

MON
54
VG5815
TES/mem

**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

**Síntese e Caracterização da Metilcelulose
a partir da Metilação Heterogênea do
Bagaço de Cana-de-Açúcar**

Rose Gonçalves Português Vieira

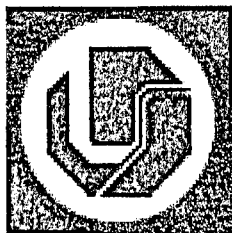
SISBI/UFU



1000219527

Uberlândia

2004



**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

Síntese e Caracterização da Metilcelulose a partir da Metilação Heterogênea do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação do
Instituto de Química da
Universidade Federal de
Uberlândia, como requisito para
a obtenção do título de Mestre
em Química (área de
concentração: Físico-Química).

Aluna: Rose Gonçalves Português Vieira
Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

**Uberlândia
2004**



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: cpgquimica@ufu.br

Fone/Fax: 3239-4385

ALUNA: ROSE GONÇALVES PORTUGUES VIEIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5022410-4

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Síntese de Caracterização da Metilcelulose a partir da Metilação Heterogênea do Bagaço de Cana-de-Açúcar”

ORIENTADOR: PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco “E” do Campus Santa Mônica no dia 10 de dezembro de 2004 às 14:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof^a. Dr^a. Rosana Maria Nascimento de Assunção
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof^a. Dr^a. Márcia Gomes de Oliveira
(Instituto Nacional de Tecnologia)

Uberlândia, 10 de dezembro de 2004.

Ao meu querido esposo Cláudio, por me manter
sempre na determinação de finalizar mais
este objetivo de vida; pela cumplicidade
e carinho em todos os momentos e
por compreender tantas
ausências.....

A meus adoráveis filhos,
Tiago Augusto e Laís
com quem aprendi a
entender melhor
o que é o
amor...

Aos meus pais: Isaías e Teodolina, que
com a permissão de Deus deram-me
a vida e me lapidaram para o futuro
a custo do amor, carinho
e compreensão...

Quero dividir com vocês, Papai e Mamãe,
os méritos desta conquista, porque ela vos pertence.
Ela é tão vossa quanto minha!
Amo Vocês!

Queridos irmãos, o importante na vida é o
companheirismo que sempre vai estar
entrelaçado entre nós, independente
de onde cada uma de nós
estejamos!
Amo Vocês!

AGRADECIMENTOS

- A Deus pelo Dom da vida, e por estar sempre comigo.
- Aos meus pais: Isaias e Teodolina pelo incentivo e exemplo de luta, meu eterno amor.
- Ao meu esposo Cláudio e meus filhos: Tiago Augusto e Laís, pelo companheirismo e pela imensa paciência durante esta minha jornada.
- Ao Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho, pela orientação, dedicação, paciência, e por ter se tornado um amigo nas horas mais imprescindíveis.
- À Dra. Rosana Maria do Nascimento Assunção, pela co-orientação, dedicação, amizade, paciência e amor, possibilitando-me entre risco e rabiscos, a emoção de construir o conhecimento .
- A toda minha família e de meu esposo, que sempre confiaram no meu compromisso na busca de novos conhecimentos.
- Ao meu amigo Paulo Estevam que participou comigo deste processo de busca e conhecimento, auxiliando-me sempre.
- A Mamãe Dalva, por ter me concedido um lugar em seu coração.
- A Elita e familiares, que sempre me transmitiram confiança e estímulo, encorajando-me a todo momento.
- A Larissa minha companheira nesta jornada.
- Aos meus amigos: Chang, Daniel, Grasielle, Adriana, Carla, Ana Paula, Betina pelas discussões e momentos de descontração.
- A minhas amiga Daniele Minholo e Carmem Lúcia pela ajuda e compreensão nos momentos difíceis, auxiliando-me durante a minha caminhada a um novo horizonte.
- Ao Prof. Dr. Sérgio, os colegas de laboratório e aos Professores das disciplinas ministradas, pela ajuda e colaboração.
- Ao Instituto de Química da UFU, pela oportunidade concedida.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	iii
Índice de figuras.....	vi
Índice de tabelas.....	viii
Lista de símbolos.....	ix
Trabalho oriundo desta Dissertação.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Celulose.....	1
1.2 - Hemicelulose.....	9
1.3 - Lignina.....	12
1.4 – Constituintes Menores.....	14
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
2.1. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	20
2.1.1- Lignina Klason.....	20
2.1.2. Polissacarídeos.....	21
2.1.2.1. Obtenção da Holocelulose.....	21
2.1.2.2. Obtenção da Celulose.....	21
2.2. Purificação do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	23
2.3. Metilação do Bagaço de Cana-de-Açúcar Purificado.....	24
2.3..1. Metilação sem Solvente Orgânico.....	24
2.3.2. Metilação com Solvente Orgânico.....	24
2.4. Metilação da Pasta Celulósica.....	25
2.5. Determinação de Grupos Metoxílicos e Grau de Substituição.....	26
2.6. Medidas de FTIR.....	29

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
3.1. Caracterização do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	30
3.1.1. Lignina Klason.....	30
3.1.2. Polissacarídeos.....	30
3.1.2.1. Holocelulose e Celulose.....	30
3.2. Caracterização dos Materiais por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	31
3.2.1. Caracterização da Celulose do Bagaço de Cana-de-Açúcar....	31
3.3. Caracterização dos Materiais Metilados.....	37
3.3.1. ETAPA 1- Produção da álcali celulose (Mercerização).....	37
3.3.2. ETAPA 2- Produção da Metilcelulose.....	38
3.3.3. Caracterização dos Materiais Metilados por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	39
3.4. Determinação do Grau de Substituição... ..	45
4. CONCLUSÕES.....	50
5. PROPOSTA PARATRABALHOS FUTUROS.....	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
ANEXO.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da celulose [2].....	2
Figura 2. Ligações de hidrogênio intramoleculares (a) arranjo espacial e (b) arranjo no plano [5].....	3
Figura 3. Esquema da estruturação das fibras da celulose.....	4
Figura 4. Açúcares que compõem as hemiceluloses [6].....	10
Figura 5. Precursores primários da lignina [6].....	13
Figura 6. Representação esquemática de uma metilcelulose trissubstituída.....	16
Figura 7. Representação da álcali-celulose	16
Figura 8. Sistema utilizado para determinação dos grupos metoxílicos [12].....	26
Figura 9. Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos, pelo método Viebock [12].....	28
Figura 10. Espectro de FTIR da celulose do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a purificação.....	32
Figura 11. Espectro de FTIR ampliado na região de 700 a 1700 cm^{-1} do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a purificação.....	33
Figura 12. Espectro de FTIR da celulose do bagaço de cana-de-açúcar purificado.....	34
Figura 13. Espectros de FTIR da pasta celulósica (Rhodia, Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), utilizada como padrão.....	33
Figura 14. Espectros de FTIR ampliado na região de 4000 a 2500 cm^{-1} da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (A) e da celulose da pasta Rhodia (Santo André – SP) (B).....	34
Figura 15. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose produzida através da mercerização da celulose com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a temperatura ambiente.....	37

Figura 16. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose produzida através da eterificação da celulose utilizando-se o sulfato de dimetila (DMS) como agente alquilante a uma dada temperatura.....	38
Figura 17. Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se 1:3 (m/V) Celulose:DMS por 3 horas a 50 °C [21].....	39
Figura 18. Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), utilizando 1:3 (m/V) celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.....	40
Figura 19. Espectro de FTIR da Metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se acetona como solvente numa razão de 1:9 (m/V) celulose:acetona e 1:3 (m/V) celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.....	41
Figura 20. Espectro de FTIR da Metilcelulose do bagaço de cana-de-açúcar utilizando-se tolueno como solvente numa razão de 1:9 (m/V) celulose:tolueno e 1:3 (m/V) celulose: DMS por 3 horas a 50 °C.....	42
Figura 21. Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), utilizando 1:9 (m/V) celulose:Tolueno e 1:3 (m/V) Celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.....	42
Figura 22. Espectro de infravermelho utilizado para demonstrar como foi realizada a obtenção da razão entre as alturas das bandas de absorção na construção da curva de calibração.....	47
Figura 23. Curva de calibração: G.S. versus A_{1250} / A_{2900}	48
Figura 24. Curva de calibração: G.S. versus A_{1250} / A_{1154}	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de celulose em diferentes fontes [2].....	9
Tabela 2. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [5, 25, 26].....	31
Tabela 3. Graus de substituição obtidos por via química para a metilcelulose produzida a partir da celulose: do bagaço de cana de açúcar e da pasta Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação).....	45

Lista de símbolos

- GS = grau de substituição
- DMS = sulfato de dimetila
- ABCP = Associação Brasileira de Celulose e Papel
- FTIR = espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
- G.P = grau de polimerização

TRABALHO ORIUNDO DESTA DISSERTAÇÃO

x

- 1) VIEIRA, R. G. P.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO DE, R. M.N.; FILHO, G. R. Production and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse. In: **5th International Symposium on Natural Polymers and Composites and 8th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components**. São Pedro-SP, Brasil, p. 1-3, 2004.

RESUMO

No presente trabalho, foi realizada a síntese e caracterização da metilcelulose pela metilação heterogênea, utilizando-se como material de partida a celulose purificada do bagaço de cana-de-açúcar e como agente alquilante o sulfato de dimetila. A metilcelulose produzida foi caracterizada através da espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e pela via química na determinação de grupos metoxilas. A pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação) foi utilizada como padrão durante as análises. Para avaliar o grau de substituição (G.S.) obtido durante a síntese foram realizados experimentos sem o uso de solventes e com o emprego destes (acetona ou tolueno). Os valores de G.S. obtidos para a metilcelulose sem a utilização de solvente durante a síntese estão na faixa de 0,50 - 0,70, enquanto que para a síntese com solventes houve um aumento no G.S. até um valor limite de 1,20. A partir da análise das bandas de absorção do espectro na região do infravermelho, e dos resultados obtidos pela via química para os valores de G.S., foi construída uma curva de calibração para a metilcelulose. Usando esta curva de calibração, obtêm-se os valores de G.S. na faixa estudada.

ABSTRACT

In the present work, methylcellulose was synthesized and characterized through heterogeneous methylation, using purified sugar cane bagasse cellulose as starting material and methylsulfate as alkylating material. The produced methylcellulose was then characterized through Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), and through chemical analysis by determining the number of methoxyl groups. The cellulosic pulp from Rhodia (Santo André – SP, obtained through the Kraft pulping process) was used as a standard during the analyses. In order to evaluate the degree of substitution (DS) obtained during the synthesis it was realized experiments without and with solvent (cetone or toluene). The methylcellulose D.S. values ranged from 0.50 to 0.70 when a solvent wasn't used during the synthesis, while the D.S. rose up to 1.20 when performing the synthesis with solvents. Through the analysis of the absorption bands in the infrared spectrum and the results obtained through chemical determination for the DS values, a calibration curve was built for the methylcellulose. Using this calibration curve, the degree of substitution in the studied D.S. range can be obtained.

1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, houve uma tendência geral em relação a uma utilização mais eficiente dos resíduos agro-industriais, tais como o bagaço de cana-de-açúcar, como matéria prima para aplicações industriais [1]. Como o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar [2], apresentando uma produção anual na ordem de $2,6 \times 10^8$ toneladas de cana-de-açúcar [3] (gerando aproximadamente 280 kg de bagaço, por tonelada de cana esmagada [2]), diversos processos e produtos têm sido pesquisados com o objetivo de se utilizar o bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima [2] para a produção de novos produtos, dentre estes, destacam-se: a produção de polpa, papel, aglomerados, derivados celulósicos, etc. Estas pesquisas são de grande importância, pois o bagaço remanescente ainda continua ameaçando o meio ambiente e encontrar uma utilização adequada para este resíduo seria um objetivo importante, porque a produção de novos materiais a partir do bagaço de cana-de-açúcar agrega um valor adicional ao material [2].

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar inclui três importantes macromoléculas: celulose, lignina e hemicelulose; e ainda outros compostos que são classificados como extrativos [4].

1.1 – CELULOSE

A celulose, figura 1, utilizada pelas plantas como material de construção, abrange cerca de 50 % do carbono orgânico da biosfera e representa o mais abundante polissacarídeo estrutural da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo D-glicose, que se ligam através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Ocorre às vezes quase pura (algodão, paina), com cerca de 3 a 15 % de material não celulósico e com mais freqüência associada à lignina e hemicelulose [5].

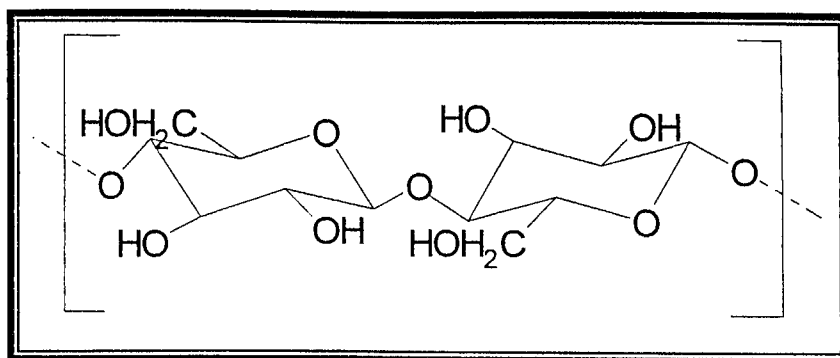


Figura 1- Representação esquemática da estrutura de celulose [2].

Como demonstrado na figura 1, na macromolécula de celulose, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2,3 e 6, respectivamente [6].

Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicoses de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula), as quais são extremamente importantes para as características químicas e físicas da celulose. A celulose é um polímero insolúvel em água, mesmo contendo uma grande quantidade de grupos hidroxilas. Esta observação mostra a importância das ligações de hidrogênio na manutenção da estrutura do polímero, uma vez que as ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, figura 2, [5], enquanto 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, Figura 3, [6].

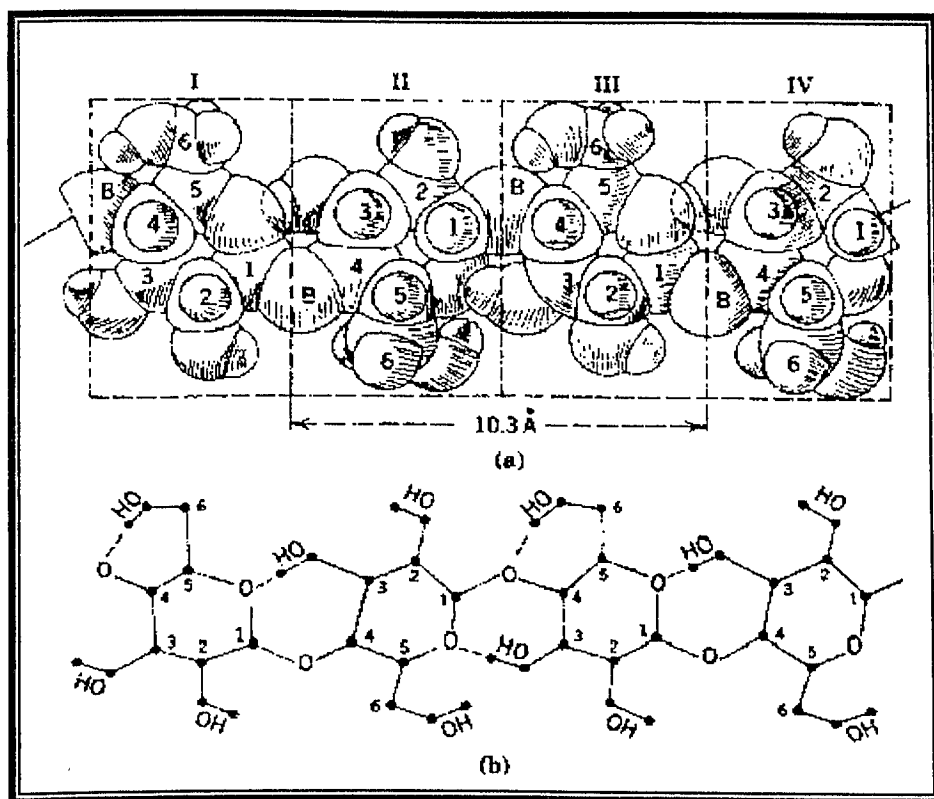


Figura 2- Ligações de hidrogênio intramoleculares (a) arranjo espacial e (b) arranjo no plano [5].

