



**Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química**

Júlia Graciele Vieira

**Produção da metilcelulose a partir da celulose do
bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes
metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para
aplicação como aditivo na formulação de argamassas**

Uberlândia

2012

Júlia Graciele Vieira

Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas

Tese apresentada ao Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química - UFG/UFMS/UFU, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Co-orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Uberlândia

2012



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa Multi-institucional de Doutorado em
Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 20/COPGQ.

DATA: 27/07/2012

DISCENTE: Júlia Graciele Vieira

MATRÍCULA: 10923QM1002

TÍTULO DO TRABALHO: Aplicação de metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar na formulação de argamassas colantes.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Colóides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese de derivados celulósicos a partir de resíduos agroindustriais.

Às oito horas do dia vinte e sete de julho do ano dois mil e doze, no Auditório C do Bloco 5D, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Hernane da Silva Barud, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho e Harumi Otaguro, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Edu Barbosa Arruda, da FACIP/UFU, Fábio Augusto do Amaral, do Instituto de Química da UFU e Rosana Maria Nascimento de Assunção, professor (a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 02/2010/COPGQ. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de sódio e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 14 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud – Unesp

Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda – FACIP/UFU

Prof. Dra. Harumi Otaguro – UFRGS

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral – IQUFU

Orientador(a) : Prof.ª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – IQUFU

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus por mais essa conquista, por mais esse momento de vitória.

Agradeço aos meus pais, Percidonio e Divina, e ao meu irmão Marcelo, pelo carinho, pelo incentivo e por todo o apoio que me deram ao longo desses anos;

Agradeço à toda minha família por sempre ter acreditado em mim e me apoiado na luta pela realização dos meus ideais;

Agradeço ao meu esposo Otaviano pelo apoio, incentivo e por toda a compreensão durante tantos momentos de ausência;

Agradeço à Professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção pela dedicação, apoio e por toda a sua amizade;

Agradeço ao Professor Dr. Guimes Rodrigues Filho pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho;

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros e dos demais Laboratórios, por todo o companheirismo, por tantos momentos alegres juntos e pela contribuição na realização deste trabalho. Agradeço especialmente à Carla e à Sabrina pelas contribuições que me deram na concretização desse trabalho;

Agradeço aos professores do Instituto de Química por todo o apoio e companheirismo;

Agradeço aos técnicos do Instituto de Química pelo incentivo, por toda a ajuda, por todo o apoio prestado;

Agradeço à FAPEMIG pelo suporte financeiro através do projeto EDT-88/07 e pela Bolsa de Doutorado;

Agradeço à Professora Dra. Leila Aparecida de Castro Motta da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) pela colaboração na realização deste trabalho;

Agradeço ao técnico do Laboratório de Estruturas da FECIV, Wanderly Geraldo Silva pela contribuição nos experimentos realizados;

Agradeço ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Quer vencer os desafios?- Confie em DEUS!

Quer ser bom no que faz?- Pratique!

Quer alcançar o objetivo?- Jamais desista!

Quer crescer?- Tenha raízes.

Quer ver resultados? Persevere.

Quer ser feliz?- Esqueça o passado

Quer falar bem?- Escute melhor.

Quer aprender?-Persista em ler.

Quer realização pessoal?- Sirva!

Quer fazer diferença?-Pague o preço.

Aqueles que nada fazem e esperam algum tipo de vitória estão enganados.

A vitória é dos que lutam, dos que agem, dos que "saem do porto".

A vitória é dos que se arriscam para alcançar o alto da montanha.

Pastor Eliezer Kosta

Sumário

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	v
Lista de Símbolos.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
1 Introdução.....	1
1.1 Produção de cana-de-açúcar no Brasil	1
1.2 Bagaço de cana-de-açúcar	3
1.3 Principais constituintes do bagaço de cana-de-açúcar	6
1.3.1 <i>Celulose</i>	6
1.3.2 <i>Hemicelulose</i>	10
1.3.3 <i>Lignina</i>	12
1.4 Resíduos Agroindustriais e reciclagem	13
1.5 Modificação química da celulose	17
1.5.1 <i>Eterificação da Celulose</i>	19
1.6 Aditivos para argamassas	25
1.7 Aplicação da metilcelulose como aditivo para argamassas	27
2 Objetivos.....	30
2.1 Objetivos Gerais	30
2.2 Objetivos Específicos	30
3 Procedimento Experimental.....	31
3.1 Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar	31
3.2 Síntese das amostras de Metilcelulose	31
3.2.1 Síntese da Metilcelulose usando sulfato de dimetila (DMS).....	31
3.2.2 Síntese da Metilcelulose utilizando iodometano (MCI).....	32
3.3 Caracterizações das amostras de Metilcelulose	32
3.3.1 Determinação do Grau de Substituição (GS).....	32
3.3.2 Determinação da Viscosidade.....	32
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	35
3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	35
3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
3.3.6 Difractometria de Raios-X (DRX).....	35
3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
3.4 Preparação da metilcelulose para aplicação como aditivo em argamassas	36
3.4.1 Preparação da suspensão aquosa de metilcelulose (MCD).....	36
3.4.2 Preparação da solução aquosa de metilcelulose (MCI).....	36
3.4.3 Preparação da solução de metilcelulose comercial (MCC).....	37
3.4.4 Preparação das amostras para aplicação na forma de pó.....	37
3.5 Preparação e Caracterização das Argamassas	38
3.5.1 Aplicação da metilcelulose na forma de soluções aquosas (Método 1).....	38
3.5.2 Aplicação da metilcelulose na forma de pó (Método 2).....	39
3.6 Determinação do Índice de Consistência	40

3.7	Determinação da Retenção de Água	41
3.8	Determinação da Resistência Potencial de Aderência à Tração	42
4	Resultados e Discussão.....	44
4.1	Deslignificação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar	44
4.2	Síntese das amostras de Metilcelulose	45
4.3	Caracterização das amostras de Metilcelulose	56
4.3.1	Caracterização por GS, FTIR e Viscosidade.....	57
4.3.2	Caracterização por Difratometria de Raios-X (DRX)	62
4.3.4	Caracterização por Análise Térmica (DSC e TGA)	64
4.3.5	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.4	Aplicação da Metilcelulose como aditivo em argamassas.....	73
4.4.1	Aplicação da MC em argamassas na forma de soluções aquosas (Método 1)	73
4.4.2	Aplicação da MC em argamassas na forma de pó (Método 2).....	78
5	Conclusões.....	85
6	Propostas para trabalhos futuros.....	86
7	Trabalhos produzidos durante o período da Tese	87
8	Referências Bibliográficas.....	88

Índice de Figuras

Figura 1. Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar [7].....	4
Figura 2. Representação esquemática da estrutura da celulose [46].....	6
Figura 3. Ligações de hidrogênio presentes na celulose [19].....	7
Figura 4. Esquema dos vários níveis morfológicos da celulose. (a) Fibras de celulose (b) Macrofibrilas que compõem cada fibra (c) Cada macrofibrila é composta de feixes de fibrilas (d) Microfibrilas, que são compostas de feixes de cadeias de celulose [49].....	8
Figura 5. Representação esquemática da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada) [51].....	9
Figura 6. Unidades básicas de açúcares que compõem as hemiceluloses.....	11
Figura 7. Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores das ligninas.....	13
Figura 8. Participação dos produtos no valor da produção no Brasil em 2010 [55].....	15
Figura 9. Representação esquemática do aproveitamento dos principais componentes da biomassa [24].....	17
Figura 10. Representação esquemática da metilcelulose tri-substituída.....	21
Figura 11. Formação da álcali-celulose durante o processo de mercerização [49].....	23
Figura 12. Reação esquemática da metilação da celulose com sulfato de dimetila [49].....	24
Figura 13. Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade: a) Viscosímetro de Ostwald e b) Banho termostatizado [62].....	34
Figura 14. Aspecto das suspensões aquosas de metilcelulose na concentração de 3% (m/v)..	37

Figura 15. Aspecto das amostras de metilcelulose pulverizadas, MCD (a), MCI (b) e MCC (c).....	38
Figura 16. Foto do misturador mecânico usado no preparo das argamassas.....	40
Figura 17. Foto da Mesa de Abatimento utilizada no ensaio de Índice de Consistência.....	41
Figura 18. Aparelhagem para determinação da retenção de água em argamassas.....	41
Figura 19. Fotos do ensaio de resistência potencial de aderência à tração [73]. A) aplicação da argamassa fresca; B) Colagem das pastilhas após 26 dias de cura; C) Equipamento utilizado para o arrancamento das pastilhas aos 28 dias de cura e D) Pastilhas após arrancamento.....	43
Figura 20. Espectros na região do Infravermelho para o bagaço de cana-de-açúcar bruto e para a celulose após deslignificação (a). Fotos do bagaço de cana-de-açúcar bruto e após a deslignificação (b).....	44
Figura 21. Estado de transição no mecanismo de reação SN2.....	46
Figura 22. Representação do mecanismo de formação da álcali-celulose [49].....	47
Figura 23. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose usando sulfato de dimetila (DMS) [49].....	48
Figura 24. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose usando iodometano [49].....	49
Figura 25. Espectros na região do infravermelho para a celulose não modificada (a), MC produzida com DMS (1 etapa de mercerização) (b) e MC produzida com DMS (2 etapas de mercerização) (c).....	52
Figura 26. Espectro de FTIR para a MCI com 22 horas de reação.....	54
Figura 27. Espectro de FTIR para a MC produzida com iodometano e 5 horas de reação.....	55

Figura 28. Aspecto das amostras de metilcelulose MCD (a), MCI (b) e MCC (c).....	56
Figura 29. Espectros de FTIR das amostras de celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).....	58
Figura 30. Razão $R_{a2925/a3520}$ cm^{-1} em função do Grau de Substituição (GS).....	59
Figura 31. Difrátogramas de Raios-X das amostras de celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).....	62
Figura 32. Termogramas de DSC para celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).....	65
Figura 33. Curvas de perda de massa para a celulose, MCD, MCI e MCC.....	68
Figura 34. Curvas DTG para as amostras de celulose (a), MCI (b), MCC (c) e MCD (d).....	69
Figura 35. Relação entre o GS e a estabilidade térmica das amostras de metilcelulose.....	70
Figura 36. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de celulose (a), MCI(b), MCD1 (c), MCC (d) e MCD2 (e).....	71
Figura 37. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de celulose não modificada (a), MCI (b), MCD1 (c), MCC (d) e MCD2 (e).....	72
Figura 38. Fotos da preparação da argamassa sem polímero (referência) (A) e argamassa com polímero (B).....	74
Figura 39. Aspecto visual das argamassas durante o ensaio de Índice de Consistência (a) e (b) CPV, (c) e (d) CPV-MCD, (e) e (f) CPV-MCI e (g) e (h) CPV-MCC no início e no final do teste, respectivamente.....	76

Figura 40. Aspecto físico das argamassas durante o ensaio de Índice de Consistência (a) e (b) CPV, (c) e (d) CPV-MCD, (e) e (f) CPV-MCI e (g) e (h) CPV-MCC no início e no final do teste, respectivamente..... 80

Figura 41. Aspecto da trabalhabilidade obtida para a argamassa produzida usando metilcelulose..... 81

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição das amostras de argamassas pelo método 1.....	39
Tabela 2. Composição das amostras de argamassas pelo método 2.....	39
Tabela 3. Velocidades relativas de saída dos halogênios nas reações.....	50
Tabela 4. Resultados obtidos para o Grau de Substituição.....	57
Tabela 5. Resultados de Viscosidade intrínseca e Massa molecular viscosimétrica.....	60
Tabela 6. Índice de Cristalinidade (CR (%)) das amostras estudadas neste trabalho.....	63
Tabela 7. Resultados de Índice de Consistência obtidos pelo método 1.....	75
Tabela 8. Resultados de Resistência potencial de aderência à tração (método 1).....	77
Tabela 9. Resultados de Índice de Consistência obtidos pelo método 2.....	78
Tabela 10. Resultados dos ensaios de Retenção de Água das argamassas.....	82
Tabela 11. Resultados de Resistência potencial de aderência à tração (método 2).....	83

Lista de Símbolos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABTCP - Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

C - Concentração

CR - Índice de Cristalinidade

CPV-ARI - Cimento Portland Cinco de Alta Resistência Inicial

CPV - Argamassa de Referência (sem polímero)

CPV-MCC - Argamassa contendo metilcelulose comercial

CPV-MCD - Argamassa contendo metilcelulose produzida com DMS

CPV-MCI - Argamassa contendo metilcelulose produzida com iodometano

CUEN - Cuproetilenodiamina ou Hidróxido de bis-(etilenodiamina) cobre (II)

DMS - Sulfato de dimetila (ou Dimetilsulfato)

DRX - Difractometria de Raios-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria Derivada

EC - Éteres celulósicos

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GRP-UFU - Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

GP - Grau de Polimerização

GS - Grau de Substituição

HEC - Hidroxietilcelulose

HPC - Hidroxipropilcelulose

IC - Índice de Consistência

MC - Metilcelulose

MCC - Metilcelulose Comercial

MCD - Metilcelulose produzida usando DMS

MCI - Metilcelulose produzida usando iodometano

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M_v - Massa Molecular Viscosimétrica

[η] - Viscosidade intrínseca

η_{sp} - Viscosidade específica

η_{rel} - Viscosidade relativa

SN2 - Substituição Nucleofílica Bimolecular

TGA - Análise Termogravimétrica

VEA - Aditivos melhoradores de viscosidade (Viscosity-Enhancing Admixtures)

2 θ - Ângulo de difração

ΔH - Variação de entalpia

Δm - Variação de massa

Resumo

Neste trabalho, a metilcelulose (MC) foi produzida a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar pela rota heterogênea em meio alcalino. Foram empregadas duas metodologias de síntese: i) reação com sulfato de dimetila (DMS), troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização e ii) reação com iodometano e duas etapas de mercerização. As amostras de MC produzidas e uma amostra de MC comercial, utilizada como padrão, foram avaliadas como aditivos para argamassas colantes na construção civil por 2 métodos, sendo adicionadas às argamassas como uma suspensão em água (método 1) e na forma de pó, disperso diretamente na argamassa durante sua preparação (método 2). Um dos principais pontos de inovação deste trabalho foi a aplicação dos polímeros na forma de pó durante a preparação das argamassas, forma essa que se aproxima das argamassas colantes comerciais que consistem em misturas pré-dosadas em pó. Neste estudo, as amostras de metilcelulose produzidas usando DMS (MCD), iodometano (MCI) e a amostra de metilcelulose comercial (MCC) foram caracterizadas quanto ao seu Grau de Substituição (GS) por via química, pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por medidas de viscosidade. As modificações observadas nos espectros de FTIR mostraram a eficiência dos processos de metilação usando DMS e iodometano. As amostras apresentaram diferenças quanto à solubilidade em água, sendo a amostra MCI mais solúvel, e quanto à cristalinidade, a MCD apresentou um padrão mais cristalino e a MCI mais amorfo. A amostra MCD apresentou a maior estabilidade térmica. A adesão das argamassas preparadas pelo método 1, foi próxima dos valores da argamassa de referência, com destaque apenas para a MCD que apresentou aumento de cerca de 28%. Para as argamassas produzidas pelo método 2, a adição direta dos polímeros modificou efetivamente as propriedades das argamassas, principalmente em relação à aderência, que aumentou cerca de 23% para a argamassa com MCI, 70% para MCD e 20% para MCC. A amostra MCD apresentou o melhor desempenho em todos os ensaios, fato que pode estar relacionado ao seu maior GS, que favorece a formação de gel e a retenção de água pela argamassa, tornando-a mais viscosa e “pegajosa”, alterando as interações da argamassa com o substrato e consequentemente, aumentando a aderência.

Palavras-chave: metilcelulose, bagaço de cana-de-açúcar, aditivos, argamassas colantes.

Abstract

In this work, methylcellulose (MC) was produced from sugarcane bagasse cellulose by heterogeneous route in alkaline medium, according to two methodologies: i) reaction with DMS, successive exchange of reagents and a step of mercerization and ii) reaction with iodomethane in two steps of mercerization. The synthesized methylcelluloses and a commercial methylcellulose sample, used as standard, have been evaluated as admixtures for adhesive mortars in civil construction by 2 methods, being added as a suspension in water (method 1) and in the powder form, dispersed in the mortar during its preparation (method 2). One of the main points of innovation of this study was to apply the polymers as a powder during mortar preparation, so that it approaches the commercial adhesive mortars, which consist of mixtures pre-dosed powder. In this study, methylcellulose produced using DMS (MCD), iodomethane (MCI) and commercial methylcellulose (MCC) were characterized according to their degree of substitution (DS) by chemical route, by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and viscosity measurements. The modifications observed in the FTIR spectra showed the efficiency of methylation processes using DMS and iodomethane. The samples showed differences in water solubility, MCI was more soluble, and related to the crystallinity, the MCD presented more crystalline pattern and MCI more amorphous. The MCD was more thermally stable. The adhesion of mortars prepared by method 1 was close to the values obtained for reference mortar, particularly only to the MCD sample that increased by about 28% compared to reference. For the mortars produced by method 2, the direct addition of polymers effectively changed the properties of mortars, especially in relation to the adhesion, that increased by approximately 23% to mortar containing MCI, about 70% for MCD and 20% for MCC. It is observed that MCD samples perform best in all tests, this may be related to the higher DS for this sample, which favors the gel formation and the water retention, making the mortar more viscous and "sticky", altering the interactions between mortar and substrate and increasing the adhesion.

Keywords: methylcellulose, sugarcane bagasse, admixtures, adhesive mortars.

1 Introdução

1.1 Produção de cana-de-açúcar no Brasil

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, matéria-prima para a produção do açúcar e do etanol [1]. A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil no período colonial e se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. O Brasil não é apenas o maior produtor de cana, mas também o primeiro do mundo na produção de açúcar e etanol e conquista, cada vez mais, o mercado externo com o uso do biocombustível como alternativa energética [2].

Além de ser matéria-prima para uma demanda enorme de produtos, o beneficiamento da cana gera milhões de empregos diretos e indiretos, além de ser uma importante fonte de renda e desenvolvimento do país [3].

A lavoura de cana-de-açúcar continua em expansão no Brasil. As áreas em produção continuam com progressivo aumento nos Estados de: Mato Grosso do Sul 12,5%, Goiás 7,9%, Espírito Santo 7,35%, Bahia 5,3%, Mato Grosso 5,5% e Minas Gerais 3,5%. A área cultivada com cana-de-açúcar que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira na safra 2012/13 está estimada em 8,6 milhões de hectares, distribuídos em todos os estados produtores conforme suas características. O estado de São Paulo é o maior produtor com 51,66%, seguido por Minas Gerais com 8,97%, Goiás com 8,54%, Paraná com 7,17%, Mato Grosso do Sul com 6,31%, Alagoas com 5,35% e Pernambuco com 3,48%. Nos demais estados produtores as áreas são menores, com representações abaixo de 3% [1].

Para a safra 2012/13, a produtividade média brasileira de cana-de-açúcar está estimada em 70.289 kg/ha, 2,9% maior do que na safra 2011/12, de 68.289 kg/ha [1]. Os números indicam um aumento na produção de cana-de-açúcar de 5,4%. Para a produção de açúcar, espera-se um aumento de 5,34% e para a produção total de etanol (que inclui o etanol hidratado e o etanol anidro), o aumento esperado é de 4,81% [4].

O Brasil é responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo e deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período de 2007/2008. O etanol, produzido no Brasil, também conta com projeções positivas para os próximos anos, devido principalmente ao crescimento do consumo interno. A produção projetada para 2019 é de 58,8 bilhões de litros, mais que o

dobro da registrada em 2008. O consumo interno está projetado em 50 bilhões de litros e as exportações em 8,8 bilhões [2].

Neste contexto, a política nacional para a produção da cana-de-açúcar no Brasil se orienta na expansão sustentável da cultura, com base em critérios econômicos, ambientais e sociais [2]. Ampliar a produção de etanol de cana-de-açúcar e conquistar o mercado internacional são as duas metas prioritárias do setor sucroalcooleiro no Brasil, que tem recebido amplo apoio do governo federal. Para alcançá-las, produtores e governo já aceitaram que precisam incorporar à suas estratégias o tema da sustentabilidade ambiental. Por isso, ambos têm se esforçado para sinalizar a potenciais compradores externos que o etanol brasileiro contribui para a mitigação das mudanças climáticas globais e que os passivos ambientais não serão ampliados. Em outras palavras: que a expansão dos canaviais não destruirá a vegetação primária, especialmente a floresta amazônica, liberando gases de efeito estufa para a atmosfera. É neste contexto que deve ser compreendido programa Zoneamento Agroecológico (ZAE) da Cana-de-Açúcar [5].

O programa Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar (ZAE cana) regula o plantio da cana, levando em consideração o meio ambiente e a aptidão econômica da região. A partir de um estudo minucioso, são estipuladas as áreas propícias ao plantio com base nos tipos de clima, solo, biomas e necessidades de irrigação [2,5].

Está previsto, ainda, um calendário para redução gradual (até 2017) da queimada da cana-de-açúcar em áreas onde a colheita é mecanizada e também, a proibição do plantio na Amazônia, no Pantanal, na Bacia do Alto Paraguai (BAP) e em áreas com cobertura vegetal nativa [2,6].

No entanto, o setor sucroalcooleiro também é um setor que gera resíduos. Os principais subprodutos da indústria sucroalcooleira são folhas, pontas, palha e bagaço da cana-de-açúcar; além da torta de filtro, melaço, leveduras, vinhaça (também chamada de vinhoto ou restilo) e água de lavagem. Cada um desses subprodutos tem reutilização, a água de lavagem da cana antes do processo de moagem pode ser reutilizada na produção de biogás e na fertirrigação. O bagaço é empregado como combustível (natural, briquetado, peletizado, enfardado), na produção de energia (eletricidade e vapor), hidrólise (produção de rações, furfural, extração da lignina), polpa de papel, aglomerados e celulose. As folhas e pontas podem ser utilizadas como forragem, além das mesmas aplicações dadas ao bagaço. A vinhaça é utilizada como fertilizante na adubação dos canaviais. A torta de filtro (subproduto do processo de

clarificação do caldo na fabricação de açúcar) e a levedura (obtida depois da fermentação do caldo) são também empregadas na adubação [3].

No caso específico do bagaço de cana, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada são produzidos 280 kg de bagaço. Grande parte desse bagaço é queimada para produzir vapor que, por sua vez, pode ser utilizado para co-gerar eletricidade e potência mecânica para os motores das usinas. Porém, devido ao aumento crescente na produção de cana-de-açúcar e por consequência, de bagaço de cana, é de extrema importância que se continue pensando em alternativas para se aproveitar o bagaço de cana-de-açúcar [7].

Segundo dados da Revista FAPESP, o excedente de bagaço chega a 10% em usinas com destilaria anexa, podendo chegar a 30% em destilarias autônomas [8] e segundo dados do IBGE (2010), o bagaço de cana-de-açúcar, gerado durante o processo de extração do caldo nas usinas, é o maior resíduo da agricultura brasileira [3].

1.2 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço é o resíduo lignocelulósico fibroso do colmo da cana-de-açúcar, produzido após moagem e extração do caldo, formado por um conjunto heterogêneo de partículas de tamanho variável entre 1,00 e 25,00 mm (média de 20,00 mm). A distribuição em tamanho das partículas do bagaço depende, fundamentalmente, dos equipamentos de preparação da cana e, em menor grau, dos moinhos e da variedade da cana-de-açúcar [7].

O bagaço pode entrar em processo de deterioração durante o processo de armazenagem, pois o açúcar residual juntamente com a umidade e a presença de microorganismos estimula uma fermentação exotérmica, afetando diretamente as características do material. Para potencializar o aproveitamento do bagaço como insumo energético ou como matéria-prima industrial, este precisa passar por um processo de beneficiamento adequado que viabilize sua estocagem, reduzindo ao máximo o seu teor de umidade.

Os principais fatores que limitam o uso do bagaço “*in natura*” de forma mais abrangente são: umidade excessiva e a baixa densidade [3].

Em comparação com outros resíduos agroindustriais, pode-se afirmar que o bagaço reúne uma série de condições que faz com que ele seja o material fibroso com mais possibilidade de industrialização, já que se encontra potencialmente disponível em grandes quantidades. Devido ao excedente, foi estimado que as usinas de açúcar e álcool podem liberar de 30 a 50% do bagaço produzido para usos alternativos. Dessa forma, o uso do bagaço de cana como matéria-prima para a obtenção de celulose e outros produtos de maior valor agregado tem

aumentado consideravelmente nas últimas décadas, particularmente em países onde há pouca ou quase nenhuma disponibilidade de madeira, como Cuba e Índia [7].

O bagaço de cana-de-açúcar “*in natura*” é composto por 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água. As fibras do bagaço de cana-de-açúcar são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo a fração de celulose a mais abundante, correspondendo à cerca de 38 a 50%. No entanto, considerando que a composição química do bagaço de cana varia de acordo com o tipo de cana-de-açúcar cultivada, com os tipos de fertilizantes e herbicidas utilizados e com fatores naturais como o clima, o solo e a água [9], a composição química média do bagaço de cana-de-açúcar seco pode ser vista na Figura 1.

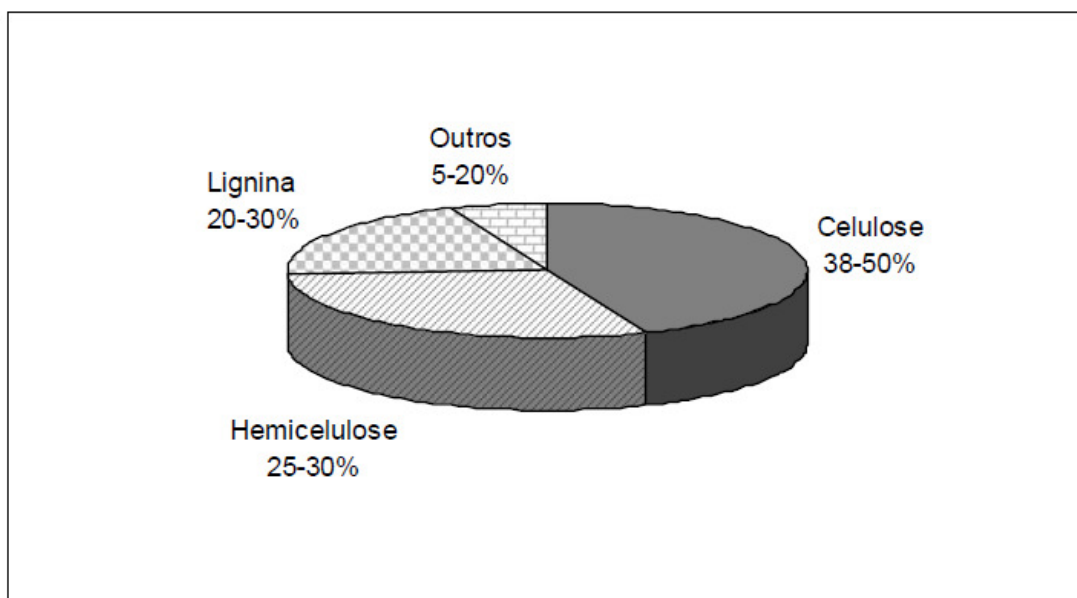


Figura 1 - Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar [7].

Como o teor de celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar é alto (38 a 50%), estando numa faixa próxima à da madeira (40 a 50%), viabiliza a utilização deste resíduo agroindustrial para a produção de derivados celulósicos.

Neste contexto, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar vem sendo estudada em diversas áreas nas mais variadas aplicações. Algumas dessas aplicações, encontradas na literatura, estão relacionadas abaixo:

- Produção de derivados celulósicos, tais como a Carboximetilcelulose (CMC), os acetatos de celulose, o sulfato de celulose, dentre outros [10-17];
- Produção do biocombustível, extração do álcool pelo processo de hidrólise enzimática [18-21];
- Produção de papel e celulose;
- Produção de membranas de celulose regenerada para aplicações em processos de hemodiálise [22-24];
- Isolamento das hemiceluloses presentes no bagaço para reações de derivatização, utilização da hemicelulose como plastificante e na produção enzimática do xilitol [25-29];
- Extração da lignina presente no bagaço para a produção de adesivos [30];
- Uso do bagaço como adsorvente para remoção dos hidrocarbonetos do petróleo, nas águas [31];
- Na hidrólise ácida para a produção do ácido láctico [32];
- Em compósitos de Polipropileno (PP)/fibras de bagaço [33] e em compósitos biodegradáveis [34];
- Utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na área da construção civil, para produção de microconcretos [3], produção de tijolos e materiais cerâmicos [35,36] e na produção de compósitos cimentícios [37-39];
- Produção do bioplástico (chamado de “bio” devido a dois aspectos: por ser biodegradável, levando até 180 dias para se deteriorar no ambiente e por advir de fontes naturais) [40,41];
- Produção de papel biodegradável [42];
- Como ração animal (principalmente na alimentação de bovinos em confinamento) [43,44];
- Produção de chapas e compensados: chapas de aglomerados para utilização em construção civil e montagem de móveis e utensílios domésticos [45].

1.3 Principais constituintes do bagaço de cana-de-açúcar

1.3.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante, renovável e biodegradável encontrado na natureza, constituindo entre 40 e 50% de quase todas as plantas.

Do ponto de vista atual, a celulose é o polímero orgânico mais abundante, representando cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total anual de biomassa, e é considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável para o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis.

A celulose é um polímero linear constituído de subunidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4, conforme pode ser observado na Figura 2.

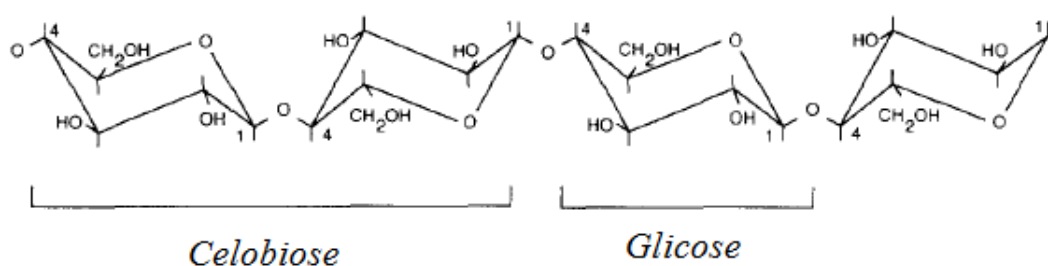


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura da celulose [46].

Como observado na Figura 2, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade desses grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, as quais são extremamente importantes para suas características químicas e físicas [47]. A formação dessas ligações pode ser vista na Figura 3.

