



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

**DETERMINAÇÃO DE UM NOVO VALOR PARA A
ENTALPIA DE FUSÃO DO CRISTAL PERFEITO DE
ACETATO DE CELULOSE**

Daniel Alves Cerqueira

Uberlândia – MG
2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DETERMINAÇÃO DE UM NOVO VALOR PARA
A ENTALPIA DE FUSÃO DO CRISTAL
PERFEITO DE ACETATO DE CELULOSE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA

Daniel Alves Cerqueira (Bolsista da Fundação CAPES)

Orientador: Guimes Rodrigues Filho, Prof. Dr.

Co-orientadora: Rosana M. N. Assunção, Dra.

Uberlândia, Fevereiro de 2006

“Não existem
fatos, apenas interpretações”

Nietzsche

Agradecimentos

Aos meus pais, José Osvaldo e Letice, pelo carinho e dedicação que sempre tiveram;

À toda minha família, especialmente aos meus tios, Maria Inês e Orlando, e à sua família, que me acolheram durante o período de graduação e os meus tios, Elza e Maurice, pelo inesquecível ano de 2002;

Aos meus orientadores, Guimes e Rosana, por sua amizade, paciência e dedicação;

A todos os amigos do Laboratório de Reciclagem de Polímeros do IQ-UFU, especialmente à Carla “Bidú”, Leandra e Betina, pelas discussões regadas a café na mesa do laboratório;

Aos demais amigos, Danilo, Rodrigo, Grasielle, Joyce, Thiago e a todos os amigos que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização dessa dissertação;

À Rhodia – Santo André-SP, pelo fornecimento das pastas de celulose;

Ao Grupo de Eletroquímica e Polímeros do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-SP, pelos experimentos de DSC;

Ao Instituto de Física da USP, São Carlos-SP, pelos experimentos de WAXD;

Ao IQ-UFU, pelo uso de sua estrutura;

À CAPES pela bolsa de mestrado;

À FAPEMIG pelos projetos CEX 1803/98 e CEX 140/05 ;

Índice

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	iii
Lista de Símbolos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1. Introdução	1
1.1. Difração de Raios-X.....	4
1.1.1. Lei de Bragg	7
1.1.2. WAXD de Polímeros Amorfos [5]	8
1.1.3. WAXD de Polímeros Semicristalinos	12
1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	14
1.3. A fusão dos polímeros [3].....	15
1.4. Termodinâmica da fusão [3].....	16
1.5. Determinação da porcentagem de cristalinidade em polímeros, %C [3]	17
1.6. A entalpia de fusão do cristal perfeito do acetato de celulose.....	18
2. Experimental.....	24
2.1. Acetilação Heterogênea.....	24
2.2. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
2.3. Determinação do Grau de Substituição (GS).....	25
2.4. Difração de Raios-X a Alto Ângulo (WAXD)	27
2.5. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.1. FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier.....	28
3.2. Determinação do Grau de Substituição – GS	30
3.3. WAXD – Difração de Raios-X a alto ângulo.....	31

3.4. DSC – Calorimetria diferencial exploratória.....	46
3.5. Correlação entre os dados de WAXD e DSC	49
4. Conclusão	53
5. Bibliografia	54
6. Sugestão de trabalhos posteriores	57
7. Trabalhos oriundos dessa dissertação	58

Índice de Figuras

Figura 1.	Modelos de estado amorfo. (a) modelo random coil de Flory; (b) conformações de cadeia aleatoriamente dobradas de Privalko e Lipatov; (c) modelo micelar-franjado de cadeia dobrada de Yeh; (d) modelo sinuoso de Pechhold [3].	3
Figura 2.	Esquema do espectro de raios-X do molibdênio em função da voltagem aplicada [1].	5
Figura 3.	Esquema de algumas transições eletrônicas em um átomo. Processo de emissão indicado por setas [1].	6
Figura 4.	Esquema de difração de raios-X por um cristal [4].	8
Figura 5.	WAXD do hexadecano [5].	9
Figura 6.	WAXD do poli(isobutileno) [5].	10
Figura 7.	WAXD do poliestireno [5].	11
Figura 8.	WAXD do octacosano a diversas temperaturas [5].	12
Figura 9.	WAXD do polietileno [5].	14
Figura 10.	Esquema de uma curva de DSC para um polímero semicristalino. a) transição vítrea; b) exoterma de cristalização; c) endoterma de fusão; T_m : temperatura de fusão; ΔH_f : entalpia de fusão [3].	15
Figura 11.	Comportamento dilatométrico da fusão de polímeros. (a) ideal, (b) real [3].	16
Figura 12.	Esquema da produção do triacetato de celulose.	19
Figura 13.	Entalpia de fusão de amostras de acetato de celulose comercial em função de sua variação de capacidade calorífica na temperatura de transição vítrea [19].	21
Figura 14.	Variação da entalpia de fusão em função da entalpia de saída de água de amostras de acetato de celulose [20].	22
Figura 15.	Entalpias de fusão de amostras de acetato de celulose em função das áreas amorfas calculadas a partir de seus difratogramas de WAXD.	23
Figura 16.	Razão entre as absorbâncias das bandas C=O e OH versus a porcentagem de grupos acetila de acetato de celulose [25].	26

Figura 17.	FTIR das amostras de acetato de celulose. a) bag24; b) lençóis, EUA, bag48 e papel.	29
Figura 18.	Difratogramas dos acetatos de celulose produzidos [23].	31
Figura 19.	Primeiro conjunto de deconvoluções dos difratogramas das amostras de acetato de celulose.	34
Figura 20.	Relação entre Área amorfa em 21° e Área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 16° e 22°. 1° conjunto de deconvoluções.	35
Figura 21.	Relação entre área amorfa em 21° e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 13° e 16°. 1° conjunto de deconvoluções.	35
Figura 22.	Relação entre área amorfa, somas dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°. 1° conjunto de deconvoluções.	36
Figura 23.	Segundo conjunto de deconvoluções.	39
Figura 24.	Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13°, 16° e 22°. 2° Conjunto de deconvoluções.	39
Figura 25.	Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°. 2° conjunto de deconvoluções.	40
Figura 26.	Terceiro conjunto de deconvoluções.	43
Figura 27.	Relação entre área amorfa em 21° e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 13° e 16°.	43
Figura 28.	Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°.	44
Figura 29.	Resultados de DTA e TGA para o triacetato de celulose [3].	46
Figura 30.	Termogramas de DSC para os materiais acetilados [23].	47
Figura 31.	Relação entre a área cristalina e a entalpia de fusão dos materiais.	49
Figura 32.	Relação entre a entalpia de saída de água e a área cristalina dos materiais. ...	50
Figura 33.	Relação entre a entalpia de fusão e a % de cristalinidade dos materiais, hipóteses 1 e 2.	51
Figura 34.	Relação entre ΔH_f e % de cristalinidade das amostras de acetato de celulose com regressão linear passando por zero.	52

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais modelos do estado amorfo dos polímeros [3].	2
Tabela 2. GS dos acetatos de celulose estudados.	30
Tabela 3. Áreas amorfas e cristalinas dos padrões de difração de raios-X das amostras de acetato de celulose.	45
Tabela 4. Valores de ΔH_w e ΔH_f para os materiais acetilados [23].	48

Lista de Símbolos

A_a – Área Amorfa

A_c – Área cristalina

bag24 – acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar purificado, acetilada por 24 horas

bag48 – acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar purificado, acetilada por 48 horas

CTA – Triacetato de celulose (Cellulose Triacetate)

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória (Differential Scanning Calorimetry)

EUA – acetato de celulose produzido a partir da acetilação da pasta de celulose IMP-FLORANIER-FDL (pinheiro/sulfito)

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)

GS – Grau de Substituição

lençóis – acetato de celulose produzido a partir da acetilação da pasta de celulose LW-ACET (eucaliptus/Kraft)

papel – acetato de celulose produzido a partir da acetilação do papel de filtro Whatman 4

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

T_m[°] – Temperatura de fusão de um polímero de cadeia infinita

WAXD – Difração de Raios-X a Alto Ângulo (Wide Angle X-ray Diffraction)

ΔC_p – Variação da capacidade calorífica

ΔG_f – Energia livre de fusão

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔH_f[°] – Entalpia de fusão de um cristal perfeito

ΔS_f – Entropia de fusão

ΔH_w – Entalpia de saída de água

%C – Porcentagem de cristalinidade

%GA: porcentagem de grupos acetila

θ – ângulo de incidência

Resumo

A entalpia de fusão de um cristal perfeito de acetato de celulose foi calculada nessa dissertação. Para isso, amostras de celulose de diferentes origens foram acetiladas através do método de acetilação heterogêneo. As amostras de acetato de celulose foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X a alto ângulo (WAXD). Os difratogramas de raios-X foram deconvoluídos em halos e picos utilizando a função pico Pseudo-Voigt do programa Origin® 7.0. Duas hipóteses foram propostas para que as deconvoluções estivessem de acordo com o modelo de duas fases. Na primeira, foi considerado que a parte amorfa do material era representada pela área do halo localizado em 21° e a área cristalina pela soma das áreas dos máximos em 8° , 11° , 13° e 16° . Na segunda hipótese, a região amorfa foi considerada como sendo representada pelas áreas dos máximos em 11° e 21° , e a região cristalina pelos máximos em 8° , 13° e 16° . A partir desses valores se calculou a cristalinidade das amostras de acetato de celulose via WAXD. A primeira hipótese foi desconsiderada por apresentar um valor muito alto de cristalinidade para uma amostra que não apresentou entalpia de fusão. A segunda hipótese foi utilizada, porém a regressão linear que definiu a relação entre a entalpia de fusão e cristalinidade dos materiais foi forçada a passar pela origem. Através dessa relação, calculou-se a entalpia de fusão de um cristal perfeito de acetato de celulose como sendo $58,8 \text{ J/g}$.

Abstract

The enthalpy of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate was calculated in this thesis. In order to do so, cellulose samples from different sources were acetylated through the heterogenous acetylation methodology. The cellulose acetate samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and by wide angle X-ray diffraction (WAXD). The X-ray diffractograms were deconvoluted into halos and peaks using the Pseudo-Voigt peak function of program Origin® 7.0. Two hypotheses were proposed in order to fit the deconvolution patterns into the two-phase model. In the first, the amorphous regions of the material was considered to be represented by the area of the halo located at 21° and the crystalline area by the maxima at 8° , 11° , 13° and 16° . In the second hypothesis, the amorphous region was considered to be represented by the areas of the maxima at 11° and 21° , and the crystalline region by the maxima at 8° , 13° and 16° . The WAXD crystallinities of the samples were then calculated from these values. The first hypothesis was ignored for presenting a very high crystallinity value for a sample that did not present an enthalpy of fusion. The second hypothesis was used, but the linear regression that defined the relationship between the enthalpy of fusion and the crystallinity of the materials was forced through zero. Through this relationship, the enthalpy of fusion of a perfect crystal of cellulose acetate was calculated to be 58.8 J/g.

1. Introdução

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos, íons, ou moléculas arranjadas num padrão periódico tridimensional. Muitos sólidos são cristalinos, e podem ser constituídos por um único ou vários cristais. Por outro lado, alguns sólidos são amorfos, como o vidro, e não possuem qualquer arranjo regular interno de seus átomos, íons ou moléculas constituintes, se assemelhando nesse aspecto aos líquidos [1].

Polímeros também se empacotam tanto na forma amorfa quanto na forma cristalina [2]. Embora esses empacotamentos sejam análogos aos empacotamentos amorfos e cristalinos de pequenas moléculas, a microestrutura nos polímeros é consideravelmente mais complexa. Por exemplo, moléculas pequenas são geralmente totalmente cristalinas ou totalmente amorfas. Polímeros, entretanto, possuem regiões cristalinas e amorfas. De fato, os polímeros podem ser divididos em duas classes: aqueles que são fundamentalmente amorfos e aqueles que são semicristalinos [2,3].

Polímeros amorfos possuem diferentes comportamentos físicos e mecânicos dependendo de sua estrutura e da temperatura em que se encontram. A baixas temperaturas, os polímeros amorfos são vítreos, duros e quebradiços. Ao se aumentar a temperatura, esses polímeros sofrem uma transição entre os estados de vidro e borracha, conhecida como transição vítrea (T_g), definida como a temperatura na qual o polímero se torna menos rígido devido à atuação de movimentos moleculares de longo alcance [2,3].

Acima da T_g , polímeros contendo ligações cruzadas exibem características de borracha, enquanto polímeros amorfos lineares fluem acima da T_g , embora sua viscosidade possa ser muito alta [2,3]. Além da T_g , os polímeros amorfos se caracterizam por não exibirem fusão ou um padrão cristalino de difração de raios-X [3].

Quanto ao arranjo espacial das cadeias dos polímeros no estado amorfo, vários modelos já foram propostos. Os primeiros modelos descreviam as cadeias como bastões ou espirais. Um dos modelos mais utilizados é o modelo conhecido como “random coil” (espiral aleatória), o qual foi desenvolvido primeiramente por Mark, e posteriormente teve várias contribuições de Flory. De acordo com esse modelo, as cadeias poliméricas se distribuiriam aleatoriamente no espaço e teriam as mesmas dimensões que as cadeias de polímeros

dissolvidas em solventes θ . Porém, alguns pesquisadores sugeriram que as cadeias teriam vários graus de ordem local ou de longo alcance [2].

Alguns dos modelos de amorfo são descritos na tabela 1. Eles variam do modelo random coil de Mark e Flory até o modelo de amorfo altamente organizado proposto por Pechhold et al.. A figura 1 mostra representações de alguns desses modelos.

Tabela 1. Principais modelos do estado amorfo dos polímeros [3].

<i>Autores Principais</i>	<i>Descrição do Modelo</i>
H.Mark e P.J. Flory	Modelo random coil; cadeias mutuamente penetráveis com as mesmas dimensões das cadeias em solventes θ .
V.P.Privalko e Y.S.Lipatov	Conformação apresentando estruturas dobradas com raio de giro (R_g) igualando o R_g de dimensões não perturbadas
G.S.Y.Yeh	Contém dois elementos: domínio ordenado de cadeias quasi-paralelas, e região entre os domínios ordenados de cadeias aleatoriamente empacotadas.
Pechhold	Modelo de labirinto, com regiões de estrutura defeituosa, com dobras que formam uma espécie de labirinto.

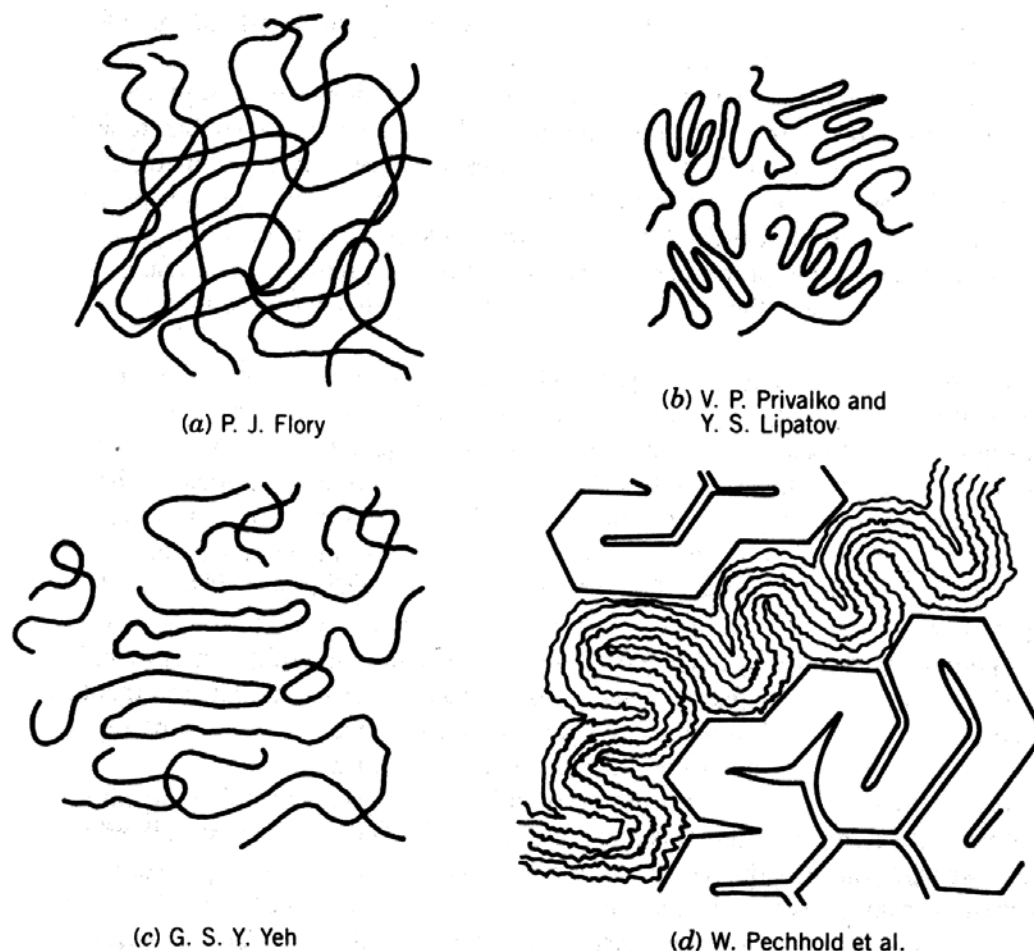


Figura 1. Modelos de estado amorfo. (a) modelo random coil de Flory; (b) conformações de cadeia aleatoriamente dobradas de Privalko e Lipatov; (c) modelo micelar-franjado de cadeia dobrada de Yeh; (d) modelo sinuoso de Pechhold [3].

Em sistemas semicristalinos, a ordem cristalina existe em domínios cristalinos chamados de cristalitos ou lamelas, os quais são entremeados por regiões amorfas. Os cristalitos apresentam um tamanho muito menor que cristais de substâncias não poliméricas, em geral com dimensões de $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$, e contém muitas imperfeições [2]. Embora as moléculas poliméricas tenham milhares de Angstrons de comprimento, as cadeias estão alinhadas perpendicularmente à superfície cristalina. Isso significa que uma molécula pode permanecer na ordem cristalina por apenas cerca de $100 \text{ \AA}$ antes que ela atinja a superfície do cristal. Ela então se dobra e reentra no cristal em algum outro ponto. Algumas cadeias não reentram no cristal, mas ao invés disso, entram na região amorfa vizinha, podendo

vir a fazer parte de outro cristalito [2,3]. Esses cristalitos também tendem a se agregar em regiões tridimensionais maiores, chamadas de esferulitos [3].

Uma vez que os materiais semicristalinos apresentam uma região amorfa e outra cristalina, eles também apresentam propriedades tanto dos materiais amorfos quanto dos cristalinos. Desse modo, da mesma forma que os polímeros amorfos, os polímeros semicristalinos apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g). Esses materiais também apresentam uma temperatura de fusão (T_m), a qual é sempre mais alta do que a T_g [3]. A T_m depende da regularidade da estrutura do material, de forma que quanto mais irregular a estrutura, menor será a temperatura de fusão. Outros fatores que controlam a temperatura de fusão incluem a polaridade, ligações de hidrogênio e capacidade de empacotamento das cadeias [3].