A hidroxila ligada ao carbono seis (C6) é a mais reativa das três porque está ligada ao carbono primário. A hidroxila ligada ao carbono secundário (C2) é mais reativa do que a hidroxila ligada ao carbono três (C3), também secundário, pois este se encontra posicionado de forma a estar envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares mais fortes [2].

A estrutura física da celulose é responsável por suas reações não uniformes e, também por algumas de suas propriedades. Por exemplo, na estrutura da macromolécula de celulose, a fração de grupos hidroxilas disponível para interagir com a água é limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade. Outro fato é a presença de regiões amorfas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando-se assim a produtos de reação não uniformes [6].

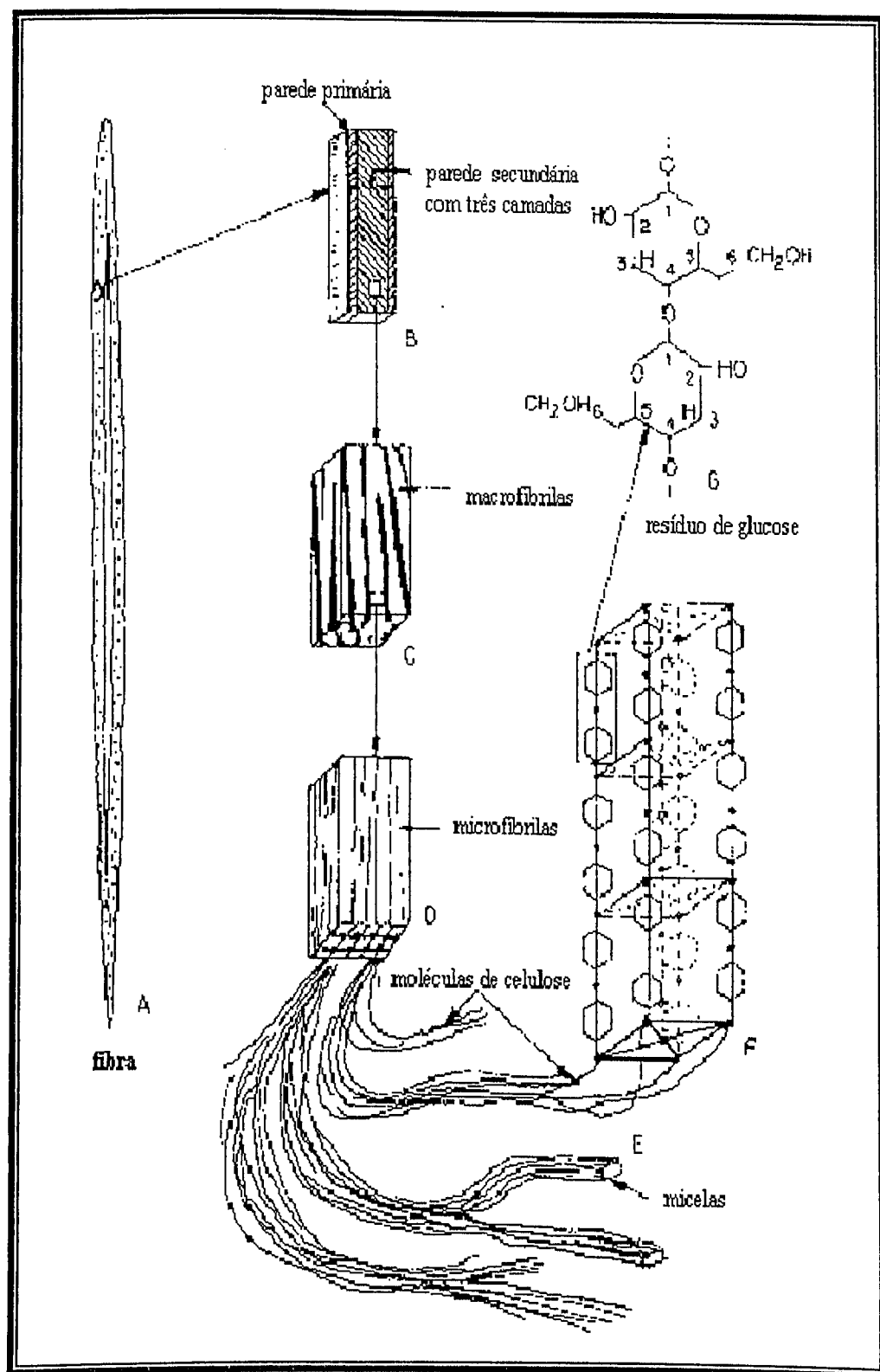


Figura 3- Esquema da estruturação das fibras da celulose [6].

A análise por raios-X mostrou que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor [6]. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas.

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes maior do que o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade [6].

Para melhorar a reatividade da celulose é utilizado o processo de mercerização. Na mercerização as fibras de celulose sofrem inchamento, quando são submetidas a certos agentes químicos por longos períodos.

O inchamento da celulose pode ser dividido em dois tipos: intercristalino e intracristalino. No primeiro caso, o agente inchante penetra nas regiões amorfas das microfibrilas e nos espaços entre elas, enquanto que no segundo caso, o agente inchante penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas [6]. O caso mais comum de inchamento intercristalino é aquele realizado pela água, onde, se uma fibra de celulose completamente seca é exposta a uma atmosfera com umidade relativa de 100%, seu diâmetro pode aumentar, aproximadamente, de 20-25%, devido à absorção de água. A extensão do inchamento final em água varia de fibra para fibra e está relacionada com a cristalinidade e orientação da amostra, sendo que o inchamento na direção longitudinal das fibras de celulose é normalmente muito pequeno [6].

O inchamento intercristalino da celulose também pode ser causado por substâncias orgânicas, tais como: metanol, etanol, anilina, benzaldeído e nitrobenzeno. Normalmente, quanto maior a polaridade do agente empregado, maior a extensão do inchamento. Dos agentes citados até agora, a água é a que causa maior inchamento intercristalino na celulose, sendo que seu poder inchante é aumentado pela adição de ácidos, de bases [6].

Por outro lado, o inchamento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (cloreto de zinco, tiocianato de lítio). É possível distinguir dois tipos de inchamento intracristalino: ilimitado e limitado. Por exemplo, quando o agente inchante é um complexante (soluções básicas de cupramônio, de cupraetilenodiamina, etc.) forte e possuidor de grupos volumosos, onde a formação de complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose elimina as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, de tal maneira que ocorre dissolução da celulose, a intumescência é ilimitada. Em outros casos, o agente inchante combina com a celulose em determinadas proporções estequiométricas, provocando uma expansão de seu retículo cristalino sem, entretanto, causar dissolução. Neste caso, portanto, tem-se um inchamento limitado, onde o composto formado possui um difratograma bem definido na difração de raios-X [6].

No inchamento intercristalino, o difratograma de raios-X do material inchado é idêntico ao do material celulósico original. Isto significa que as regiões cristalinas não são afetadas. Já no caso do inchamento intracristalino, o difratograma de raios-X do material inchado difere do difratograma do material original, uma vez que, neste caso, o agente inchante modifica o retículo cristalino da celulose. Quando a celulose é mercerizada, as forças intermoleculares são menores, devido a solvatação, tornando as moléculas mais reativas, uma vez que as ligações de hidrogênio entre as cadeias adjacentes de celulose são cindidas no decorrer do fenômeno de inchamento devido à introdução das moléculas do agente inchante [6].

Além da estrutura cristalina da celulose I (celulose nativa), existem outras estruturas cristalinas, onde as mais conhecidas são: celulose II (obtida através do tratamento da celulose I com solução aquosa alcalina, ou através da dissolução da celulose e sua posterior regeneração), Celulose III (produzida pelo tratamento da celulose I com amônia líquida) e a celulose IV (produzida pelo aquecimento da celulose III) [7], dentre as quais a mais importante é a celulose II.

A celulose II possui cela unitária (nome conferido ao arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina, para formar o volume total do cristal) de dimensões diferentes da cela unitária da celulose I, fato atribuído à redução e alteração do empacotamento molecular e à distribuição das ligações de hidrogênio [6].

A formação de celuloses alcalinas (álcali-celulose ou celulose II) através da mercerização da celulose com soluções alcalinas de hidróxido de sódio é uma reação importante do ponto de vista industrial, pois a álcali-celulose é usada principalmente para melhorar a resistência das fibras à tração e como estágio intermediário na formação de derivados celulósicos (metilcelulose, carboximetilcelulose, etc.) [6].

O grau de polimerização (G.P.) de uma macromolécula de celulose é o número de unidades repetitivas presentes nesta. A massa molar da celulose é obtida pela multiplicação da massa de uma unidade monomérica de celulose pelo G.P. A fibra de celulose consiste em uma mistura de moléculas de tamanhos diferentes, portanto, quando se fala de grau de polimerização ou massa molar para uma certa amostra, refere-se, na verdade a um valor médio [6].

Valores médios encontrados para o grau de polimerização da celulose estão na faixa de 1000-15000 (massa molar de 162.000-2.430.000), respectivamente. A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do G.P., têm influência marcante sobre o valor obtido [6]. O grau de polimerização da celulose diminui drasticamente com tratamentos químicos intensos, como os processos de polpação (utilizado para a remoção da lignina, a fim de obter uma pasta deslignificada) e branqueamento (tratamento físico-químico que tem por objetivo melhorar as propriedades da pasta celulósica, como por exemplo: alvura, limpeza e pureza química) [4], pois durante estas etapas, podem ocorrer quebras nas cadeias celulósicas, conseqüentemente, parte da celulose sofre degradação [6].

Para se estimar as possíveis perdas no processo de branqueamento de pastas celulósicas, os diferentes tipos de celulose existentes foram assim denominados:

- α -celulose é a porção de material que, sob condições específicas, é insolúvel em solução de hidróxido de sódio 17,5 %;
- β -celulose é a fração que, sob estas mesmas condições, é solúvel, porém precipita em meio neutro a ácido;
- γ -celulose é a fração que permanece solúvel, tanto em meio neutro como levemente ácido.

A fração denominada de β -celulose, isolada da pasta celulósica branqueada de madeira, consiste, principalmente, de glucanas, originárias provavelmente da celulose. A fração γ -celulose obtida de pastas celulósicas branqueadas de folhosas (madeira dura), consiste principalmente, de xilanas, e a obtida de pastas branqueadas de coníferas (madeira mole), de quantidades aproximadamente iguais de xilanas e mananas. Portanto as hemiceluloses estão praticamente, contidas na fração γ -celulose. A determinação da α -celulose também pode ser efetuada em pastas não branqueadas, devendo, neste caso, ser descontado o teor de lignina presente no resíduo insolúvel [6].

A celulose se distingue analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e susceptibilidade à hidrólise por ácidos [9]. Para que a celulose seja isolada das plantas, ela deve ser separada dos extrativos, da lignina e dos outros compostos não celulósicos. Nos métodos usados para o isolamento e determinação da celulose, os outros constituintes são removidos o mais completamente possível, por técnicas de extração ou solubilização, onde a etapa mais importante é a remoção da lignina, deixando um resíduo que é constituído praticamente por celulose pura.

O conteúdo de celulose varia de acordo com a espécie de vegetal considerada. Como apresentado na tabela 1 [2], a porcentagem de celulose no bagaço está dentro da mesma faixa da madeira, a qual é utilizada em processos industriais para a produção de celulose [6]. Deste

ponto de vista, a celulose extraída do bagaço pode ser aproveitada para preparação de derivados de interesse industrial [2].

Tabela 1- Porcentagem de celulose em diferentes fontes [2].

Material	% de celulose
Algodão	90-95
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Musgo	25-30
Bactérias	20-30
Bagaço de cana-de-açúcar	30-50

1.2 - HEMICELULOSE

Esta macromolécula refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. Sua massa molar é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose, apresentando ramificações em sua estrutura [2].

Deve se ressaltar que o termo hemicelulose designa uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore [6], por exemplo: palha de cereais e gramíneas contém cerca de 20-35% de hemiceluloses [10].

A hemicelulose é composta por unidades de açúcares, sendo que as presentes em maior frequência, estão representadas na figura 4, [10].

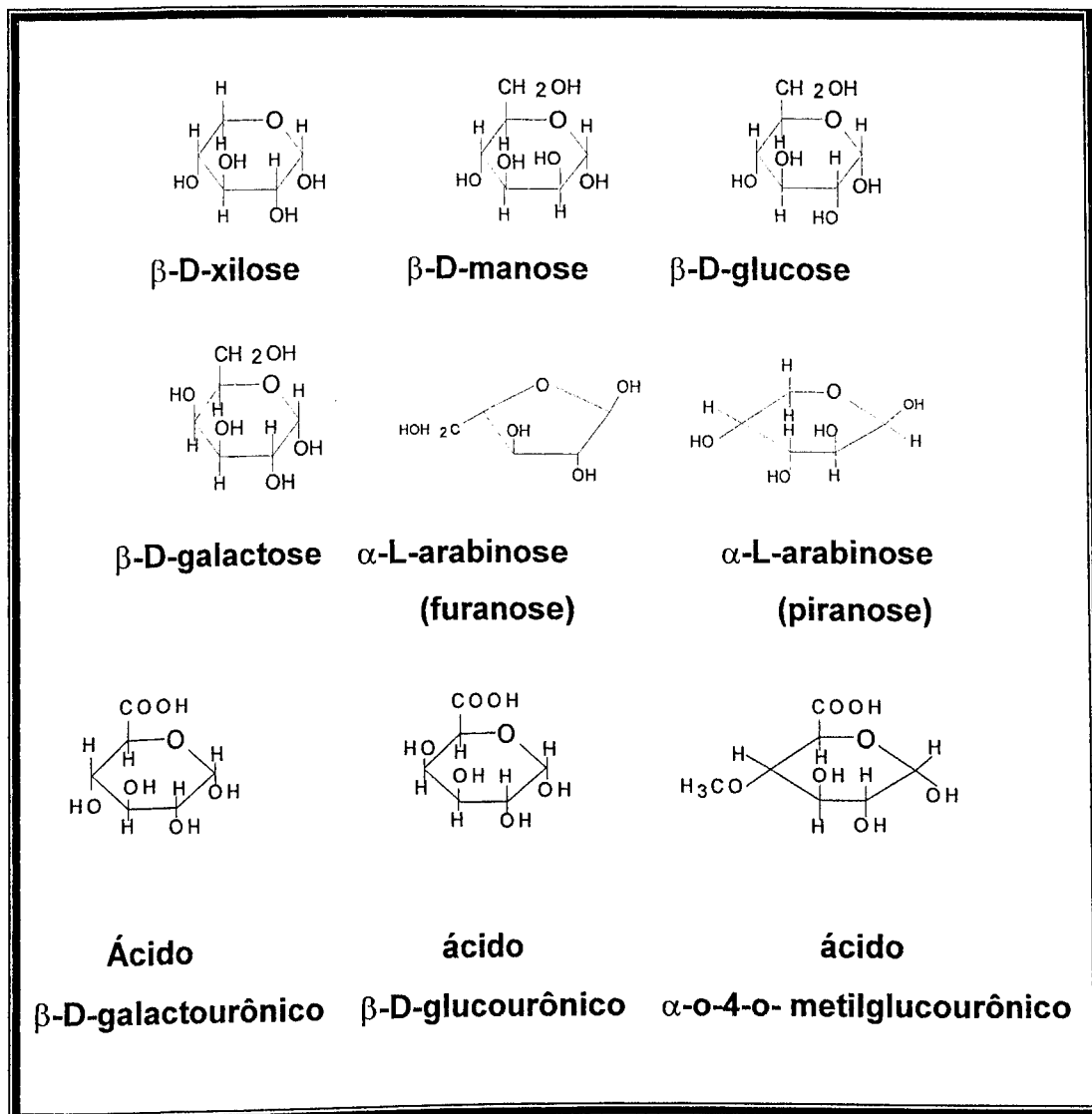


Figura 4- Açúcares que compõem as hemiceluloses [6].