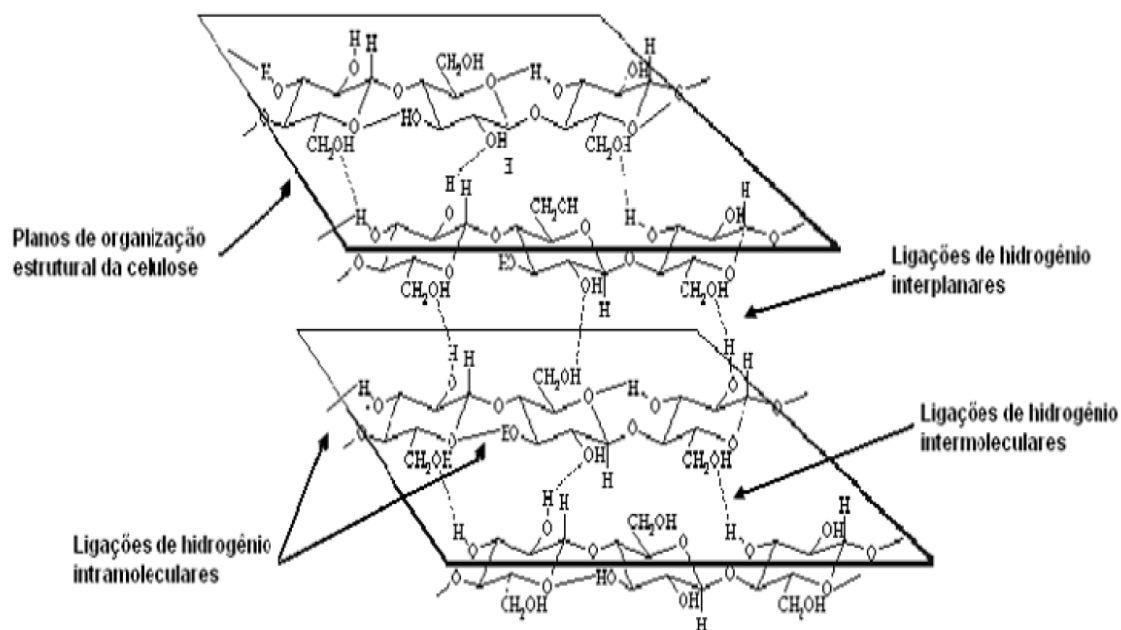


Figura 3 - Ligações de hidrogênio presentes na celulose [19].

As ligações de hidrogênio intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra, 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. Isso pode ser visto na Figura 4.

Na celulose existem duas fases distintas dentro das microfibrilas: uma fase com grande ordenamento das moléculas, denominada fase cristalina e outra, com baixo ordenamento, denominada porção amorfa. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente), o que limita as possibilidades de uso da celulose pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes mais utilizados [48].

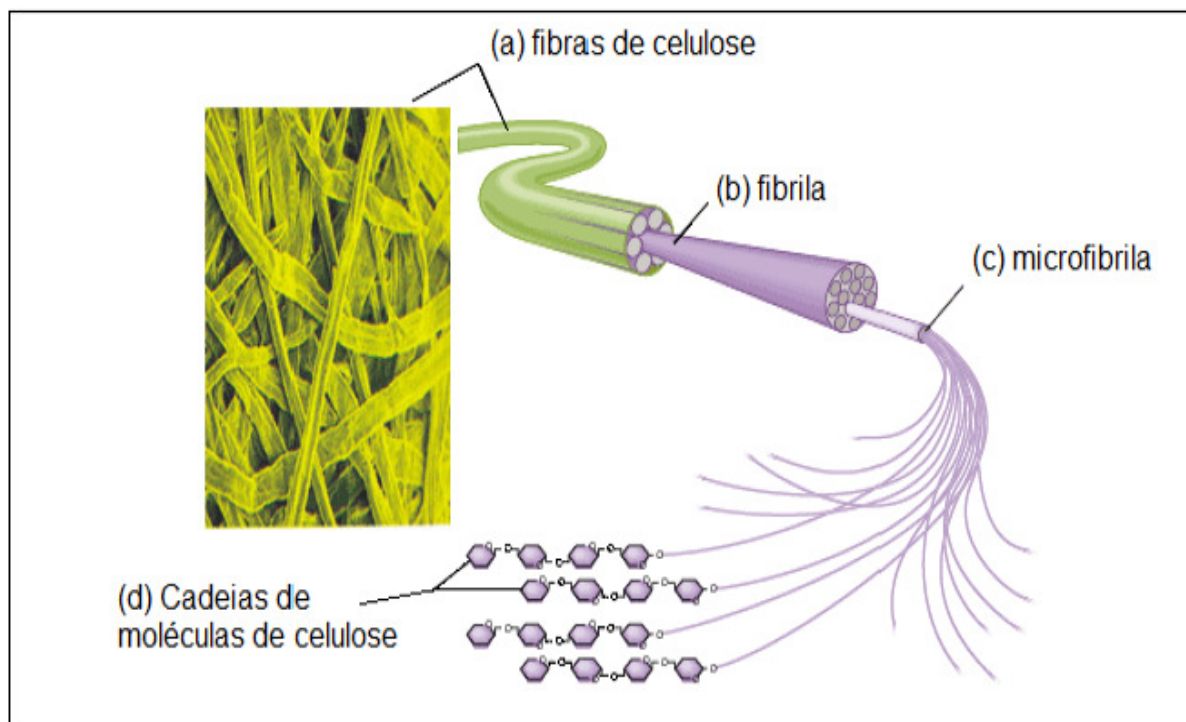


Figura 4 - Esquema dos vários níveis morfológicos da celulose. (a) Fibras de celulose (b) Macrofibrilas ou fibrilas, que compõem cada fibra (c) Cada macrofibrila é composta de feixes de fibrilas (d) Microfibrilas, que são compostas de feixes de cadeias de celulose [49].

Considerando as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares presentes nas cadeias de celulose, o material apresenta ordenamento e conseqüentemente, cristalinidade. A estrutura cristalina da celulose é complexa, apresentando 4 diferentes formas polimórficas dependendo do tipo de tratamento ao qual a celulose seja submetida. Estas estruturas são conhecidas como celulose I, II, III e IV. A celulose I é a estrutura encontrada na celulose nativa, sendo ainda formada por 2 alomorfos I_α e I_β . A celulose II é obtida por tratamento químico da celulose I em dois caminhos: i) no processo de dissolução da celulose e re-precipitação ou regeneração das fibras ou dos filmes [24] e ii) no processo de mercerização da celulose, processo no qual as fibras celulósicas são inchadas em solução aquosa de hidróxido de sódio, visando aumentar a acessibilidade da fibra a agentes químicos em processos de modificação química, um exemplo de processo desta natureza ocorre durante a produção da metilcelulose [47].

Entre as duas estruturas citadas, a celulose II é a mais estável termodinamicamente e, portanto sua conversão é favorável e o produto estável (fibras, filmes de celulose regenerada ou polímeros modificados como a metilcelulose). A celulose II possui cela unitária de dimensões diferentes da celulose I, devido á redução e alteração do empacotamento molecular e á distribuição das ligações de hidrogênio. Durante a mercerização há uma desorganização da estrutura cristalina da celulose que permite a formação de celulose II. Quando ocorre a

mercerização, a distância do plano 101 aumenta de 0,61 nm para 1,22 nm. Nesta transição os anéis de glucopirranose estão deslocados e alinham-se pelo plano 101. Desta forma, os grupos hidroxilas dos carbonos C-2 e C-6 estão livres entre os planos 101, alargados, prontos para reagir. Na Figura 5 estão apresentados alguns valores das distâncias entre alguns dos planos da celulose mercerizada e não-mercerizada (nativa) [50].

A celulose III é obtida a partir do tratamento da celulose I e II com amônia líquida ou várias aminas. Já a celulose IV é obtida pelo tratamento térmico da celulose III (como por exemplo, tratamento com glicerol a 260°C) [50].

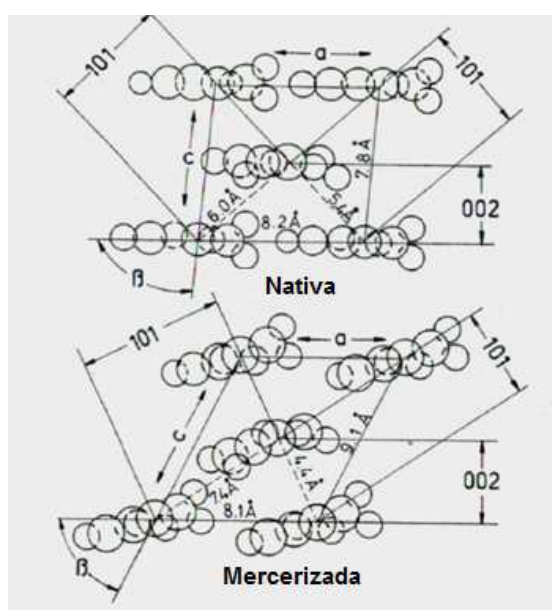


Figura 5 - Representação esquemática da estrutura da celulose I (nativa) e celulose II (mercerizada) [51].

A estrutura química da celulose é responsável por suas reações não-uniformes e, também por algumas de suas propriedades. Por exemplo, a fração de grupos hidroxila 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 acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, levando a produtos de reação não-uniformes [47].

A celulose se distingue analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e em 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. 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 [47].

1.3.2 Hemicelulose

As hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, os quais estão associados intimamente à celulose nos tecidos das plantas. São compostas por vários monossacarídeos polimerizados, incluindo carboidratos que possuem cinco átomos de carbono, chamadas de pentoses (xilose e arabinose); seis átomos de carbono, chamadas de hexoses (galactose, glucose e manose); ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido galactorônico [51].

As hemiceluloses não são, portanto, um composto químico definido, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada um destes componentes, propriedades peculiares [49].

A massa molecular das hemiceluloses é cerca de 10 a 100 vezes menor do que a da celulose e apresentam ramificações em sua estrutura. A Figura 6 apresenta as unidades básicas de açúcares que compõem as hemiceluloses.

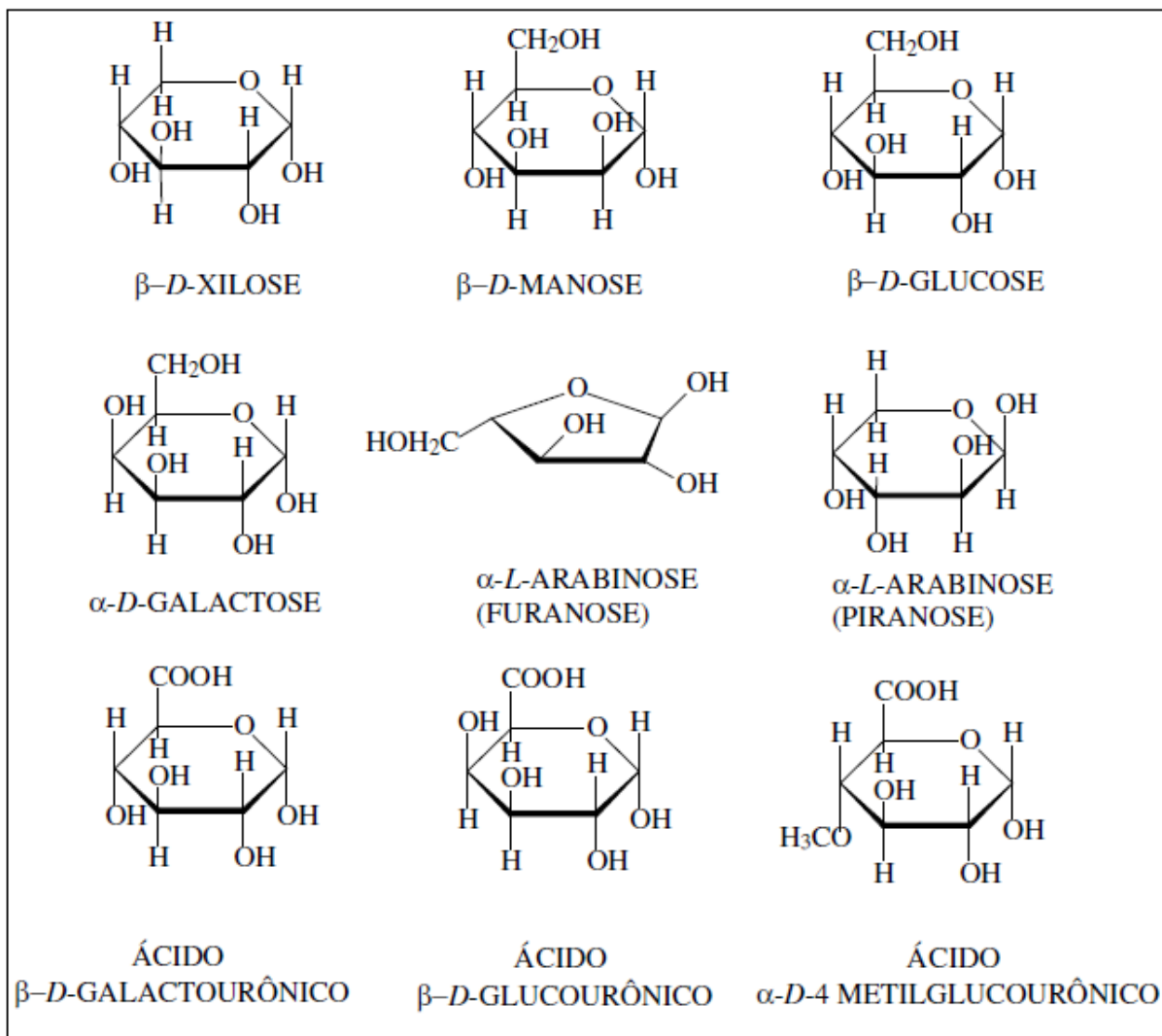


Figura 6 - Unidades básicas de açúcares que compõem as hemiceluloses.

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 mais bem caracterizadas como diferenças em acessibilidade. 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 [47].

As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. 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 [47].

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.

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 [47].

1.3.3 Lignina

As ligninas (do latim, *lignum*: madeira) são macromoléculas tridimensionais que conferem rigidez à parede celular e atuam como um composto de ligação entre a celulose e as polioses, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal.

As ligninas são macromoléculas complexas, formadas por grupos alifáticos e aromáticos. Trata-se de um material hidrofóbico, altamente ramificado e pode ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenil propano, que pode conter grupos hidroxila, éter e metoxila como substituintes no grupo fenil. Sua estrutura provém da polimerização de precursores como álcool coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, representados na Figura 7. Esses alcoóis possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como, guaiacila (G), siringila (S) e p-hidróxi fenila (H) [50, 51].

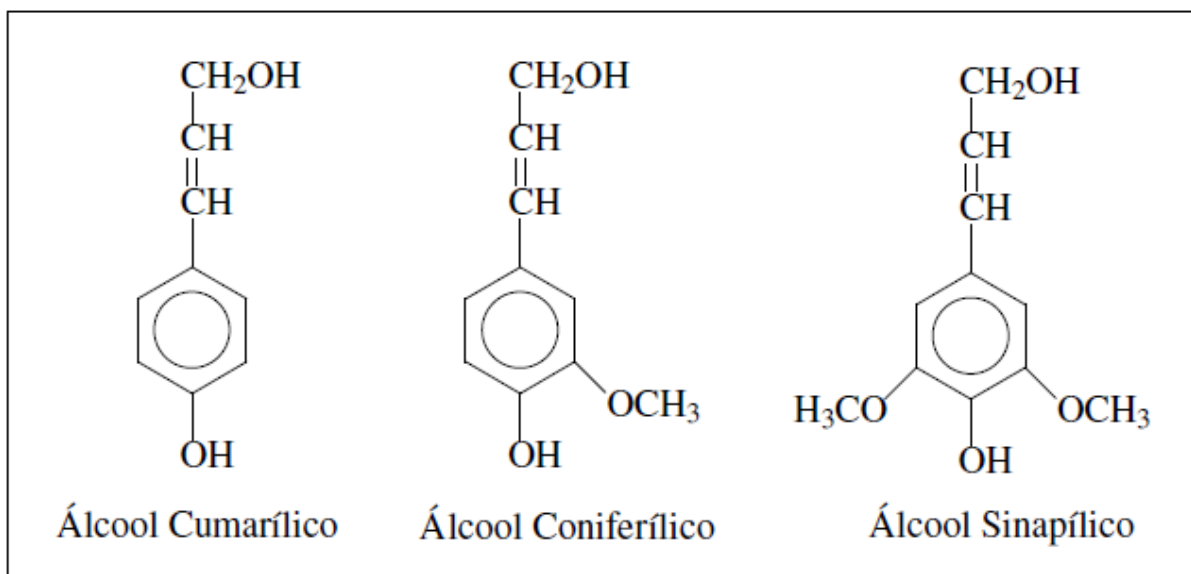


Figura 7 - Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores das ligninas.

A lignina é uma macromolécula complexa que pode se organizar com proporções diferentes dos precursores apresentados na figura 7 de acordo com o tipo de planta, podendo ser classificada segundo a abundância de seus precursores: ligninas de madeira dura, ou angiospermas, são formadas predominantemente por unidades G e S; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente por unidades G; enquanto ligninas de gramíneas, como é classificada a cana de açúcar, são formadas por unidades G – S – H [50, 51].

1.4 Resíduos Agroindustriais e reciclagem

As tendências mundiais para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destacam a importância da utilização de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção. A reutilização e a reciclagem influenciam também no melhor aproveitamento das matérias-primas, o que é de grande interesse na atualidade [52].

Resíduo industrial, para alguns autores, é classificado como sinônimo de subproduto, enquadrando assim, todos os produtos secundários gerados em um processo. Outros costumam diferenciar subproduto de resíduo, definindo o primeiro como sendo o resíduo que adquire valor comercial [7].

Os resíduos agroindustriais são provenientes de atividades como agricultura, indústrias têxteis, de papel e automobilísticas e, devido à sua geração concentrada, sua recuperação torna-se mais fácil. Para o seu emprego como matéria-prima, é importante o conhecimento de

suas características químicas, físicas e dos prováveis riscos que essa utilização possa vir a causar ao ambiente. A análise dessas características possibilita o direcionamento mais adequado da reciclagem ou do aproveitamento, levando-se em conta os potenciais intrínsecos apresentados pelos resíduos. Fatores como necessidade de transporte até o local de uso, constância ou sazonalidade na produção e forma de apresentação dos resíduos podem ser o diferencial entre a viabilidade ou não da sua reciclagem ou do seu aproveitamento [7].

Grande parte dos resíduos produzidos a partir das atividades de transformação e materiais descartáveis, como os polímeros, são descartados no meio ambiente. Resíduos da atividade agroindustrial são descartados no solo, fato que pode ser observado em usinas de açúcar e álcool pela grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar descartada ao lado das usinas. Materiais como plásticos e sacolas são descartados em aterros sanitários e uma parte destes é reciclada e/ou incinerada.

A disposição de resíduos em aterros sanitários ou céu aberto ou jogado em lagos, rios, arroios e mares não provoca apenas prejuízos ao equilíbrio da natureza como também perdas econômicas pelo não aproveitamento de materiais perfeitamente possíveis de novas utilizações. A reciclagem de resíduos acarreta uma série de benefícios sociais, econômicos e ambientais além de diminuição do volume desses [53].

Um dos resíduos de maior potencial de reutilização são os resíduos agroindustriais. Atualmente com toda a discussão referente aos bicom bustíveis, estes materiais assumem um papel de grande importância uma vez que são fontes de energia. Além de gerar energia, seus constituintes podem ser usados como matérias-primas para preparação de outras substâncias de importância comercial [54].

A produção de resíduos agrícolas é extremamente variável, dependendo da espécie cultivada, do fim a que se destina, das condições de fertilidade do solo, condições climáticas, etc. Estes resíduos são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, etc. A geração de resíduos na agroindústria é, marcadamente, sazonal, uma vez que a matéria-prima é de produção irregular ao longo do ano. Por essa razão, diz-se que existe alta instabilidade do volume produzido de resíduos agroindustriais.

Embora exista uma instabilidade do ponto de vista do volume gerado, existem várias culturas que geram resíduos que podem ser aproveitados. O Brasil é um grande produtor agrícola. O valor da produção agrícola alcançou R\$ 154,0 bilhões em 2010, um crescimento de 8,9% em relação a 2009, devido, principalmente, à valorização dos produtos agrícolas no mercado externo. A área plantada permaneceu em 65 milhões de hectares, mas a produção

agrícola tem crescido com novas tecnologias, investimentos e clima favorável [55]. A Figura 8 mostra a participação de alguns produtos agrícolas na produção de 2010.

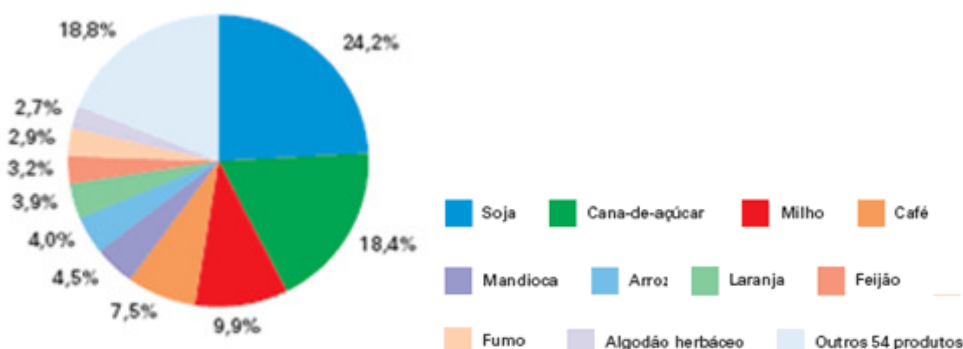


Figura 8 - Participação dos produtos no valor da produção no Brasil em 2010 [55].

Os produtos agrícolas mencionados nesta seção são a cana-de-açúcar, a soja, o milho e a manga, uma vez que os resíduos do processamento destes produtos são as fontes de celulose utilizadas pelo GRP-UFU para a extração da celulose e consequente, produção de derivados celulósicos.

A cana-de-açúcar foi um dos produtos responsáveis pelo aumento da produção agrícola em 2010, que expandiu o valor da produção em 14,9%, um total de 717.462.101 toneladas produzidas em 2010 [55]. Um dos resíduos do processamento da cana-de-açúcar é o bagaço de cana-de-açúcar, sendo que para cada 1000 toneladas de cana de açúcar gera-se 280 toneladas de bagaço de cana. Assim, só no ano de 2011 obteve-se mais de 200 milhões de toneladas de bagaço. Embora esse resíduo seja usado para a geração de energia nas próprias indústrias, a quantidade de bagaço sem uso ainda é muito grande.

A produção de soja em 2010 somou mais de 68 milhões de toneladas, 14,4% acima da obtida em 2009 [55]. Na cultura da soja, produz-se cerca de 2.700 toneladas de biomassa para cada 1.000 toneladas de grãos colhidos. A casca de soja também pode ser usada na obtenção de vapor e energia, além de ser bastante utilizada na complementação de ração animal. Porém, boa parte desse resíduo ainda é descartada, ao invés de ser reciclada.

A produção de milho em 2010 foi de mais de 55 milhões de toneladas. Neste caso, observou-se uma redução de aproximadamente 3% em relação ao ano de 2009. O artesanato transforma a palha de milho em peças artesanais, a palha também pode ser usada como fonte de alimentação animal, fonte de energia e na adubação de plantas.

A produção mundial de manga foi de 25,35 milhões de toneladas em 2001. A Índia, principal produtor e grande exportador, contribui com 45,2% do total. O segundo maior produtor é a China com 12,6%, seguido da Tailândia com 6,4% e em quarto lugar aparece o México com 6,1%. Também participam do mercado internacional, Paquistão, Indonésia e Filipinas que juntos contribuem com 10,6%. O Brasil participa com 3,1% e aparece em oitavo lugar, porém, em crescimento [49].

Segundo o Anuário Brasileiro da Fruticultura (2008) e o Instituto Brasileiro de Frutas (2009), a produção brasileira de mangas em 2007 foi estimada em aproximadamente 1.200.000 toneladas obtidas em praticamente 80.000 hectares. Assim, podemos destacar a região do Triângulo Mineiro (Minas Gerais), onde somente na cidade de Araguari são produzidos aproximadamente 1.300 toneladas/ano de caroço de manga, sendo conseqüentemente, uma importante fonte de resíduo com potencial para a produção de derivados celulósicos [49].

Embora parte destes resíduos encontre alguma aplicação, é sempre observado um excedente que pode ser utilizado para obtenção de materiais celulósicos de aplicação comercial. Os resíduos agrícolas citados anteriormente são fontes lignocelulósicas e, portanto possuem em sua composição majoritária celulose, lignina e hemicelulose. O isolamento destes compostos para posterior utilização em laboratórios de química é um bom método de reciclar esses resíduos.

A Figura 9 apresenta de forma resumida os caminhos para aproveitamento dos componentes majoritários da biomassa.

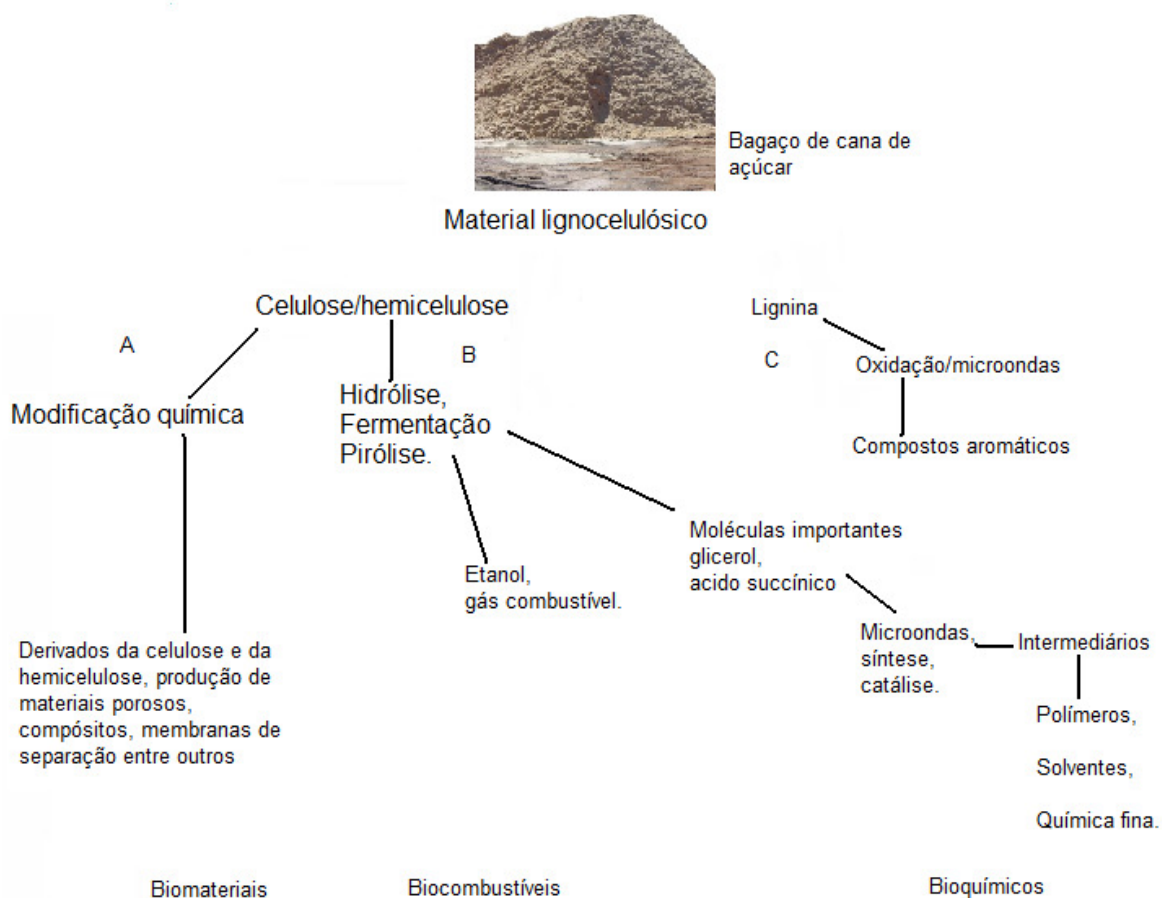


Figura 9. Representação esquemática do aproveitamento dos principais componentes da biomassa [24].

Neste trabalho, a celulose obtida a partir de um resíduo agroindustrial, o bagaço de cana-de-açúcar, foi convertida em um derivado celulósico (metilcelulose), seguindo a linha A de aproveitamento da biomassa, apresentada na Figura 9 para a preparação de biomateriais.

Dentre os resíduos agroindustriais mencionados, o GRP-UFU vem utilizando o bagaço de cana-de-açúcar, o caroço de manga, a palha de milho e a casca de soja na produção de derivados celulósicos e também na produção de membranas de celulose regenerada, com vistas à aplicação em processos de hemodiálise [56].

1.5 Modificação química da celulose

Devido à sua alta cristalinidade, comparada a outros polímeros, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais, o que reduz significativamente suas aplicações em sua forma original. A celulose somente pode ser dissolvida em solventes como aqueles baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e

cuproetilenodiamina, onde ocorre a formação de um complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose, eliminando as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, levando assim à dissolução da celulose [57]. Em alguns sistemas solventes como o sistema composto por N,N- dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl), NaOH/uréia ou NaOH/tiouréia e nos chamados solventes verdes ou líquidos iônicos.

Os solventes verdes ou líquidos iônicos são sais (natureza iônica) formados por um ânion inorgânico e um cátion orgânico. São sais de baixo ponto de fusão, formando líquidos que são constituídos apenas por cátions e ânions. Estes apresentam muitas vantagens em relação aos outros solventes, como por exemplo: não são voláteis, nem inflamáveis, não são tóxicos, são potencialmente recicláveis, não precisam de aquecimento (já que são líquidos à temperatura ambiente), permitem controle sobre a acidez e basicidade do meio [58].

No caso dos líquidos iônicos, eles se apresentam como uma alternativa de baixo impacto ambiental aos solventes convencionais utilizados em processos químicos. Uma das potenciais aplicações dos líquidos iônicos no campo de polímeros naturais é a dissolução de celuloses extraídas de fontes diversas - inclusive do bagaço de cana-de-açúcar - para a produção posterior de derivados, o que pode dar ao resíduo uma destinação nobre, principalmente na obtenção de produtos específicos como membranas de hemodiálise [58-60].

Considerando as dificuldades de solubilização da celulose, um caminho alternativo para aumentar a aplicabilidade deste polímero é a produção de derivados celulósicos, como por exemplo, o acetato de celulose, sulfato de acetato de celulose, sulfato de celulose, carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxietilcelulose (HEC) e a metilcelulose (MC). Os derivados da celulose têm em comum um aumento na solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos mais comuns [61].

Neste sentido, o Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (GRP-UFU) vem utilizando a celulose de vários resíduos agroindustriais (bagaço de cana-de-açúcar, caroço de manga, palha de milho, casca de soja) para a produção de derivados celulósicos, tais como o acetato de celulose, o sulfato de acetato de celulose e a metilcelulose.

No caso do acetato de celulose, este vem sendo produzido a partir de resíduos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, o caroço de manga e a palha de milho e também a partir de um resíduo urbano, que é o jornal [62-70]. O acetato de celulose produzido pode ser empregado como matriz na produção de micropartículas para liberação

controlada de fármacos, como o paracetamol [71]; na produção de membranas simétricas e assimétricas também para liberação controlada de fármacos, nesse caso a doxíciclina [72]; na produção de membranas para emprego em processos de separação, como a osmose reversa (para dessalinização de água) [62,69].

O sulfato de acetato de celulose vem sendo produzido a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, do caroço de manga e da palha de milho para aplicações como aditivo para argamassas na construção civil [73] e também como agente auxiliar de coagulação/flotação no tratamento de esgoto nas estações do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia-MG [74].

Já a metilcelulose vem sendo produzida a partir da celulose de resíduos como o bagaço de cana-de-açúcar, o caroço de manga, a palha de milho, casca de soja e o jornal para aplicação como aditivo para argamassas na área da construção civil [75-79].

1.5.1 Eterificação da Celulose

Dentre os derivados de celulose pode-se destacar os éteres de celulose. Os éteres de celulose são sintetizados desde 1900 e são relatados na literatura a partir de 1905. Os primeiros éteres de celulose produzidos eram solúveis somente em compostos orgânicos, e sua importância se tornou mais relevante quando se começou a produzir os compostos solúveis em água entre as décadas de 50 e 60. Os éteres de celulose produzidos em maior volume pela indústria são a carboximetilcelulose (CMC) de sódio, hidroxietilcelulose (HEC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e a metilcelulose (MC). Os éteres de celulose são uma classe de compostos que competem com uma série de outros materiais, tais como gomas, amidos, proteínas, polímeros sintéticos e até mesmo argilas inorgânicas. Por serem provenientes de recursos naturais e oferecerem um desempenho eficaz a um custo razoável, os éteres de celulose são mais vantajosos que os polímeros sintéticos [49].