A cristalinidade pode ser estudada através de diversas técnicas. Duas dessas técnicas, a difração de raios-X a alto ângulo (WAXD) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram utilizadas nessa dissertação e serão apresentadas a seguir.

1.1. Difração de Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen e obtiveram seu nome devido à sua natureza até então desconhecida. Hoje, sabe-se que os raios-X são radiação eletromagnética da mesma forma que a luz, mas de comprimento de onda muito menor. Os raios-X usados em difração possuem comprimentos de onda na faixa de 0,5 a 2,5 Å, enquanto que o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 6000 Å [1].

Os raios-X são produzidos quando uma partícula carregada eletricamente e possuindo energia cinética suficiente se desacelera rapidamente. Geralmente os raios-X são produzidos em um tubo contendo uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta voltagem mantida entre esses eletrodos, da ordem de algumas dezenas de milhares de volts, rapidamente dirige os elétrons para o ânodo, ou alvo, o qual é atingido em alta velocidade. Os raios-X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções. A maior parte da energia cinética dos elétrons que atingem o ânodo é convertida em calor, sendo que menos que um por cento dessa energia é transformada em raios-X [1].

Quando os raios-X produzidos são analisados, observa-se que eles são formados por uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e a variação da intensidade com o comprimento de onda depende da voltagem do tubo [1]. A figura 2 mostra o tipo de curvas obtidas.

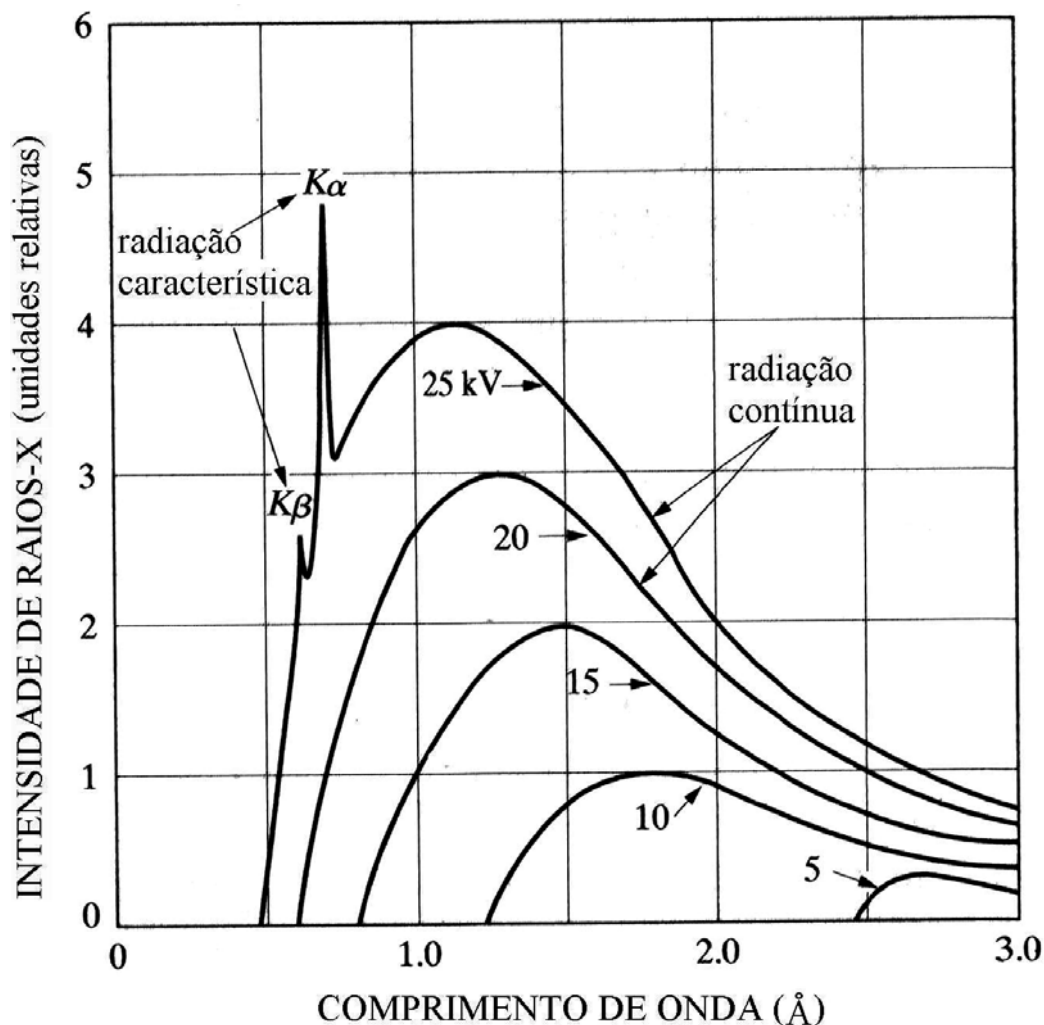


Figura 2. Esquema do espectro de raios-X do molibdênio em função da voltagem aplicada [1].

Quando a voltagem do tubo de raios-X é aumentada acima de um valor crítico, o qual é característico do metal alvo, picos agudos aparecem em certos comprimentos de onda. Esses picos são chamados de linhas características. Essas linhas são distribuídas em vários grupos, chamadas de K, L, M, etc., e todas essas linhas juntas formam o espectro característico do metal utilizado como alvo [1].

Essas linhas características são formadas da seguinte forma: considerando-se um átomo consistindo de um núcleo central cercado por elétrons distribuídos em várias camadas (figura 3), onde as designações K, L, M, ..., correspondem aos números quânticos principais $n = 1, 2, 3, \dots$. Se um dos elétrons bombardeando o alvo tem energia cinética suficiente, ele pode retirar um elétron da camada K, deixando o átomo num estado excitado de energia mais alta. Um dos elétrons externos imediatamente entra nessa vaga na camada K, emitindo energia no processo, e o átomo retorna ao seu estado normal de energia. Essa energia emitida está na forma de radiação de um comprimento de onda definido e é conhecida como a radiação K característica. Várias linhas K podem surgir, uma vez que a vaga na camada K pode ser preenchida por um elétron de qualquer uma das camadas externas. Assim, linhas $K\alpha$ e $K\beta$ surgem do preenchimento da vaga da camada K por elétrons das camadas L e M, respectivamente. Entretanto, é mais provável que esse elétron venha da camada L do que da M, e por isso a linha $K\alpha$ é mais intensa que a linha $K\beta$. A existência dessa linha $K\alpha$ é o que faz, em grande parte, com que a difração de raios-X seja possível, uma vez que os experimentos requerem o uso de radiação monocromática ou aproximadamente monocromática [1].

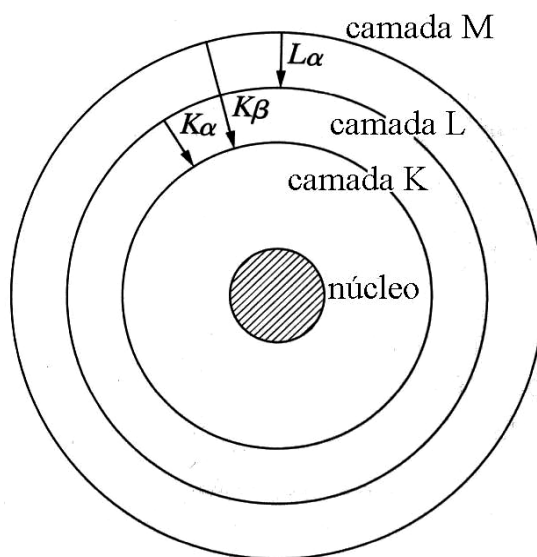


Figura 3. Esquema de algumas transições eletrônicas em um átomo. Processo de emissão indicado por setas [1].

1.1.1. Lei de Bragg

A lei de Bragg prevê as condições em que é possível que feixes de raios-X sejam difratados por um cristal. Um feixe difratado pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios espalhados se fortalecendo mutuamente. Quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, ele penetra no cristal e a difração resultante ocorre não a partir de um único plano, mas de uma série de planos, cada um deles contribuindo um pouco para a difração total [1].

Na figura 4, as linhas p , p_1 , p_2 , p_3 representam o traço de uma família de planos atômicos com espaçamento d . Os raios-X incidindo sobre qualquer destes planos seriam espalhados sobre qualquer destes planos seriam refletidos a um ângulo de incidência θ , qualquer que seja o valor de θ . Contudo, para se reforçarem entre si, de modo a dar uma reflexão que possa ser registrada, estes raios refletidos devem estar em fase. O percurso das ondas ao longo de DEF refletidas em E é mais comprido do que o das ondas ao longo de ABC refletidas em B. Se os dois conjuntos de ondas devem estar em fase, a diferença de percurso entre ABC e DEF tem de ser um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$). Na figura 4, BG e BH são perpendiculares a AB e BC, respectivamente, de modo que $AB = DG$ e $BC = HF$. Para satisfazer a condição segundo a qual as duas ondas estejam em fase, $GE + EH$ devem ser iguais a um número inteiro de comprimentos de onda. BE é perpendicular às linhas p e p_1 e igual ao espaçamento entre os planos, d [1,4]. No triângulo GBE, $d \sin \theta = GE$ e no triângulo HBE, $d \sin \theta = EH$. Assim, para a reflexão em fase:

$$GE + EH = 2d \sin \theta = n\lambda$$

Eq. 1

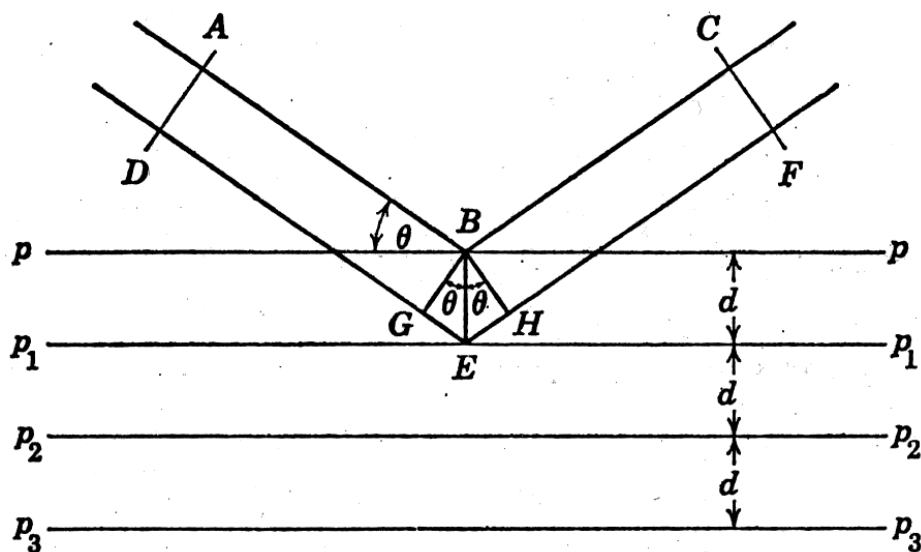


Figura 4. Esquema de difração de raios-X por um cristal [4].

Essa relação foi primeiramente formulada por W. L. Bragg e é conhecida como lei de Bragg. Ela estabelece as condições essenciais que devem ser seguidas para a difração ocorrer. O valor n é chamado de ordem da difração; ele pode tomar qualquer valor inteiro, desde que o valor de $\sin \theta$ não exceda a unidade e é igual ao número de comprimentos de onda de raios espalhados no espaço existente entre planos adjacentes. Dessa forma, para valores fixos de λ e d , podem haver diversos ângulos de incidência $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ nos quais a difração pode ocorrer, correspondendo a $n = 1, 2, 3, \dots$. Os raios espalhados por todos os átomos em todos os planos são então completamente em fase e se reforçam para formar um feixe difratado. Em todas as outras direções do espaço, os feixes espalhados estão fora de fase e se anulam [1,4].

1.1.2. WAXD de Polímeros Amorfos [5]

Muitos autores consideram que a organização das regiões amorfas dos polímeros é semelhante à dos líquidos, ou seja, uma estrutura desordenada mudando continuamente devido aos movimentos térmicos. Deve-se observar que um arranjo completamente aleatório dos átomos nas regiões amorfas dos polímeros é impossibilitado por uma série de fatores, tais como a impenetrabilidade dos átomos, a presença de forças entre os átomos adjacentes nas cadeias, e pela influência restritiva das ligações cruzadas e dos cristalitos nas cadeias, quando

estes estão presentes. No entanto, é útil que se examine o espalhamento de um líquido para determinar o quanto este se aproxima do espalhamento de um material amorfo.

A figura 5 mostra o padrão de difração de raios-X do hexadecano líquido. Observa-se que este apresenta um halo pronunciado com máximo em aproximadamente $2\theta \cong 19^\circ$, correspondendo a um espaçamento de Bragg de 4,64 Å. Observa-se ainda um halo menos intenso cujo máximo se encontra por volta de $35,5^\circ$, correspondendo a um espaçamento de Bragg de 2,53 Å, cuja atribuição é incerta. Warren [6] produziu uma análise de Fourier do espalhamento desse material, e mostrou que para parafinas contendo até dez átomos de carbono, as cadeias são essencialmente lineares no líquido e aproximadamente paralelas entre si em curtas distâncias. O halo a $19,1^\circ$ parece corresponder a um espaçamento entre as cadeias, ou seja, ele representa uma distância média da maior aproximação entre os átomos de carbono em moléculas diferentes. Esse halo é conhecido como halo de van der Waals, e está presente em nos padrões de espalhamento de todos os materiais que apresentam fase amorfa [7].

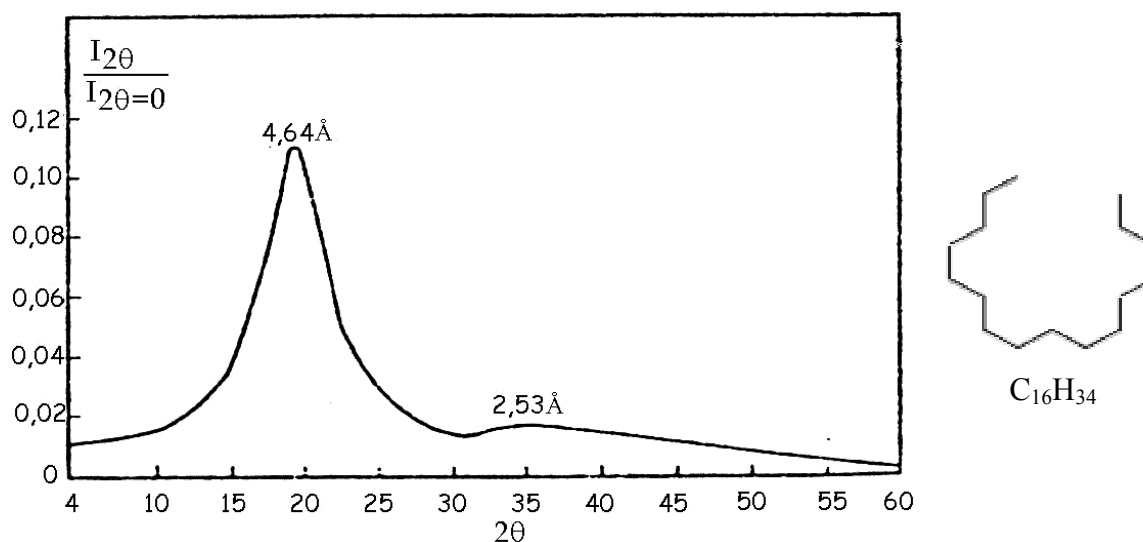


Figura 5. WAXD do hexadecano [5].

Dessa forma, observa-se que embora todas as possíveis orientações ocorram no líquido, uma certa quantidade de ordem é mantida a curtas distâncias. Isto se deve ao requerimento de um alinhamento mais ou menos paralelo imposto pela condição de empacotamento moderadamente denso.

O padrão de difração de raios-X do poli(isobutileno) amorfo é mostrado na figura 6. Seu padrão mostra o halo de van der Waals a 14° , e um halo menos intenso por volta de 40° , correspondendo aos espaçamentos de Bragg de 6,27 e 2,23 Å. Observa-se que o espaçamento entre as cadeias desse polímero é muito maior que aquele encontrado no hexadecano, um fato que é compreensível quando se considera que metade dos átomos de hidrogênio de uma cadeia linear foi substituída por grupos metilas. O maior tamanho dos grupos metilas impede que as cadeias se aproximem da mesma forma que ocorreria em cadeias lineares. O halo a 6,27 Å também parece ser menos alargado do que o halo correspondente (4,64 Å) do hexadecano, sendo que a largura a meia altura do halo presente no padrão de difração do poli(isobutileno) é de $5,0^\circ$ contra $5,9^\circ$ no padrão do hexadecano (as condições experimentais foram as mesmas nos dois experimentos). Isso parece indicar uma concentração mais definida de matéria sujeita ao espalhamento de raios-X entre as cadeias no poli(isobutileno).

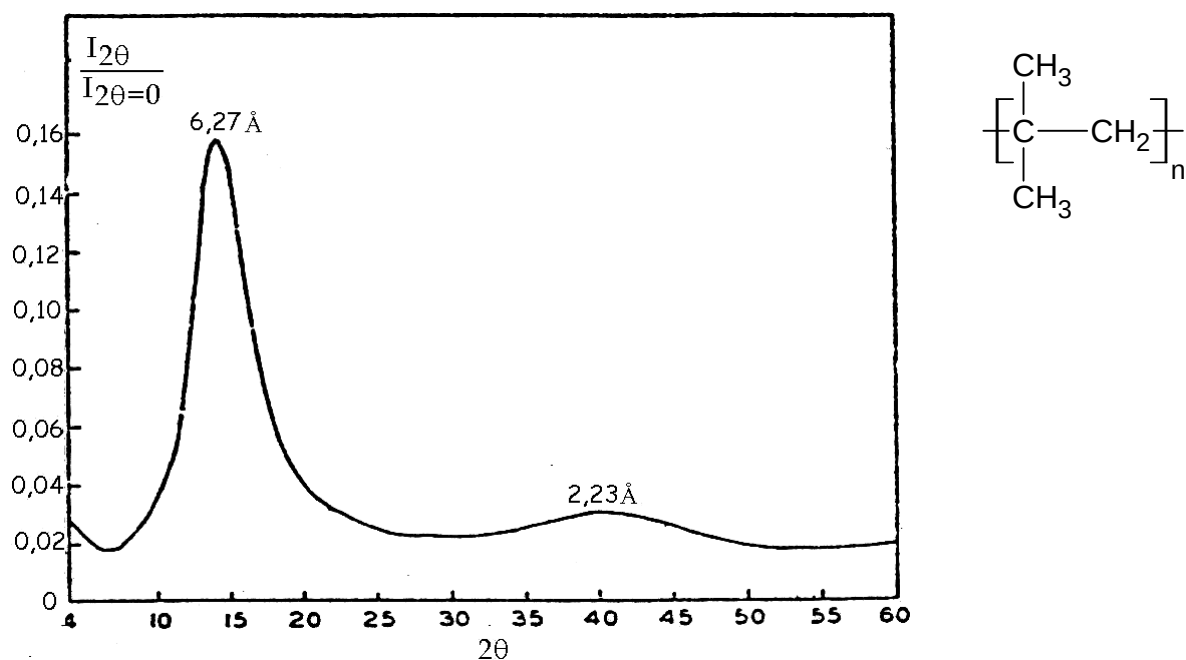


Figura 6. WAXD do poli(isobutileno) [5].

