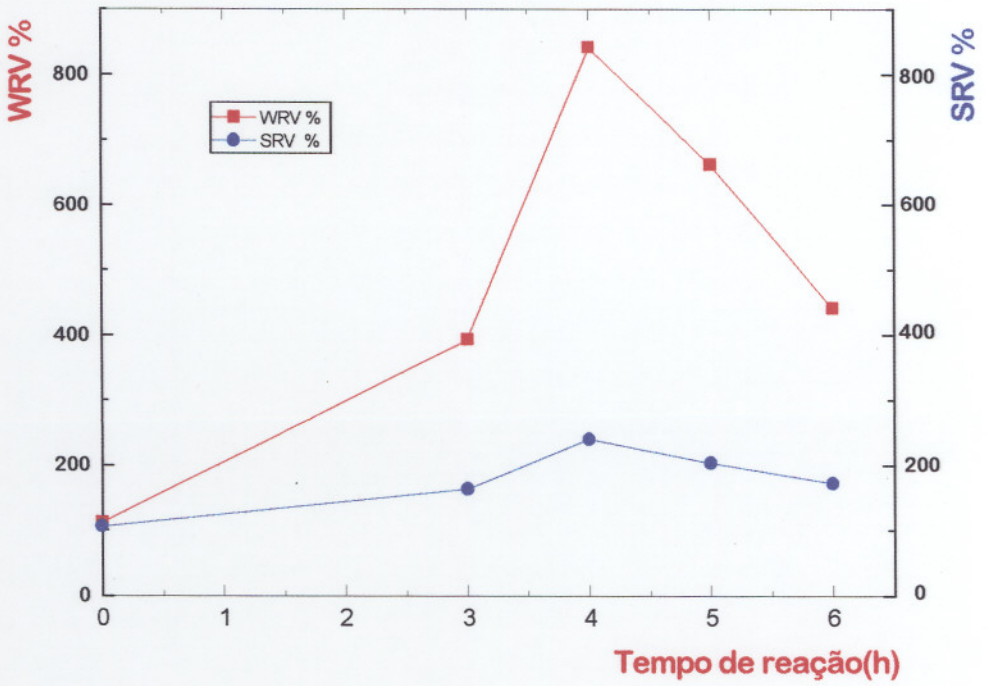


FIGURA 12 :Variações dos índices de retenção de água (WRV %) e de sal (SRV %) em função do tempo de reação de carboximetilação.

De acordo com os dados da Figura 12 , a máxima capacidade de retenção de água foi obtida para um tempo de reação de quatro horas. Para um tempo de reação menor, como o de três horas empregado para obter a amostra 090-3 , a capacidade de retenção de água foi menor , provavelmente, devido ao fato do intercruzamento ser baixo, resultando numa maior solubilidade (Tabela X). Entretanto, esta é a amostra que apresenta o maior valor de *DS* dentre aquelas preparadas variando o tempo de reação. As amostras obtidas a partir de 5 e 6 horas de reação , 090-5 e 090-6 , respectivamente, apresentam valores de *DS* e solubilidades semelhantes entre si mas capacidades de retenção de água decrescentes com o aumento dos tempos de reação empregados em suas preparações.

O conjunto de dados obtidos com as amostras preparadas em diferentes condições de reação demonstra que uma combinação de fatores (graus de solubilidade e de substituição e provavelmente distribuição de substituintes) concorre para resultar nas propriedades absorventes dos produtos e suas variações . Com o objetivo de tentar compreender melhor a importância relativa desses fatores empregamos outras técnicas para determinações de *DS*, solubilidades em meio alcalino e espectroscopia de infravermelho para melhor caracterizar as amostras do ponto de vista de suas estruturas químicas.

4.5.1-CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES ABSORVENTES DE CARBOXIMETILCELULOSE

A literatura [12] relata uma correlação logarítmica inversa entre temperatura e tempo de reação a uma concentração dada de agente eterificante , requerido para a obtenção de carboximetilcelulose insolúvel com características absorventes. Assim, podem ser obtidos produtos com características absorventes, se após a neutralização do ácido cloroacético restar um excesso molar de agente eterificante (ácido monocloroacético) que supera a razão molar de hidróxido de sódio restante, de forma a resultar em uma redução de tempo progressiva para se formar o produto com as características desejadas.

Os resultados deste trabalho não permitiram que fossem estabelecidas correlações entre os valores de grau de substituição (*DS*) e as propriedades absorventes das amostras de carboximetilcelulose sintetizadas, como já foi anterioremte discutido. De fato, constatou-se que essas propriedades dependem também da solubilidade dos produtos e de variáveis do processo tais como as relações molares de reagentes e tempo da reação da carboximetilação.

Além desses fatores, pode ser relevante considerar a distribuição dos substituintes carboximetila ao longo das cadeias poliméricas como um fator relativo às propriedades das amostras.

Como é difícil de serem definidas correlações entre variáveis de tempo de reação e excesso molar de ácido monocloroacético com as características dos produtos obtidos neste trabalho, alguns experimentos adicionais foram realizados com a finalidade de trazer esclarecimetos quanto a alguns aspectos relativos a estrutura dos produtos , incluindo determinações de grau de substituição (*DS*) por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton (^{1}HRMN), solubilidade dos produtos em meio aquoso alcalino e análise detalhada dos espectros de infravermelho.

4.5.1.1-DETERMINAÇÃO DE GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (DS)

Foram realizadas análises de *DS* por teste de cinzas e ^{1}HRMN das CMCs obtidas a partir de polpas branqueadas de bagaço de cana-de-açúcar obtidas pelo processo etanol/água. As determinações de *DS* foram realizadads para as nove sínteses correspondentes às amostras de diferentes tempos de carboximetilação.

4.5.1.2-*DS* POR CINZAS

Os valores de *DS* mostrados na Tabela VIII foram obtidos a partir da técnica de cinzas [36] baseada na promoção da combustão da amostra de forma lenta e completa visando a titulação da solução aquosa formada partindo da matéria inorgânica formada.

As reações integrantes desta técnica são exemplicadas a seguir para acetato de sódio :

$$2\ H_3CCOO^{(-)}\ Na^{+}\ (s) + 4O_2\ (g) \rightarrow 4CO_2(g) + 3\ H_2O\ (g) + Na_2O\ (s)$$

$$Na_2O\ (s) + H_2O(l) \rightarrow 2NaOH\ (aq) \rightarrow 2\ Na^{+}(aq.) + 2\ OH^{(-)}\ (aq.)$$

$$OH^{(-)}\ (aq.) + H^{(+)}\ (aq.) \rightarrow H_2O(l)$$

Portanto, esta técnica permite obter indiretamente o teor de sódio das amostras levando portanto a obtenção do *DS*. Neste caso, a condição requerida é a observância da relação estequiométrica 1:1 entre átomos de sódio e grupos carboximetila para que esta técnica permita a obtenção de valores confiáveis e precisos deste.

Nas determinações de *DS* por cinzas estão associadas fontes de erros importantes provenientes da presença de impurezas, sobretudo referentes ao excesso de sódio na forma NaCl e glicolato de sódio, que por serem subprodutos da reação da CMC constituem-se em contaminantes comuns destas amostras. Além disso, faz-se necessário assegurar que a CMC seja convertida integralmente à forma salina, caso contrário os grupos carboximetila estarão na forma protonada, não sendo dosados mediante emprego desta técnica. Referindo-se a este último ponto, é um aspecto relevante notar que todos os produtos , exceto a amostra 018-5 , foram obtidos em condições tais (Tabela XI) que houvesse um mínimo de excesso de moles de agente eterificante neutralizado (monocloroacetato de sódio) após a neutralização em relação ao número de moles de hidróxido de sódio restantes.

TABELA XI : Relações molares de ácido cloroacético (CLAcOH), hidróxido de sódio (NaOH) [a] e celulose empregadas na obtenção de carboximetilcelulose.

AMOSTRA	$N_{CLAcOH}/N_{celulose}$ [b]	$N_{ClAcONa} / N_{NaOH}$ [c]	$N_{NaOH} / N_{celulose}$ [d]
018-5	1.75	0.50	3.60
037-5	3.50	1.90	1.85
054-5	5.30	54.00	0.10
074-5	7.00	–	–
090-5	8.80	–	–
074-5	10.60	–	–
100-5	8.80	–	–
090-3	8.80	–	–
090-4	8.80	–	–
090-6	8.80	–	–

a) em todos os experimentos foi mantido constante o número de moles de NaOH mantendo-se igual a 16.5×10^{-2} moles.

b) número de moles de celulose, entendido com número de moles de unidades de anidroglicose na celulose considerando massa molar por unidade de 162 g/mol, foi constante em todos os experimentos e igual a 3.06×10^{-2} moles.

c) essas relações molares são referentes a $ClAcO^{(-)}$ Na^{+} e NaOH presentes imediatamente após a mistura de todos os reagentes.

Nas condições em que as amostras deste trabalho foram preparadas (exceto amostra 018-5) estas se encontram sob forma parcialmente neutralizada e, por esta razão, exibem o carácter de substancial insolubilidade.

Em vista desse comportamento, aliado ao fato das amostras de carboximetilcelulose não terem sido convertidas à forma totalmente neutralizada (atribuído ao risco de ocorrência de perda de massa por solubilização na purificação das amostras), os valores de *DS* determinados pela técnica de cinzas são muito menores que aqueles relatados na literatura para produtos obtidos em condições similares. [37]

Visando realizar a determinação dos teores de grupos carboximetila presentes nas amostras, recorremos às determinações de *DS* através das análises de ressonância magnética nuclear do próton (^{1}HRMN) a partir da hidrólise das amostras em meio ácido.

4.5.3-DS POR ^{1}HRMN

Os resultados *DS* foram obtidos a partir da expressão 14 considerando os dados referentes aos picos do hidrogênio da carboximetila (3.8-4.3 ppm) e aos dos 6 prótons da molécula de anidroglucose (2.8-3.8) ppm a serem discutidos posteriomente. Estes se encontram no Anexo III.

Nesta análise são atingidos resultados precisos e confiáveis se a hidrólise das amostras for completa, o que pode ser verificado através da relação entre as áreas dos sinais correspondentes ao próton ligado ao carbono 1 dos terminais redutores (4.5 ppm $< \delta <$ 5.5 ppm) e dos seis prótons ligados aos outros carbonos da unidade de anidroglicose (3.0 ppm $< \delta <$ 4.0 ppm).

A hidrólise completa das amostras equivale a uma relação de áreas de 1 : 6 entre o primeiro e o segundo conjunto de prótons mencionados, o que foi constatado para todas as amostras submetidas à esta análise.

O tempo de hidrólise variou, atribuído, em parte, ao valor de *DS*, porém não foram realizados maiores estudo neste sentido, visto que num período máximo de duas horas a hidrólise ocorreu para todas as amostras.

Em todos os casos, ao final da hidrólise, obtivemos um meio reacional pouco viscoso, límpido, tranparente e ligeiramente amarelado , com exceção da amostra 100-5 que mostrou-se muito escurecida , provavelmente, por ter se degradado intensivamente através de oxidação da sua unidade anidroglicosídica, o que impediu a determinação de *DS* neste caso particular.

Os prótons do grupo carboximetila ($- CH_2 COO^{(-)}$) são observados isoladamente na região do espectro correspondente a 4.0 ppm $< \delta <$ 4.5ppm, o que propicia sua nítida diferenciação dos outros prótons e fornece a base analítica para determinação do grau médio de substituição (*DS*) da carboximetilcelulose . Desta forma, *DS* é determinado a partir da medida de uma relação de áreas espectrais, A/B, onde A correspondente à metade da área do sinal devido aos prótons dos grupos carboximetila e B representa a área do sinal devido ao próton ligado a qualquer dos átomos de carbono constituintes da unidade de anidroglicose.

O valor de B pode ser obtido diretamente através da área dos sinais dos prótons ligados ao carbono 1 ou pela soma de áreas dos sinais dos outros prótons dividida pelo número total de prótons (6) responsáveis por esse sinal.

A Figura 13 apresenta um espectro típico e ilustra as regiões examinadas para a determinação de *DS* através da relação das áreas dos sinais dos prótons carboximetilícos (A) e ligados a carbonos da unidade de anidroglicose (B). Os prótons das hidroxilas , eventualmente não substituídas, traços de água e prótons ácidos não interfiriram nas análises dos espectros pois absorveram a um campo muito baixo.

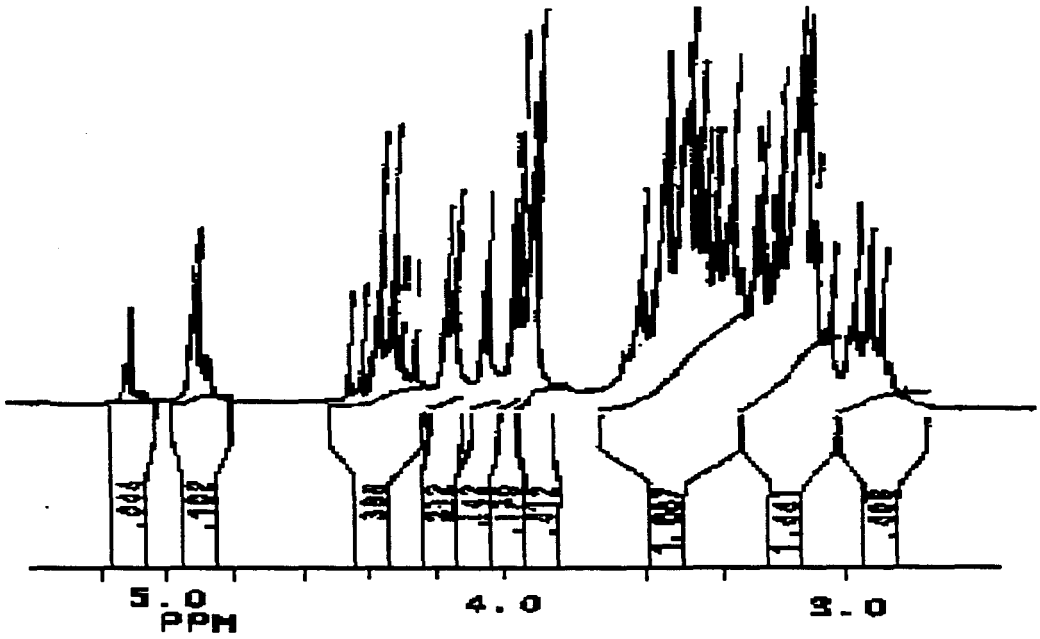


FIGURA 13:Espectro de RMN da CMC 090-4 (DS=0.76)

A partir desses espectro selecionou-se duas regiões espectrais referentes às regiões consideradas nas determinações de *DS*. Estas duas regiões correspondem às seguintes faixas espectrais:

a) (3.8- 4.3 ppm)

Correspondem aos picos referentes aos hidrogênios das carboximetilas presentes na CMC. Tais sinais serão determinantes na obtenção de DS. Estes são ilustrados na figura 14.

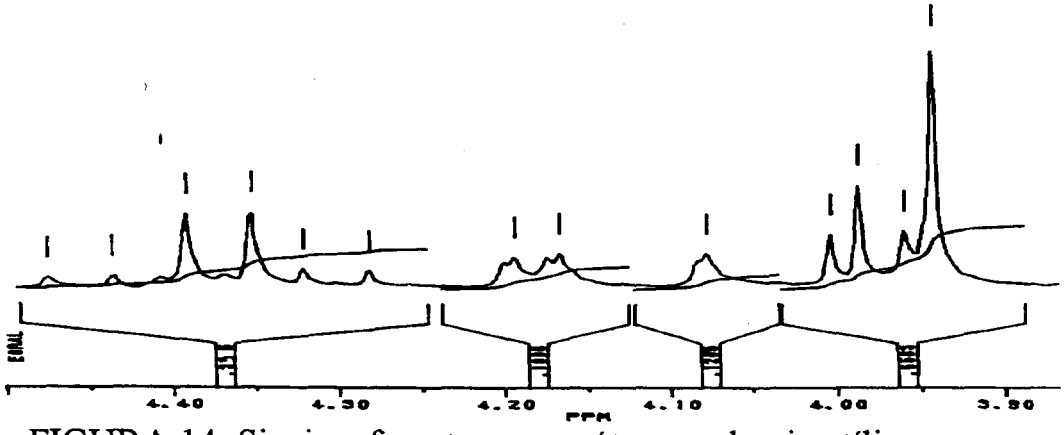


FIGURA 14: Sinais referentes aos prótons carboximetílicos

A mutarrotação ,que ocorre nesta molécula devido ao equilíbrio da forma éter do anel glicosídico com a forma aldeido, afetou os prótons do grupo carboximetila ligado aos C 2 provocando uma duplicação do sinal. Os prótons carboximetílicos dos C3 e C6 também receberam influência da mutarrotação, mas em menor escala.

b) 2.8 a 3.8 ppm

Estes picos correspondem aos seis hidrogênios do esqueleto da anidroglicose. Pelo fato destes aparecerem muito unidos ou sobrepostos, não receberam análises adicionais, foram importantes apenas para a determinaçãop de *DS* por terem possibilitado a obtenção do valor da integral corresponde a um só proton(B).

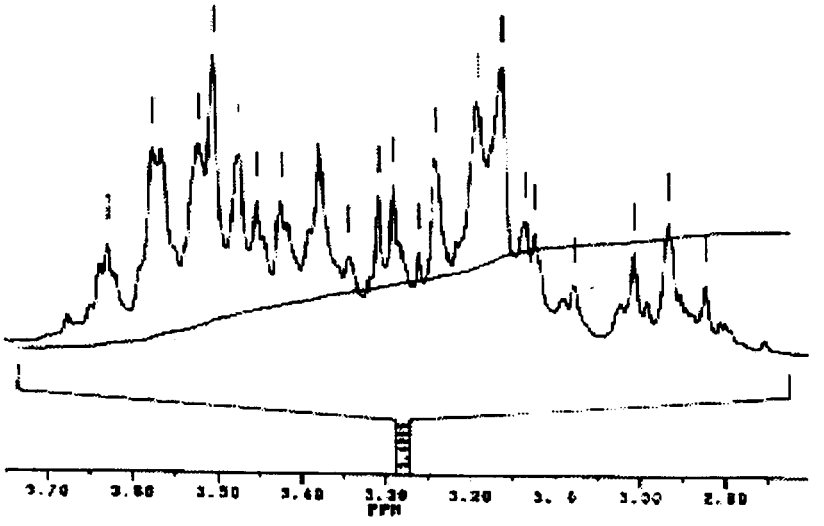


FIGURA 15: Sinais referentes aos prótons ligados diretamente ao esqueleto da anidroglicose. (CMC 090-4)

Comparando-se com a técnica de cinzas, a metodologia de determinação de *DS* através da análise de ^{1}HRMN apresenta muitas vantagens, incluindo a rapidez da sua execução e a obtenção de resultados precisos pelo fato de considerar todas unidades de anidroglucose resultantes da hidrólise na determinação de DS , o que não acontece com outros métodos analíticos .

Com relação à titulação, que não pode ser incluída como uma técnica na determinação deste trabalho, esta se fosse aplicada, teria a desvantagem de alguns dos grupos funcionais poderem não estar acessíveis aos reagentes, criando dificuldades na obtenção da troca completa de íons Na^{+} e prótons e levando a obtenção de resultados errôneos. [37]

Além disso,os resultados obtidos pela aplicação de ^{1}HRMN não recebem influência da presença de contaminantes que podem induzir a erros experimentais ou pelo grau de neutralização das amostras analisadas.

Os resultados das determinações de *DS* empregando a técnica de cinzas e a metodologia de análise de ^{1}HRMN são mostradas na Tabela XII.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

TABELA XII : Valores de graus de substituição (DS) das amostras de carboximetilcelulose determinados através da técnica de cinzas e por análises de ^{1}HRMN

AMOSTRA	DS CINZAS	DS 1HRMN
018-5	0.67	_
037-5	0.11	0.76
054-5	0.17	0.82
074-5	0.14	0.84
090-5	0.12	0.96
100-5	0.15	_
090-3	0.16	0.69
090-4	0.10	0.76
090-6	0.11	0.72

A partir da análise dos dados da Tabela X,evidenciamos que os valores de *DS* determinados através das análises de ^{1}HRMN , em qualquer um dos casos, são muito maiores do que aqueles calculados a partir da aplicação da técnica de cinzas. Isso pode ser atribuído ao fato das determinações de *DS* através da técnica de cinzas terem sido realizadas sem as amostras apresentarem-se previamente convertidas à forma completamente neutralizada. Dessa forma, os grupos carboximetila que se encontram sob a forma ácida , por não possuirem os contra-íons $Na^{(+)}$, não permite a determinação de *DS* por titulação por não possibilitar a formação de NaOH a partir de Na_2O.

Outra hipótese plausível é adotar a suposição de que parte dos grupos carboximetila introduzidos nas cadeias celulósicas participa do intercruzamento da rede polimérica mediante formação de ligações do tipo éster carboxílico.

Ambas as hipóteses supostas se ajustam aos fenomenos observados experimentalmente tanto no que concerne as diferenças nos valores de *DS* determinados pela técnica de cinzas e através de análises de ^{1}HRMN como também no que se refere à insolubilidade em água. De fato, a aplicação da metodologia de determinação de *DS* através de análises de ^{1}HRMN de amostras sujeitas a hidrólise completa em meio ácido moderamente concentrado não permite distinguir entre grupos carboximetila que se encontrem sob a forma ácida ou salina nem entre grupos livres e participantes de ligação éster. Com relação à insolubilidade em água as duas hipóteses também apresentam coerência , pois tanto a presença de grupos carboximetila protonados como a existência de ligações intermoleculares covalentes, justificam que os produtos apresentem solubilidade muito limitada em água No caso de se fazer a consideração da presença de grupos carboximetila protonados, a pouca solubilidade em água deveria estar associada à participação desses grupos em interações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio.

Na tentativa de elucidar a questão referente ao tipo de estrutura dos produtos deste trabalho, recorre-se às determinações de solubilidade em meio aquoso alcalino e análises de espectros de infravermelho apresentadas e discutidas a seguir.

4.5.1.4-SOLUBILIDADE EM MEIO AQUOSO ALCALINO

Na Tabela XIII são mostrados os resultados dos testes de solubilidade em meio aquoso alcalino realizado com algumas amostras de carboximetilcelulose.

TABELA XIII: Solubilidade em água e em meio aquoso alcalino de amostras de carboximetilcelulose com propriedades absorventes.

AMOSTRA	SOLUBILIDADE (a) EM ÁGUA (%)	SOLUBILIDADE EM (%) [(b)] MEIO AQUOSO ALCALINO
090E-5	11.60	34.00
100E-5	19.70	36.30
090E-3	25.40	28.50
090E-4	1.70	37.10
090E-6	10.90	44.10

(a) e (b) expressos em termos de percentual solúvel da massa de amostra ensaida.

Como pode ser constado dos dados da Tabela XIII , todas as amostras apresentaram solubilidade maior em meio alcalino do que em água , exceto a amostra 090-3. Esta característica pode ser melhor visualizada na Figura 16.

