



Universidade Federal de Uberlândia
Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química
Laboratório de Reciclagem de Polímeros



**Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo
acetato de celulose: aproveitamento de resíduos da
cana-de-açúcar**

Daniel Alves Cerqueira

Uberlândia, Fevereiro de 2009.

Daniel Alves Cerqueira

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS CONTENDO
ACETATO DE CELULOSE: APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA
CANA-DE-AÇÚCAR

Tese apresentada ao Programa de Doutorado
Multiinstitucional em Química da Universidade
Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção
do título de doutor em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
Co-orientador: Prof. Dr. José Artur Monteiro Valente

Uberlândia
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- C416s Cerqueira, Daniel Alves, 1979-
Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose : aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar / Daniel Alves Cerqueira. - 2009.
108 f. : il.
- Orientador: Guimes Rodrigues Filho.
Co-orientador: Artur José Monteiro Valente.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Acetato de celulose - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. 3. Polímeros - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Valente, Artur José Monteiro. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 661.728.82



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): DANIEL ALVES CERQUEIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86140

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

“Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose: aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar.”

ORIENTADOR:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Tese foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 27 de fevereiro de 2009, às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

(Instituto de Química / UFU)

PROF^a DRA. MARIA ELISABETE DARBELLO ZANIQUELLI

(Dep. Química FFCL – USP de Ribeirão Preto)

PROF^a DRA. MARA ZENI ANDRADE

(Universidade de Caxias do Sul)

PROF. DR. REINALDO RUGGIERO

(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. SÉRGIO ANTÔNIO LEMOS DE MORAIS

(Instituto de Química / UFU)

Uberlândia, 27 de fevereiro de 2009.

“Jesus saves, but I recycle”

Scott

Agradecimentos

Este trabalho deve muito a diversas pessoas e instituições, por diferentes razões, e eu gostaria de agradecer:

- Aos meus orientadores, Guimes Rodrigues Filho e Artur J. M. Valente, por sua amizade, paciência e dedicação;
- À CAPES pela bolsas de doutorado e doutorado sanduíche, e ainda pela ajuda através do PROAP e do Portal Periódicos.
- À Usina Caeté, de Delta-MG, pelo fornecimento do bagaço de cana-de-açúcar;
- Ao Prof. Monkman, da Universidade de Durham pelo fornecimento da polianilina.
- À Prof. Dra. Sandra T.F. Furtado pelos experimentos de FTIR.
- A todos os amigos e funcionários do Departamento de Física e Química da Universidade de Caxias do Sul e ao Departamento de Química da Universidade de Coimbra pela ajuda nos períodos em que passei nessas instituições, em especial à Katia Mello e à Jocelei (Joce);
- A todos os amigos do Laboratório de Reciclagem de Polímeros do IQ-UFU, especialmente à Rosana e à Carla “Bidú”, ao Moacir (Junim) e ao Geandre, pelas discussões ainda regadas a café na mesa do laboratório;
- Aos amigos de Portugal, em especial Rodrigo & Daniela, David, Rui Pereira e aos componentes da Maloca: Isabella, Vinícius, Dante e Breno, que de uma forma ou de outra contribuíram para que minha estadia em Coimbra fosse mais agradável;
- Finalmente, aos meus pais, José Osvaldo e Letice, pelo carinho e dedicação.

Índice

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	iii
Lista das Principais Abreviações e Símbolos	iv
Abstract	vii
Resumo	x
Capítulo 1: O bagaço de cana-de-açúcar	1
Capítulo 2: O acetato de celulose	7
Capítulo 3: Membranas	11
Capítulo 4: Otimização do processo de acetilação do bagaço de cana-de-açúcar	17
Introdução	18
Experimental.....	21
Purificação do Bagaço de Cana-de-açúcar.....	21
Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	21
Lignina Klason	21
Obtenção da holocelulose.....	22
Obtenção da celulose.....	23
Otimização do processo de acetilação.....	24
Determinação da viscosidade intrínseca usando o método de ponto único	25
Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
Resultados e Discussão	28
Capítulo 5: Caracterização de membranas de triacetato de celulose, produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar, usando PEG600 como aditivo	34