A figura 7 mostra o padrão de difração do poliestireno não orientado à temperatura ambiente. O poliestireno é um polímero vítreo que produz um padrão de difração de raios-X característico de sólidos amorfos. São observados dois halos, um a 10° e outro a 20° , com espaçamentos de Bragg de 8,84 Å e 4,67 Å, respectivamente. O halo a 10° é conhecido como halo de low van der Waals, e vem sendo interpretado como resultado de interferências entre as

cadeias poliméricas causadas pela presença de regiões com agregados de segmentos de cadeias paralelas [5,7,8]. Essa interpretação é possível, uma vez que é de se esperar que os grupos fenílicos, os quais são volumosos, impeçam uma maior aproximação entre as cadeias vizinhas e dessa forma causem essa interferência de longa distância entre as cadeias.

O halo correspondente ao espaçamento de Bragg de 4,67 Å também parece ser devido em parte a interferências intramoleculares. O halo correspondente no padrão de difração do benzeno já foi analisado, com a conclusão de que ele surge de interferências entre os anéis na direção perpendicular aos anéis. É possível, entretanto, que também estejam contribuindo para esse halo no poliestireno algumas distâncias intermoleculares tais como aquelas representando a distância de maior aproximação entre os carbonos externos dos átomos de um grupo fenila em uma cadeia e os átomos da cadeia principal de uma cadeia vizinha.

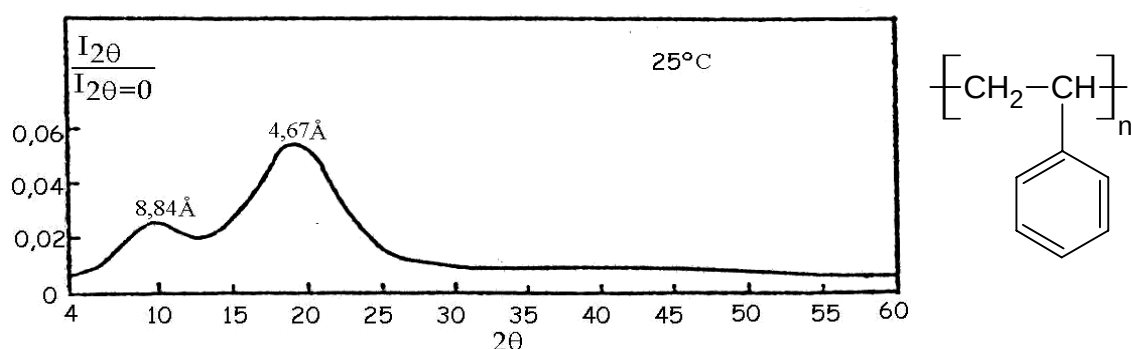


Figura 7. WAXD do poliestireno [5].

1.1.3. WAXD de Polímeros Semicristalinos

Para compreender melhor o padrão de difração dos polímeros semicristalinos, vamos considerar primeiramente o padrão de difração de uma parafina cristalina, o octacosano, a diversas temperaturas. Esse padrão é dado na Figura 8.

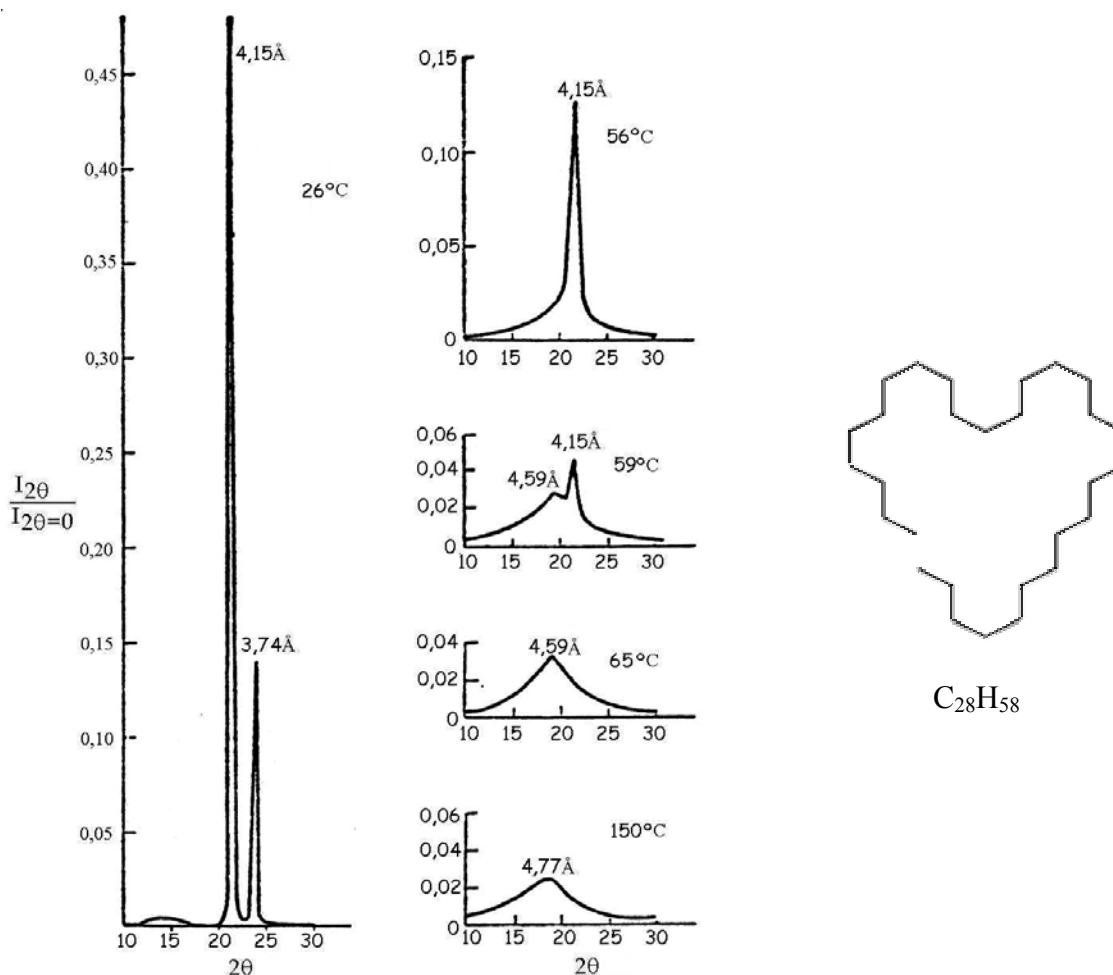


Figura 8. WAXD do octacosano a diversas temperaturas [5].

À temperatura ambiente, dois picos em aproximadamente 22° e 25° podem ser observados, com espaçamentos de Bragg de 4,15 e 3,74 Å, respectivamente. O pico a 22° também ocorre às temperaturas de 56°C e 59°C . Pode-se observar que à medida que o material se aproxima de seu ponto de fusão (61°C), uma quantidade cada vez maior de material líquido ou amorfo é formada. Isso é indicado pelos halos presentes nos padrões de

difração obtidos a 56 °C e a 59 °C. À temperatura de 65 °C o material está completamente fundido. Os halos nos padrões obtidos a 59 °C e a 65 °C correspondem a um espaçamento de Bragg de 4,59 Å, enquanto o halo no padrão obtido a 150 °C possui um espaçamento de Bragg de 4,77 Å. A partir das curvas de difração, observa-se que a maior mudança proveniente da fusão do material é o desaparecimento do pico a 24°, o qual deve ser resultado do conjunto de rotações em volta dos eixos das longas cadeias [9] e que ocorre por volta de 54 °C no octacosano [10]. Os halos a 4,59 e 4,77 Å do octacosano podem ser comparados àquele que ocorre a 4,64 Å no hexadecano. A presença do halo a 4,59 Å em temperaturas próximas à temperatura de fusão está de acordo com a idéia de que uma certa ordem incipiente é retida quando essas substâncias fundem, ou seja, há uma faixa muito pequena em que as cadeias de líquidos são praticamente paralelas entre si. As longas cadeias de octacosano, e o fato de que os padrões de difração foram obtidos próximos do ponto de fusão provavelmente são responsáveis pelo menor espaçamento em relação ao espaçamento do hexadecano. Já o halo observado a 150 °C é uma manifestação dos espaçamentos intermoleculares maiores, resultantes dos movimentos térmicos mais intensos.

Ao se analisar o padrão de difração do polietileno na Figura 9, observa-se que padrões de difração cristalinos ocorrem por volta de 22° e 24°, com espaçamentos de Bragg de 4,15 e 3,75 Å. Outros três picos aparecem por volta de 30°, 36° e 40°, os quais são também interferências cristalinas. Também pode ser visto que há uma certa quantidade de material amorfo presente, uma vez que os máximos a 22° e 24° estão superpostos a um halo largo semelhante ao dos líquidos.

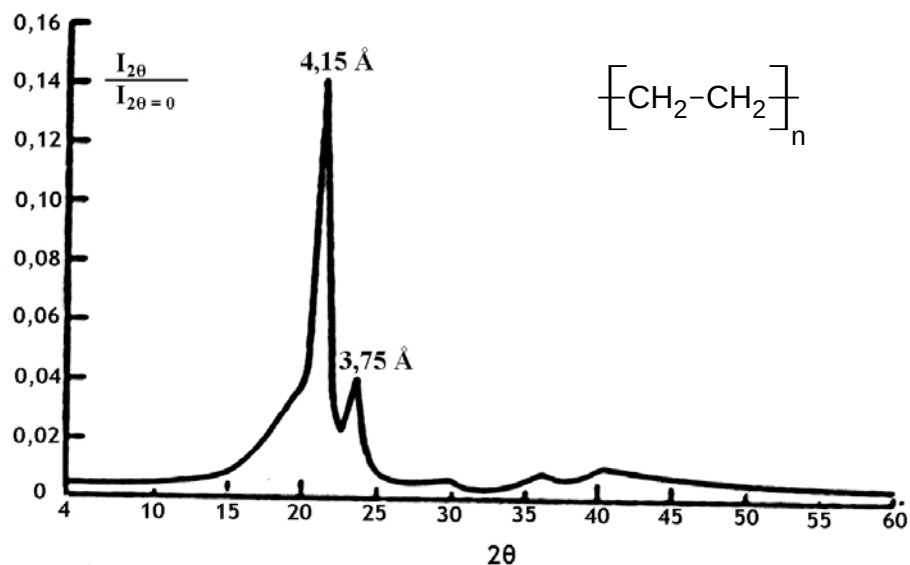


Figura 9. WAXD do polietileno [5].

1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

De acordo com a Confederação Internacional para Análises Térmicas e Calorimetria (ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) é definida como uma técnica na qual o taxa de fluxo de calor (potência) de uma amostra é monitorada em relação ao tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada [11].

Como as reações químicas, muitas das transições físicas estão conectadas com a geração ou consumo de calor, a técnica de DSC é muito útil, uma vez que fornece tanto a temperatura quanto a quantidade de calor envolvida em tais transições [3]. Uma curva característica de DSC de um polímero semicristalino é mostrada na figura 10, onde se observam três fenômenos: a) Temperatura de transição vítrea (T_g), b) exoterma de cristalização e c) endoterma de fusão.

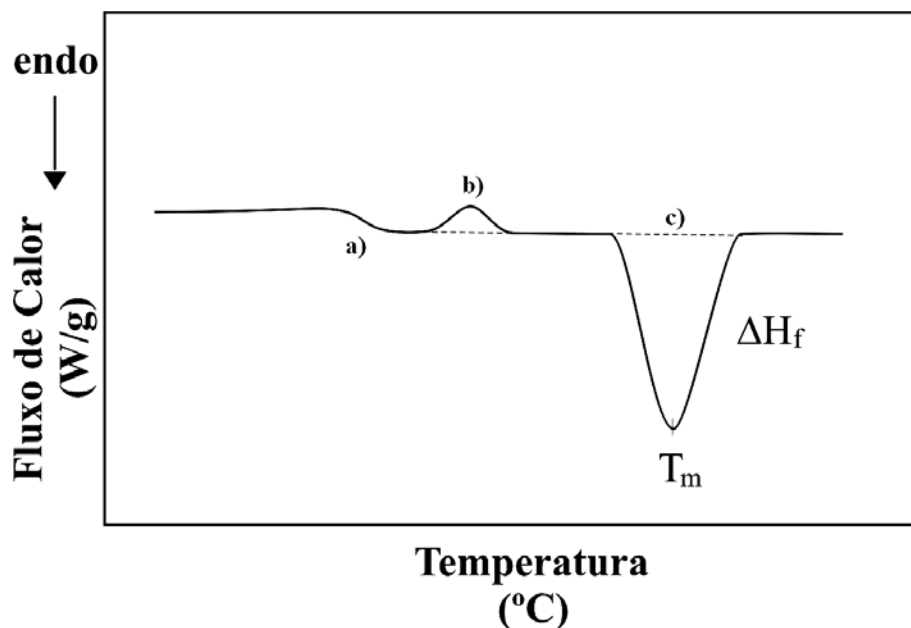


Figura 10. Esquema de uma curva de DSC para um polímero semicristalino. a) transição vítrea; b) exoterma de cristalização; c) endoterma de fusão; T_m : temperatura de fusão; ΔH_f : entalpia de fusão [3].

1.3. A fusão dos polímeros [3]

A fusão dos polímeros pode ser observada através de vários experimentos. Para polímeros lineares ou ramificados, a amostra se torna líquida e fluida durante o processo de fusão. Entretanto, há várias possíveis complicações relativas a esse experimento, as quais podem dificultar sua interpretação. Por exemplo, o comportamento fluido pode não ser imediatamente aparente devido à alta viscosidade do polímero, e caso o polímero possua ligações cruzadas ele realmente não se tornará fluido.

Caso a amostra não contenha corantes, ela será geralmente opaca no estado cristalino devido a diferenças no índice de refração das porções amorfa e cristalina. Na fusão, a amostra se torna clara, ou mais transparente devido ao desaparecimento da cristalinidade.

Por raios-X, o padrão fino característico dos materiais semicristalinos dá lugar a halos amorfos na temperatura de fusão. Outra forma importante de observar o ponto de fusão é observar as mudanças no volume específico com a temperatura. Idealmente, a temperatura de fusão deveria produzir uma descontinuidade no volume, com um ponto de fusão bem definido. Entretanto, devido ao minúsculo tamanho e/ou imperfeições dos cristalitos dos polímeros, a

maioria dos polímeros se funde em uma faixa de temperatura. A temperatura de fusão é geralmente tomada como a temperatura na qual o último traço de cristalinidade desaparece. Essa é a temperatura na qual a maior parte e/ou os cristais mais perfeitos estão fundindo.

Atualmente, um dos métodos mais utilizados para a determinação da temperatura de fusão é a calorimetria diferencial exploratória (DSC), que fornece tanto a temperatura de fusão (T_m) quanto a entalpia de fusão (ΔH_f), a qual é dada pela área da endoterma de fusão (Figura 10).

1.4. Termodinâmica da fusão [3]

A fusão é uma transição de primeira ordem, ordinariamente acompanhada por descontinuidades de volume e de entalpia. Os processos de fusão ideal e real de polímeros são ilustrados na figura 11. Polímeros ideais deveriam exibir o comportamento mostrado na figura 11a, onde o volume aumenta finitamente exatamente na temperatura de fusão, T_m . Nota-se ainda que o coeficiente de expansão térmica também aumenta após a T_m . Devido à faixa de tamanhos dos cristalitos e grau de perfeição encontrados no caso real, uma faixa de temperaturas de fusão é geralmente encontrada. A temperatura de fusão clássica é geralmente tomada onde o último traço de cristalinidade desaparece, ponto A na Figura 11b.

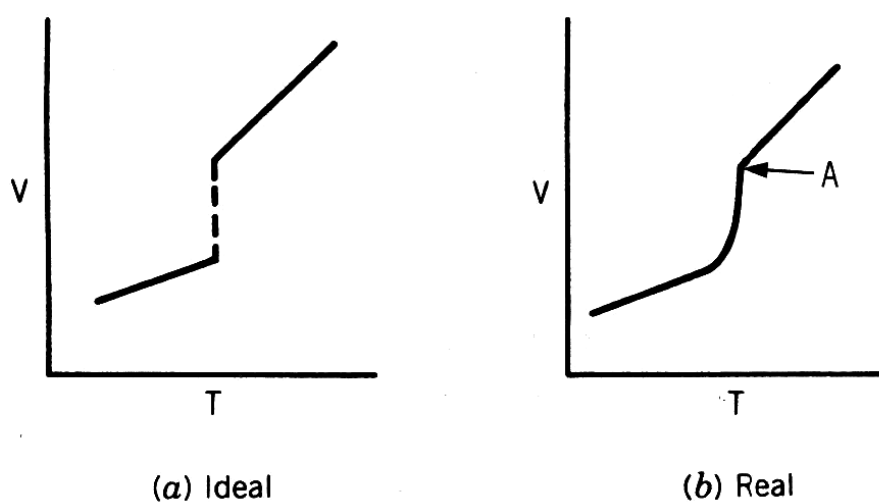


Figura 11. Comportamento dilatométrico da fusão de polímeros. (a) ideal, (b) real [3].

A energia livre de fusão, ΔG_f , é dada pela equação,

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad \text{Eq. 2}$$

onde ΔH_f e ΔS_f representam a entalpia molar e a entropia molar de fusão. Na temperatura de fusão, ΔG_f é igual a zero, e portanto

$$T_m = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad \text{Eq. 3}$$

Dessa forma, uma menor entropia ou uma maior entalpia de fusão elevam a T_m . Assim, as mudanças relativas em ΔH e ΔS ao se passar do estado amorfo para o cristalino determinam a temperatura de fusão do polímero.

1.5. Determinação da porcentagem de cristalinidade em polímeros, %C [3]

Há vários métodos para determinar a porcentagem de cristalinidade (%C) em polímeros. Um dos mais usados envolve a determinação da entalpia de fusão da amostra por métodos calorimétricos, tais como DSC. O calor de fusão por mol do material totalmente cristalino (ΔH_f°) pode ser estimado independentemente por experimentos de depressão do ponto de fusão [3]. A porcentagem de cristalinidade pode ser calculada por:

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Outro método, a difração de raios-X a alto ângulo (WAXD), também é utilizado para o cálculo da %C de polímeros. Nos difratogramas, além das linhas de difração de Bragg para a porção cristalina, há um halo amorfo causado pelas porções amorfas do polímero, o qual é

mais largo do que os picos cristalinos devido à desordem molecular. A %C é então calculada da seguinte forma:

$$\%C = \frac{A_c}{A_a + A_c} \quad \text{Eq. 5}$$

onde A_c e A_a representam a área sob a linha de difração de Bragg, para a porção cristalina, e o halo amorfo, respectivamente.

É importante ressaltar que esses métodos não fornecem o mesmo valor de porcentagem de cristalinidade para uma mesma amostra, mas em geral os valores possuem uma boa correlação [3].

1.6. A entalpia de fusão do cristal perfeito do acetato de celulose

O acetato de celulose é um derivado da celulose obtido pela substituição dos grupos hidroxilas por grupos acetilas (Figura 12), o que conduz à síntese de materiais com distintos graus de substituição (G.S.). O G.S. é o número médio de grupos acetilas por unidade glicosídica, de forma que um material completamente substituído terá um GS igual a 3 [12].