Como pode ser observado pela figura 4, algumas unidades de açúcar possuem apenas cinco átomos de carbono, sendo, portanto, denominadas pentoses; outras, porém, possuem seis átomos de carbono, sendo então denominadas hexose. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados de pentosanas e os formados por hexose, hexosanas. Desse modo, uma pentosana que quando hidrolisada leva apenas a unidades de xilose se denomina de xilana e uma que leva a unidades de arabinose, arabinana e assim por diante. Já um polissacarídeo que quando hidrolisado leva tanto a unidades de arabinose como de galactose, estando esta última em quantidade maior, é denominada arabinogalactana, e assim por diante [6].

Apesar da celulose e das hemiceluloses sofrerem reações semelhantes, há diferenças importantes entre suas reatividades. Estas diferenças são devidas muito mais à estrutura física do que à estrutura química, e são melhor caracterizadas como diferenças em acessibilidade [6].

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são "in situ", amorfas; possuem configuração irregular e ramificada e não formam arranjo fibroso, logo a maioria dos agentes químicos atinge muito mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas e forma arranjo fibroso[6].

As hemicelulose são diferenciadas da celulose pela facilidade relativa à hidrólise por ácidos diluídos e pela solubilidade em soluções alcalinas aquosas. Entretanto, a interface entre celulose e hemiceluloses é difícil de ser determinada experimentalmente. Embora a maior porção das hemiceluloses seja prontamente hidrolisada e dissolvida por ácidos diluídos, a hidrólise completa só é possível com sérios ataques à celulose, degradando a mesma. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas aquosas (depois da remoção da lignina), mas a celulose tende a reter as unidades de xilose e manose, onde com uma exaustiva extração, pode-se reduzir o conteúdo destes monossacarídeos, porem há dissolução de uma porção da celulose [11].

Estas diferenças entre as reatividades da celulose e da hemicelulose são importantes, porque nelas se apóiam grande parte das técnicas utilizadas para modificar as propriedades da pasta celulósica e, portanto, do papel, assim como os princípios de manufatura de pastas para dissolução, onde é desejada uma remoção seletiva das hemiceluloses [6].

Estas propriedades dependem da qualidade, do tipo, da estrutura, do grau de polimerização e da localização dos polímeros que compõem as hemiceluloses. Por exemplo, no processo de fabricação de papel, pastas muito refinadas e com alto teor de hemiceluloses favorecem a formação de filmes contínuos, tendência que se explora para produzir papéis tipo manteiga, vegetal e outros [6].

Na fabricação de papel, a presença de certa quantidade de hemicelulose é importante; porém estas se tornam indesejáveis na

fabricação de derivados de celulose, pois as velocidades de reação das hemiceluloses diferem daquelas da celulose [6].

1.3 - LIGNINA

As ligninas representam uma classe de diferentes compostos e são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos [2]. A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal. É uma substância química que confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Portanto, a função da lignina é "cimentar" as fibras de celulose, agindo como uma barreira à degradação enzimática da parede celular, estando intimamente ligada às hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes [6].

A lignina é uma macromolécula natural, cuja estrutura principal provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários (figura 5): álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico [6].

A macromolécula de lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso da celulose e das hemiceluloses, a maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster. Estes ácidos, muito provavelmente, não são gerados dos três precursores primários no decorrer da polimerização. Apesar de ser encontrada em muitas plantas do reino vegetal, a constituição da lignina não é a mesma para todas, portanto, não deve ser considerada como uma substância única, mas como uma classe de materiais correlatos.

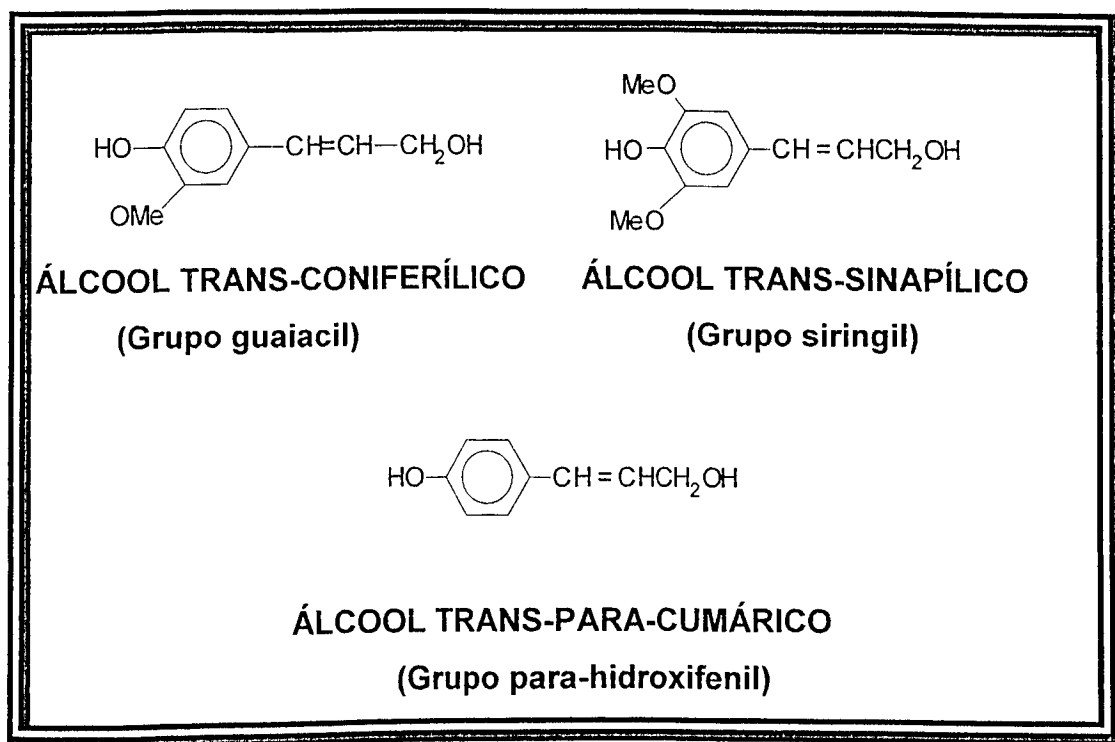


Figura 5- Precursores primários da lignina [6].

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são: grupos metoxila (-OCH₃): é o grupo funcional mais característico da lignina; grupos hidroxila (-OH), grupos carbonila (C=O), grupos éter (R-O-R), duplas ligações (C = C), etc. [6].

O estudo de cada um destes grupos funcionais, relatados na literatura, envolve métodos químicos e físicos e ainda, a combinação de ambos. Dentro dos métodos físicos, os mais utilizados são espectroscopia de infravermelho (IV), ultravioleta (UV), ressonância magnética nuclear protônica (RMN¹H) e de carbono 13 (RMN¹³C). Tais métodos apresentam a vantagem de não destruírem a estrutura da lignina. Dentre os métodos químicos os mais utilizados são: o método clássico para lignina Klason (consiste na hidrólise dos carboidratos, isolando a lignina) [6] e o método de determinação do conteúdo de grupos metoxilas (utilizando o procedimento modificado de Viebock e Schwappach) [12].

As reações com lignina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia propano lateral, no núcleo aromático, no grupo metoxila e, menos

freqüentemente, no grupo hidroxila fenólico [6]. Como a lignina é muito reativa, podendo envolver-se em uma gama muito grande de reações, vamos descrever apenas o processo sulfato (Kraft), relativo à fabricação de celulose, uma vez que será utilizada uma pasta celulósica (LW – Acet de Eucaliptus Kraft) da Rhodia de Santo André – SP, obtida pelo processo Kraft de polpação como padrão, nesta Dissertação.

No processo sulfato (Kraft) os íons hidroxila e sulfeto de hidrogênio causam a deslignificação, onde, no processo de cozimento sulfato, as ligações β -aril-éter são clivadas devido à presença dos íons sulfeto de hidrogênio, que são suficientemente nucleofílicos para causar tal fenômeno [6]. Neste processo, cerca de 20 % de celulose é perdida, e as hemiceluloses contendo manoses são facilmente degradadas, enquanto as compostas por xiloses são mais resistentes, devido a sua estabilidade relativamente maior em álcali e ao fato de sua solubilidade no licor de cozimento tornar-se menor pela queda da alcalinidade durante o cozimento de parte dos ácidos urônicos. No processo Kraft, a presença de sulfetos no álcali acelera a deslignificação e melhora, portanto, a quantidade da pasta, produzindo uma pasta com menor teor de lignina pra um determinado rendimento [6]. O teor de lignina para gramíneas, como o bagaço de cana-de-açúcar está na faixa de 17-23% [9].

1.4 - CONSTITUINTES MENORES

O bagaço também é constituído de outros componentes que estão presentes em menores quantidades, que envolvem diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Estes compostos estão divididos em duas classes: extrativos, que são removíveis por água e solventes orgânicos, e os não extrativos que não são removíveis por solventes, correspondendo aos denominados compostos inorgânicos e cinzas. O bagaço contém cerca de 2,4 % de cinzas, quantidade esta que é bem menor quando se

compara com outros resíduos agrícolas como a palha de arroz, 17,5 %, e palha de trigo, com 11,5 % [2].

Como mencionado anteriormente, o bagaço de cana-de-açúcar é uma boa fonte de celulose, portanto esta celulose pode ser utilizada para a derivatização. Entre os derivados celulósicos se encontram os éteres de celulose. A eterificação normalmente ocorre em meio alcalino; os agentes eterificantes são geralmente haletos ou sulfatos de alquila. Dentre todos, os mais comuns são os seguintes [6]:

- Cloreto de metila ou sulfato de metila que leva a metilcelulose (MC), utilizada em diversas aplicações comerciais, a maioria das quais depende das suas propriedades coloidais em solução aquosa, como por exemplo: ser usada como espumante, adesivo, etc.
- Cloreto de etila que leva a etilcelulose (EC), a qual exhibe comportamento semelhante ao da MC, porém só é solúvel em solventes orgânicos, sendo utilizada em revestimento de proteção, filmes lâminas e plásticos etc.
- Ácido cloroacético ou seu sal de sódio que leva a carboximetilcelulose, utilizada na indústria alimentícia como agente espessante e estabilizante etc.

Entre os éteres mencionados anteriormente, o derivado de interesse nesta Dissertação é a metilcelulose, figura 6, que é um metil éter de celulose produzida pela reação da celulose com hidróxido de sódio para produzir a álcali-celulose, figura 7, a qual então reage com o agente metilante [13].

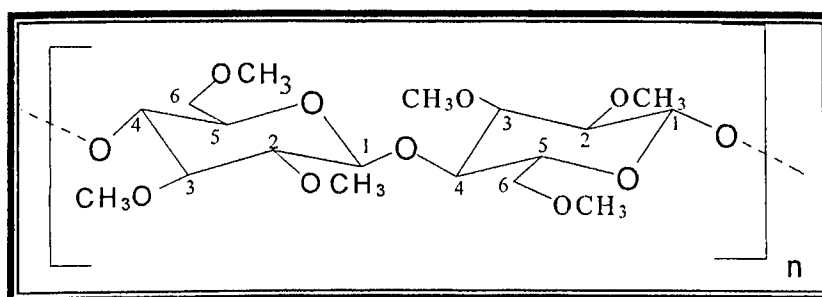


Figura 6 - Representação esquemática de uma metilcelulose tri-substituída.

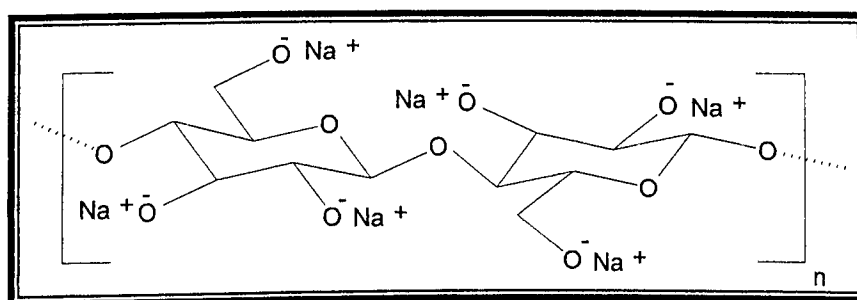


Figura 7 - Representação da álcali-celulose.

A facilidade da eterificação é uma função direta da velocidade de difusão do agente eterificante dentro da celulose inchada com base aquosa, a qual é chamada de álcali-celulose. A difusão e a solubilidade dependem também da massa molar, como mostrado pelo fato de que cloretos de metila e etila se difundem mais rapidamente na fibra. Na série dos cloretos de alquila, a solubilidade em solução aquosa de hidróxido de sódio diminui com o aumento da massa molar e com o aumento da concentração da base [8].

Como durante o processo de mercerização, produção da álcali-celulose, a base (NaOH) está associada com as hidroxilas celulósicas ou reage com elas, haverá então, um excesso de água no meio. Esse excesso de água tem duas funções: (1) atuar como solvente, de modo que a base possa ser distribuída ao redor dos centros de reação dos grupos hidroxila, e (2) atuar como agente de solvatação ou inchante para

que durante a síntese de formação de éter de celulose, os agentes eterificantes possam penetrar na fibra [8].

Um éter pode exibir solubilidade em água ou não, depende do seu grau de substituição (G.S.), onde G.S. é definido como o número médio de grupos hidroxilas nas unidades anidroglicosídicas que são substituídas por outros grupamentos [14]. Devido à diferença de reatividade das hidroxilas da celulose, não há uma distribuição uniforme dos substituintes nas unidades glicosídicas. Por esta razão, podemos encontrar regiões com diferentes graus de substituição.

A reação de metilação pode ocorrer por dois métodos: homogêneo e heterogêneo.

No método homogêneo a metilcelulose geralmente é produzida, utilizando-se um solvente para que a celulose seja dissolvida no meio reacional, e o agente alquilante com o grupo de substituição desejado. Nestas condições, os produtos obtidos são estruturas quimicamente homogêneas, as quais possuem propriedades que são independentes da origem inicial da celulose (morfologia e empacotamento da cadeia) [16].

No método heterogêneo, a celulose não sofre dissolução, utiliza-se um agente inchante antes da síntese, para facilitar a entrada do substituinte entre as fibras de celulose, resultando assim, numa distribuição heterogênea dos substituintes ao longo da cadeia, e conseqüentemente, são obtidas propriedades irregulares, como por exemplo: a transformação de uma fração da solução parecida com um gel durante a síntese [16]. Geralmente, a metilcelulose disponível comercialmente é preparada por reações heterogêneas e mostram a transformação térmica reversível sol-gel, enquanto que as amostras de metilcelulose preparadas pela via homogênea não mostram este fenômeno[15].

A transformação na forma gel da metilcelulose é primeiramente causada pela interação hidrofóbica entre as moléculas contendo grupos metoxílicos, onde, devido ao desfavorável contato com a água, as associações dos blocos hidrofóbicas, levam à formação de ligações cruzadas, aumentando progressivamente a viscosidade, formando uma rede tridimensional [17]. Existem controvérsias sobre este mecanismo de

transformação sol-gel, onde a maior discussão está no entendimento da natureza das zonas envolvendo a forma gel. Alguns pesquisadores sugerem que esta habilidade de formar gel é consequência da presença de zonas contendo estruturas da celulose de partida, outros sugerem que este processo é devido às interações hidrofóbicas ou micelares [17], etc.