Os éteres celulósicos são polímeros produzidos a partir da alquilação da celulose. A propriedade primordial para o grande número de aplicações dos éteres de celulose está relacionada à solubilidade em água. Esses polímeros possuem a propriedade de mudar a reologia de soluções e formulações à base de água. Estes são utilizados para modificar a viscosidade, aumentar a retenção de água, estabilizar suspensões, formar filmes, lubrificar e gelificar. Como consequência de suas notáveis propriedades químicas os éteres de celulose têm sido utilizados em muitos processos industriais tais como, indústrias de alimentos,

produção de argamassas, indústria farmacêutica, recuperação de petróleo, indústria de tintas, cerâmica, têxtil, etc.

Dentre os éteres de celulose podemos destacar a carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC) e metilcelulose (MC).

A eterificação da celulose normalmente ocorre em meio alcalino; os agentes eterificantes são geralmente haletos ou sulfatos de alquila. Dentre todos, os mais comuns são os seguintes:

- Cloreto de metila ou sulfato de metila que leva à metilcelulose (MC);
- Cloreto de etila que leva à etilcelulose (EC);
- Ácido cloroacético ou seu sal de sódio que leva à carboximetilcelulose (CMC);
- Etilenocloridrina ou seu óxido que leva à hidroxietilcelulose (HEC) [57].

Um dos derivados mais importantes da celulose é a metilcelulose, que é extensivamente utilizada em várias atividades, de acordo com o seu Grau de Substituição (GS). A metilcelulose possui diversas aplicações, tais como:

- Na indústria farmacêutica, onde pode ser utilizada como matriz alternativa para a liberação controlada de fármacos [80], como aditivo em medicamentos e também como medicamento para tratar doenças nos olhos [81];
- Na indústria alimentícia como espessante, estabilizante e emulsificante; na produção de blendas com quitosana para produzir filmes para embalagens; como hidrocolóides e também na preparação de filmes comestíveis [82-85];
- Na indústria de cosméticos como espessante e estabilizante em shampoos, cremes e loções;
- Nas indústrias têxteis;
- Nas indústrias de papel;
- Indústrias de tintas;
- Na indústria da construção como aditivo para argamassas e concretos [86]. A indústria da construção é um dos principais mercados que utilizam metilcelulose [87], empregando cerca de 47% da produção mundial desse polímero (cerca de 70.000 toneladas/ano) [81]. Neste setor, a metilcelulose é empregada no processamento de cerâmicas e produtos de construção, que incluem argamassas especiais (argamassas adesivas à base de cimento e argamassas de assentamento para alvenaria), texturas para paredes e tetos [87]. Formulações de cimento e de gesso, tintas à base de água e adesivos de papel de parede também usam a metilcelulose em função de suas excelentes propriedades de retenção de água [81].

- Como surfactante, graças à presença de grupos hidrofílicos (OH) e hidrofóbicos (OCH_3) em suas cadeias.

A metilcelulose é um pó branco ou ligeiramente esbranquiçado, fibroso ou granular. As propriedades da metilcelulose são influenciadas pelas suas propriedades moleculares, ou seja, o seu grau de substituição (GS), massa molecular, distribuição de peso molecular, grau de polimerização (GP) e distribuição dos grupos metoxila ao longo da unidade de glicose e da cadeia do polímero. Estas propriedades dependem fortemente das condições de metilação e das propriedades da celulose, as quais, por sua vez, dependem das condições de branqueamento, dos parâmetros de polpação, da espécie da planta, do tempo que a planta foi colhida e até mesmo das partes da planta que estão sendo utilizadas [81].

O Grau de Substituição (GS) da metilcelulose é definido como o número médio de grupos hidroxilas que são substituídos por grupos metoxilas nas unidades anidroglicosídicas. Segundo a literatura, a faixa de GS ideal para que a MC seja solúvel em água, varia de 1,4 a 2,0 [88]. A Figura 10 mostra uma representação de uma metilcelulose tri-substituída.

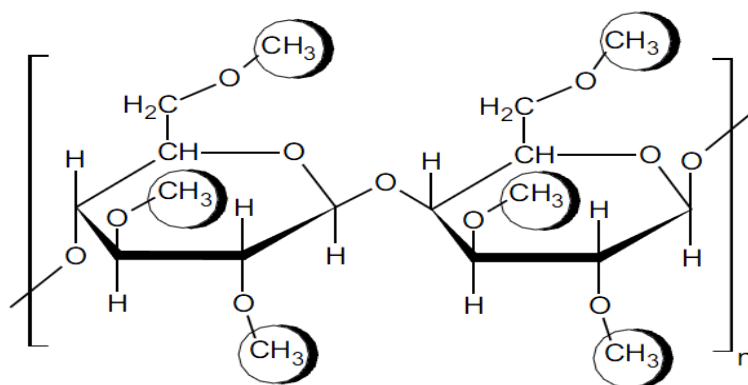


Figura 10 - Representação esquemática da metilcelulose tri-substituída.

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 certa amostra, refere-se, na verdade a um valor médio [47].

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. 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), pois durante estas etapas, podem ocorrer quebras nas cadeias celulósicas, conseqüentemente, parte da celulose sofre degradação [47].

A aplicação da metilcelulose não depende somente da massa molecular ou da viscosidade em água, mas também do GS. A metilcelulose de baixa massa molecular pode ser usada como surfactante, enquanto a metilcelulose com alta massa molecular pode ser usada como controlador de viscosidade. A metilcelulose com um GS entre 0,1 e 1,0, que pode ser dissolvida em soluções aquosas diluídas de NaOH (2 a 10%) pode ser usada no tratamento de tecidos. Já a metilcelulose com GS entre 1,3 e 2,6 que pode ser dissolvida em água fria, tem uma grande produção industrial e um número maior de aplicações. Portanto, a aplicação da metilcelulose depende do seu objetivo final de acordo com o GS e a viscosidade. A MC comercial geralmente é produzida com um GS variando de 1,4 a 1,9, com uma viscosidade variando de 10 a 15.000 mPa.s, para soluções aquosas de concentração 2%, a 20 °C e 20 rpm [89].

Um éter pode exibir solubilidade em água ou não, depende do seu grau de substituição (G.S.). 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 [47].

A metilcelulose é um éter celulósico que pode ser produzido por dois métodos: homogêneo ou heterogêneo. No método homogêneo, a celulose é dissolvida no meio reacional, e em seguida, adiciona-se o agente alquilante com o grupo de substituição desejado. Neste caso, para a solubilização da celulose são empregados sistemas solventes como N, N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl), NaOH/uréia e NaOH/tiouréia, entre outros [61]. No caso particular do sistema DMAc/LiCl, segundo a literatura, foram produzidos com sucesso, éteres de celulose com uma distribuição uniforme dos substituintes, incluindo a MC, HEC e HPC [90].

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). Dessa forma, a metilcelulose obtida apresenta uma distribuição regular dos substituintes ao longo da cadeia polimérica [61].

No método heterogêneo, a celulose não sofre dissolução, utiliza-se um agente inchante antes da síntese, normalmente o hidróxido de sódio, que provoca o inchamento da fibra e leva à formação da álcali-celulose, etapa essa conhecida como mercerização. Em seguida, adiciona-se o agente alquilante com o grupo de substituição requerido. O processo de mercerização facilita 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 em gel, durante a síntese [61].

Segundo YE (2005) no método heterogêneo as soluções de metilcelulose muitas vezes contêm partículas insolúveis devido à mercerização não-uniforme e subsequente metilação incompleta [81].

A Figura 11 mostra o mecanismo de formação da álcali-celulose durante o processo de mercerização. A mercerização é o tratamento das fibras de celulose com solução aquosa de NaOH. Ela altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra, como também a conformação das cadeias de celulose, transformando celulose I em celulose II, produzindo mudanças na resistência e no brilho da fibra e em suas propriedades de adsorção. Durante esse processo, o material expande-se e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas; a quantidade de material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta adsorção devido á mercerização aumentar a área de superfície específica da fibra, fazendo com que os grupos hidroxila das macromoléculas de celulose tornem-se mais facilmente acessíveis [52]. Neste caso, o hidróxido de sódio atua como uma base de Lewis removendo um próton ácido da celulose, originando um grupo alcóxido.

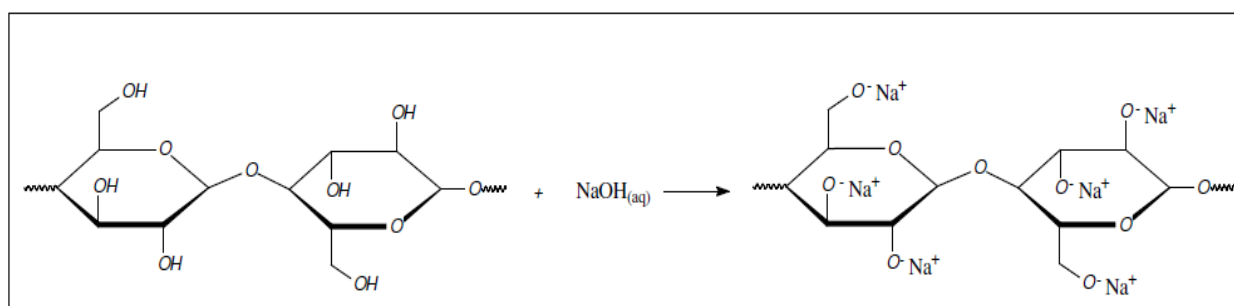


Figura 11 - Formação do álcali-celulose durante o processo de mercerização [49].

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.) [47].

A metilcelulose pode ser produzida a partir da reação da celulose com um agente eterificante como o cloreto de metila, iodeto de metila ou sulfato de dimetila (DMS), em meio alcalino. Na indústria, a metilcelulose é produzida em meio heterogêneo usando cloreto de metila [91]. Desse modo, a metilcelulose comercial é um polímero heterogêneo consistindo de zonas altamente substituídas, chamadas “zonas hidrofóbicas” e outras menos substituídas, chamadas “zonas hidrofílicas” [92].

A Figura 12 mostra uma representação esquemática da produção da metilcelulose usando sulfato de dimetila.

A síntese da metilcelulose ocorre via reação de Williamson. Esta envolve a reação de um íon alcóxido com um haleto de alquila primário via mecanismo de Substituição Nucleofílica Bimolecular (SN2). Neste caso, o íon alcóxido é a àlcali-celulose, produzida durante a etapa de mercerização, que corresponde à uma etapa de ativação da celulose para posterior reação química.

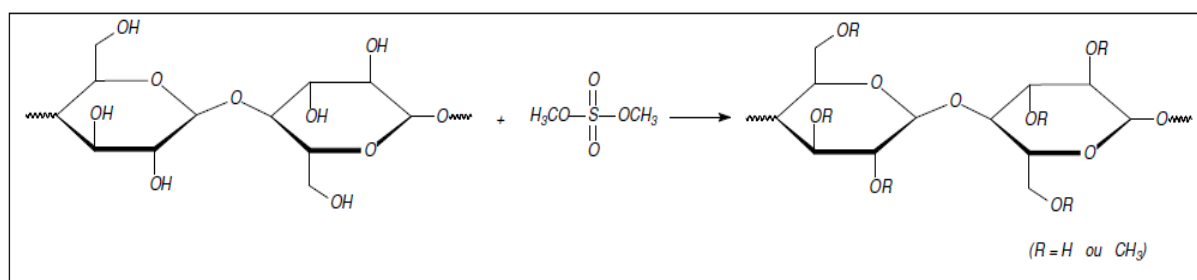


Figura 12 - Reação esquemática da metilação da celulose com sulfato de dimetila [49].

Devido à diferença de reatividade das hidroxilas da celulose, não há uma distribuição uniforme dos substituintes nas unidades anidroglicosídicas. Por esta razão, pode-se encontrar na metilcelulose regiões com diferentes graus de substituição [47]. Em consequência dessa substituição não-uniforme dos grupos metoxilas ao longo da cadeia molecular, a cadeia da metilcelulose é constituída por zonas hidrofóbicas e zonas hidrofílicas [75,90]. Esta característica é importante, uma vez que a metilcelulose em solução aquosa apresenta um comportamento de gelificação térmica, devido à associação entre os grupos hidrofóbicos (grupos metila substituídos na cadeia de celulose) por interações de van der Waals e às fortes ligações de hidrogênio devido aos grupos hidroxilas remanescentes após a modificação química da celulose [93,94].

A metilcelulose apresenta um comportamento incomum, pois gelifica ao ser aquecida na faixa de temperatura de 50 a 70°C e o gel se rompe após o resfriamento. O fenômeno de gelificação da MC é função da solubilidade do produto, da temperatura, da concentração, do seu G.P e de fatores do meio, como pH e componentes do meio.

1.6 Aditivos para argamassas

Os aditivos são substâncias que, quando misturadas na confecção de concretos e argamassas, modificam as propriedades físico-químicas destas, com a finalidade de melhorar e facilitar a confecção, o lançamento e a aplicação, eliminando os efeitos indesejáveis como segregação, fissuramento, bolhas, etc., melhorando as características de resistência mecânica, impermeabilidade, aparência e durabilidade.

Os aditivos podem modificar as características de pega (solidificação da pasta de cimento) e endurecimento da pasta (ganho de resistência com o tempo), influenciando na taxa de hidratação do cimento. Os aditivos podem também, tornar plásticos os concretos frescos, reduzindo a tensão superficial da água; melhorar a durabilidade do concreto exposto ao frio e reduzir a fissuração térmica da massa de concreto [61].

Os aditivos, que não estavam presentes nos primeiros passos do desenvolvimento do concreto, hoje são figuras de fundamental importância para sua composição. Há quem diga que são o quarto elemento da família composta por cimento, água e agregados e que sua utilização é diretamente proporcional à necessidade de se obter concretos com características especiais [95].

Os aditivos variam de tensoativos, sais solúveis e polímeros a minerais insolúveis. Essas substâncias variam amplamente quanto à composição química e muitos desempenham mais de uma função. Os aditivos podem ser divididos de modo amplo, em dois tipos. Algumas substâncias começam a agir instantaneamente sobre o sistema água-cimento, por modificação da tensão superficial da água ou por adsorção à superfície das partículas de cimento; outras se dissociam em seus íons constituintes e afetam as reações químicas entre os compostos de cimento e água, de alguns minutos até algumas horas após a adição [7].

Em geral, as propriedades das argamassas ou concretos modificados dependem significativamente do teor de polímero empregado, ou seja, da relação polímero-cimento. A relação polímero-cimento é definida como a relação em massa da quantidade de polímero

sólido presente em um aditivo polimérico, para a quantidade de cimento empregada no preparo da argamassa.

Os polímeros solúveis em água, geralmente empregados como aditivos, são os derivados celulósicos (como a hidroxietilcelulose (HEC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e a MC), o álcool polivinílico (PVA), a poliacrilamida, entre outros. Eles são adicionados à argamassas ou concretos, na forma de pó ou soluções aquosas durante a mistura dos constituintes de argamassas e concretos [61].

Devido às propriedades apresentadas pelas soluções aquosas de éteres de celulose, estes sistemas têm sido amplamente usados como aditivos na produção de argamassas e concretos na indústria da construção. Os éteres de celulose são, geralmente, introduzidos em formulações de argamassas industriais para melhorar a trabalhabilidade da argamassa fresca e a aderência ao substrato. Além disso, promovem um aumento significativo na capacidade de retenção de água e na viscosidade da pasta de cimento. Tais misturas podem, também, reduzir o risco de separação dos constituintes heterogêneos do concreto durante o transporte e armazenamento, proporcionando ao concreto, estabilidade enquanto no estado fresco. Por resultarem em sistemas altamente viscosos, com boa capacidade de retenção de água e adesão, esses polímeros são, freqüentemente, usados para produzir argamassas para assentamento de azulejos [61].

Segundo VIEIRA *et al.* (2005), os aditivos mais usados para argamassas e concretos, são produtos solúveis em água, tais como naftaleno-formaldeído sulfonado condensado, melanina-formaldeído sulfonada condensada e polímeros compostos, como os policarboxilatos. No entanto, estes superplastificantes não são biodegradáveis, mas biopolímeros como a celulose ou o amido são materiais naturais renováveis e podem ser uma alternativa ecológica aos polímeros petroquímicos [96].

Além da biodegradabilidade, outra questão levantada é que os éteres celulósicos comerciais são produzidos a partir da polpa da madeira, enquanto neste estudo propõe-se a produção de éteres celulósicos a partir de uma fonte alternativa de celulose, que é o bagaço de cana-de-açúcar.

Aliado à esses fatos, tem-se a questão que a indústria da construção civil é um setor que gera grandes quantidades de resíduos, na maioria das vezes de difícil descarte e disposição, e atualmente apresenta uma grande preocupação ambiental, buscando a reciclagem, o reaproveitamento e a utilização de produtos mais sustentáveis e mais duráveis [3, 36, 97]. É nesse contexto que se enquadra a busca por aditivos que melhorem as propriedades e

consequentemente, a qualidade das argamassas, como a maior aderência ao substrato no caso das argamassas para assentamento de azulejos.

1.7 Aplicação da metilcelulose como aditivo para argamassas

Os éteres de celulose (EC) são polímeros semi-sintéticos, solúveis em água, cujos grupos hidrofílicos interagem com as moléculas de água por ligações de hidrogênio, modificando a reologia das argamassas e concretos. Devido às propriedades que os EC apresentam como aumento da viscosidade, da capacidade de retenção de água e da adesão, estes polímeros são geralmente utilizados para produzir argamassas de revestimento, argamassas colantes para assentamento de azulejos e argamassas de reparo [98-102].

Os éteres de celulose são modificadores reológicos, empregados para melhorar a trabalhabilidade das argamassas colantes, através da incorporação de ar, viscosidade e retenção de água promovidas pelo aditivo.

Neste sentido, o GRP-UFU vem estudando a produção da metilcelulose a partir de fontes lignocelulósicas alternativas, como o bagaço de cana-de-açúcar, o jornal e o caroço de manga [75-79], mostrando que o derivado celulósico produzido pode ser adequadamente utilizado na formulação de argamassas colantes [77-79].

Na maioria destes estudos, a metilcelulose foi produzida usando DMS em meio heterogêneo. Porém, as amostras apresentaram solubilidade moderada em água, independente da fonte celulósica utilizada (bagaço de cana-de-açúcar, jornal ou caroço de manga), mesmo quando a metilcelulose foi produzida com GS variando de 0,9 até 1,9 (faixa em que a MC geralmente é altamente solúvel em água). Estes resultados são consistentes com os observados por ABE *et al.* [103], cujas amostras de MC foram produzidas usando fibras de algodão e DMS como agente metilante, em meio alcalino. As amostras preparadas usando tolueno como solvente foram insolúveis em água, mesmo com os seus valores de GS variando de 0,5 a 2,0 [103]. As propriedades da MC dependem não apenas do seu GS total, mas da distribuição dos grupos metila na unidade anidroglicosídica e da uniformidade da substituição ao longo da cadeia polimérica [104].

Em trabalho anterior [77], a MC foi produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando DMS e apresentou uma solubilidade em água de baixa à moderada. Apesar dessa característica, uma suspensão aquosa desse polímero foi utilizada na preparação de argamassas. O resultado do índice de consistência da argamassa no estado fresco, contendo o polímero, foi cerca de 40% maior do que a argamassa de referência (sem polímero), sendo o

resultado melhorado pelo aumento da quantidade de água presente na suspensão. No entanto, a presença do polímero modificou as propriedades de aderência da argamassa no estado endurecido, com um aumento no valor da resistência potencial de aderência à tração de cerca de 28%, em comparação com a argamassa de referência.

A fim de se obter um derivado metilado com características distintas do derivado que é produzido com DMS, CRUZ *et al.* [79] adaptaram a metodologia de YE e FARRIOL [105]. A MC foi então produzida usando a celulose do caroço de manga, empregando iodeto de metila como agente metilante e duas etapas de mercerização durante a síntese, para a produção de uma amostra de metilcelulose solúvel em água. Esta amostra apresentou baixa cristalinidade, um valor de GS mais baixo do que a MC produzida com DMS e uma maior solubilidade em água, o que pode ser explicado pela diminuição significativa na cristalinidade e redução da cadeia molecular promovida pelo processo de mercerização. Uma solução aquosa da MC produzida com iodeto de metila foi adicionada durante a preparação de argamassas. O índice de consistência apresentou um aumento em torno de 71% e os resultados da resistência potencial de aderência à tração foram aumentados em cerca de 30%, quando comparados com a argamassa de referência, sem o polímero [79].

Embora as argamassas produzidas com as duas amostras de MC acima citadas tenham quase o mesmo desempenho, os fatores que explicam os resultados obtidos não podem ser efetivamente discutidos, devido às diferentes fontes celulósicas empregadas e as diferentes referências para cada teste. A qualidade da argamassa no estado fresco e endurecido obtida pela adição de metilcelulose depende das propriedades da MC em solução aquosa e após a mistura com o cimento. Assim, a formação de gel e a capacidade de formação de filmes são fatores importantes na aplicação do presente polímero na formulação de argamassas. Estas propriedades dependem da solubilidade em água do derivado metilado e, por conseguinte, do valor de GS, da uniformidade de distribuição de grupos metoxila na cadeia de celulose e da Massa Molecular do polímero.

No presente trabalho, a MC foi produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar empregando duas metodologias de síntese: i) reação com DMS, troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização e ii) reação com iodometano e duas etapas de mercerização. A mudança no processo de síntese (em que usualmente se empregava o DMS) teve a finalidade de produzir uma amostra de MC que apresentasse maior solubilidade em água do que a amostra MCD. As amostras de MC produzidas por essas duas metodologias de síntese (MCD e MCI) e uma amostra de metilcelulose comercial (MCC) foram avaliadas

como aditivos para argamassas colantes na construção civil, tendo o seu desempenho avaliado a partir de duas formas de aplicação, designadas por método 1 e método 2. No método 1, as amostras de metilcelulose foram adicionadas às argamassas como uma suspensão em água e no método 2, na forma de pó disperso diretamente na argamassa durante sua preparação. O desempenho da metilcelulose como aditivo para argamassas colantes foi avaliado pela modificação das propriedades das argamassas tanto no estado fresco quanto endurecido. As propriedades avaliadas no estado fresco foram a consistência das argamassas e a retenção de água e no estado endurecido, a propriedade de aderência da argamassa ao substrato, medida através da resistência potencial de aderência à tração.

Os principais pontos de inovação deste trabalho em relação aos trabalhos anteriores produzidos pelo GRP-UFU foram:

- Em trabalhos anteriores, a MC já havia sido produzida utilizando DMS e iodometano como agentes metilantes, mas a partir da celulose do caroço de manga [79], neste trabalho está sendo investigada outra fonte de celulose, que é o bagaço de cana-de-açúcar.
- O outro ponto de inovação é a forma de aplicação das amostras de metilcelulose como aditivo para argamassas. Em todos os trabalhos anteriores do GRP-UFU, as aplicações foram feitas na forma de solução/suspensão aquosa. Neste trabalho, a aplicação foi feita com os polímeros na forma de pó, disperso diretamente na argamassa no momento de sua preparação, forma esta que se aproxima mais das argamassas colantes de mercado, que são comercializadas na forma de uma mistura pré-dosada em pó.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Produzir e caracterizar a metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, empregando duas metodologias de síntese: i) reação com sulfato de dimetila (DMS), troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização e ii) reação com iodometano e duas etapas de mercerização. Aplicar esses polímeros como aditivos para argamassas colantes na construção civil, através de dois métodos distintos de aplicação na argamassa.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir a metilcelulose usando como matéria-prima o bagaço de cana-de-açúcar, agregando valor a esse resíduo agroindustrial;
- Produzir a metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, empregando duas metodologias de síntese: i) reação com sulfato de dimetila (DMS), troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização e ii) reação com iodometano e duas etapas de mercerização;
- Caracterizar as amostras de metilcelulose produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e uma amostra de metilcelulose comercial, empregada como padrão;
- Avaliar a aplicabilidade das amostras de metilcelulose como aditivos para argamassas colantes. Comparar o desempenho dos polímeros produzidos a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar como aditivos, quanto às propriedades de consistência, retenção de água e aderência, com uma amostra de metilcelulose comercial, produzida a partir da polpa da madeira.

3 Procedimento Experimental

3.1 Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar empregado neste trabalho foi cedido pela Usina Caeté, localizada na cidade de Delta - Minas Gerais.

A deslignificação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada conforme descrito em VIEIRA *et al.* [75]: 4,00 g de bagaço seco e moído foram deixados em água destilada (76,0 mL) por 24 h. Após esse período, foram adicionados 76,0 mL de uma solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹ e deixados por 18 h. Em seguida, o material foi levado a refluxo com 3 porções sucessivas de uma solução 20% (v/v) de ácido nítrico/etanol por 3 h. A cada hora, o material era filtrado e adicionava-se nova quantidade da solução. Ao final, o material foi lavado com água destilada até pH neutro. O material foi seco na estufa a 105 °C por 3 h e em seguida, dispersado usando um liquidificador.

3.2 Síntese das amostras de Metilcelulose

3.2.1 Síntese da Metilcelulose usando sulfato de dimetila (DMS)

Para metilação da celulose com DMS foi utilizada a metodologia descrita por VIEIRA *et al.* [77]: 1,00 g de celulose foi mercerizada usando 20,0 mL de uma solução de NaOH 50% (m/v) por 1 h à temperatura ambiente (25 °C). Após esse período, a mistura foi filtrada para retirar o excesso da solução de NaOH e foram deixados 5,0 mL de resíduo. À mistura, foram adicionados 9,0 mL de acetona PA e 3,0 mL de DMS, adicionados gota a gota. A reação foi mantida a 50 °C por 1 h, sob agitação. Após esse período, a mistura foi filtrada e uma nova quantidade dos reagentes foi adicionada (DMS e acetona), mantendo as mesmas proporções anteriores. O mesmo procedimento foi repetido até completar 5 h de reação. Ao final, o material foi neutralizado com solução de ácido acético 10% (v/v), filtrado e lavado com acetona. A metilcelulose obtida foi seca em estufa a 50 °C por 6 h.

Seguindo esse mesmo procedimento, foi produzida também uma amostra de metilcelulose utilizando DMS, com 5 h de reação e 2 etapas de mercerização durante a síntese. Sendo a primeira etapa de mercerização realizada no início da síntese e a segunda etapa, após 3 h de reação.

3.2.2 Síntese da Metilcelulose utilizando iodometano (MCI)

O procedimento utilizado foi adaptado de YE e FARRIOL [105], conforme segue: 120,0 g de uma solução aquosa de NaOH 50% (m/v), foram adicionadas a 5,00 g de celulose deixando-se por 1 h (mercerização). Após a mercerização, a mistura foi filtrada para remover o excesso de NaOH, deixando-se um resíduo dessa solução. Foram adicionados 300,0 mL de isopropanol e o material foi agitado por 1 h a temperatura ambiente (25 °C). Após esse período, foram adicionados 50,0 mL de iodometano e a mistura foi agitada por mais 1 h. Em seguida, a mistura foi deixada sob refluxo à temperatura de 60 °C por 22 h.

Após esse período de 22 horas, a eficiência da reação de metilação foi acompanhada por determinação do Grau de Substituição (GS) e através da análise de FTIR.

A mercerização e a metilação da metilcelulose de baixo grau de substituição foram repetidas por mais 22 h para se obter uma metilcelulose com maior grau de substituição, totalizando 44 h de reação. Ao final, a mistura foi neutralizada com ácido acético glacial e filtrada. A metilcelulose foi lavada com etanol e acetona por três vezes, respectivamente, e seca na estufa a 60 °C.

3.3 Caracterizações das amostras de Metilcelulose

3.3.1 Determinação do Grau de Substituição (GS)

As amostras de metilcelulose (MCD e MCI) foram caracterizadas quanto ao seu grau de substituição, conforme descrito por VIEIRA *et al.* [75]. O método é baseado na reação entre a amostra e o ácido iodídrico para formar o iodeto de metila. Através da volumetria indireta do iodo liberado por uma série de reações químicas, determinou-se a porcentagem de grupos metoxílicos e posteriormente, o grau de substituição.

3.3.2 Determinação da Viscosidade

A celulose deslignificada e as amostras de metilcelulose (MCD, MCI e MCC) foram submetidas à medida de viscosidade, de acordo com o procedimento descrito na Norma ABTCP C26-1996 [106]. As viscosidades intrínsecas das soluções de celulose e metilcelulose foram obtidas por medidas do tempo de escoamento do solvente e das soluções em um viscosímetro de Ostwald [107]. O sistema solvente usado foi o Hidróxido de

bis(etilenodiamino)cobre (II), também conhecido como Cuproetilenodiamina (CUEN). O viscosímetro foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostaticado na temperatura de 25 °C ($\pm 0,1$) (Figura 13). Foram adicionados 10 mL do Hidróxido de bis(etilenodiamino)cobre (II) e o nível do solvente foi elevado à marca superior do mesmo usando um pipetador, e então o tempo de escoamento do solvente foi medido. O mesmo procedimento foi utilizado para as soluções de celulose e metilcelulose.

As soluções foram preparadas adicionando-se 0,125 g de celulose (ou das amostras de metilcelulose MCD, MCI e MCC) à uma mistura contendo 12,5 mL de água destilada e 12,5 mL de bis(etilenodiamino)cobre (II).

Diversas equações matemáticas estão disponíveis na literatura para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica por extrapolação gráfica considerando que a viscosidade intrínseca é definida como:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [\eta_{sp} / C] \quad (1)$$

Para este fim foram utilizadas as equações Huggins, Kraemer, Martin e Schulz – Blaschke.

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k_h \cdot [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Huggins} \quad (2)$$

$$\ln \eta_{rel} / C = [\eta] - k_k [\eta]^2 \cdot C \quad \text{Eq. Kraemer} \quad (3)$$

$$\ln \eta_{sp} / C = \ln [\eta] + k_m [\eta] \cdot C \quad \text{Eq. Martin} \quad (4)$$

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + k_{sb} [\eta] \cdot \eta_{sp} \quad \text{Eq. Schulz – Blaschke} \quad (5)$$

Onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, η_{sp} é a viscosidade específica ($\eta_{rel} - 1$) e η_{rel} é a viscosidade relativa (η/η_0). Neste trabalho, a viscosidade intrínseca foi determinada a partir da equação de Solomon e Ciuta.

$$\eta_{int} = \sqrt{(2 \cdot (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})) / C} \quad (6)$$

onde C é a concentração da solução celulósica = 0,005 g mL⁻¹

Esta equação permite encontrar a viscosidade intrínseca a partir de um único ponto. A equação de Solomon e Ciuta é obtida pela combinação das equações de Huggins e Kraemer (2) e (3) respectivamente, considerando que as soluções avaliadas são diluídas e que a densidade do solvente e da solução é próxima $\eta_{rel} \approx t$ (tempo de escoamento da solução)/ t_0 (tempo de escoamento do solvente).

Ao contrário das determinações por extrapolação gráfica, o método do ponto único independe do valor das constantes, o que é uma vantagem, considerando também a rapidez em processos de determinação em empresas [107, 108], como a determinação da viscosidade intrínseca de polpa celulósica. Com a obtenção da viscosidade intrínseca $[\eta]$ é possível determinar o grau de polimerização (GP) da amostra e, de posse deste valor, a massa molecular viscosimétrica (M_v) do polímero pode ser determinada. O grau de polimerização 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.