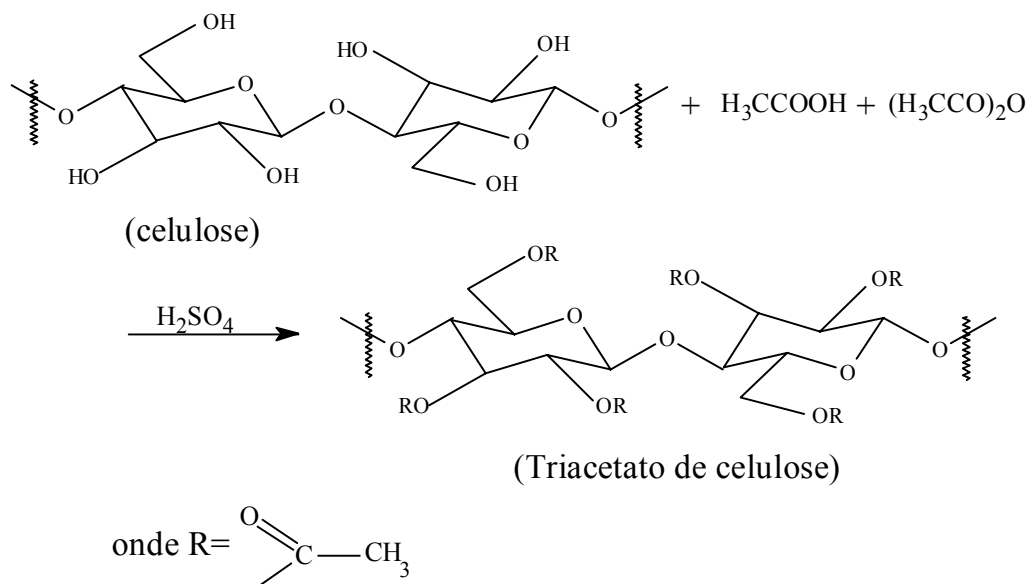


Figura 12. Esquema da produção do triacetato de celulose.

As propriedades físicas e químicas dos acetatos de celulose, como por exemplo a solubilidade e o grau de cristalinidade, dependem do GS. No caso da cristalinidade, a mesma aumenta com o grau de substituição do acetato de celulose. Isto ocorre porque no triacetato de celulose a substituição é mais uniforme o que permite um melhor empacotamento das cadeias [13].

Os acetatos de celulose são produzidos por duas rotas distintas: a rota homogênea e a rota heterogênea. Na rota homogênea, a celulose é acetilada por uma solução contendo ácido acético, anidrido acético e um catalisador, geralmente um ácido forte. Nessa metodologia, o acetato de celulose (CTA) produzido é solubilizado no meio reacional, o que causa mudanças morfológicas substanciais. Por outro lado, na rota heterogênea um diluente não inchante é adicionado e assim o CTA permanece insolúvel, havendo uma conversão direta da celulose em CTA sólido, mantendo assim a integridade das fibras e levando a um produto mais cristalino que aquele obtido pela rota homogênea. [14].

O conhecimento da cristalinidade dos acetatos de celulose, assim como qualquer outro polímero, é relevante porque a mesma influencia as propriedades mecânicas e químicas dos mesmos. Por exemplo, os diacetatos de celulose são mais biodegradáveis por serem mais amorfos do que os triacetatos [15].

No caso da entalpia de fusão de um cristal perfeito para os derivados acetilados da celulose, vários valores foram propostos na literatura. Os primeiros a propor um valor para o ΔH_f° para o acetato de celulose foram Takahashi et al. (1979), os quais encontraram um ΔH_f° de 34,3 J/g através da técnica de abaixamento do ponto de fusão, por DSC, utilizando um sistema composto por CTA e dibutilftalato (diluente) [16]. Em seu trabalho, Takahashi et al. notaram que o aumento da fração molar do diluente levava a uma menor endoterma de fusão do sistema CTA-diluente. Dessa forma, esses autores utilizaram a equação de Flory [17] para a depressão do ponto de fusão de um sistema polímero-diluente, a qual é mostrada na equação 6:

$$\frac{1/T_m - 1/T_m^\circ}{v_1} = \frac{R}{\Delta H_f^\circ} \frac{V_u}{V_1} \left(1 - \frac{BV_1}{R} \frac{v_1}{T_m} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

onde T_m e T_m° são respectivamente as temperaturas de fusão do sistema polímero-diluente e polímero puro, ΔH_f° é o calor de fusão do cristal perfeito do polímero, v_1 é a fração molar do diluente, V_u e V_1 são os volumes molares de uma unidade monomérica e do diluente, respectivamente, e B é a densidade de energia coesiva. O valor de T_m° utilizado por Takahashi et al (306 °C) para o cálculo de ΔH_f° , segundo os autores, foi obtido por Malm et al. [18].

Posteriormente (1991), Sun e Cabasso [19], utilizando DSC, encontraram um valor de 11,3 J/g, para um cristal perfeito de diacetato de celulose, através da relação entre ΔH_f e a mudança da capacidade calorífica (ΔC_p) na temperatura de transição vítrea (T_g) (Figura 13). De acordo com os autores, esse valor, muito baixo em relação àquele encontrado por Takahashi et al., seria devido a uma estrutura mais imperfeita dos cristais de acetato de celulose comercial que foram utilizados.

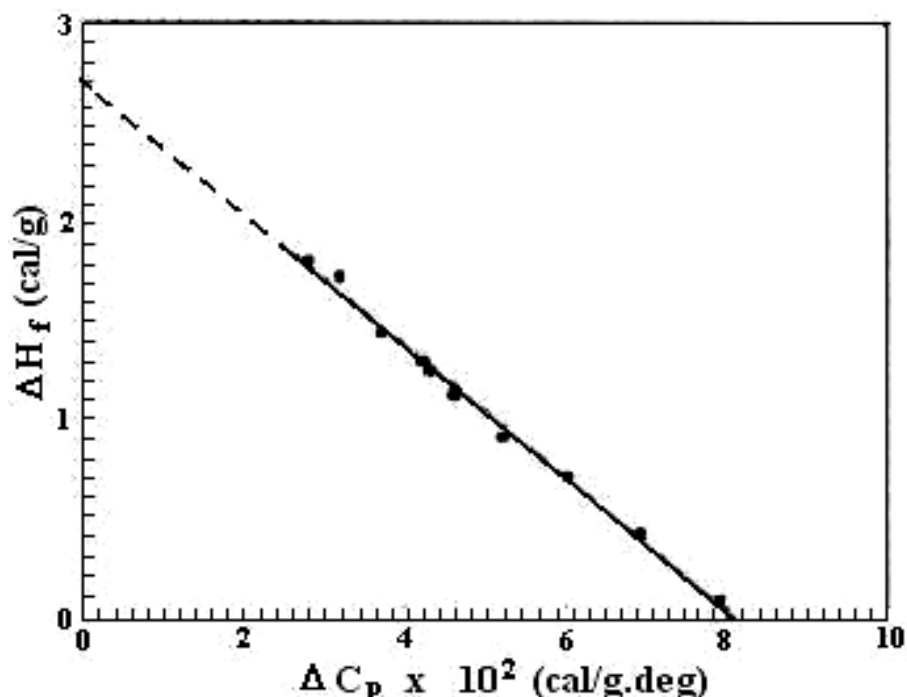


Figura 13. Entalpia de fusão de amostras de acetato de celulose comercial em função de sua variação de capacidade calorífica na temperatura de transição vítrea [19].

Em 1999, no congresso Macromolecules' 99, em Bath - Inglaterra, Rodrigues Filho et al. [20] propuseram o valor de 48,8 J/g para o ΔH_f° do CTA. Para obter tal valor os autores utilizaram o conceito de acessibilidade [21], segundo o qual uma vez que a absorção de água ocorre quase que totalmente nas áreas amorfas, quanto maior o caráter amorfo do material maior a absorção de água pelo mesmo. Assim, a partir da relação entre a entalpia de fusão e a entalpia de saída de água de diversas amostras de acetato de celulose (Figura 14), os autores encontraram o valor de ΔH_f° pela extrapolação de ΔH_f para o valor nulo de entalpia de saída de água. Esse valor, que foi utilizado recentemente [22], parece ser mais correto que os calculados anteriormente [16, 19] uma vez que valores de ΔH_f para algumas amostras descritas nesse trabalho eram superiores aos valores de ΔH_f° calculados por Takahashi et al. [16] e Sun e Cabasso [19].

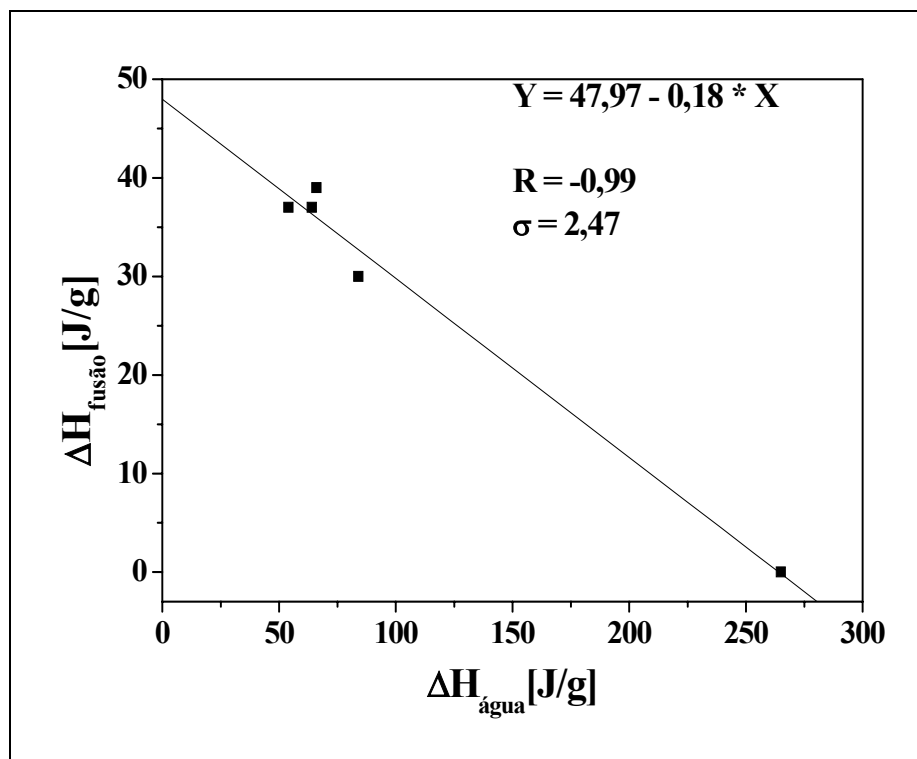


Figura 14. Variação da entalpia de fusão em função da entalpia de saída de água de amostras de acetato de celulose [20].

Recentemente, no X International Macromolecular Colloquim (2005) [23], Cerqueira et al. comparam os valores de entalpias de fusão de diversos acetatos de celulose com as cristalinidades dos mesmos (Figura 15), obtidas por WAXD, chegando ao valor de 56,3 J/g para o ΔH_f° do acetato de celulose. Este valor pode ser considerado, dentro do erro experimental, próximo àquele apresentado em Bath (48,8 J/g) e apontou a necessidade de discussões posteriores uma vez que se contrapôs àqueles de Takahashi et al. [16] e Sun e Cabasso [19].

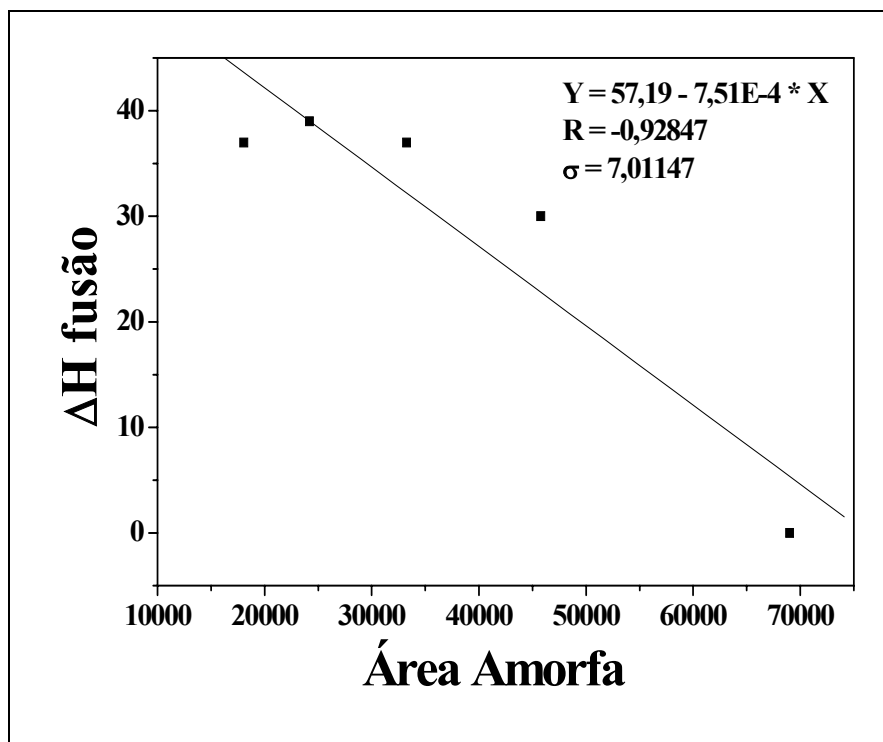


Figura 15. Entalpias de fusão de amostras de acetato de celulose em função das áreas amorfas calculadas a partir de seus difratogramas de WAXD.

A presente dissertação tem como objetivo determinar um novo valor para a entalpia de fusão para um cristal perfeito de acetato de celulose dada a controvérsia dos dados disponíveis na literatura para o ΔH_f° desses materiais. As técnicas experimentais para obter o ΔH_f° do acetato de celulose foram DSC e WAXD.

2. Experimental

2.1. Acetilação Heterogênea

As amostras de acetato de celulose foram preparadas utilizando as seguintes fontes de celulose:

- celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar purificado;
- papel de filtro Whatman 4;
- pastas de celulose cedidas pela Rhodia S.A. (Santo André – SP)
 - o IMP-FLORANIER-FDL (pinheiro/sulfito) – EUA;
 - o LW-ACET (eucaliptus/Kraft) – LENÇÓIS PAULISTA-SP.

O bagaço de cana-de-açúcar foi purificado de acordo com a seguinte metodologia [22]:

O bagaço, triturado e seco, foi deixado por 24 horas em água destilada. Após esse período, essa mistura foi filtrada e adicionou-se então uma solução 0,25 mol.L⁻¹ de NaOH ao bagaço. Essa mistura foi mantida à temperatura ambiente por 18 horas, sendo filtrada após esse período. O bagaço foi então colocado sob refluxo por três horas numa mistura contendo 20% de ácido nítrico em etanol, sendo essa mistura trocada a cada hora. Após o refluxo, a mistura foi filtrada a vácuo, e a celulose obtida foi lavada com água destilada até que se obtivesse um pH neutro.

O bagaço foi colocado para secar em estufa a 105°C durante 3 horas.

Esses materiais foram acetilados de acordo com a metodologia desenvolvida por Rodrigues Filho et al.[22], conforme o procedimento a seguir:

Adicionou-se uma solução contendo 16 mL de ácido acético glacial, 24 mL de tolueno e 0,40 mL de ácido perclórico a 1 g de celulose triturada e agitou-se por 10 minutos. Após esse período a solução sobrenadante foi separada da celulose, e ao sobrenadante foram adicionados 15 mL de anidrido acético. Retornou-se esta solução ao frasco contendo a pasta, e agitou-se novamente a mistura, a qual foi deixada em repouso. Deve-se observar que o anidrido acético foi adicionado à solução sobrenadante e não diretamente sobre a mistura contendo celulose. Esse procedimento dilui o anidrido acético evitando que este, ao entrar em contato direto com

a celulose, hiperacetile algumas regiões da celulose. Assim, garante-se que a celulose seja acetilada mais uniformemente [24].

Foram produzidos acetatos a partir da celulose do bagaço de cana de açúcar com os seguintes tempos de acetilação:

- celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar purificado – 24 horas (bag24) e 48 horas (bag48)
- papel de filtro Whatman 4 – 24 horas (papel)
- IMP-FLORANIER-FDL (pinheiro/sulfito) – 48 horas (EUA)
- LW-ACET (eucaliptus/Kraft) – 48 horas (lençóis)

A diferença dos tempos de acetilação é devida à necessidade de se obter materiais com diferentes cristalinidades.

Decorrido o tempo de acetilação, adicionou-se 50 mL de etanol à mistura e água destilada até que não houvesse mais precipitação. Filtrou-se a mistura a vácuo, e lavou-se a mistura com água destilada até que se obtivesse um pH neutro. Lavou-se novamente com 50 mL de etanol. O filtrado foi então seco em estufa por 4 h a 105 °C. Após seco o material foi triturado.

2.2. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR foram realizados num aparelho BOMEM MB103C3, com o material transformado em pastilha com KBr. Foram feitas 30 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Os experimentos foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-SP.

2.3. Determinação do Grau de Substituição (GS)

A determinação da quantidade de grupos acetilas foi realizada utilizando o método desenvolvido por Hurtubise [14, 25], no qual a razão entre as absorbâncias das bandas de estiramento C=O (1750 cm^{-1}) e OH (3400 cm^{-1}) está relacionada com a porcentagem de grupos acetila do acetato de celulose. Essas bandas foram previamente ajustadas à mesma

linha de base e altura da banda localizada a 1060 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C–O do anel de glicopirranose. Essa relação é mostrada na figura 16:

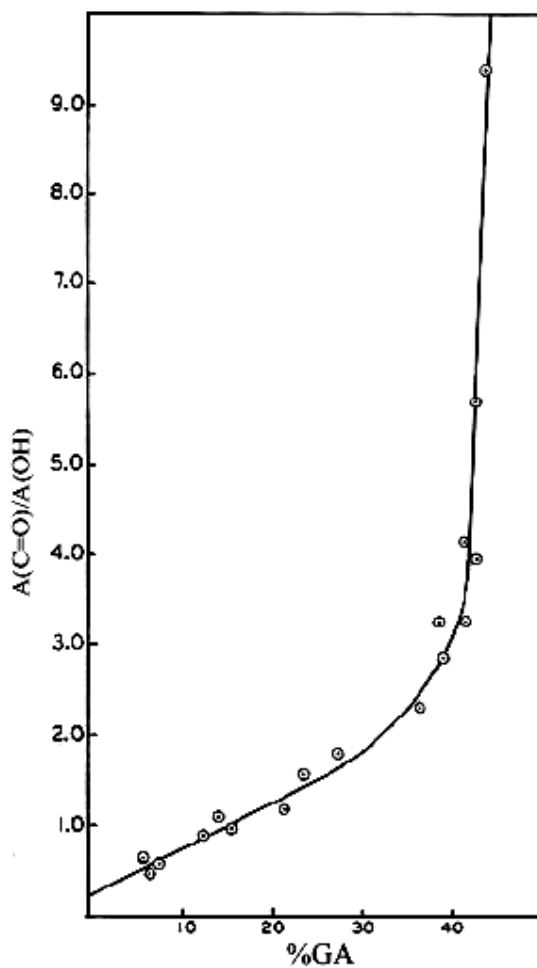


Figura 16. Razão entre as absorvâncias das bandas C=O e OH versus a porcentagem de grupos acetila de acetato de celulose [25].