A aplicação da metilcelulose depende do entendimento prévio de suas propriedades físicas e químicas. Como descrito anteriormente, estas propriedades são fortemente influenciadas pelo grau de metilação ou grau de substituição (G.S.), pois o seu valor determina se a metilcelulose é solúvel em água ou não. Dentre as aplicações da metilcelulose, podemos citar as atividades industriais que envolvem os seguintes setores: alimentos [18], onde o material é utilizado como espessante, sendo o éter de celulose misturada com as espécies alimentares durante o processo e formação dos mesmos; construção civil, onde o derivado é utilizado como reforço ou aditivo [19] para o concreto; petroquímico [20], onde é utilizado como agente modificador da viscosidade da água para auxiliar na extração de óleos pesados; farmacêutico, onde a Metilcelulose é utilizada como matriz para a liberação controlada de drogas [21,22], etc.

A determinação do G.S. da metilcelulose pode ser feita por via química utilizando o procedimento modificado de Viebock e Schwappach [12] para a determinação do teor de grupos metoxílicos e por análises espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR), Ressonância magnética nuclear (RMN), etc.

O objetivo da presente dissertação se constitui em sintetizar a metilcelulose pela metilação heterogênea a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar. A síntese em meio heterogêneo é um caminho alternativo para a manutenção das características principais da fibra celulósica. Este fato é benéfico na produção de derivados mais hidrofóbicos com aplicações como compósitos na construção civil. A caracterização das amostras será concentrada na análise espectroscópica das bandas de absorção características dos materiais produzidos através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por via química, através da determinação do teor de grupos metoxílicos, construindo assim, uma

curva de calibração que relaciona o valor do G.S. com as bandas de absorção dos grupamentos metoxílicos na região de infravermelho que possa vir a ser utilizada dentro da faixa de G.S. obtido.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção da lignina, e da α -celulose, foi utilizado como fonte de material celulósico, o bagaço de cana-de-açúcar sem purificação e o bagaço purificado. As quantidades de amostra utilizadas são de massa seca, pois se utilizou uma balança de luz infravermelha da marca Kett, modelo FD-600, para a determinação da umidade das amostras.

2.1- CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA- DE-AÇÚCAR

2.1.1- LIGNINA KLASON

Para a obtenção da lignina Klason (ou lignina insolúvel em ácido) foi seguido o procedimento da norma ABCP M10/71, sem modificações.

Após a retirada dos extrativos do bagaço de cana-de-açúcar triturado no liquidificador, com solução de etanol – benzeno 1:2 (v/v), e com n-hexano, cerca de 2,0000 g do bagaço foi transferido a um balão e a esta massa foram adicionados 15,0 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C) sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,0 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3%. O sistema foi posto sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Ao final da operação, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel, filtrado em cadinho com fundo poroso previamente tarado e lavado com 500 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel, denominado lignina Klason.

2.1.2- POLISSACARÍDEOS

Para a obtenção da celulose, onde se utilizou a holocelulose (composta de hemicelulose e celulose) como material de partida.

2.1.2.1- OBTENÇÃO DA HOLOCELULOSE

5,0000 g de bagaço, livre de extrativos e seco, foram colocados em um balão e adicionado a este, 100 mL de água destilada. O balão foi posto em banho-maria, sendo a temperatura do banho termostatizado de 75 °C. Adicionou-se então 0,5 mL de ácido acético e 0,7500 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Esperou-se 1 hora para que a reação completasse, adicionando-se outra vez 0,5 mL de ácido acético e 0,7500 g de clorito de sódio, seguidos de 1 hora de espera para a reação. Esse processo foi repetido por mais duas vezes. A mistura foi resfriada a 10 °C, filtrada em cadinho de fundo poroso previamente tarado e lavada com água destilada a 5 °C até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O cadinho contendo o resíduo fibroso foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

2.1.2.2- OBTENÇÃO DA CELULOSE

Transferiu-se 3,0000 g de holocelulose para um frasco erlenmeyer de 250 mL. A este frasco foram adicionados 100 mL de solução de KOH (5%), fazendo-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação com a celulose. O frasco foi vedado com uma rolha e, então colocado em banho termostatizado a uma temperatura de 25 °C, por um tempo total de extração de 2 horas, com agitação constante do frasco. A mistura foi então filtrada em cadinho de vidro sinterizado, lavada com 50 mL de

solução de KOH (5%) e em seguida com 100 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético p. a. e etanol comercial (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no cadinho filtrante foi transferido novamente para o Erlenmeyer de 250 mL, e o mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, mas usando desta vez solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no cadinho filtrante, utilizou-se 25 mL de solução de KOH (24%), 50 mL de água destilada, 25 mL de ácido acético (10%) e 100 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético p.a. e etanol comercial (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B.

Deixou-se então que os precipitados floculentos de hemicelulose A e B decantassem nos erlenmeyers, sendo então filtrados em cadinho sinterizado e secos em estufa para suas quantificações.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, O resíduo fibroso assim obtido, foi lavado sucessivamente com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro, lavado com 50 mL de acetona, seco a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

2.2- PURIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR [23]

A purificação do bagaço consiste na retirada da lignina presente, pois esta é uma substância que confere rigidez a parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra [23].

Para a purificação adicionou-se 76 mL de água destilada a 4,0000 g de bagaço seco e moído. Após 24 horas o bagaço foi filtrado. Adicionaram-se 76 mL de NaOH (0,25 mol/L) ao bagaço e após 18 horas a mistura reacional foi filtrada.

O bagaço foi colocado em refluxo com três porções sucessivas de uma mistura 20% (v/v) de ácido nítrico (PA) e etanol. A cada uma hora a mistura reacional era trocada. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. O bagaço foi colocado para secar em estufa a 105°C durante 3 hs. Depois de seco, o bagaço foi triturado em um liquidificador.

2.3- METILAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR PURIFICADO

2.3.1- METILAÇÃO SEM SOLVENTE ORGÂNICO

1,0000 g de bagaço purificado foi mercerizado usando-se 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio (50 %) por um período de 1 h à temperatura ambiente (25 °C), retirando-se o excesso. Adicionaram-se então a celulose mercerizada 3,0 mL de sulfato de dimetila (DMS) gota-a-gota. A mistura reacional foi colocada em banho termostatizado a 50 °C (para evitar o fenômeno de transição sol-gel) por um período de 3 hs para que a reação se completasse. Após este período, a mistura foi então neutralizada com uma solução de ácido acético (10%) filtrada em cadinho sinterizado e lavada com acetona. O resíduo fibroso foi transferido para um vidro de relógio e deixado secar a 50 °C por um período de 6 hs.

2.3.2- METILAÇÃO COM SOLVENTE ORGÂNICO

1,0000 g de bagaço purificado foi mercerizado usando-se 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio (50 %) por um período de 1 h à temperatura ambiente (25 °C). Retirou-se então o excesso de solução de hidróxido de sódio através da filtração a vácuo e adicionaram-se 9,0 mL de acetona e 3,0 mL de sulfato de dimetila (DMS) gota-a-gota. A mistura reacional foi colocada em banho termostatizado a 50 °C (para evitar o fenômeno de transição sol-gel) por um período de 3 hs para que a reação se completasse. A mistura foi então neutralizada com uma solução de ácido acético (10%) filtrada em cadinho sinterizado e lavada com acetona. O resíduo fibroso foi transferido para um vidro de relógio e deixado secar a 50 °C por um período de 6 hs. O mesmo procedimento acima descrito foi realizado, utilizando-se o tolueno no lugar da acetona.

2.4- METILAÇÃO DA PASTA CELULÓSICA

Foram realizados os mesmos procedimentos dos itens 2.3.1 e 2.3.2 em uma pasta celulósica (LW-Acet de Eucaliptus Kraft), a qual foi gentilmente fornecida pela Rhodia S.A de Santo André- SP, Este material foi empregado como padrão.

2.5 - DETERMINAÇÃO DE GRUPOS METOXÍLICOS [12] E GRAU DE SUBSTITUIÇÃO [8]

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos da amostra, foi utilizado o procedimento modificado de Viebock e Schwappach, segundo Chen [12], conforme o esquema apresentado na Figura 8.

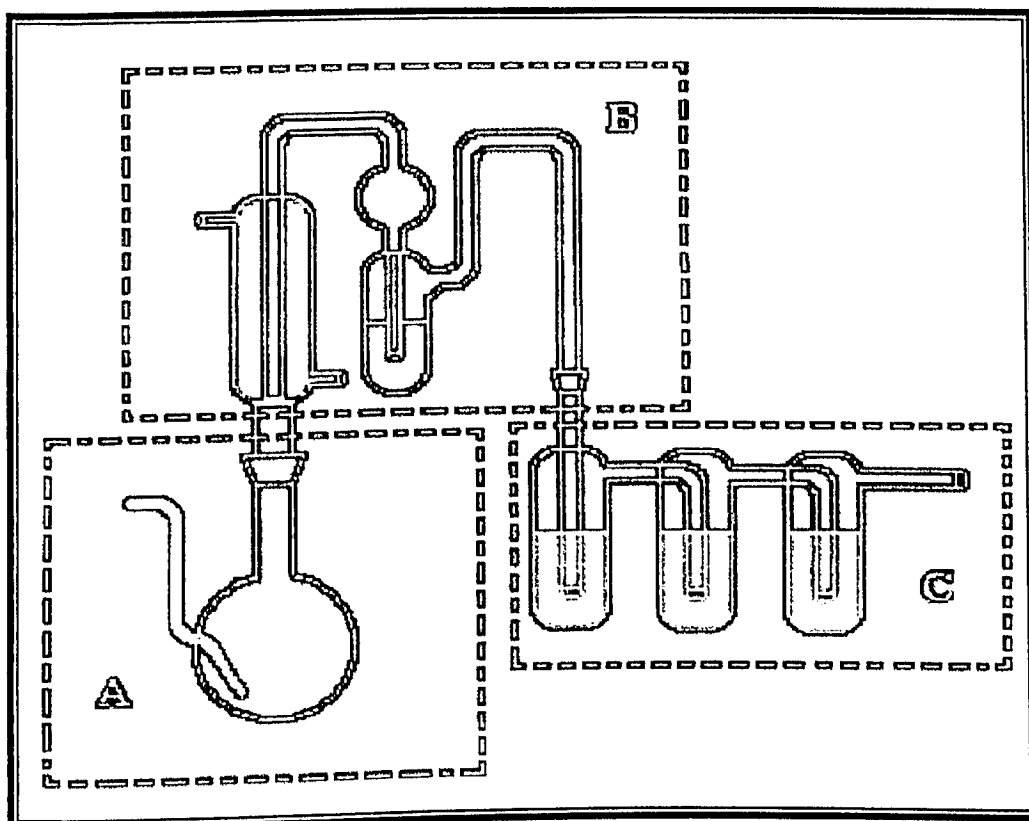


Figura 8- Sistema utilizado para determinação dos grupos metoxílicos [12].

No frasco A foram colocados 0,1000 g de fenol, 1,2000 g de iodeto de potássio e 2,00 mL de ácido ortofosfórico, e 50,00 mg da amostra seca;

O tubo de lavagem (unidade B) foi preenchido com 3,00 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio;

No 1º tubo de absorção (unidade C) foram colocados 1,50 mL de solução de acetato de sódio 20% em ácido acético 96% . Aproximadamente 10 gotas de bromo foram adicionadas à solução com

ligeira agitação (manual), e então este tubo foi preenchido com a solução de acetato de sódio 20%. A solução resultante foi distribuída entre os três tubos de absorção (inclinando o sistema);

Conectaram-se as unidades A, B e C. Gás inerte (N_2) foi passado vagarosamente através do tubo de inserção do gás no frasco de reação. A mistura no frasco de reação foi então aquecida sob refluxo durante 1 hora a uma temperatura entre 145 °C e 150 °C;

Após 1 hora, a solução nos frascos de absorção da unidade C foi transferida a um erlenmeyer, contendo 1,5000 g de acetato de sódio. Os frascos de absorção foram completamente lavados por 3 vezes com 20,0 mL de água destilada, sendo tudo recolhido no erlenmeyer;

Aproximadamente 5 gotas de ácido fórmico foram adicionados à solução de absorção, e o erlenmeyer foi agitado, até que a cor marrom de solução, devido ao bromo, desaparecesse.

Um dos primeiros métodos para a determinação de grupos metoxílicos foi desenvolvido por Zeisel . Posteriormente, segundo Chen [12], Viebock e colaboradores desenvolveram um método mais eficiente, baseado na reação da amostra com ácido iódico, formando iodeto de metila. Após o tempo de reação, o produto é tratado com solução de ácido acético, acetato de sódio e bromo. Assim, o iodeto de metila formado é convertido em ácido iódico pela oxidação com bromo[12].

O bromo remanescente ao final da reação é reduzido pela adição de ácido fórmico, produzindo ácido bromídrico. Este é simultaneamente neutralizado pelo acetato de sódio presente na solução de absorção. Finalmente, o iodo formado é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, usando solução de amido como indicador. Uma vez que são liberados 6 átomos de iodo para cada grupo alcóxi, a quantidade de grupos alcóxi pode ser quantitativamente determinada com precisão, desde que seja em micro-escala [12].

O processo global está representado na figura 9 [12].

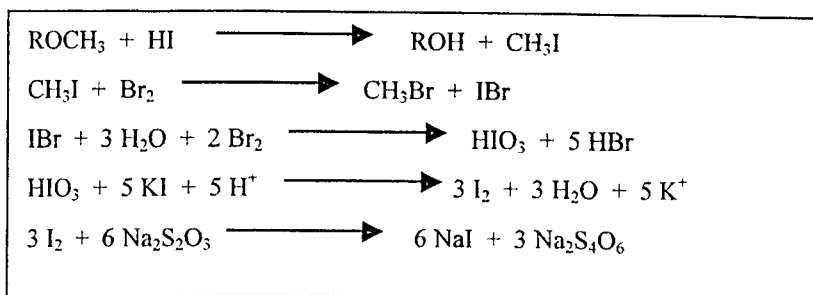


Figura 9 - Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos pelo método Viebock [12].

O Conteúdo de grupos metoxílicos na amostra é calculado pela seguinte equação [12]:

$$\% \text{CH}_3\text{O} = \frac{(V_s - V_b) \cdot N \cdot 517,06 \cdot f}{M} \quad (2)$$

Onde:

V_s = volume da solução de tiosulfato de sódio (0,05 N) padronizada requerida para a titulação (em mL);

V_b = volume da solução de tiosulfato de sódio (0,05 N) padronizada, requerido para a titulação do branco (em mL);

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada;

M = massa da amostra, livre de umidade, em mg;

f = fator de correção;

517,06 = a quantidade de grupos metoxílicos correspondentes a 1 mL de uma solução de tiosulfato de sódio 1N.

Segundo a literatura [8] a metilcelulose com grau de substituição igual a 1,00 possui 17,80 % de grupos metoxílicos. Desse modo, através de uma regra de três simples, podemos obter o G.S. do material, através da seguinte equação:

$$\text{G.S.} = \% \text{ grupos metoxílicos} \times 1,0 / 17,80 \% \quad (3)$$

2.6 – MEDIDAS DE FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para analisar as amostras. As amostras secas eram misturadas com KBr (1% amostra para 99% KBr) e pressionadas para formar pastilhas que eram inseridas no Espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer- Spectrum 1000 (resolução de 4 cm^{-1}), numa escala entre $4400 - 250 \text{ cm}^{-1}$, com 24 varreduras.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

3.1.1--LIGNINA KLASON

Para a lignina Klason (lignina insolúvel em ácido sulfúrico a 72 %), encontrou-se um valor de lignina para o bagaço purificado de 6,70 % e para o bagaço bruto de 23,80 %. O teor de lignina no bagaço bruto está de acordo com a literatura, uma vez que a redução de lignina foi de aproximadamente 72%.

3.1.2- POLISSACARÍDEOS

3.1.2.1- HOLOCELULOSE e CELULOSE

Os valores obtidos da análise da holocelulose para o bagaço bruto foram de 31,98% para a hemicelulose A, 9,38% para a hemicelulose B e de 47,63% para a celulose. Os dados apresentados para a celulose estão de acordo com a literatura [10] onde, como descrito anteriormente, vide tabela 1, o teor de celulose para o bagaço de cana-de-açúcar está na faixa de 30-50 %.