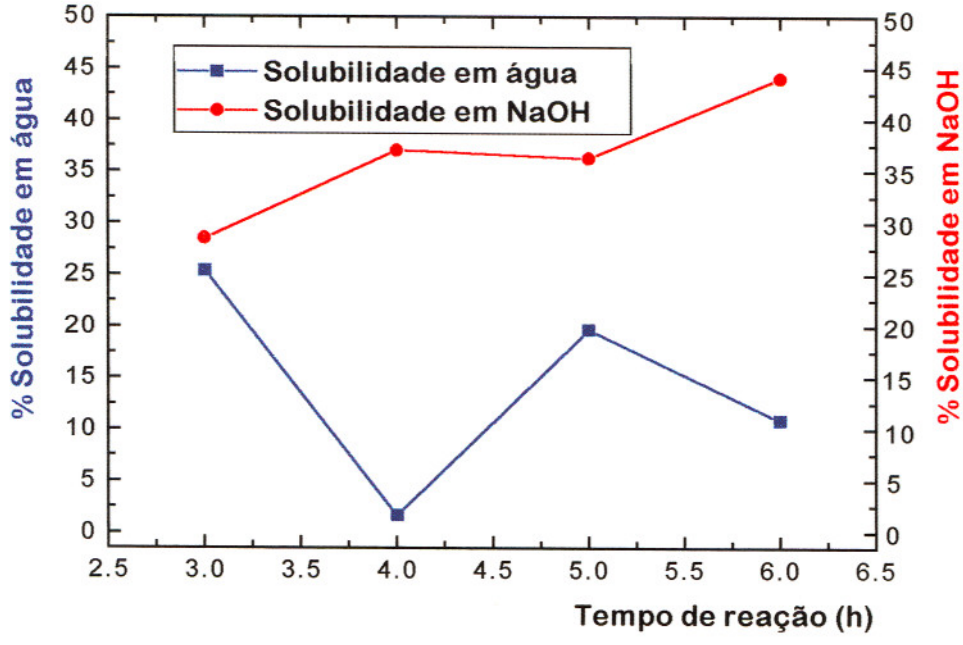


FIGURA 16:Solubilidade em água e em meio aquoso alcalino (NaOH) em função do tempo de reação das amostras.

A ocorrência de hidrólise de ligações do tipo éster pode, em parte, justificar a maior solubilidade em álcali diluído, mas simultaneamente tem validade a consideração de que a neutralização de grupos carboximetila protonados também levaria a uma maior solubilidade das amostras. De fato, ambos os tipos de intercruzamento, tanto covalente como por pontes de hidrogênio intermoleculares, podem ocorrer concomitantemente e a distinção entre eles talvez só possa ser evidenciada através de experimentos que permitam a determinação da cinética do processo de solubilização das amostras em meio alcalino.

Contudo, o aspecto mais relevante é que os produtos deste trabalho apesar de apresentarem valores de *DS* semelhantes aos das amostras solúveis de CMC, não podem ser solubilizados, a não ser em meio aquoso alcalino ou em água com certa limitação.

4.6-ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros das polpas etanol/água como todas as amostras de carboximetilcelulose estudadas neste trabalho se encontram no Anexo IV. Nesses espectros podem ser observadas as bandas mais características de celulose e carboximetilcelulose que confirmam essas estruturas.

Os espectros das polpas brutas e branqueadas apresentam as bandas carcterísticas de celulose correspondentes aos seguintes grupos funcionais :

Grupos O - H

A presença desses grupos é caracterizada por banda larga e intensa centrada em torno de 3400 cm $^{-1}$ devida às vibrações de deformação axial das ligações **O-H** em pontes de hidrogênio. Esta banda é bastante nítida e intensa nos espectros das polpas empregadas neste trabalho. As vibrações de deformação angular das ligações **O - H** no plano e fora do plano ocorrem em 1400-1330 cm $^{-1}$ e 769-650 cm $^{-1}$ respectivamente. São bandas pouco intensas e que se localizam em regiões onde várias outras bandas se superpõe,limitando muito seu valor como elemento de identificação estrutural.

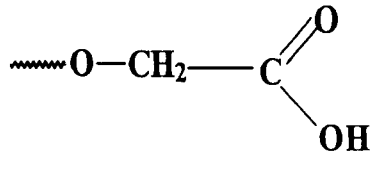
Grupos Alquila

Os grupos alquila dão origem a banda de intensidade média centrada em torno de 2900 cm^{-1} devido às vibrações de deformação axial de grupos metileno (- CH_2-) Os espectros das polpas brutas e branqueada apresentam as absorções mencionadas centradas muito próximas de 2900 cm^{-1}.

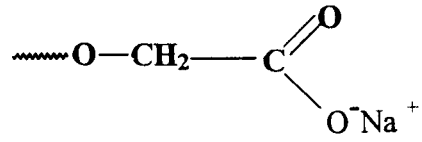
As bandas de deformação angular simétrica e assimétrica de - CH_2 - ocorrem em 1465 cm^{-1} e 720 cm^{-1}, respectivamente, quando se tratam de deformações no plano e na região de 1350 - 1150 cm^{-1} no caso das deformações fora do plano. Estas são bandas relativamente pouco intensas e que, pelo fato de ocorrerem em regiões "complicadas" dos espectros, não são muito importantes para a confirmação da estrutura da celulose.

Considerando a questão relativa à estrutura das amostras de carboximetilcelulose deste trabalho fomos buscar subsídios nos espectros de infravermelho no sentido de esclarecer a presença dos grupos carboximetila em forma salina, ácida ou como participantes de ligações de intercruzamento do tipo éster carboxílico. As estruturas correspondentes às formas que os grupos carboximetila podem se encontrar são as mostradas abaixo.

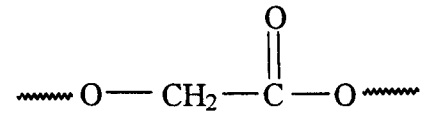
ácido carboxílico



carboxilato de sódio



éster carboxílico



Segundo relatado na literatura [46] as bandas mais intensas nos espectros de infravermelho comuns às três espécies acima estão associadas às vibrações de deformação axial das ligações C= O. Entretanto, devido às diferenças estruturais , as frequências de absorção do grupo carbonila em ácidos carboxílicos,carboxilatos e ésteres carboxílicos não são iguais [46] (Tabela XIV) e , portanto, podem ser úteis para a identificação e distinção entre as espéicies mencionadas.

Tabela XIV: Frequências de absorção do grupo carbonila (C = O) em ácidos carboxílicos (RCOOH), carboxilatos(RCOO $^{(-)}$) e ésteres carboxílicos (RCOOR').

BANDAS	FREQUÊNCIA DE ABSORÇÃO cm^{-1}
Ácidos carboxílicos	1710-1680
Carboxilatos	1600-1590 (forte e assimétrica) 1450-1360 (fraca)
Ésteres carboxílicos	1750-1735

As bandas de carbonila relacionadas na Tabela XVI podem se apresentar deslocadas dos valores de frequências listados em função da ocorrência de interações por pontes de hidrogênio envolvendo grupos carboxílicos ou grupos doadores ou receptores de elétrons, capazes de participar desses tipos de interações. Este é o caso dos produtos deste trabalho,pois contém grupos OH não substituídos das unidades de anidroglicose e átomos de oxigênio em ligações éter interunidades de anidroglicose e como participantes do anel piranósico.

Ácidos carboxílicos em fase sólida geralmente ocorrem como dímeros devido à ocorrência de pontes de hidrogênio envolvendo os grupos carbonila e hidroxila desses compostos.Os dímeros apresentam banda intensa, devido à vibração de estiramento axial assimétrico da carbonila em ponte de hidrogênio, no intervalo 1740 - 1660 cm^{-1}. No caso do grupo carbonila não estar envolvido em ponte de hidrogênio a banda se apresenta deslocada para a região de éster em torno de 1760 - 1735 cm^{-1}. Nos carboxilatos a banda de carbonila ocorre no intervalo 1650 - 1540 cm^{-1}.

Todas as amostras de carboximetilcelulose preparadas neste trabalho apresentam banda intensa centrada em torno de 1624 -1610 cm^{-1} que deve corresponder à vibração de deformação axial de carbonila de carboxilato de sódio. De forma mais ou menos nítida, todas as amostras também apresentam banda menos intensa centrada em torno de 1740-1735 cm^{-1} que pode ser tomada como evidência da presença de ácido carboxílico em ponte de hidrogênio ou de éster carboxílico. Assim, a distinção entre essas duas formas do grupo carboximetila não pode ser realizada a partir da análise da frequência da carbonila e o mesmo se aplica às vibrações de C- O, pois estas também ocorrem superpostas na mesma região do espectro de infravermelho (1330-1000 cm^{-1}).

A diferenciação entre as duas éspecies mencionadas poderia,entretanto, ser realizada pela análise de outras regiões do espectro. As espécies diméricas de ácidos carboxílicos apresentam banda de absorção larga e intensa, usulamente centrada em torno de 3300 cm^{-1}, devida a vibrações de deformação axial de O - H. Esta banda é muito importante para diferenciar ácidos carboxílicos, carboxilatos e ésteres carboxílicos pois só podem ser observados nos espectros do primeiro composto mencionado.

Entretanto, as amostras deste trabalho são derivadas de celulose, macromoléculas que possuem três grupos O-H do tipo álcool por unidade repetitiva de anidroglicose. Embora, ao realizarrmos a reação de carboximetilação, parte desses grupos seja substituída por grupos carboximetila, ainda restam muitos O -H por cadeia celulósica. Esses grupos também podem participar de pontes de hidrogênio e, quando essas interações envolvem grupos O - H alcoólicos de outras cadeias, resultam em bandas largas e intensas centradas ao redor de 3300 cm^{-1}. Em vista da completa superposição das bandas citadas, também não é possível discernir, nessa região do espectro , entre as três formas possíveis dos grupos carboximetila.

4.7- ANÁLISES TÉRMICAS

4.7.1- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise termogravimétrica (TGA) ou foi utilizada para determinar variações de peso das amostras enquanto a temperatura foi aumentada a uma taxa constante [48] No presente trabalho, esta técnica foi aplicada para estudo da estabilidade térmica das amostras de carboximetilceluloses e polpas empregadas em sua obtenção. Os valores obtidos para as temperaturas, nas quais ocorreram maiores perdas de massa são apresentados na Tabela XV e os termogramas correspondentes se encontram no Anexo V.

TABELA XV: Temperatura de perda máxima de massa obtida através da análise termogravimétrica

Amostras	T(°C) de perda máxima de massa	% de perda
Polpa ET-OH	351.2	73
Polpa branca	340.2	71
Polpa branca "inchada " [a]	342.7	53
018-5	309.1	66
037-5	282.5	48
054-5	294.0	34
074-5	293.5	44
090-5	295.0	47
100-5	315.8	56
090-3	322.0	54
090-4	291.0	51
090-6	303.1	52

(a) polpa embebida em água durante um período de 16 horas antes da análise.

As perdas de massa ocorridas em torno de 100 ° C são correspondentes as perdas de água [49], porém o teor inicial de umidade e o condicionamento das amostras antes das análises não foram controlados de maneira que a capacidade de retenção de água das amostras não puderam ser determinados.

Verificando-se os termogramas e as temperaturas listadas na Tabela XV, conclui-se que todas as amostras são termicamente estáveis até aproximadamente 280 ° C , ocorrendo degradação a partir desta temperatura. Para o conjunto de amostras preparadas a partir de variação da concentração de ácido cloroacético na reação de carboximetilação verifica-se que as temperaturas de máxima perda de massa se encontram no intervalo de 280 - 360 °C . Para as amostras preparadas a partir de variação do tempo de reação este intervalo se encontra em 290 - 322 ° C . As variações de temperatura não parecem estar relacionadas de modo simples com as variáveis tempo e concentração de ácido cloroacético empregadas nas reações de carboximetilação. O mesmo pode ser constatado em relação às propriedades e características das amostras tais como grau de solubilidade e de substituição. De fato, as amostras mais insolúveis são mais interccruzadas e o esperado é que estas apresentem maior estabilidade térmica mas isto não é verificado. Como já foi discutido anteriormente, não conseguiu-se relacionar as variações de DS com as capacidades de retenção de água e o mesmo se aplica aos comportamentos térmicos observados por termogravimetria.

4.7.2-ÁNÁLISE DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Esta técnica foi empregada para análise das amostras de polpa branqueada (MEXBRAN) e de carboximetilcelulose 090-4 por ser esta a amostra que apresentou a maior capacidade de retenção de água. Estas estão apresentadas pelas curvas dos termogramas da Figura 17.

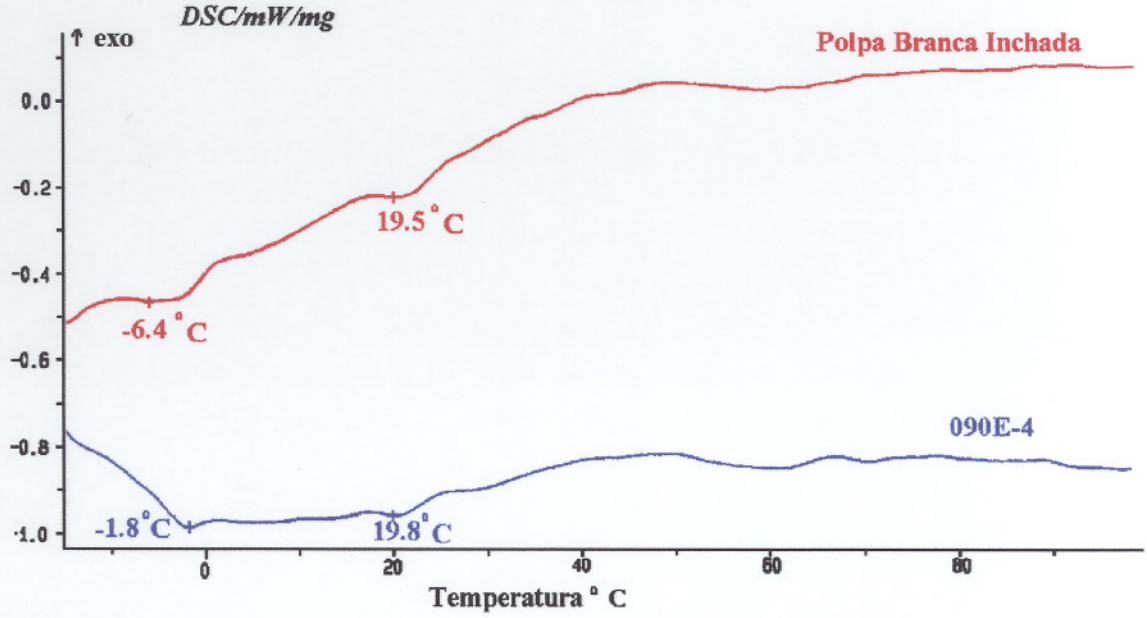


FIGURA 17: Termogramas de DSC da polpa branqueada inchada e 090-4.

A figura 17 mostra, para cada uma das curvas, uma banda endotérmica na faixa de ≈-6.4°C para a polpa branqueada e ≈ -1.8 °C para a amostra 090-4, correspondente a fusão da água ocorridas nas amostras. A variação do ponto de fusão da água nestas amostras reflete o fato da amostra 090-4 apresentar propriedades absorventes e assim ocorrer adsorção de água na rede polimérica nas regiões de intercruzamento.

Este tipo de comportamento leva a fusão das moléculas adsorvidas a temperaturas ligeiramente superior a das moléculas "livres", de forma a comprovar estudos térmicos [50] que mostram que a quantidade de água adsorvida congelada é maior em hidrogéis do que em em polímeros hidrofílicos lineares , o que é atribuído ao fato destes últimos não apresentarem uma rede intercruzada.[50]

No presente trabalho , conclui-se que o DSC teve utilidade para avaliar depressão do ponto de fusão , e contribui para caracterização dos produtos absorventes [48].

4..8-MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada a fim de se tentar correlacionar a estrutura macroscópica com a composição química, permitindo detalhamento dos materiais analisados pela visualização da configuração da rede polimérica.[38]

Desta forma, procedeu-se a análise da morfologia das seguintes amostras: Polpa etanol/água , MEXBRAN , 018-5 (CMC solúvel) e 090-5, submetidos aos seguintes aumentos : 200×, 2000× e 10000×. As Figuras 18, 19, 20 e 21 colocadas a seguir ilustram as características estruturais dessas amostras.

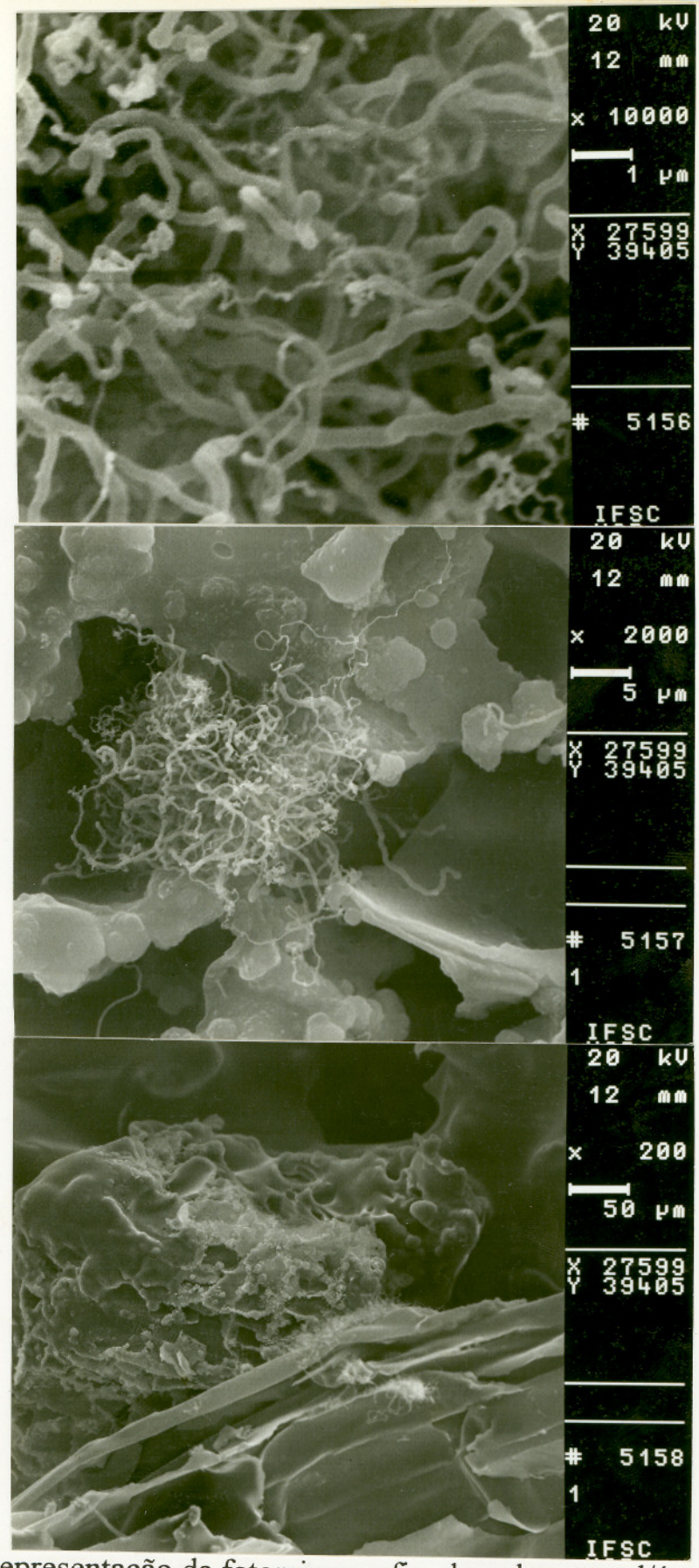


FIGURA 18 : Representação da fotomicrografia da polpa etanol/água nos aumentos de 200×, 2000× e 10000×.