O grau de polimerização e a massa molar viscosimétrica média foram obtidos a partir das relações abaixo:

$$GP^{0,905} = 0,75 \cdot [\eta] \quad (7)$$

$$M_v = 162 \cdot GP \quad (8)$$

Essa metodologia é própria para a determinação da viscosidade da celulose, mas neste caso, foi empregada também para as amostras de metilcelulose. Para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar e para as amostras de metilcelulose (MCD, MCI e MCC) foram determinadas a viscosidade intrínseca e a massa molecular viscosimétrica média.

A Figura 13 apresenta esquematicamente o aparato experimental para a determinação da viscosidade intrínseca das soluções de celulose do bagaço de cana-de-açúcar e da metilcelulose.

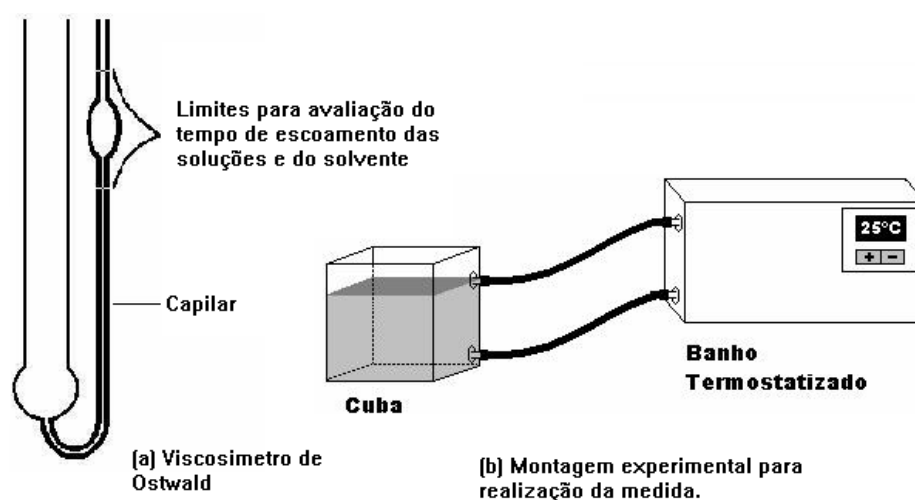


Figura 13. Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade: a) Viscosímetro de Ostwald e b) Banho termostático utilizado para o controle da temperatura [62].

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento IR Prestige-21 FTIR Spectrophotometer (Shimadzu). As pastilhas foram preparadas pela mistura do material com KBr em uma proporção de 1:100 (m/m). Para todos os espectros foram realizadas 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC Q-20 da TA Instruments, usando cadinhos de alumínio. O fluxo de nitrogênio foi de 50 mL/min , com uma taxa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 25 a 400°C .

3.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A obtenção das curvas termogravimétricas da celulose e das amostras de metilcelulose foi realizada em uma termobalança da Shimadzu modelo DTG-60H, usando cadinhos de alumínio. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte sob fluxo de gás nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min . A mudança da massa foi registrada de 25 a 600°C .

3.3.6 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios – X foram obtidos em um Difrátômetro XRD-6000 da Shimadzu, empregando-se a radiação $K\alpha$ do Cu ($1,5406\text{ \AA}$) e filtro de Ni, com 2θ variando 5 a 40° e velocidade de varredura de $4^\circ.\text{min}^{-1}$, operando a uma potência de 40 kV com corrente de 30 mA.

Para a determinação do índice de cristalinidade, os difratogramas das amostras de celulose e metilcelulose (MCD, MCI e MCC) foram deconvoluídos em picos e halos referentes às regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Essas deconvoluções foram obtidas usando a função Pseudo-Voigt 1 do Origin[®] 8.0.

Os índices de cristalinidade foram determinados a partir da seguinte equação:

$$CR(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (9)$$

Em que A_c e A_a são as áreas sob os picos cristalinos e halos amorfos, respectivamente.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram feitas análises das superfícies e fraturas das amostras de metilcelulose no Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG-SEM JSM 6330F. A fratura foi obtida por quebra em nitrogênio líquido. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de carbono.

3.4 Preparação da metilcelulose para aplicação como aditivo em argamassas

3.4.1 Preparação da suspensão aquosa de metilcelulose (MCD)

Devido ao comportamento incomum das soluções aquosas de metilcelulose, a suspensão usada na preparação das argamassas foi produzida em dois estágios:

- i) Dispersão da MC em água a 80 °C (para facilitar o processo de mistura e melhorar a superfície de contato polímero/água);
- ii) Redução da temperatura da solução para 4 °C, com a finalidade de aumentar a solubilidade do polímero, uma vez que nessa temperatura, as moléculas de água são organizadas em estruturas que envolvem os grupos hidrofóbicos nas cadeias poliméricas, enfraquecendo a associação entre eles [82, 93, 109, 110].

O procedimento de forma mais específica pode ser assim descrito: uma mistura de metilcelulose (6,00 g) com 200,0 mL de água destilada foi mantida a 80 °C por 1 hora, sob agitação. Em seguida, a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e armazenada em um refrigerador a 4 °C por 24 h.

Todas as soluções aquosas de metilcelulose empregadas neste trabalho foram, independentes do método utilizado, preparadas na concentração 3% (m/v).

3.4.2 Preparação da solução aquosa de metilcelulose (MCI)

Foram pesadas 6,00 g da amostra MCI e adicionados 200,0 mL de água destilada. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, até que houvesse a solubilização completa de todo o material sólido.

3.4.3 Preparação da solução de metilcelulose comercial (MCC)

Para a amostra de metilcelulose comercial foram pesadas 6,00 g da amostra e adicionados 200,0 mL de água destilada. A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente até que houvesse a total solubilização da metilcelulose.

A Figura 14 mostra o aspecto da suspensão aquosa de MCD e das soluções aquosas de MCI e MCC.



(a) MCD

(b) MCI

(c) MCC

Figura 14 - Aspecto das suspensões aquosas de metilcelulose na concentração de 3% (m/v).

Nas formulações para preparação das argamassas a partir das soluções previamente preparadas de MC, a quantidade de MC utilizada (3 g) foi usada para manter uma relação polímero/cimento de 0,6% (m/m).

3.4.4 Preparação das amostras para aplicação na forma de pó

Todas as amostras de metilcelulose (MCD, MCI e MCC) foram pulverizadas usando-se peneiras com o objetivo de controlar a granulometria das amostras. Todas apresentaram granulometria variando de 0,075 a 0,177 mm, sendo que a amostra comercial apresenta granulometria de 0,075 mm. Para as amostras MCD e MCI, o material fibroso ficou retido tendo dimensões próximas a 0,50 mm. A Figura 15 mostra o aspecto das amostras de metilcelulose pulverizadas.

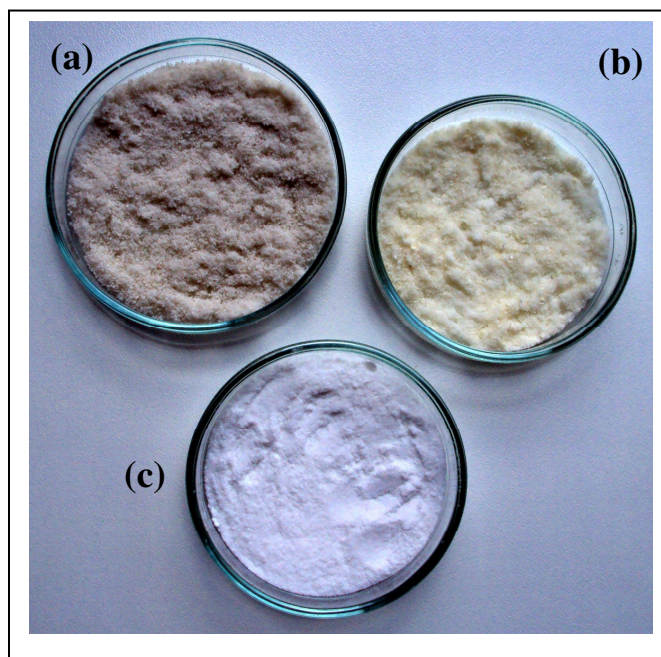


Figura 15 - Aspecto das amostras de metilcelulose pulverizadas, MCD (a), MCI (b) e MCC (c).

3.5 Preparação e Caracterização das Argamassas

As argamassas foram preparadas usando Cimento Portland Cinco de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 5733:1991 [111].

3.5.1 Aplicação da metilcelulose na forma de soluções aquosas (Método 1)

Inicialmente a aplicação da metilcelulose como aditivo na formulação das argamassas foi realizada na forma de soluções aquosas. As soluções (ou suspensões) aquosas utilizadas foram preparadas previamente numa concentração de 3% (m/v) [77-79]. As quantidades dos constituintes empregados na produção das argamassas, incluindo os polímeros estão descritas na Tabela 1. A adição dos polímeros manteve uma razão polímero/cimento de 0,6% (m/m). Essa proporção foi escolhida por ter apresentado os melhores resultados em trabalhos anteriores do GRP-UFU [73, 77-79].

As siglas utilizadas para designar as amostras de argamassas foram as seguintes:

CPV - Argamassa de referência, sem a presença de polímero;

CPV-MCD - Argamassa contendo a amostra de metilcelulose produzida com DMS;

CPV-MCI - Argamassa contendo a amostra metilcelulose produzida com iodometano e

CPV-MCC - Argamassa contendo a amostra de metilcelulose comercial.

Tabela 1 - Composição das amostras de argamassas pelo método 1.

Amostras de argamassas				
Componentes	m CPV/g	m CPV- MCD/g	m CPV- MCI/g	m CPV- MCC/g
Cimento Portland (CPV-ARI)	1.000	1.000	1.000	1.000
Areia Média	3.930	3.930	3.930	3.930
Água	700	*620	*620	*620
MC (solução ou suspensão)	-	200	200	200

*Desconto de 40% na quantidade de água de amassamento, em função da quantidade de água empregada no preparo das soluções/suspensões de metilcelulose.

3.5.2 Aplicação da metilcelulose na forma de pó (Método 2)

Posteriormente, a aplicação dos polímeros passou a ser realizada na forma de pó, por ser uma forma de aplicação mais próxima do realizado comercialmente, no caso das argamassas colantes de mercado. As quantidades e os constituintes utilizados na produção das argamassas estão descritos na Tabela 2. A adição dos polímeros na forma de pó também manteve uma razão polímero/cimento de 0,6% (m/m).

Tabela 2 - Composição das amostras de argamassas pelo método 2.

Amostras de argamassas				
Componentes	m CPV/g	m CPV- MCD/g	m CPV- MCI/g	m CPV- MCC/g
Cimento Portland (CPV-ARI)	1.000	1.000	1.000	1.000
Areia Média	3.930	3.930	3.930	3.930
Água	700	700	700	700
Metilcelulose (pó)	-	6	6	6

A mistura desses materiais para preparação das argamassas foi feita em um misturador mecânico, como mostrado na Figura 16.



Figura 16 - Foto do misturador mecânico usado no preparo das argamassas.

3.6. Determinação do Índice de Consistência

O Índice de Consistência das amostras de argamassa fresca foi determinado usando a mesa de abatimento, de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 7215:1996 [112]. Neste ensaio, a argamassa fresca é colocada dentro de uma forma troncocônica sobre a mesa de abatimento. Move-se a manivela do aparelho para medida de consistência, fazendo com que a mesa caía 30 vezes em aproximadamente 30 segundos, o que provoca o abatimento do tronco de cone da argamassa. Em seguida, são medidos dois diâmetros ortogonais utilizando um paquímetro e o valor do índice de consistência é dado pela média aritmética das medidas. Este teste foi repetido 2 vezes para cada amostra. A Figura 17 traz uma ilustração da mesa utilizada neste ensaio.



Figura 17 - Foto da Mesa de Abatimento utilizada no ensaio de Índice de Consistência.

3.6 Determinação da Retenção de Água

Os ensaios de Retenção de Água foram executados de acordo com a ABNT NBR 13277:2005 [113].



Figura 18 - Aparelhagem para determinação da retenção de água em argamassas.

Este ensaio é realizado numa aparelhagem de retenção de água, em que um prato perfurado contendo a argamassa fresca está conectado a uma bomba de vácuo (como pode ser visto na Figura 18). Aplica-se um vácuo no sistema contendo a argamassa fresca durante 15 min. A partir da diferença de massa da argamassa antes e após o processo de sucção é calculado o teor de retenção de água. Foram feitas 2 determinações para cada amostra de argamassa.

Este ensaio foi realizado apenas para a aplicação na forma de pó (método 2), visto que nesta condição de aplicação as argamassas apresentaram os melhores resultados de índice de consistência e de resistência potencial de aderência à tração.

As equações utilizadas na determinação do teor de retenção de água seguem abaixo:

$$R_{\text{água}} = \left[1 - \frac{(m_a - m_s)}{AF (m_a - m_v)} \right] * 100$$

Sendo:

$$AF = \left[\frac{m_w}{m + m_w} \right]$$

Em que:

m_a = é a massa do conjunto com argamassa, em gramas;

m_s = é a massa do conjunto após a sucção, em gramas;

m_v = é a massa do conjunto vazio, em gramas;

AF = é o fator água/argamassa fresca;

M_w = é a massa total de água acrescentada à mistura, em gramas;

M = é a soma das massas dos componentes anidros, em gramas.

3.7 Determinação da Resistência Potencial de Aderência à Tração

A Resistência Potencial de Aderência à Tração foi determinada de acordo com a ABNT NBR 15258:2005 [114]. O processo de cura foi realizado durante o período de 28 dias a 24 °C (± 4) e umidade relativa de cerca de 50%.

As etapas deste ensaio estão ilustradas na Figura 19 (etapas a, b, c e d). Para a realização dos testes foram utilizados blocos estruturais de concreto (substrato) medindo 39 cm de comprimento, 19 cm de largura e 19 cm de altura, sendo aplicada sobre os blocos uma camada de argamassa fresca de 1,5 cm de altura (Fig. 19a). Após 26 dias de cura, a argamassa

foi perfurada para a colagem das pastilhas (Fig. 19b). Estas pastilhas utilizadas têm forma redonda, medindo 5 cm de diâmetro e foram coladas na argamassa utilizando uma cola (resina epóxi de alta aderência).

Após os 28 dias de cura, as pastilhas foram arrancadas com o auxílio de um equipamento - Aderímetro para arrancamento e medição da aderência em argamassas, Marca Pavitest®, modelo digital (Fig. 19c). As pastilhas após o arrancamento estão ilustradas na Figura 19d. A tensão máxima registrada pelo aparelho ao arrancar a pastilha, representa a resistência potencial de aderência à tração da referida argamassa. Foram feitas 4 medidas para cada amostra de argamassa.

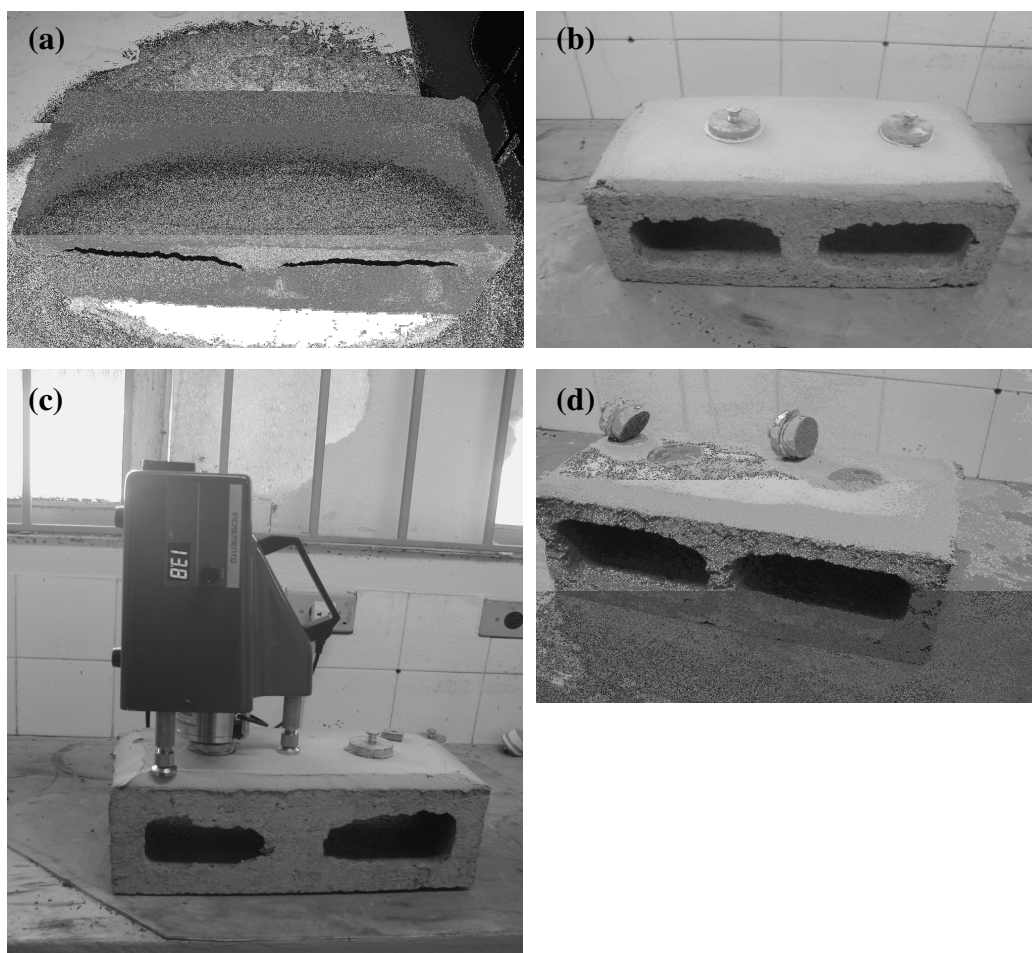


Figura 19 - Fotos do ensaio de resistência potencial de aderência à tração [79]. a) aplicação da argamassa fresca; b) Colagem das pastilhas após 26 dias de cura; c) Equipamento utilizado para o arrancamento das pastilhas aos 28 dias de cura e d) Pastilhas após arrancamento.

4 Resultados e Discussão

4.1 Deslignificação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

A celulose utilizada para a produção da metilcelulose foi obtida a partir da deslignificação do resíduo da cana-de-açúcar, o bagaço de cana-de-açúcar, obtido após a produção de açúcar e álcool. O processo de deslignificação utilizado neste trabalho vem sendo empregado pelo Grupo de Reciclagem de Polímeros e envolve duas etapas: i) reações de deslignificação em meio alcalino e ii) reações de deslignificação em meio ácido [47,51,61]. Como resultado, a polpa apresenta baixa porcentagem de lignina e hemicelulose. Este aspecto pode ser confirmado através da análise dos espectros na região do infravermelho apresentados na Figura 20 (a) e a partir do aspecto do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a reação de deslignificação (Figura 20 (b)).

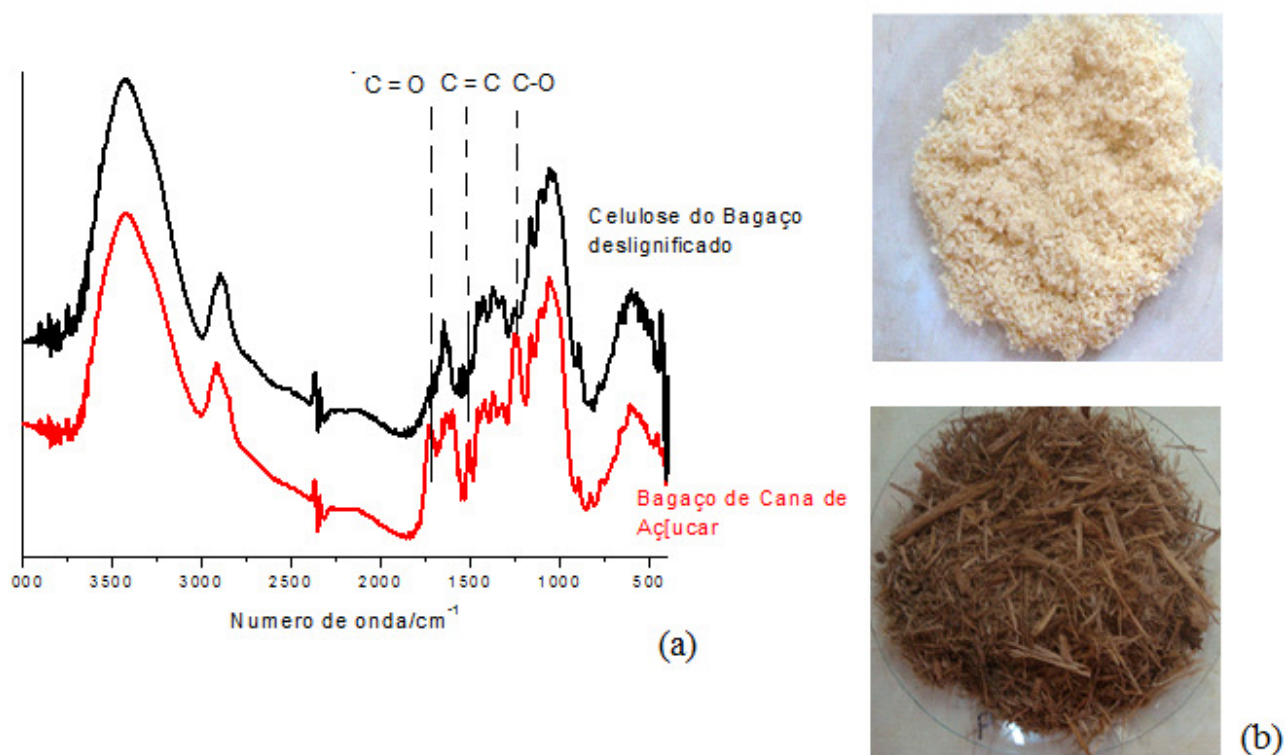


Figura 20 - Espectros na região do Infravermelho para o bagaço de cana-de-açúcar bruto e para a celulose após deslignificação (a). Fotos do bagaço de cana-de-açúcar bruto e após a deslignificação (b).

A remoção de maior parte da lignina pode ser observada através do aspecto da polpa resultante na Figura 20 (b), onde se observa a celulose praticamente branqueada com uma

leve coloração creme. Os espectros na região do infravermelho mostram o desaparecimento e a redução da intensidade de algumas bandas tipicamente associadas à presença de lignina. Algumas destas bandas estão assinaladas na Figura 20 (a).

No espectro de infravermelho da celulose resultante do processo de deslignificação, observa-se o desaparecimento da banda em 1740 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ de grupos ésteres arílicos ou insaturados. Observa-se também o desaparecimento da banda em 1510 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos em ligninas e a redução de uma banda na região de 1250 cm^{-1} associada à deformação dos anéis guaiacila, devido ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$.

A produção de polpa celulósica de elevada pureza, superior a 90%, é adequada à produção de celofane, raion e derivados celulósicos como ésteres e éteres de celulose [115]. A redução do teor de lignina é fundamental para melhorar a qualidade da polpa celulósica obtida do bagaço de cana-de-açúcar quanto à pureza e quanto à acessibilidade das fibras para a produção do álcali-celulose e conseqüentemente, da metilcelulose. Neste sentido, a presença de lignina além de reduzir a acessibilidade da celulose, representa um contaminante que pode fornecer uma estimativa errônea do grau de substituição das amostras de metilcelulose [47].

4.2 Síntese das amostras de Metilcelulose

A síntese da metilcelulose ocorre via reação de Williamson ou síntese de éter de Williamson (foi desenvolvida por Alexander Williamson em 1850). Tipicamente, esta envolve a reação de um íon alcóxido com um haleto de alquila primário via uma reação $\text{S}_{\text{N}}2$ (Substituição Nucleofílica Bimolecular) [49].

As diferenças entre uma reação de substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$) e unimolecular ($\text{S}_{\text{N}}1$) são as seguintes:

A substituição nucleofílica bimolecular ou de 2ª ordem ($\text{S}_{\text{N}}2$) é o mecanismo no qual ocorrem dois fatos importantes: o ataque nucleofílico formando um estado de transição (etapa lenta) e a eliminação do grupo abandonador (etapa rápida). Neste mecanismo, a velocidade da reação depende da concentração dos dois reagentes - o nucleófilo e o substrato. Isso porque a primeira etapa, que é lenta e por isso determina a velocidade da reação, depende dos dois reagentes para ocorrer a formação do estado de transição. A Figura 21 representa o estado de transição que ocorre nas reações $\text{S}_{\text{N}}2$.

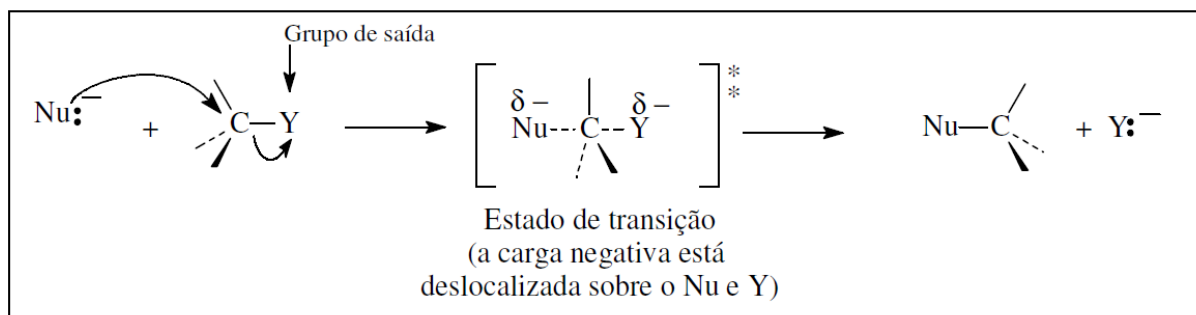


Figura 21 - Estado de transição no mecanismo de reação SN2.

Enquanto a substituição nucleofílica unimolecular ou de 1ª ordem (SN1) é o mecanismo no qual ocorrem: a formação do carbocátion, eliminando o grupo abandonador (etapa lenta) e o ataque nucleofílico (etapa rápida). Neste mecanismo, a velocidade da reação depende da concentração de apenas um dos reagentes - o substrato. Isso porque a primeira etapa, que é lenta e por isso determina a velocidade da reação, não depende do nucleófilo, pois a formação do carbocátion acontece pela absorção de energia, não envolvendo outras estruturas.

De modo geral, as reações de Substituição Nucleofílica podem ser influenciadas por vários fatores, como: concentração do nucleófilo, estrutura do haleto de alquila, natureza do grupo abandonador, reatividade do nucleófilo e solvente empregado na reação [116]. Como a reação de eterificação da celulose acontece via mecanismo SN2, a velocidade da reação é influenciada tanto pelo nucleófilo (celulose) quanto pelo agente metilante (substrato).

A celulose possui uma estrutura com um grande número de grupos hidroxilas que são análogos aos alcoóis simples que sofrem reação de substituição. Porém, devido ao arranjo molecular desses grupos, a celulose não apresenta reatividade suficiente para reações de eterificação na ausência de catalisadores ácidos ou básicos.

O hidróxido de sódio pode ser utilizado nas reações de eterificação como catalisador, uma vez que este atua como uma base de Lewis removendo um próton ácido da celulose, originando um grupo alcóxido e possibilitando que a reação aconteça com melhor eficiência via mecanismos de substituição nucleofílica bimolecular (SN2). No entanto, nas reações catalisadas em meio alcalino há reações secundárias de hidrólise, resultante da competição entre o grupo hidroxila da água e do ânion proveniente da celulose, pelo grupo eletrofílico. Assim sendo, a introdução de grupos com uma nucleofilicidade superior aos alcoóis surge como método potencial na modificação química da celulose [49].

Baseado no exposto acima, a primeira etapa da reação de metilação nos dois procedimentos de síntese empregados é a mercerização (com hidróxido de sódio), que leva à formação do álcali-celulose ou celulose II, que corresponde à etapa de formação do alcóxido.

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 [47, 117]. A interação com hidróxido de sódio faz com que as cadeias do polissacarídeo sofram um rearranjo e, como consequência, a porção de material amorfo aumenta em relação à porção cristalina. Esse aumento da porção amorfa torna as hidroxilas da celulose mais acessíveis aos reagentes da síntese [49]. A Figura 22 mostra uma representação esquemática da reação de formação do álcali-celulose, efetuado neste caso com uma solução de NaOH 50% (m/v).

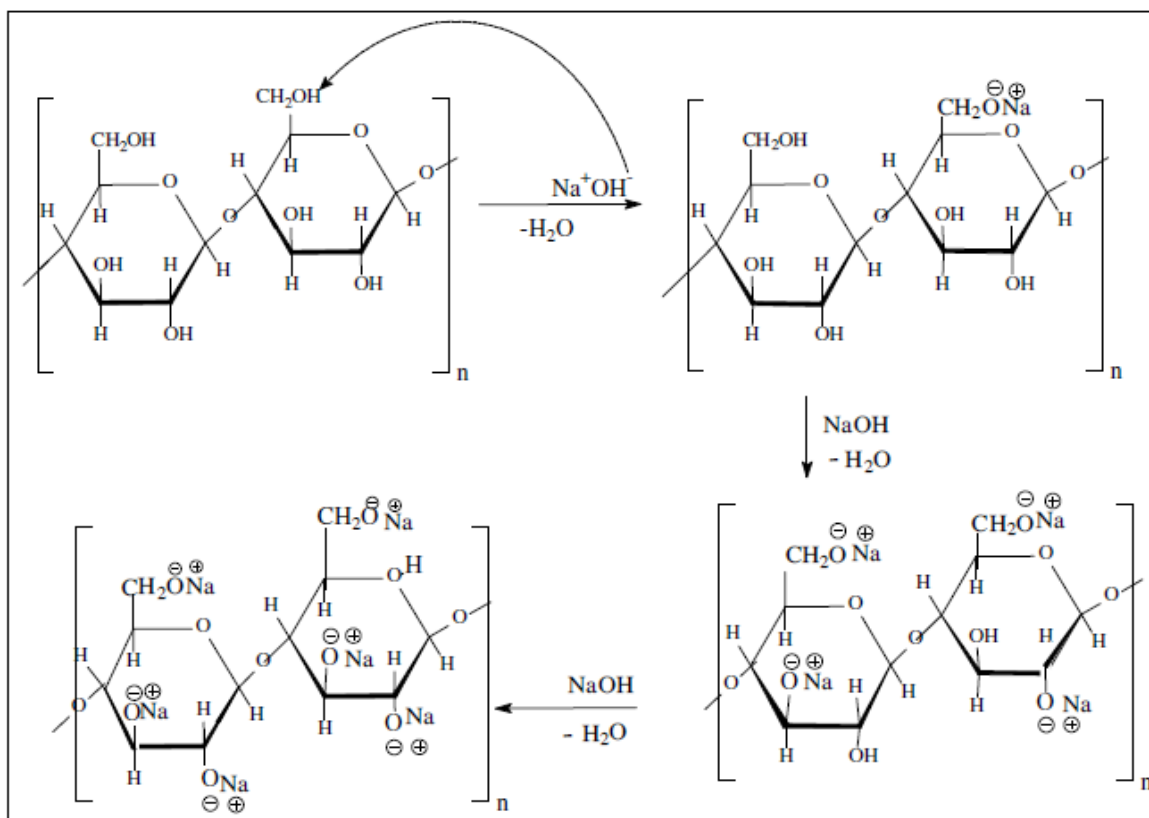


Figura 22 - Representação esquemática do mecanismo de formação do álcali-celulose [49].

Após a etapa de mercerização, procedeu-se às sínteses com os agentes metilantes sulfato de dimetila (DMS) e iodometano.

A reação de metilação com sulfato de dimetila ocorre via mecanismo $\text{S}_\text{N}2$ (Substituição Nucleofílica Bimolecular), onde o grupo sulfonato (O_3SCH_3) é deslocado, pois é um bom

grupo abandonador, estabilizando-se por ressonância. A Figura 23 mostra o mecanismo da síntese da metilcelulose usando DMS.