3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

3.2.1-CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Para a caracterização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar por FTIR, a tabela 2 apresenta as principais bandas de absorção na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [5,25,26].

Tabela 2- Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [5,25,26].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
~ 3377	ν (OH)
~ 2920	ν (CH) de grupos CH_2 e CH_3
1704-1670	ν (C=O) de ácidos ou ésteres conjugados com anéis aromáticos
1641	δ (OH) de água absorvida
1504	ν (C-C) de anéis aromáticos
1428	δ (CH_2)
1421	δ_a (C-H) em grupamentos OCH_3
1370	δ (CH)
1340	δ (OH) no plano
1313	γ (CH_2)(balanço)
1269	ν (C-O) de anéis guaiacila
1154	ν_a ($\text{C}_5\text{-O-C}_1$)
1072	ν (OH)/ (CO)
897	ν ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$)

A figura 10 apresenta os espectros do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da purificação.

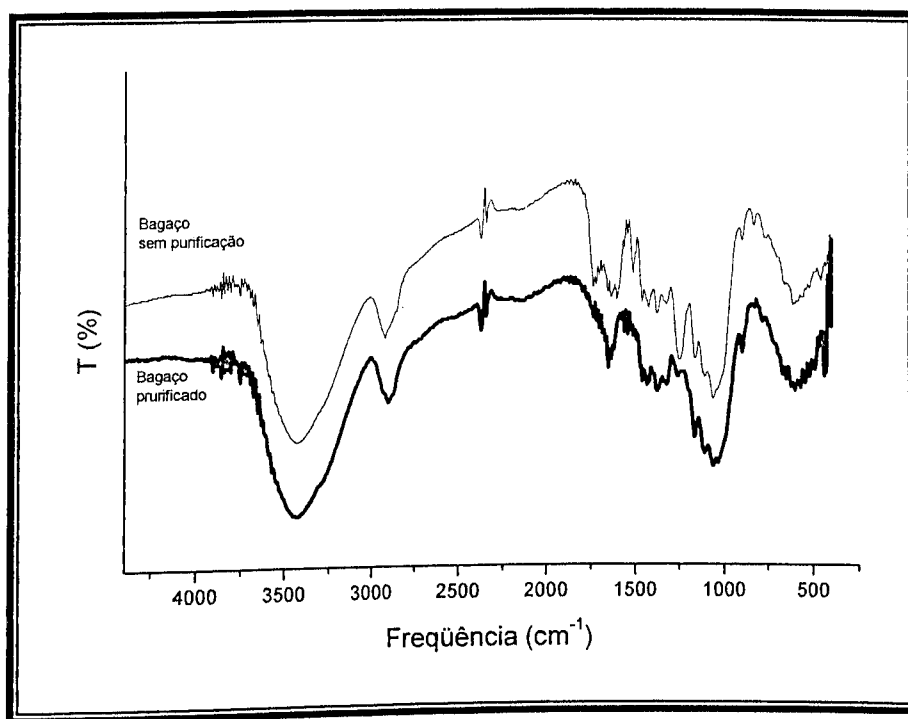


Figura 10- Espectros de FTIR da celulose do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a purificação.

Como as principais mudanças advindas do processo de purificação se concentram na região de 700 a 1700 cm⁻¹, a mesma foi ampliada, figura 11, para uma melhor discussão.

Na figura 11, o desaparecimento da banda localizada em aproximadamente 1510 cm⁻¹ (ν C-C de anéis aromáticos) e a redução na intensidade da banda em 1250 cm⁻¹ (ν C-O de anéis guaiacila), em comparação com o bagaço sem purificação, indicam que a lignina do bagaço foi removida.

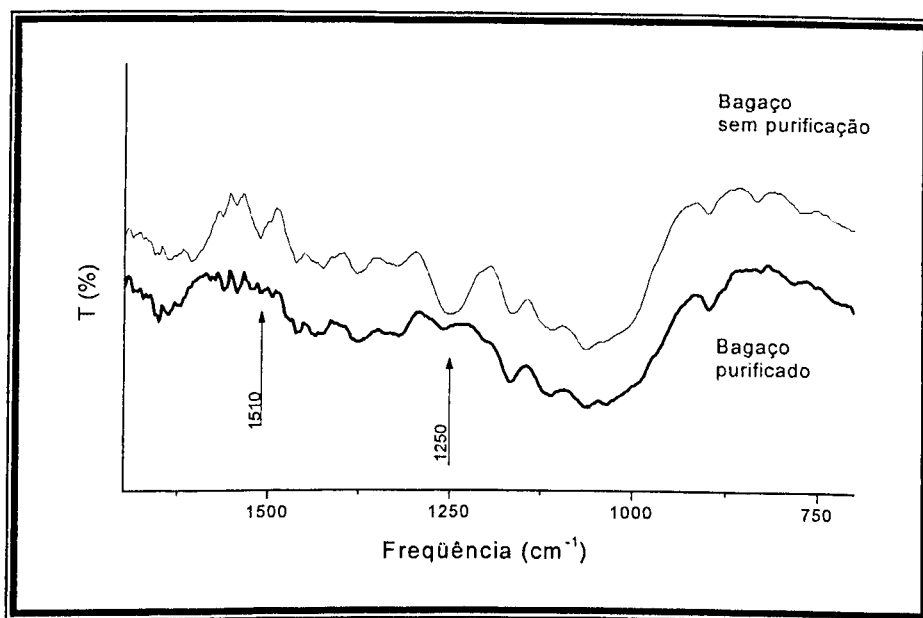


Figura 11-Espectros de FTIR ampliado na região de 700 a 1700 cm⁻¹ do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a purificação.

A figura 12 apresenta o espectro de FTIR para a celulose purificada do bagaço de cana-de-açúcar e a figura 13 apresenta o espectro FTIR da pasta celulósica da Rhodia (Santa André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação) que foi utilizada como padrão.

As atribuições das bandas características da celulose são importantes porque são esperadas modificações químicas, durante o processo de metilação da celulose, devido a um surgimento de bandas na região entre 1250–1700 cm⁻¹ (referentes a estiramentos e deformações, característicos de grupamentos de éteres) e modificações nas bandas entre 2800-3500 cm⁻¹ (regiões de estiramento OH e CH₂, CH₃).

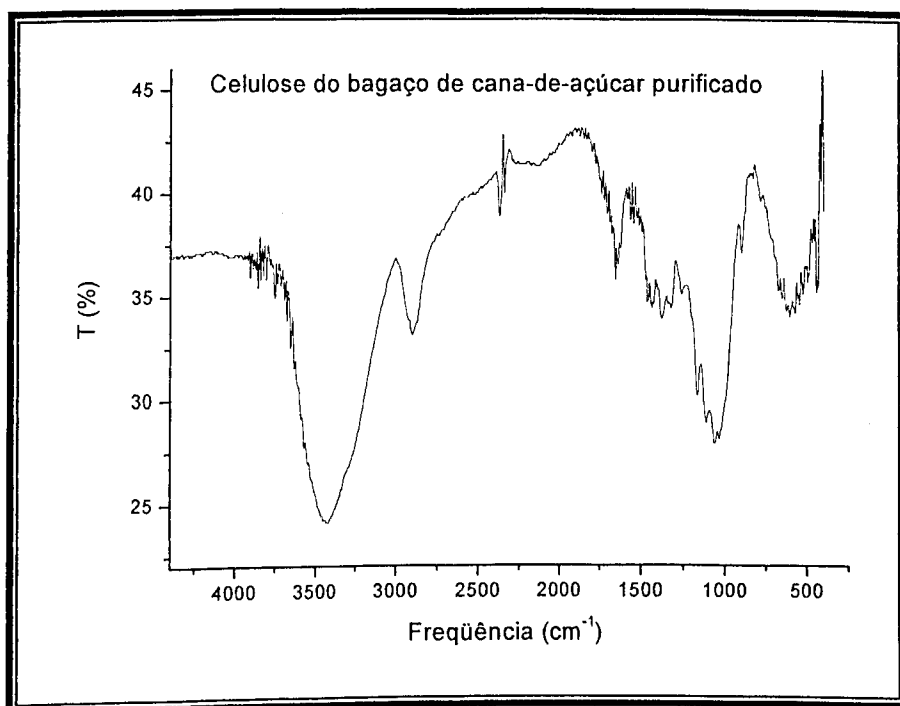


Figura 12- Espectro de FTIR da celulose do bagaço de cana-de-açúcar purificado.

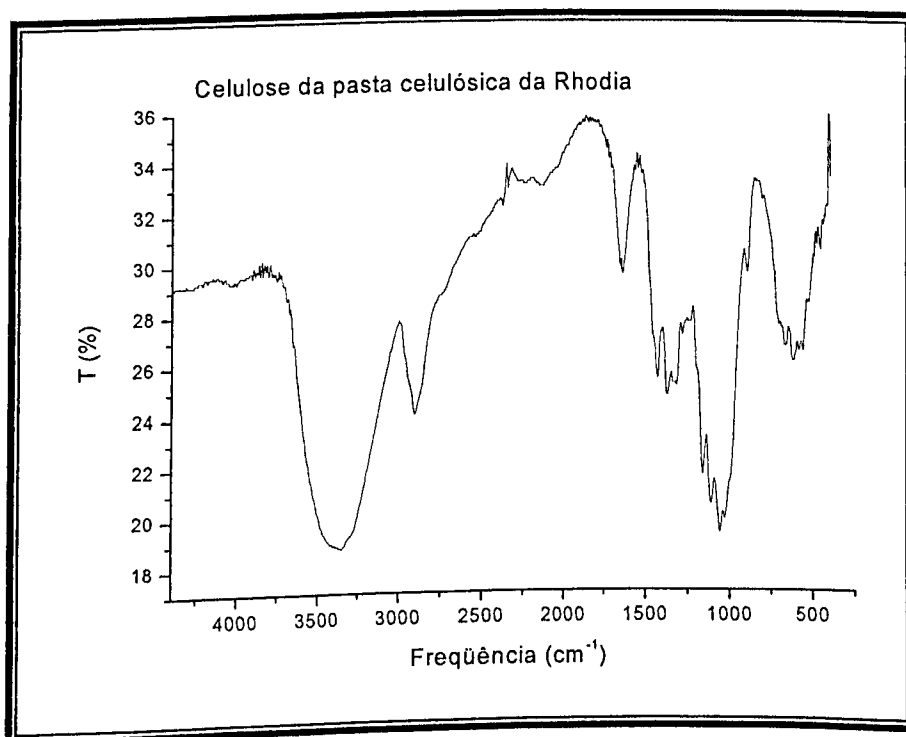


Figura 13 - Espectro de FTIR da pasta celulósica (Rhodia, Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), utilizada como padrão.

Podemos observar que os espectros da figura 12 e 13 são basicamente idênticos a não ser pelas diferenças nos envelopes das bandas de estiramento OH que podem estar relacionadas com as formas polimórficas das celulosas I e II. Para uma melhor discussão, a região de estiramento OH foi ampliada, figura 14.

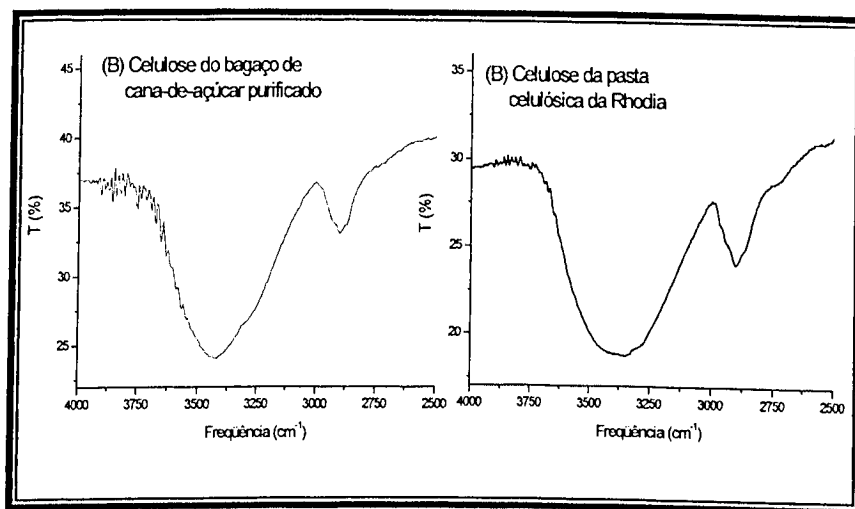


Figura 14-Espectros de FTIR ampliado na região de 4000 a 2500 cm^{-1} da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (A) e da celulose da pasta Rhodia (Santo André – SP) (B).

Na figura 14 podemos observar que o envelope da banda de estiramento OH para a celulose da pasta celulósica Rhodia (A) se encontra deslocado para um comprimento de onda mais baixo, enquanto que para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar (B) está deslocado para um comprimento de onda mais alto. Dessa forma, segundo Zhbankov et al. [27], pela forma das bandas na região de 3000 a 3500 cm^{-1} , podemos dizer que a celulose do bagaço purificado corresponderia a uma estrutura cuja predominância seria de celulose II, enquanto que na celulose da pasta da Rhodia predominaria a estrutura de celulose I, pois recentemente, foi descoberto que há consideráveis diferenças com relação ao espectro de infravermelho entre a celulose I e a II na região de estiramento dos grupos hidroxilas, incluindo as ligações de hidrogênio,

especialmente na escala de frequência referente às ligações intramoleculares ($3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) [27]. Além disso, as bandas nas regiões de 800 a 1600 cm^{-1} , estão mais resolvidas no espectro da pasta de celulose da Rhodia, isto poderia indicar que esta forma polimórfica é mais cristalina do que a outra, uma vez que a estrutura de celulose II é obtida da mercerização da celulose I.

3.3- CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS METILADOS

3.3.1- ETAPA 1- Produção da álcali celulose (Mercerização)

O primeiro passo para a reação de metilação é a formação de álcali-celulose ou celulose II. A mercerização é uma etapa necessária antes que se faça a metilação da celulose porque durante o inchamento, as fibras são separadas provocando um desarranjo parcial na orientação original.

A figura 15 apresenta o mecanismo de reação da formação da álcali-celulose produzida através da mercerização da celulose com uma solução de hidróxido de sódio a temperatura ambiente (25 °C).

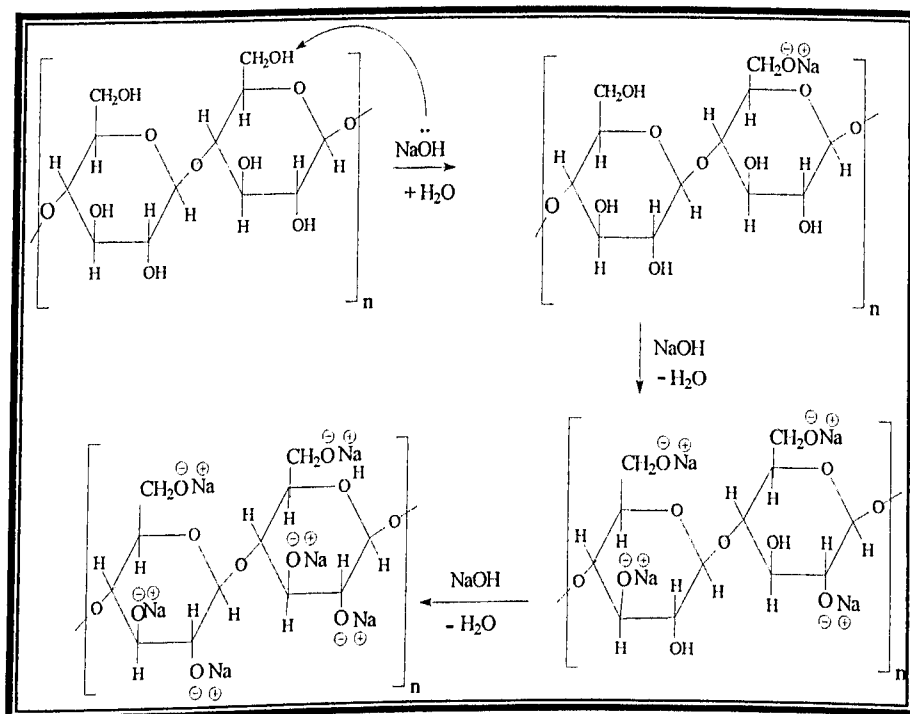


Figura 15 – Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose produzida através da mercerização da celulose com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a temperatura ambiente.