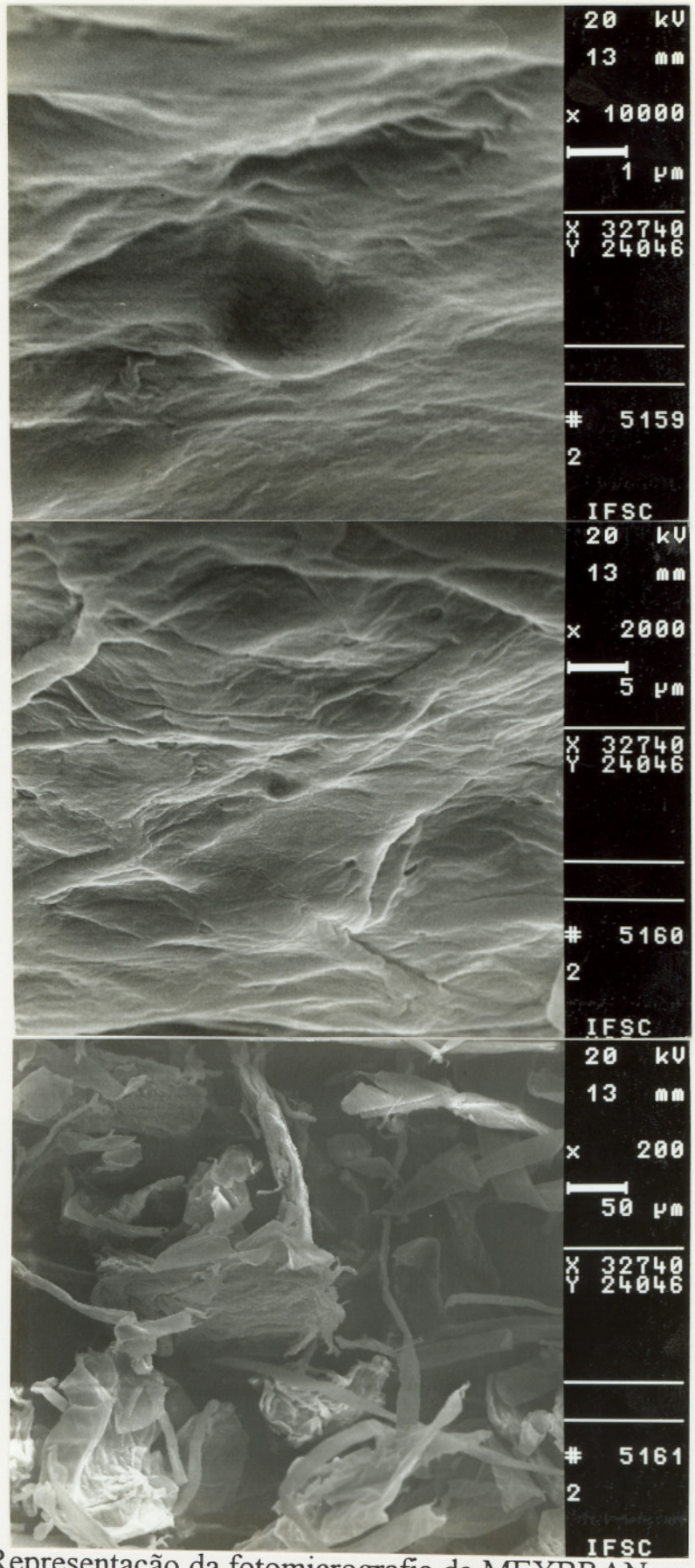


FIGURA 19 :Representação da fotomicrografia da MEXBRAN nos aumentos de 200×, 2000 × e 10000×.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

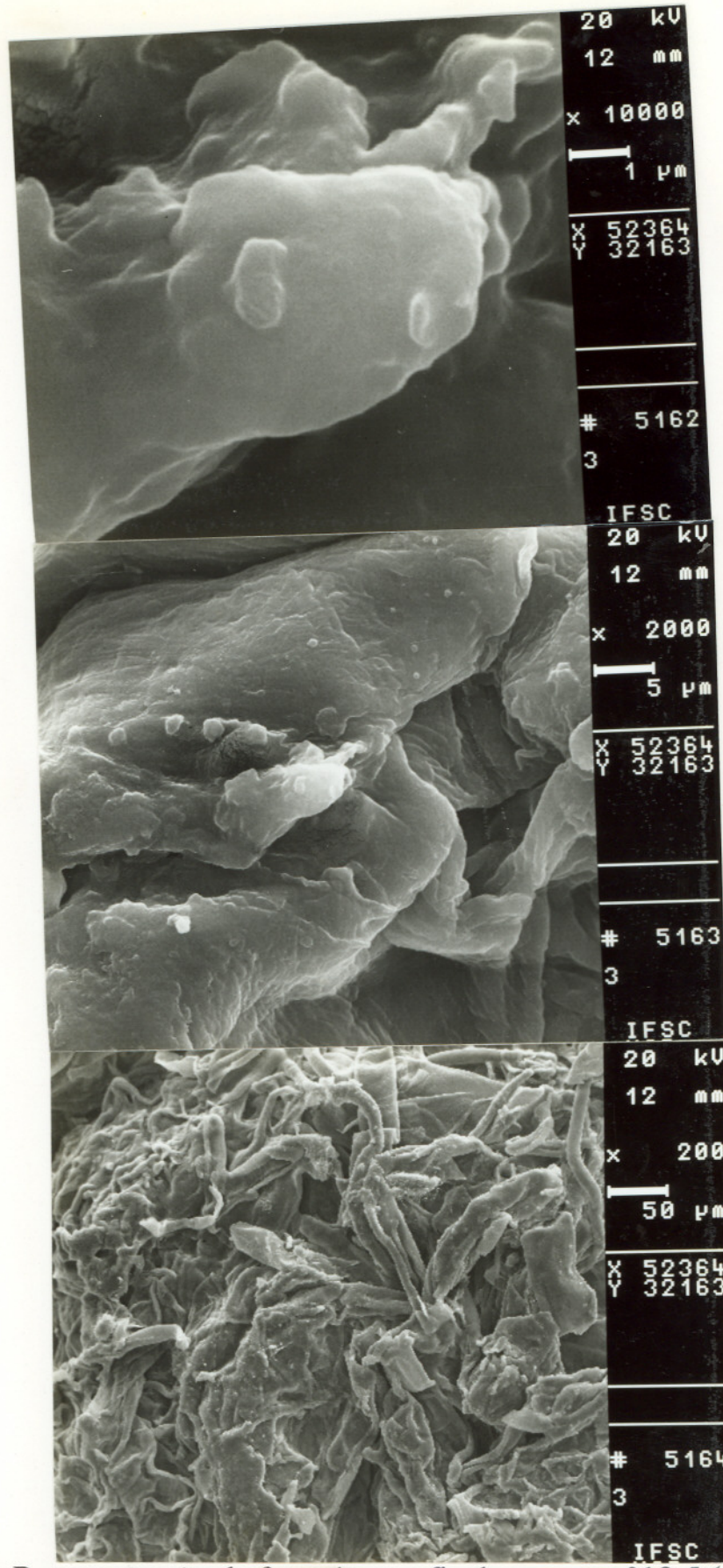


FIGURA 20: Representação da fotomicrografia da amostra 018-5 (CMC solúvel) nos aumentos de 200×, 2000× e 10000×.

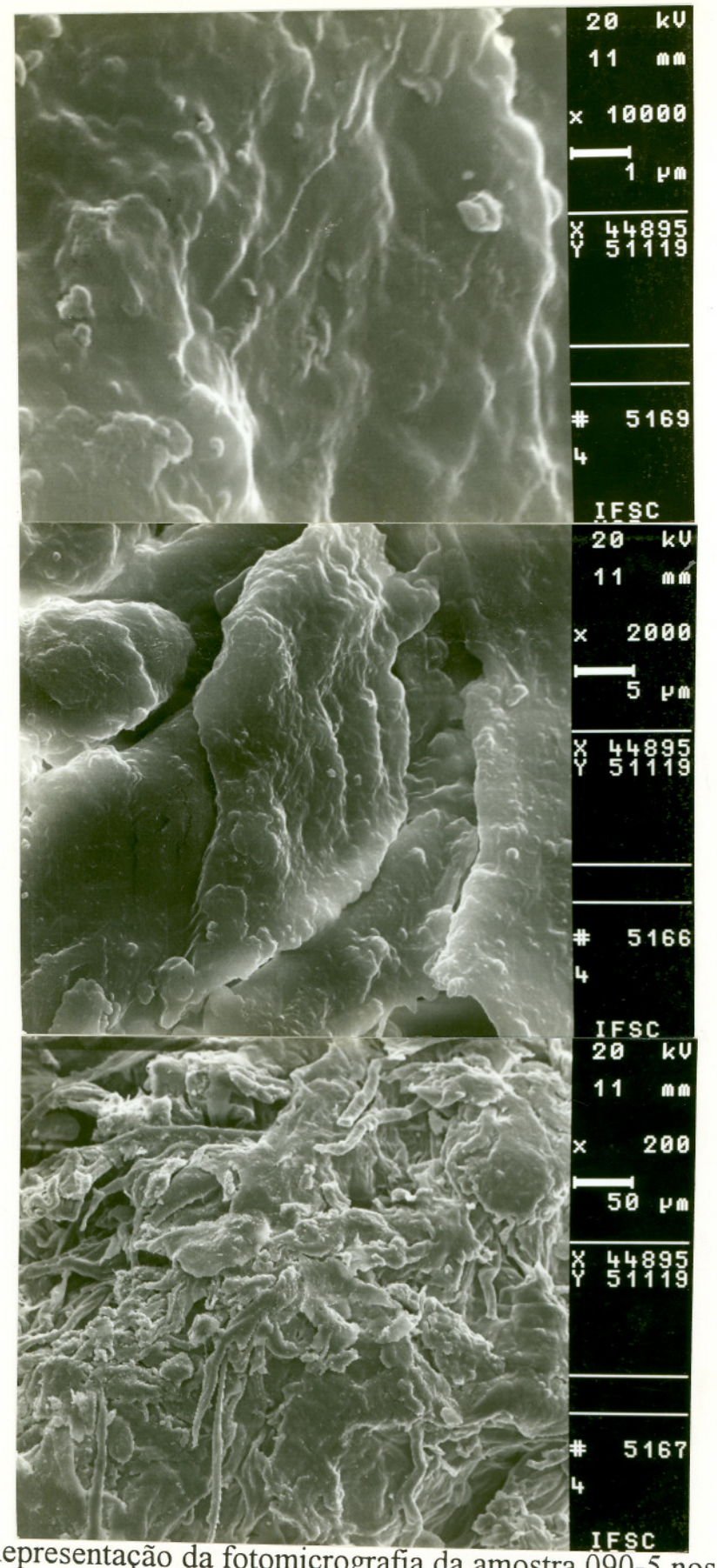


FIGURA 21: Representação da fotomicrografia da amostra 090-5 nos aumentos de 200×, 2000× e 10000×.

Pela Figura 18, visualiza-se para todas as magnitudes de aumento, uma amostra com natureza fibrosa com um empacotamento com formação de fibrilas altamente cristalinas.

Para aumentos maiores, como da ordem de 10000×, notam-se pontes fibrilares nas superfícies que se tornaram borradas devido ao ruído de fundo.

Pela Figura 19, observa-se que a amostra se apresentou mais homogênea, com uma estrutura mais compacta devido ao tratamento de branqueamento ao qual a amostra foi submetida e que proporcionou a retirada da lignina da estrutura.

Pela Figura 20, pode-se visualizar uma estrutura granular normalmente encontrada quando a concentração de agente de intercruzamento (ácido cloroacético) for baixa [51], como é o caso da CMC solúvel onde em sua estrutura se observa menos partículas ***anisotrópicas*** com um número de partículas esféricas bem menor quando comparado com as fguras anteriores. Esta característica é atribuída ao fato da amostra solúvel apresentar um valor de DS mais elevado quando comparado com produtos absorventes.

Pela Figura 21, visualiza-se a estrutura de um gel inchado com a formação de microcristalitos nas regiões intercruzadas, sendo rodeados pelas moléculas de água amorfas , onde as regiões inchadas representam fases separadas do gel. Neste caso, o inchamento provocou um afastamento das cadeias variando sua conformação e ocosionou um deslocamento dos planos cristalinos da estrutura. Nestas também pode-se perceber que ocorreram variações das regiões de inchamento, isto é, notam-se algumas regiões mais intercruzadas apresentando redes mais desagregadas (fofas) e mais próximas uma das outras, constituindo um gel formado por uma rede intercruzada não homogênca que forma estruturas mais densas.[51]

4.9-ESTIMATIVAS DE OUTRAS PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO INCHAMENTO

4.9.1- CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL ABSORVENTE

Os materiais absorventes podem ser classificados de acordo com a sua capacidade de absorção de água pura (g/g). Evidenciaram-se capacidades de absorção de água diferentes devido ao fato dos produtos apresentarem capacidades de inchamento em água variáveis com a concentração de ácido e tempo de reação.

A Tabela XVI ilustra as capacidades de absorção de água pura obtidas a partir do quociente peso do gel inchado sobre peso do gel seco.

TABELA XVI : Capacidade de absorção de água pura (g/g) para diversos produtos.

PRODUTOS	CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA PURA (g/g) [a]
MEXBRAN	1.11
018-5	0.06
037-5	2.20
054-5	2.50
074-5	6.40
090-5	6.63
100-5	3.22
090-3	3.93
090-4	8.42
090-6	4.42

(a)obtido pela relação W-D /D , onde W corresponde ao peso do gel inchado, D ao peso do gel seco.

Pelos dados da Tabela XVI, verifica-se que os produtos MEX, 018-5, 037-5, 054-5 e 090-3 têm a capacidade baixa de absorção de água.

Os demais produtos apresentaram capacidades de absorção de água maiores permanecendo dentro da faixa (5 - 10 g/g) , estando de acordo com o descrito pela literatura [18].

Pelo fato de todos os produtos apresentarem capacidades de retenção de água inferiores a 25 g/g, não podem ser considerados como materiais superabsorventes

[13]. Logo, conclui-se que os produtos são fracamente absorventes, o que era esperado para a carboximetilcelulose devido ao fato de ter sido obtida a partir de uma matéria-prima com baixo DP e a eficiência de intercruzamento entre as cadeias dos polímeros do tipo CMC ser baixa atribuído ao efeito de repulsão eletrostática de suas cadeias. [45]

4.9.2-GEL FÍSICO OU COVALENTE ?

Do ponto de vista estrutural a partir dos resultados obtidos relativos ao grau de solubilidade em água e espectroscopia infravermelho, sugere-se a classificação dos produtos absorventes como um material polimérico termofixo , definido por uma rede formada por um intercruzamento químico ou físico.[52]

Ao ocorrer intercruzamento, este deverá ocorrer em várias etapas :

1º)Inicia-se pela formação e crescimento da cadeia, partindo do monômero.

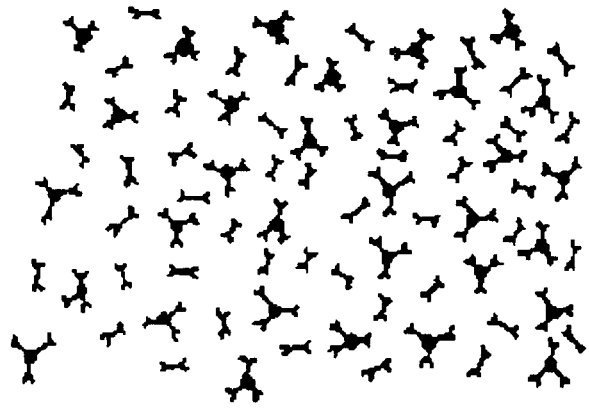


FIGURA 22:Representação dos monômeros em crescimento das cadeias

2º) Em seguir ocorre ramificação da cadeia (abaixo do ponto de gel)

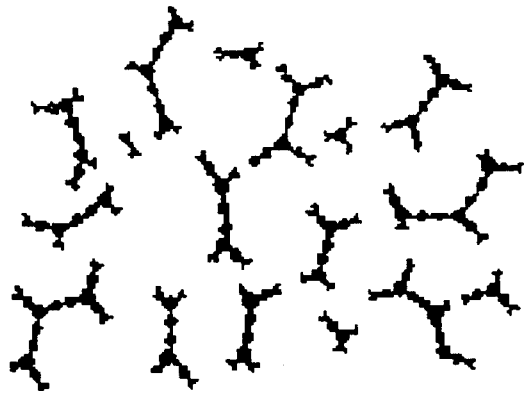


FIGURA 23 :Representação da cadeia polimérica num estado de líquido viscoso

3º)Formação de gel com uma rede parcialmente intercruzada

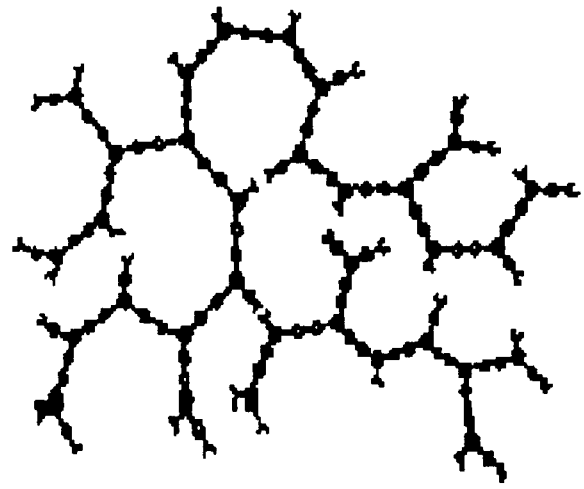


FIGURA 24 : Representação da conformação das cadeias formando uma estrutura do tipo gel

4º) Obtenção do estado termofixo com ocorrência total de intercruzamento

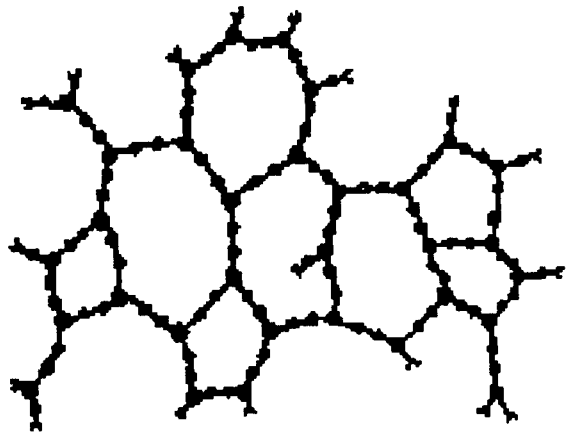


FIGURA 25: Representação da rede polimérica totalmente intercruzada.

Da 2ª) etapa para a 3ª) nota-se a ocorrência de uma tranformação das cadeias de uma conformação de líquido viscoso para um gel elástico marcando a primeira aparência da rede infinita , correspondendendo ao ***ponto de gel,*** onde a rede polimérica apresenta-se com intercruzamento parcial das cadeias. Este estágio deve ocorrer em um ponto bem definido e previsível da reação química e é dependente da funcionalidade , reatividade e estequiometria dos reagentes. No caso particular da CMC , provavelmente varia en função da concentração do ácido e tempo de reação.

No ***ponto de gel*** são válidas as seguintes propriedades estruturais relacionadas a elasticidade do polímero :[53]

-Constituído por longas cadeias poliméricas

-Estrutura molecular flexível

-Possui uma densidade de ligações cruzadas intermediária de forma a assegurar mobilidade segmental

Independente do material ter sido intercruzado quimicamente ou fisicamente, a estrutura da CMC intercruzada é normalmente obtida a partir da homopolimerização da celobiose, onde a extensão das reações depende do DP da matéria-prima de partida , da concentração do agente eterificante e condições de reação (tempo e temperatura).

4.9.2.1- INTERCRUZAMENTO QUÍMICO VIA ÉSTER

Na possiblidade de ocorrer intercruzamento químico via éster, deve haver reticulação, logo poderia-se afirmar que a amostra com o agrupamento éster mais intenso, como a amostra 100-5 já discutida anteriormente, é a que deve definir um maior intercruzamento das cadeias. Neste caso, sugere-se a formação da seguintes estrutura:

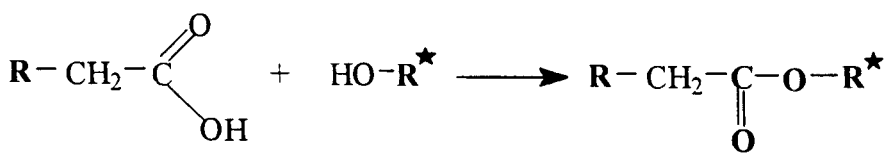


FIGURA 26 : Representação esquemática da ligação que leva a formação do intercruzamento químico via ligação éster ,com R representando as cadeias celulósicas e **R★** os radicais.

4.9.2.2-INTERCRUZAMENTO FÍSICO

Caso ocorra intercruzamento físico este deve ser obtido a partir da ligação intermolecular a partir do ácido carboxílico , formando uma estrutura sem ocorrer interações químicas intramoleculares entre a celulose e o agente de intercruzamento.

Neste caso ,sugere-se a formação da seguinte estrutura:

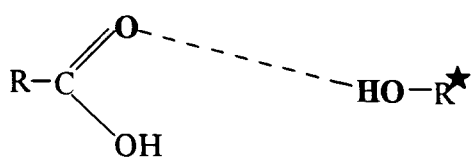


FIGURA 27 : Representação esquemática da formação do intercruzamento físico via ponte de hidrogênio estabelecido entre grupo carboxílico e hidroxila.

CAPÍTULO V
CONCLUSÃO

5-0- CONCLUSÕES

Devido à grande disponibilidade do bagaço de cana, subproduto obtido da biomassa vegetal disponível no país, e o enorme mercado potencial de hidroretentores para higiene e agricultura nos E.U.A e Japão, acredita-se que este possa ser empregado para a produção de polímeros absorventes baseados na carboximetilcelulose estudada neste trabalho.

Neste sentido, é importante ter em mente que o grau de substituição e propriedades absorventes de carboximetilcelulose são influenciadas pelo tipo de polpa de partida (bagaço, madeira, algodão) e processo de polpação (etanol, sulfito, sulfato).

O presente trabalho comprovou que o processo de polpação etanol/água empregado na obtenção de polpas foi desvantajoso quanto às propriedades absorventes quando comparado com outros tipos de processo de polpação, pelo fato deste levar a rendimentos menores e resultar numa diminuição do grau de polimerização (DP) por provocar maior degradação de polissacarídeos. A literatura [54] descreve que valores mínimos de grau de polimerização da ordem de 1000 são requeridos para a obtenção de polímeros com boas propriedades absorventes.

Apesar do DP da polpa de partida ter sido baixo, verificou-se a partir das sínteses realizadas, que as CMCs passam a apresentar propriedades absorventes se for empregada uma razão molar ácido cloroacético : celulose a partir de 2:1, pelo fato de restar um excesso de agente eterificante, o que leva à insolubilização do produto. Esta característica pode ser comprovada verificando que capacidade de inchamento dos produtos obtidos apresentou-se maior que a polpa de partida.

Esta capacidade cresce até a concentração de ácido de 0.90M, correspondente a uma razão molar de ácido cloroacético/celulose de 8.8:1, definindo um produto com capacidade máxima de inchamento. Esta concentração pode ser considerada como ideal na síntese de CMC-Na absorvente deste trabalho, correspondendo a um grau adequado de intercruzado , solubilidade e conteúdo de grupos carboximetila. A partir daí, o aumento da concentração de ácido, provoca diminuiução do inchamento aparentemente devido ao maior grau de intercruzamento que provoca diminuição da elasticidade da rede e origina uma pressão negativa relativa a expansão do gel.

Além disso, mediante resultados de sínteses, foi comprovado que o tempo também influenciou nas propriedades absorventes, pois resultados levaram à conclusão que um tempo de reação muito pequeno, como o de 3h, formando um produto com certa solubilidade, apesar de ter sido empregada a mesma concentração de ácido que o produto mais absorvente. Por outro lado, se o tempo de reação for de 6h, a capacidade de inchamento diminue.

Os dados de DS obtidos da técnica de cinzas não podem ser comparados com os dados da literatura, pelom fato das amostras não terem sido totalmente convertidas à forma salina, isto é, não foram neutralizadas e também devido à hipótese de parte dos grupos carboximetila participar no intercruzamento da rede formando a ligação de éster carboxílico.

Por outro lado, os dados obtidos de ^{1}HRMN, levaram a valores confiáveis de DS por determinar o teor de grupos carboximetila a partir da hidrólise das amostras, permitindo considerar individualmente todas unidades de anidroglicose, apesar de não permitir distinguir grupos carboximetila nas formas ácida, salina e éster, sendo o valor de DS obtido a partir da média das integrais de todos os grupos carboximetila presentes em quaisquer uma de suas formas.

No sentido geral, os dados de DS não permitiram ser correlacionados com WRV, mas é conhecido de fontes literárias [13] que DS muito baixo, isto é, DS <0.5 é pregudicial para as propriedades absorvente, pois este é outro fator determinante da capacidade de absorção do produto.

As demais carcaterizações comprovaram que os produtos obtidos apresentaram propriedades absorventes por exibir as seguintes propriedades :

- os produtos são substancialmente insolúveis em água, o que pode ser atribuído à presença de grupos carboximetila protonados participantes de interações intermoleculares do tipo ponte de hidrogênio ou devido à formação de ligações intermoleculares do tipo éster envolvendo esses grupos.
- espectros de infravermelho exibem bandas que não nos permitem concluir se o intercruzamento é físico ou covalente devido a superposição em torno de 1740-1750 cm^{-1} que evidenciam a presença de ácido carboxílico em ponte de hidrogênio ou de éster carboxílico.
- o DSC exibiu a depressão do ponto de fusão atribuído à adsorção de água da estrutura que formou gel.
- as microscopias eletrônicas de varredura de permitiram visualizar que a carboximetilcelulose apresenta uma morfologia de material absorvente por mostrar o afastamento de suas cadeias formando redes mais densas.

Apesar de ter sido comprovada as propriedades absorventes, estas não foram satisfatórias, pois os produtos foram classificados como pouco absorventes como um ***Lenço de Papel*** [16]. O que na verdade foi importante é ter identificado a melhor condição que possa levar à obtenção da melhoria das propriedades absorventes.