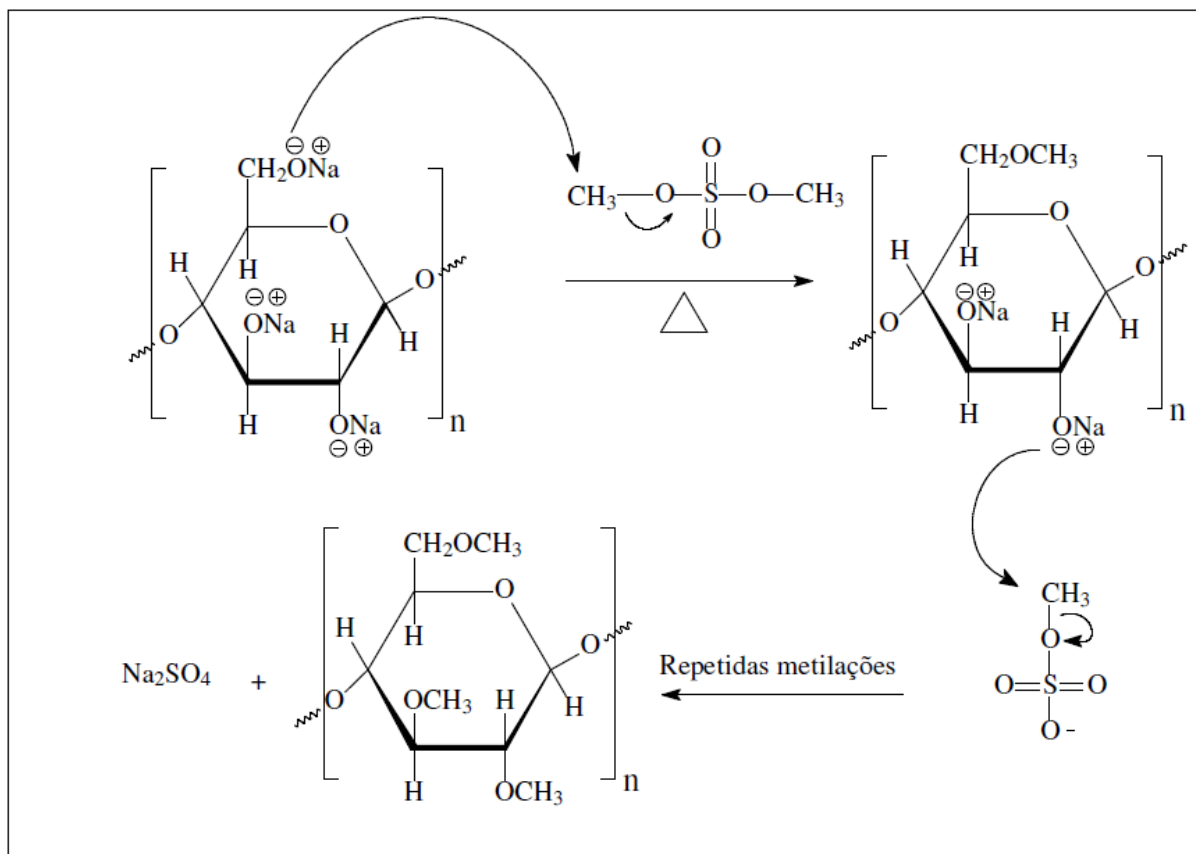


Figura 23 - Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose usando sulfato de dimetila (DMS).

A Figura 24 mostra uma representação do mecanismo de síntese da metilcelulose com iodometano. Neste caso, trata-se também de uma reação do tipo $\text{S}_\text{N}2$, com a liberação do iodo como grupo de saída.

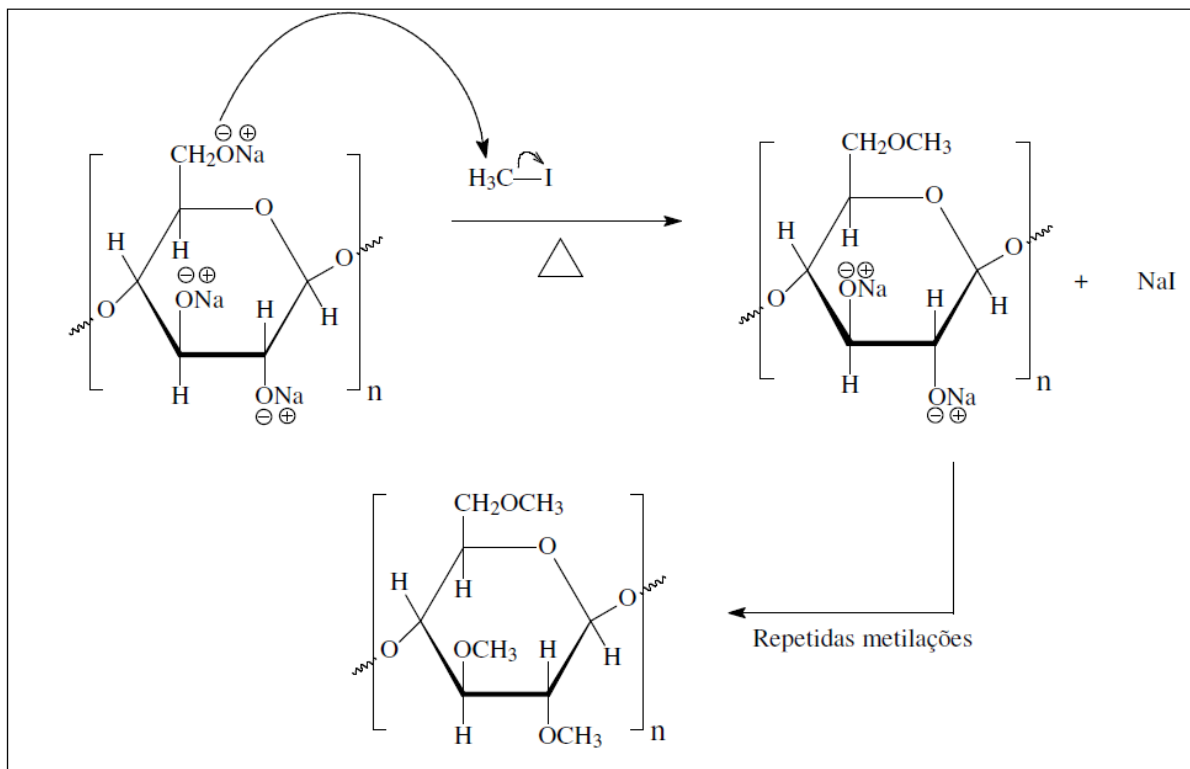


Figura 24 - Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose usando iodometano [49].

Neste caso, como os dois mecanismos de síntese são do tipo S_N2 , o iodometano e o dimetilsulfato são os substratos. Como o estado de transição de uma reação S_N2 envolve a formação parcial de uma ligação química entre o nucleófilo e o átomo de carbono do agente metilante, pode-se inferir que um substrato volumoso, impedido estericamente, dificulta a aproximação do nucleófilo, tornando mais difícil a ligação química. Nesse sentido, é possível concluir que o iodometano é um melhor substrato do que o dimetilsulfato levando-se em consideração o impedimento estérico, pois o dimetilsulfato possui maior impedimento estérico por ser uma molécula mais volumosa.

Outro aspecto importante a ser considerando nas reações S_N2 é a natureza do grupo de saída. Os grupos de saída nas reações S_N2 saem com uma carga negativa e, por isso, os melhores grupos de saída são aqueles que estabilizam melhor essa carga. Uma vez que a estabilidade de um ânion é inversamente proporcional à sua basicidade, os melhores grupos de saída são as bases mais fracas, ou seja, bases provenientes de ácidos fortes.

Pode-se entender melhor porque os ânions estáveis são bons grupos de saída analisando o estado de transição. No estado de transição de uma reação S_N2 , a carga é distribuída sobre o nucleófilo e o grupo de saída. Assim, quando o grupo de saída é capaz de estabilizar melhor a

carga negativa, menor a energia do estado de transição e, conseqüentemente, a reação é mais rápida.

Em ambos os casos, na síntese com iodometano e dimetilsulfato, os grupos de saída são estáveis. Na síntese utilizando o dimetilsulfato, o grupo de saída é o íon sulfonato ($-\text{O}_3\text{SCH}_3$) que se estabiliza por ressonância. A estabilidade do íon iodeto pode ser explicada porque ele é uma base fraca, ou seja, proveniente de um ácido forte (ácido iodídrico), e o ânion volumoso acomoda bem a carga negativa.

O iodo dentre os halogênios é o melhor grupo abandonador (mais lábil). A velocidade de saída desse ânion em relação aos demais halogênios, nas reações de substituição pode ser vista na Tabela 3.

Tabela 3 - Velocidades relativas de saída dos halogênios nas reações.

Halogênios	Velocidades relativas
I ⁻	30.000
Br ⁻	10.000
Cl ⁻	200
F ⁻	1

A escolha dos dois agentes metilantes foi baseada inicialmente em dois aspectos: (a) o emprego de uma metodologia desenvolvida durante a realização do Mestrado, na qual a celulose do bagaço de cana-de-açúcar foi empregada como fonte lignocelulósica para a produção de metilcelulose, a partir da reação com o agente metilante DMS e (b) a escolha de agentes metilantes de fácil manipulação no laboratório em ensaios de bancada, o que favorece o emprego tanto do DMS como do Iodometano, em comparação a outros agentes metilantes, como o cloreto de metila, que é um gás e bastante inflamável. No caso deste último, a reação precisa ser conduzida em fase gasosa à altas temperaturas e pressão, o que provoca um elevado risco para sua realização em laboratório [118].

O uso do iodometano foi uma opção viável para a produção de um derivado metilado com boa solubilidade em água segundo a metodologia de YE e FARRIOL [105]. A metodologia que vem sendo empregada no Grupo de Reciclagem de Polímeros-UFU utilizando o DMS favorece a produção de um derivado com elevado grau de substituição (GS de 0,9 a 1,9), mas com baixa solubilidade em água, como destacado nos trabalhos do referido

grupo [75-79]. A principal vantagem deste derivado do ponto de vista da aplicação na construção civil pode ser associada à preservação parcial da estrutura fibrosa misturada a porções mais substituídas (resultado da reação de metilação em meio heterogêneo) que apresentam solubilidade moderada em água. Este material além de oferecer a possibilidade de melhorar a adesão de argamassas devido à formação de gel e retenção de água, oferece também um elemento de reforço no que se trata da resistência à tração das argamassas. Estes aspectos serão discutidos nos tópicos a seguir.

Estes dois tipos de amostras, metilceluloses produzidas a partir de duas metodologias diferentes, são duas opções de aditivos baseados no mesmo derivado celulósico, que apresentaram diferentes propriedades em solução aquosa, oferecendo duas opções do ponto de vista do desempenho das argamassas no estado fresco e no estado endurecido.

Do ponto de vista da síntese, a reação de metilação em fase heterogênea na presença de solvente apresenta um processo cinético controlado pela difusão das espécies reativas no meio reacional, este aspecto se aplica tanto ao iodometano como ao dimetilsulfato. As diferenças de reatividade estão relacionadas à velocidade de difusão de cada espécie reativa no meio [118]. O iodometano é menos reativo que o DMS, uma das possíveis causas dessa baixa reatividade é a elevada densidade do iodometano que dificulta a mistura com o álcali-celulose [118] (densidade do iodometano= 2,27 e densidade do DMS= 1,34 g/cm³, logo a densidade do iodometano é cerca de 1,7 vezes maior).

Para aumentar a reatividade da celulose na reação com o iodometano, a celulose foi mercerizada duas vezes aumentando assim sua acessibilidade. A etapa de mercerização é fundamental para ocorrência da reação de metilação, entretanto esta etapa leva a redução da massa molar da celulose devido a reações de degradação alcalina da celulose [118], que ocorrem dependendo do tempo de realização da mercerização e da concentração de hidróxido de sódio (NaOH) utilizada [117].

As principais reações envolvidas na degradação alcalina da celulose são a reação de hidrólise dos grupos redutores finais e a clivagem das ligações glicosídicas. A remoção de unidades de glicose com grupos redutores finais provoca a redução drástica da massa molar da celulose. Entretanto, entre os subprodutos formados, ocorre a formação de grupos finais com menor reatividade em soluções alcalinas. Neste caso, observa-se experimentalmente uma redução na velocidade de diminuição da massa molar da celulose ficando estável com certo tempo de reação. O outro mecanismo de degradação da celulose ocorre por clivagem das ligações glicosídicas, que também leva a uma redução da massa molar da celulose. Entretanto,

a hidrólise alcalina da celulose é uma reação lenta podendo ser controlada por fatores como tempo, concentração e temperatura do processo [119].

A metilcelulose produzida a partir do iodometano com o emprego de duas etapas de mercerização se apresentou na forma de um pó branco com boa solubilidade em água a temperatura ambiente na produção de uma solução 3% (m/v), condição adequada para emprego nas argamassas que serão avaliadas a seguir. A metilcelulose produzida utilizando DMS como agente metilante em uma única etapa de mercerização tem coloração branca e para a mesma condição anterior a amostra apresenta baixa solubilidade em água.

As diferenças observadas possivelmente estão relacionadas a dois aspectos: (a) diferentes reatividades dos dois agentes metilantes e (b) diferentes acessibilidades da celulose devido às etapas de mercerização.

A influência do processo de mercerização foi avaliada mediante a realização da metilação da celulose com o DMS nas condições empregadas nos trabalhos do Grupo de Reciclagem de Polímeros [75 - 79], com a inserção de mais uma etapa de mercerização, após 3 horas de reação. A Figura 25 apresenta os espectros na região do infravermelho para a amostra de metilcelulose produzida com uma única etapa de mercerização e com duas etapas de mercerização.

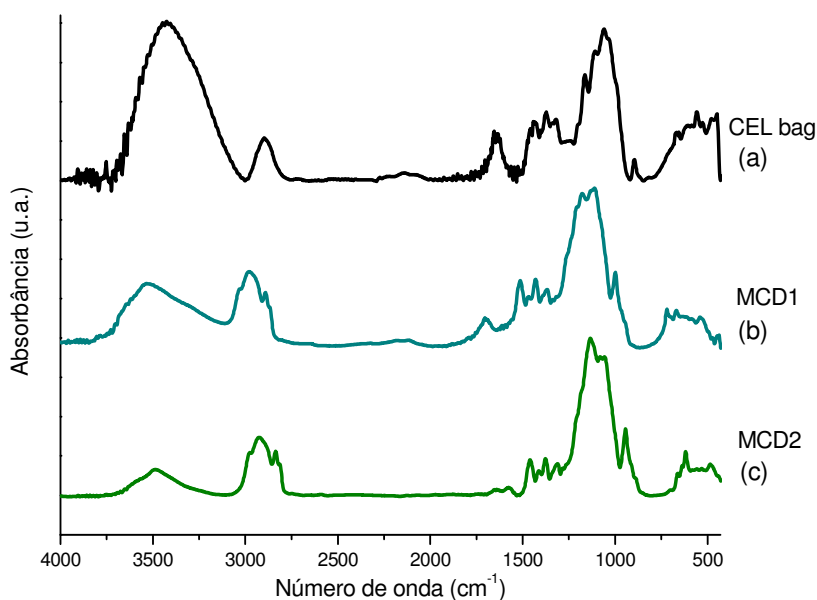


Figura 25 - Espectros na região do infravermelho para a celulose não modificada (a), MC produzida com DMS (1 etapa de mercerização) (b) e MC produzida com DMS (2 etapas de mercerização) (c).

A MC produzida com DMS seguida por duas etapas de mercerização (MCD2) é um pó branco semelhante à amostra produzida com o mesmo agente metilante com o emprego de uma única etapa de mercerização, entretanto com menor quantidade de fibras presentes. Esta amostra apresenta moderada solubilidade em água a frio (4 °C), e devido à menor quantidade de fibra a solubilidade da amostra na produção de uma solução 3% (m/v) é maior que a observada para a amostra de metilcelulose produzida com DMS em uma única etapa de mercerização (MCD1). O aumento de reatividade do processo pode ser observado no espectro na região do infravermelho através do aumento da razão entre as bandas em 2925 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C–H de grupos CH₂ e CH₃ e 3520 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O–H das unidades de glicose da celulose ($R_{\text{celulose}} \text{ a}2925/\text{a}3520 = 0,32$; $R_{\text{MCD1}} \text{ a}2925/\text{a}3520 = 1,13$ e $R_{\text{MCD2}} \text{ a}2925/\text{a}3520 = 2,15$). A mudança drástica destes valores é atribuída à modificação da celulose pela entrada do grupo metila (CH₃) e redução da quantidade dos grupos hidroxila (OH).

A mudança nas características da amostra MCD2 após o processo de metilação está associada à introdução de uma segunda etapa de mercerização, que melhora a acessibilidade da celulose ao aumentar o inchamento das fibras e principalmente, ao quebrar a estrutura do gel formado depois da primeira etapa de metilação onde a amostra parcialmente metilada possui grupos CH₃ que interagem entre si para formar uma rede que diminui a acessibilidade da celulose. Assim, a introdução do hidróxido de sódio após duas horas de reação promove a quebra do gel e leva ao aumento do inchamento da fibra, com provável redução na cristalinidade da amostra. O processo, no entanto pode favorecer a degradação alcalina da celulose.

Embora um avanço tenha sido conseguido quanto ao aumento do grau de substituição do derivado metilado, a amostra não apresentou elevada solubilidade em água, fato que pode ser explicado pelo aumento da razão $R \text{ a}2925/\text{a}3520$, que pode indicar um aumento significativo no GS da amostra. A condição inicial esperada para este estudo visando à aplicação em argamassas colantes era a produção de uma amostra com o GS entre 1,5 e 2,0 e boa solubilidade em água. Em trabalho anterior [61], a amostra produzida com DMS (MCD1) apresentou bons resultados, entretanto com baixa solubilidade em água, sendo necessária a produção de uma suspensão em água para sua aplicação. A presença de fibras parcialmente modificadas nesta amostra pode ser uma das possíveis explicações para a melhora das propriedades de resistência mecânica das argamassas, embora não explique o aumento da aderência.

Considerando este aspecto, a amostra MCD2 não foi empregada nos ensaios que serão apresentados na sequência deste trabalho, neste caso, novos ensaios serão realizados com a amostra MCD2. Entretanto, é importante salientar a amostra MCD2 apresenta características importantes que serão avaliadas em trabalhos futuros.

No caso da reação de síntese com iodometano, esta foi realizada em duas etapas (22 horas de reação, processo de filtração e mais 22 horas de reação).

Após as primeiras 22 horas de reação, a síntese foi acompanhada pela técnica de FTIR e pela determinação do GS por via química. O espectro de FTIR obtido está apresentado na Figura 26.

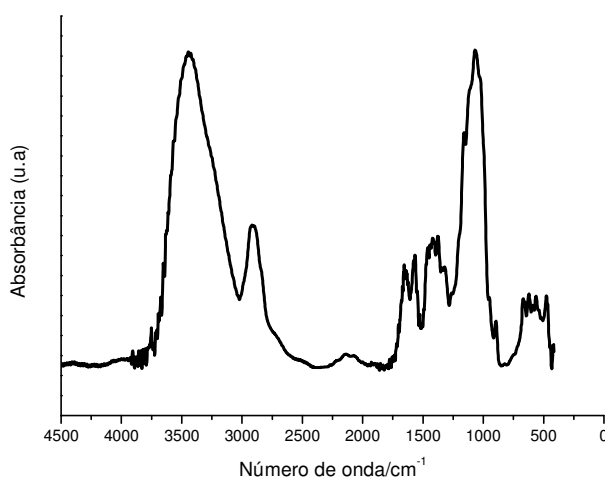


Figura 26 - Espectro de FTIR para a MCI com 22 horas de reação.

O valor de GS obtido por via química para esta amostra foi de $0,20 \pm 0,03$. Como o valor do GS foi baixo, mostrando uma baixa modificação química da celulose, a amostra foi submetida à uma nova etapa de mercerização e posterior metilação, objetivando um aumento no grau de substituição, conforme é realizado no trabalho de YE e FARRIOL [105].

Após as 44 horas de reação, a amostra de metilcelulose foi novamente caracterizada através da técnica de FTIR e pela determinação do GS. O valor de GS obtido foi de $0,55 \pm 0,08$, representando um aumento de 175% em relação ao GS obtido para as primeiras 22 horas de reação. Esse resultado mostra que houve uma maior modificação química da celulose. O espectro de FTIR obtido para a amostra MCI após 44 horas de reação será apresentado e discutido na próxima seção.

Além das duas metodologias de síntese apresentadas (reação com DMS, troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização e reação com iodometano e duas etapas de

mercerização), neste trabalho também foi investigada a síntese da metilcelulose usando iodometano com 5 horas de reação. Esse estudo foi realizado para verificar se poderiam ser obtidas amostras de metilcelulose com propriedades similares ou mesmo superiores às amostras MCD e MCI.

Na investigação da síntese da metilcelulose empregando iodometano com 5 horas de reação, troca sucessiva de reagentes e uma etapa de mercerização, obteve-se um material com insolúvel em água à temperatura ambiente e, portanto, com propriedades inferiores à amostra obtida com 44 horas de reação (MCI), que apresenta alta solubilidade em água.

Para esta amostra foi feita apenas a análise de FTIR e avaliação da solubilidade em água, como a modificação química não foi tão significativa no sentido da obtenção de um material com boas características de solubilidade em água, não foram feitas as demais caracterizações, nem ensaios de aplicação desta amostra em argamassas na construção civil.

A Figura 27 mostra o espectro de FTIR obtido para essa amostra.

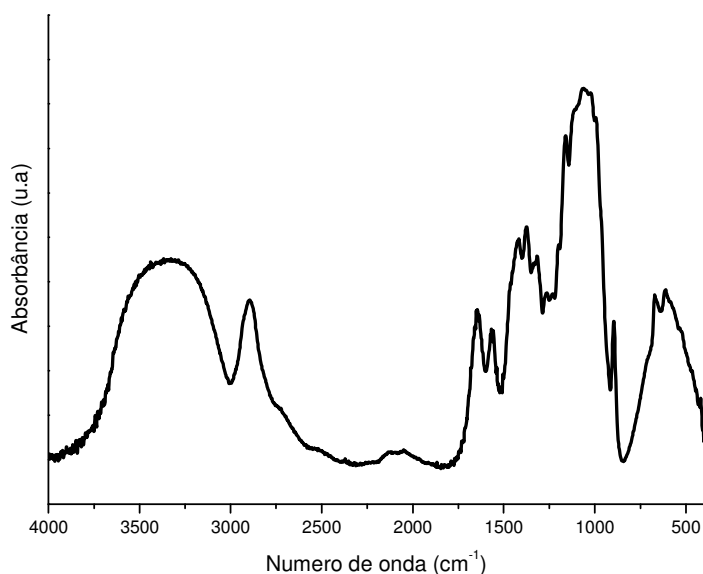


Figura 27 - Espectro de FTIR para a MC produzida com iodometano e 5 horas de reação.

Portanto, as amostras de metilcelulose que foram escolhidas para os testes como aditivos para argamassas na construção civil foram a MCD e MCI. A amostra MCD por ser uma amostra que já vinha funcionando bem nesse tipo de aplicação, mas que necessita de uma condição especial para se produzir uma suspensão aquosa da mesma. A amostra MCI por apresentar boa solubilidade em água à temperatura ambiente, sem nenhuma condição especial para solubilizá-la. Partindo do interesse de investigar como funcionaria o sistema argamassa modificada com polímero, empregando-se um polímero solúvel em água.

Por isso, nas seções seguintes essas duas amostras foram caracterizadas através da determinação do Grau de Substituição por via química, por meio de medidas de viscosidade e determinação da massa molecular viscosimétrica, além das técnicas de Difractometria de Raios-X, análises térmicas (DSC e TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os ensaios de aplicação em argamassas na construção civil.

4.3 Caracterização das amostras de Metilcelulose

A Figura 28 mostra o aspecto físico das amostras de metilcelulose obtidas a partir do bagaço de cana-de-açúcar deslignificado e a amostra comercial apresentada na placa de Petri na parte inferior da foto.

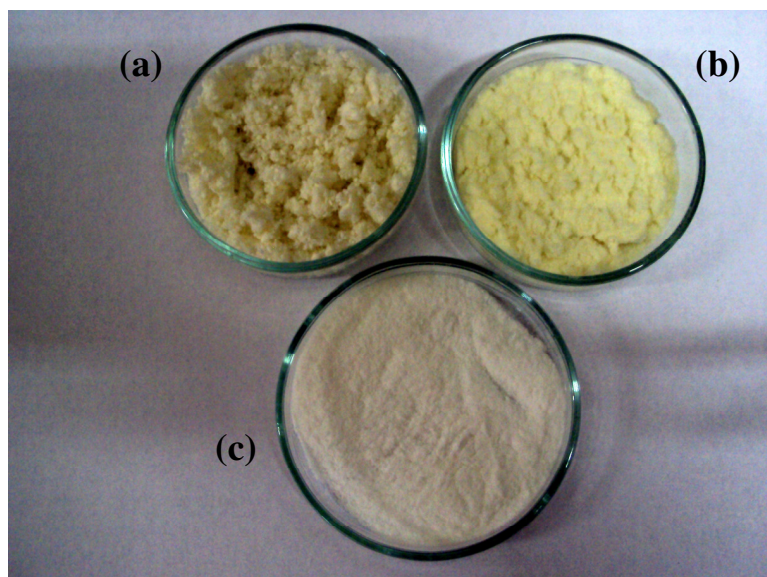


Figura 28 - Aspecto das amostras de metilcelulose MCD (a), MCI (b) e MCC (c).

A metilcelulose obtida em laboratório apresenta pequenos aglomerados após o processo de secagem. As amostras após etapa de pulverização apresentaram granulometria variando de 0,075 a 0,177 mm, sendo que a amostra comercial apresenta granulometria de 0,075 mm (como visto na Seção Experimental). Para as amostras MCD e MCI, o material fibroso ficou retido tendo dimensões próximas a 0,50 mm.

4.3.1 Caracterização por GS, FTIR e Viscosidade

O GS determinado por via química para a celulose (sem metilação) determinada como um branco e para as amostras MCI, MCD e MCC estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos para o Grau de Substituição.

Amostras	Grau de Substituição (GS)
Celulose	$0,010 \pm 0,01$
MCI	$0,55 \pm 0,08$
MCD	$2,07 \pm 0,04$
MCC	$1,75 \pm 0,01$

A amostra MCD apresentou baixa solubilidade em água, apesar de seu elevado valor de GS que foi de $2,07 \pm 0,04$. Enquanto a amostra MCI apresentou boa solubilidade em água, apesar de seu baixo valor de GS $0,55 \pm 0,08$. A amostra de metilcelulose comercial, empregada como padrão neste trabalho, apresentou um valor de GS (1,75) mais próximo ao da amostra MCD, no entanto apresenta alta solubilidade em água. A solubilidade foi avaliada tomando como referência uma solução aquosa 3% (m/v).

As modificações observadas nos espectros de infravermelho da celulose original comparadas com as amostras metiladas, confirmam a eficiência do processo de metilação utilizando DMS e iodometano. Isso pode ser verificado comparando-se os espectros de FTIR da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e das amostras de metilcelulose (MCD e MCI) apresentados na Figura 29.

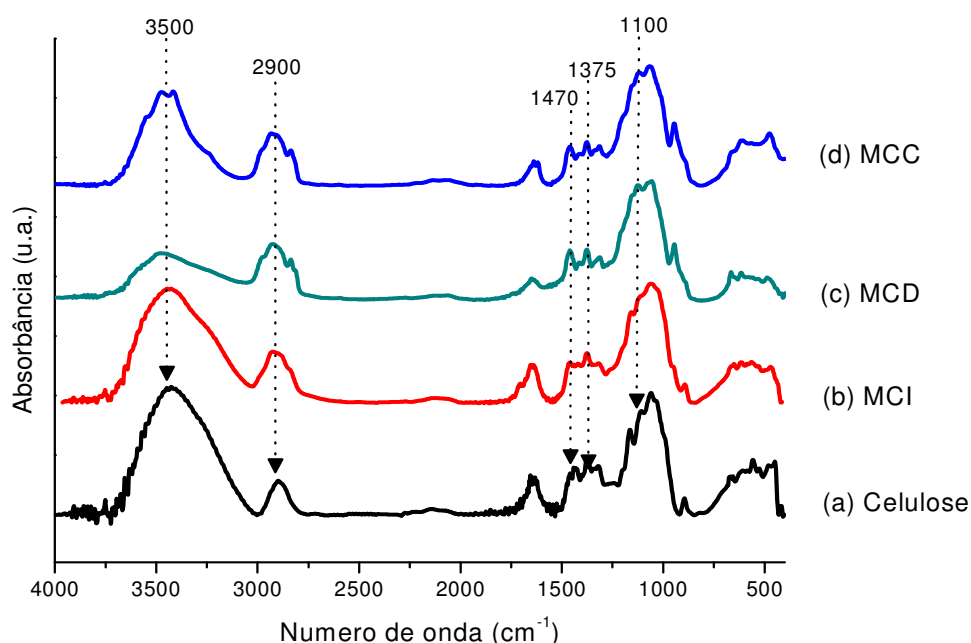
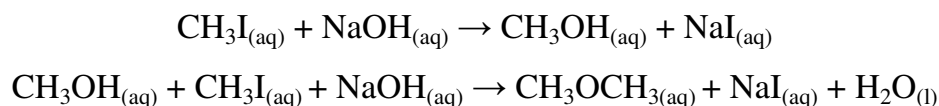


Figura 29 - Espectros de FTIR das amostras de celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).

Comparando-se os espectros de FTIR da celulose do bagaço e das amostras de metilcelulose (MCD, MCI e MCC), as principais modificações observadas foram a redução na intensidade da banda em torno de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H (grupos hidroxila) da celulose, que foram parcialmente substituídos por grupos metila durante a reação de metilação e o aumento de intensidade das bandas entre 2750 a 2900 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos de C-H alifáticos [75-79]. Além disso, a presença da banda em torno de 1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C-O-C de grupos éter, confirmando assim a inserção dos grupos CH_3 durante a reação de metilação. Os picos entre 1470 a 1375 cm^{-1} são atribuídos a deformação angular dos grupos CH_2 na celulose original e CH_2 e CH_3 no derivado metilado. Esta região apresenta picos mais estreitos e bem definidos para os derivados metilados.

Verifica-se que as mudanças de intensidade das bandas discutidas acima, no espectro de FTIR da MCI em comparação com o espectro de FTIR da celulose não foram tão significativas, o que indica uma baixa modificação química e está de acordo com o baixo valor de GS obtido para essa amostra (0,55). Já para as amostras MCD e MCC os espectros de FTIR apresentam um perfil semelhante, o que está de acordo com uma modificação química mais efetiva da celulose e em conformidade com os valores de GS mais próximos apresentados por essas amostras (2,07 e 1,75 respectivamente).

De acordo com a literatura nos processos de metilação utilizando iodometano ocorre uma competição entre a formação de metanol e a alquilação, podendo também haver a formação de éter dimetílico juntamente com a metilcelulose. As equações químicas a seguir demonstram a formação desses subprodutos [120].



Esquema 1 - Reações laterais que ocorrem durante a síntese da metilcelulose com iodometano [120].

Portanto, apesar de se utilizar um tempo maior na síntese com iodometano (44 horas de reação), a metilação é mais efetiva com DMS (5 horas de reação). Isso foi comprovado anteriormente pelas modificações observadas nos espectros de FTIR e pelos valores obtidos para o GS, que foi maior para a MCD (2,07) do que para a MCI (0,55).