Introdução	35
Procedimento Experimental.....	36
Materiais.....	36
Preparação das membranas	36
Análise Térmica (TGA e DSC).....	37
Difusão de íons.....	37
Medida do fluxo de água pura.....	38
MEV	39
Resultados e Discussão	40
Análise Térmica	40
Análise Termogravimétrica (TGA)	40
Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	42
Fluxo de água pura	45
Difusão de íons.....	46

Capítulo 6: Síntese e propriedades de misturas de polianilina-acetato de celulose: uso de bagaço de cana-de-açúcar e o efeito do grau de substituição

Introdução	50
Experimental.....	53
Materiais.....	53
Preparação do acetato de celulose.....	53
Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹ H-RMN).....	54
Preparação das membranas	54
Caracterização das membranas	55
Porcentagem de absorção de água	56
Permeação de água.....	56
Resultados.....	60

Caracterização dos materiais produzidos	60
Conclusão Geral	73
Referências	75

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da celulose ¹⁷	3
Figura 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose ¹⁷	4
Figura 3: Monossacarídeos que podem compor as unidades de hemiceluloses ¹⁸	5
Figura 4: Unidades estruturais da lignina: (g) guaiacila, (s) siringila, (h) p-hidroxifenila	5
Figura 5: Estrutura do acetato de celulose ¹⁷	8
Figura 6: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose ¹⁷	9
Figura 7: Representação esquemática descrevendo o início da acetilação de um microcristal de celulose. Três cadeias estão parcialmente acetiladas e uma completamente acetilada que abandonou o cristal ²⁵	10
Figura 8: Representação esquemática do processo de separação por membranas ²⁹	12
Figura 9: Micrografia da secção transversal de uma membrana simétrica densa ³¹	13
Figura 10: Micrografia da secção transversal de uma membrana assimétrica ³²	13
Figura 11: Representação esquemática da interface filme/banho. J_1 é o fluxo de não-solvente e J_2 é o fluxo de solvente ²⁹	15
Figura 12: Exemplo de reflexão em uma otimização simplex.....	20
Figura 13: FTIR dos acetatos de celulose produzidos de acordo com P7 e P12.....	31
Figura 14: a) TGA e b) dTGA das membranas TAC/PEG600.....	41
Figura 15: a) primeira e b) segunda varredura dos termogramas de DSC das membranas de TAC produzidas usando distintas porcentagens de PEG600	43

Figura 16: Fluxo de água pura em função do tempo para as membranas de TAC com 5% e 10% PEG600, utilizando 4 atm de pressão e 25° C	46
Figura 17: MEV das secções transversais de membranas de TAC, preparadas com distintas porcentagens de PEG600: a – 0%, b – 2,5%, c – 5% e d – 10%, respectivamente.....	48
Figura 18: Estruturas de polianilina em diversos estados de oxidação ⁷⁴	51
Figura 19: Representação esquemática da célula utilizada para medir o coeficiente de difusão de água através das membranas ^{85, 86}	57
Figura 20: Esquema da célula utilizada para medir a condutividade elétrica das membranas.	58
figura 21: espectros de ¹ H-RMN de diacetato de celulose e triacetato de celulose produzidos a partir da celulose extraída do bagaço de cana de açúcar.....	61
Figura 22: TGA da amostra M1.....	63
Figura 23: mDSC para as membranas. a) fluxo de calor, b) fluxo de calor reversível e c) fluxo de calor irrversível.....	65
Figura 24: MEV das superfícies das membranas.....	67
Figura 25: MEV da secção transversão de a) M1, b) M2, c) M4 e d) M6.....	69
Figura 26: Espectro de absorção das membranas	72

Índice de Tabelas

Tabela 1: Processos de separação por membranas ¹⁷	16
Tabela 2: Experimentos iniciais do processo de otimização.....	25
Tabela 3: Seqüência da otimização do processo de acetilação da celulose	28
Tabela 4: Atribuição das bandas do espectro de infravermelho do acetato de celulose.....	32
Tabela 5: Porcentagens (%m/m) de TAC, PEG600 e diclorometano nas soluções	37
Tabela 6: Dados coletados dos termogramas de DSC	45
Tabela 7: Coeficientes de difusão calculados para as membranas de CTA produzidas com distintas composições de PEG600	47
Tabela 8: Composição das membranas.....	55
Tabela 9: Entalpias de cristalização e fusão, e porcentagem de cristalinidade das membranas produzidas.....	62
Tabela 10: Propriedades físicas das misturas.....	70