Desta forma pôde-se melhor compreender quais são as possíveis variações , tanto na matéria-prima ou processos de derivatização que possam ser feitos para alcançar melhoria destas propriedades.

6-0-SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1- Estudos de tipos de polpação de medula de bagaço de cana-daçúcar relacionando DP com propriedades absorventes.

2- Desenvolvimento de compostos copoliméricos entre celulose de bagaço e polímeros sintéticos como agentes de intercruzamento.

3- Utilização de outros derivados celulósicos isoladamente ou em combinação como matéria-prima nas sínteses de materiais absorventes.

4- Investigações das propriedades mecânicas e viscoelásticas das amostras com propriedades absorventes.

5- Construção de diagramas de fase de sistemas que formam gel, permitindo identificação da temperatura de gelificação.

6- Realização de estudos morfológicos por microscopia eletrônica de transmissão para identificação de fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Centro Técnico de Celulose e Papel- Celulose e Papel, Tecnologia da Fabricação da Pasta Celulósica. S.Paulo, IPT,SENAI, 2° ed, 1988, V.1, Cap 2, 36-61.

2- PATURAU, J.M . By Produsts of the Cane Sugar Industry. Amsterdan - London - New York,Elsevier publishing Company , 1969,cap. 2,.25-41.

3-FENGEL, D. ; WEGENER, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions. Berlin, Water de Gryter, 1984,.132.

4- GLASSER, W. G; BARNETT, C.A. *The Structure of Lignins in Pulps.* Tappi , v.62, 101-105, 1979.

5- Ref 3,.66-105.

6-Ref 1,.169-289.

7-Ref 3, cap 17.

8- ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering ed by K. E. Juste T. G. Majewicz - New York, John Wiley & Sons, 1985. v.3 , 226-242.

9-Ref 3,.509.

10-Ref 3, 512.

11-CRESCENZI, V. New developments in industrial polyssacharides. In : CONFERENCE ON NEW DEVELOPMENTS IN INDUSTRIAL POLYSSACHARIDES , p.137-139, 31May -1Jun, New Jersey, 1995.

12-SCHOGGEN,HOWARD LEON. Carboxymethyl Cellulose Salts and their production . US 1372256. Oct.31, 1974.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

13- Hercules Incorporated, Willmington, Del,Robert A.Gelman, New Castle. Del (inventor). Novel Salts of Carboxymethylcellulose. U.S 4,650,716. Mar.17, 1987

14- Ref. 8, 190.

15-ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering Ed. by k.E.Juste T.G. Majewicz.New York, John Wiley & Sons ,1985. v.7;.514-529.

16-ALMDAL,K;DYRE,J.DYRE,S.HVIDT;O.KRAEMER,O. *Towards a Phenomenological definition of the Term GEL* . Polymer Gels and Networks Elsevier Applied Science, v.1,.5-17, 1993.

17- TANAKA, T. *Gels* . Scientific American , v.244,.110-125, 1981.

18-PIERRE,M. RICARD A. *Les Hydrorententeurs: Du Laboratoire á l' Industrie*. L'actualité Chimique, Novembre, 21-25, 1985.

19-ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering ed. by . M.Mandel et al . 2.ed. New York, John Willey , 1988. v.11, 739-829.

20-FANTA, G. F, R.C.Burr, Doane,W.M. *Saponified Starch-g-Polyacrylonitrile Variables in the* Ce^{+4} *Initiation of Graft Polymerization.* Journal Of Applied Polymer Science, v.27;2731-2737, 1992.

21- SMITH , T; IOWA,M. Water - Absorving Alkali Metal Carboxylate Salts of Starch- polyacrylonitrile graft Copolymers.US.3,661,815. May 9, 1972.

22- FLORY,P.J.Principles of Polymer Chemistry- Cornell University press, ithaca, NY, 1957.

23-DE GENNES, P.G,.Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University, Ithaca, NY, 1979.

24-ZERONIAN, S.H. Cellulose Chemistry and It's aplications. New york, ed. Ellis Horwood Limited, 1985, 159-174.

25- ENGELHARDT F.; EBERT G, FUNK, R., Casella AG. *Crosslinking in Water-Absorvent polymers.* Advanced Materials Research News, v.4, 227-230, 1992.

26- LEHNINGER, A.L Bioquímica . São Paulo, Ed.Edgard Blucher LTDA, 1976. v.1, 28-37.

27- TAYLOR, N.W.; Bagley, E.B. *Tailoring Closed packed gel Particle systems for use as Thickenig Agents.* Journal of Applied Polymer, v.21, 113-121, 1975.

28-HASA, J; IlAVASKY, M. *_Deformational Swelling and potentiometric Behaviour of Ionized poly (Methacrylic Acid) Gels* . J.Polymm. Sci; Polymn . Phys; v.13, 253, 1975.

29-Ref 22, 521.

30-SARKANEN, K.W;LUDWIG;C.H. LIGNIN :Ocurrence, Formation; Structure and Reactions. 1 ed. New York; A Wiley Interscience Publication John Wiley & SONs ,1971, 43-94.

31- PARSONS, J.L.Paper; Wood and Pulp In : Standart Methods of Chemical Analyses. Toronto, London, D.Van.Nostrand Company Inc., 1963.v.2, 1738-1739.

32- GLASSNER;W.G; BARNETT, C.A.*The structure of Lignins in pulps.* Tappi , v.62, n.8; 101-105,1979.

33-BROWING,B.L. The Chemistry of Wood. New York; Interscience publisher, 1963, 574.

34-SCAN-C15:62 - Scandinavian Pulp, Paper and Board - *Viscosity of Cellulose in Cupric-ethylenediamine Solution (CED),*1962.

35-Ref 24, 121.

36-WILSON,K. *A Modified Method for Determination of Active Agent and Degree of Substitution in Carboxymethyl Cellulose (CMC).* Svensk Papperstidning arg .63,Nr 20.31, 913-916, 1960.

37-FLOYD,F.L.H ;KLOSIEWICZ,D.W. *Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry for Determination of Substituentes and their Distribution in Carboxymethylcellulose*. Analytical Chem., v.52, 916-920, 1980.

38-SAWYER,LINDA;GRUBB,DAVID.Polymer Microscopy. London, Chapman and Hall, 1987, 24-36.

39-AEGERTER,MICHEL A; SILVA, MARCELO, A.P. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura, 1993.

40-GUILHERMO,G.R. Manual de Los Derivados de La Cana de Azucar. 2 ed. México, Icidca- GEPLACEA-pNUD, 1990, Cap2.

41-ESPINOSA, P.L.G;ACÁN , I.C ; MITRANI,R.B. *Pulpa para dissolver de bagaço* . ATVP, v.15, n..5, 275-282.

42-CHANG,H.M;ALLAN,G.G. Oxidation of Lignins. New York, ed. Sarkanen, K.V.;Ludwig,C.H , 1971, 433.

43-ESTEBAN,R.P. Polpação ET-H_2 O de bagaço de cana de açúcar. Estudo cinético e derivatização da polpa obtida . São Carlos, 1995. 23-25. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.

44-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, 1996 (aceito para publicação).

45-ANBERGEN, U. ; Oppermann,W. _*Elasticity and Swelling behaviour of chemically crosslinked cellulose ether in aqueous systems*. Polymer, v. 31, 1854, 1990.

46-SILVERSTAIN,R.M.;BASSLER,G.C;MORRIL,T.C.Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3.ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1979, 65-101.

47- LIN VIEN,D.;COLTHUP,N.B; FATELEY,W.G.;GRASSELI,J. G. 134-142.

48-SIBILIA ,J. P - A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. New York ,VCH Publishers Inc., 1988, 205-211.

49-Ref 11, 113-117.

50-HATAKEYAMA,T;H.HATAKEYAMA- Thermal properties of water around the crosslinking networks in cellulosic pseudo hidrogels. Cellulosics : Chemical Biochemical and Material Aspects. New York, ed. J.F.Kennedy,GO.Phillips and PA.Wiliians, 1993, 225-230.

51-MIYATA,N;SAKATA,I.Hydroxiethylcellulose graft copolymer as superwater absorvents .Cellulosics : Chemical Biochemical and Material Aspects . New York, ed.J.F.Kennedy,GO.Phillips and PA.Wiliians, 1993, 397-407.

52-TURI,EDITH A. Thermal Characterization of Polymeric Materials. Orlando, Academic Press, 1981, 435-441.

53-WILLIAMS, DAVID. Polymer Science and Engineering.

54-JAYME,V.G;ROFFAEL,E. *Uber eine neue Methode Zur Charakterisierung der Feinstruktur der Cellulose mit Hilfe von WRV-Kurven.* Herstellung neuartiger Papier Und pappeproduduke , v.24, 614-618, 1970.

ANEXO 1

Valores de $[\eta]C$ correspondentes a η_{rel}

SCAN- C15 : 62.

Table 2. TABELA 2

[η] C at different values of relative viscosity η_{rel}

|η|.C

η_{rel}	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
1.1	0.098	0.106	0.115	0.125	0.134	0.143	0.152	0.161	0.170	0.180
1.2	0.189	0.198	0.207	0.216	0.225	0.233	0.242	0.250	0.259	0.268
1.3	0.276	0.285	0.293	0.302	0.310	0.318	0.326	0.334	0.342	0.350
1.4	0.358	0.367	0.375	0.383	0.391	0.399	0.407	0.414	0.422	0.430
1.5	0.437	0.445	0.453	0.460	0.468	0.476	0.484	0.491	0.499	0.507
1.6	0.515	0.522	0.529	0.536	0.544	0.551	0.558	0.566	0.573	0.580
1.7	0.587	0.595	0.602	0.608	0.615	0.622	0.629	0.636	0.642	0.649
1.8	0.656	0.663	0.670	0.677	0.683	0.690	0.697	0.704	0.710	0.717
1.9	0.723	0.730	0.736	0.743	0.749	0.756	0.762	0.769	0.775	0.782
2.0	0.788	0.795	0.802	0.809	0.815	0.821	0.827	0.833	0.840	0.846
2.1	0.852	0.858	0.864	0.870	0.876	0.882	0.888	0.894	0.900	0.906
2.2	0.912	0.918	0.924	0.929	0.935	0.941	0.948	0.953	0.959	0.965
2.3	0.971	0.976	0.983	0.988	0.994	1.000	1.006	1.011	1.017	1.022
2.4	1.028	1.033	1.039	1.044	1.050	1.056	1.061	1.067	1.072	1.078
2.5	1.083	1.089	1.094	1.100	1.105	1.111	1.116	1.121	1.126	1.131
2.6	1.137	1.142	1.147	1.153	1.158	1.163	1.169	1.174	1.179	1.184
2.7	1.190	1.195	1.200	1.205	1.210	1.215	1.220	1.225	1.230	1.235
2.8	1.240	1.245	1.250	1.255	1.260	1.265	1.270	1.275	1.280	1.285
2.9	1.290	1.295	1.300	1.305	1.310	1.314	1.319	1.324	1.329	1.333
3.0	1.338	1.343	1.348	1.352	1.357	1.362	1.367	1.371	1.376	1.381
3.1	1.386	1.390	1.395	1.400	1.405	1.409	1.414	1.418	1.423	1.427
3.2	1.432	1.436	1.441	1.446	1.450	1.455	1.459	1.464	1.468	1.473
3.3	1.477	1.482	1.486	1.491	1.496	1.500	1.504	1.508	1.513	1.517
3.4	1.521	1.525	1.529	1.533	1.537	1.542	1.546	1.550	1.554	1.558
3.5	1.562	1.566	1.570	1.575	1.579	1.583	1.587	1.591	1.595	1.600
3.6	1.604	1.608	1.612	1.617	1.621	1.025	1.629	1.633	1.637	1.642
3.7	1.646	1.650	1.654	1.658	1.662	1.666	1.671	1.675	1.679	1.683
3.8	1.687	1.691	1.695	1.700	1.704	1.708	1.712	1.715	1.719	1.723
3.9	1.727	1.731	1.735	1.739	1.742	1.746	1.750	1.754	1.758	1.762
4.0	1.765	1.769	1.773	1.777	1.781	1.785	1.789	1.792	1.796	1.800
4.1	1.804	1.808	1.811	1.815	1.819	1.822	1.826	1.830	1.833	1.837
4.2	1.841	1.845	1.848	1.852	1.856	1.859	1.863	1.867	1.870	1.874
4.3	1.878	1.882	1.885	1.889	1.893	1.896	1.900	1.904	1.907	1.911
4.4	1.914	1.918	1.921	1.925	1.929	1.932	1.936	1.939	1.943	1.946
4.5	1.950	1.954	1.957	1.961	1.964	1.968	1.971	1.975	1.979	1.982
4.6	1.986	1.989	1.993	1.996	2.000	2.003	2.007	2.010	2.013	2.017
4.7	2.020	2.023	2.027	2.030	2.033	2.037	2.040	2.043	2.047	2.050
4.8	2.053	2.057	2.060	2.063	2.067	2.070	2.073	2.077	2.080	2.083
4.9	2.087	2.090	2.093	2.097	2.100	2.103	2.107	2.110	2.113	2.116
5.0	2.119	2.122	2.125	2.129	2.132	2.135	2.139	2.142	2.145	2.148
5.1	2.151	2.154	2.158	2.160	2.164	2.167	2.170	2.173	2.176	2.180
5.2	2.183	2.186	2.190	2.192	2.195	2.197	2.200	2.203	2.206	2.209
5.3	2.212	2.215	2.218	2.221	2.224	2.227	2.230	2.233	2.236	2.240
5.4	2.243	2.246	2.249	2.252	2.255	2.258	2.261	2.264	2.267	2.270
5.5	2.273	2.276	2.279	2.282	2.285	2.288	2.291	2.294	2.297	2.300
5.6	2.303	2.306	2.309	2.312	2.315	2.318	2.320	2.324	2.326	2.329
5.7	2.332	2.335	2.338	2.341	2.344	2.347	2.350	2.353	2.355	2.358
5.8	2.361	2.364	2.367	2.370	2.373	2.376	2.379	2.382	2.384	2.387
5.9	2.390	2.393	2.396	2.400	2.403	2.405	2.408	2.411	2.414	2.417
6.0	2.419	2.422	2.425	2.428	2.431	2.433	2.436	2.439	2.442	2.444
6.1	2.447	2.450	2.453	2.456	2.458	2.461	2.464	2.467	2.470	2.472
6.2	2.475	2.478	2.481	2.483	2.486	2.489	2.492	2.494	2.497	2.500
6.3	2.503	2.505	2.508	2.511	2.513	2.516	2.518	2.521	2.524	2.526
6.4	2.529	2.532	2.534	2.537	2.540	2.542	2.545	2.547	2.550	2.553
6.5	2.555	2.558	2.561	2.563	2.566	2.568	2.571	2.574	2.576	2.579
6.6	2.581	2.584	2.587	2.590	2.592	2.595	2.597	2.600	2.603	2.605
6.7	2.608	2.610	2.613	2.615	2.618	2.620	2.623	2.625	2.627	2.630
6.8	2.633	2.635	2.637	2.640	2.643	2.645	2.648	2.650	2.653	2.655
6.9	2.658	2.660	2.663	2.665	2.668	2.670	2.673	2.675	2.678	2.680
7.0	2.683	2.685	2.687	2.690	2.693	2.695	2.698	2.700	2.702	2.705
7.1	2.707	2.710	2.712	2.714	2.717	2.719	2.721	2.724	2.726	2.729
7.2	2.731	2.733	2.736	2.738	2.740	2.743	2.745	2.748	2.750	2.752
7.3	2.755	2.757	2.760	2.762	2.764	2.767	2.769	2.771	2.774	2.776
7.4	2.779	2.781	2.786	2.786	2.788	2.790	2.793	2.795	2.798	2.800
7.5	2.802	2.805	2.807	2.809	2.812	2.814	2.816	2.819	2.821	2.823
7.6	2.826	2.828	2.830	2.833	2.835	2.837	2.840	2.842	2.844	2.847
7.7	2.849	2.851	2.854	2.856	2.858	2.860	2.863	2.865	2.868	2.870
7.8	2.873	2.875	2.877	2.879	2.881	2.884	2.887	2.889	2.891	2.893
7.9	2.895	2.898	2.900	2.902	2.905	2.907	2.909	2.911	2.913	2.915

ANEXO 2

FÓRMULA DE MARTIN

A fórmula de Martin é descrita pela seguinte equação :

$$log\frac{\eta_{sp}}{C} = log[\eta] + K[\eta]C$$

ou $\eta_{sp} = [\eta]\ C\ .e^{K'[\eta]C}$

onde :

η_{sp} = viscosidade específica ,η_{rel}^{-1}

K = constante = 0.13

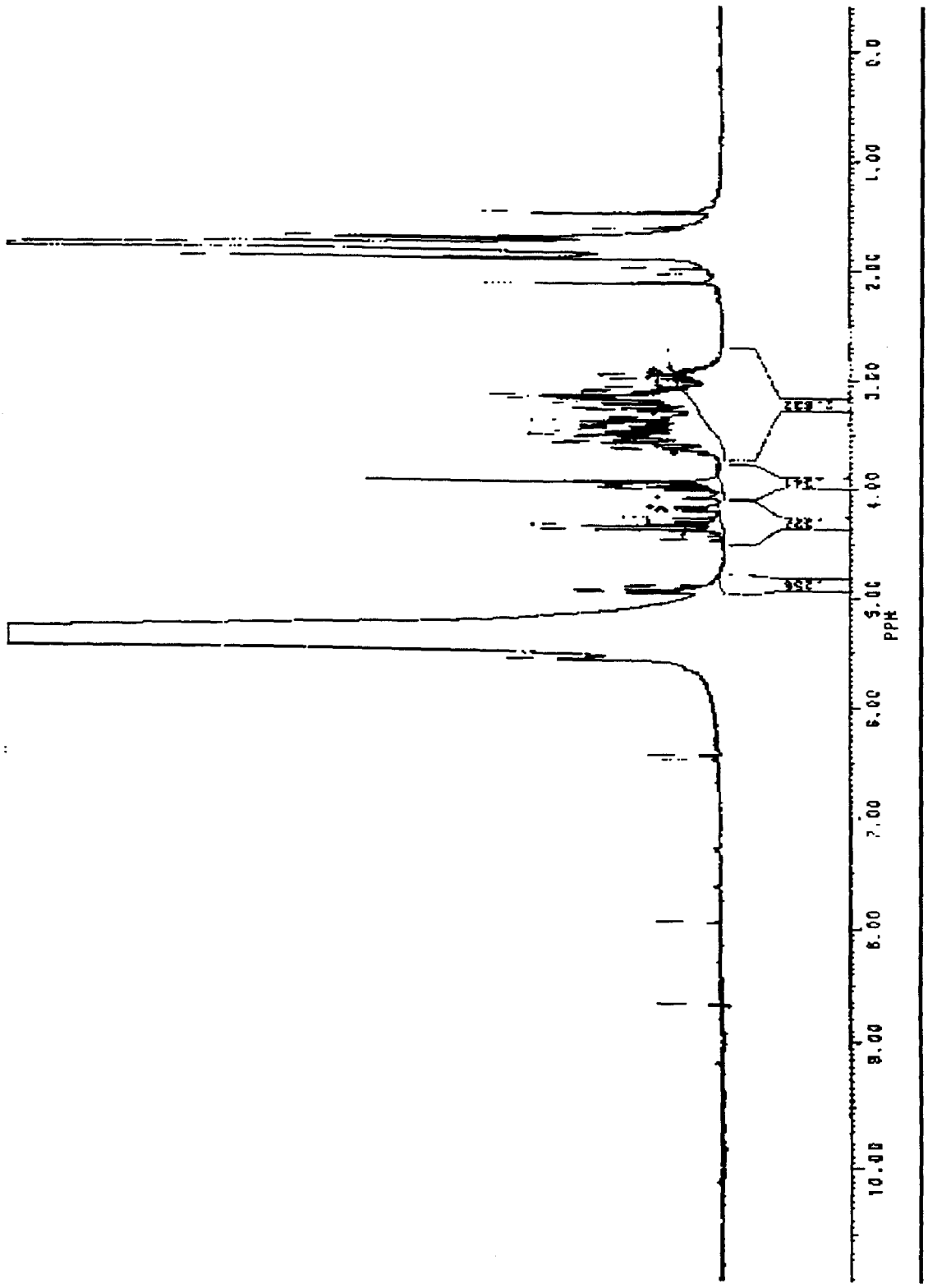
$$K' = \textbf{constan te} = \frac{\mathbf{K}}{\log \mathbf{C}} = \mathbf{0.30}$$

Esta fórmula calculou os valores obtidos na Tabela descrita no anexo 1 e mostra a relação entre viscosidade relativa η_{rel} e o produto $[\eta]$ C.