As mudanças observadas nos espectros de infravermelho relacionadas à intensidade e ao perfil das bandas em 3500 e 2900 cm^{-1} estão associadas à modificação química da celulose como já descrito anteriormente. Este resultado pode, no entanto, ser resumido na Figura 30 que apresenta a relação entre a razão das absorbâncias das bandas 2925 e 3520 cm^{-1} , em função do grau de substituição das amostras.

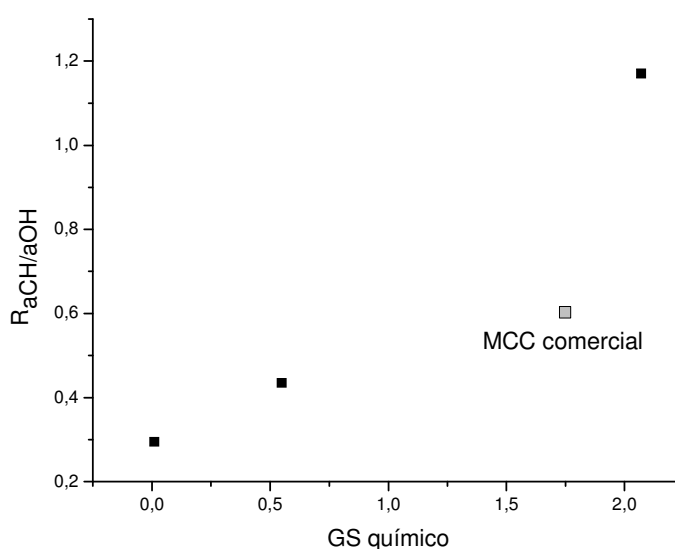


Figura 30 - Razão R a2925/a3520 cm^{-1} em função do Grau de Substituição (GS).

Observa-se que a relação apresentada é aproximadamente linear quando o GS varia entre 0 a 1,0, passando a apresentar um aumento significativo da razão R a2925/a3520 cm^{-1} para

valores de GS superiores a 1,5. Nesta condição, como pode ser observado na Figura 30, os pontos desviam da relação linear. Este comportamento foi observado para outros derivados celulósicos particularmente, o acetato de celulose. HURTUBISE (1962) observou um aumento linear da razão entre as bandas atribuídas ao estiramento C = O do grupo acetila e a banda atribuída ao estiramento da ligação O – H com o aumento do GS do acetato de celulose para uma faixa de GS entre 0 e 1,0; para valores superiores, a razão entre as bandas desvia significativamente da relação linear [121].

Os resultados observados permitem utilizar a técnica de Infravermelho para estimar o valor do GS do derivado celulósico e fazer o acompanhamento das reações de modificação química. O GS da metilcelulose produzida é um dos parâmetros fundamentais para obtenção de um derivado com propriedades físico-químicas relevantes para a aplicação na produção de argamassas adesivas pretendidas neste trabalho. Entre estas propriedades, a viscosidade das soluções, capacidade de formação de gel e as propriedades tensoativas da metilcelulose são as mais importantes.

A viscosidade intrínseca e a massa molecular viscosimétrica, para a celulose e para as amostras de metilcelulose, foram determinadas por medidas de viscosidade. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de Viscosidade intrínseca e Massa molecular viscosimétrica.

Amostras	Viscosidade intrínseca	Massa Molecular
	(mL/g)	Viscosimétrica (g.mol ⁻¹)
Celulose	477,71	107.613,36
MCD	48,07	10.035,44
MCI	135,72	28.064,32
MCC	168,86	39.717, 96

A viscosidade intrínseca determinada para a celulose foi de 477,71 mL/g. Já para as amostras MCD, MCI e MCC as viscosidades intrínsecas foram de 48,07; 135,72 e 168,86 mL/g, respectivamente.

Os valores de viscosidade intrínseca das amostras de MC quando comparados com o valor da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, indicam degradação da celulose durante o processo de síntese. O processo de hidrólise da celulose e consequentemente do derivado celulósico podem estar associados à etapa de mercerização e também à formação de subprodutos do processo. A amostra comercial (MCC) apresenta um valor de viscosidade

intrínseca superior ao das amostras MCD e MCI. A amostra comercial foi produzida com cloreto de metila em alta pressão, em um procedimento completamente distinto do realizado em bancada com o uso de DMS e CH_3I [81].

A diferença de viscosidade observada entre as soluções produzidas com as amostras de metilcelulose MCD e MCI está relacionada aos subprodutos produzidos durante a síntese, sendo dependente do tipo de agente metilante empregado. Os subprodutos da síntese da celulose com o iodometano são pouco agressivos em relação às reações de hidrólise da celulose, como pode ser observado no esquema 1. A síntese da metilcelulose com sulfato de dimetila, no entanto promove a formação de ácido sulfúrico que reage com a celulose e com a metilcelulose em produção, promovendo a clivagem das ligações glicosídicas e consequentemente reduzindo a massa molecular. Os valores baixos de viscosidade são um indício da redução da massa molecular e corroboram o possível mecanismo proposto onde a hidrólise da cadeia celulósica é promovida predominantemente neste caso, pelo subproduto da metilação com sulfato de dimetila.

A medida de viscosidade é uma das mais importantes para indicar as aplicações de derivados eterificados da celulose. Na construção civil, na produção de argamassas colantes, as propriedades da metilcelulose em solução aquosa são importantes do ponto de vista da alteração da reologia das pastas de cimento visando reter água e melhorar a adesão. Estes aspectos serão avaliados a seguir.

A aplicação da metilcelulose depende do seu objetivo final de acordo com o seu valor de GS e a viscosidade. Segundo a literatura, quando a MC apresenta valores de viscosidades intrínsecas variando de 176 a 379 mL/g, esta pode ser usada como um controlador de viscosidade. Enquanto com viscosidades intrínsecas variando de 59 a 183 mL/g, a MC pode ser usada como um componente ou aditivo em medicamentos por ser um biopolímero de baixa viscosidade [89]. No caso das amostras de metilcelulose produzidas neste trabalho, cujos valores foram de 48,07, 135,72 e 168,86 mL/g, para MCD, MCI e MCC, respectivamente, a aplicação se enquadra como componente ou aditivo em medicamentos.

As propriedades dos derivados celulósicos produzidos também foram avaliadas quanto ao grau de ordem e à estabilidade térmica usando as técnicas de Difractometria de Raios-X e Análise térmica (DSC e TGA), respectivamente. Essas seções estão apresentadas a seguir.

4.3.2 Caracterização por Difratometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X da celulose e das amostras de metilcelulose estão apresentados na Figura 31.

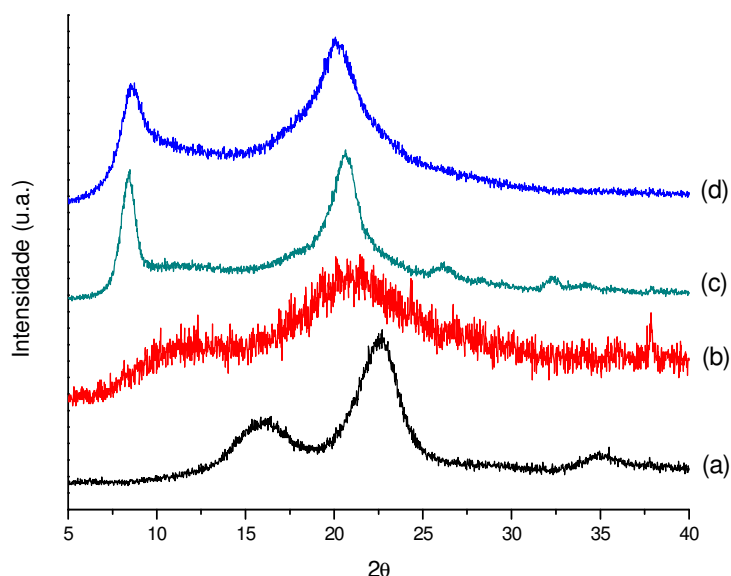


Figura 31 - Difratogramas das amostras de celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).

A Figura 31(a) apresenta o padrão típico de difração esperado para a celulose nativa, celulose I. A cela unitária da celulose I apresenta planos de difração em 2θ igual a 14,8, 16,3 e 22,3°, devido às reflexões dos planos 101, $10\bar{1}$ e 002. Para as amostras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar, os picos que deveriam aparecer em 2θ igual a 14,8 e 16,3° estão sobrepostos e não podem ser distinguidos a menos que seja feita uma separação matemática dos mesmos, no entanto, o pico atribuído ao plano de reflexão 002, em 22,3° aparece nitidamente.

A modificação química da celulose pode ser acompanhada principalmente em decorrência do deslocamento do pico em 2θ igual a 15° para valores de baixo ângulo. Observa-se no difratograma da celulose não modificada a presença de um pico centrado em 2θ igual a 15°. Já para as amostras de metilcelulose (MCD e MCC), os difratogramas apresentaram um deslocamento deste pico para 2θ igual a 8°. Este deslocamento para as amostras MCD e MCC é atribuído à modificação química da celulose [69,76], uma vez que este deslocamento é provocado pelo aumento na distância interplanar motivada pela modificação da celulose por grupos mais volumosos, neste caso devido à presença de grupos

metoxilas ao longo da cadeia celulósica. Já para a amostra MCI, observou-se um pico largo centrado em 12° ; o pequeno deslocamento deste pico para ângulo mais baixo em comparação com a celulose não modificada é um indicativo da baixa modificação da celulose. Este resultado está de acordo com a tendência observada para o valor de GS determinado quimicamente para essa amostra (0,55). Embora a medida de difração de Raios-X não possa ser utilizada para estimar o valor do GS, os deslocamentos observados são compatíveis com os valores (mais alto e mais baixo) de GS obtidos para as amostras metiladas.

O índice de cristalinidade das amostras foi obtido a partir da separação matemática dos picos referentes às regiões cristalinas e o halo de espalhamento dos raios-X usando uma função matemática para separação dos picos (Pseudovoigt). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Índice de Cristalinidade (CR (%)) das amostras estudadas neste trabalho.

Amostras	Índice de Cristalinidade
	CR(%)
Celulose	59,9
MCD	61,4
MCI	44,3
MCC	57,2

Como é possível observar na Tabela 6, o índice de cristalinidade da celulose é de 59,9% e este valor diminui em cerca de 27,0% para a amostra MCI que apresenta 44,3% de cristalinidade. O baixo valor do índice de cristalinidade obtido para a amostra MCI está de acordo com o padrão mais amorfo apresentado pelo difratograma de Raios-X dessa amostra.

O menor grau de cristalinidade observado para a amostra MCI está relacionado à preparação da amostra, visto que durante o processo de síntese foram realizadas duas etapas de mercerização. A mercerização promove o inchamento das fibras, aumentando a fração de material menos ordenado, e, por conseguinte, reduzindo a fração cristalina.

A mudança no processo de síntese teve a finalidade de produzir uma amostra de MC que apresentasse maior solubilidade em água do que a amostra MCD, induzindo para isto uma mudança não apenas no grau de substituição, mas também na cristalinidade das amostras.

O aumento da solubilidade em água da MCI é uma evidência da melhora da acessibilidade da celulose, no entanto, o baixo valor de GS dessa amostra em comparação com a MCD mostra que a mudança na acessibilidade não é o único fator que pode favorecer a

reação de metilação. Neste sentido, as características do agente metilante devem ser levadas em consideração quanto à acessibilidade às posições reativas da celulose, sendo fatores como efeito estérico e cinéticos importantes na avaliação do rendimento e do grau de substituição do derivado formado. Um aspecto importante do processo de metilação com DMS é a formação de gel durante a síntese, que dificulta a acessibilidade do agente metilante às cadeias celulósicas. Mas esse efeito está sendo minimizado com a troca sucessiva de reagentes [122].

O derivado produzido com DMS apresenta uma estrutura mais cristalina, uma vez que o processo de mercerização foi menos agressivo por ser realizado em apenas uma etapa. Além disto, foi obtido com o uso do DMS um derivado dissustituído ($GS = 2,07$) com cerca de 5 horas de reação, fato não observado para a metilação com iodeto de metila. É provável também que o material com maior valor de GS possua um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, devido a um aumento nas interações entre os blocos hidrofóbicos, melhorando a organização do sistema [78] e explicando assim, a natureza fibrosa e a baixa solubilidade em água da MCD.

O perfil do difratograma da amostra MCC é semelhante ao observado para a MCD. A amostra MCC, contudo, é menos cristalina do que a MCD, o que pode ser observado no difratograma da MCC pela presença de picos mais largos e maior área de espalhamento de Raios-X, o que sugere uma estrutura mais amorfa. Os valores de índice de cristalinidade determinados para essas amostras foram de 61,4% para a amostra MCD e de 57,2% para a MCC. Os dois padrões são consistentes com uma modificação química mais efetiva da celulose, como visto nos espectros de FTIR e nos valores de GS determinados quimicamente.

Neste caso, vale salientar que as diferenças observadas estão fortemente relacionadas ao processamento, onde o agente metilante, a mercerização e as condições experimentais influem de forma drástica no grau de substituição e nas características morfológicas da amostra. A amostra de metilcelulose comercial além de ser produzida com outro agente metilante, também é preparada sob elevada pressão.

4.3.4 Caracterização por Análise Térmica (DSC e TGA)

As propriedades térmicas das amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). A Figura 32 apresenta as curvas térmicas de DSC para a celulose do bagaço de cana-de-açúcar e para as amostras de metilcelulose (MCD, MCI e MCC).

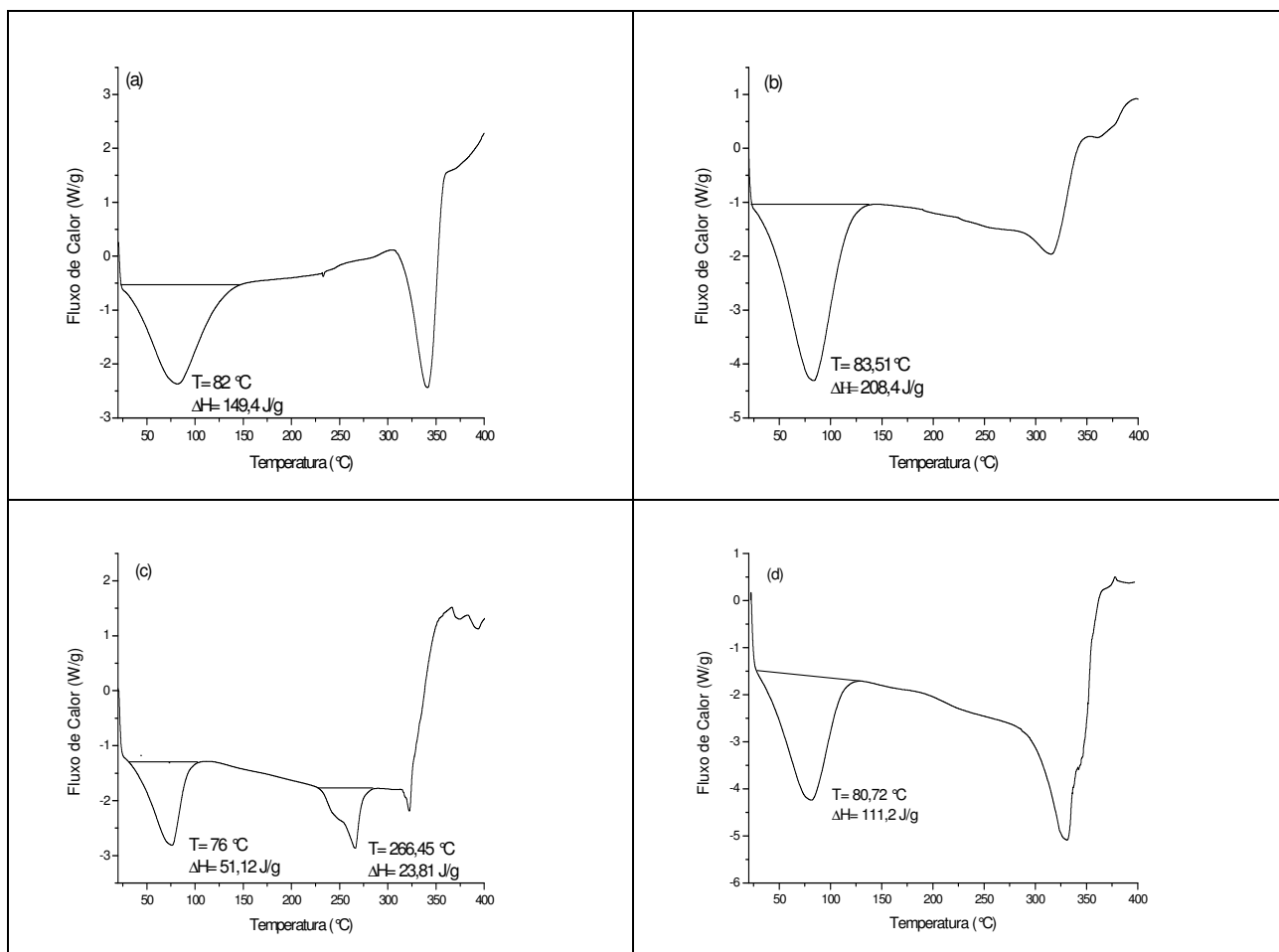


Figura 32 - Termogramas de DSC para celulose (a), MCI (b), MCD (c) e MCC (d).

As curvas de DSC para todas as amostras apresentam uma endoterma em aproximadamente 80 °C , endoterma atribuída à volatilização da água adsorvida nos materiais celulósicos, devido à interação entre a água e os grupos hidroxílicos não substituídos no caso das amostras quimicamente modificadas.

Uma análise mais aprofundada da Figura 32 permite observar dois aspectos: uma diminuição da temperatura para o processo de volatilização da água para os derivados metilados e uma redução da entalpia do processo para todas as amostras metiladas, com exceção da MCI quando comparadas à celulose. Para a celulose o evento em questão tem como temperatura do pico o valor de $82,0\text{ °C}$ e a entalpia do processo é de $149,4\text{ J/g}$. Para a amostra MCI, que apresenta menor grau de substituição, observa-se que a mudança na temperatura não é significativa, no entanto a entalpia do processo aumenta de forma significativa. Este aspecto pode ser explicado inicialmente considerando que a amostra apresenta baixo grau de substituição, e com isto a presença de grandes quantidades de grupos

hidroxilas livres para interagir com a água. Além disso, a amostra em questão sofreu dois processos de mercerização assim como um processo de metilação extenso (44 horas de reação), que leva a um aumento da acessibilidade do material e a uma redução do grau de cristalinidade da amostra como pode ser observado na Tabela 6. Neste caso, a MCI é uma amostra sobre a qual grandes quantidades de água podem estar adsorvidas. Este aspecto é importante considerando as propriedades destes polímeros em argamassas colantes, como por exemplo, a capacidade de retenção de água. Entretanto neste caso, a retenção de água neste derivado (MCI) parece ocorrer por adsorção.

Para a amostra MCD, a temperatura de saída de água foi de 75,88 °C e a entalpia de 51,12 J/g, indicando que a interação entre as moléculas de água e esse polímero possui menor intensidade quando comparada à MCI, cuja temperatura de saída de água foi de 83,51 °C e a entalpia de 208,4 J/g. Essa diferença de entalpia e temperatura de saída de água para as amostras MCD e MCI está de acordo com os valores de GS apresentados anteriormente e também com os índices de cristalinidade determinados no DRX, porque as regiões cristalinas são menos acessíveis à solventes do que as regiões amorfas e provavelmente a água está mais fracamente ligada às hidroxilas nessas regiões. Já para a MC comercial, a temperatura de saída de água aparece em 80,72 °C e a entalpia é de 111,2 J/g, valores que são intermediários entre as amostras MCD e MCI, o que está de acordo com o valor de GS e o índice de cristalinidade intermediários apresentados por essa amostra. Estes resultados mostram que as amostras MCC e MCD apresentam moléculas de água adsorvidas na estrutura do sólido em quantidades que estão de acordo com a modificação química realizada.

As curvas térmicas para elevadas temperaturas apresentam mudanças significativas a partir de aproximadamente 275 °C. Nesta condição, como será possível confirmar nas curvas termogravimétricas discutidas a seguir, os polímeros começam apresentar degradação térmica gradativa com o início do processo de decomposição térmica. Durante este processo ocorrem rupturas das ligações químicas e estes fenômenos são acompanhados de eventos endotérmicos que podem ser observados na Figura 32 para todas as amostras. Entretanto, para a amostra produzida com DMS, observa-se antes do processo de decomposição uma endoterma próxima a 266 °C.

Esta endoterma vem sendo atribuída ao processo de fusão das regiões cristalinas da metilcelulose que apresentam cristais formados que fundem antes do processo de decomposição do derivado. Este aspecto já foi observado em outros trabalhos produzidos pelo GRP-UFU [76-79], não sendo reportado na literatura até o momento. Este fenômeno apenas

foi observado para os derivados metilados produzidos com DMS, nas condições apresentadas neste trabalho. A MC produzida com DMS possui elevado GS (1,2 a 2,1) e baixa solubilidade em água, o que indica uma distribuição pouco uniforme dos grupos substituintes e que pode ser responsável pela criação de algumas regiões que apresentam ordem tridimensional e podem ser fundidas durante o aquecimento no DSC.

Mesmo apresentando um grau de substituição na mesma faixa, elevada cristalinidade avaliada por DRX e boa solubilidade em água, a amostra comercial não apresenta o mesmo fenômeno. Este aspecto pode indicar que existe uma distribuição mais uniforme dos grupos substituintes sem a criação destas pequenas regiões de cristalinidade. Neste caso, os cristais formados são dispersos de forma mais uniforme e as exigências térmicas para sua fusão seriam maiores, sendo o processo de fusão posterior ao processo de decomposição.

A Figura 33 apresenta as curvas termogravimétricas da celulose e dos derivados metilados. Esta análise é importante para avaliar além da estabilidade térmica dos derivados que serão empregados em argamassas colantes, contribuir com informações adicionais para a discussão anterior. Derivados celulósicos em argamassas precisam ser resistentes ao processo de hidratação do cimento que é altamente exotérmico levando a um aumento da temperatura do sistema.

A partir das curvas termogravimétricas, observa-se um primeiro estágio de perda de massa que correspondente à perda de água, que se encontra ligada aos grupos hidroxilas presentes na celulose e na metilcelulose (grupos OH remanescentes após a modificação química).

A perda de massa nesse estágio foi de 8% para a celulose, 7% para a amostra MCI, 4% para a MCC e de 2% para a amostra MCD. Essa diferença pode ser explicada em função da substituição dos grupos OH presentes na celulose por grupos OCH_3 durante a reação de metilação, reduzindo o número de hidroxilas disponíveis para interagir com as moléculas de água. A amostra MCD apresentou a menor porcentagem de perda de massa (2 %), indicando menor quantidade de água absorvida, o que está de acordo com o maior valor de GS apresentado por essa amostra (2,07) e com o maior índice de cristalinidade visto no DRX.

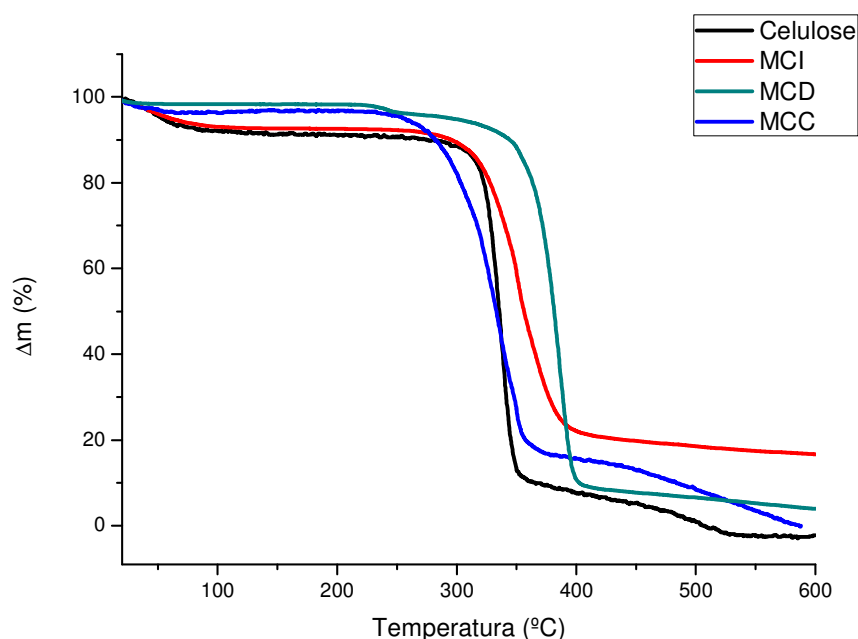


Figura 33 - Curvas de perda de massa para celulose, MCI, MCD e MCC.

A degradação da amostra MCD teve início em torno de 340 °C, enquanto para a amostra MCI este processo iniciou por volta de 300 °C. A baixa estabilidade térmica da amostra MCI está de acordo com a presença de maior quantidade de regiões amorfas, confirmado pelo padrão de DRX. Estas regiões são mais acessíveis aos processos de decomposição térmica. A amostra MCC apresenta este processo se iniciando em torno de 320 °C.

De acordo com a literatura, a metilcelulose apresenta um único estágio de decomposição e a faixa de temperatura em que este fenômeno ocorre é de 324,7 a 415,0°C [123]. Os resultados observados para a MCD e MCI estão de acordo como o observado na literatura para os derivados metilados.

É importante ressaltar que o resultado observado na curva termogravimétrica para a MCD, indica que a endoterma observada no DSC na região de 260 °C não se trata de degradação, uma vez que este processo não é observado nesta faixa de temperatura na curva termogravimétrica.

A Figura 34 mostra as curvas DTG obtidas para a celulose e para as amostras de metilcelulose.

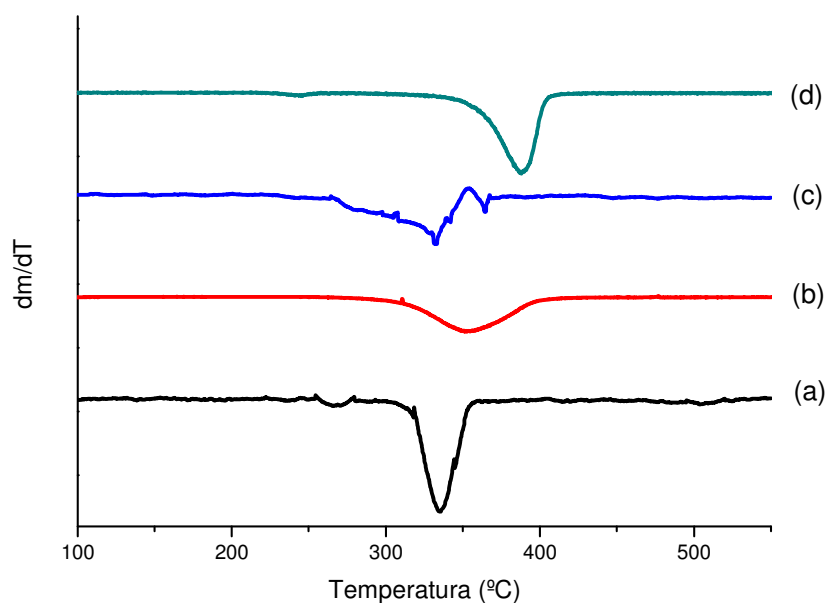


Figura 34 - Curvas DTG para as amostras de celulose (a), MCI (b), MCC (c) e MCD (d).

De acordo com os picos apresentados nas curvas DTG, a temperatura de degradação para a celulose (curva a) ocorre em torno de 335 °C, para a amostra MCD (curva b) em 390 °C, enquanto para a amostra MCI (curva c) é de 354 °C e para a MCC (curva d) é de 331 °C. Portanto, a amostra mais estável termicamente é a MCD. Este resultado mostra que a mudança no grau de substituição da amostra, ou seja, a introdução dos grupos CH_3 pode ser responsável pelo aumento na estabilidade térmica dos derivados celulósicos eterificados.

Este aspecto pode ser facilmente observado através de uma representação gráfica do grau de substituição (GS) em função da temperatura de degradação térmica das amostras estudadas, apresentada na Figura 35.

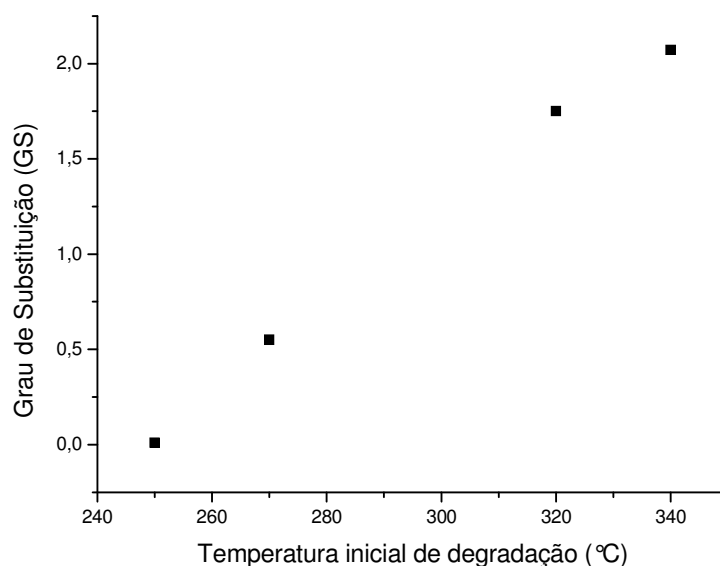


Figura 35 - Relação entre o GS e a estabilidade térmica das amostras de metilcelulose.

A partir dos valores das temperaturas de degradação, o que se observa é que quanto maior o GS das amostras, maior é a estabilidade térmica das mesmas. É provável que o material com maior valor de GS possua um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, devido a um aumento nas interações entre os blocos hidrofóbicos, melhorando a organização do sistema e influenciando na estabilidade térmica.

Vale ressaltar que o estudo da estabilidade térmica permite caracterizar os polímeros do ponto de vista da aplicação. Neste caso, a estabilidade térmica é uma propriedade importante para a aplicação dos polímeros nas argamassas, visto que os polímeros sendo termicamente estáveis não serão degradados durante sua aplicação nas argamassas.

4.3.5 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das fibras celulósicas originais e dos derivados metilados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta é uma técnica muito utilizada para analisar a superfície das fibras, suas características morfológicas e para analisar sua seção transversal. Um aspecto importante a ser ressaltado é que a avaliação da morfologia das amostras de metilcelulose pode ser um indício importante para avaliar o desempenho destas nas argamassas colantes, apesar do fato que as principais propriedades associadas estão relacionadas à capacidade de formar gel, reter água e interagir fortemente com os hidratos de

cimento e este conjunto todo com o substrato de forma a aumentar a aderência da argamassa. Entretanto, características físicas das amostras como a presença de fibras exercem uma influência no desempenho da argamassa que será avaliado no próximo item.

A Figura 36 apresenta a micrografia para as amostras de celulose deslignificada e metilcelulose (MCs).