O valor de %GA se relaciona com o GS da seguinte forma:

$$\%GA = \left(\frac{43xGS}{162 + 42xGS} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Rearranjando-se essa equação temos:

$$GS = \left(\frac{162 \cdot \%GA}{43 \cdot 100 - 42 \cdot \%GA} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

2.4. Difração de Raios-X a Alto Ângulo (WAXD)

Os experimentos foram realizados com as amostras na forma de pó, em um aparelho Rigaku Rotaflex RU 200B numa velocidade de 4°/min, empregando-se a radiação K α Cu com 50 KV e 100 mA e filtro de Ni.

Os difratogramas obtidos foram deconvoluídos em picos e halos referentes às contribuições das regiões amorfas e cristalinas. Essas deconvoluções foram realizadas utilizando a função Pseudo-Voigt do programa Origin® 7.0, apresentada a seguir:

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{\frac{-4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right] \quad \text{Eq. 9}$$

onde w é a largura a meia altura do máximo;

A é a sua área;

m_u é um fator que determina o formato da curva, variando entre zero (tendendo a uma Gaussiana) e um (tendendo a uma Lorentziana);

y é a intensidade de espalhamento;

y_0 é a intensidade de espalhamento da linha de base para o sistema;

x é o ângulo 2 θ ;

x_c é o ângulo 2 θ onde está o máximo de espalhamento para a curva.

2.5. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os experimentos foram efetuados num aparelho Dupont 2100, com velocidade de varredura de 20 °C/min e fluxo de nitrogênio de 50 cm³/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

De acordo com os espectros de FTIR, todas as amostras de celulose foram convertidas em acetato de celulose uma vez que todas apresentaram uma banda a 1750 cm^{-1} , a banda de estiramento do grupo carbonila, a qual não ocorre na celulose não substituída. A Figura 17 mostra os espectros de FTIR dos acetatos de celulose.

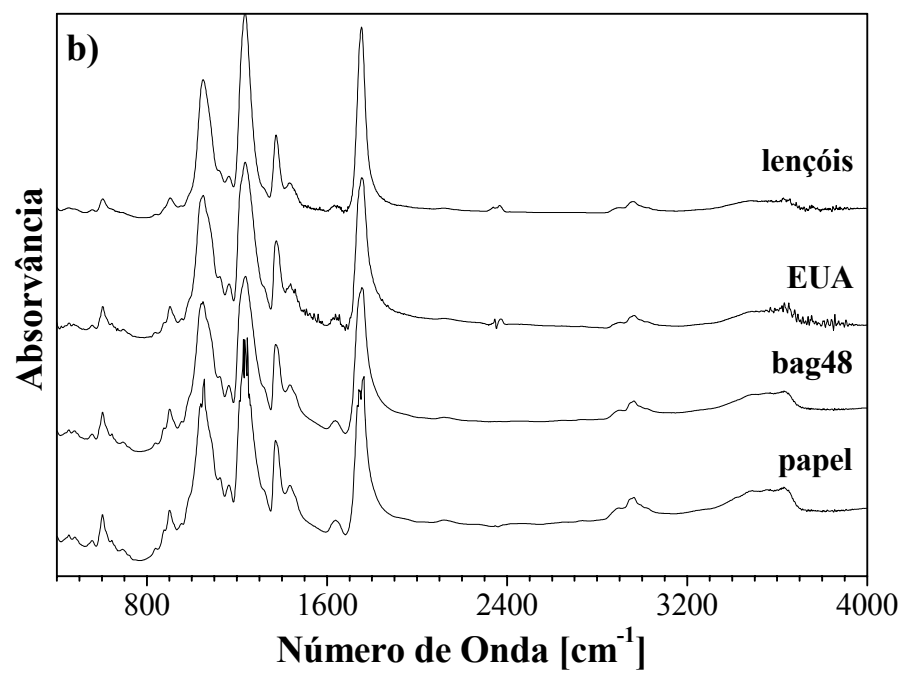
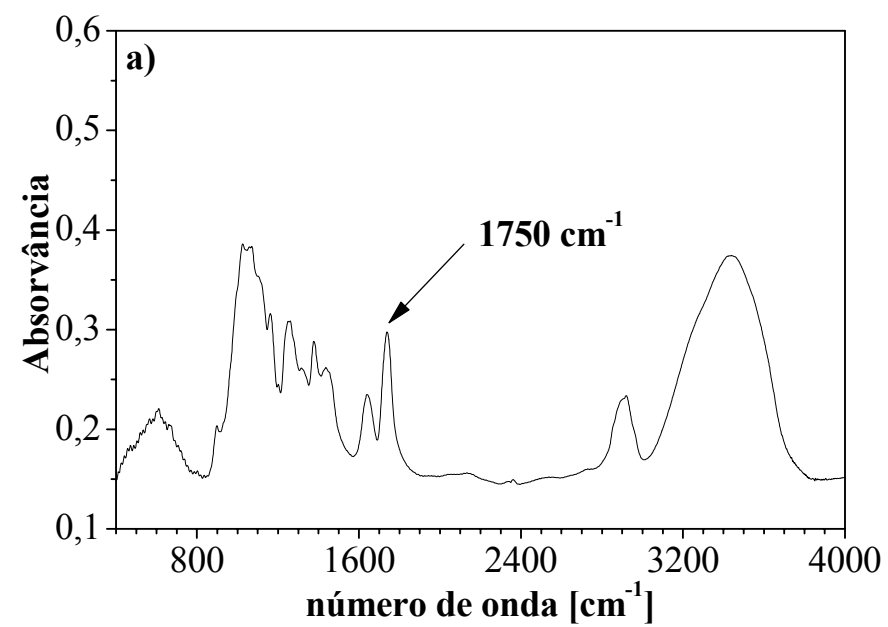


Figura 17. FTIR das amostras de acetato de celulose. a) bag24; b) lençóis, EUA, bag48 e papel.

3.2. Determinação do Grau de Substituição – GS

O GS dos acetatos de celulose produzidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. GS dos acetatos de celulose estudados.

material	GS
bag24	0,79
bag48	2,79
papel	2,68
lençóis	2,80
EUA	2,78

Observa-se que com exceção da amostra bag24, todos os materiais são triacetatos de celulose, apresentando valores próximos de GS.

3.3. WAXD – Difração de Raios-X a alto ângulo

A figura 18 apresenta os padrões de WAXD dos materiais.

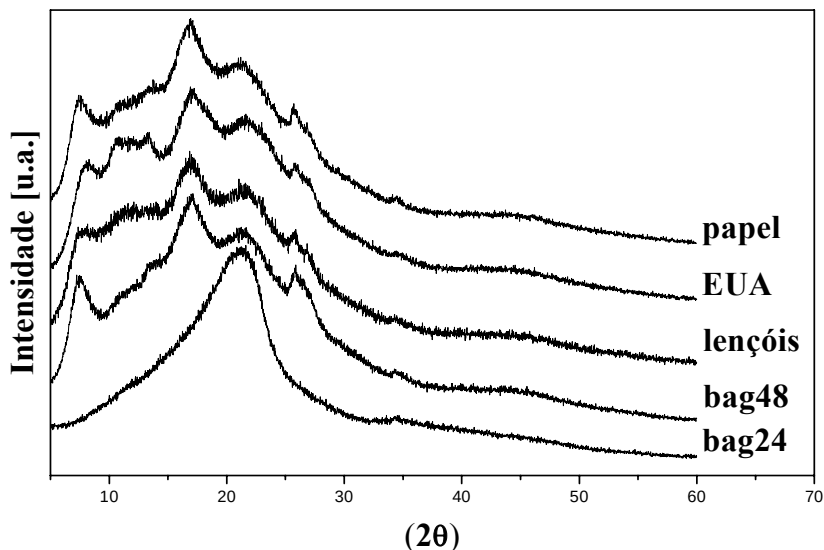


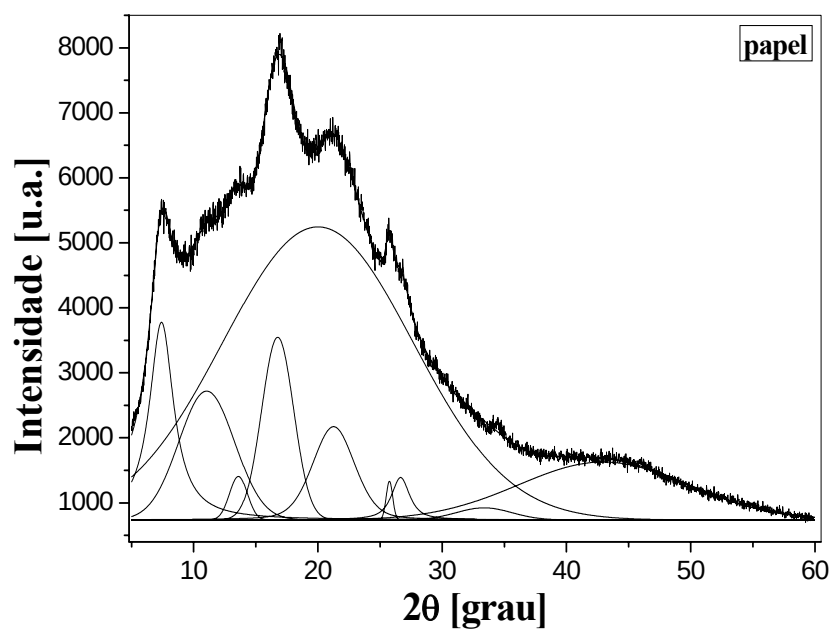
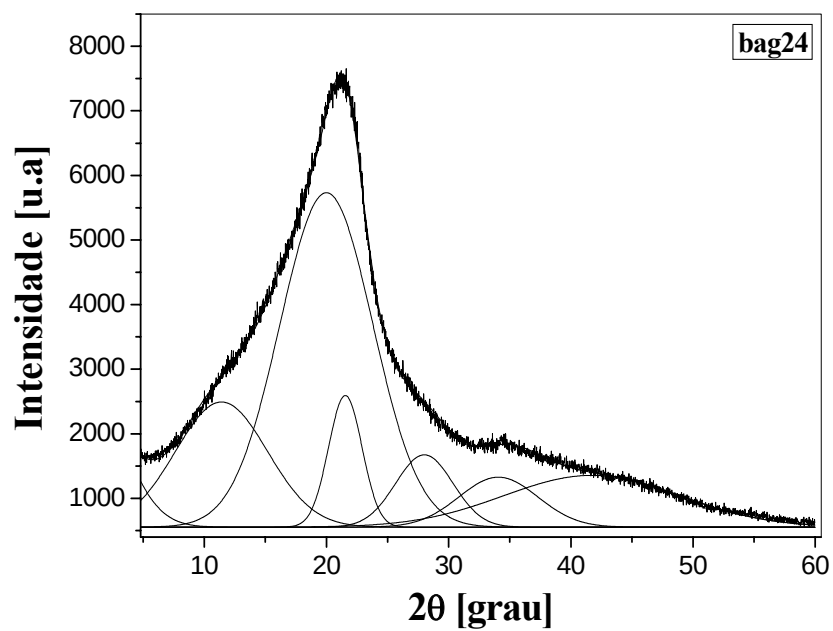
Figura 18. Difratomogramas dos acetatos de celulose produzidos [23].

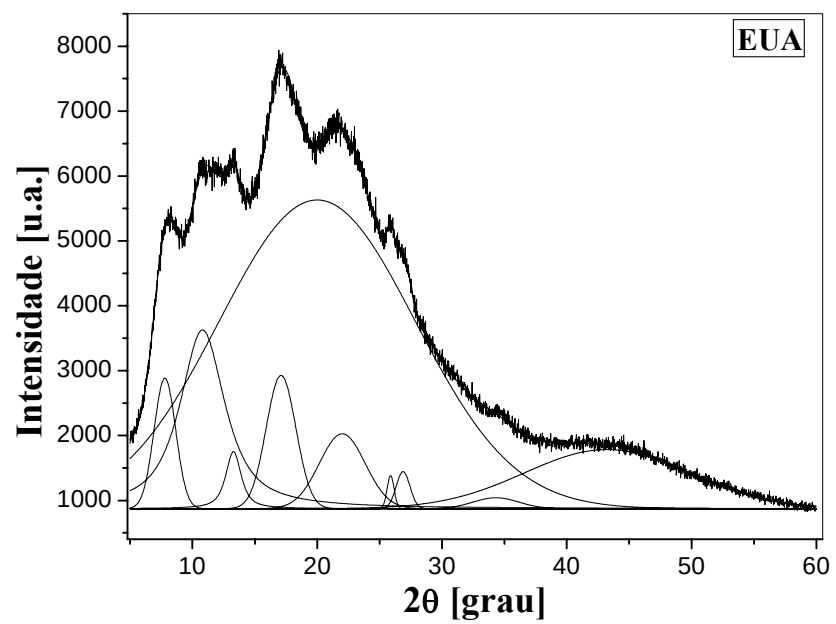
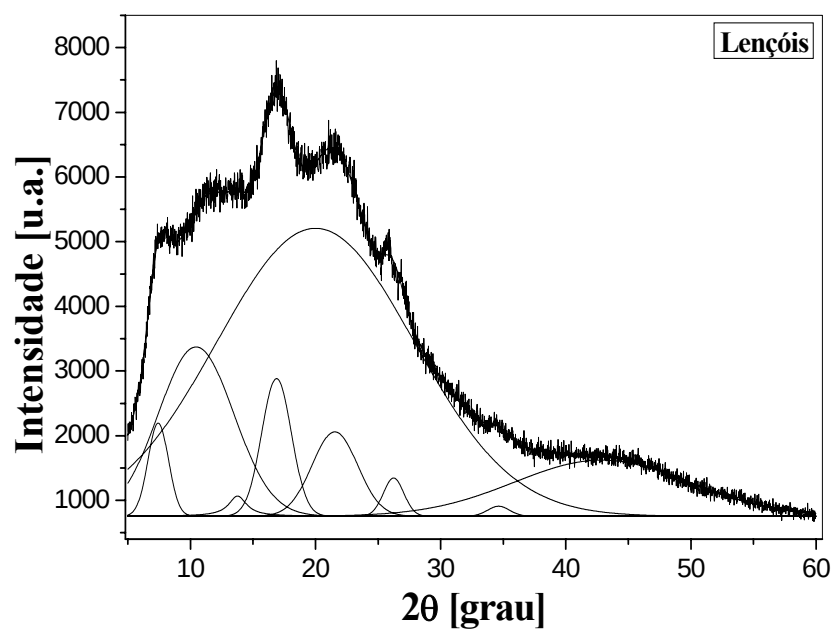
Pode-se observar que todos os materiais apresentam padrões de difração semicristalinos, exceto pelo bagaço acetilado por 24 horas que apresenta um padrão fundamentalmente amorfo.

Em geral, ao se considerar o modelo de duas fases (amorfo/cristalino), os difratogramas de materiais semicristalinos são deconvoluídos como um halo largo, correspondente à região amorfa do material, conhecido com halo de van der Waals ou halo amorfo, o qual se localiza por volta de 20° e está presente em todos os polímeros orgânicos [8]. Alguns polímeros apresentam ainda um máximo por volta de 10°, chamado de halo de baixo (low) van der Waals, o qual também seria devido à difração amorfa. Esse máximo corresponderia à existência de regiões com agregados de segmentos de cadeias paralelas [5,7,8]. A difração cristalina seria então representada por picos mais estreitos [27].

No primeiro conjunto de deconvoluções, foi proposto baseando-se no padrão de espalhamento da amostra bag24, no qual a área do máximo a 21° foi mantida no maior valor possível para, pois esta amostra apresenta um padrão de espalhamento tipicamente amorfo. A

deconvolução dos demais difratogramas seguiu o mesmo princípio. Este conjunto de deconvoluções é mostrado na figura 19.





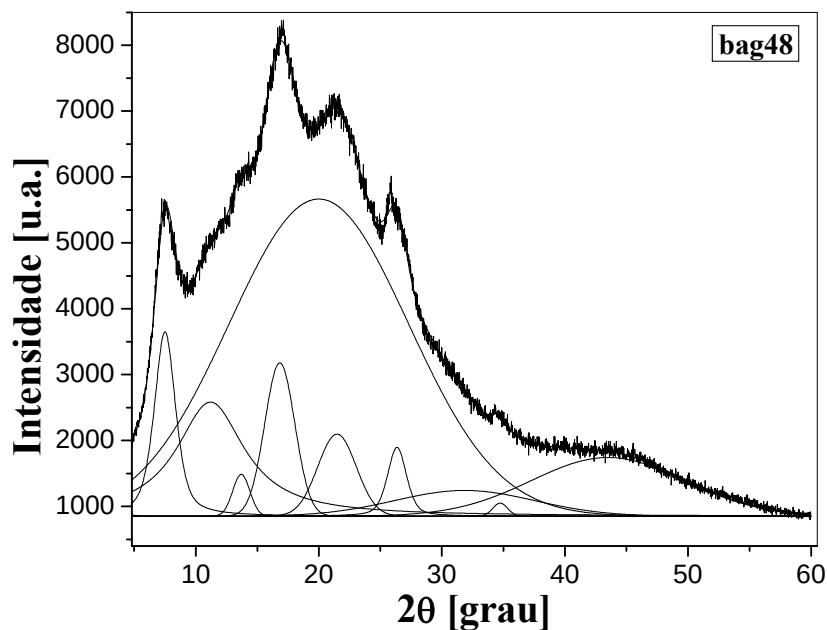


Figura 19. Primeiro conjunto de deconvoluções dos difratogramas das amostras de acetato de celulose.

Após a deconvolução, foram testadas hipóteses para determinar quais seriam os picos representando as contribuições do cristalino e do amorfo, respectivamente. Para que se testasse esses modelos, foram produzidos gráficos da área cristalina em função da área amorfa, uma vez que de acordo com o modelo de duas fases, caso a deconvolução seja válida, tal gráfico deve apresentar uma relação linear decrescente.

As hipóteses foram:

- a) área amorfa: área do halo em 21°; área cristalina: soma das áreas de 8° a 22°, conforme mostra a figura 20.

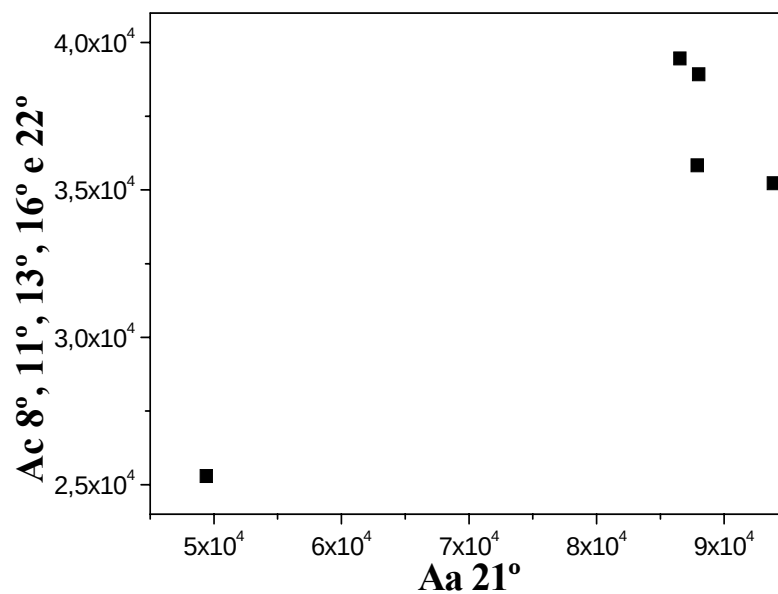


Figura 20. Relação entre Área amorfa em 21° e Área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 16° e 22°. 1° conjunto de deconvoluções.

b) Área amorfa: área do halo em 21°; área cristalina: soma das áreas entre 8° e 16°, conforme mostra a figura 21.