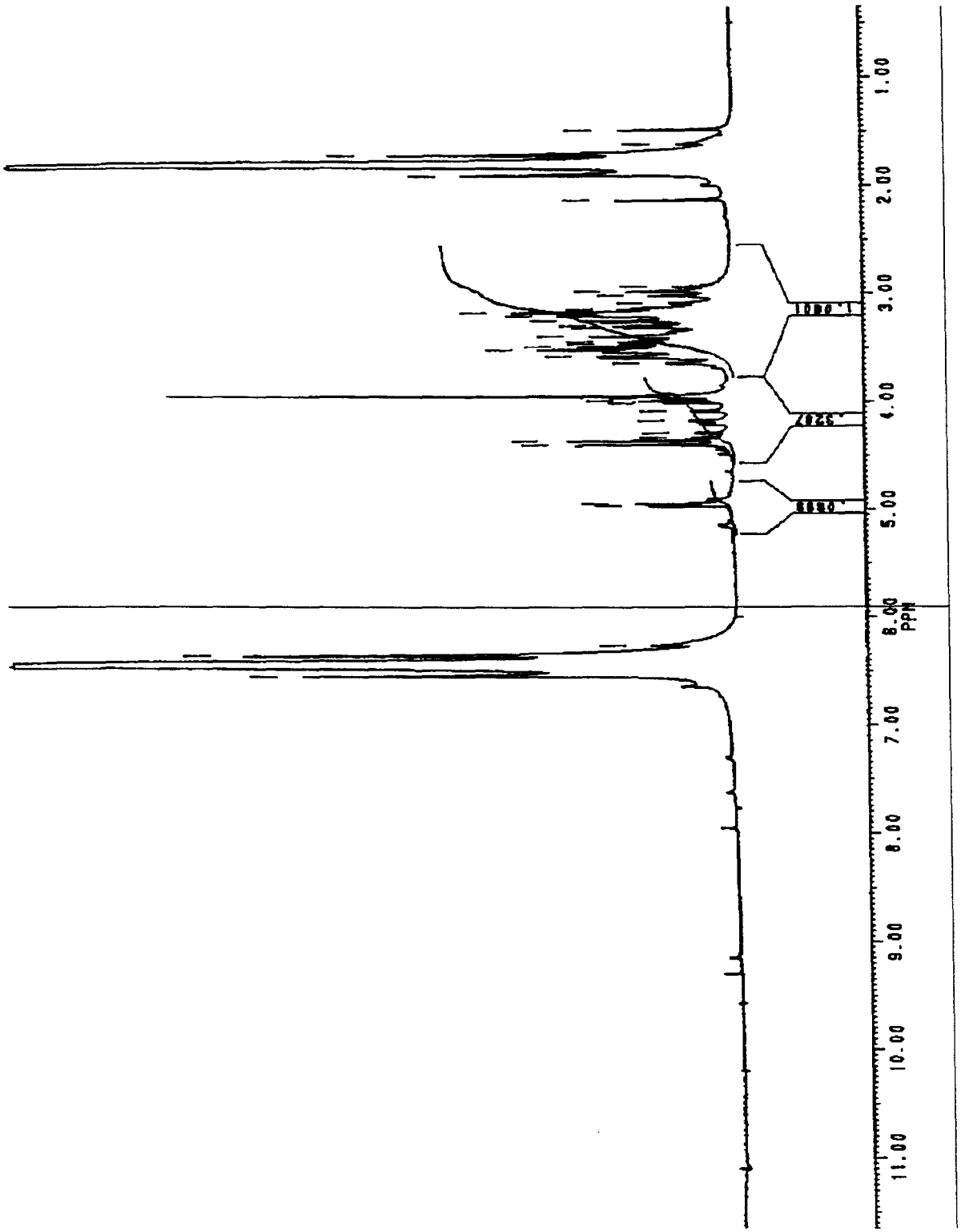
ANEXO 3

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

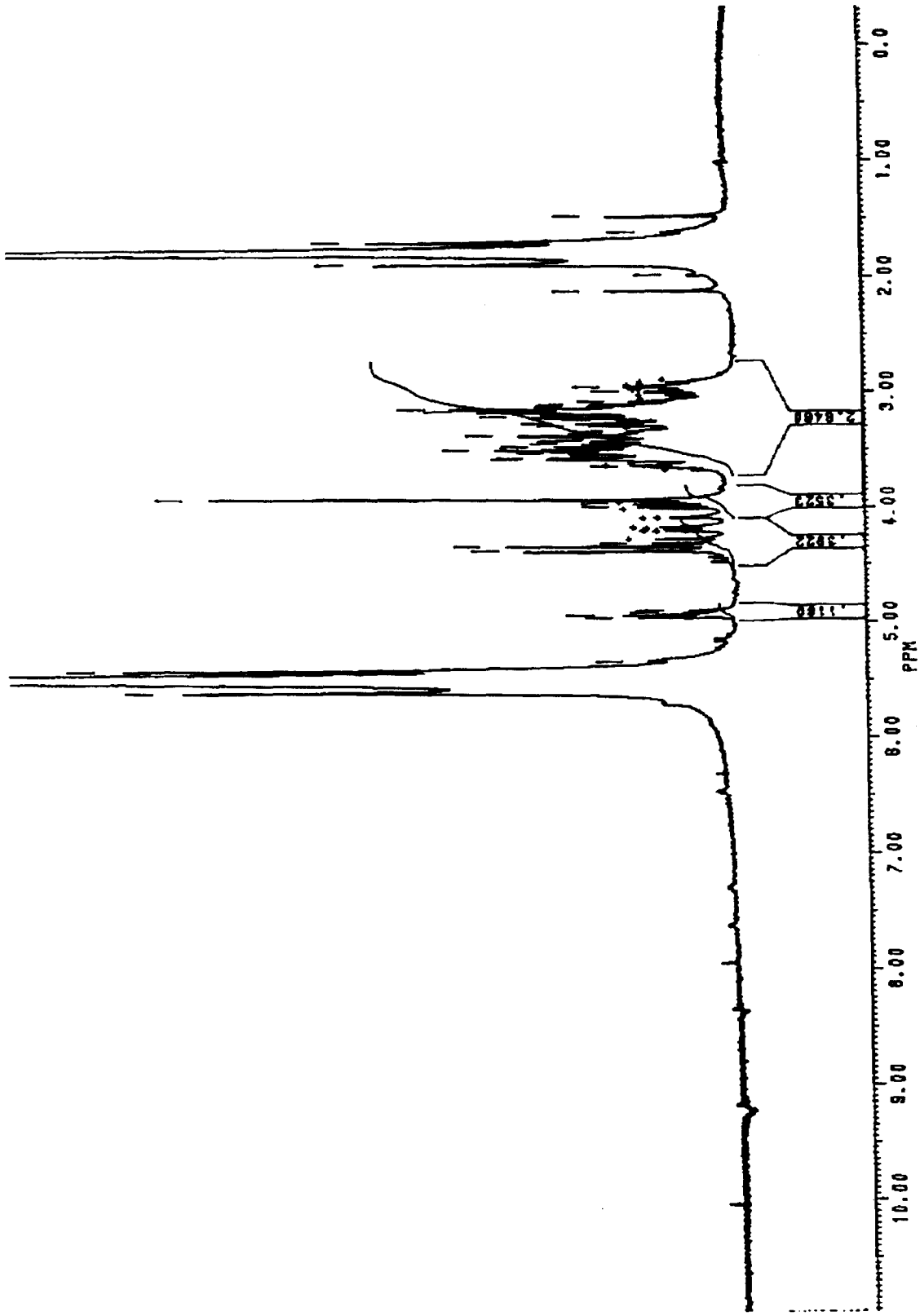
AMOSTRA 037-5



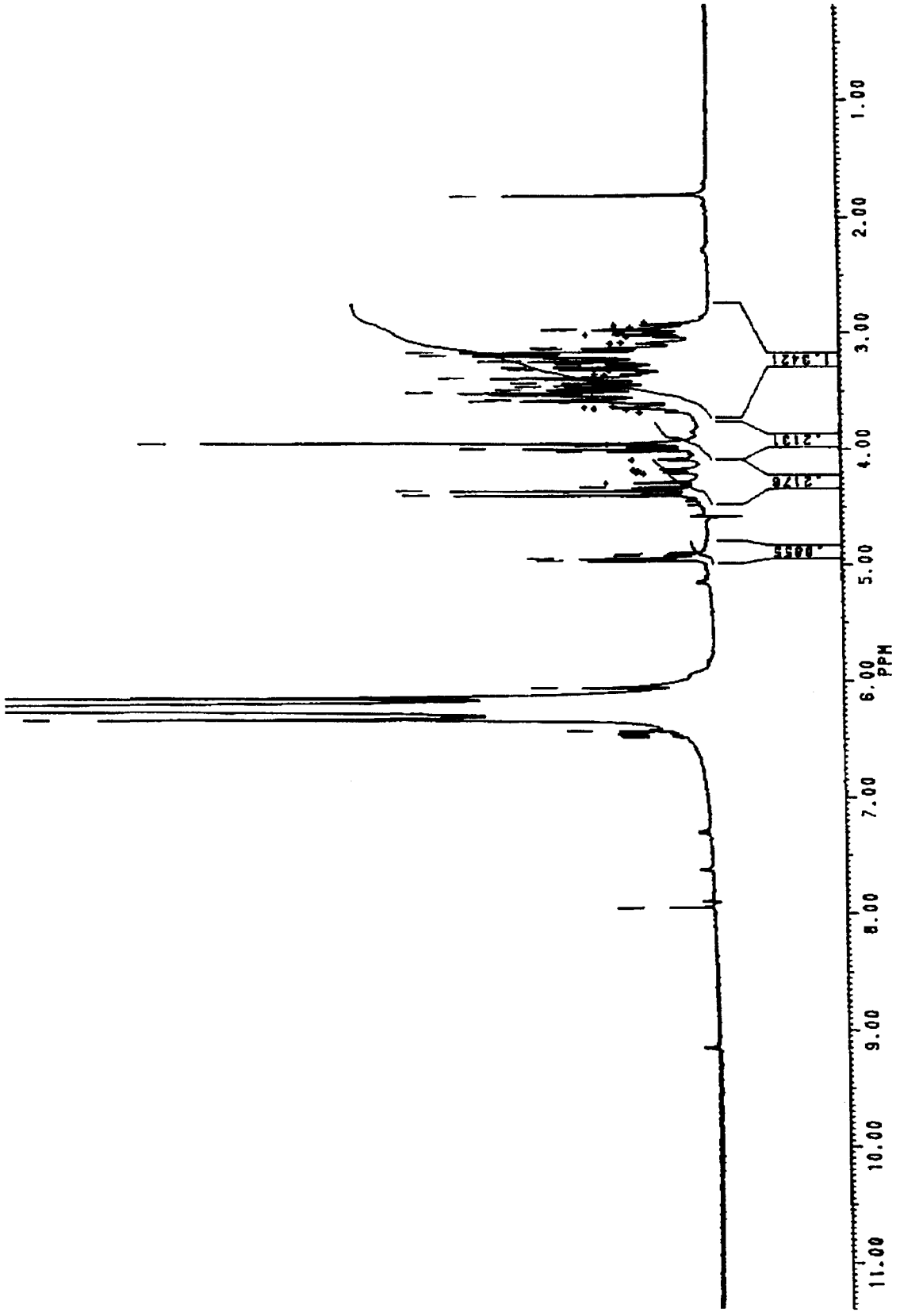
AMOSTRA 054-5



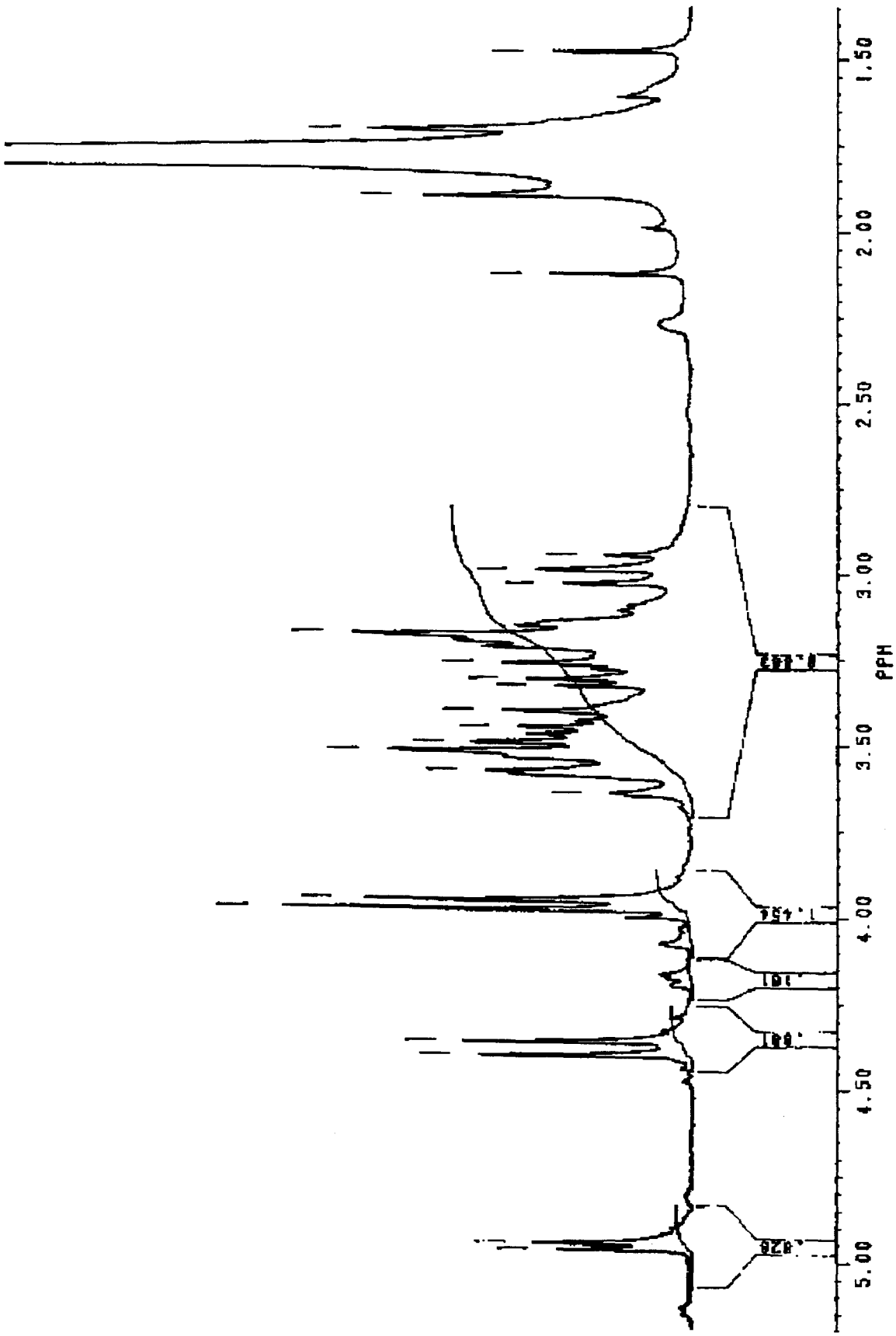
AMOSTRA 074-5



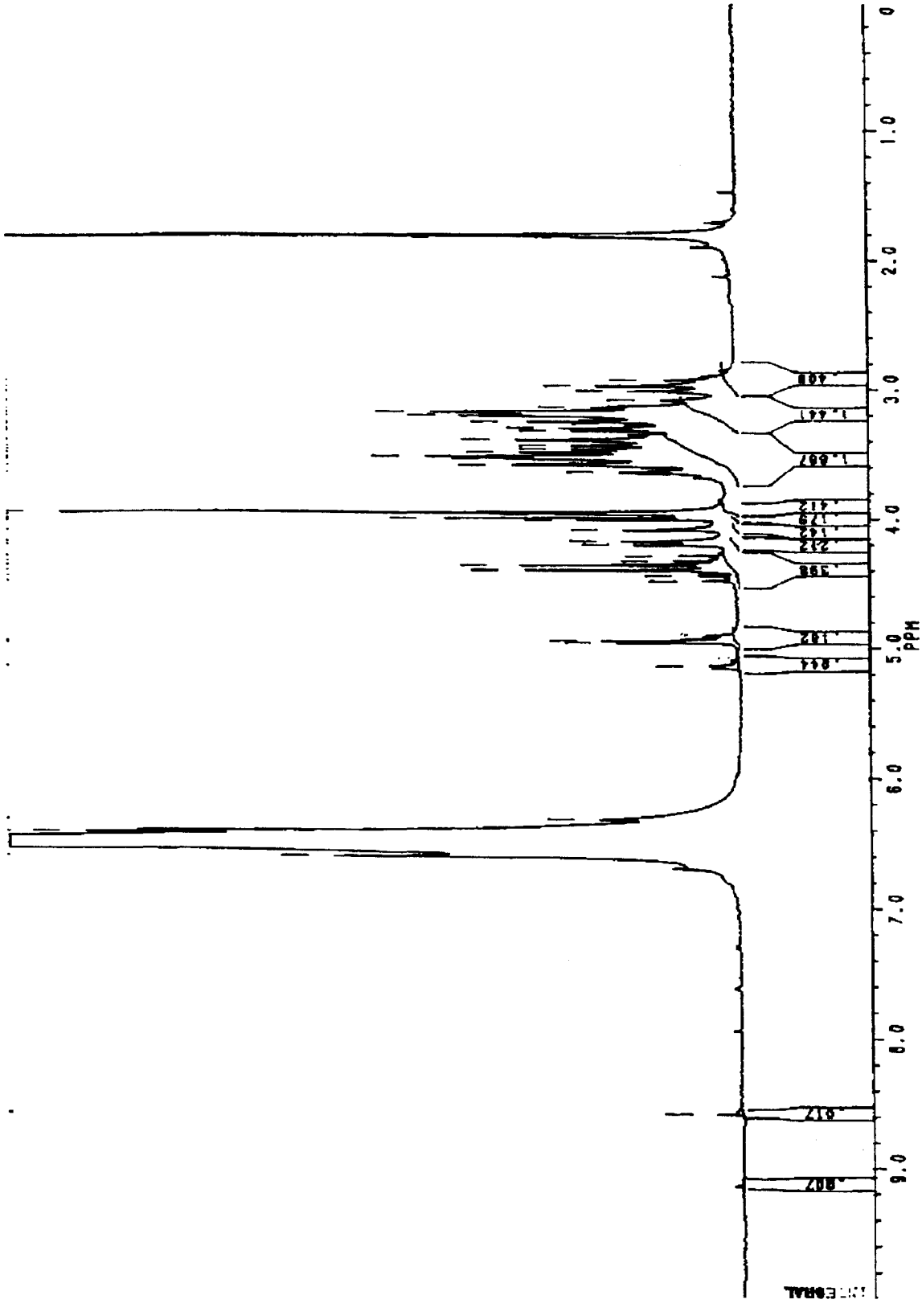
AMOSTRA 090-5



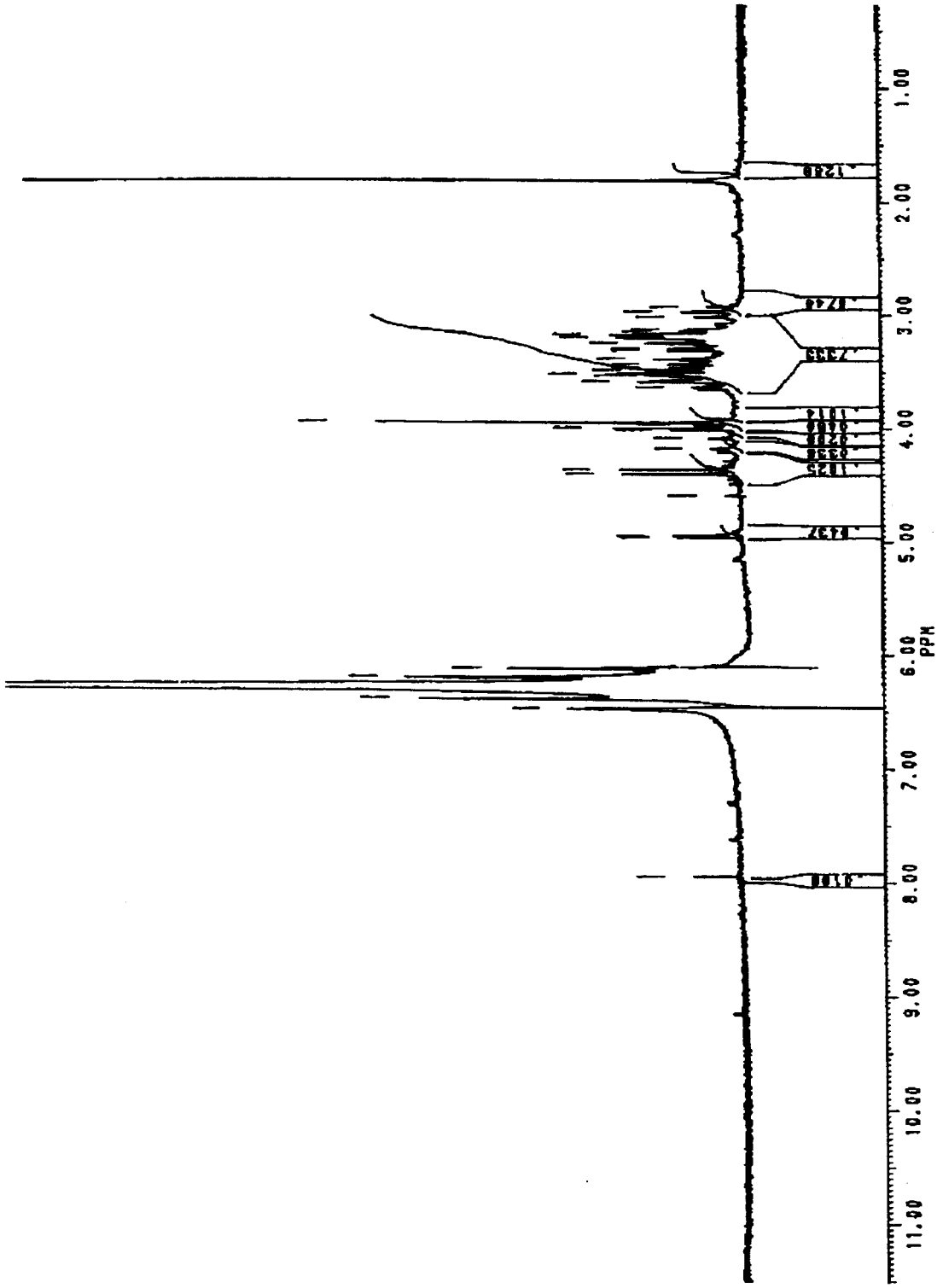
AMOSTRA 090-3



AMOSTRA 090-4



AMOSTRA 090-6



ANEXO 4

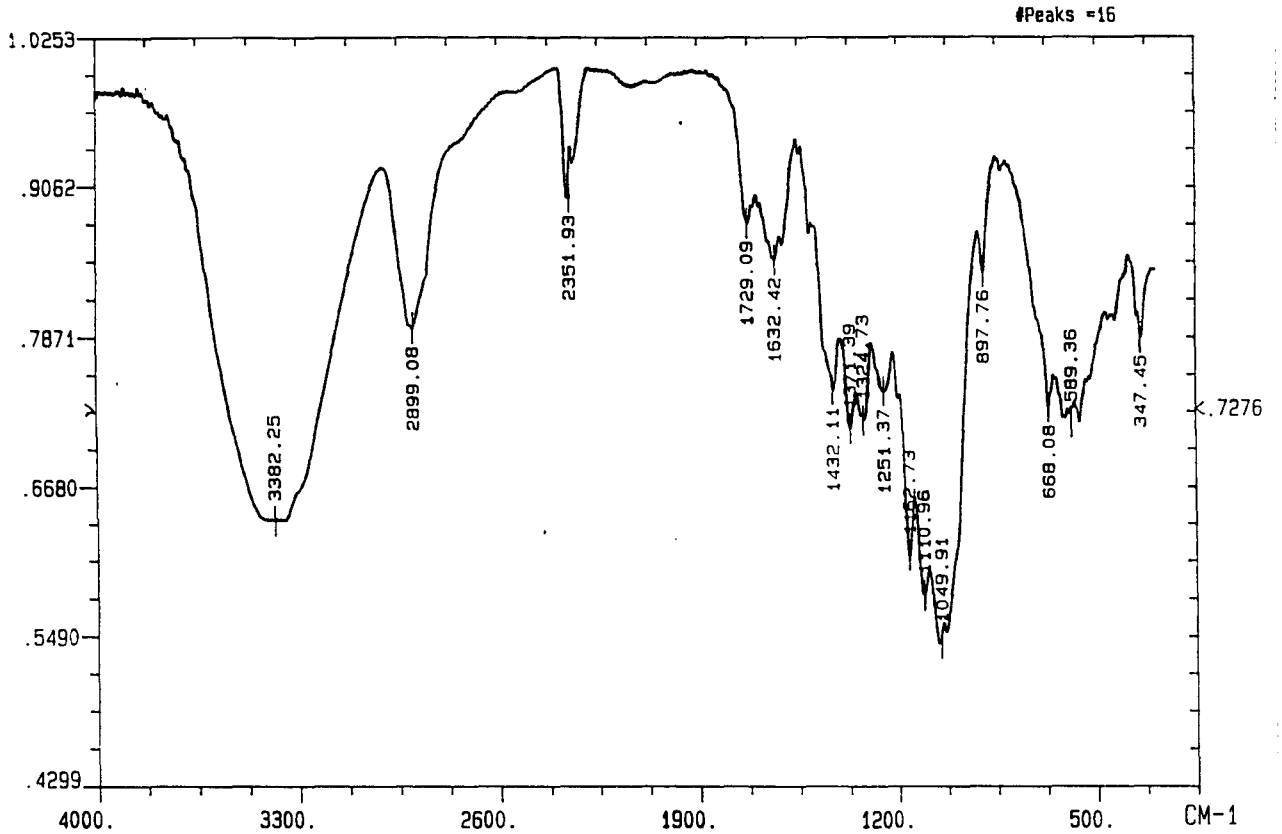
ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