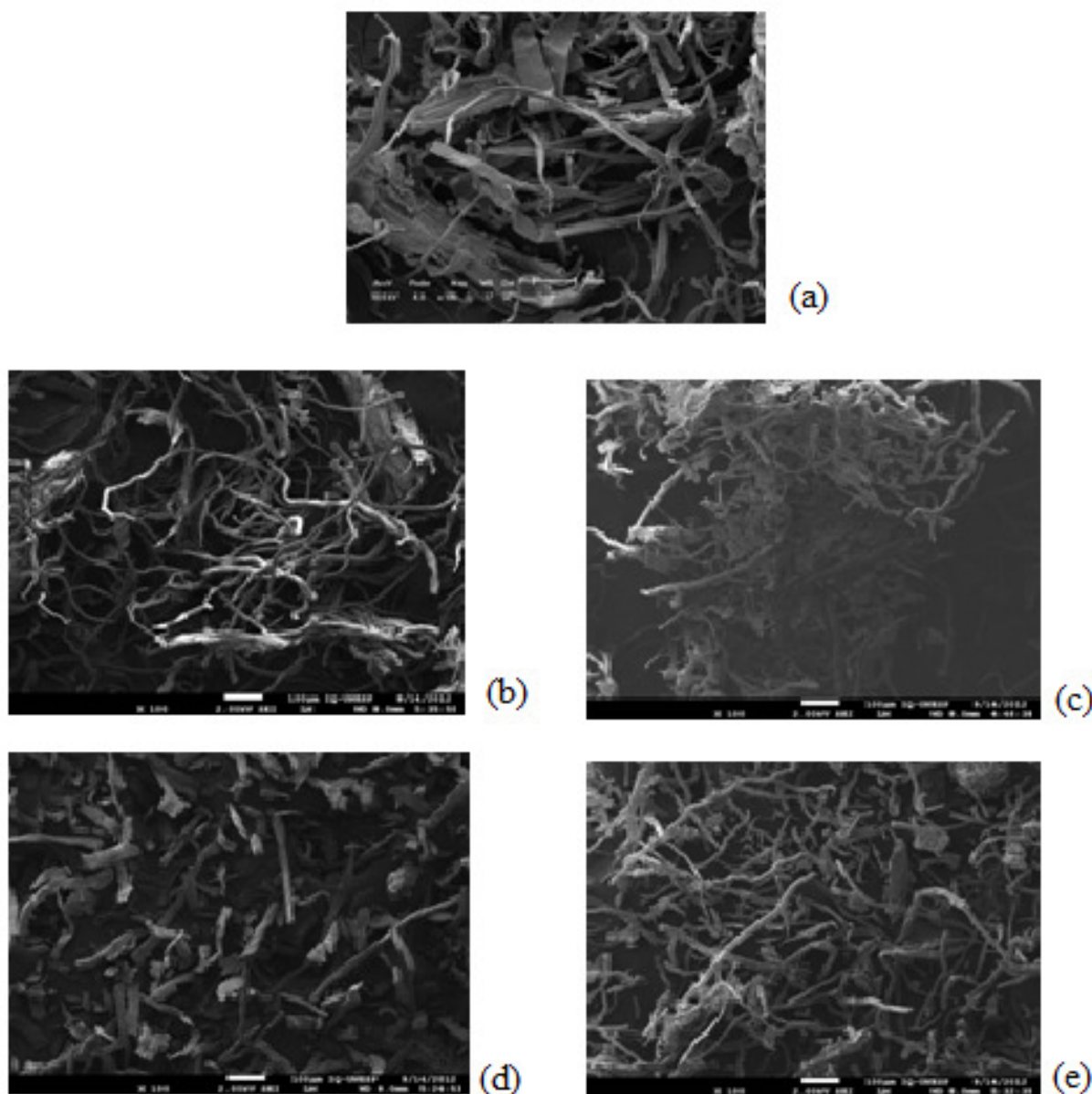


Figura 36 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de celulose (a), MCI(b), MCD1 (c), MCC (d) e MCD2 (e).

As imagens de MEV mostram as modificações na morfologia das fibras decorrentes das diferentes condições de metilação (Fig. 36b - e) quando comparadas às fibras de celulose originais (Fig. 36 (a)). As amostras MCI e MCD2 apresentam fibras menos espessas e com estrutura mais lisa quando comparada com a fibra de celulose sem modificação. Estas

características em comum observadas nos dois casos podem estar relacionadas ao fato dessas duas amostras terem passado por duas etapas de mercerização durante o processo de síntese. A modificação observada é típica para materiais mercerizados.

A Figura 37 apresenta a ampliação das microscopias onde outros detalhes podem ser observados. A amostra MCD2 apresenta uma estrutura mais rugosa que a amostra MCI onde se observa na superfície fragmentos que evidenciam um material de natureza heterogênea.

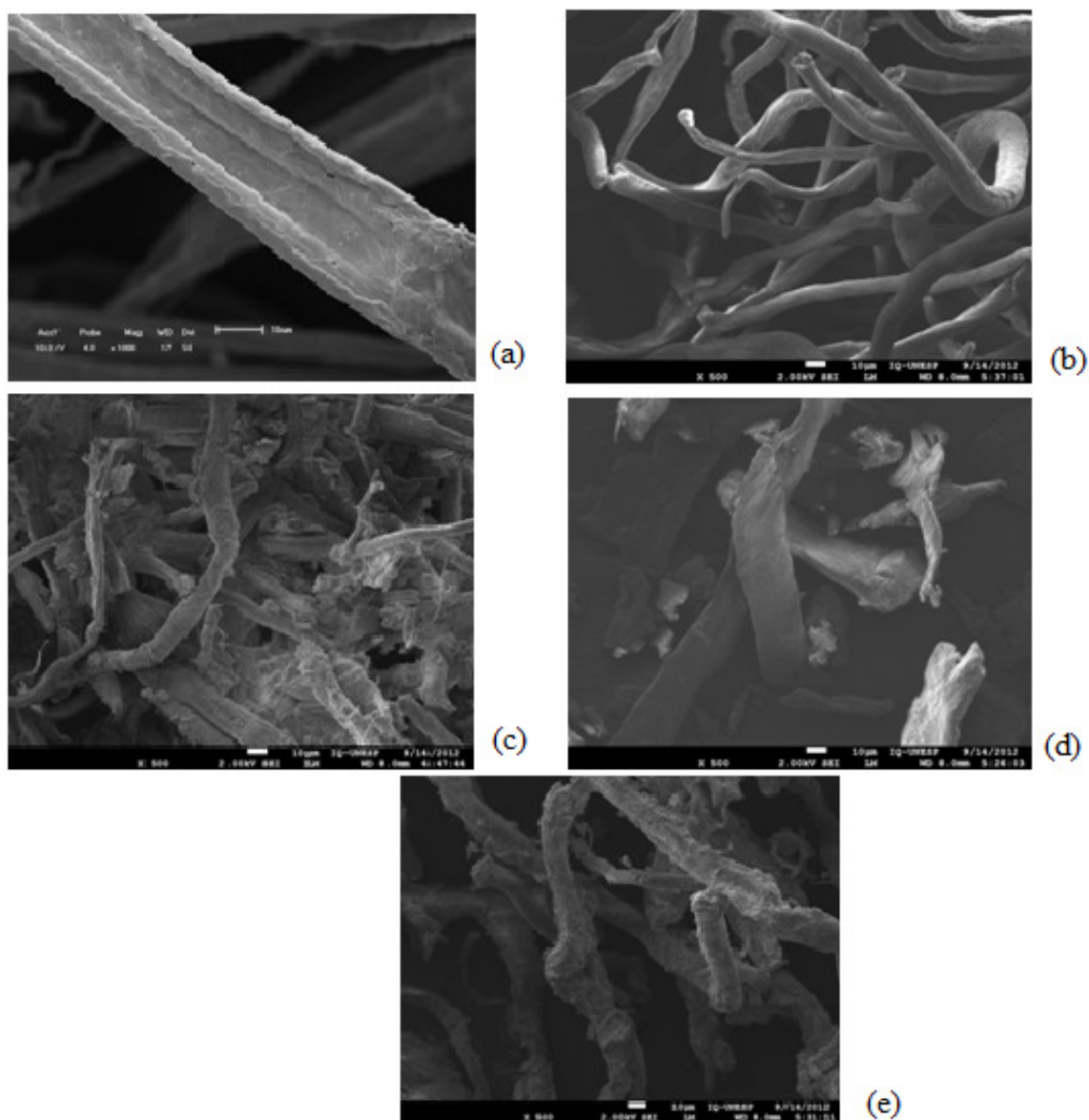


Figura 37 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras de celulose não modificada (a), MCI (b), MCD1 (c), MCC (d) e MCD2 (e).

A amostra MCD1 apresenta aspecto fibroso próximo ao observado para a celulose não modificada. Entretanto, as fibras exibem sinais claros de desagregação com redução de

comprimento. A manutenção da estrutura fibrosa é uma decorrência da reação em fase heterogênea. Neste processo a modificação das fibras ocorre de fora para dentro em um processo de erosão. A fragmentação das fibras é um dos aspectos esperados.

Observa-se nas microscopias para a amostra MCD1 vários aglomerados que reúnem regiões modificadas menos fibrosas e fibras pouco modificadas com claro sinal de modificação química da celulose. Este aspecto pode ser observado na Fig. 37 (c) onde são observadas fibras misturadas com material modificado.

A amostra MCC apresenta vários fragmentos com estrutura da fibra totalmente modificada. Os fragmentos são relativamente uniformes e bem dispersos, indicando que o processo realizado foi eficiente na desagregação da fibra e aumento de acessibilidade na produção do derivado comercial.

4.4 Aplicação da Metilcelulose como aditivo em argamassas

4.4.1 Aplicação da MC em argamassas na forma de soluções aquosas (Método 1)

Neste estudo, a metilcelulose produzida a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada como aditivo para a produção de argamassas adesivas. A finalidade da utilização destes materiais é a modificação das propriedades da argamassa no estado fresco e a melhora do seu desempenho final no estado endurecido. Neste estudo, o comportamento reológico da argamassa não foi medido quantitativamente, este aspecto, no entanto, foi avaliado qualitativamente durante a aplicação da argamassa sobre os blocos de concreto (substrato). Visualmente, observou-se tanto na aparelhagem de mistura e durante a aplicação nos blocos de teste, que as argamassas com a adição de MC são mais homogêneas, coesas e trabalháveis do que a argamassa de referência, sem metilcelulose. O mesmo comportamento foi observado para argamassas produzidas com suspensões aquosas de metilcelulose em trabalho anterior (produzida a partir da celulose do jornal) [78]. Para estas aplicações, foi claramente observado que a argamassa com MC mostra um aspecto pegajoso (como pode ser visto na Figura 38). Este comportamento é uma forte indicação de uma maior interação entre os componentes da argamassa e as superfícies dos utensílios de mistura e do substrato poroso. O aumento destas interações favorece a aderência da argamassa ao substrato e é essencial para o bom desempenho da argamassa no estado endurecido.



Figura 38 - Fotos da preparação da argamassa: referência (sem polímero) (A) e argamassa com polímero (B).

Em trabalhos anteriores do GRP-UFU, como OLIVEIRA *et al.* [78], a metilcelulose foi produzida a partir da celulose do jornal usando DMS como agente metilante e os ensaios em argamassas foram realizados com o polímero na forma de suspensão aquosa. Já no trabalho de CRUZ *et al.* [79], a metilcelulose foi produzida a partir da celulose do caroço de manga usando DMS e iodeto de metila como agentes metilantes e a aplicação em argamassas foi realizada também na forma de solução aquosa. Em ambos os trabalhos, os resultados da aplicação da metilcelulose como aditivo para argamassas adesivas foram satisfatórios. No primeiro trabalho (metilcelulose do jornal), o aumento na resistência potencial de aderência à tração foi em torno de 40% e no segundo (metilcelulose do caroço de manga) na faixa de 23 a 30% de aumento nessa propriedade.

Neste trabalho foram avaliadas amostras de MC produzidas a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e o seu desempenho como aditivo foi comparado com uma amostra de metilcelulose comercial.

A consistência das argamassas é uma das propriedades que foram analisadas, sendo esta uma das propriedades físicas que influenciam a trabalhabilidade da argamassa. Embora esta não seja a única propriedade em questão, o valor do Índice de Consistência (IC) associado com o aspecto físico das argamassas, fornece uma ideia da trabalhabilidade. A Tabela 7 mostra os resultados de Índice de Consistência obtidos com a aplicação das amostras de MC na forma de soluções aquosas. Os polímeros foram aplicados nas concentrações de 0,2, 0,6 e 1,0% m/m (massa de polímero/massa de cimento).

Tabela 7- Resultados de Índice de Consistência obtidos pelo método 1.

Amostras	Índice de Consistência (mm)	Modificação da Consistência
CPV	160,22 ± 0,85	-----
CPV-MCD (0,2%)	173,39 ± 0,43	Aumento de 8,22%
CPV-MCD (0,6%)	224,90 ± 0,70	Aumento de 40,37%
CPV-MCD (1,0%)	217,21 ± 0,56	Aumento de 35,57%
CPV-MCI (0,2%)	201,80 ± 0,71	Aumento de 25,95%
CPV-MCI (0,6%)	213,27 ± 0,95	Aumento de 33,11%
CPV-MCI (1,0%)	237,82 ± 0,72	Aumento de 48,43%
CPV-MCC (0,2%)	189,06 ± 0,67	Aumento de 18,00%
CPV-MCC (0,6%)	221,68 ± 0,80	Aumento de 38,36%
CPV-MCC (1,0%)	243,53 ± 0,35	Aumento de 52,00%

A partir dos resultados apresentados, verifica-se que todas as amostras de metilcelulose levaram ao aumento do Índice de Consistência em comparação à argamassa de referência. A Figura 39 mostra o aspecto visual das argamassas durante a realização do ensaio de Índice de Consistência (para a concentração de 0,6% (m/m)). Pode-se observar o aspecto mais homogêneo, coeso e trabalhável das argamassas com metilcelulose em comparação com a argamassa de referência.

O aumento no IC para todas as argamassas contendo as amostras de MC pode ser atribuído à maior quantidade de água presente no meio, pois neste caso além da água de amassamento (água utilizada no preparo da argamassa) tem-se também a água usada no preparo da suspensão aquosa de MCD e das soluções aquosas de MCI e MCC. No entanto, a presença do polímero tem uma contribuição muito importante evitando a segregação (separação) dos constituintes da argamassa (como a água e a areia), o que pode ser visto na Figura 39, pelo aspecto homogêneo e coeso das argamassas produzidas com metilcelulose. Vale ressaltar também a importância da presença do polímero na modificação das propriedades da argamassa no estado endurecido, como será discutido adiante na propriedade de aderência, avaliada através da medida de resistência potencial de aderência à tração.

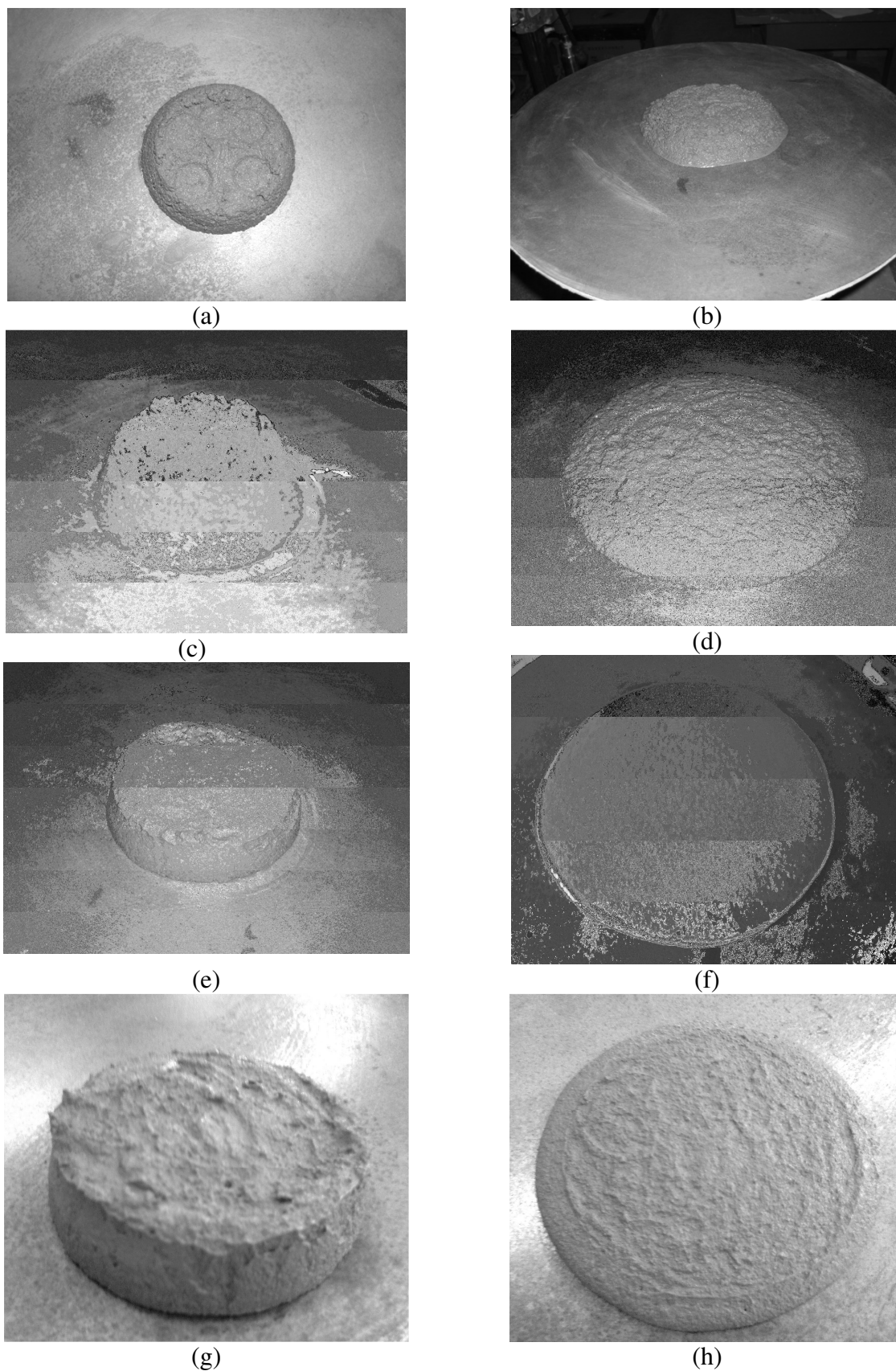


Figura 39 - Aspecto visual da argamassa durante o ensaio de Índice de Consistência (a) e (b) CPV, (c) e (d) CPV-MCD, (e) e (f) CPV-MCI, (g) e (h) CPV-MCC no início e no final do teste, respectivamente.

A propriedade básica e fundamental de um sistema para assentamento de azulejos e revestimentos em argamassa é a aderência. Neste trabalho, as propriedades adesivas das argamassas foram investigadas através da determinação da resistência potencial de aderência à tração. A Tabela 8 apresenta os resultados de aderência obtidos com a adição de metilcelulose nas argamassas.

Tabela 8 - Resultados de Resistência potencial de aderência à tração (método 1).

Amostras	Resistência potencial de aderência à tração (MPa)	Modificação na propriedade de aderência
CPV	0,32 ± 0,03	-----
CPV-MCD (0,2%)	0,19 ± 0,02	Redução de 40,63%
CPV-MCD (0,6%)	0,41 ± 0,01	Aumento de 27,70%
CPV-MCD (1,0%)	0,22 ± 0,01	Redução de 29,58%
CPV-MCI (0,2%)	0,27 ± 0,02	Redução de 15,62%
CPV-MCI (0,6%)	0,16 ± 0,03	Redução de 50,00%
CPV-MCI (1,0%)	0,23 ± 0,01	Redução de 28,12%
CPV-MCC (0,2%)	0,29 ± 0,04	Redução de 9,37%
CPV-MCC (0,6%)	0,32 ± 0,01	Sem modificação
CPV-MCC (1,0%)	0,24 ± 0,03	Redução de 25,00%

A presença do polímero na argamassa modifica as propriedades no estado endurecido. Observa-se neste sentido, um aumento em cerca de 27,70% no valor da resistência potencial de aderência à tração da argamassa com MCD, quando comparada à argamassa de referência. O excesso de água presente no meio (água de amassamento da argamassa mais a água usada no preparo prévio das soluções aquosas) limitou o desempenho das outras amostras de MC.

Na aplicação da metilcelulose na forma de soluções/suspensões aquosas, além da água de amassamento usada para preparar a argamassa, uma quantidade maior de água é adicionada acompanhando a solução (ou suspensão) polimérica. Embora os resultados obtidos tenham

sido favoráveis, esta forma de aplicação não é a convencionalmente realizada na aplicação comercial de éteres de celulose em argamassas colantes [87]. Por isso, optou-se na sequência desta pesquisa em aplicar os polímeros na forma de pó (disperso diretamente na argamassa no momento do seu preparo), como será discutido na próxima seção.

Como mencionado no início desta seção, CRUZ *et al.* [79], produziram a metilcelulose a partir da celulose do caroço de manga usando DMS e iodometano como agentes metilantes, e foi investigada a aplicação da metilcelulose na forma de solução/suspensão aquosa. Os resultados obtidos foram de 23,33% e 29,78% de aumento na aderência, para as amostras produzidas com DMS e iodometano, respectivamente. Comparando-se esses resultados com os obtidos neste trabalho, verifica-se que o aumento de aderência obtido para a amostra produzida com DMS (23,33%) está próximo ao valor obtido neste trabalho para a MC do bagaço de cana-de-açúcar (27,70%), no entanto a amostra MCI neste trabalho levou à redução de 50% na propriedade de aderência.

Como os melhores resultados para a propriedade de aderência foram obtidos com a concentração de polímero de 0,6% (m/m), para a aplicação na forma de pó somente foi investigada essa concentração e também por ser uma concentração que já vem apresentando melhores resultados em trabalhos anteriores do GRP-UFU [73, 77-79].

4.4.2 Aplicação da MC em argamassas na forma de pó (Método 2)

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos a partir da aplicação das amostras de metilcelulose na forma de pó, na formulação de argamassas colantes. Os valores do Índice de Consistência obtidos para as argamassas nesta forma de aplicação estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de Índice de Consistência obtidos pelo método 2.

Amostras	Índice de Consistência (mm)	Modificação na Consistência
CPV	160,10 ± 0,85	-----
CPV-MCD	159,35 ± 0,04	Sem modificação
CPV-MCI	170,54 ± 0,49	Aumento de 6,52%
CPV-MCC	194,73 ± 0,04	Aumento de 21,63%

A adição de MCI à argamassa levou a um aumento de 6,52% no Índice de Consistência (IC), enquanto a MCC aumentou o IC em 21,63% em relação à argamassa de referência. O aumento nos valores do IC, com a adição das amostras MCC e MCI pode estar relacionado ao aumento da trabalhabilidade da argamassa. A água retida na argamassa, devido às interações com o polímero, possibilita a melhora do processo de mistura dos componentes, pela redução da fricção entre as partículas sólidas, facilitando seu deslizamento. Este aumento é causado pela melhora na mistura dos constituintes da argamassa, devido à melhor lubrificação do sistema [87]. Entretanto, os valores observados são mais próximos àqueles da argamassa de referência, diferentemente do primeiro conjunto de dados (método 1). Pode-se neste sentido, atribuir definitivamente o aumento do IC obtido pelo método 1, à presença de uma quantidade de água maior do que aquela necessária para o amassamento da argamassa.

Por outro lado, a amostra MCD mostrou um desempenho semelhante ao da argamassa de referência. A amostra MCD apresenta baixa solubilidade em água, entretanto na presença de água esse polímero incha significativamente, sem ser dissolvido no meio. Neste processo, parte da água da mistura é retida na estrutura gelatinosa do polímero, restando menos água disponível para lubrificar as partículas do sistema cimentício. Este fato pode explicar a manutenção do valor do IC para a argamassa com MCD em comparação com a referência. De qualquer forma, a argamassa com a amostra MCD apresenta um aspecto mais homogêneo comparado com a referência. De acordo com KHAYAT [98], os éteres de celulose tais como a metilcelulose, são bons aditivos melhoradores de viscosidade (VEA), atuando principalmente sobre a modificação da viscosidade das misturas aquosas e sobre àquela de produtos à base de cimento.

O aspecto visual dessas argamassas durante o ensaio de Índice de Consistência pelo método 2 pode ser visto na Figura 40.

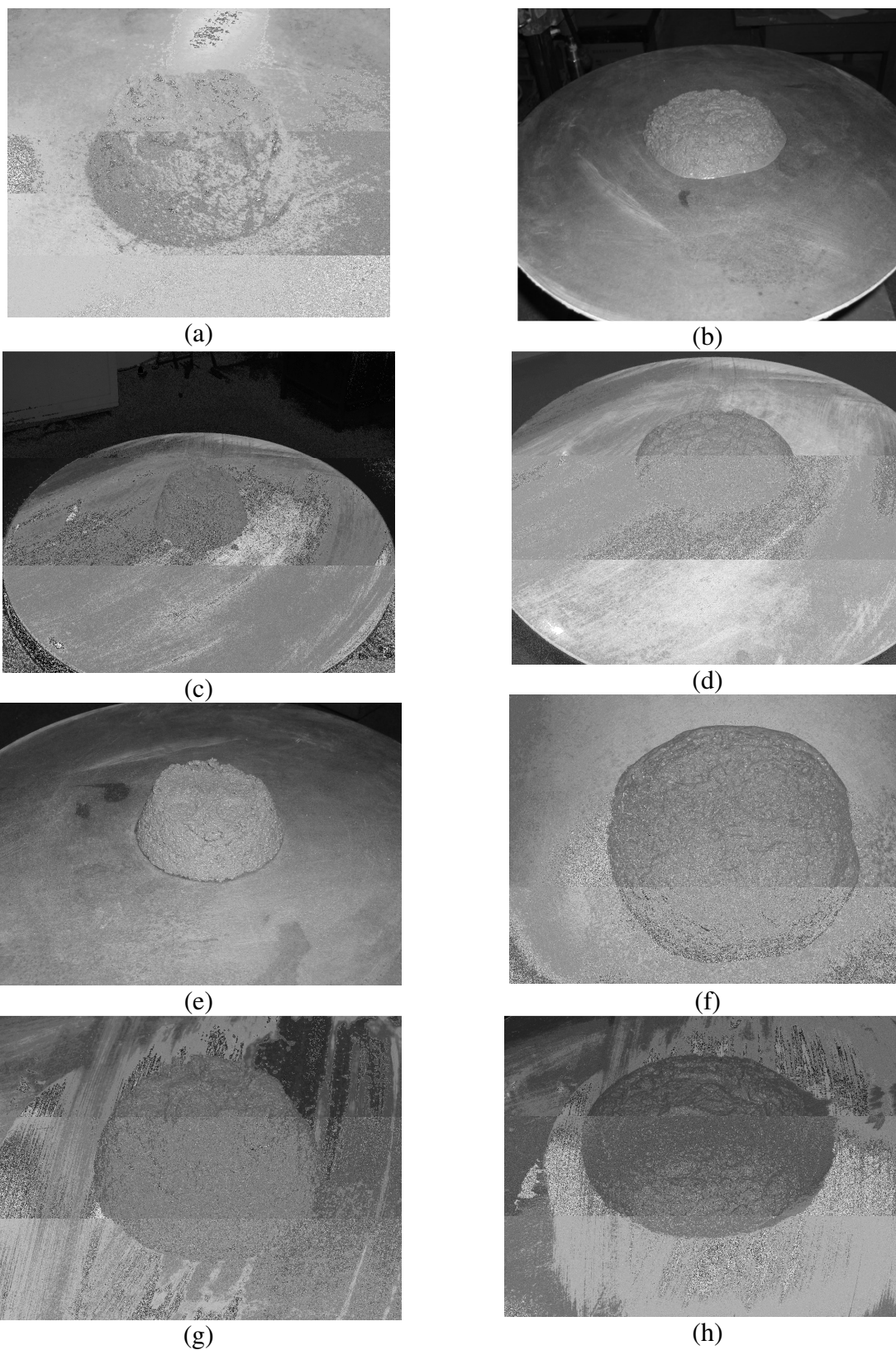


Figura 40 - Aspecto físico das argamassas durante o ensaio de Índice de Consistência (a) e (b) CPV, (c) e (d) CPV-MCD, (e) e (f) CPV-MCI, (g) e (h) CPV-MCC no início e no final do teste, respectivamente.

A trabalhabilidade da argamassa é muito importante para o processo de assentamento nos blocos de concreto, uma vez que a facilidade de aplicação das misturas frescas é significativamente melhorada devido à plastificação, lubrificação e efeitos de incorporação de ar dos polímeros [101], como pode ser observado na Figura 41.

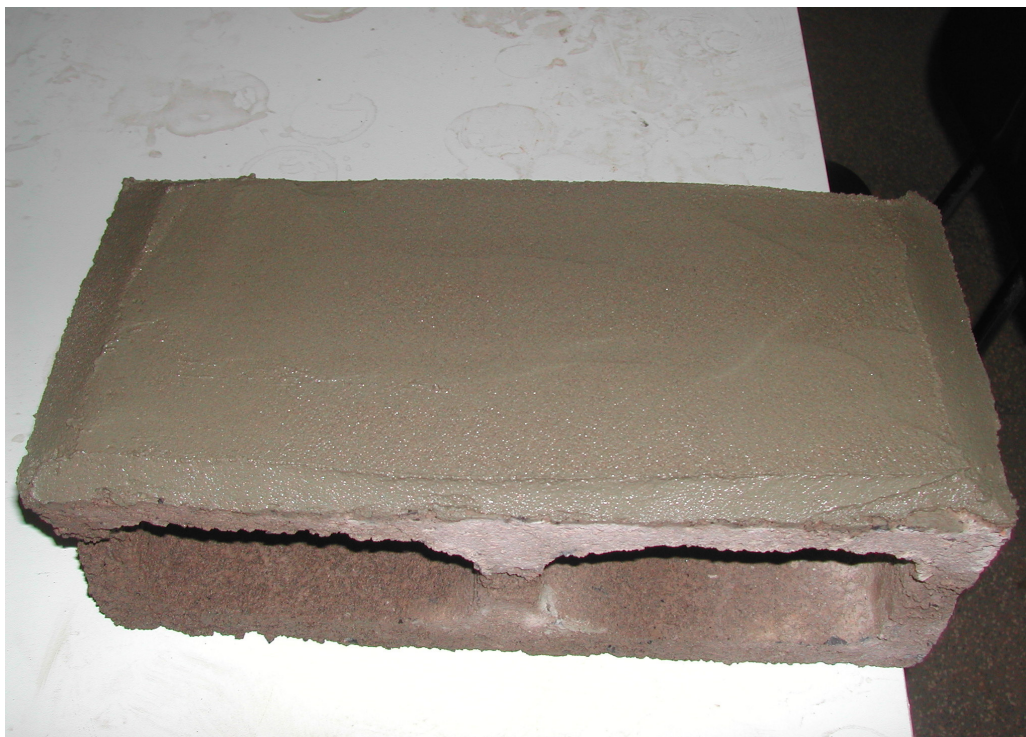


Figura 41 - Aspecto da trabalhabilidade obtida para a argamassa produzida usando metilcelulose.

Uma das propriedades mais importantes de um éter celulósico (EC) em argamassas é sua capacidade de retenção de água, necessária especialmente quando uma argamassa fresca é aplicada a um substrato absorvente. O EC retém a água na argamassa durante tempo suficiente para permitir a hidratação apropriada do cimento [102,124]. As argamassas modificadas com polímeros solúveis em água mostram maior capacidade de retenção de água do que argamassas de cimento comuns, isto porque as partes hidrofílicas dos polímeros fixam as moléculas de água na mistura fresca, impedindo a secagem por evaporação e a absorção da água por substratos porosos [101].

Os resultados de Retenção de Água para as argamassas contendo as amostras de MC são mostrados na Tabela 10.

Ressaltando que este ensaio foi realizado apenas para a aplicação na forma de pó (método 2), visto que nesta condição de aplicação as argamassas apresentaram os melhores resultados de índice de consistência e de resistência potencial de aderência à tração.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de Retenção de Água das argamassas.