3.3.2- ETAPA 2- Produção da metilcelulose .

A figura 16 apresenta o mecanismo de formação da metilcelulose, este tipo de síntese é uma substituição nucleofílica do tipo SN2, onde o grupo sulfonato ($^-\text{O}_3\text{SCH}_3$) é deslocado, pois é um bom grupo de saída, estabilizando-se por ressonância.

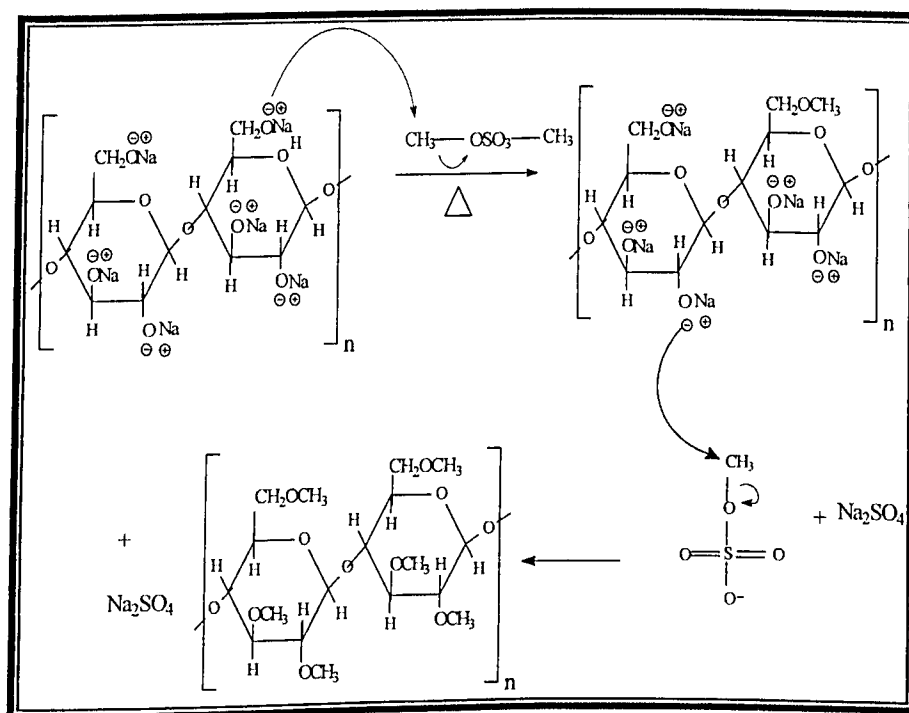


Figura 16 – Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose produzida através da eterificação da celulose utilizando-se o sulfato de dimetila (DMS) como agente alquilante a uma dada temperatura.

3.3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS METILADOS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

As figuras 17 e 18 apresentam os espectros de FTIR das metilceluloses, produzidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a partir da celulose da pasta da Rhodia, onde os graus de substituição (G.S), determinados por via química [12] foram de 0,63 e 0,50, respectivamente.

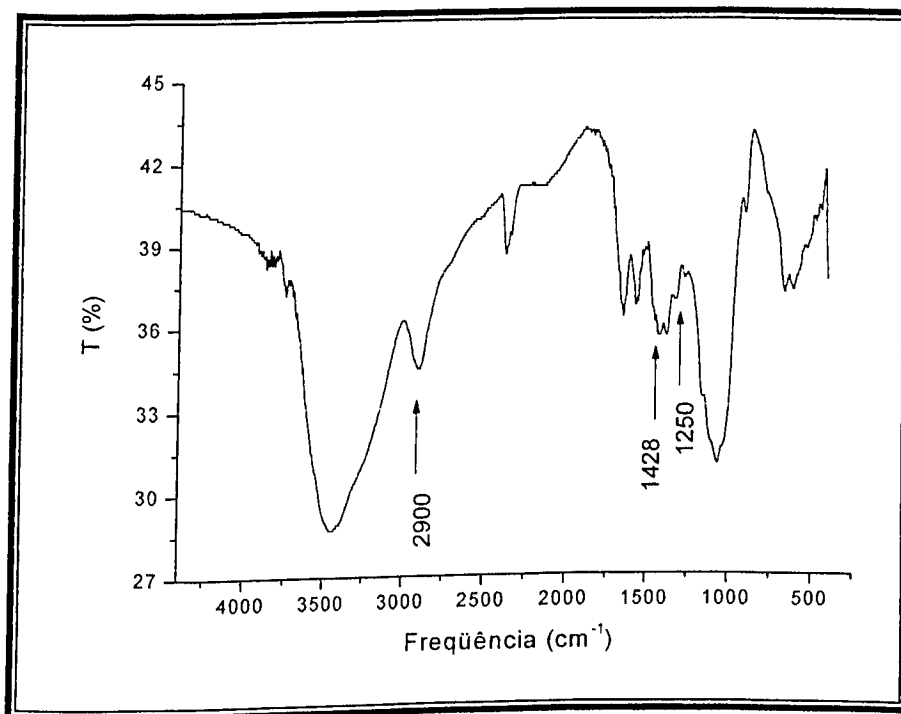


Figura 17 - Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se 1:3 (m/V) Celulose:DMS por 3 horas, a 50 °C [21].

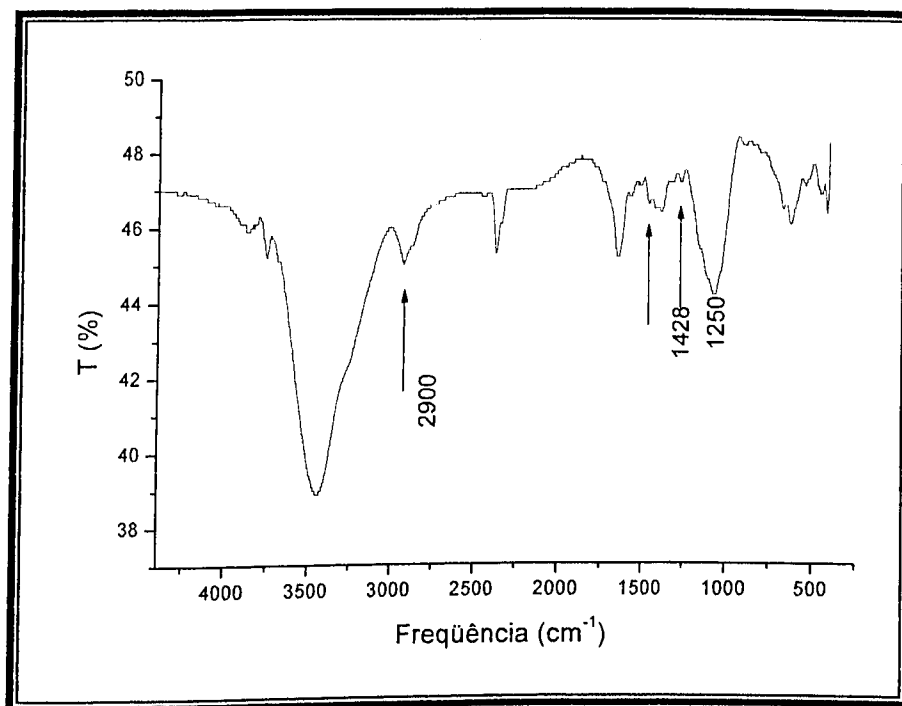


Figura 18 - Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), utilizando 1:3 (m/V) celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.

Quando comparadas com o espectro da celulose do bagaço de cana-de-açúcar (figura 12), apresentada na página 34, as figuras 17 e 18 apresentam mudanças nas bandas localizadas entre 1270–1500 cm^{-1} , 2750–2900 cm^{-1} e de 3000–3500 cm^{-1} .

Em ambos os espectros, figuras 17 e 18, podemos verificar mudanças nas bandas de absorção da região de hidroxilas ($\sim 3377 \text{ cm}^{-1}$) indicando mudanças estruturais que podem ser analisadas em conjunto com aquelas que ocorrem entre 1200–1500 cm^{-1} , as quais correspondem aos modos de vibração dos grupos éteres presentes na metilcelulose [28], como por exemplo, a banda localizada em aproximadamente 1250 cm^{-1} ($\nu \text{ C-O}$) característica de éter.

De acordo com os resultados apresentados e com a metodologia utilizada para produzir os materiais apresentados nas figuras 18 e 19, os graus de substituição obtidos pela via química estão na faixa de 0,50 a 0,70. Portanto, a partir desse momento a discussão se concentrará na tentativa de obtenção de um maior grau de substituição. Desse modo,

como descrito na metodologia experimental foram feitas sínteses de alquilação em meio não aquoso, onde foram utilizados como solventes a acetona e o tolueno. A utilização desses solventes orgânicos altera o arranjo das ligações de hidrogênio de modo a favorecer um aumento no grau de substituição [15].

As figuras 19, 20 e 21 mostram os espectros de infravermelho das metilceluloses produzidas com a utilização destes solventes.

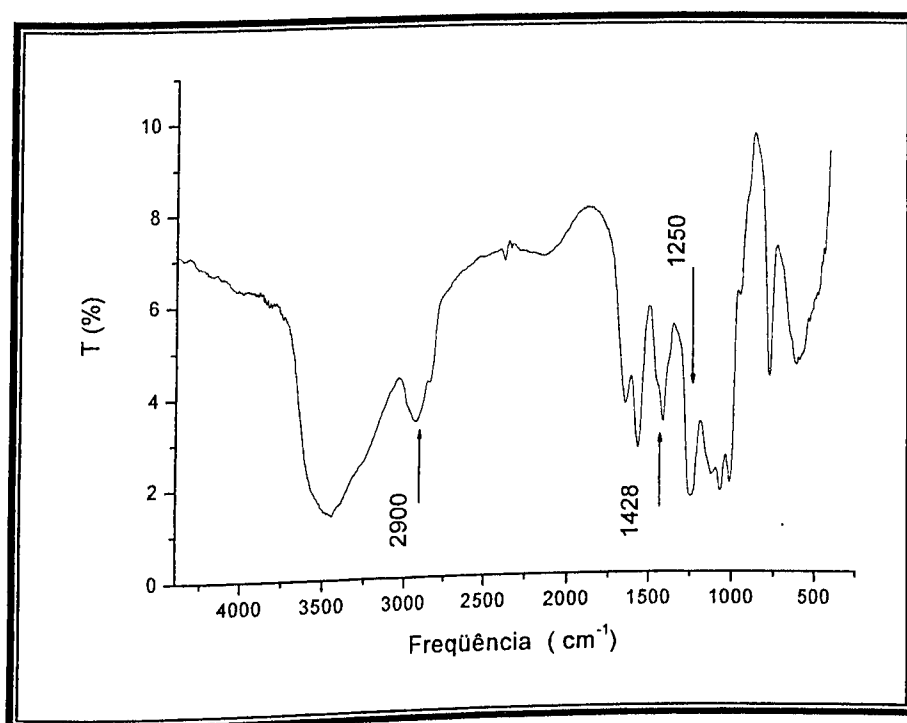


Figura 19 - Espectro de FTIR da Metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, utilizando-se acetona como solvente numa razão de 1:9 (m/V) celulose:acetona e 1:3 (m/V) celulose DMS por 3 horas a 50 °C.

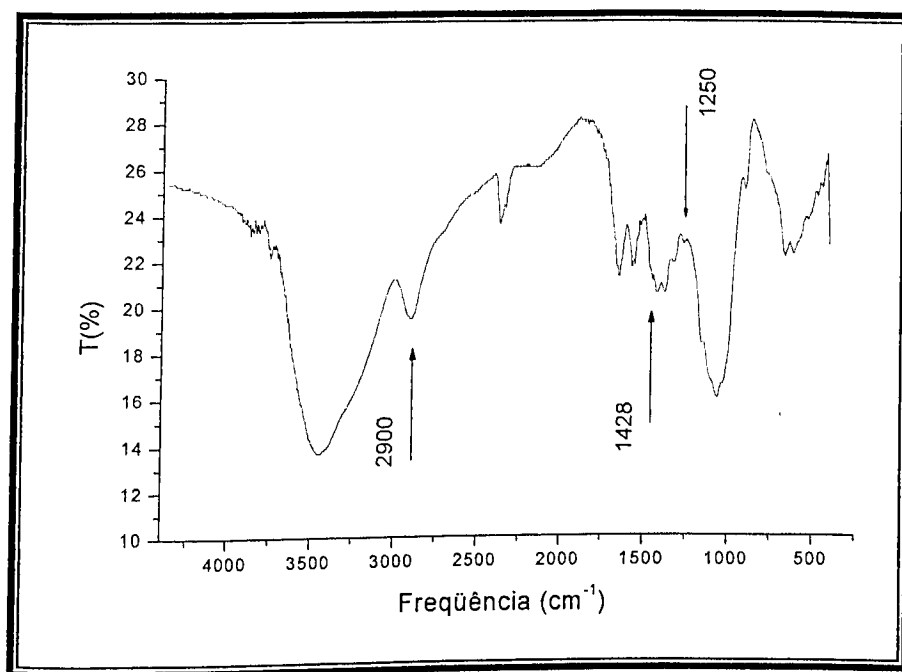


Figura 20 - Espectro de FTIR da Metilcelulose do bagaço de cana-de-açúcar utilizando-se tolueno como solvente numa razão de 1:9 (m/V) celulose:tolueno e 1:3 (m/V) celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.

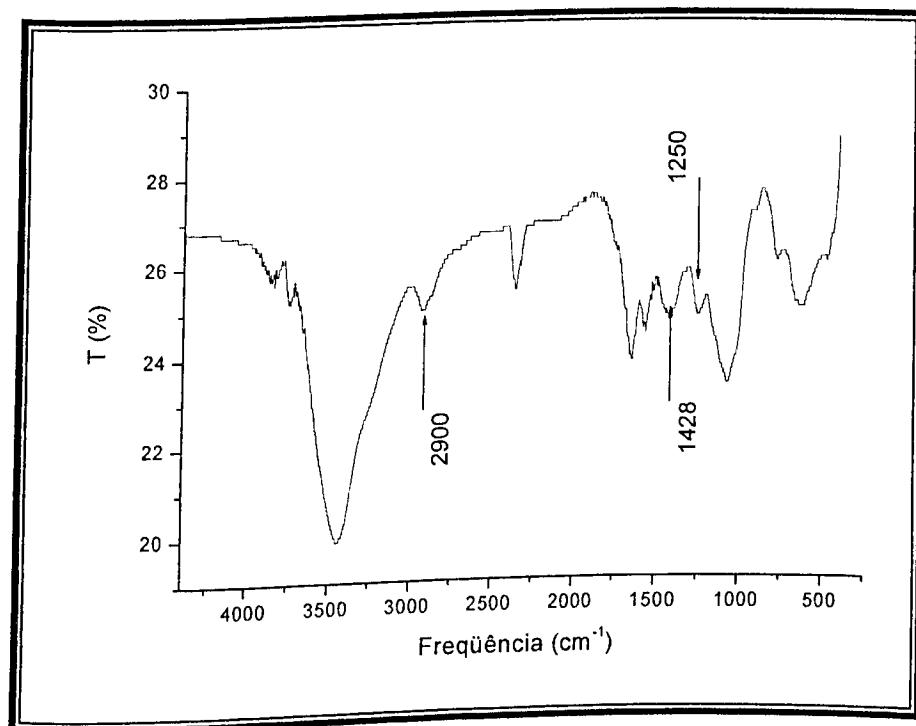


Figura 21- Espectro de FTIR da metilcelulose produzida a partir da pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft

de polpação), utilizando 1:9 de celulose:Tolueno (m/V) e 1:3 (m/V) Celulose:DMS por 3 horas a 50 °C.