BOMEM
MICHELSON SERIES

Cibpolpa.SMOOTHING
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 21, 1995
Time : 10hr-4min-45sec

Description:

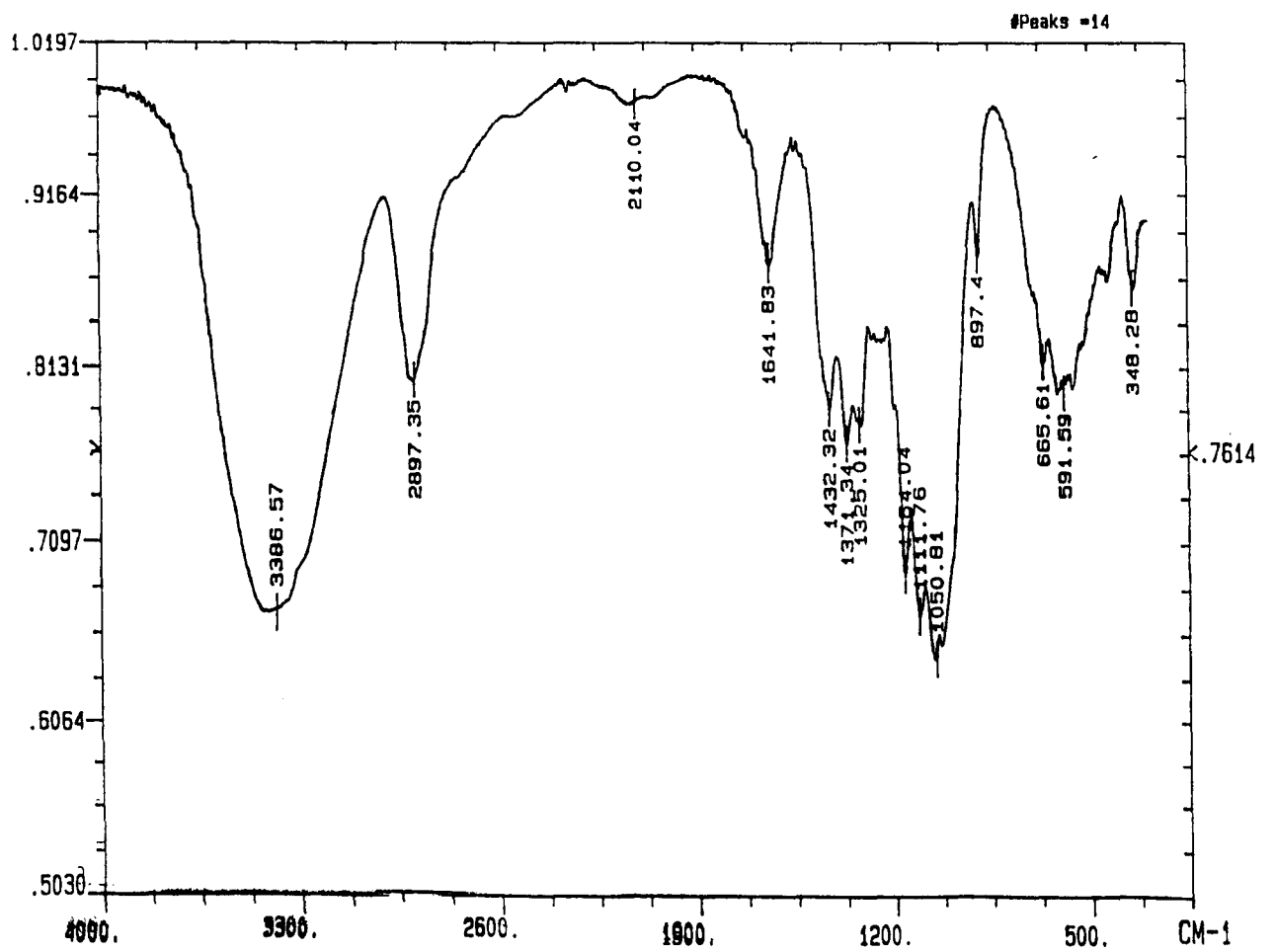


BOMEM
MICHELSON SERIES

Polpa branca.SMOOTHING
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 23, 1995
Time : 16hr-35min-59sec

Description:

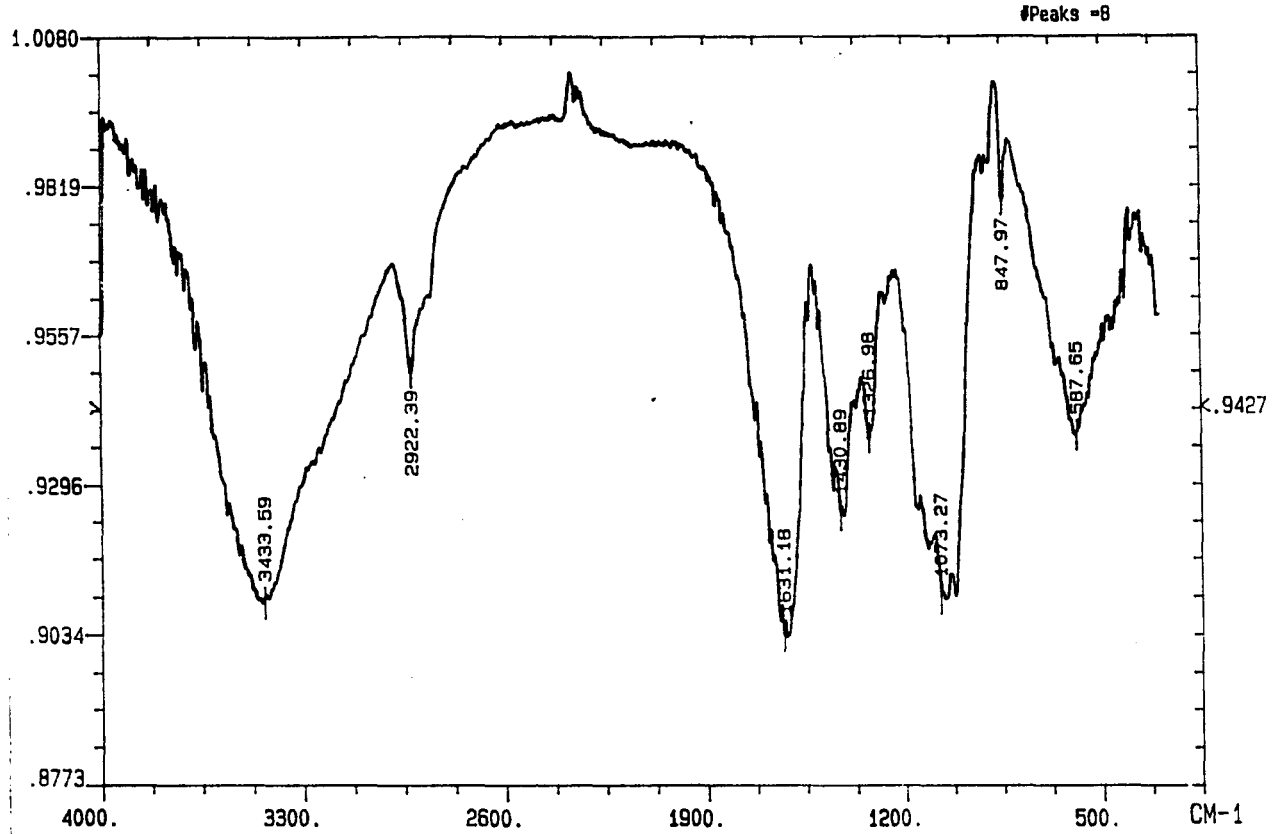


BOMEM
MICHELSON SERIES

CMC1.SMOOTHING (018E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : September 28, 1995
Time : 15hr-36min-26sec

Description:

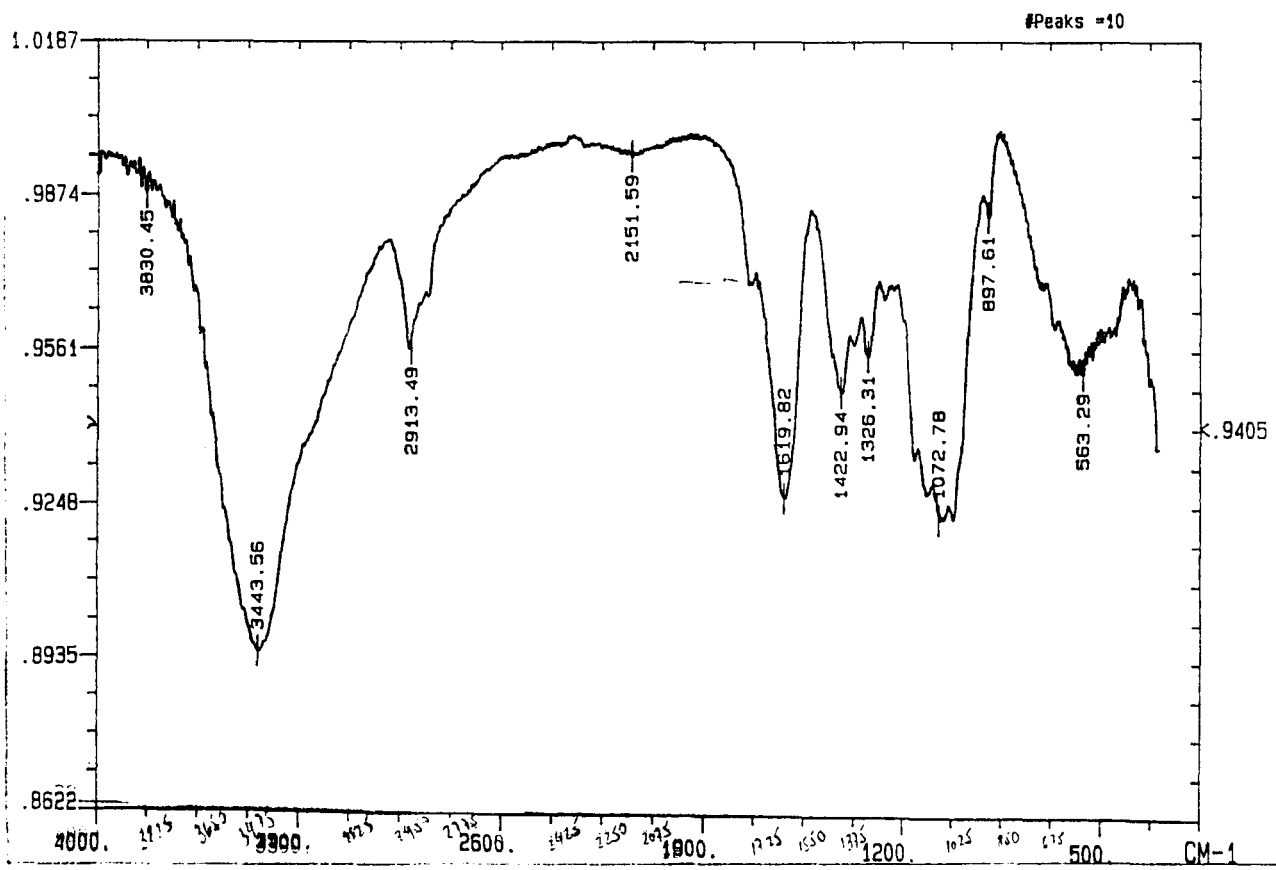


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib1.SMOOTHING (037E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 18, 1995
Time : 15hr-2min-59sec

Description:

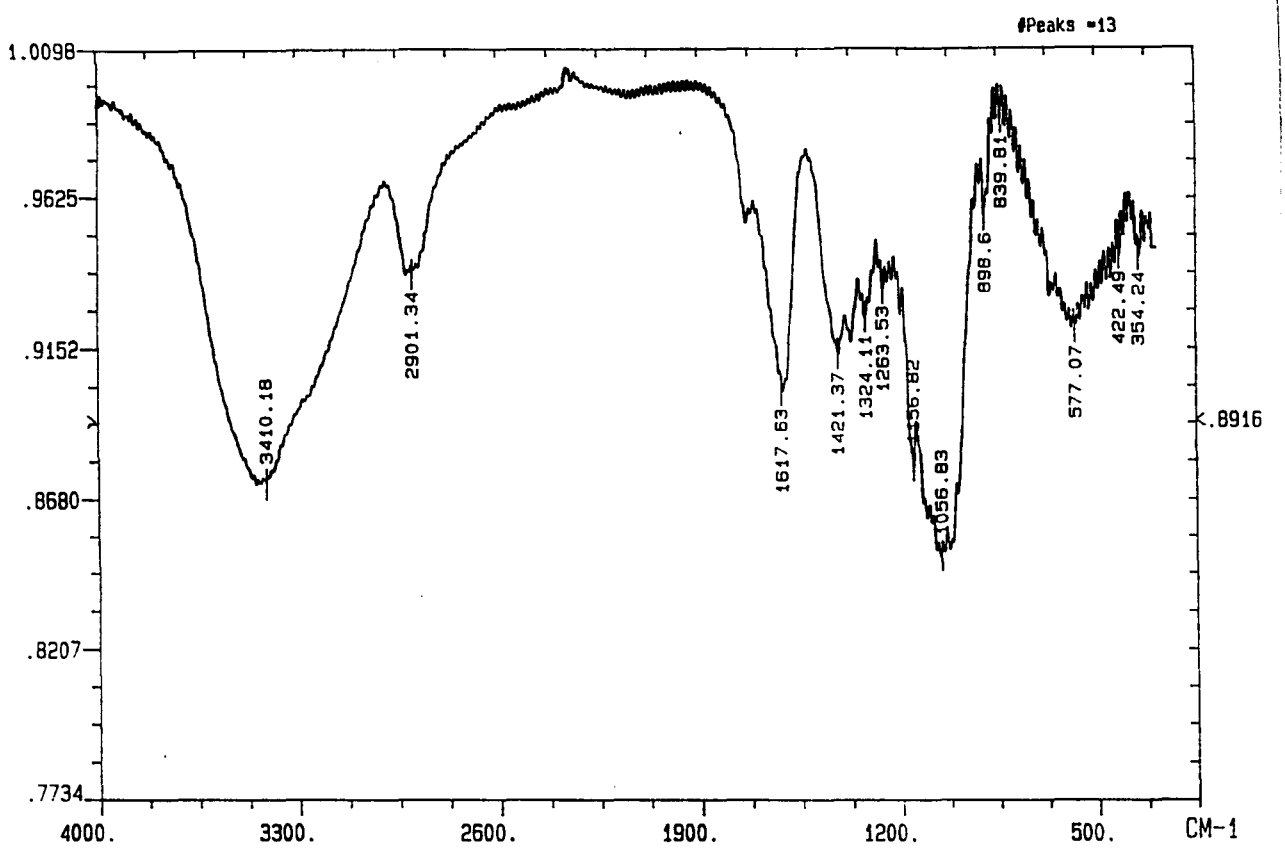


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib2.SMOOTHING (054E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 18, 1995
Time : 15hr-9min-19sec

Description:

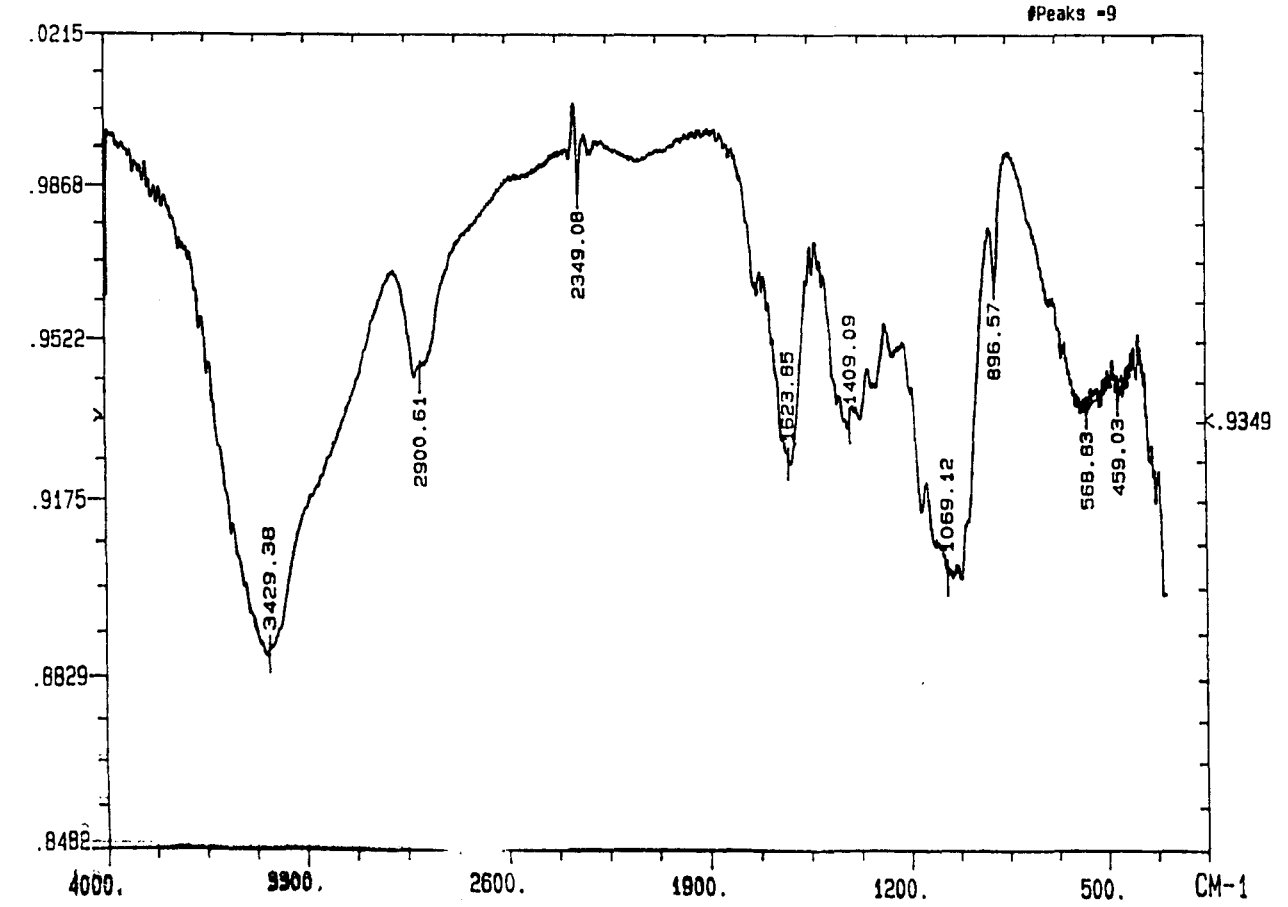


OMEM
ICHELSON SERIES

Cib4.SMOOTHING (074E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 18, 1995
Time : 15hr-26min-28sec

scription:

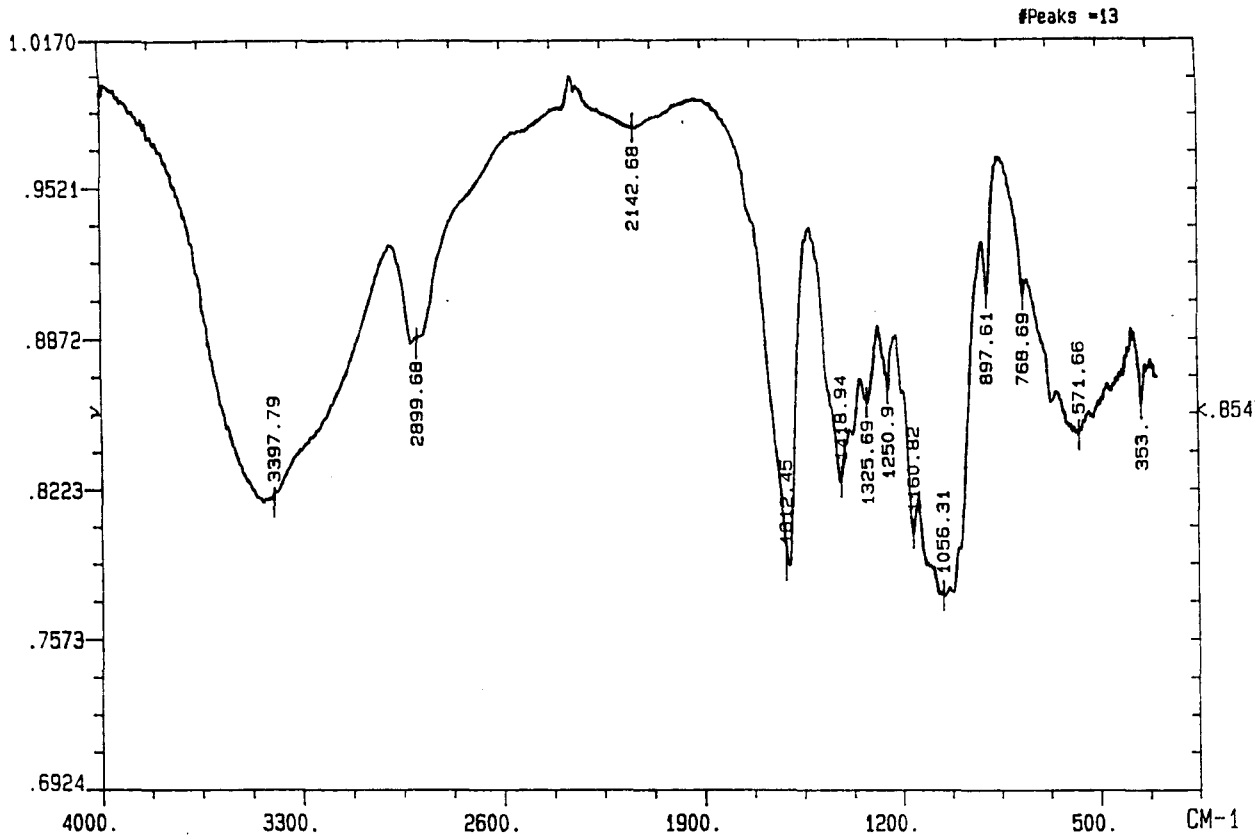


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib5.SMOOTHING (090E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 18, 1995
Time : 16hr-1min-3sec

Description:

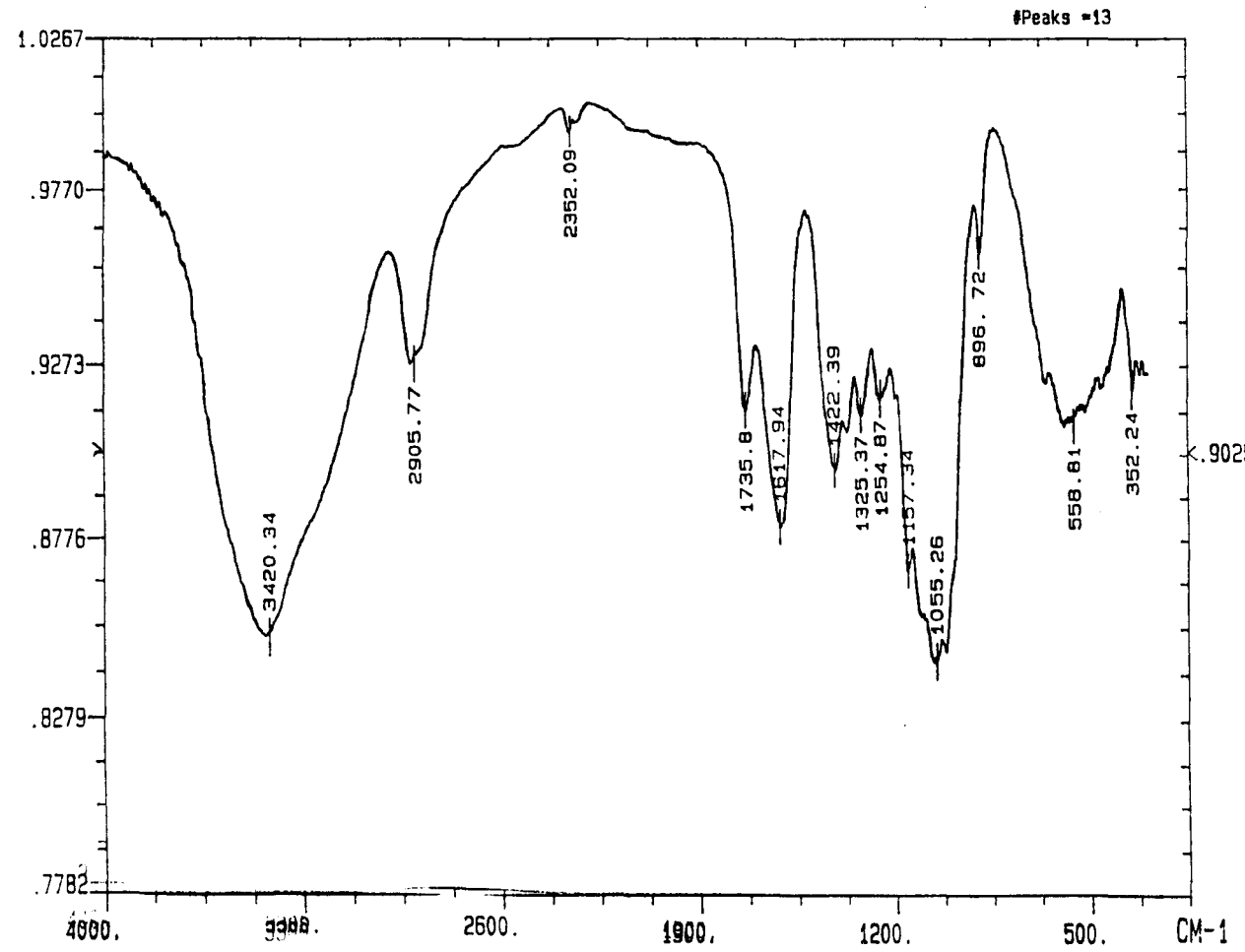


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib6.SMOOTHING (100E-5)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 21, 1995
Time : 9hr-17min-23sec

Description:

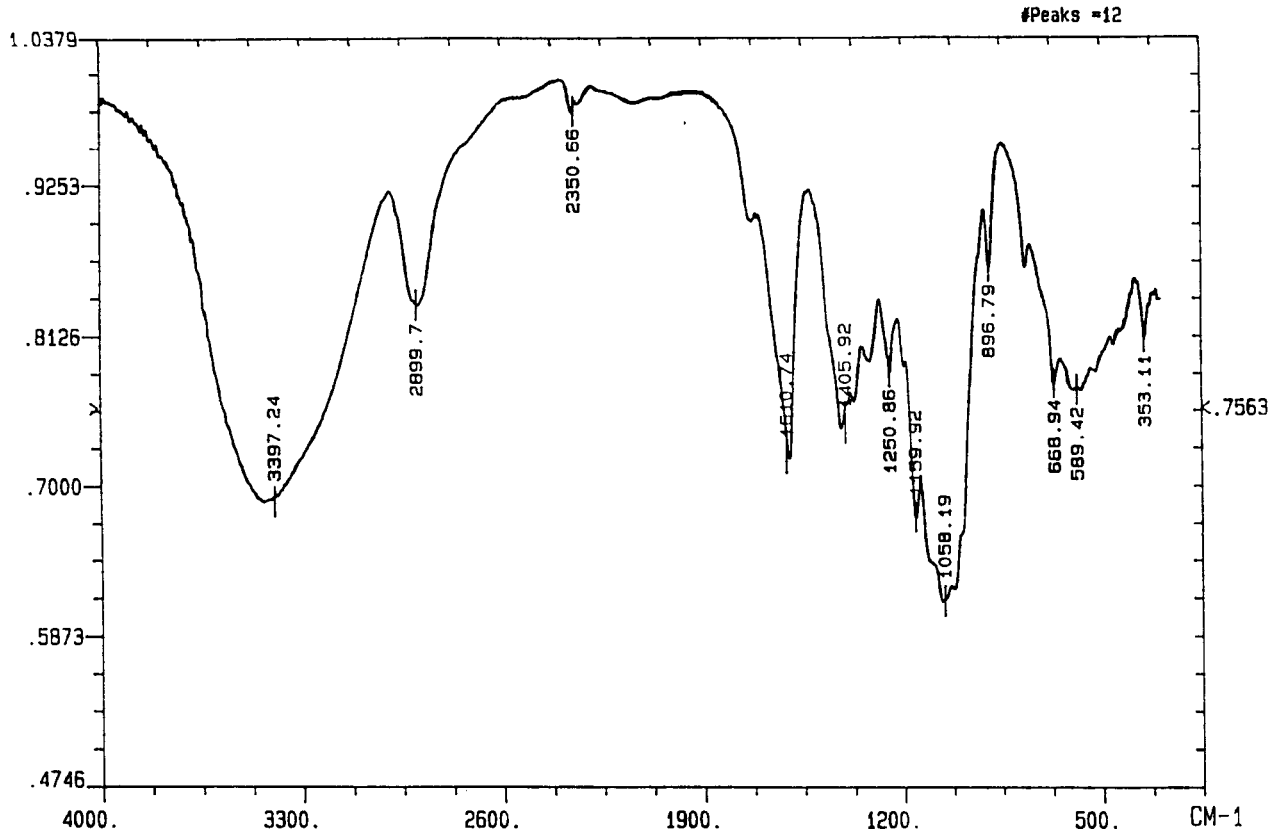


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib7.SMOOTHING (090E-3)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 21, 1995
Time : 9hr-24min-23sec

Description:

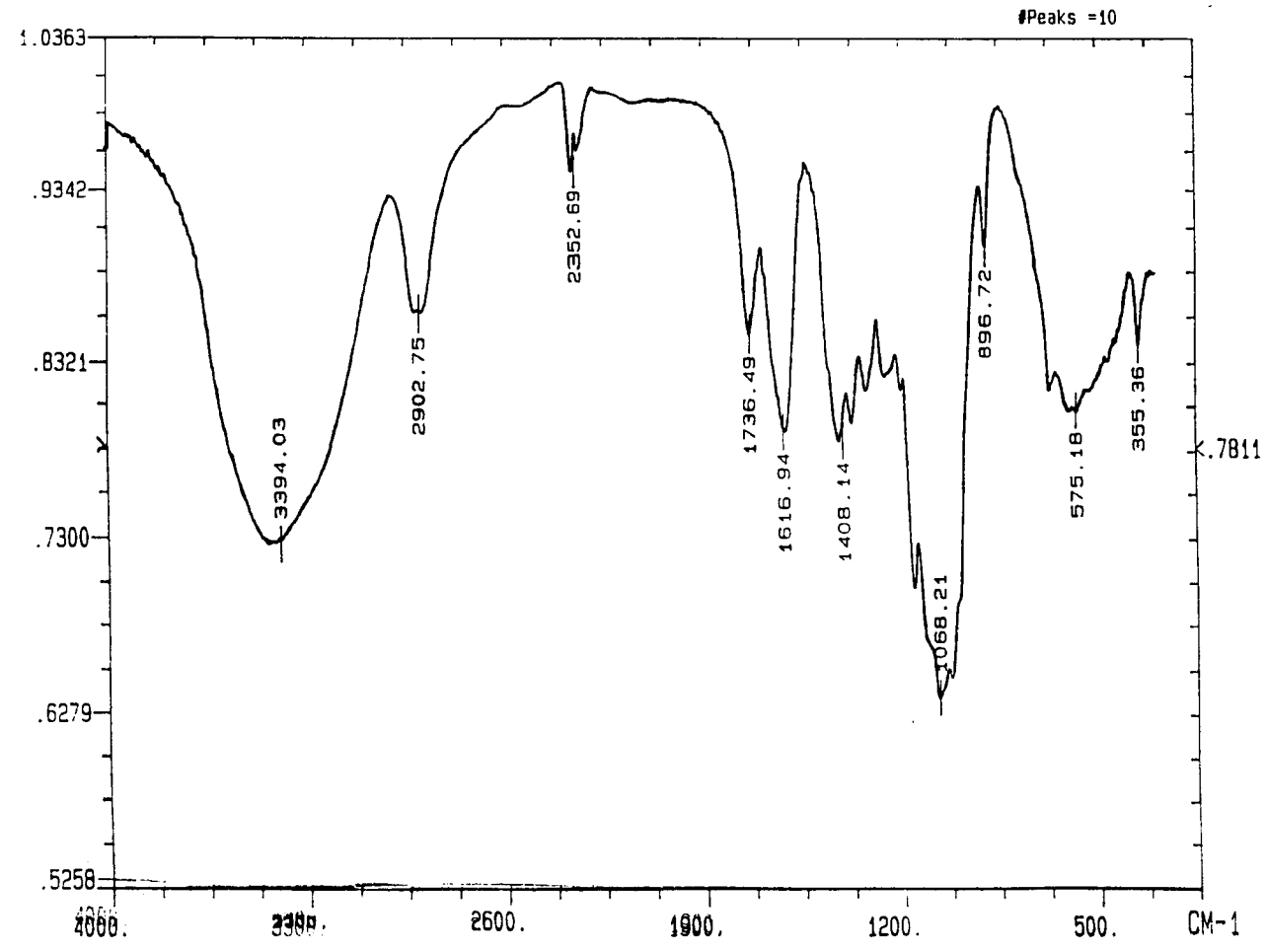


BOMEM
MICHELSON SERIES

CibB.SMOOTHING (090E-6)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

Date : August 21, 1995
Time : 9hr-28min-48sec

Description:

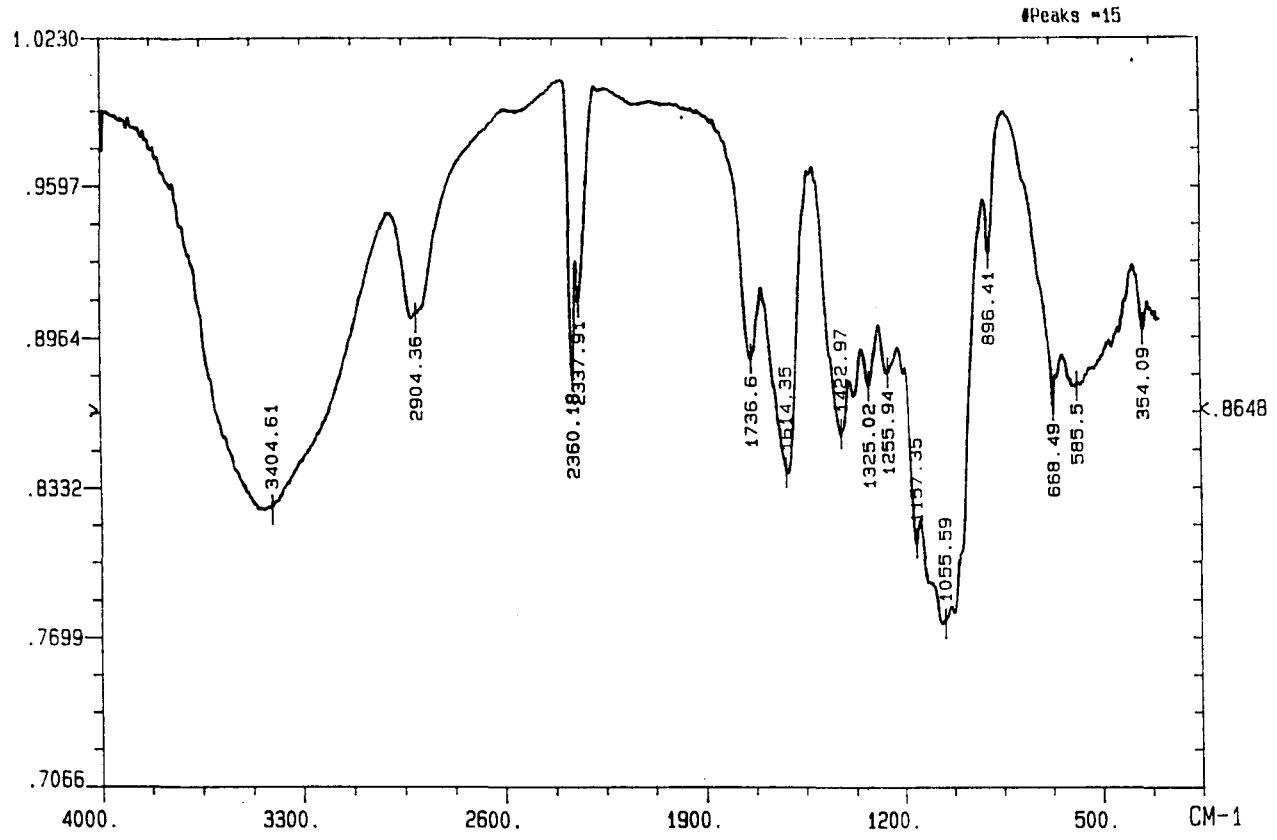


BOMEM
MICHELSON SERIES

Cib9.SMOOTHING (090E-4)
Res : 4.00 cm-1 #Scans : 10

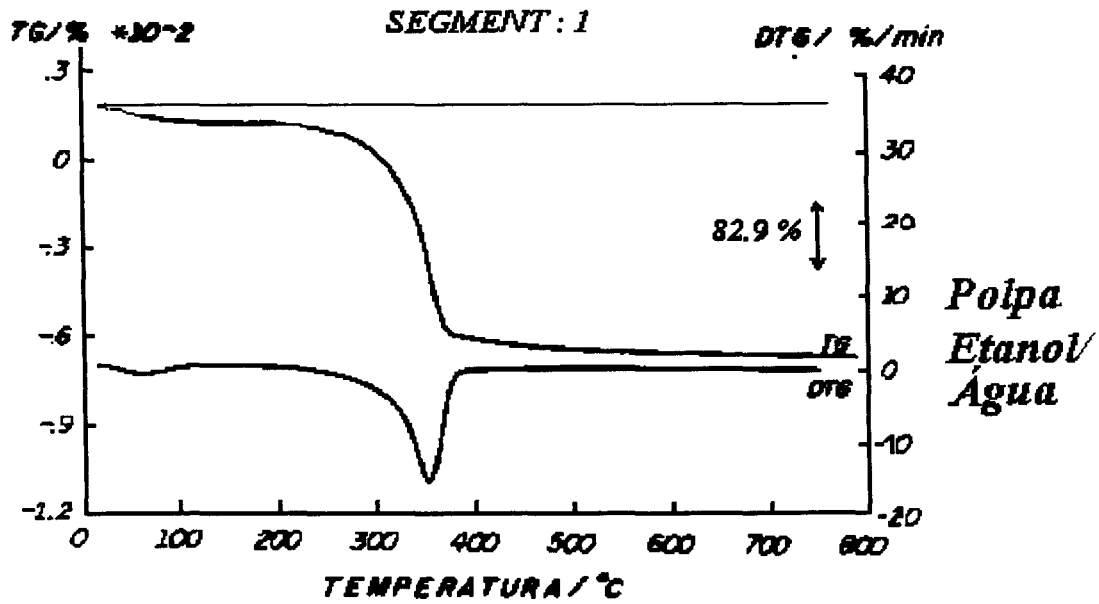
Date : August 21, 1995
Time : 9hr-55min-51sec

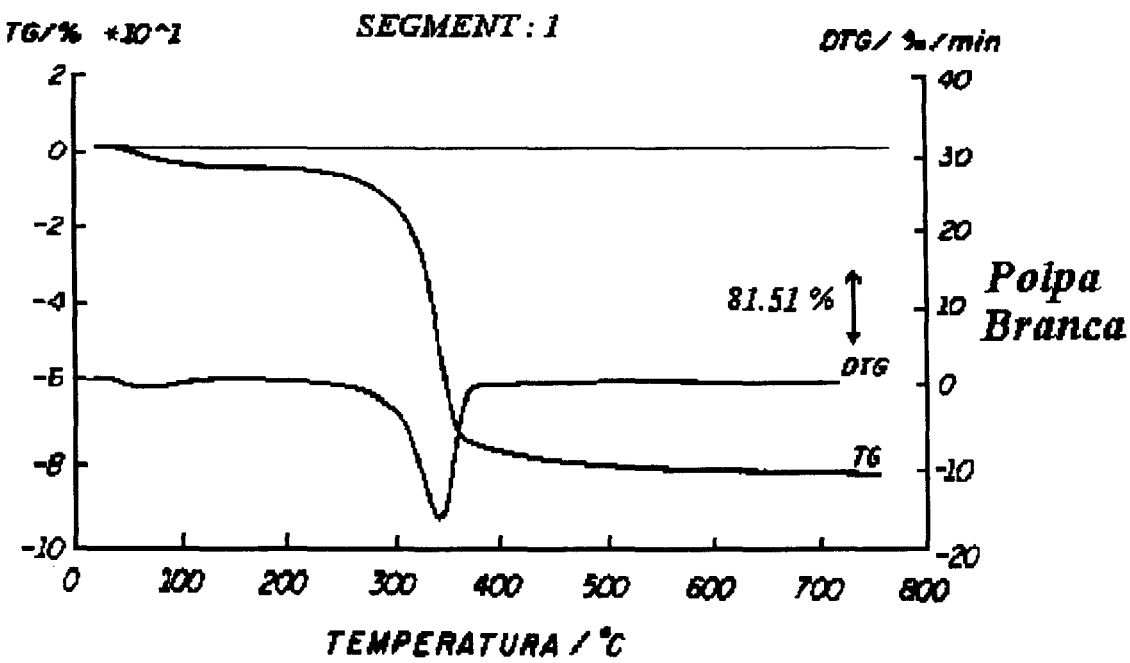
Description:

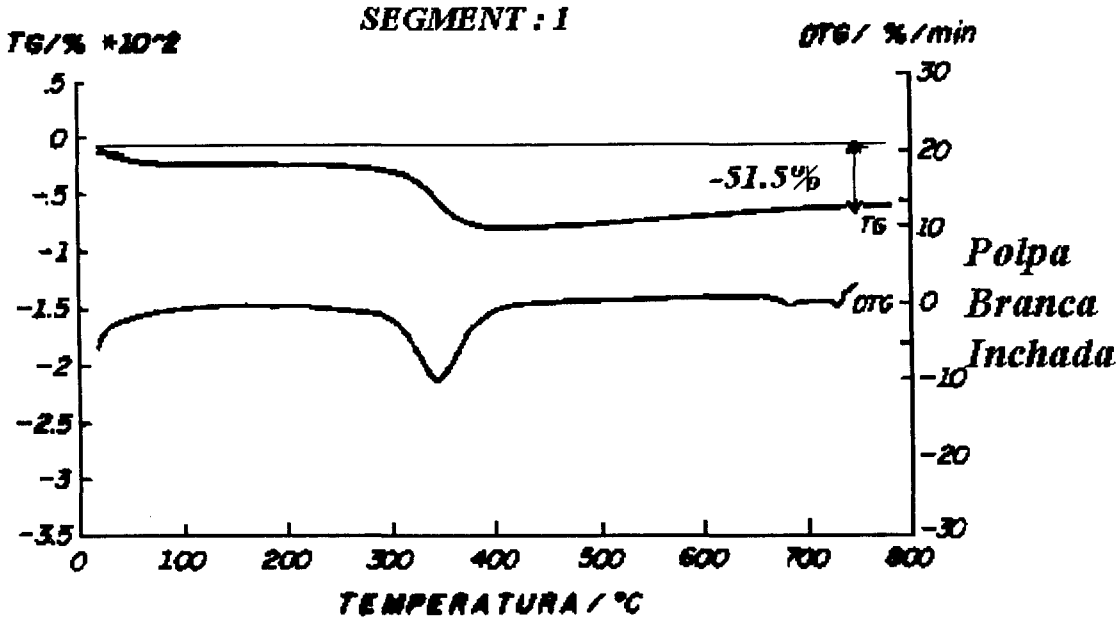


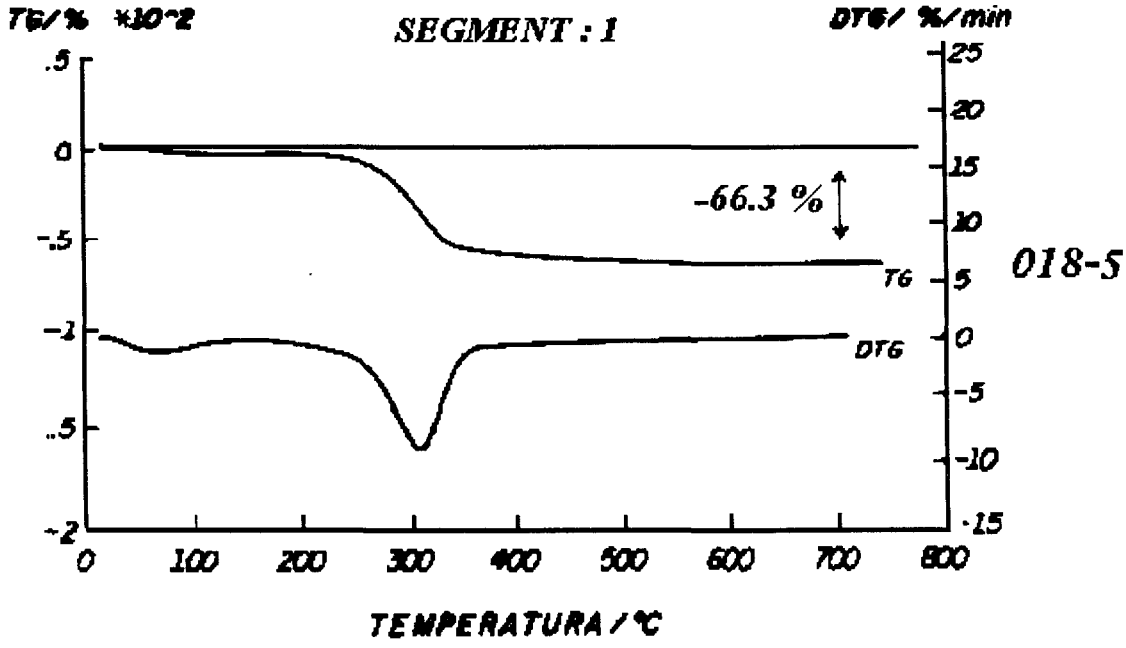
ANEXO 5

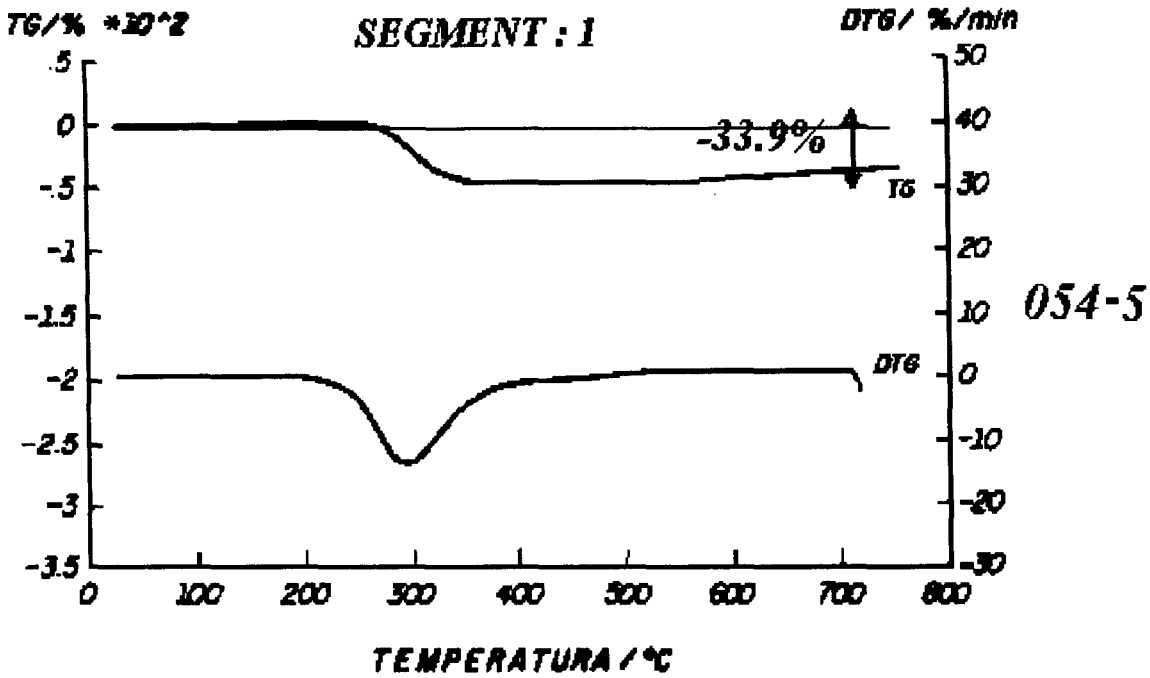
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