Lista das Principais Abreviações e Símbolos

AC	Acetato de celulose
TAC	Triacetato de celulose
DAC	Diacetato de celulose
GS	Grau de Substituição
P _c	Ponto centróide
P#	combinação de variáveis da otimização, onde # refere-se ao número da combinação, de acordo com o surgimento do mesmo
VHAc	volume de ácido acético
VC	volume de catalisador (ácido sulfúrico)
TA	tempo de ativação
VAA	volume de anidrido acético
TR	tempo de reação.
[η]	viscosidade intrínseca
η_{rel}	viscosidade relativa
η_{sp}	viscosidade específica
\bar{M}_v	massa molecular média viscosimétrica
k e a	em viscosimetria, são as constantes da equação de Mark-Houwink-Sakurada
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
TGA	Análise Termogravimétrica
dTGA	Derivada da análise termogravimétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
PEG600	Poli (etileno glicol) massa molecular 600 g mol ⁻¹
A	Membrana de composição 8,0% TAC, 0,0% PEG600 e 92,0% CH ₂ Cl ₂
B	Membrana de composição 8,0% TAC, 2,5% PEG600 e 89,5% CH ₂ Cl ₂

C	Membrana de composição 8,0% TAC, 5,0% PEG600 e 87,0% CH ₂ Cl ₂
D	Membrana de composição 8,0% TAC, 10,0% PEG600 e 82% CH ₂ Cl ₂
P	Coefficiente de permeabilidade
J	Fluxo de íons através da membrana
ΔC	Diferença de concentração entre os compartimentos para medida de difusão de íons
D _c	Coefficiente de difusão
J _w	Fluxo de água através das membranas
Q	Volume de permeado
A _m	Área da membrana
%C	Porcentagem de cristalinidade
ΔH _m ^o	Entalpia de fusão do cristal perfeito de um polímero
ΔH _r	Entalpia de fusão real de um polímero
ΔH _w	Entalpia de desidratação
T _c	Temperatura de cristalização
T _m	Temperatura de fusão
ΔH _c	Entalpia de cristalização
ΔH _f	Entalpia de fusão
PANi	Polianilina
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
¹ H-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
M1	Membrana contendo 8% DAC
M2	Membrana produzida com solução contendo 8% DAC e 0,02% PANi
M3	Membrana produzida com solução contendo 4% DAC, 4% TAC
M4	Membrana produzida com solução contendo 4% DAC, 4% TAC e 0,02% PANi
M5	Membrana produzida com solução contendo 4% TAC
M6	Membrana produzida com solução contendo 4% TAC e 0,02% PANi
mDSC	Calorimetria Diferencial Exploratória Modulada

C_w	porcentagem de absorção de água
D_w	Coefficiente de difusão de água
κ_m	Condutividade elétrica
ϕ	Porosidade da membrana
\varnothing_{av}	Diâmetro médio dos poros
d_{ap}	Densidade aparente

Brazil is the world's major sugarcane producer and this production has been increasing continuously in the last years, chiefly due to the production of ethanol, one of the main biofuels until the moment. Besides, sugarcane is also used for producing sugar. Among the residues of these two activities, the production of sugar and ethanol, is sugarcane bagasse, which is composed mainly by cellulose, lignin and hemicellulose.

The Group of Polymer Recycling of the Federal University of Uberlândia has been studying the use of sugarcane bagasse in the last years, specially for producing cellulose acetate, a derivative obtained from the acetylation of the hydroxyl groups on the cellulosic chain. This cellulose acetate produced from sugarcane bagasse cellulose has been used for producing membranes. However, the membranes initially produced were fragile, indicating a low molecular weight of the produced cellulose acetate. An alternative for solving this problem was producing a polymeric blend of cellulose acetate with polystyrene from plastic cups, what resulted in more resistant membranes, although these produced membranes could not resist to high pressure. As a way to solve this problem, the process of acetylation of sugarcane bagasse cellulose was optimized in order to obtain a polymer with higher molecular weight, using the simplex methodology. Intrinsic viscosity of solutions of the obtained cellulose acetate in dichloromethane was used as comparison parameter, since it is proportional to the molecular weight. The optimized variables were the volume of acetic acid, acetic anhydride and catalyst (sulfuric acid), as well as the activation and reaction times. At the end of

the optimization process, the viscometric average molecular weight increased from 5,0 Kg mol⁻¹ to 55,0 Kg mol⁻¹.