Amostras	Retenção de Água (%)
CPV	78,28 ± 0,71
CPV-MCD	82,74 ± 0,22
CPV-MCI	90,37 ± 0,85
CPV-MCC	82,43 ± 0,52

Todos os polímeros utilizados foram eficientes no aumento da retenção de água das argamassas frescas. A amostra MCI apresentou maior capacidade de retenção de água (90,37%), o que está de acordo com o seu baixo valor de GS (0,55), uma vez que esta amostra apresenta um grande número de grupos hidroxilas disponíveis para interagir com as moléculas de água. Por outro lado, as amostras MCD (82,74%) e MCC (82,43%) apresentaram resultados semelhantes, que estão de acordo com os valores mais próximos de GS obtidos para estas amostras 2,07 e 1,75, respectivamente. A presença de grupos hidroxilas livres na metilcelulose permite a formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água e a retenção destas na estrutura do gel formado pela associação dos blocos hidrofóbicos, devido à presença de grupos metoxilas. Os resultados mostram que a retenção de água é proporcional à porcentagem de grupos hidroxilas livres. Este aspecto, juntamente com a formação de gel é importante, porque permite compreender o aumento da viscosidade da mistura e, portanto, as propriedades da argamassa no estado endurecido. A maior retenção de água melhora as reações de hidratação do cimento, permitindo maior adesão entre a estrutura da argamassa e o substrato [100].

Uma das propriedades que podem ser melhoradas nas argamassas com a adição de polímeros solúveis em água, como os éteres de celulose, é a aderência da argamassa ao substrato. As propriedades adesivas das diferentes amostras de argamassa foram avaliadas pela resistência potencial de aderência à tração. Os resultados após 28 dias de cura normal estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados de Resistência potencial de aderência à tração (método 2).

Amostras	Resistência potencial de aderência à tração (MPa)	Modificação na aderência
CPV	0,30 ± 0,01	-----
CPV-MCD	0,51 ± 0,07	Aumento de 70,00%
CPV-MCI	0,37 ± 0,02	Aumento de 23,33%
CPV-MCC	0,36 ± 0,06	Aumento de 20,00%

Todas as amostras de argamassa contendo metilcelulose melhoraram significativamente a aderência da argamassa ao substrato em comparação com a argamassa de referência. A amostra MCC gerou um aumento de 20,00 %, a MCI de 23,33% e a amostra MCD de 70,00 %. A maior aderência à tração observada para a argamassa com MCD pode ser explicada considerando o seguinte aspecto: após a mistura, é possível que a MCD se disperse em água e passe por um inchamento na pasta aquosa alcalina de cimento: este inchamento favorece a formação de gel e pode levar à formação de filme na argamassa fresca, processo que promove a formação de uma nova matriz por interação intermolecular e interligação entre o gel de polímero e as fases de gel hidratado de cimento. A matriz resultante é mais pegajosa e adere ao substrato mais facilmente, devido à diminuição da tensão superficial da argamassa e o aumento de interações intermoleculares entre a argamassa fresca e o substrato [125]. Como o desempenho das amostras de metilcelulose é significativamente diferente, tanto na aplicação em solução aquosa como na forma de pó, a estrutura morfológica das fibras deve ter papel significativo no aumento da resistência, entretanto um estudo mais aprofundado deste mecanismo para estes derivados deve ser realizado, para elucidar o papel da morfologia das fibras no aumento de resistência potencial de aderência das argamassas.

A formação de gel e a coalescência (ruptura da membrana hidrofílica da partícula permitindo a fusão das mesmas). Ao nível molecular, durante essa etapa, as cadeias poliméricas difundem-se de uma partícula para outra, processo esse conhecido como interdifusão de cadeias poliméricas. Isso resulta na perda da membrana existente entre as partículas justapostas) das partículas de polímero para formar filmes poliméricos de éteres de celulose são bem conhecidos na literatura, especialmente para a metilcelulose [84,85,92]. Como mostrado por JENNI *et al.* [126], os éteres de celulose são capazes de formar filmes

poliméricos dentro da matriz de cimento. A formação de gel, a coalescência e a formação de filme resultam na retenção de água e, assim, reduz a sua permeabilidade e aumenta a adesão entre a pasta e o agregado. A proximidade das partículas leva à formação de filmes ligados ao gel de cimento hidratado e aos agregados, de modo que a estrutura da argamassa torna-se mais compacta [124]. A mudança na estrutura interna pela presença do polímero provoca um aumento da adesão ao substrato devido à diminuição da tensão superficial e aumento da molhabilidade da superfície [127]. A aderência é resultante do aumento das interações intermoleculares entre polímero/cimento hidratado e o substrato.

Para as amostras MCI e MCC há um aumento menos significativo da resistência potencial de aderência à tração do que o observado para a MCD. A amostra MCI apresenta alta solubilidade em água, no entanto, devido ao seu baixo GS, esta provavelmente terá menos capacidade para formação de gel em comparação com a MCC e MCD. Este aspecto provavelmente afeta a qualidade do filme polimérico formado. Este único fato não explica a elevada resistência potencial de aderência à tração da argamassa preparada com MCD e o desempenho semelhante das argamassas produzidas com MCI e MCC, uma vez que a MCC apresenta um valor de GS, que é próximo ao da amostra MCD. Uma possível explicação para o melhor desempenho da argamassa com MCD é o fato de que esta amostra apresenta maior cristalinidade e preservação da estrutura fibrosa do que a MCC. É possível que a presença de fibras modificadas funcione adicionalmente como um elemento de reforço, contribuindo para o aumento da resistência mecânica.

Relacionando os resultados de aderência com as medidas de viscosidade e massas moleculares das amostras de metilcelulose, verifica-se que a amostra MCD apresenta a menor massa molecular e o maior resultado de aderência, enquanto a amostra MCC que tem a maior massa molecular apresenta o menor valor de aderência e a amostra MCI que apresenta massa molecular intermediária, apresenta também um valor de aderência intermediário.

Considerando a importância da resistência potencial de aderência à tração para a durabilidade a longo prazo das argamassas, ambos os polímeros produzidos a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar mostraram um desempenho superior à referência e à MC comercial, mostrando o potencial da utilização destes polímeros como aditivos na produção de argamassas colantes.

5 Conclusões

Os diferentes processos de metilação, utilizando DMS e iodometano, levaram à produção de amostras de metilcelulose com diferentes graus de substituição e solubilidade em água, MCD com GS de 2,07 e MCI de 0,55. O valor de GS da amostra MCD foi o mais próximo da amostra de metilcelulose comercial, que apresentou GS de 1,75. Quanto à solubilidade em água, a amostra MCD apresentou baixa solubilidade e a MCI foi completamente solúvel (solução 3% m/v), mostrando um comportamento mais próximo da MCC, que também é completamente solúvel em água. Foram observadas também diferenças quanto à cristalinidade, em que a amostra MCI apresentou um padrão mais amorfo e a MCD um padrão mais cristalino, semelhante ao da MC comercial. Em relação à estabilidade térmica, a amostra MCD apresentou maior estabilidade do que as amostras MCI e MCC.

Os dados de viscosidade intrínseca para a celulose do bagaço (477,71 mL/g) e para as amostras MCI (135,72 mL/g) e MCD (48,07 mL/g) mostraram que ocorreu degradação da celulose durante os processos de síntese.

As amostras de metilcelulose produzidas apresentaram boas características quando aplicadas como aditivos para argamassas. Na aplicação pelo método 1 (solução aquosa), a amostra MCD apresentou o melhor resultado com aumento em torno de 28% da resistência potencial de aderência à tração. Já na aplicação pelo método 2 (forma de pó), todos os polímeros modificaram efetivamente as propriedades das argamassas, sendo que nos ensaios de retenção de água, as amostras MCD e MCI mostraram uma capacidade de retenção de 82,74 e 90,37%, respectivamente e a amostra de MC comercial de 82,43%. Nos ensaios de resistência potencial de aderência à tração, todos os polímeros melhoraram a adesão ao substrato em relação à argamassa de referência, mas as amostras MCI e MCD alcançaram os melhores resultados, aumentando esta propriedade em 23 e 70%, respectivamente.

Os resultados apresentados até o momento mostram que a metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar pode ser aplicada como aditivo para argamassas colantes com bom desempenho, principalmente quando este polímero é disperso diretamente na argamassa com a água de amassamento, justificando desta forma a utilização da metilcelulose produzida na formulação de argamassas colantes.

6 Propostas para trabalhos futuros

- Fazer medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de argamassas, para elucidar o papel da morfologia das fibras no aumento da resistência potencial de aderência à tração das argamassas.
- Produzir a metilcelulose usando sulfato de dimetila (DMS), empregando duas etapas de mercerização e investigar seu desempenho como aditivo para argamassas colantes.
- Avaliar o desempenho das amostras de metilcelulose produzidas como aditivos na formulação de argamassas colantes para assentamento de porcelanatos, que são um tipo especial de revestimento que requer procedimentos específicos para sua aplicação, tal como a especificação correta da argamassa de assentamento.
- Fazer um estudo sobre a influência do processo de mercerização na cristalinidade das amostras de metilcelulose, considerando o tempo de mercerização empregado e a concentração da solução de hidróxido de sódio utilizada.

7 Trabalhos produzidos durante o período de desenvolvimento da Tese:

- **Sugarcane bagasse methylcellulose for production of cement mortars,** *Carbohydrate Polymers*, 2012 (Em processo de revisão).
- **Efeito de nanocristais de celulose de eucalipto em matriz de metilcelulose do bagaço de cana-de-açúcar.** *In: 34º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ Nacional).* Florianópolis, 23 a 26 de maio de 2011.
- **Nanocompósitos de metilcelulose produzida a partir de bagaço de cana-de-açúcar reforçados com nanocristais de celulose.** *In: Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol).* Campos do Jordão, 16 a 20 de outubro de 2011.
- **Nanocompósitos de metilcelulose reforçados com whiskers.** *In: Comemorações do Ano Internacional da Química 2011 (AIQ).* Uberlândia, 29 de novembro a 02 de dezembro de 2011.

8 Referências Bibliográficas

1. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, primeiro levantamento, abril/2012 - *Companhia Nacional de Abastecimento*. Brasília: Conab 2012.
2. <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar> (Acesso em: 12/06/12).
3. POGGIALI, F. S. J. Desempenho de microconcretos fabricados com cimento Portland com adições de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado*, 2010, Universidade Federal de Minas Gerais.
4. <http://revistagloborural.globo.com> (Acesso em: 12/06/12).
5. ZONEAMENTO AGROECOLÓGICO DA CANA-DE-AÇÚCAR/organização Celso Vainer Manzatto. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 55 p.
6. RONQUIM, C. C. Queimada na colheita de cana-de-açúcar: impactos ambientais, sociais e econômicos / Carlos Cesar Ronquim. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 45 p.: il. (Embrapa Monitoramento por Satélite. Documentos, 77).
7. NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. *Dissertação de Mestrado*, 2010, Universidade Federal de Uberlândia.
8. <http://revistapesquisa2.fapesp.br/?art=378&bd=1&pg=1&lg=> (Acesso em 12/06/12).
9. CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. *Tese de Doutorado*, 2006, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
10. MORAIS, L. C., CAMPANA FILHO, S. P. Carboximetilação de polpas de Bagaço de cana de açúcar e caracterização dos materiais absorventes obtidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.99, p. 46-51, 1999.
11. SILVA, D. M., MUSIAL, D. C., ALTMAYER, C., VALENTINI, S. A. Obtenção de derivado de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar com potencial aplicação nas indústrias farmacêutica e cosmética. *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences*, v. 32, p.41-45, 2011.
12. RODRIGUES FILHO, G., CRUZ, S. F., PASQUINI, D., CERQUEIRA, D. A., PRADO, V. S., ASSUNÇÃO, R. M.N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, v. 177, p. 225-231, 2000.
13. CERQUEIRA, D. A., RODRIGUES FILHO, G., MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, p. 579-582, 2007.

14. CERQUEIRA, D. A., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., TOLEDO, L. C., ZENI, M., MELLO, K., DUARTE, J. Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polymer Bulletin*, v. 60, p. 397-404, 2008.
15. MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., ZENI, M., MELLO, K., LORENZI, S. Production and characterization of membranes of recycled waste materials: Cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse with polystyrene from plastics cups. *Polymer Engineering and Science*, v. 48, p. 1443-1448, 2008.
16. FERREIRA JÚNIOR, M. F., MUNDIM, E. A. R., RODRIGUES FILHO, G., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., ASSUNÇÃO, R. M.N., MARCOLIN, M., ZENI, M. SEM study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agroindustrial residues: sugarcane bagasse and mango seeds. *Polymer Bulletin*, v. 66, p. 377-389, 2011.
17. WANG, ZHAO-MEI, LI, L., XIAO, KAI-JUN, WU, JIAN-YONG. Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1687-1690, 2009.
18. PANDEY, A., SOCCOL, C. R, NIGAM, P. & SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 69-80, 2000.
19. CARVALHO, M. L. Estudo cinético da hidrólise enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado*, 2011, Universidade Federal de São Carlos.
20. CARDONA, C. A., QUINTERO, J. A., PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 10, p. 4754-4766, 2010.
21. OJEDA, K., ÁVILA, O., SUÁREZ, J., KAFAROV, V. Evaluation of technological alternatives for process integration of sugarcane bagasse for sustainable biofuels production - Part 1. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 270-279, 2011.
22. RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N. Application of the Cuprammonium Process (process for the production of regenerated cellulose membranes for hemodialysis) to sugar-cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, v. 82, 43, 1993.
23. RODRIGUES FILHO, G., LEAL, D. A., PERES, D. S., RUGGIERO, R. Alternatives for the reduction of Cu (II) ion levels in hemodialysis membranes produced from sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, v. 111, 143, 1996.
24. SOUZA, E. E. Síntese e caracterização de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar para produção de cuprofan. *Dissertação de Mestrado*, 2009, Universidade Federal de Uberlândia.
25. BIAN, J., PENG, F., PENG, X-P., XU, F., SUNA, R-C., KENNEDY, J. F. Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures: Structure and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 8, p. 638- 645, 2012.

26. REN, J. L., SUN, R. C., LIU, C. F., CHAO, Z. Y., LUO, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 2579-2587, 2006.
27. REN, J. L., LIU, C. F., SUN, R. C., SHE, D., LIU, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media. *E-polymers*, v.61, p. 01-09, 2007.
28. SHAIKH, H. M., PANDARE, K. V., NAIR, G. & VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, p. 23-29, 2009.
29. BRANCO, R. F., SANTOS, J. C., SILVA, S. S. A novel use for sugarcane bagasse hemicellulosic fraction: Xylitol enzymatic production. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3241-3246, 2011.
30. KHAN, M. A., ASHRAF, S. M., MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 24, p. 485-493, 2004.
31. BRANDÃO, P. C., SOUZA, T. C., FERREIRA, C. A., HORI, C. E., ROMANIELO, L. L. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 1106-1112, 2010.
32. LAOPAIBOON, P., THANI, A., LEELAVATCHARAMAS, V., LAOPAIBOON, L. Acid hydrolysis of sugarcane bagasse for lactic acid production. *Bioresource Technology*, v.101, p. 1036-1043, 2010.
33. CERQUEIRA, E. F., BAPTISTA, C. A. R. P., MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced sugarcane bagasse fibers composites. *Procedia Engineering*, v. 10, p. 2046-2051, 2011.
34. CAO, Y., SHIBATA, S., FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. *Composites: Part A* 37, p. 423 - 429, 2005.
35. SOUZA, A. E., TEIXEIRA, S. R., SANTOS, G. T. A., COSTA, F. B., LONGO, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2774-2780, 2011.
36. FARIA, K. C. P., GURGEL, R. F., HOLANDA, J. N. F. Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks. *Journal of Environmental Management*, v. 101, p. 07-12, 2012.
37. FRÍAS, M., VILLAR, E., SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites*, v. 33, p. 490-496, 2011.

38. ONÉSIPPE, C., PASSE-COUTRIN, N., TORO, F., DELVASTO, S., BILBA, K., ARSÈNE, M. A. Sugar cane bagasse fibres reinforced cement composites: thermal considerations. *Composites: Part A* 41, p. 549 - 556, 2010.
39. BILBA, K.; ARSÈNE, M. A.; OUENSANGA, A. Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical components of bagasse on the setting of bagasse/cement composite. *Cement and Concrete Composites*, v. 25, p. 91-96, 2003.
40. TELLES, M. R., SARAN, L. M., UNÊDA-TREVISOLLI, S. H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. *Ciência & Tecnologia: FATEC-JB*, v. 02, p. 52-63, 2011.
41. <http://www.biotec-ahg.com.br/index.php/pt/acervo-de-materias/meioambiente/798-bagaco-de-cana-vira-bioplastico-> (Acesso em: 04/08/12).
42. <http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI281184-18080,00BAGACO+DE+CANA+PRODUZ+PAPEL+BIODEGRADAVEL.html> (Acesso em: 05/08/12).
43. LEME, P. R., SILVA, S. L., PEREIRA, A. S. C, PUTRINO, S. M., LANNA, D. P. D., NOGUEIRA FILHO, J. C. M. Utilização do Bagaço de Cana-de-Açúcar em Dietas com Elevada Proporção de Concentrados para Novilhos Nelore em Confinamento. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.32, p.1786-1791, 2003.
44. TEIXEIRA, F. A., PIRES, A. V., NASCIMENTO, P. V. N. Bagaço de cana-de-açúcar na alimentação de bovinos. *Revista Electrónica de Veterinária*, v. 08, p. 01-09, 2007.
45. OKINO, E. Y. A., ANDAHUR, J. P. V., SANTANA, M. A. E., SOUZA, M. R. Resistência físico-mecânica de chapas aglomeradas de bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente. *Scientia Forestalis*, v. 52, p. 35-42, 1997.
46. BÉGUIN, P., AUBERT, JEAN-PAUL. The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 13, 25-28, 1994.
47. VIEIRA, R. G. P. Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. *Dissertação de Mestrado*, 2004, Universidade Federal de Uberlândia.
48. STEINMEIER, H. Acetate Manufacturing, Process and Technology. *Macromolecular Symposium*, v. 208, p. 49-60, 2004.
49. CRUZ, S. F. Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas. *Tese de Doutorado*, 2011, Universidade Federal de Uberlândia.
50. KLEM, D., HEUBLEIN, B., FINK, HANS-PETER, BOHN, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable raw material. *Angewandte Chemie*, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

51. MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose do caroço de manga e do jornal. *Tese de Doutorado*, 2011, Universidade Federal de Uberlândia.
52. GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). *Dissertação de Mestrado*, 2007, Universidade Federal de Ouro Preto.
53. SABALSAGARAY, B. Levantamento de produção de resíduos agro-industriais e seu potencial de utilização na indústria da construção. *Dissertação de Mestrado*, 1998, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
54. LEÃO, A. L., CHERIAN, B. M., SOUZA, S. F., THOMAS, S. Resíduos Agroindustriais – caracterização e utilização. *Revista Citricultura Atual*, v. 80, p. 22-23, 2011.
55. http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=2001&id_pagina=1v
56. VALE, R. S., BORGES, S. M. P., ASSUNÇÃO, R. M. N., RODRIGUES FILHO, G., VIEIRA, J. G., RIBEIRO, S. D. Preparação de membranas de celulose regenerada a partir da celulose extraída de resíduos agroindustriais. In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos do Jordão.
57. D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. IPT, São Paulo, 1988.
58. EL SEOUD, O. A., KOSCHELLA, A., FIDALE, L. C., DORN, S., HEINZE, T. Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 2629-2647, 2007.
59. XIE, H., KING, A., KILPELAINEN, I., GRANSTROM, M., ARGYROPOULOS, D. S. Thorough Chemical Modification of Wood-Based Lignocellulosic Materials in Ionic Liquids. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 3740-3748, 2007.
60. http://www.cimm.com.br/portal/noticia/exibir_noticia/3006-solventes-verdes-comportamento-dos-liquidos-ionicos (Acessado em 05/08/2012).
61. VIEIRA, J. G. Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil. *Dissertação de Mestrado*, 2009, Universidade Federal de Uberlândia.
62. FERREIRA JUNIOR, M. F. Reciclagem química do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de membranas assimétricas de diacetato de celulose. *Dissertação de Mestrado*, 2009, Universidade Federal de Uberlândia.
63. RODRIGUES FILHO, G., SILVA, R. C., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N. & OTAGURO, H.. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, p. 516-522, 2005.

64. MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., ZENI, M. & MELLO, K. Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 104, p. 909-914, 2007.
65. RODRIGUES FILHO, G., TOLEDO, L. C., CERQUEIRA, D. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., OTAGURO, H., SIZUE, O. R. & LUGÃO, A. B. Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. *Polymer Bulletin*, v. 59, p. 73-81, 2007.
66. CERQUEIRA, D. A., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., TOLEDO, L. C., ZENI, M., MELLO, K. & DUARTE, J. Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polymer Bulletin*, v. 60, p. 397-304, 2008.
67. MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., ZENI, M. & MELLO, K., LORENZI, S. Production and characterization of membranes of recycled waste materials: Cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse with polystyrene from plastics cups. *Polymer Engineering and Science*, v. 48, p. 1443-1448, 2008.
68. RODRIGUES, G., MONTEIRO, D. S., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L., MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 74-82, 2008.
69. MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., FERREIRA JR, M. F., CERQUEIRA, D. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., RIBEIRO, E. A., POLETTO, P., ZENI, M.. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed, *Carbohydrate Polymers*, v. 80, p. 954-961, 2010.
70. RIBEIRO, E. A. M., SOUSA, R. M. F., MEIRELES, C. S., RIBEIRO, S. D., ASSUNÇÃO, R. M. N., RODRIGUES FILHO, G. Síntese e caracterização do acetato de celulose para produção de membranas a partir da palha de milho. In: *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos do Jordão.
71. CRUZ, A. C., MEIRELES, C. S., RIBEIRO, S. D., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., ZENI, M., POLETTO, P. Utilização do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do caroço de manga como matriz para produção de sistemas microparticulados. *Química Nova*, v. 34, p. 385-389, 2011.
72. RODRIGUES FILHO, G. , RIBEIRO, S. D., MEIRELES, C. S., SILVA, L. G., RUGGIERO, R., FERREIRA JÚNIOR, M. F., CERQUEIRA, D. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., ZENI, M., POLETTO, P. Release of doxycycline through cellulose acetate symmetric and asymmetric membranes produced from recycled agroindustrial residue: Sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 566-571, 2011.
73. NASCIMENTO, B., RODRIGUES FILHO, G., FRIGONI, E. S., SOARES, H. M., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., VALENTE, A. J. M., CARVALHO, R. A., ASSUNÇÃO, R. M. N., MOTTA, L. A. C. Application of cellulose sulfoacetate obtained

from sugarcane bagasse as additive in mortars. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 124, p. 510-517, 2012.

74. LANDIM, A. S., RODRIGUES FILHO, G., RIBEIRO, E. A. M., ASSUNÇÃO, R. M. N., NASCIMENTO, B. Aplicação de sulfato de acetato de celulose obtido do reaproveitamento do caroço de manga no tratamento de esgoto do DMAE UBERLÂNDIA-MG. In: *11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2011, Campos do Jordão.

75. VIEIRA, R. G. P., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., VIEIRA, J. G. OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 182-189, 2007.

76. RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., VIEIRA, J. G., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L. & MESSADEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 205-210, 2007.

77. VIEIRA, J. G., OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., SILVA, W. G., MOTTA, L. A. C. Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material. *Carbohydrate Polymers*, v. 78, p. 779-783, 2009.

78. OLIVEIRA, G. C., RODRIGUES FILHO, G., VIEIRA, J. G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., OLIVEIRA, R. J., SILVA, W. G., MOTTA, L. A. C. Synthesis and application of methylcellulose extracted from waste newspaper in CPV-ARI Portland cement mortars. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, p. 1380-1385, 2010.

79. CRUZ, S. F., VIEIRA, J. G., RODRIGUES FILHO, G., MEIRELES, C. S., FARIA, F. A. C., GOMIDE, D. D., PASQUINI, D., ASSUNÇÃO, R. M. N., MOTTA, L. A. C. Synthesis and characterization of methylcellulose from cellulose extracted from mango seeds for use as a mortar additive. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 22, 01-08, 2012.

80. MITCHELL, K., FORD, J. L., ARMSTRONG, D. J., ELLIOT, P. N. C., HOGAN, J. E., & ROSTRON, C. The influence of concentration on the release drugs from gels and matrices containing Methocel®. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 100, p. 155-163, 1993.

81. YE, D. Preparation of methylcellulose from annual plants. *Tese de Doutorado*, 2005, Universitat Rovira i Virgili.

82. XUE, J., NGADI, M. Effects of methylcellulose, xanthan gum and carboxymethylcellulose on thermal properties of batter systems formulated with different flour combinations. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 286-295, 2009.

83. GARCÍA, M. A., PINOTTI, A., MARTINO, M., ZARITZKY, N. Electrically treated composite FILMS based on chitosan and methylcellulose blends. *Food Hydrocolloids*, v. 23, p. 722-728, 2009.

84. TURHAN, K. N. & SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, v. 61, p. 459-466, 2004.
85. KHAN, R. A., SALMIERI, S., DUSSAULT, D., URIBE-CALDERON, J., KAMAL, M. R., SAFRANY, A., LACROIX, M. Production and Properties of Nanocellulose-Reinforced Methylcellulose-Based Biodegradable Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 7878-7885, 2010.
86. FU, X. & CHUNG, D. D. L. Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 535-538, 1996.
87. Methocel Cellulose Ethers Technical Handbook. Disponível em www.methocel.com.
88. LI, L., SHAN, H., YUE, C. Y., LAM, Y. C., TAM, K. C., HU, X. Thermally Induced Association and Dissociation of Methylcellulose in Aqueous Solutions. *Langmuir*, v.18, p. 7291-7298, 2002.
89. YE, D., MONTANÉ, D., FARRIOL, X. Preparation and characterisation of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus. *Carbohydrate Polymers*, v. 61, p. 446-454, 2005.
90. KE, H., ZHOU, J., HANG, L. Structure and Physical Properties of Methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polymer Bulletin*, v. 56, p. 349-357, 2006.
91. BRANDT, L. Cellulose ethers. In: WILKS, E. S. *Industrial polymers handbook* (pp. New York: Wiley, 2001. p. 1569-1613.
92. DESBRIÈRES, J., HIRRIEN, M., & ROSS-MURPHY, S. B. Thermogelation of methylcellulose: Rheological considerations. *Polymer*, v. 41, p. 2451-2461, 2000.
93. HAQUE, A., MORRIS, E. R.. Thermogelation of Methylcellulose. Part I: molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, v. 22, p. 161-173, 1993.
94. SARKAR, N., WALKER, L. C. Hydration – dehydration properties of Methylcellulose and Hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 27, p. 177 – 185, 1995.
95. MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. *Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais*. INPI, São Paulo, 1994.
96. VIEIRA, M. C., KLEMM, D., EINFELDT, L., ALBRECHT, G. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 883-890, 2005.
97. SILVA, T. J., RESENDE, K. K., MOTTA, L. A. C., VIEIRA, J. G., ASSUNÇÃO, R. M. N. Estudo da aplicação do poliestireno sulfonado produzido a partir de copos plásticos descartados como aditivo plastificante em concretos. In: *Anais do 51º Congresso Brasileiro do Concreto*, 2009, Curitiba.

98. KHAYAT, K. H. Viscosity-Enhancing admixtures for cement-based materials – an overview. *Cement and Concrete Composites*, v. 20, p. 171-188, 1998.
99. POURCHEZ, J., GROSSEAU, P., GUYONNET, R. & RUOT, B. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1777-1780, 2006.
100. SILVA, D. A. & MONTEIRO, P. J. M. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analysed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1501-1507, 2006.
101. KNAPEN, E., GEMERT, D. V. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 6-13, 2009.
102. BENTZ, D. P., HAECKER, C.-J., PELTZ, M. A., SNYDER, K. A. X-ray absorption studies of drying of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 361-373, 2008.
103. ABE, T., MATSUZAKI, K., HATANO, A., & SOBUE, H. Distribution of substituents in heterogeneously methylated celluloses. *Textile Research Journal*, Princeton, v. 25, p. 254-256, 1955.
104. ZHOU, J., XU, Y., WANG, X., QIN, Y. & ZHANG, L. Microstructure and aggregation behavior of methylcellulose prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, p. 901-906, 2008.
105. YE, D.Y., FARRIOL, X. Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. *Industrial Crops and Products*, v. 26, p. 54-62, 2007.
106. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS C 26 1996 - Pasta celulósica – Determinação de viscosidade intrínseca em solução de cuproetilenodiamina (CUEN) com viscosímetro do tipo capilar. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.
107. MELLO, I. L. COUTINHO, F. M. B., DELPECH, M. C., ALBINO, F. F. M., SANTOS, S. M. Polibutadieno Alto-*cis*: Estudo Viscosimétrico em Tolueno e Ciclo-hexano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 53-60, 2006.
108. DELPECH, M. C., COUTINHO, F. M. B., SOUSA, K. G. M., CRUZ, R. C. Estudo viscosimétrico de prepolímeros uretânicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, p. 294-298, 2007.
109. KOBAYASHI, K., HUANG, C., LODGE, T. P. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, v. 32, p. 7070-7077, 1999.
110. LI, L., THANGAMATHESVARAN, P. M., YUE, C. Y., TAM, K. C., HU, X., LAM, Y. C. Gel Network Structure of Methylcellulose in Water. *Langmuir*, v. 17, p. 8062-8068, 2001.
111. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

112. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 7215:1996*. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Anexo B: Determinação do índice de consistência normal. Rio de Janeiro, 1996.
113. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 13277*: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água. Rio de Janeiro, 2005.
114. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 15258*: Argamassa para revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência potencial de aderência à tração. Rio de Janeiro, 2005.
115. Sjöström, E. (1981). *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, NY, 169 – 189
116. <http://pt.scribd.com/doc/71002872/Substituicao-Nucleofilica> (Acesso em: 05/08/12).
117. TAPIA, C., SAPAG-HAGAR, J., MORALES, f., VALENZUELA, F. BASUALTO, C. Characterization of alkalicellulose of *Pinus Radiata* and *eucalyptus globulus* based on its molecular weight and degree of accessibility. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, v. 46, p. 161-164, 2001.
118. TAPIA, C., SAPAG-HAGAR, J., ANDRADE, C. T., HÁSSON, J., VALENZUELA, F. BASUALTO, C. Effect of the reaction conditions over the yield and properties of methylcellulose obtained from *pinus radiata* Kraft bleached cellulose. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*, v. 46, p. 289-297, 2002.
119. KNILL, C. J., KENNEDY, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*, v. 51, p. 281-300, 2003.
120. MAJEWICZ, T. G.; JUST, E. K. Cellulose ethers, In: Mark, Herman F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Wiley-Interscience, p. 507-532, 2004.
121. HURTUBISE, F. G. The analytical and structural aspects of the infrared spectroscopy of cellulose acetate. *TAPPI*, v. 45, p. 460-465, 1962.
122. MANSOUR, O. Y., NAGATY, A., El-Zawawy Waleed, K. Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, p. 519-524, 1994.
123. ZOHURIAAN, M. J. & SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, v. 23, p. 575-579, 2004.
124. PAIVA, H., SILVA, L. M., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, V. M. Effects of a water-retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1257-1262, 2006.
125. KAUFMANN, J., WINNEFELD, F., ZURBRIGGEN, R. Polymer dispersions and their interaction with mortar constituents and ceramic tile surfaces studied by zeta-potential

measurements and atomic force microscopy. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 604-611, 2012.

126. JENNI, A., HOLZER, L., ZURBRIGGEN, R., HERWEGH, M. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research*, v. 35, 35-50, 2005.

127. AFRIDI, M. U. K., OHAMA, Y., DEMURA, K., IQBAL, M. Z. Development of polymer films by the coalescence of polymer particles in powdered and aqueous polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Research*, v.33, p.1715-1721, 2003.