Devemos notar pela análise das figuras 19, 20 e 21 que há mudanças nas seguintes regiões: 1200-1500 cm^{-1} (ν (C-O) de anéis aromáticos; δ (CH_2)) 2800-3000 cm^{-1} (ν (CH) de grupos CH_2 e CH_3) e 3000-3500 cm^{-1} (ν (OH)). Estas mudanças são fundamentalmente em termos do aparecimento de novas bandas (por exemplo: aproximadamente em 1250 cm^{-1} referentes ao estiramento da ligação C - O em grupamentos OCH_3) e alteração nas bandas de absorção (por exemplo, em 2900 cm^{-1} (ν (CH) de grupos CH_2 e CH_3). Estes comportamentos mostram que a metilação foi mais efetiva do que quando não se utilizou solventes orgânicos, o que será discutido posteriormente na determinação de grupos metoxílicos. Neste sentido, os valores dos graus de substituição obtidos pela via química estão na faixa de 0,63 a 1,20.

Na figura 19, Há uma maior mudança nas bandas de absorção dos modos de vibração da metilcelulose (1270-1500 cm^{-1}) e dos grupamentos hidroxilas (3000-3500 cm^{-1}). Isto se deve ao fato de se utilizar a acetona como solvente numa proporção elevada (como é o caso desta dissertação) em relação à celulose, permitindo a quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias da celulose, aumentando assim a disponibilidade dos grupos hidroxilas para a reação.

Nas figuras 20 e 21, a utilização do tolueno, que é imiscível em relação aos grupos hidroxilas da celulose, permite que a habilidade da formação de ligações de hidrogênio diminua, pois a mistura de tolueno em água leva à formação das forças de Vander Waals responsáveis pela solvatação em solventes não polares apróticos - devemos lembrar que quando a temperatura aumenta, observa-se uma viscosidade inicial devido ao aumento na água de hidratação, porém quando a temperatura crítica é atingida, ocorre uma desidratação suficiente pra promover interações polímero-polímero ao invés de polímero-solvente, como consequência à solução de metilcelulose começa a formar gel, mas,

sobre resfriamento, este processo é completamente reversível - com isto a formação da forma gel é diminuída. Existem muitas aplicações da metilcelulose devido a este fenômeno sol-gel, como mencionado anteriormente, na indústria alimentícia, por exemplo, sua habilidade em formar filmes e seu como filme comestível, para a retenção de umidade e redução do óleo em frituras, etc. [30].

3.4- DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO.

A tabela 3 mostra os graus de substituição das metilceluloses produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e da celulose da pasta Rhodia.

Tabela 3 - Graus de substituição obtidos por via química para metilcelulose produzida a partir da celulose: do bagaço de cana de açúcar e da pasta Rhodia (Santa André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação).

Metilcelulose			
	G.S. (acetona)	G.S. (Tolueno)	G.S. (s/ solvente)
Celulose (Bagaço)	1,20	0,95	0,70
Celulose (Pasta Rhodia)	0,65	0,54	0,50

Os resultados apresentados na tabela 3 mostram que houve um aumento do G.S. para reações realizadas na presença do solvente orgânico. De acordo com a metodologia utilizada, a presença do tolueno no meio reacional permite um aumento dos grupos metoxilas, aumentando-se assim os valores de G.S.. Isto ocorre devido à fraca interação do tolueno com os grupos hidroxilas. Por outro lado, as interações entre o tolueno e os grupos metilas são de tal ordem que minimizam a formação do gel que normalmente é produzido durante a reação de metilação. A presença de um gel dificulta a penetração dos reagentes, uma vez que uma rede tridimensional com ligações cruzadas é formada [17].

A introdução da acetona no meio reacional permite a quebra das ligações de hidrogênio, disponibilizando os grupos hidroxilas da cadeia celulósica para a metilação, aumentando-se assim o G.S. [15]. O tautomerismo ceto-enol da acetona tem influencia no valor do G.S. Normalmente o equilíbrio ceto – enólico da acetona está muito deslocado para a forma ceto, onde a hidrofiliçidade de sua estrutura aumenta a força das interações hidrofóbicas e por esta razão pode haver um decréscimo no valor do G.S., sendo que a forma enol tem apenas 0,1%. No entanto, na presença de uma base forte como o NaOH, o equilíbrio ceto – enólico se desloca em direção à forma enol [29]. Este efeito é particularmente importante em elevadas concentrações de NaOH, pois as fracas ligações de hidrogênio formadas favorecem a velocidade da reação aumentando assim o G.S., como é o caso desta Dissertação.

Conseqüentemente, a utilização destes solventes, representou o aumento na solvatação dos grupos metil formados, diminuindo a formação da estrutura gel e conseqüentemente disponibilizando os grupos hidroxilas das cadeias celulósicas para as reações de metilação, aumentando-se assim o valor do G.S.

De acordo com os valores obtidos de G.S. construímos uma curva de calibração a partir dos resultados de FTIR e da análise química do grau de substituição. Tal curva é de extrema importância, pois, segundo o nosso conhecimento, uma curva desse tipo não se encontra na literatura. Além disso, a determinação do G.S. por via química é demorada e utiliza reagentes com custos elevados.

A figura 22 apresenta um espectro de FTIR típico indicando a forma como foi feito o corte da linha de base para as bandas analisadas para a determinação das intensidades em termos de altura. As bandas escolhidas foram aquelas localizadas em aproximadamente 1250 cm^{-1} , a qual é atribuída à vibração do grupo CH_3O de éter - grupo que aparece após a metilação da celulose – e a banda em aproximadamente 2920 cm^{-1} , a qual é atribuída à vibração do grupo CH_2 , CH_3 , e que normalmente é um padrão interno para a celulose.

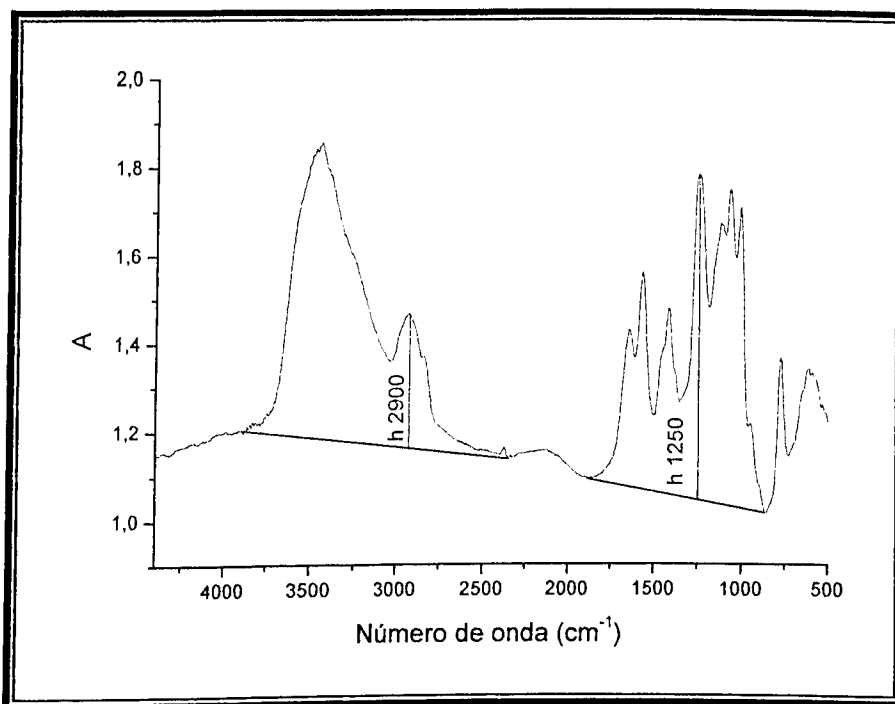


Figura 22- Espectro de infravermelho utilizado para demonstrar como foi realizada a obtenção da razão entre as alturas das bandas de absorção na construção da curva de calibração.

A figura 23 apresenta a curva de calibração a partir de dados espectroscópicos na região do infravermelho relacionando a razão da intensidade das bandas nas regiões de 1250 e 2900 cm^{-1} com o valor do G.S. obtido pela análise via química.

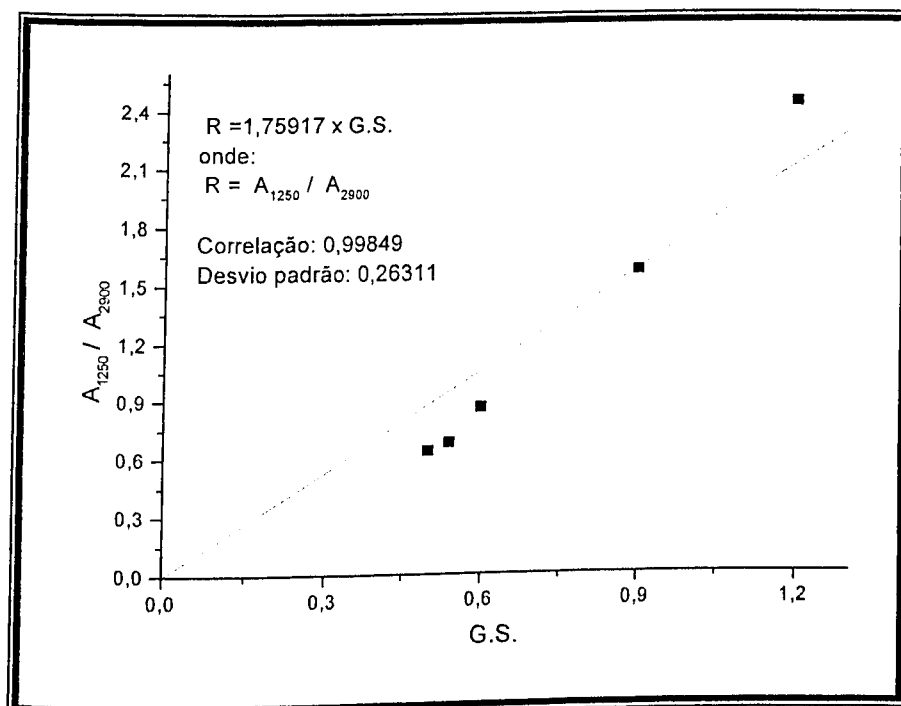


Figura 23- Curva de calibração: G.S. x A_{1250} / A_{2900}

A razão das bandas (A_{1250} / A_{2900}) em função do G.S. apresenta uma correlação de 0,99849 para um ajuste matemático linear entre os dados avaliados. Este valor de correlação indica que o ajuste escolhido é adequado e permite fazer uma previsão do grau de substituição na faixa estudada.

Esta linearidade obtida pode estar relacionada com o fato de que a metodologia empregada, metilação heterogênea, permita atingir um grau de substituição de no máximo 1,20, assim, a curva em aproximadamente 2900 cm^{-1} sofre pouca interferência no processo de metilação, porém, é conhecido da literatura [15] que em metilações homogêneas o G.S. pode chegar a 2,20, e neste caso, a banda em aproximadamente 2900 cm^{-1} varia muito a sua intensidade [24] portanto, não pode ser considerada como um padrão interno, e a relação $A_{1250 \text{ cm}^{-1}} / A_{2920 \text{ cm}^{-1}}$ em função do G.S. poderá não ser mais linear.

Assim, investigamos a possibilidade de utilizar outra banda como padrão interno que não tivesse sua intensidade dependente do grau de metilação. A banda escolhida foi a em 1154 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Anti-simétrico da ligação $\text{C}_1\text{-O-C}_4$, que pode ser empregada uma vez que

sua intensidade está relacionada apenas à porcentagem de unidades glicosídicas presentes na celulose.

A figura 24 apresenta a curva de calibração a partir de dados espectroscópicos na região do infravermelho relacionando a razão da intensidade das bandas nas regiões de 1250 e 1154 cm^{-1} com o valor do G.S. obtido pela análise via química.

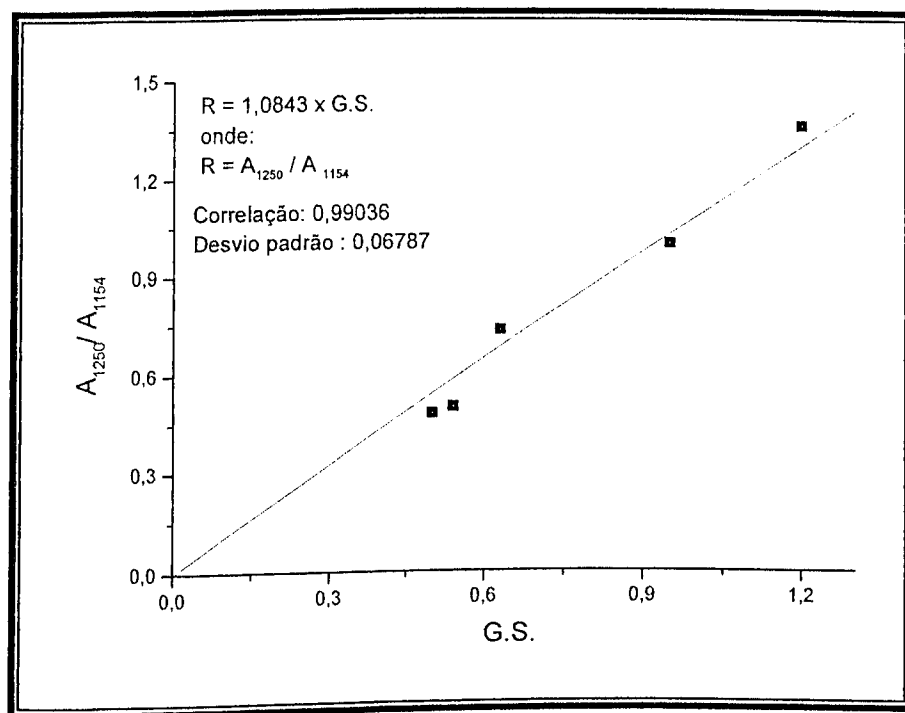


Figura 24- Curva de calibração: G.S. x A_{1250}/A_{1154}

O ajuste linear obtido para os dados apresentados na figura 24 apresenta uma correlação de 0.99036 aproximadamente igual ao apresentado para a relação anterior (figura 23). Embora as duas curvas apresentem aproximadamente a mesma correlação, indicando assim um bom ajuste linear, a curva relacionada a razão A_{1250}/A_{1154} apresenta um menor desvio padrão entre a curva teórica e os dados experimentais. Portanto, considerando a correlação e o desvio padrão como dois parâmetros que checam o ajuste dos dados experimentais com relação à curva teórica, podemos dizer que a banda em 1154 cm^{-1} como padrão interno é a mais adequada.

4- CONCLUSÕES

- 1) O teor de lignina e de celulose encontrados para o bagaço de cana-de-açúcar sem purificação e purificado se encontra dentro dos valores observados na literatura, portanto a metodologia utilizada para a obtenção da celulose purificada através do bagaço de cana-de-açúcar se mostrou eficiente, como foi demonstrado pela análise espectroscópica na região do infravermelho;
- 2) No processo de síntese heterogênea para a produção de metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e da pasta celulósica Rhodia (Santo André-SP, obtida pelo processo Kraft de polpação), encontrou-se valores de G.S. Através da via química na faixa de 0,50 – 0,70, Na utilização de solventes tais como a acetona e o tolueno em meio não aquoso, os valores de G.S. aumentaram uma vez que foi atingido um grau de substituição maior, na faixa de 0,95 -1,20 .
- 3) Também foi construída uma curva de calibração - esta curva é de grande importância, pois não se encontra na literatura uma curva de calibração deste modelo, e a metodologia para a determinação do G.S. pela via química é demorada e cara - para a metilcelulose, a partir de dados espectroscópicos na região do infravermelho e da análise pela via química, onde a partir da equação da reta encontrada podemos obter os valores do grau de substituição para qualquer amostra de G.S. na faixa de 0,50 – 1,20.

5- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como possível trabalho advindo das idéias inicialmente apresentadas nesta Dissertação, podemos citar a avaliação da curva de calibração para elevados valores de graus de substituição. Neste caso, existe a necessidade de se sintetizar os materiais com valores elevados de grau de substituição, para tanto, a realização da síntese homogênea pode vir a ser utilizada, uma vez que pode ser atingido um valor de G.S. maior.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. X. SUN, X. F. SUN, H. ZHAO, R. C. SUN. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 331-339, 2004.
2. CRUZ, S. F. **Caracterização do acetato de celulose produzido a partir da acetilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar.** 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da UFU-MG, 2002.
3. BORRERO, M. A. V.; PERREIRA, J.T.V.; MIRANDA, E.E. Environmental management method for sugar cane alcohol production in Brazil. *Biomass & Bioenergy*, v. 25, p. 287 – 299, 2003.
4. CARRASHI, J. C. **Preparação e caracterização de Carboximetilcelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar.** São Carlos, 1993. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Usp-SC, 1993.
5. ASSUNÇÃO DE, R. M. N. **Caracterização físico-química e medidas de transporte iônico em filmes de celulose regenerada.** São Carlos, 1995. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química -SC, p. 25, 1995.
6. CELULOSE e Papel. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** São Paulo: 2 º ed., IPT, p. 44-96, 1998.
7. ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in Polymer Science*, v. 26, p. 1364-1374, 2001.

-
8. OTT, E. (ed). **High polymers – Cellulose and Cellulose Derivatives**. v. 5. Interscience Publishers, inc., New York, 1943.
 9. D'ALMEIDA, M, L. O. **CELULOSE e Papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. IPT, São Paulo, 1988.
 10. XIAO, B., SUN, X. F., RUNCANGSUN. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 308-316, 2001.
 11. BROWNING, L. **Methods of Wood Chemistry**. New York, 1967.
 12. CHEN, C. L. **Methods in lignin chemistry**. P. 465-471, 1992.
 13. LUCCIA, BARBARA H.D, KUNKEL, MARY E. In vitro availability of calcium from sources of cellulose, methylcellulose, and psyllium. *Food Chemistry*, v. 77, p. 139-146, 2002.
 14. SARKAR NITIS. Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hidroxypropylmethylcellulose. *Polymer*, v. 25, p. 481, 1983.
 15. MANSOUR, OLFAT Y, NAGATY, AHMED, AND EL-ZAWAWY WALEED K. Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *J. Appl. Polymer Science*, v. 54, p. 519-524, 1994.
 16. HIRRIEN, MURIEL, DESBRIÈRES JACQUES & RINAUDO MARQUERITE. Physical properties of methylcelluloses in relation with the conditions for cellulose modification. *Carbohydrate Polymer*, v. 31, p. 243-252, 1996.

-
17. JACQUES DESBRIÈRES, MURIEL HIRRIEN, MARGUERITE RINAUDO. A Calorimetric study of methylcellulose gelation. *Carbohydrate Polymers*, v. 37, p. 145-152, 1998.
 18. UNITED STATES PATENT. 6,235.893, 2001.
 19. UNITED STATES PATENT. 6,660.077, 2003.
 20. UNITED STATES PATENT. 4,143,716, 1979.
 21. VIEIRA, R. G. P.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO DE, R. M.N.; FILHO, G. R. Production and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse. In: **5th International Symposium on Natural Polymers and Composites and 8th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and other Wood Components**. São Pedro-SP, Brasil, p. 1-3, 2004.
 22. TURHAN, NAZAN K., SAHBAZ FERHUNDE. Water vapor permeabilite, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, v. 61, p. 459-461, 2003.
 23. FILHO, G. R; ASSUNÇÃO DE, R. M. N. Application of cuprammonium process (process for the production of regenerated cellulose membranes for hemodialysis) to sugar cane bagasse. *J. Membrane Science*, v. 8, p. 43-49, 1993.
 24. ISOGAI, A; ISHIZU, A; NAKANO, J. A New Facile Methylation Method For Cell- Polyssaccharides. *Carbohydrate Research*, v. 138, p. 99-108, 1984.
 25. ADEBAJO, M. O; FROST. R. L. Infrared and ^{13}C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. *Spectrochimica Acta. Part A*, V. 60, p. 449-453, 2004.

-
26. BOLÁNOS, F. J.; FELSÓN, B.; HEREDIA, A.; GUILLÉN, R. JIMÉNEZ, A. Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 121-132, 1998.
 27. ZHBANKOV, R.G.; FIRSOV, S. P.; BUSLOV, D. K.; NIKONENKO, N. A.; MARCHEWKA, M. K.; RATAJCZAK, H. Structural physico-chemistry of cellulose macromolecules. Vibrational spectra and structure of cellulose. *J. Molecular Structure*, v. 614, p. 117-125, 2002.
 28. VELÁSQUEZ, G.; HERRERA-GÓMEZ, A.; MARTÍN-POLO, M. O. Identification of bound water through infrared spectroscopy in methylcellulose. *J. of Food Engineering*, v. 59, p. 79-84, 2002.
 29. ALLINGER, N.L., *Química Orgânica*, Editora Guanabara, RJ, 1978.
 30. SANZ, T.; FERNÁNDEAZ, M. A.; SALVADOR, A.; MUÑOZ, J.; FISZMAN, S. M. Thermogelation properties of methylcellulose (MC) and their effect on a batter formula. *Food hydrocolloids*, v. 19, p141, 2004.

ANEXO

Production and Characterization of Methylcellulose from Sugar Cane Bagasse

R. G. P. Vieira, C. S. Meireles, R. M. N. de Assunção, G. Rodrigues Filho.

Chemistry Institute of Federal University of Uberlândia, P. O. BOX 593 Postal Code 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil, guimes@ufu.br, rosana@ufu.br, Carla@qui.ufu.br roseportugues@hotmail.com

Abstract: In the present paper, the methylation of sugar cane bagasse cellulose was investigated. First, the bagasse was purified, and the extracted cellulose was methylated using dimethyl sulfate. The product was characterized through infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: Sugar Cane Bagasse, Cellulose, Methylation, Methylcellulose

Introduction

In Brazil, there are several mills producing sugar and alcohol from sugar cane. Recently, due to an energetic crisis, the use of the sugar cane bagasse to produce electric energy has increased considerably. However, this kind of activity is profitable only to big mills.

An alternative way to use the residual bagasse is to take advantage of its high cellulose content, which is around 30% and 50% and similar to that found in wood [1]. However, cellulose is insoluble in most of the organic and inorganic solvents, what reduces its range of application [2]. A solution to this problem, increasing this polymer application, is to produce cellulose derivatives, which have more commercial applications [3-6]. Methylcellulose is among the most common cellulose derivatives. It can be used in several industry areas, such as food industries, where it is used as a thickener [7]; civil engineering, as concrete admixtures [8]; petrochemistry, where this derivative is used as a water viscosity modifier, which helps extracting dense oils [9]; pharmaceuticals where the methylcellulose is used as a matrix to control the drug release [10]; etc. These several applications are due to the methylcellulose relation with the hydrophobic replacing groups, which increase its solubility both in organic solvents and in water, according to its degree of substitution [11].

In this paper, the methylcellulose was produced from sugar cane bagasse, and then characterized according to its alpha cellulose content and through infrared spectroscopy (FTIR). The goal of this paper is to show a way to aggregate value to this important industrial residue.

Experimental

Purification of sugar cane bagasse [12]

The sugar cane bagasse was provided by Usina Alvorada de Açúcar e Alcool, from the 1999 harvest in Araporã-MG. For the purification, 4.0 g of ground dry bagasse was left in 76.0 mL of distilled water, to remove the water-soluble extractives. After 24 hours, it was filtered and 76.0 mL of NaOH (0.25M) was added to the bagasse. After 18 hours this mix was vacuum filtered. The bagasse was left in reflux with 3 successive portions of a mixture containing 20% (v/v) of nitric acid and ethanol. After each hour, the mixture was replaced. After the reflux, the mixture was filtered and washed with distilled water until it didn't turn to pink when phenolphthalein was added to it. The bagasse was dried at 105°C during three hours, and after that, it was ground in a blender.

Characterization of the purified sugar cane

Determination of the alpha cellulose content

The alpha cellulose content in the purified bagasse was obtained through the procedure ABCPM10/71, without modifications, which is described next:

3.0 g of holocellulose was put into a 250 mL Erlenmeyer flask, and mixed with 100 mL of a 5% KOH solution in inert atmosphere, which was gotten by adding nitrogen gas to the mix during the first ten minutes of extraction. The flask was then and put in a water bath at 25°C during 2 hours, with constant stirring. The mix was filtered in a sintered crucible, and washed with 50 mL of a 5% KOH solution, and then with 100 mL of distilled water. The filtered was put into a 1L Erlenmeyer flask and the precipitation was gotten by adding a solution containing equal parts of acetic acid and ethanol. The precipitate was hemicellulose-A.

The fibrous residue retained on the sintered crucible was transferred to a 250 mL Erlenmeyer flask, and the same procedure performed to obtain hemicellulose-A was followed. However, a 24% KOH solution was used. The fibrous residue on the sintered crucible was washed with 25 mL of a 24% KOH solution, then with 25 mL of 10% acetic acid solution and finally with 100 mL of distilled water. The filtered was recovered in a 1L Erlenmeyer flask, to which was added a solution containing equal amounts of acetic acid and ethanol. The precipitate was hemicellulose-B.

The fibrous residue at the end of the process described above was washed with distilled water until the filtrate pH was neutral. Then, it was washed with 50 mL of acetone and dried at 105°C during 3 hours. This residue is the alpha cellulose.

Methylation of the sugar cane bagasse

The methylation of the bagasse cellulose was made according to the method described by Velásquez et. al.[11]. The procedure is described as follows: Cellulose (1.0 g) was mercerized using a 50% NaOH solution for 1 hour at room temperature. The excess of the NaOH solution was taken out, and then dimethyl sulfate (3mL) was added. The mix was left in a water bath at 50°C for 3 hours, being stirred occasionally. At the end of the reaction, the material was neutralized by a 10% acetic acid solution, filtered on a sintered crucible, and then washed with acetone. The methylcellulose was put into an oven at 50°C for 6 hours.

Characterization of the bagasse and the methylcellulose by FTIR

The powdered samples were mixed with KBr to produce tablets. Infrared spectra were obtained in a FTIR Perkin Elmer Spectrum 1000. Twenty-eight scans were collected for each spectrum with a step size of 4 cm⁻¹.

Results and Discussion

Purificação do bagaço

Figure 1 show the FTIR spectra of the purified and unpurified sugar cane bagasse cellulose, respectively.

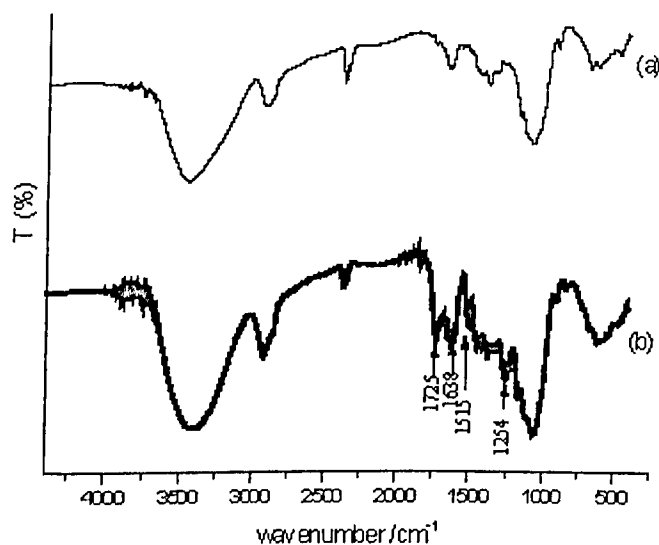


Figure 1. FTIR spectra of the purified (a) and unpurified sugar cane bagasse cellulose (b).

Figure 1 (a) shows that the purification of the bagasse removes almost all the lignin, since drastic changes occur between 1250 and 1650 cm⁻¹, which correspond to the lignin absorption (1254 cm⁻¹ C-O, guaiacyl rings; 1515 cm⁻¹ C-C, aromatic rings, 1638 cm⁻¹ carbonyl stretching conjugated with aromatic rings; and 1725 cm⁻¹ carbonyl stretching).

Characterization of the purified bagasse (alpha cellulose content)

The sugar cane bagasse contained a 47% alpha cellulose content, thus being according to the range found in the literature.

Characterization, by FTIR, of methylcellulose produced from sugar cane bagasse

Figure 2 presents the FTIR spectrum of the sugar cane bagasse methylcellulose. When compared to figure 1(a), it can be seen that the main changes occur from 1270 to 1500 cm⁻¹, from 3000 to 3500 cm⁻¹, and from 2750 to 2900 cm⁻¹. These changes confirm the methylation of the sugar cane bagasse. It must be noticed the OH stretching region, from 3000 to 3500 cm⁻¹, where there are two separate hydroxyl groups, indicating structural changes that can be combined to those occurred from 1270 to 1500 cm⁻¹, which correspond to the vibration modes of the methylcellulose groups [13].

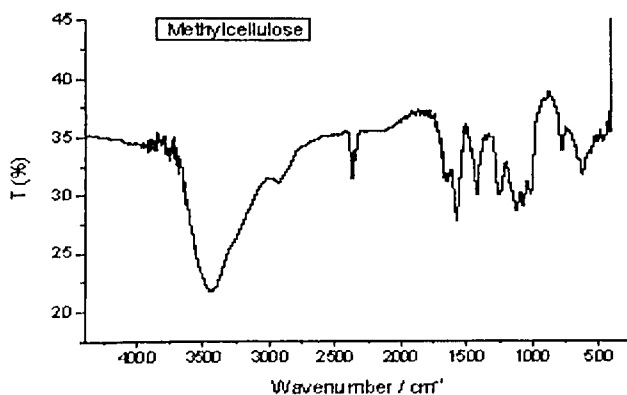


Figure 2. FTIR spectra of the sugar cane bagasse methylcellulose

Conclusion

It was possible to produce methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose using this methodology, being possible to aggregate value to this important industrial residue.

Acknowledgements

The authors acknowledge to FAPEMIG, CEX1803/98. Assunção acknowledge to FAPEMIG CEX00009/01.

References

1. Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Soccol, V. T., *Biosource Technology*, **74** (2000), 69-80.
2. Hirrien, M., Desbuères, J., Rinaudo, M., *Carbohydrate Polymers*, **31** (1996) 243-252.
3. Radoslaw, A. W., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F., **211** (2003) 533-544.
4. Zohuriaan, M. J., F. Schokrolahi, *Polymer Testing*, in press.
5. Desbrières, J., Hirrien, M., Rinaudo, M., *Carbohydrate Polymers*, **37** (1998) 145-152.
6. Park, J. -S, Ruckenstein, E., *Carbohydrate Polymers*, **46** (2001) 373-381.
7. united states patent, 6,235.893, 2001.
8. united states patent, 6,660.077, 2003.
9. united states patent, 4,143,716, 1979.
10. Mitchel, K., Ford, J. L., Armstrong, D. J., Elliot, P. N. C., Hogan, J. E., Rostron, C., *Int. J. of Pharmaceutics*, **100** (1993)143-154.
11. Mansour, O. F., Nagaty, A., Walced, K., Zawawy, EL-, *J. Appl. Polymer Science*, **54** (1994) 519-524.
12. Filho, G. R., Cruz, S. F., Pasquini, D., Cerqueira, D. A., Prado, V. S., Assunção, R. M. N., *J. Membrane Science*, **177** (2000)225-231.
13. Velásquez, G., Herrera-Gómez, A. Martín-Polo, M. O., *J. Food Engineering* **59** (2003) 79-84.