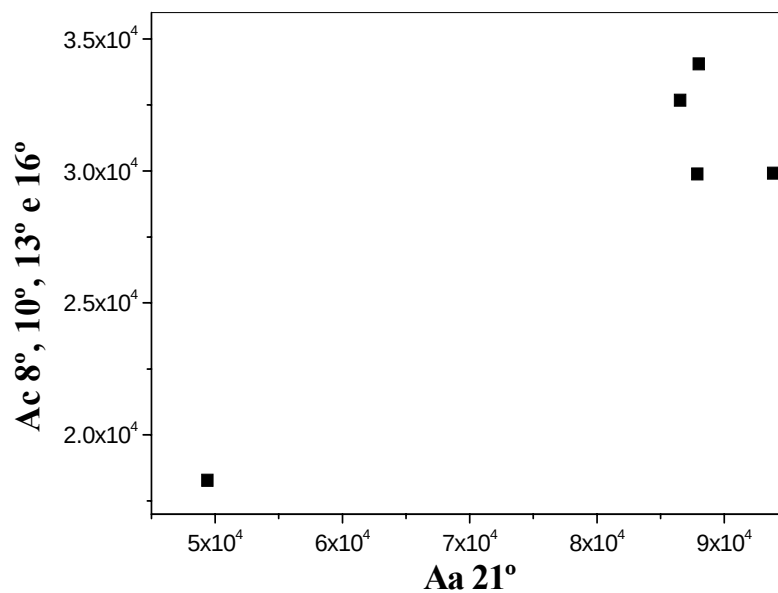


Figura 21. Relação entre área amorfa em 21° e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 13° e 16°. 1° conjunto de deconvoluções.

- c) Como o padrão de difração do acetato de celulose apresentou dois halos, 11° e 21°, os quais ocupam praticamente todo o difratograma de raios-X, e esse difratograma é fundamentalmente amorfo, testou-se a hipótese em que o halo em 11° faz parte da contribuição do amorfo. Dessa forma, foi proposta a seguinte hipótese: área amorfa: área dos máximos em 11° e 21°; área cristalina: soma das áreas dos máximos em 8°, 13° e 16° (Figura 22);

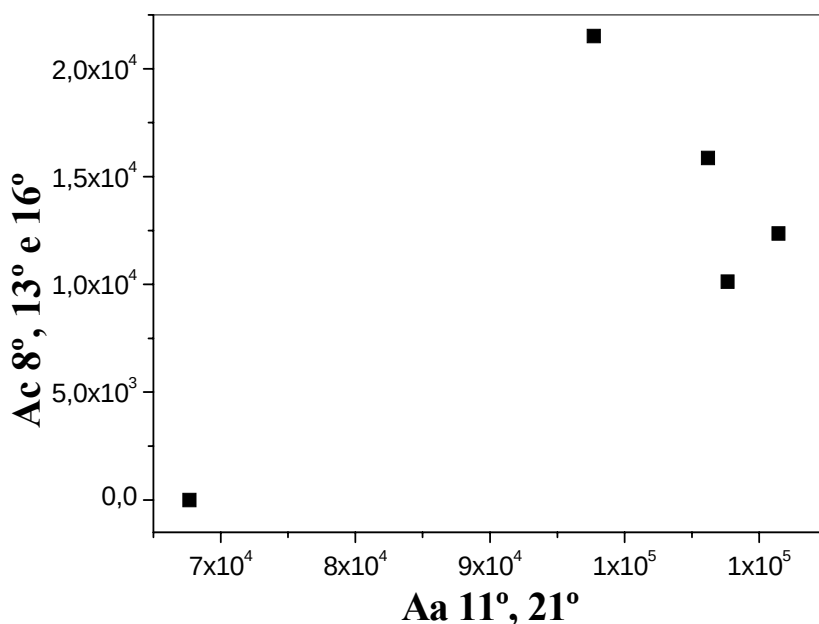
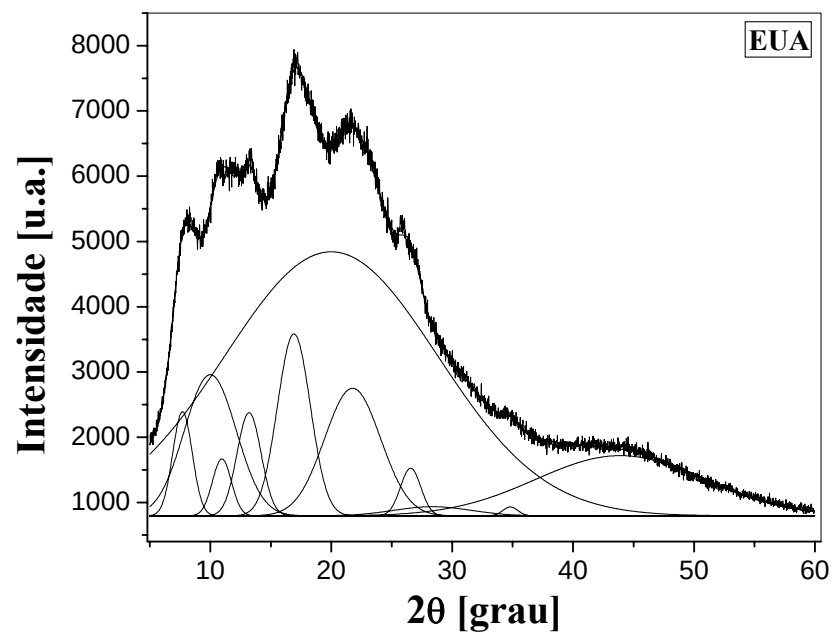
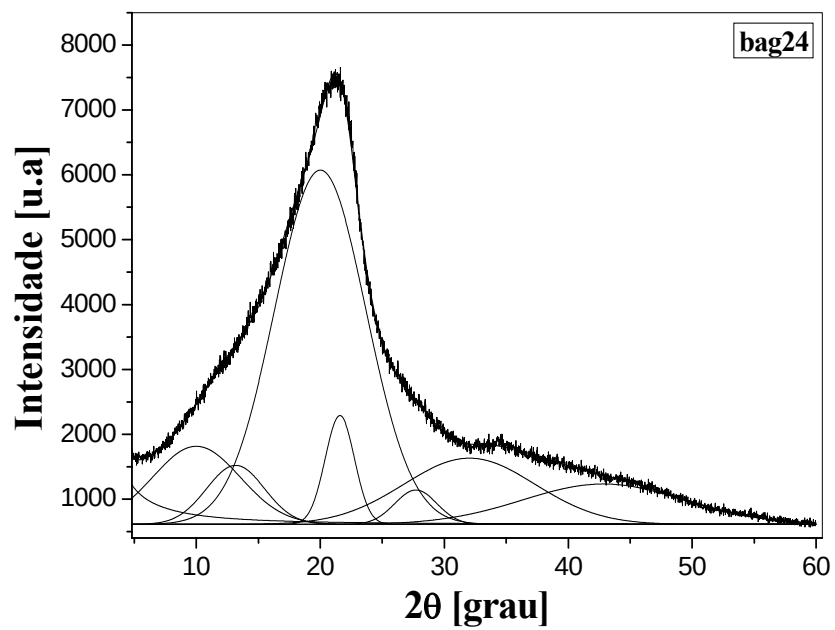
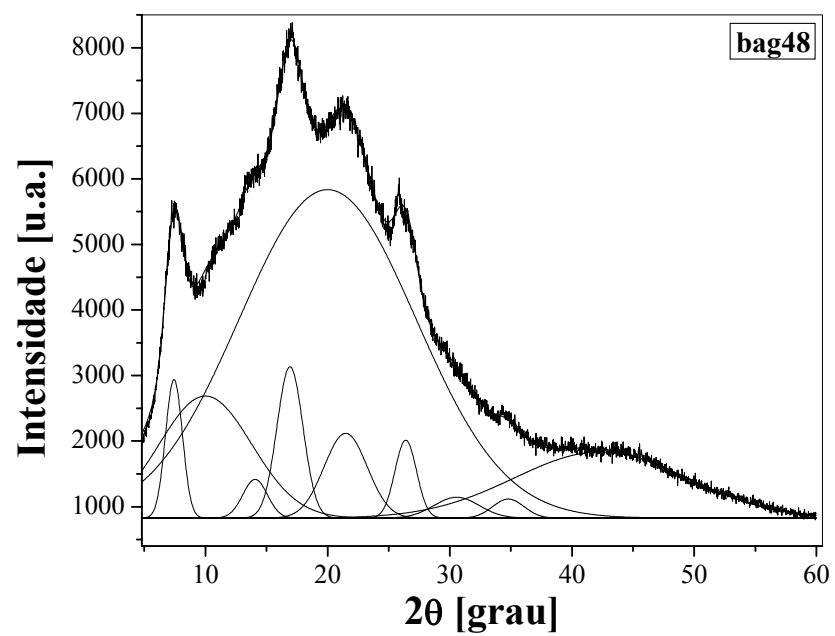
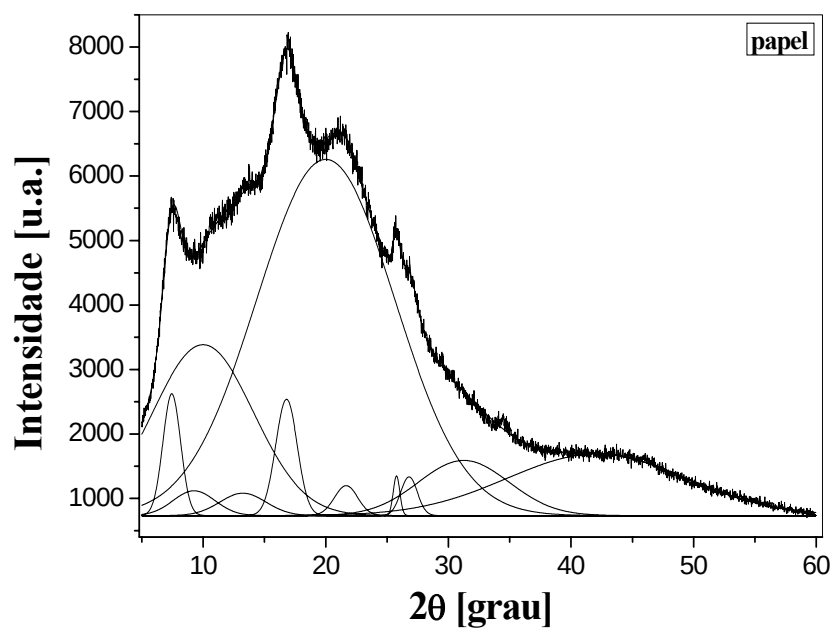


Figura 22. Relação entre área amorfa, somas dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°. 1° conjunto de deconvoluções.

Como pode se observar, nenhuma dessas hipóteses apresentou o comportamento esperado, o que é provavelmente devido à consideração errônea de que os padrões de todas as amostras apresentam são tipicamente amorfos.

A seguir, foi proposta uma outra forma de deconvolução, na qual os máximos em 11° e 21° foram mantidas no maior valor possível para a amostra bag24, o qual é tipicamente amorfo. Após a deconvolução do padrão da amostra bag24 os outros padrões foram deconvoluídos utilizando-se essa mesma consideração. Essa proposta é mostrada na figura 23.





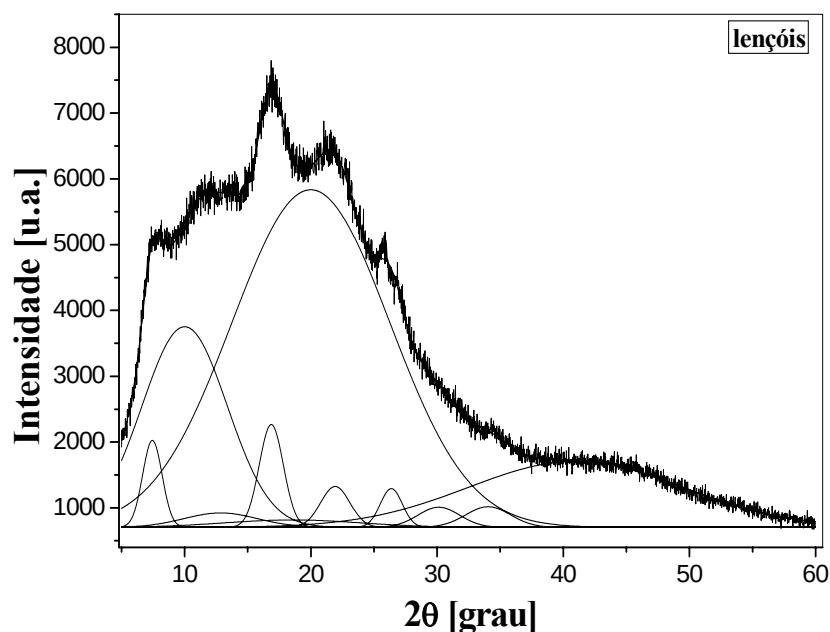


Figura 23. Segundo conjunto de deconvoluções.

Esse modelo de deconvolução também foi testado, plotando-se gráficos da área cristalina em função da área amorfa, de acordo com as seguintes hipóteses:

- a) Área amorfa: soma dos máximos em 11° e 21°; área cristalina: soma dos máximos em 8°, 13°, 16° e 22° (Figura 24)

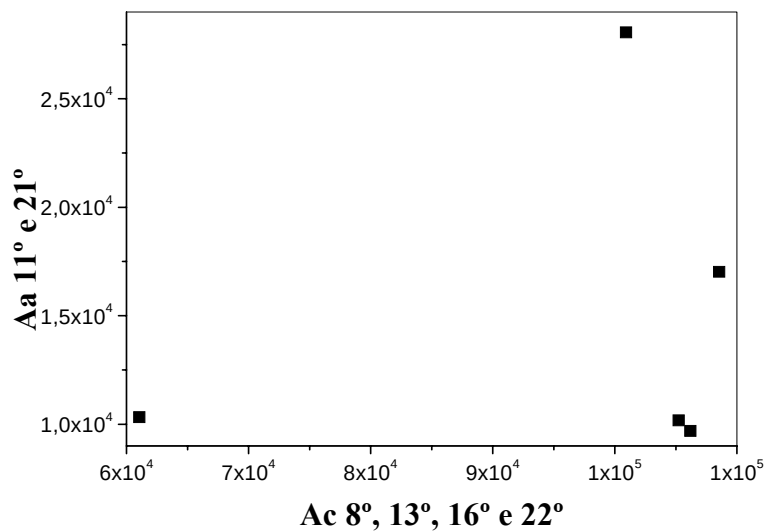


Figura 24. Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13°, 16° e 22°. 2º Conjunto de deconvoluções.

- b) Área amorfa: soma dos máximos em 11° e 21°; área cristalina: soma dos máximos em 8°, 13° e 16° (Figura 25).