In order to test the quality of the produced cellulose acetate, obtained from the optimized methodology of acetylation of sugarcane bagasse cellulose, membranes produced with this cellulose acetate were produced and characterized. Besides solutions of cellulose acetate and dichloromethane, solutions containing different contents of poly (ethylene glycol) with molecular weight 600 g mol⁻¹ (PEG600) were also used. PEG600 is used as pore former agent in the production of cellulose acetate membranes, which can be used in matrices for controlled release of drugs. The Group of Polymer Recycling of the Federal University of Uberlândia has been studying this system, but the membranes produced using PEG600 were very brittle. The characterization was carried out in the Department de Physics and Chemistry of the University of Caxias do Sul. The characterization of the membranes showed the absence of PEG600 in the membranes, which was probably released in the water bath at the phase inversion step. Although PEG600 has been removed from the system, it led to alterations in the membrane morphologies, as shown by Differential Scanning Calorimetry and Scanning Electron Microscopy. These changes in the morphology resulted in alterations in the properties of pure water flow and ion diffusion through the membranes. It was observed that membranes prepared with solutions containing 0% and 2.5% PEG600 have not shown pure water flow, although they have resisted well to the used pressures (up to 7 atm). Membranes produced with solutions containing 5% and 10% PEG600 also resisted well to the highest pressure of the equipment and allowed pure water flow, which was higher for the membrane produced with the

solution containing 10%PEG. Ion diffusion also increased with the increase of PEG600 content in the solutions used for preparing the membranes.

Since the membranes obtained with cellulose acetate produced from the optimized methodology of acetylation of sugarcane bagasse cellulose had been characterized, the last step of this thesis was produce and characterize membranes of cellulose acetate and polyaniline (PANi). This step was carried out in the Department of Chemistry of the University of Coimbra as part of the Sandwich Doctorate project CAPES BEX 0368/07-5. It was also studied the effect of the degree of substitution of cellulose acetate on the properties of the blends, using cellulose diacetate and cellulose triacetate. The used techniques showed structural changes caused by PANi on cellulose acetate matrix. It was also observed an increase (200 times) on the electrical conductivity of the membrane composed by the cellulose diacetate/PANi blend in relation to the membrane of cellulose diacetate without PANi.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e esta produção vem crescendo continuamente nos últimos anos principalmente para a produção de etanol, um dos principais biocombustíveis até o momento. Além da produção de etanol, a cana-de-açúcar é utilizada também para a produção de açúcar. Dentre os resíduos destas duas atividades, a produção de açúcar e etanol, está o bagaço de cana-de-açúcar, o qual é composto principalmente por celulose, lignina e hemicelulose.

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem estudando a utilização do bagaço de cana-de-açúcar há alguns anos, principalmente com a produção de acetato de celulose, um derivado obtido a partir da acetilação dos grupos hidroxilas presentes na cadeia celulósica. O acetato de celulose obtido da celulose do bagaço de cana-de-açúcar vem sendo utilizado para produção de membranas. Entretanto, as membranas produzidas inicialmente eram frágeis, o que indicava uma baixa massa molecular do acetato de celulose obtido. Uma tentativa de se resolver esse problema foi produzir uma mistura polimérica do acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos, o que resultou em membranas mais resistentes embora as membranas obtidas não conseguissem resistir a altas pressões. Como forma de resolver esse problema, procurou-se otimizar o processo de acetilação da celulose do bagaço de forma a obter um polímero de maior massa molecular, utilizando-se o método simplex. A viscosidade intrínseca de soluções do acetato de celulose obtido em diclorometano foi utilizada como parâmetro de comparação, uma vez que a mesma é proporcional à massa molecular. As variáveis otimizadas foram o volume de ácido acético,

anidrido acético, catalisador (ácido sulfúrico), bem como os tempos de ativação e os tempos de reação. Ao final do processo de otimização a massa molecular média viscosimétrica aumentou de $5,0 \text{ Kg mol}^{-1}$ para $55,0 \text{ Kg mol}^{-1}$.