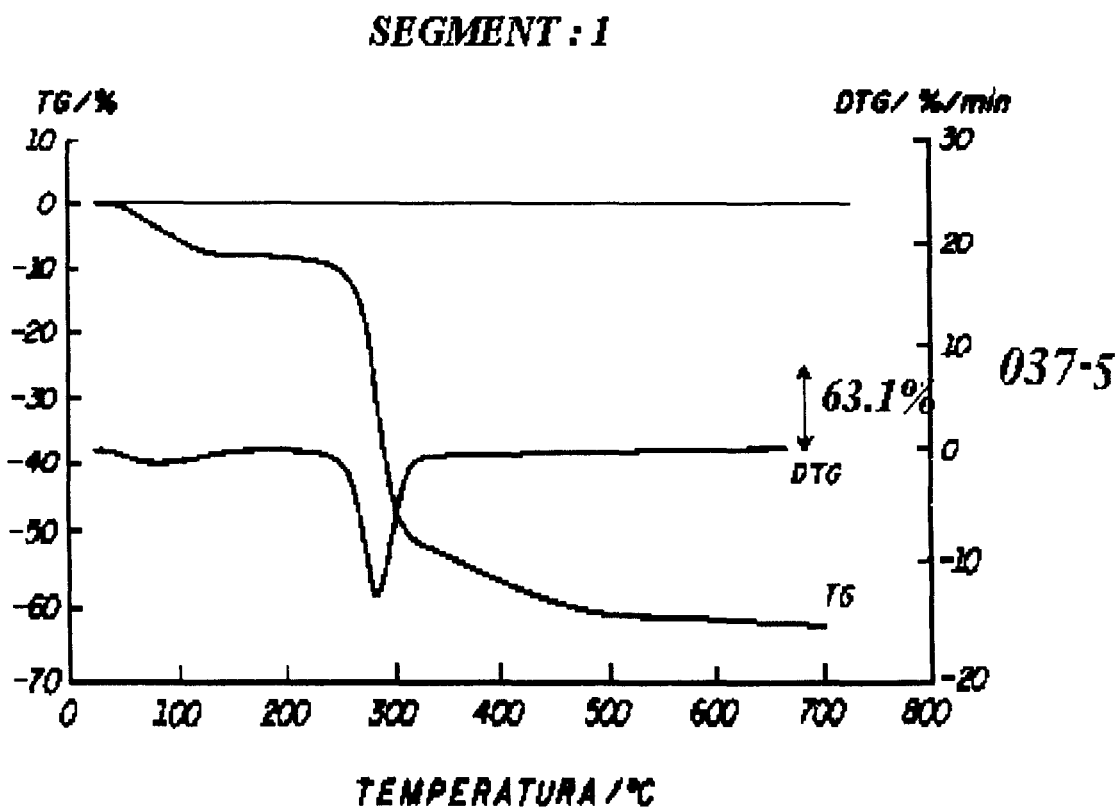

SEGMENT : 1
TG/% *10^-2
DTG/ %/min
82.9 %
TG
DTG
Polpa
Etanol/
Água
TEMPERATURA / °C

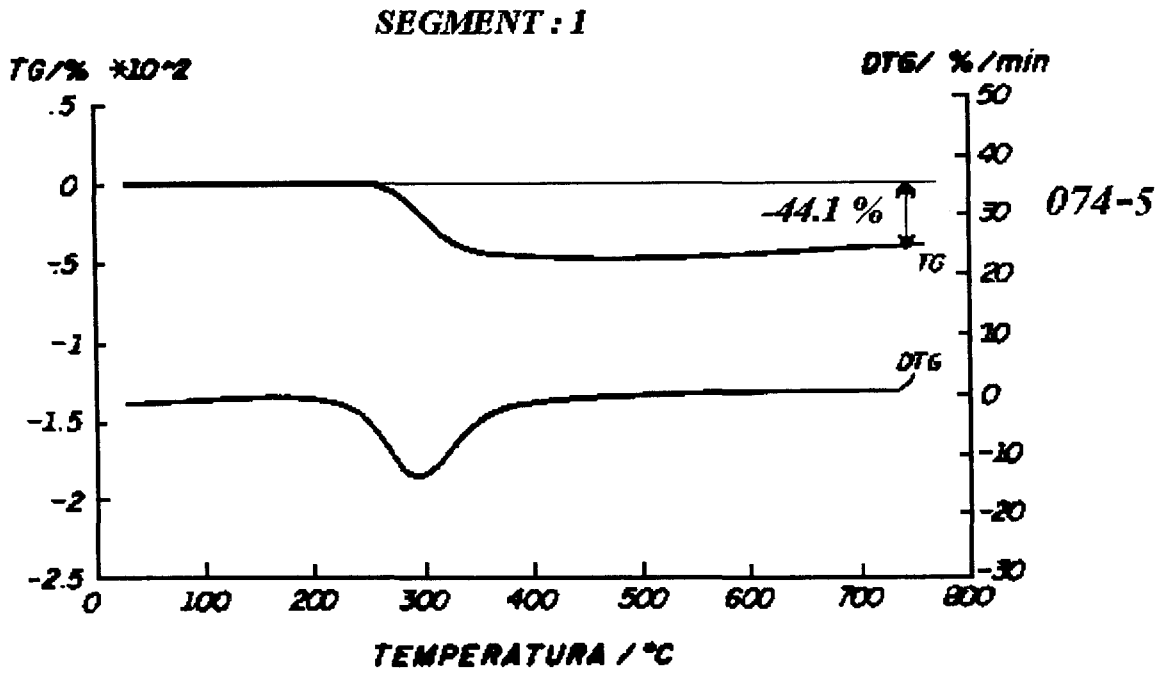

SEGMENT : 1
TG/% *10^1
DTG/ %/min
81.51 %
DTG
TG
Polpa
Branca
TEMPERATURA / °C

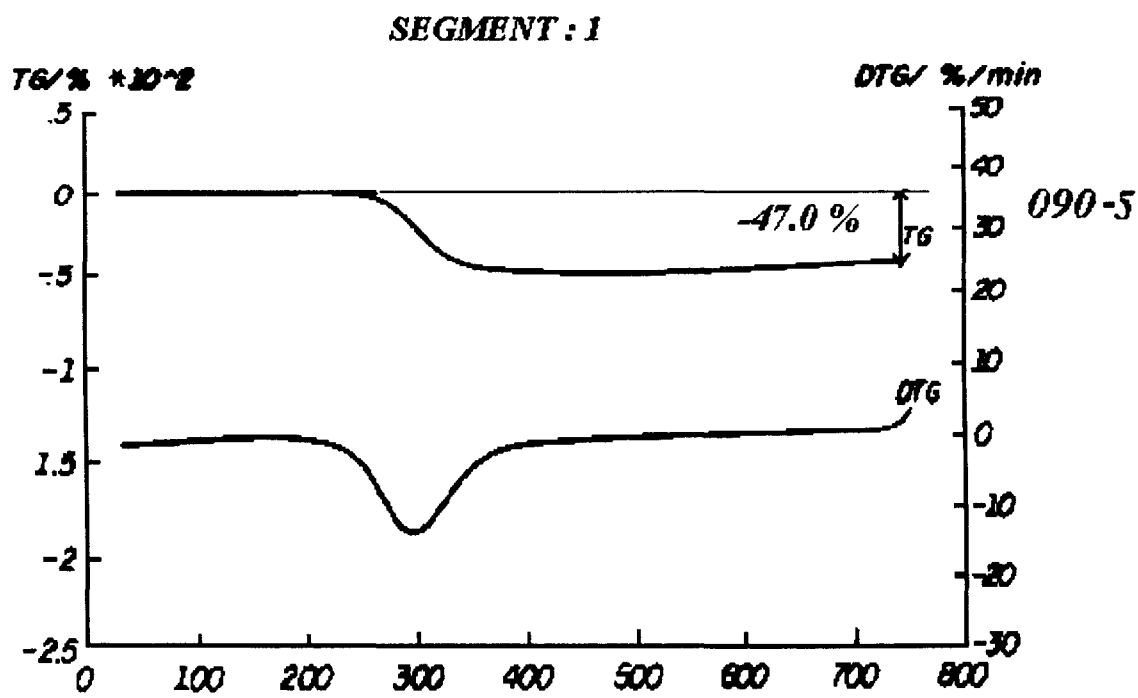

SEGMENT : 1
TG/% *10^2
DTG/ %/min
-51.5%
TG
DTG
Polpa
Branca
Inchada
TEMPERATURA / °C

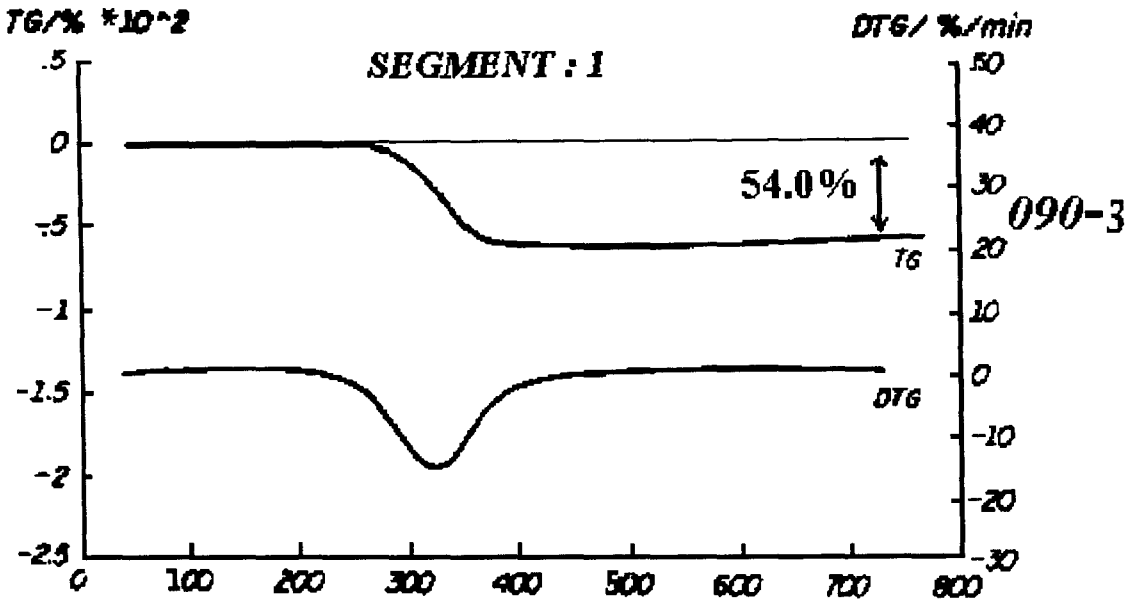

SEGMENT : 1
TG/% *10^2
DTG/ %/min
-66.3 %
TG
DTG
018-5
TEMPERATURA / °C

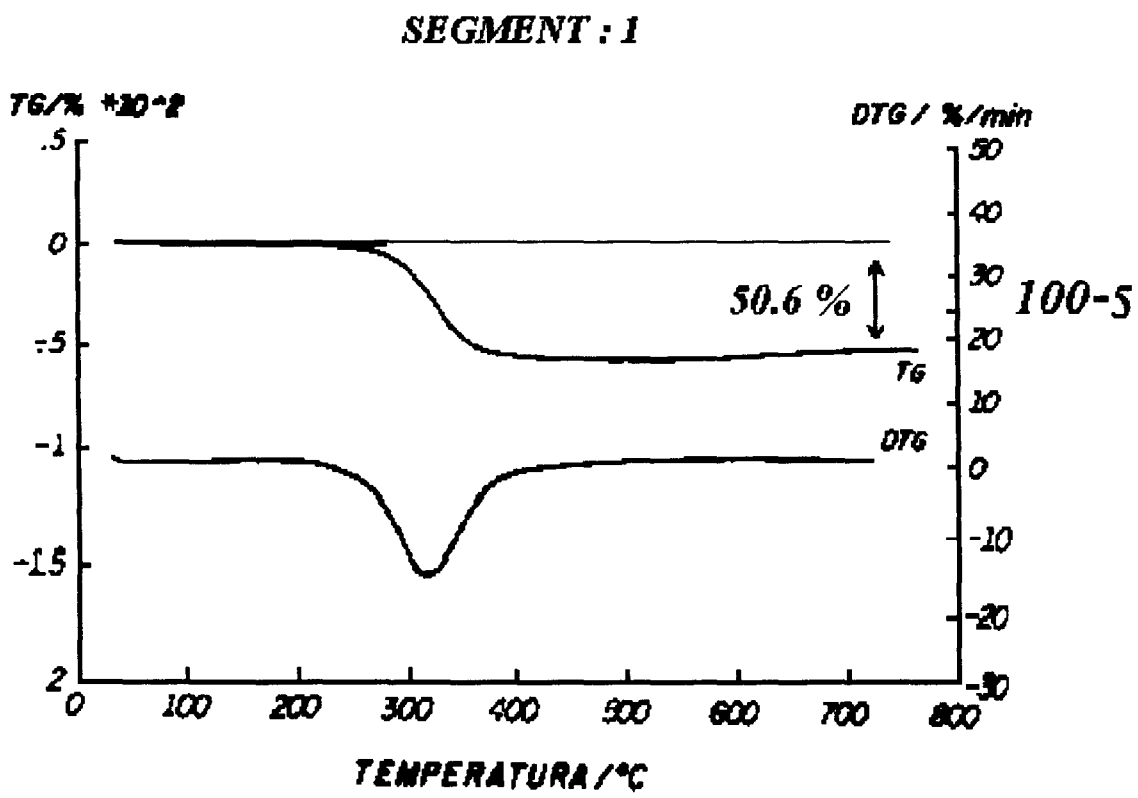

TG/% *10^2
SEGMENT : 1
DTG/ %/min
-33.9%
TG
DTG
054-5
TEMPERATURA / °C

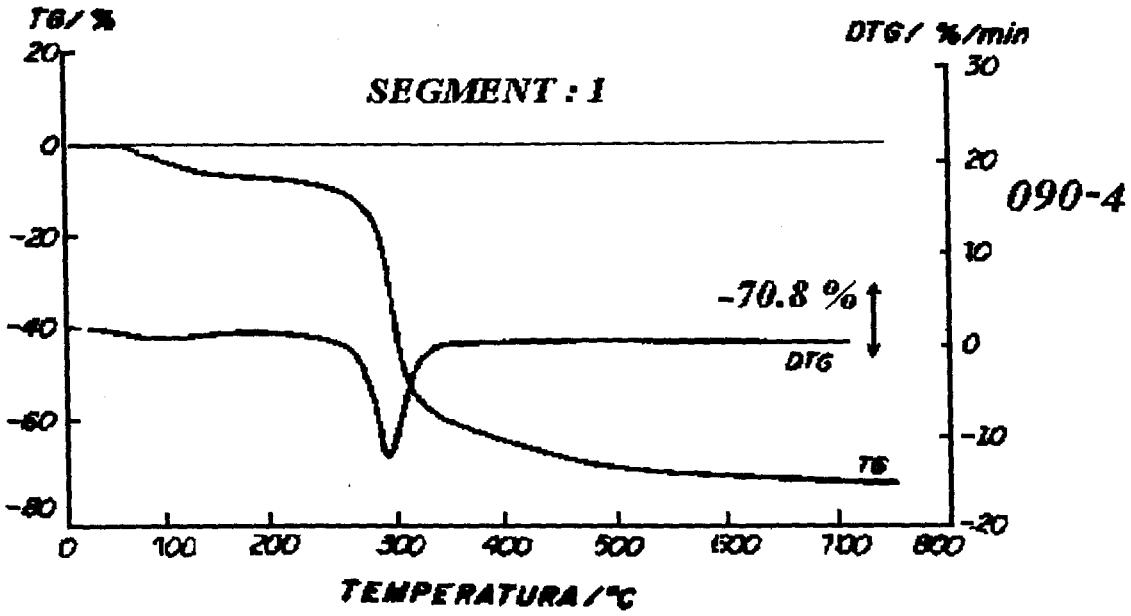

SEGMENT : 1
TG/%
DTG/ %/min
63.1%
DTG
TG
037-5
TEMPERATURA / °C

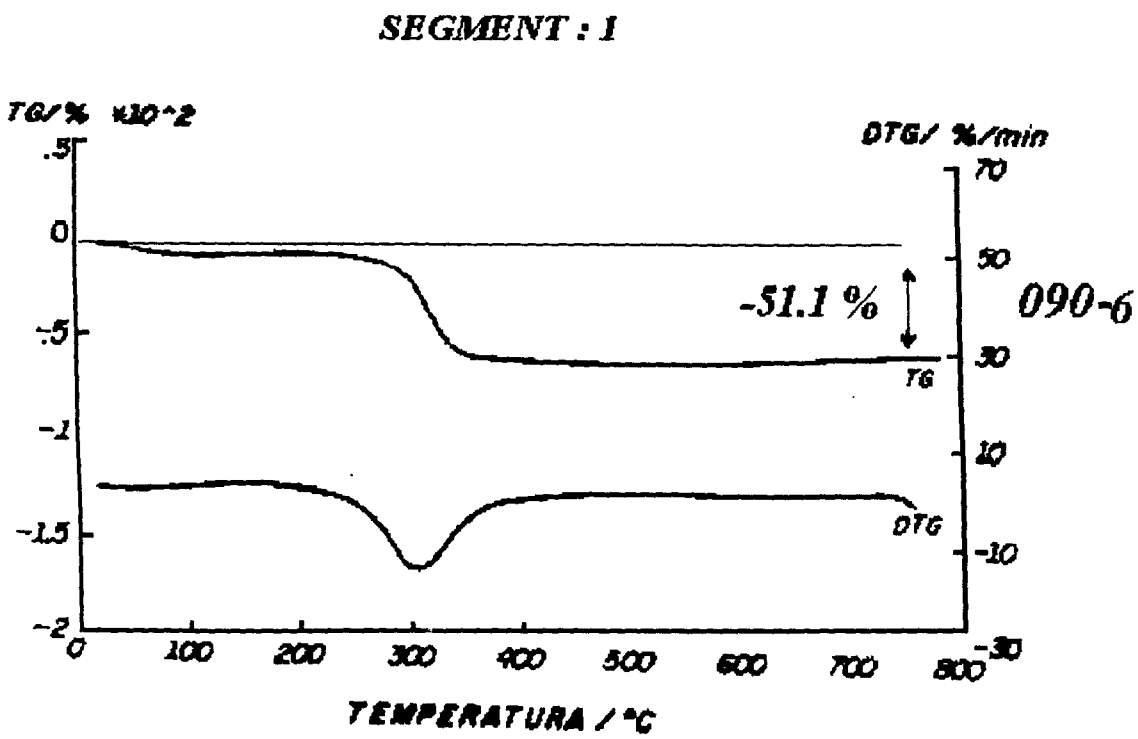

SEGMENT : 1
TG/% *10^2
DTG/ %/min
.5
0
-.5
-1
-1.5
-2
-2.5
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-44.1 %
TG
DTG
074-5
0
100
200
300
400
500
600
700
800
TEMPERATURA / °C


SEGMENT : 1
TG/% *10^2
DTG/ %/min
.5
0
-.5
-1
1.5
-2
-2.5
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-47.0 %
TG
DTG
090-5
0
100
200
300
400
500
600
700
800


TG/% *10^2
DTG/ %/min
SEGMENT : 1
54.0%
090-3
TG
DTG
.5
0
-.5
-1
-1.5
-2
-2.5
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
0
100
200
300
400
500
600
700
800


SEGMENT : 1
TG/% *10^2
DTG / %/min
50.6 %
100-5
TG
DTG
.5
0
-.5
-1
-1.5
2
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
0
100
200
300
400
500
600
700
800
TEMPERATURA /°C


TG/ %
DTG/ %/min
SEGMENT : 1
090-4
-70.8 %
DTG
TG
TEMPERATURA / °C


SEGMENT : 1
TG/ % x10^2
DTG/ %/min
090-6
-51.1 %
TG
DTG
TEMPERATURA / °C