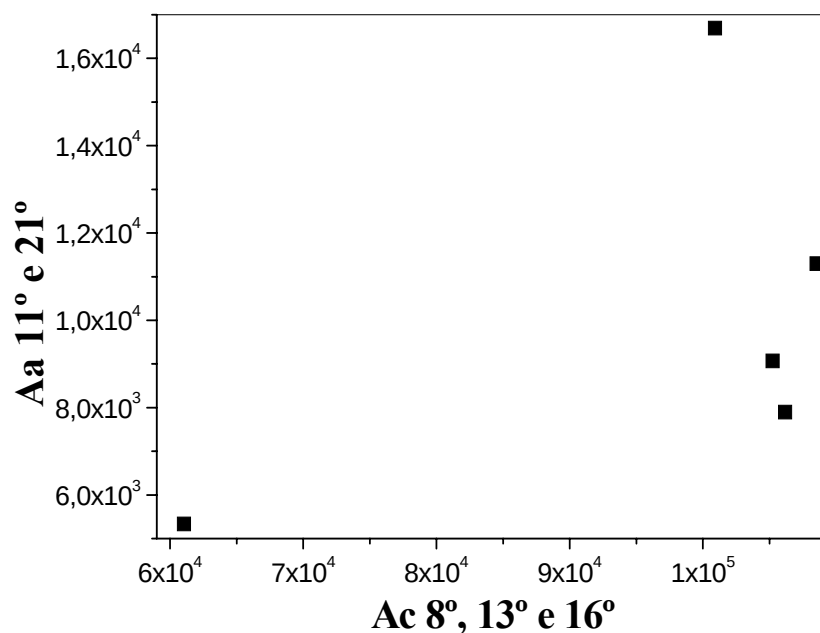
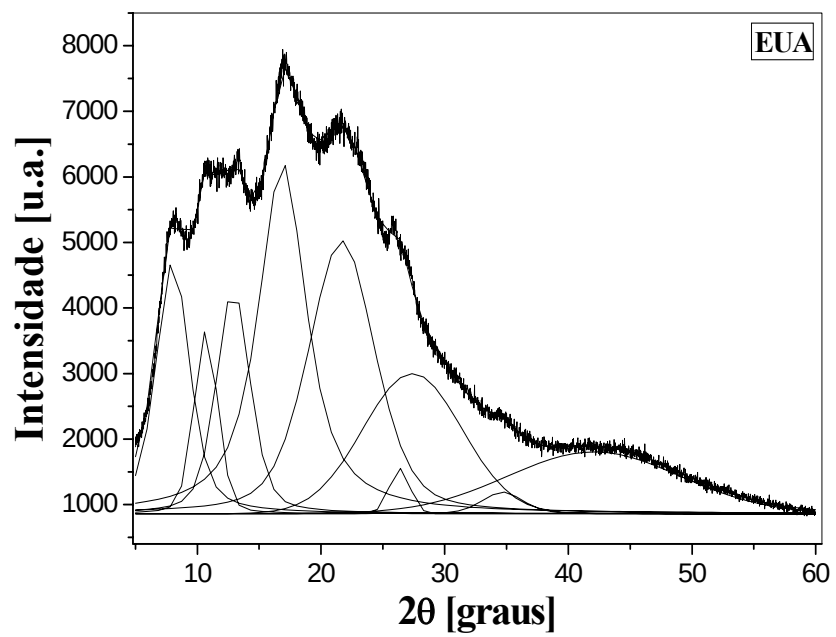
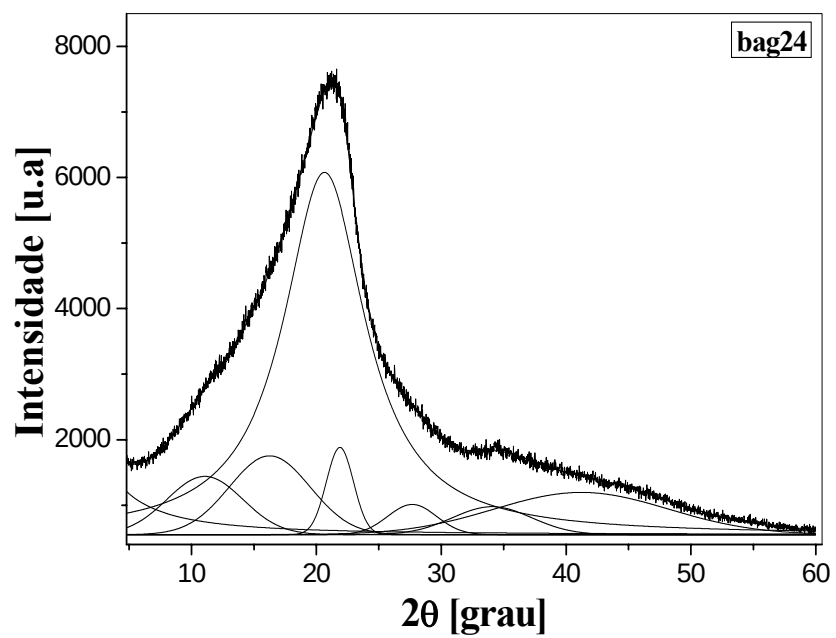
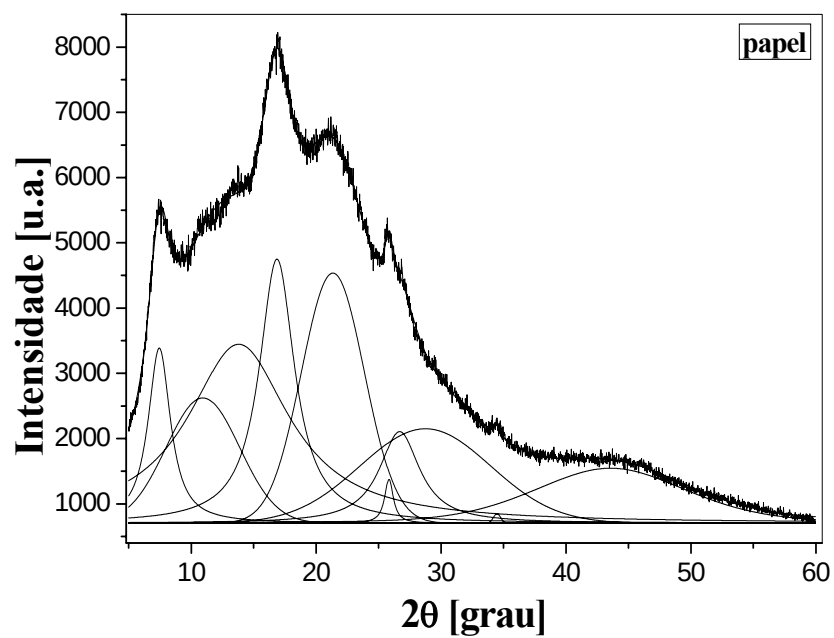
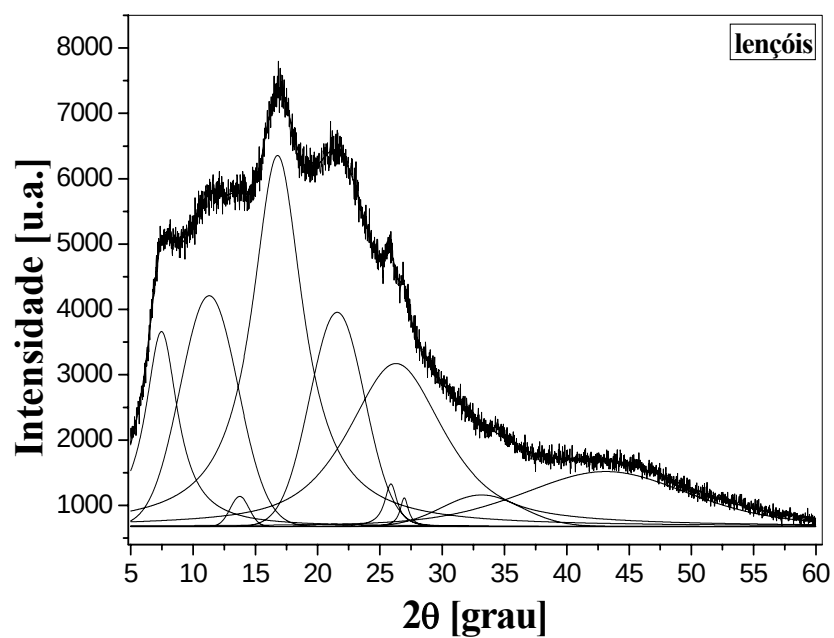


Figura 25. Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°. 2º conjunto de deconvoluções.

De acordo com os gráficos apresentados, novamente a relação esperada para o modelo de duas fases não foi encontrada, ou seja, o processo de deconvolução utilizado não satisfaz o modelo de duas fases.

Para as duas hipóteses de deconvolução anteriores utilizou-se o conceito errôneo de que todas as amostras apresentariam padrões tipicamente amorfos. Dessa forma, no terceiro método de deconvolução utilizado, o valor para a área do máximo em 21° não foi tão grande, nem a largura a meia altura desse máximo foi tão larga quanto nas propostas anteriores, ou seja, considerou-se que a porção de amorfo era menor e mais ordenada. Esse modelo é apresentado na Figura 26.





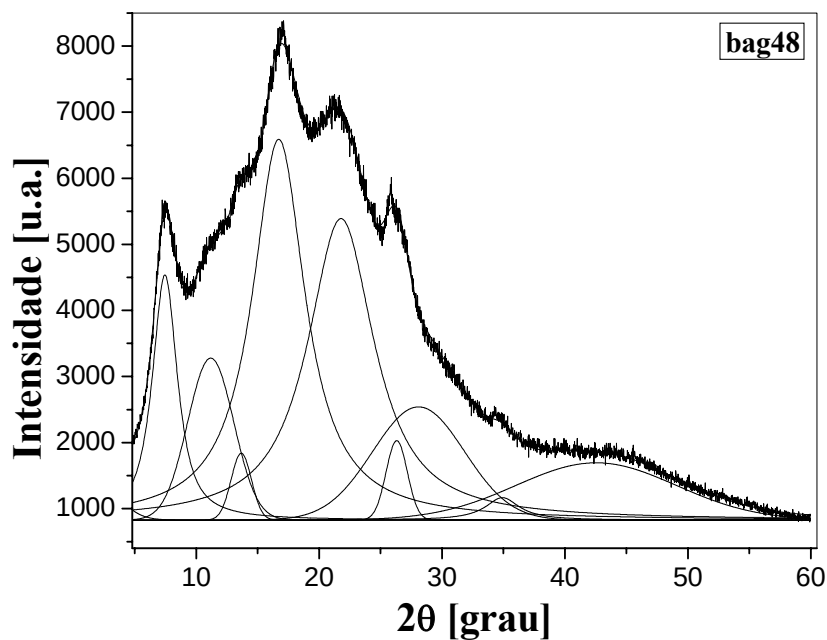


Figura 26. Terceiro conjunto de deconvoluções.

Novamente algumas hipóteses para os valores das áreas referentes aos valores das áreas cristalina e amorfa foram propostas.

a) área amorfa: área do halo em 21°; área cristalina: soma da área dos picos entre 8° e 16° (Figura 27).

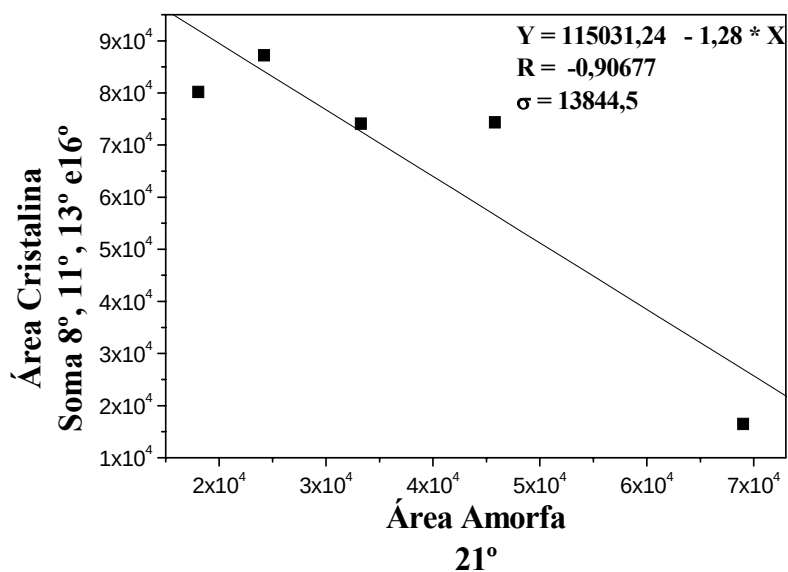


Figura 27. Relação entre área amorfa em 21° e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 11°, 13° e 16°.

b) área amorfa: área dos máximos em 11° e 21°; área cristalina: soma da área dos picos entre 8° e 16°, com exceção do pico em 11° (Figura 28).

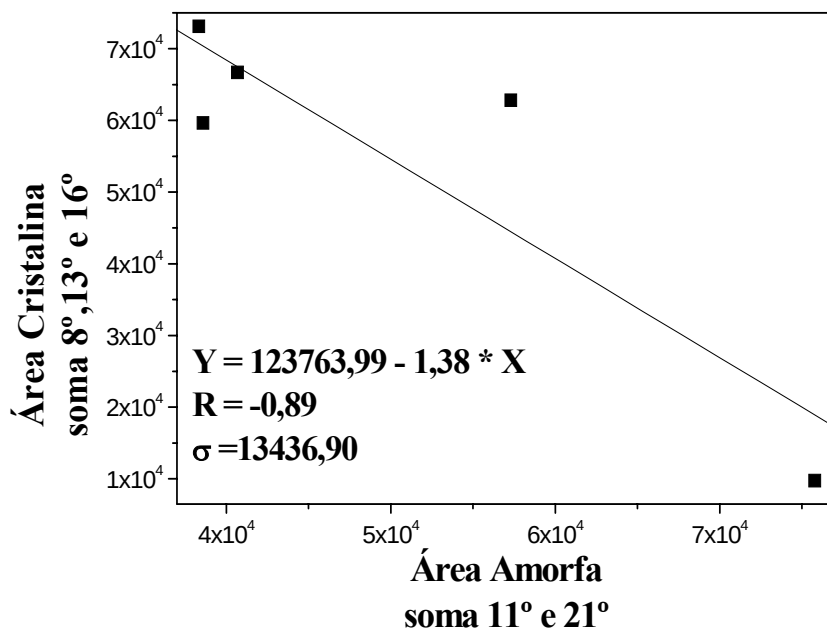


Figura 28. Relação entre área amorfa, soma dos máximos em 11° e 21°, e área cristalina, soma dos máximos em 8°, 13° e 16°.

Observa-se para as duas hipóteses uma relação linear entre as áreas cristalina e amorfa obtidas da deconvolução dos difratogramas de WAXD dos materiais, indicando que esta deconvolução é válida para o modelo de duas fases. A hipótese em que a área amorfa é expressa pela área em 21° será tratada daqui por diante por hipótese 1 e a hipótese em que a área amorfa é expressa pela área em 11° e 21° será tratada como hipótese 2. As áreas amorfas e cristalinas dos padrões de difração de raios-X das amostras de acetato de celulose para ambas as hipóteses são mostradas na tabela 3.

Tabela 3. Áreas amorfas e cristalinas dos padrões de difração de raios-X das amostras de acetato de celulose.

	Hipótese 1		Hipótese 2	
	Aa	Ac	Aa	Ac
bag 24h	69.015,9	16.509,0	75.780,6	9.744,3
bag 48h	45.786,4	74.318,6	57.296,3	62.808,7
Lençois P.	18.047,3	80.163,0	38.576,8	59.633,4
pap24	24.197,4	87.237,3	38.327,2	73.107,6
USA	33.262,3	74.101,5	40.674,2	66.689,7

3.4. DSC – Calorimetria diferencial exploratória.

A figura 29 apresenta resultados típicos de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) para uma amostra de triacetato de celulose [3].

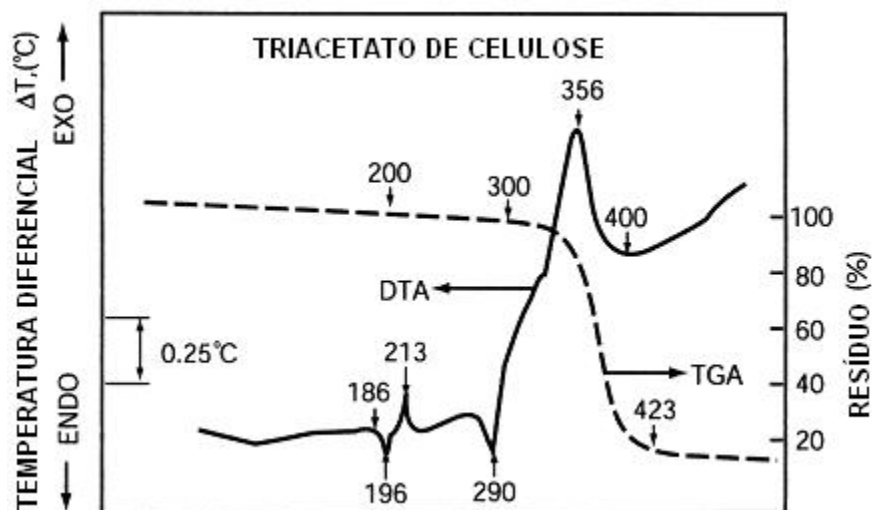


Figura 29. Resultados de DTA e TGA para o triacetato de celulose [3].

Os resultados da figura 29 mostram que o material apresenta T_m em 290° C. Os resultados de DTA mostram ainda uma transição exotérmica e outra endotérmica em 356°C e 400°C, respectivamente [3]. Essas duas ultimas transições correspondem à degradação do material, correspondendo à perda de massa mostrada por TGA [3].

Os termogramas obtidos por DSC para as amostras estudadas nessa dissertação são apresentados na figura 30.

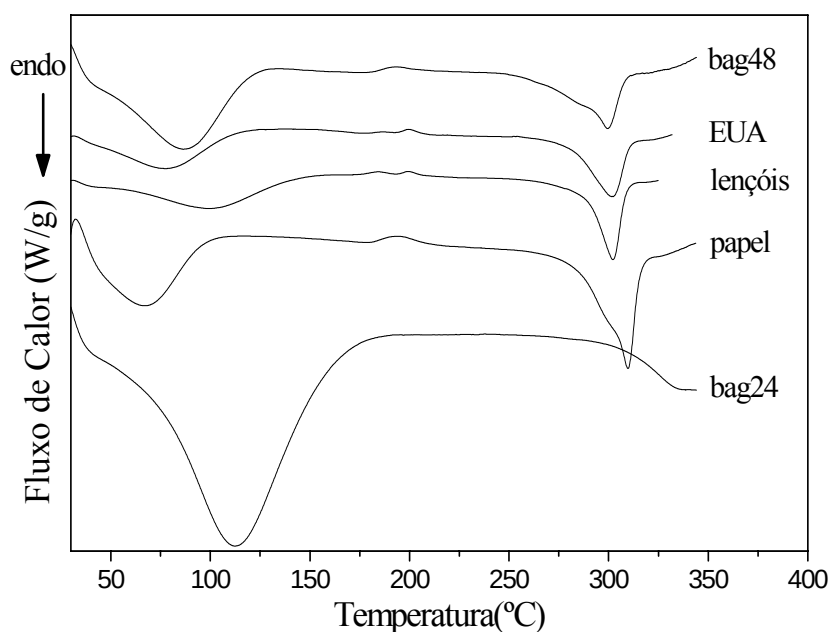


Figura 30. Termogramas de DSC para os materiais acetilados [23].

Observa-se por esses dados que, com exceção do material acetilado por 24 horas, todos os outros materiais apresentam uma endoterma localizada em aproximadamente 300 °C. De acordo com os dados mostrados na figura 30, essa endoterma corresponde à fusão do acetato de celulose, confirmando assim o seu caráter semicristalino, como apontado por WAXD. O acetato produzido pela acetilação da celulose do bagaço por 24 horas não apresenta essa endoterma de fusão e observa-se um início de processo degradativo. Dessa forma, seu ΔH_f foi considerado zero. A amostra bag24, ao contrário das outras amostras, é um material amorfo, como demonstra seu padrão de WAXD.

Os valores da entalpia de saída de água (ΔH_w), entalpia de fusão (ΔH_f) e temperatura de fusão (T_m) dos materiais são dados na tabela 4. Os valores de entalpia de cristalização foram subtraídos dos valores de ΔH_f apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Valores de ΔH_w e ΔH_f para os materiais acetilados [23].

Materiais	ΔH_w (J/g)	ΔH_f (J/g)	T_m (°C)
EUA	54	36,7	302,16
lençóis	64	35,8	302,08
papel	66	39,0	309,69
bag48	84	30,0	299,42
bag24	265	0,0	—

Em relação à discussão quanto à entalpia de fusão de um cristal perfeito, é importante ressaltar que os valores obtidos para as amostras acetiladas neste trabalho foram mais altos que aqueles obtidos por Takahashi et al. usando a equação de Flory para a depressão do ponto de fusão de um sistema polímero diluente [16] (Eq. 6). Entretanto, esse valor de Takahashi et al., 34,3 J/g, foi obtido considerando o valor de T_m de amostras de acetato de celulose obtidas por Malm et al. [18] como sendo o valor de T_m° . Malm et al. utilizaram amostras de CTA produzidas pela reacetilação de amostras de acetato de celulose [28], o que segundo os autores levou a um material totalmente substituído. Mesmo sendo um material totalmente substituído, a T_m desse material não pode ser considerada como sua T_m° . Além disso, tanto as amostras descritas por Takahashi et al. quanto as descritas nessa dissertação apresentam um valor de T_m muito próximo ao valor de T_m° de Malm et al. Dessa forma, conclui-se que o uso do valor de 306 °C, por Takahashi et al., como sendo a T_m° para o acetato de celulose foi uma aproximação inadequada, e portanto, o valor de ΔH_f° encontrado por Takahashi et al. (34,3 J/g) é impróprio para calcular a cristalinidade dos acetatos de celulose.

3.5. Correlação entre os dados de WAXD e DSC

Nesta seção, as propostas de deconvolução dos dados de WAXD foram correlacionadas com os dados de DSC. Para tal, inicialmente foram comparadas as áreas cristalinas dos difratogramas com as entalpias de fusão dos acetatos de celulose. Uma vez que a entalpia de fusão é maior quanto maior a cristalinidade, espera-se uma relação linear crescente. Os resultados são mostrados na figura 31.