Como forma de testar a qualidade do acetato de celulose obtido a partir do método otimizado de acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, foram produzidas e caracterizadas membranas deste acetato de celulose. Além de soluções de acetato de celulose e diclorometano, também foram utilizadas soluções contendo distintas concentrações de poli (etileno glicol) com massa molecular 600 g mol^{-1} (PEG600). O PEG600 é utilizado como agente formador de poros na produção de membranas de acetato de celulose, as quais podem ser utilizadas em matrizes de liberação controladas de drogas. O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia vem estudando esse sistema, mas novamente as membranas produzidas utilizando o PEG600 eram muito quebradiças. A caracterização foi realizada no Departamento de Física e Química da Universidade de Caxias do Sul. A caracterização revelou a ausência de PEG600 nas membranas, o qual era provavelmente liberado no banho de água na etapa de inversão de fases. Embora tenha sido retirado do sistema, o PEG600 levou a alterações na morfologia das membranas, como demonstrado por Calorimetria Diferencial Exploratória e Microscopia Eletrônica de Varredura. Essas mudanças na morfologia levaram a alterações nas propriedades de fluxo de água pura e difusão de íons através das membranas. Observou-se que para as membranas preparadas com as soluções contendo 0% e 2,5% de PEG600 não havia fluxo de água pura, embora as membranas resistissem bem às pressões utilizadas (até 7 atm). As membranas produzidas com as soluções contendo 5% e 10 % de PEG600 também resistiram bem à pressão máxima do equipamento e permitiram o fluxo de

água pura através delas, sendo que o fluxo foi maior para a membrana produzida com a solução contendo 10% PEG600. A difusão de íons também aumentou com o aumento da concentração de PEG600 na solução de preparo das membranas.

Uma vez caracterizadas as membranas obtidas com o acetato de celulose obtido do método otimizado de acetilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, partiu-se para a produção e caracterização de membranas de misturas de acetato de celulose e polianilina (PANi). Essa etapa foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Coimbra como parte do projeto de Doutorado Sanduíche CAPES BEX 0368/07-5. Estudou-se também o efeito do grau de substituição do acetato de celulose nas propriedades das misturas, utilizando-se triacetato de celulose e diacetato de celulose. A partir das técnicas utilizadas, observou-se mudanças estruturais causadas pela PANi na matriz de acetato de celulose. Observou-se ainda um aumento de 200 vezes na condutividade elétrica da membrana composta pela mistura diacetato de celulose/PANi em relação à membrana de diacetato de celulose sem PANi.

O bagaço de cana-de-açúcar

De acordo com dados de 2005 da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e sua produção é maior do que a dos outros 4 maiores produtores (Índia, China, Tailândia e Paquistão) juntos ¹. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2007 foram produzidas 548 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e em 2008 a produção estimada foi de 653 milhões de toneladas, um aumento de aproximadamente 19% ². Este aumento se deve ao crescimento da demanda de álcool combustível, tanto para o mercado interno como para a exportação, que vem incentivando a expansão da plantação de cana e o surgimento de novas usinas. Somente no Triângulo Mineiro, onde se localiza o nosso Grupo de pesquisa, estão previstas até 2010 treze novas usinas produtoras de álcool. Atualmente, o Brasil produz 17 bilhões de litros de álcool por ano, com uma área plantada de 3 milhões de hectares de cana-de-açúcar ³.

A quantidade de bagaço de cana-de-açúcar seco oriunda dessa atividade corresponde a 280 Kg para cada tonelada de cana-de-açúcar processada. Atualmente, o bagaço de cana de açúcar é em sua maioria queimado para gerar energia para as usinas ⁴, mas uma quantidade considerável é ainda desperdiçada, e por essa razão, vários artigos tem sido produzidos buscando alternativas para sua reciclagem. Como as fibras do bagaço de cana-de-açúcar são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, encontram-se diversos estudos relacionados à utilização desse resíduo como, por exemplo, a utilização da celulose para a produção de álcool pelo processo de hidrólise enzimática e hidrólise ácida ⁵⁻⁷, produção de compósitos ⁸ e derivados celulósicos ⁹⁻¹². A lignina presente no bagaço é usada para a produção de adesivos ^{13, 14}, e a hemicelulose presente no bagaço para obtenção de monossacarídeos e

outros produtos ^{4, 15}, e estudos recentes mostram a utilização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção do sulfato de celulose utilizado como anticoagulante ¹⁶.

A celulose constitui a fonte polimérica renovável mais abundante do planeta sendo ainda a maior constituinte das plantas e árvores. É um polímero linear consistindo em unidades de glicose que estão unidas por ligações glicosídicas $\beta(1,4)$ onde cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente, como mostrado na Figura 1.