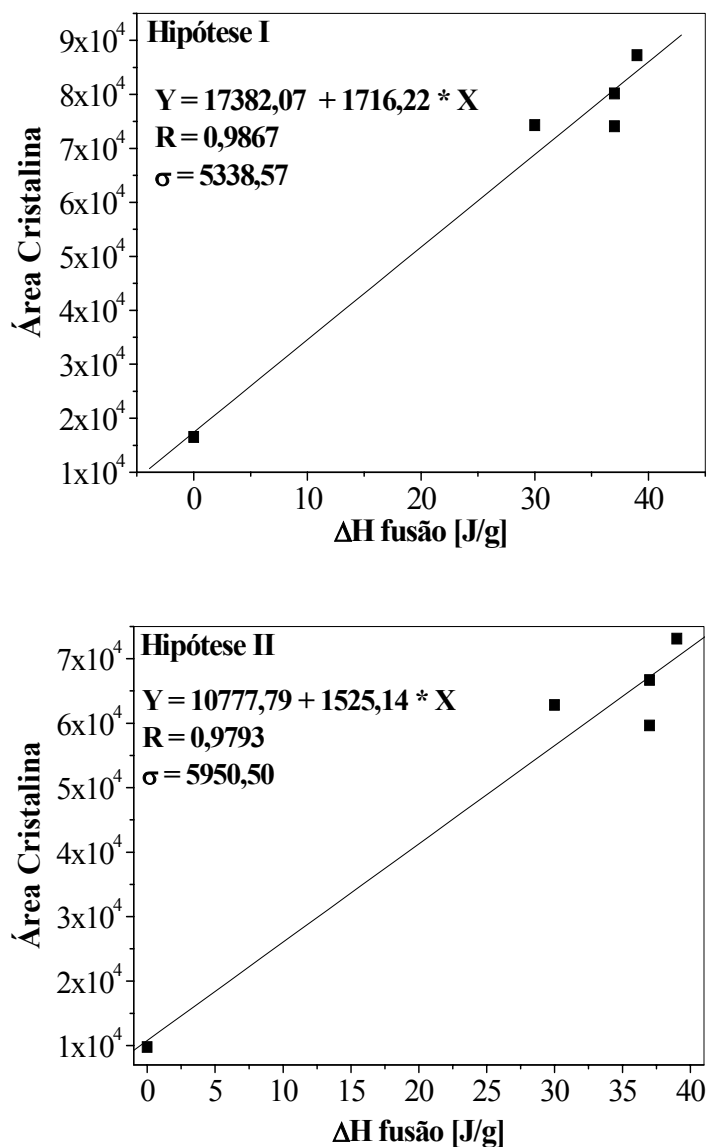


Figura 31. Relação entre a área cristalina e a entalpia de fusão dos materiais.

O comportamento esperado foi observado. Uma relação linear também foi observada na relação entre as entalpias de saída de água em função das áreas cristalinas das amostras. O comportamento esperado para essa comparação é uma relação linear decrescente, uma vez que quanto maior a cristalinidade menor a absorção de água pelo material, este fato pode ser observado na figura 32.

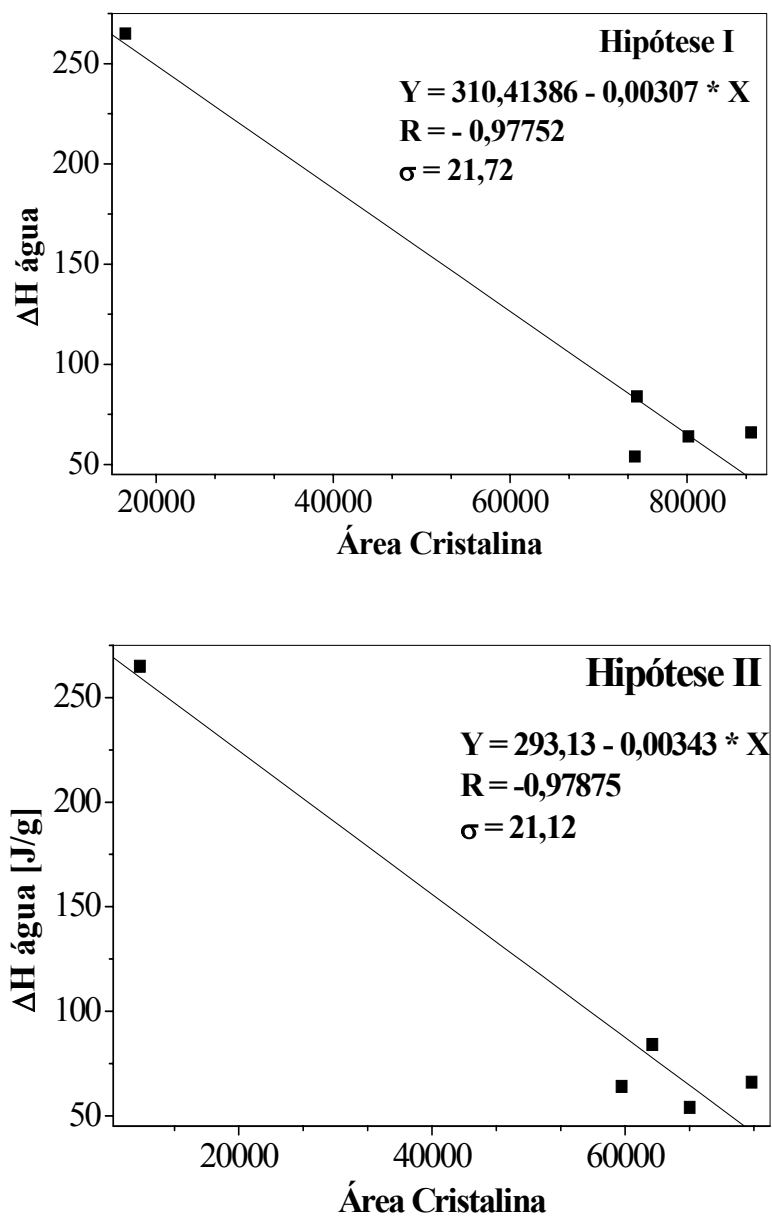


Figura 32. Relação entre a entalpia de saída de água e a área cristalina dos materiais.

Através da verificação do comportamento esperado para as relações acima foi possível estabelecer uma nova relação entre a entalpia de fusão das amostras e a área cristalina obtida a partir dos resultados de WAXD. O resultado pode ser observado na figura 33.

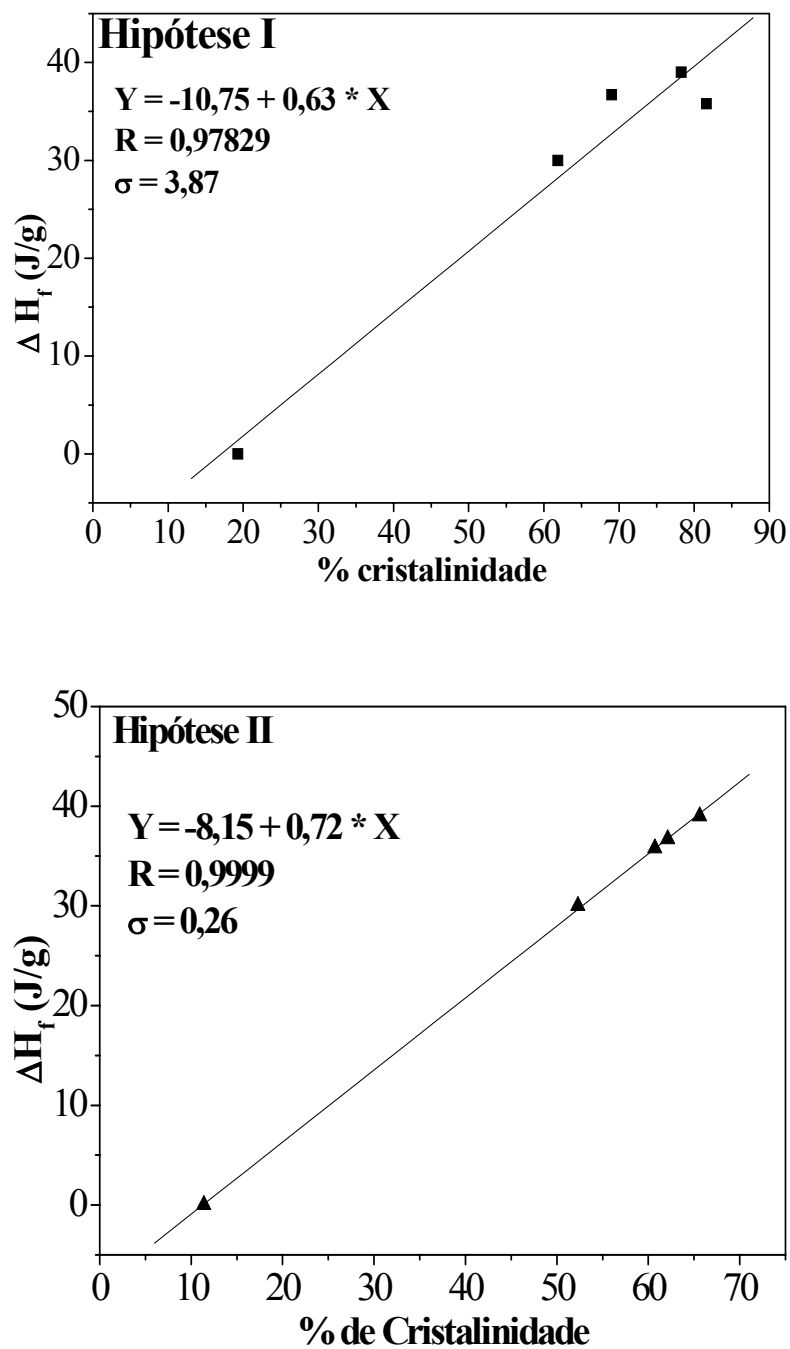


Figura 33. Relação entre a entalpia de fusão e a % de cristalinidade dos materiais, hipóteses 1 e 2.

Observa-se que a amostra bag24, mesmo não apresentando endoterma de fusão, possui aproximadamente 20% de cristalinidade quando avaliado por WAXD na hipótese 1 e cerca de 10 % de cristalinidade segundo a hipótese 2. Essa cristalinidade poderia ser interpretada como um certo ordenamento da fase amorfa, o qual não seria detectado por DSC. Um valor de 20% de cristalinidade é muito alto para ser considerado apenas como ordenamento, de forma que a hipótese 1 foi rejeitada. Na hipótese 2, a amostra bag24 apresenta aproximadamente 10% de cristalinidade, o que poderia ser um valor mais aceitável para o tipo de ordenamento apresentado por esse material (paralelismo de cadeia). Ainda assim, a amostra bag24 apresenta um padrão de WAXD fundamentalmente amorfo, e por isso, não deveria ser considerada para se determinar a entalpia de fusão de um cristal perfeito. Além disso, em teoria, a entalpia de fusão deve ser zero para uma amostra apresentando cristalinidade zero. Dessa forma, a regressão linear foi recalculada, sendo forçada a passar pela origem (figura 34). Assim, o valor de ΔH_f° foi calculado como sendo 58,8 J/g.

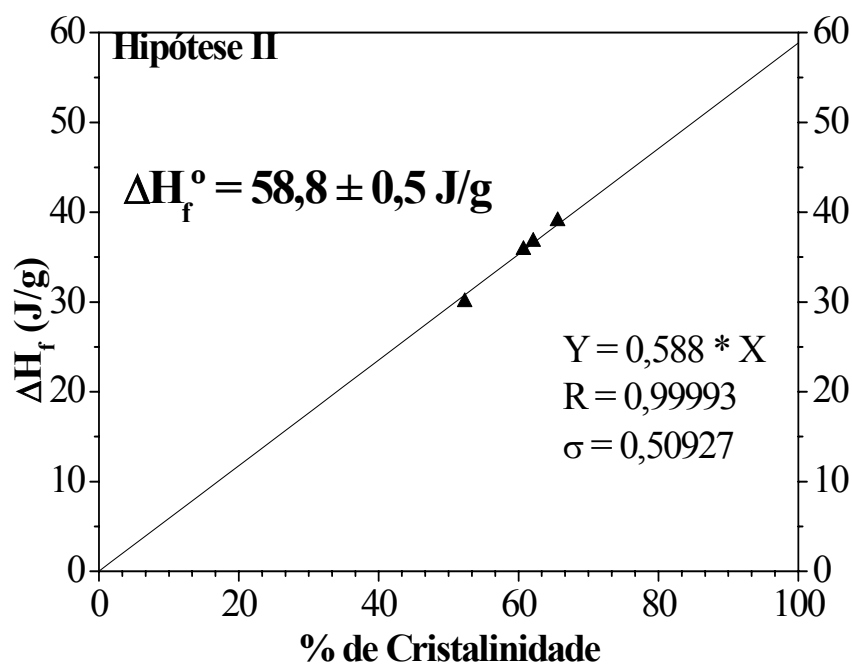


Figura 34. Relação entre ΔH_f e % de cristalinidade das amostras de acetato de celulose com regressão linear passando por zero.

4. Conclusão

A partir da correlação entre os valores de entalpia de fusão dos acetatos de celulose, obtidos por DSC, e da cristalinidade dos mesmos, obtidas por WAXD, foi proposto que o valor da entalpia de fusão para o cristal perfeito de acetato de celulose (ΔH_f°) deve ser 58,8 J/g.

5. Bibliografia

- (1) Cullity, B. D. In *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River - New Jersey, 2001.
- (2) Harris, F. W. *Journal of Chemical Education*, "Introduction to Polymer Chemistry", **1981**, 58 (11): 837-843.
- (3) Sperling L. H. In *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- (4) Dana, J. D. in *Manual de Mineralogia* vol.1, 17^a ed.; Ao Livro Técnico S. A. e Editora da Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro, 1969.
- (5) Krimm, S; Tobolsky, A. V. *Textile Research Journal*, "Quantitative X-Ray Studies of Order in Amorphous and Crystalline Polymers - Scattering from Various Polymers and a Study of the Glass Transition in Polystyrene and Polymethyl Methacrylate", **1951**, 21 (11): 805-822.
- (6) Warren, B. E. *Physics Review*, "X-Ray Diffraction in Long Chain Liquids, **1933**, 44 (12): 969-973.
- (7) Miller, R. L.; Boyer, R. F., Heijboer *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, "X-Ray Scattering from Amorphous Acrylate and Methacrylate Polymers: Evidence of Local Order", **1984**, 22 (12): 2021-2041.
- (8) Miller, R. L.; Boyer, R. F., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, "Regularities in x-ray scattering patterns from amorphous polymers", **1984**, 22 (12): 2043-2050.
- (9) Muller, A. *Proceedings of the Royal Society*, "An X-Ray Investigation of Normal Paraffins Near their Melting Points" **1932**, A138: 514-530.
- (10) Seyer, W. F.; Patterson, R. F.; Keays, J. L. *Journal of the American Chemical Society*, "X-Ray Study of Amorphous Rubber" **1936**, 58 (3): 507-509.

(11) Höhne, G. W. H., Hemminger, W., Fammersheim H-J. *Differential Scanning Calorimetry – An Introduction for Practitioners*, 1st ed., Springer, Verlag Berlin Heidelberg – Alemanha, **1996**.

(12) Puleo, A. C.; Paul, D. R. *Journal of Membrane Science*, “The Effect of Degree of Acetylation on Gas Sorption and Transport Behavior in Cellulose-Acetate”, **1989**, 47 (3): 301-332.

(13) Ott, E. In *High Polymers – Cellulose and Cellulose Derivatives*; Interscience Publishers, inc.: New York, **1943**, Vol. 5.

(14) Sassi, J.-F.; Chanzy, H. *Cellulose*, “**Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose**” **1995**, 2 (2): 111-127.

(15) Samios E.; Dart R. K.; Dawkins J. V. *Polymer*, “Preparation, Characterization and Biodegradation Studies on Cellulose Acetates with Varying Degrees of Substitution”, **1997**, 38 (12): 3045-3054.

(16) Takahashi, A.; Kawaharada, T.; Kato, T. *Polymer Journal*, “Melting Temperature of Thermally Reversible Gel .5. Heat of Fusion of Cellulose Triacetate and the Melting of Cellulose Diacetate-Benzyl Alcohol Gel”, **1979**, 11 (8): 671-675.

(17) Flory, P. J. *Journal of Chemical Physics*, “Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. IV. A Theory of Crystalline States and Fusion in Polymers, Copolymers, and Their Mixtures with Diluents”, **1949**, 17 (3): 223-240.

(18) Malm, C. J.; Mench, J. W.; Kendall, D. L.; Hiatt, G. D. *Industrial and Engineering Chemistry*, “Aliphatic Acid Esters of Cellulose - Properties”, **1951**, 43 (3): 688-691

(19) Sun, J.; Cabasso, I. *Macromolecules*, “Correlation between the Degree of Phosphorylation of Poly(Styrenephosphonate Ester) and its Blends with Cellulose-Acetate” **1991**, 24 (12): 3603-3611.

(20) Filho, G. R.; da Cruz, S. F.; Campos, R. I.; Pasquini, D.; Assunção, R. M. N. in: *Proceedings of the Macromolecules 99*, Bath – UK, 1999, PT48.

- (21) Bertran, M. S.; Dale, B. E. *Journal of Applied Polymer Science*, "Determination of Cellulose Accessibility by Differential Scanning Calorimetry" **1986**, 32 (3): 4241-4253.
- (22) Filho, G. R.; da Cruz, S. F.; Pasquini, D.; Cerqueira, D. A.; Prado, V. S.; Assunção, R. M. N. *Journal of Membrane Science*, "Water Flux through Cellulose Triacetate Films Produced From Heterogeneous Acetylation of Sugar Cane Bagasse", **2000**, 177 (1-2): 225-231.
- (23) Cerqueira, D. A.; Filho, G. R.; Assunção, R. M. N. in *X International Macromolecular Colloquium*, "Discussion on the Value of the Heat of Fusion of Cellulose Acetate", Gramado – RS, Brazil, **2005**, P029.
- (24) Doyle, S. E.; Pethrick, R. A. *Journal of Applied Polymer Science*, "Structure of Fibrous Cellulose-Acetate – X-Ray Diffraction, Positron-Annihilation and Electron-Microscopy Investigations", **1987**, 33 (1): 95-106.
- (25) Hurtubise, F. G. *Tappi*, "The Analytical and Structural Aspects of the Infrared Spectroscopy of Cellulose Acetate." **1962**, 45: 460-465.
- (26) Murthy, N. S.; Correale, S. T.; Minor, H. *Macromolecules*, "Structure of the Amorphous Phase in Crystallizable Polymers - Poly(Ethylene-Terephthalate)", **1991**, 24 (5): 1185-1189.
- (27) Hindeleh, A. M.; Johnson, D. J. *Polymer*, "Crystallinity and Crystallite Size Measurement in Polyamide and Polyester Fibers" **1978**, 19 (1): 27-32.
- (28) Malm, C. J.; Mench, J. W.; Kendall, D. L.; Hiatt, G. D. *Industrial and Engineering Chemistry*, "Aliphatic Acid Esters of Cellulose - Preparation by Acid Chloride Pyridine Procedure", **1951**, 43 (3): 684-688.

6. Sugestão de trabalhos posteriores

- 1 – Determinação do valor da T_m° do acetato de celulose
- 2 – Cálculo da ΔH_f° do acetato de celulose através da técnica de baixamento do ponto de fusão, por DSC.
- 3 – Cálculo da ΔH_f° pela relação entre a capacidade calorífica na T_g e a entalpia de fusão dos materiais.

7. Trabalhos oriundos dessa dissertação

- A New Value for the Heat of Fusion of a Perfect Crystal of Cellulose Acetate; Polymer Bulletin 56, 475-484 (2006);
- Discussion on the value of the heat of fusion of cellulose acetate
X International Macromolecular Colloquium, Gramado-RS, 10 a 13 de abril de 2005, P029.