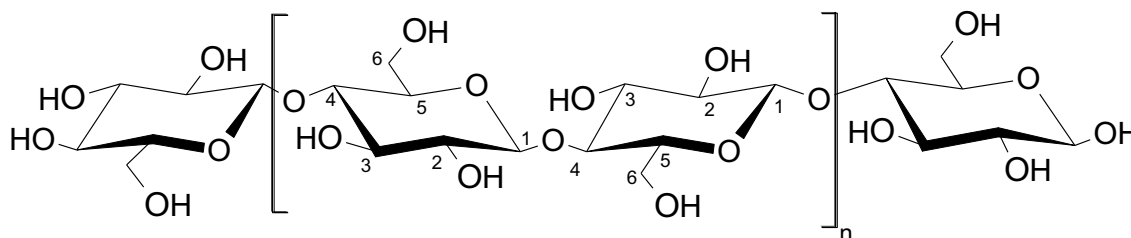


FIGURA 1: Estrutura da celulose ¹⁷

Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto que as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. Na celulose existem duas fases distintas dentro das microfibrilas: uma fase com grande ordenamento das moléculas denominada fase cristalina e outra, com baixo ordenamento, denominada porção amorfa, Figura 2. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação, o que limita as possibilidades de uso da celulose pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes ¹⁷.

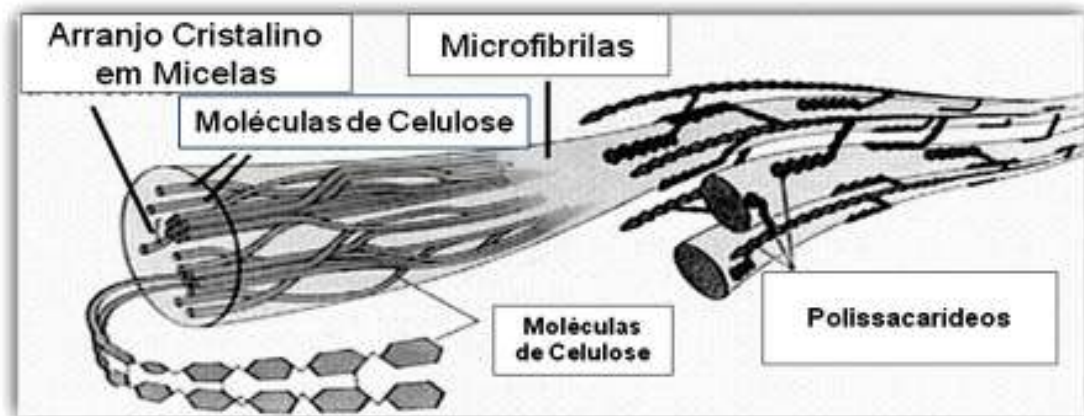


FIGURA 2: Esquema da estruturação das fibras da celulose ¹⁷

O termo hemicelulose refere-se a polissacarídeos de massas moleculares relativamente baixas, os quais estão intimamente associados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém como unidade fundamental exclusivamente a β -D-glucose, as hemiceluloses são polímeros em cuja composição podem aparecer diversas unidades de açúcares (Figura 3), condensadas em proporções variadas. Portanto, o termo hemiceluloses não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares ¹⁸. As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas.

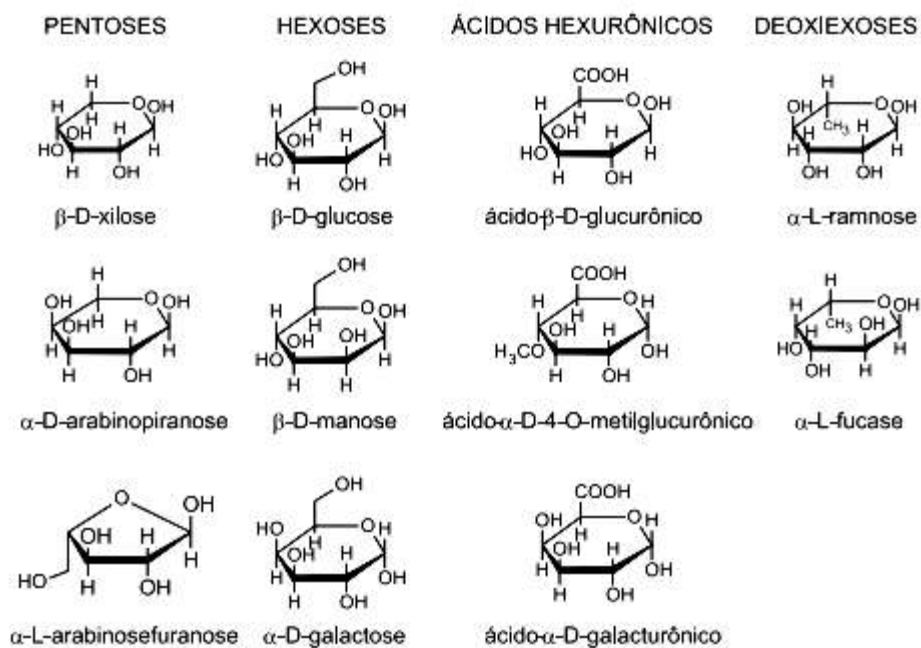


FIGURA 3: Monossacarídeos que podem compor as unidades de hemiceluloses ¹⁸

A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes existentes. A presença da lignina no interior da parede da fibra celulósica, juntamente com as hemiceluloses, resulta em um material compósito que confere força e rigidez para as plantas e árvores ¹⁹. As ligninas são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos sendo que os núcleos aromáticos podem ser do tipo guaiacila, siringila ou p-hidroxifenila, Figura 4 ²⁰.

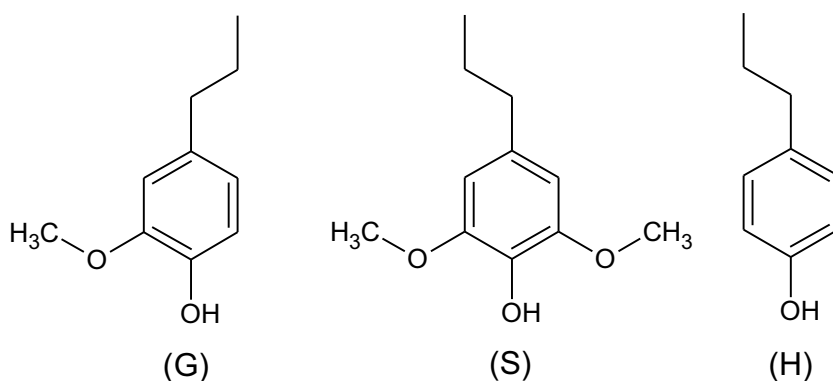


FIGURA 4: Unidades estruturais da lignina: (g) guaiacila, (s) siringila, (h) p-hidroxifenila

A fração de celulose é a mais abundante no bagaço de cana-de-açúcar, o qual contém entre 30 e 50 % de celulose, tornando possível o aproveitamento do bagaço para a produção de derivados celulósicos. Dentre os possíveis derivados estão os ésteres celulósicos, que têm grande importância comercial ²¹.

O acetato de celulose

O acetato de celulose, Figura 5, é um dos derivados da celulose com maior importância comercial, devido a sua larga aplicação em fibras, plásticos, filmes fotográficos, filtros para cigarros e é também utilizado para a produção de membranas para processo de separação^{17, 22-24}.

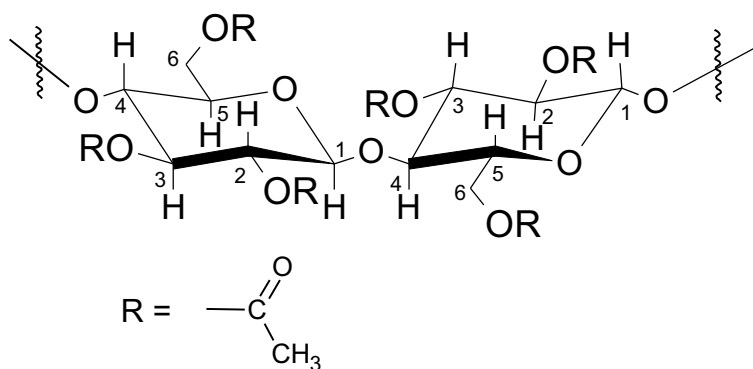


FIGURA 5: Estrutura do acetato de celulose¹⁷

O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Assim pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS) (sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica), o qual pode variar de 0 (para a celulose) a 3 (para um material tri-substituído). A Figura 6 apresenta um mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose.