



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



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA METILCELULOSE A PARTIR DO JORNAL RECICLADO PARA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Geandre de Carvalho Oliveira

Uberlândia
Fevereiro de 2009



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



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA METILCELOULOSE A PARTIR DO JORNAL RECICLADO PARA UTILIZAÇÃO COMO ADITIVO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

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

Mestrando: Geandre de Carvalho Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-orientadora: Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48s Oliveira, Geandre de Carvalho, 1982-
 Síntese e caracterização da metilcelulose a partir do jornal reciclado
para utilização como aditivo na construção civil / Geandre de Carvalho
Oliveira . - 2009.

65 f. : il.

Orientador: Guimes Rodrigues Filho.

Co-orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Celulose - Teses. 2. Celulose - Química. 3. Celulose não originada da madeira - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 547.458.81

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



ALUNO(A): GEANDRE DE CARVALHO OLIVEIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86335

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***"Síntese e caracterização da metilcelulose a partir do jornal
reciclado para utilização como aditivo na construção civil"***

ORIENTADOR:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 26 de fevereiro de 2009, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

(Instituto de Química / UFU)

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes

(Instituto de Química / UFU)

Profª Dra. Harumi Otaguro

(UFSCAR)

Uberlândia, 26 de fevereiro de 2009.

Agradecimentos

- Profs. Drs. Guimes Rodrigues Filho e Rosana Maria Nascimento de Assunção, pela orientação e amizade.
- Newton, Cassimeire, Meireane e Marvile, pelo carinho, companhia e ajuda nos momentos difíceis.
- Equipe do Laboratório de Reciclagem Polímeros, pelo auxílio no desenvolvimento científico e pela amizade.
- Prof. Dr. Sidney José L. Ribeiro, do Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP e seu aluno de doutorado, Hernane da Silva Barud, pelos experimentos de TGA.
- Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes, por disponibilizar o equipamento necessário para realização do G.S. por via química.
- Técnico Wanderly Geraldo Silva, pelos ensaios realizados no Laboratório de Estruturas da Faculdade de Engenharia Civil.
- CAPES, pela bolsa.
- CNPq, pelo projeto “Casadinho” Convênio UFU/UFG/UFMS (620181/2006-0).
- FAPEMIG, pelo projeto EDT-88/07.
- Instituto de Química, pelo uso de sua estrutura.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iv</i>
<i>Índice</i>	<i>vi</i>
<i>Índice de Figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>viii</i>
<i>Resumo</i>	<i>ix</i>
<i>Abstract</i>	<i>x</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>xi</i>
INTRODUÇÃO	12
Reciclagem	12
Produção do Papel de Imprensa e Jornal	17
Celulose	19
Hemicelulose	24
Lignina	27
Metilcelulose	31
Concreto e Argamassa	35
<i>Experimental</i>	<i>38</i>
Deslignificação do Jornal	38
Metilação do Jornal	38
Caracterização da Metilcelulose	39
<i>Resultados e Discussão</i>	<i>44</i>
Deslignificação do Jornal	44
Metilação do Jornal	46
Análises Térmicas	50
Aplicação na Engenharia Civil	53
<i>Conclusão</i>	<i>57</i>
<i>Referências Bibliográficas</i>	<i>58</i>
<i>Sugestão de Trabalhos Posteriores</i>	<i>65</i>
<i>Trabalhos Oriundos Dessa Dissertação</i>	<i>66</i>

Índice de Figuras

<i>Fig. 1: Estrutura da celulose¹⁶.</i>	19
<i>Fig. 2: Ligações de hidrogênio presentes na celulose¹⁰.</i>	20
<i>Fig.3: Esquema da estruturação das fibras da celulose^{3, 16}</i>	20
<i>Fig. 4: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses^{3, 43}.</i>	24
<i>Fig. 7: Representação da Metilcelulose tri-substituída^{10, 16}.</i>	31
<i>Fig. 8: Representação do Álcali-celulose^{10, 16}</i>	32
<i>Fig. 9: Sistema utilizado na determinação dos grupos metoxílicos^{16, 17}.</i>	39
<i>Fig. 10 - Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos⁴⁶</i>	40
<i>Fig. 11. Espectros de FTIR do jornal bruto e do jornal purificado.</i>	44
<i>Fig. 12: Representação esquemática do mecanismo de formação do álcali-celulose¹⁶.</i>	47
<i>Fig. 13: Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose utilizando-se sulfato de dimetila como agente metilante¹⁶.</i>	48
<i>Fig 14.: Espectro de infravermelho da celulose e metilcelulose produzida a partir de jornal usado.</i>	49
<i>Fig. 15: Termograma de DSC, primeira varredura, do material metilado.</i>	50
<i>Fig. 18: a) Material sem adição de polímero (referência) b) Material com polímero (MC).</i>	54
<i>Fig 19.: Argamassa com polímero: a) antes do teste de abatimento e b) após o ensaio.</i>	55

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR para o jornal bruto e o jornal purificado^{3, 58}.</i>	45
<i>Tabela 2: Resultados de Índice de Consistência (IC)</i>	53
<i>Tabela 3: Resultados de Resistência Potencial de Aderência à Tração.</i>	55

Resumo

Neste trabalho utilizou-se a celulose extraída de jornal como material de partida para produção de metilcelulose. O material foi metilado com sulfato de dimetila (DMS) e caracterizado a partir da determinação do grau de substituição (GS) por via química, FTIR e DSC. Uma dispersão aquosa de metilcelulose foi empregada na produção de argamassas de cimento Portland CPV-ARI. Os resultados mostraram um aumento no índice de consistência com a produção de um sistema que apresentou boa trabalhabilidade, homogeneidade e em repouso, maior viscosidade o que pode ser observado pelo aspecto pegajoso da mistura produzida. No estado endurecido observou-se um aumento na resistência potencial de aderência à tração em relação a argamassa de referência sem polímero. Tais características mostram o potencial do material para utilização em situações que necessitam de boa trabalhabilidade, aumento de viscosidade e propriedades adesivas tais como em revestimentos, assentamentos de azulejos e acabamentos.

Palavras-chave.

Metilcelulose, celulose de jornal usado, argamassa, agentes melhoradores de viscosidade

Abstract

Cellulose extracted from waste newspaper was used as raw material to produce methylcellulose using dimethylsulfate (DMS). This material was characterized by the determination of the degree of substitution by chemical route, FTIR and DSC. An aqueous dispersion of methylcellulose was used to produce Portland cement (CPV-ARI) mortars. The results showed an increase on the consistency index with the production of a system that presented good workability, homogeneity and high viscosity, which was corroborated by the tacky aspect of the produced mixture. Hardened mortar presented an increase in the potential resistance to traction adherence when compared to the reference mortar. Those characteristics indicate that this material could be used in situations which need good workability, increasing on viscosity and adhesive properties, such as in tile installation, covering and finishing.

Keywords

Methylcellulose, waste newspaper cellulose, mortars, viscosity enhancing admixtures

Lista de Símbolos

- DMS – Sulfato de dimetila.
- G. S. – Grau de Substituição.
- FTIR – Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.
- DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória.
- CP V – ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial.
- TGA – Análise Termogravimétrica.
- DTG – Termogravimetria Derivativa.
- IC – Índice de Consistência.
- MC – Metilcelulose.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- PP – Polipropileno.
- IPI – Imposto sobre produtos industrializados.
- PET – Politereftalato de etila.
- Bracelpa – Associação Brasileira de Celulose e Papel

INTRODUÇÃO

Reciclagem

Reciclar, hoje em dia, significa transformar uma fonte de despesa em uma fonte para obtenção de novos materiais. A reciclagem é uma alternativa para tentar retirar do meio ambiente, os rejeitos e resíduos que, diariamente, são produzidos pela nossa sociedade. Em 1996 foi estimado que a reciclagem de polímeros no Brasil crescesse em média 15% ao ano desde o início da década. Em 2000, a Plastivida (marca registrada de propriedade da ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química) estimou um índice médio de reciclagem em torno de 17,5%. As pesquisas mostraram as taxas de reciclagem de polímeros na Grande São Paulo, Bahia, Ceará, Rio de Janeiro e no Rio Grande do Sul que apresentou a maior taxa, de 27,6%^{1,2}.

Os polímeros são considerados os grandes vilões ambientais, pois podem demorar séculos para se degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Além disto, os resíduos poliméricos quando descartados em lugares inadequados, como lixões, rios, encostas, etc., causam um impacto ainda maior ao meio ambiente. Portanto, a reciclagem de forma sistemática é uma das soluções mais viáveis para minimizar o impacto causado pelos polímeros ao meio ambiente. Vários aspectos motivam a reciclagem dos resíduos poliméricos contidos nos resíduos sólidos urbanos: a economia de energia, a preservação de fontes esgotáveis de matéria-prima, a redução de custos com disposição final do resíduo, a economia com a recuperação de áreas impactadas pelo mau acondicionamento dos resíduos, o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a redução de gastos com a limpeza e a saúde pública e a geração de emprego e renda¹⁻³.

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária².

- *Reciclagem primária*: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais, por métodos de processamento padrão, em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

- *Reciclagem secundária*: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

- *Reciclagem terciária*: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

- *Reciclagem quaternária*: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como *reciclagem mecânica ou física*, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de *química* e a quaternária de *energética*.

A *reciclagem mecânica* pode ser viabilizada através do reprocessamento por extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) *separação do resíduo polimérico*, 2) *moagem*, 3) *lavagem*, 4) *secagem*, 5) *reprocessamento* e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado. Existem variações nestas etapas devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento. Não existem muitos detalhes sobre os processos industriais devido ao interesse econômico das indústrias que atuam neste setor, que normalmente protegem seus procedimentos por patentes. Os esforços atuais estão direcionados no sentido de se obter um produto

acabado obtido de polímero reciclado que possua propriedades o mais próximas possível do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres².

A *reciclagem química* ocorre através de processos que utilizam polímeros como materiais de partida para a produção de novos materiais (*derivatização da celulose*³⁻¹⁷, *sulfonação do poliestireno*¹) e através de processos despolimerização por **solvólise** (*hidrólise, alcoólise, amilose*), ou por **métodos térmicos** (*pirólise a baixas e altas temperaturas, gaseificação, hidrogenação*) ou ainda **métodos térmicos/catalíticos** (*pirólise e a utilização de catalisadores seletivos*). Para se garantir o sucesso da reciclagem de polímeros são necessárias quatro condições básicas: 1) contínuo fornecimento de material bruto para uma organização adequada de coleta, separação e esquemas de pré-tratamento, 2) tecnologia de conversão adequada, 3) mercado para o produto reciclado e 4) viabilidade econômica. No entanto, o abastecimento de materiais recicláveis tem crescido muito mais rápido que a capacidade de convertê-los em produtos usáveis e o preço destes materiais tem flutuado bastante, tornando difícil o planejamento de um sistema completo^{2, 3}.

Do ponto de vista econômico a reciclagem de polímeros não é considerada uma atividade com alto retorno financeiro, principalmente devido ao custo da coleta seletiva, que pode ser até cerca de oito vezes maior que a convencional. Além disto, no Brasil, o resíduo polimérico pós-consumo é taxado em 15% de IPI para o PET e 5% para os demais polímeros, segundo decreto 4.544 e tabela do IPI (decreto 4.542), ambos de 26/12/20028. A redução na tributação irá incentivar a atividade de reciclagem, criando mais empregos e gerando riquezas^{2, 3}.

A reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil devido a vários fatores como custo de mão-de-obra, baixo investimento para instalação de uma planta de reciclagem, grande volume de polímero pós-consumo, etc., ao contrário dos países da Europa e do Japão que utilizam as reciclagens química e energética, majoritariamente. No Brasil, a reciclagem mecânica vem crescendo em volume e aumentando a

diversidade e qualidade dos produtos, devido à otimização dos processos. É importante ressaltar que a reciclagem de polímeros, bem como o método de reciclagem a ser empregado, depende de vários fatores, como a quantidade e a qualidade do material, o custo do material e do processamento e a existência de mercado para o produto final. Assim, a coleta seletiva dos resíduos sólidos facilitaria a separação prévia dos polímeros, diminuiria o custo e aumentaria a eficiência da reciclagem. Além disso, o investimento em pesquisas na área de reciclagem de polímeros, como por exemplo, o desenvolvimento de metodologias que permitam realizar a análise de contaminantes de forma mais rápida, é de fundamental importância para obtenção de produtos de melhor qualidade^{2, 3}.

A reciclagem de papel se inicia no Brasil praticamente com o início da produção do próprio papel há cerca de 100 anos. As primeiras fábricas de papel utilizavam papéis descartados para a produção de novos papéis. Na época, a indústria nacional de papel não atendia as demandas do mercado interno, tendo suas necessidades supridas por fornecedores externos³.

A reciclagem do papel consiste geralmente em produzir papéis utilizando como matéria-prima papéis reciclados provenientes de aparas e sobras do processo de sua fabricação e também a incorporação das fibras de artefatos e papéis descartados por usuários finais, após a sua utilização.

Historicamente a reciclagem de papel no Brasil é fundamentada em questões de natureza essencialmente econômicas, mas o fator ambiental tem servido como alavanca para a reciclagem desse material. Castanho e Oliveira, em um estudo sobre o reaproveitamento do rejeito fibroso de polpas obtidas pelo processo Kraft (tratamento de cavacos de madeira com NaOH e Na₂S, para retirada de lignina), ressaltam além da importância econômica, a necessidade de se otimizar a utilização de recursos florestais através da utilização de sobras do processo de fabricação do papel³.

A reciclagem desse resíduo industrial é bastante comum pelas indústrias que fabricam papel, bem como a utilização de jornais e revistas usados, que tem sido uma fonte crescente de matéria prima para a produção de papel de imprensa¹⁶.

Para exemplificar melhor o panorama dessa prática pelas indústrias, tomemos a Klabin, fabricante de papéis, que atualmente é a maior recicladora de papéis da América do Sul. Essa empresa tem capacidade de reciclar 400 mil toneladas de papel por ano. Desse montante, cerca de 60 mil toneladas é proveniente do reuso das aparas da própria indústria e o restante vem da atividade de aparistas que comercializam o resíduo urbano. A empresa usa cerca de 60% de papéis reciclados na produção de suas caixas de papelão ondulado. Por ano também, nesta empresa, são fabricados 520 mil toneladas de papel para a fabricação de embalagens, sendo que cerca de 60% da matéria-prima para a produção desse produto é de origem reciclada e o restante oriundo de fibras virgens^{3, 18}.

Segundo a Bracelpa foram produzidas cerca de 8,6 milhões de toneladas de papel no ano de 2006 e apenas 3,3 milhões de toneladas desse material foram reciclados^{16, 18}.

A reciclagem de resíduos industriais e urbanos, sejam eles poliméricos ou não, representa uma importante prática para minimizar o impacto ambiental causado pela presença desses resíduos em aterros sanitários, além da necessidade de atender a uma legislação ambiental cada vez mais rígida no sentido de minimizar o descarte dos resíduos sólidos.

Visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados é conveniente que estes sejam utilizados em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, etc.².

Produção do Papel de Imprensa e Jornal

O papel de imprensa é o papel utilizado na impressão de jornais e é fabricado com dois tipos de matéria-prima: pasta mecânica ou termomecânica, de madeira de fibra longa, podendo ter a adição de um pequeno percentual de celulose dessa mesma fibra e aparas de papel, principalmente de jornal e revista usados^{19, 20}.

Ao contrário dos outros tipos de papel, a produção nacional de papel de imprensa sempre foi insuficiente para atender as demandas do país. Até 2003, o Brasil dispunha de duas máquinas, uma da Klabin que foi desativada e reformada para produção de papel cartão e outra da Norske Skog Pisa. Essa fábrica tem capacidade de produção de 185 mil toneladas de papel de imprensa por ano. O restante do consumo nacional desse tipo de papel, 367 mil toneladas por ano, são importados principalmente dos Estados Unidos e Canadá^{3, 19, 20}.

Recentemente foi anunciada pela Norske Skog Pisa a intenção de duplicar até 2009 a produção de papel de imprensa no país, já que segundo a própria empresa, há um consistente crescimento do consumo desse produto nos últimos anos e também o incentivo governamental para o crescimento desse segmento industrial.

No Brasil, as fibras longas utilizadas pela indústria são originárias de florestas plantadas do gênero *Pinus*. As fibras longas conferem maior resistência mecânica aos papeis, daí sua utilização, em geral, para a fabricação de papéis de embalagem e papeis de imprensa.

O pinus é uma conífera do gênero *Pinus*, da família botânica das Pinaceae. São plantas lenhosas e possuem tronco reto e mais ou menos cilíndrico e sua copa em forma de cone. As espécies de *pinus* mais utilizadas no Brasil são a *Pinus elliottii*, *Pinus taeda* e *Pinus caribaea*. A composição química macromolecular da madeira de *Pinus elliottii* é em torno de 59,9 % de celulose, 27,8 % de lignina e 8,3% de hemicelulose^{11, 13}. As fibras celulósicas dessa espécie possuem comprimento entre 2,0

e 5,37 mm, enquanto o comprimento das fibras de eucalipto está entre 0,70 e 1,40 mm³.

A celulose, a lignina e a hemicelulose são os principais constituintes macromoleculares da madeira e esta enquanto matéria prima para a obtenção de papel pode ser submetida a vários tipos de polpação, como química, mecânica e termomecânica.

A composição química da pasta obtida da madeira pelos processos de polpação mecânico e termomecânico é praticamente inalterada após o processo. A lignina nesses processos de obtenção de pasta não é retirada, melhorando as propriedades mecânicas do papel de imprensa fabricado por essa pasta.

Celulose

A celulose é um dos mais importantes polímeros naturais existentes e é a maior constituinte das plantas. É um polímero linear e consiste em unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1,4)$. Pode-se ver na figura 1 que, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula). Ligações que são extremamente importantes para suas características químicas e físicas^{8, 11, 16, 17}.

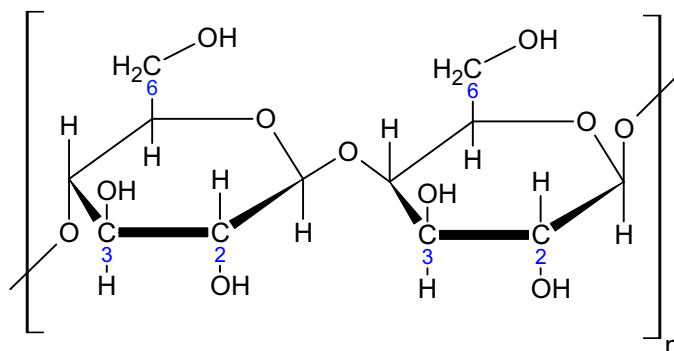


Fig. 1: Estrutura da celulose¹⁶.

A celulose é um polímero insolúvel em água, mesmo contendo uma grande quantidade de grupos hidroxilas. Esta observação mostra a importância das ligações de hidrogênio na manutenção da estrutura do polímero, uma vez que as ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez (fig. 2), enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (fig. 3)¹⁶.

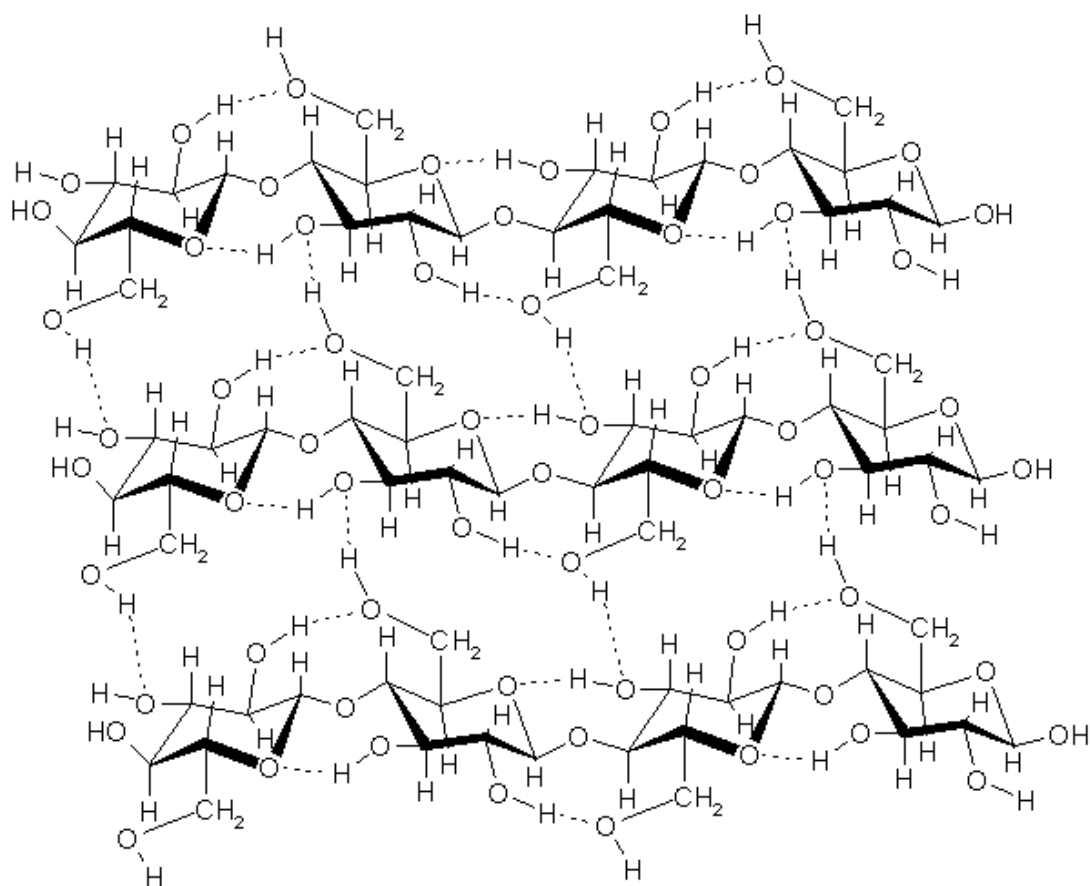


Fig. 2: Ligações de hidrogênio presentes na celulose¹⁰.

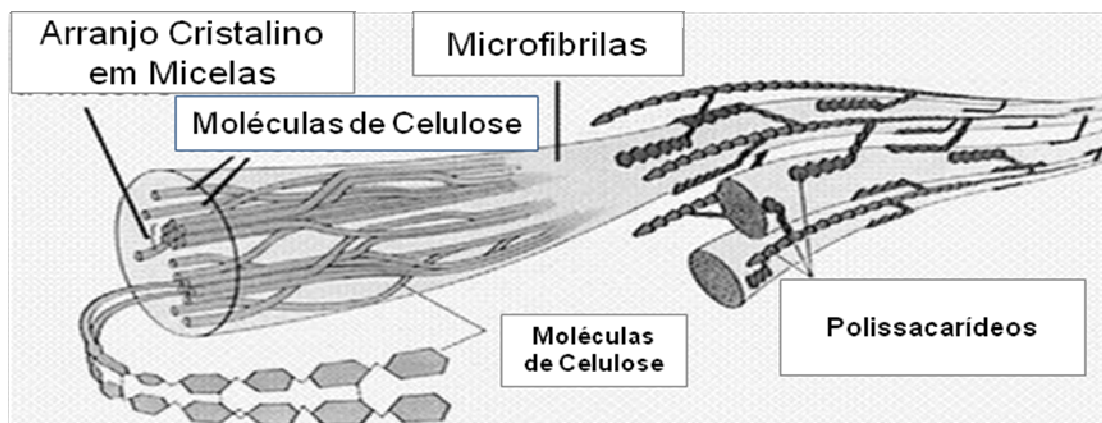


Fig.3: Esquema da estruturação das fibras da celulose^{3, 16}

A hidroxila ligada ao carbono seis (C6) é a mais reativa das três porque está ligada ao carbono primário. A hidroxila ligada ao carbono secundário (C2) é mais reativa do que a hidroxila ligada ao carbono três (C3), também secundário, pois este

se encontra posicionado de forma a estar envolvido em ligações de hidrogênio intramoleculares mais fortes^{8, 16}.

A estrutura física da celulose é responsável por suas reações não uniformes e, também por algumas de suas propriedades. Por exemplo, na estrutura da macromolécula de celulose, a fração de grupos hidroxilas disponível para interagir com a água é limitada, a ponto de tornar a celulose insolúvel nesse meio, apesar de sua polaridade. Outro fato é a presença de regiões amorfas e cristalinas, nas quais a acessibilidade de agentes químicos normalmente difere, sendo maior nas regiões amorfas, levando-se assim a produtos de reação não uniformes¹⁶.

Análises de raios-X mostraram que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor¹⁶. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas.

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). Para melhorar a reatividade da celulose é utilizado o processo de mercerização. Durante esse processo, as fibras de celulose sofrem inchamento, quando são submetidas a certos agentes químicos como, por exemplo, o hidróxido de sódio, por longos períodos.

O inchamento da celulose pode ser dividido em dois tipos: intercristalino e intracristalino. No primeiro caso, o agente inchante penetra nas regiões amorfas das microfibrilas e nos espaços entre elas, enquanto que no segundo caso, o agente inchante penetra nas regiões cristalinas das microfibrilas^{16, 21}. O caso mais comum de inchamento intercristalino é aquele realizado pela água, onde, se uma fibra de celulose completamente seca é exposta a uma atmosfera com umidade relativa de 100%, seu diâmetro pode aumentar, aproximadamente, de 20-25%, devido à absorção de água. A extensão do inchamento final em água varia de fibra para fibra e está relacionada

com a cristalinidade e orientação da amostra, sendo que o inchamento na direção longitudinal das fibras de celulose é normalmente muito pequeno^{11, 16, 21}.

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

Por outro lado, o inchamento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais (cloreto de zinco, tiocianato de lítio e líquidos iônicos ou “solventes verdes”²². É possível distinguir dois tipos de inchamento intracristalino: ilimitado e limitado. Por exemplo, quando o agente inchante é um complexante (soluções básicas de cupramônio, de cupraetilenodiamina, etc.) forte e possuidor de grupos volumosos, onde a formação de complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose elimina as ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose, de tal maneira que ocorre dissolução da celulose, a intumescência é ilimitada. Em outros casos, o agente inchante combina com a celulose em determinadas proporções estequiométricas, provocando uma expansão de seu retículo cristalino sem, entretanto, causar dissolução. Neste caso, portanto, tem-se um inchamento limitado, onde o composto formado possui um difratograma bem definido na difração de raios-X^{11, 16, 21}.

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

adjacentes de celulose são cindidas no decorrer do fenômeno de inchamento devido à introdução das moléculas do agente inchante^{11, 16, 20, 21}.

Além da estrutura cristalina da celulose I (celulose nativa), existem outras estruturas cristalinas, onde as mais conhecidas são: celulose II (obtida através do tratamento da celulose I com solução aquosa alcalina, ou através da dissolução da celulose e sua posterior regeneração), Celulose III (produzida pelo tratamento da celulose I com amônia líquida) e a celulose IV (produzida pelo aquecimento da celulose III). Dentre essas estruturas a mais importante é a celulose II, pois o álcali-celulose é usado principalmente para melhorar a resistência das fibras à tração e como estágio intermediário na formação de derivados celulósicos (metilcelulose, carboximetilcelulose, etc.)^{9, 11, 16, 17, 21, 23}.

Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades físicas e químicas muito peculiares, abrindo caminho para uma série de aplicações. Dentre essas aplicações, destacam-se as produções de ésteres e éteres celulósicos, mostrando importância comercial nos últimos anos^{7, 8, 10, 13-15, 17, 24-43}.

Hemicelulose

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

Deve se ressaltar que o termo hemicelulose designa uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam grandemente com a espécie e, provavelmente, também de árvore para árvore¹⁶, por exemplo: palha de cereais e gramíneas contém cerca de 20-35% de hemiceluloses^{9, 11, 16}.

A hemicelulose é composta por unidades de açúcares, sendo que os presentes em maior freqüência estão representados na figura 4.

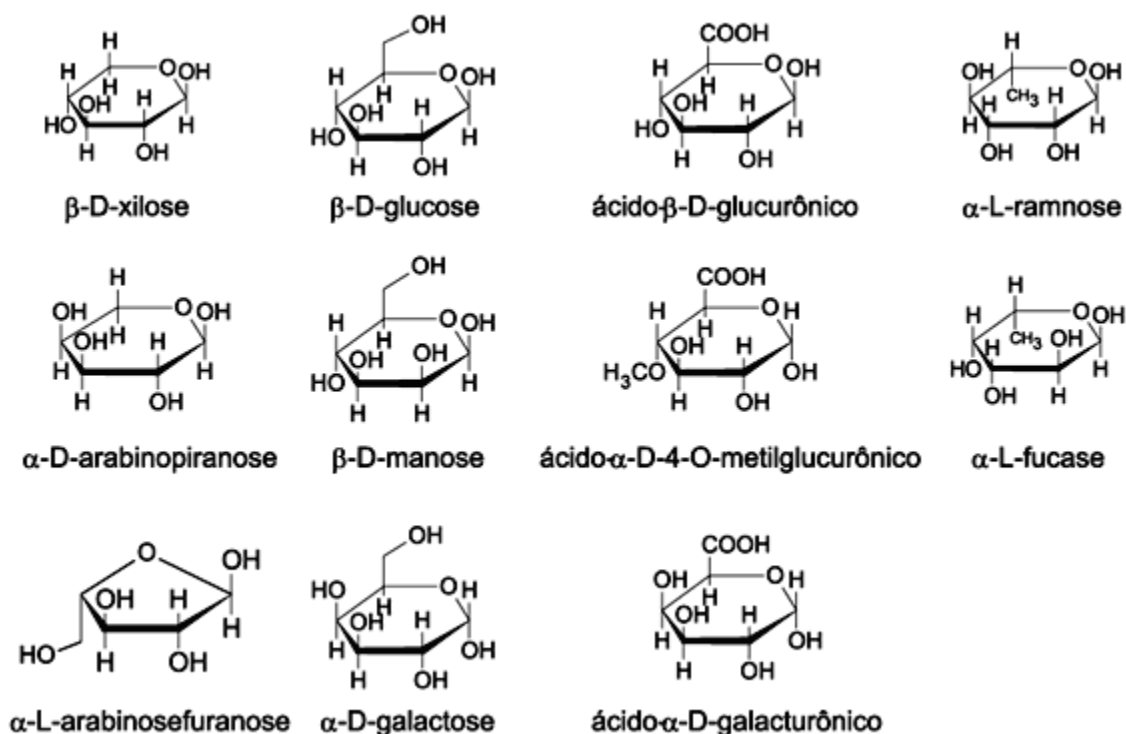


Fig. 4: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses^{3, 44}.

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^{8, 16}.

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 mais facilmente as hemiceluloses do que a celulose, que possui regiões cristalinas e forma arranjo fibroso¹⁶.

As hemiceluloses são diferenciadas da celulose pela facilidade relativa à hidrólise por ácidos diluídos e pela solubilidade em soluções alcalinas aquosas. Entretanto, a interface entre celulose e hemiceluloses é difícil de ser determinada experimentalmente. Embora a maior porção das hemiceluloses seja prontamente hidrolisada e dissolvida por ácidos diluídos, a hidrólise completa só é possível com sérios ataques à celulose, degradando a mesma. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas aquosas (depois da remoção da lignina), mas a celulose tende a reter as unidades de xilose e manose, onde com uma exaustiva extração, pode-se reduzir o conteúdo destes monossacarídeos, porém há dissolução de uma porção da celulose^{9, 11, 17}.

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 hemiceluloses¹⁶.

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^{16, 19}.

Lignina

A lignina é o segundo material mais abundante no reino vegetal. As ligninas representam uma classe de diferentes compostos e são hidrocarbonetos poliméricos complexos, formados por grupos alifáticos e aromáticos.

É uma substância química que confere rigidez à parede celular e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Portanto, a função da lignina é “cimentar” as fibras de celulose, agindo como uma barreira à degradação enzimática da parede celular, estando intimamente ligada às hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes.

A lignina é uma macromolécula natural, cuja estrutura principal provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários (figura 5): álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico^{3, 16, 45, 46}.

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

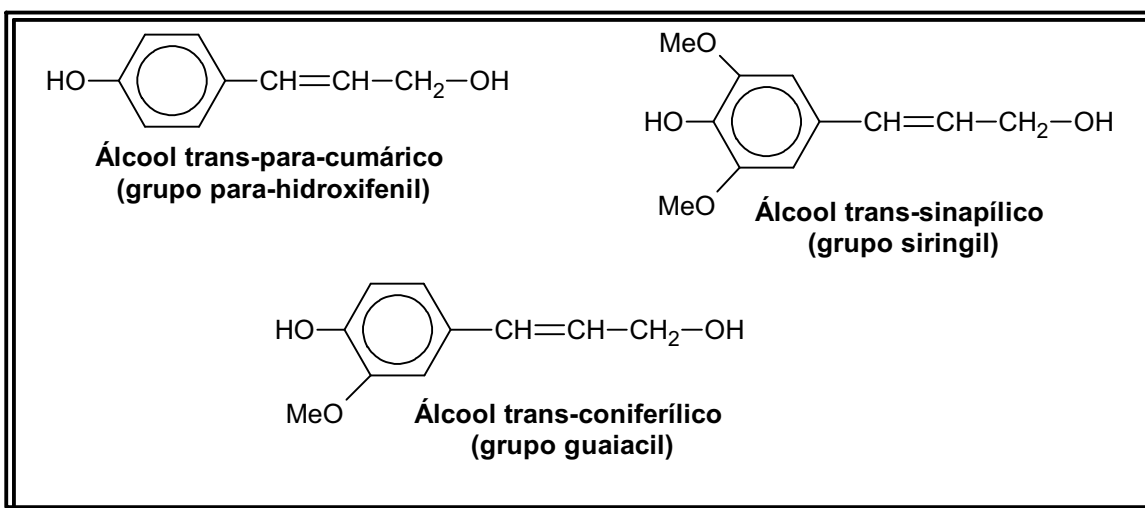


Fig. 5: Precursores primários da Lignina¹⁶.

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são: grupos metoxila (-OCH₃): é o grupo funcional mais característico da lignina; grupos hidroxila (-OH), grupos carbonila (C=O), grupos éter (R-O-R), duplas ligações (C = C), etc^{3, 8, 16, 45}.

Os detalhes sub-estruturais das ligninas diferem de uma fonte para outra, sendo que as madeiras duras ou angiospermas, como as do gênero *Eucalyptus*, são geralmente formadas por unidades guaiaxil e siringilpropanóides, enquanto que em madeiras moles ou gimnospermas, como as do gênero *Pinus*, têm suas ligninas formadas principalmente por unidades guaiaxilpropanóides³.

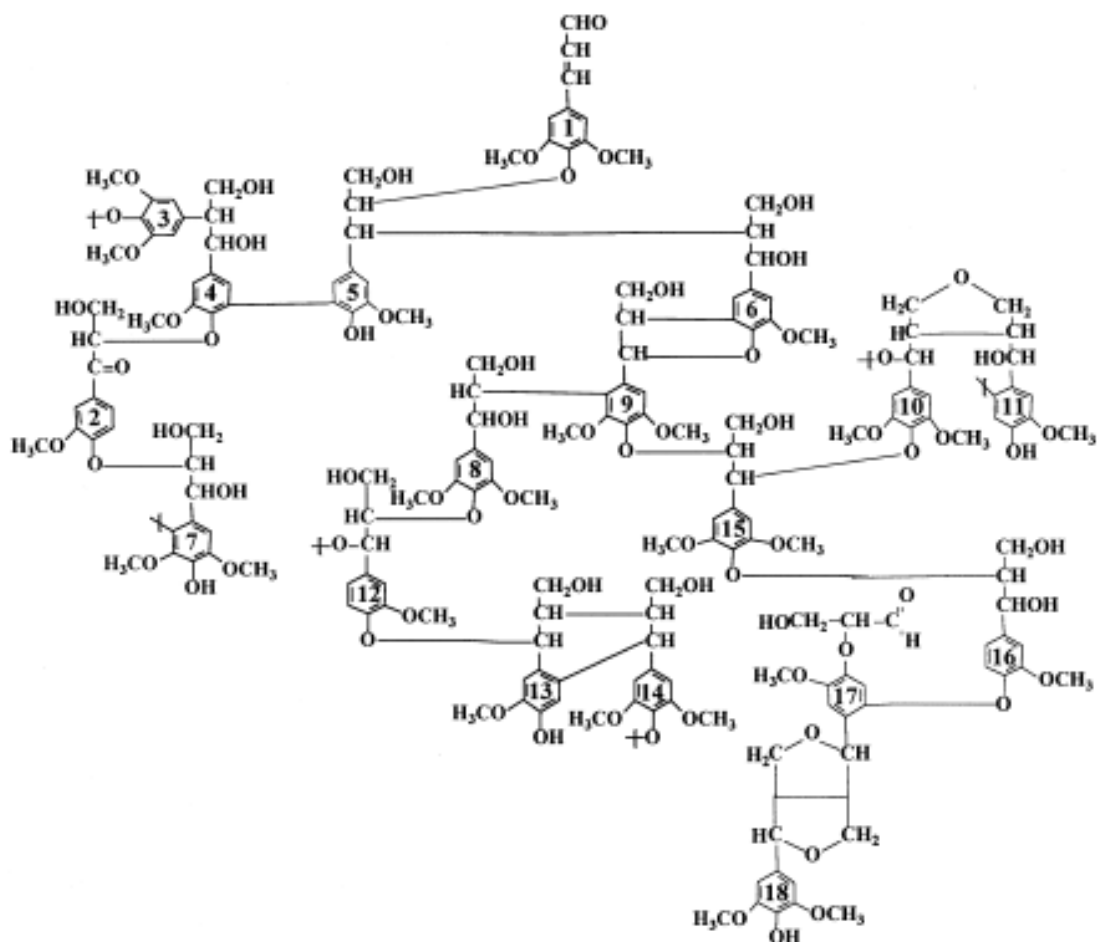


Fig. 6.: Estrutura proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis*³.

A lignina pode reagir com uma série de agentes químicos, formando derivados solúveis. Geralmente, quando a lignina é submetida a ataque ácido em meio a solventes orgânicos, têm-se como produtos solúveis as ligninas denominadas organossolúveis. Outra classe se refere aos produtos das reações da lignina com reagentes inorgânicos sendo os produtos as tioligninas, ligninas alcalinas e lignossulfatos. Nesse caso, a lignina sofre reações com os reagentes inorgânicos, sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfito respectivamente. A aplicação de reagentes inorgânicos tem sido a base para os principais processos industriais de deslignificação⁴⁵⁻⁴⁷.

No Brasil, o processo de deslignificação mais difundido é o Kraft, que envolve o cozimento de cavacos de madeira com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em temperaturas em torno de 160 °C. Como resultado do processo, grande

parte da lignina é removida, mas a polpa resultante apresenta uma coloração escura devido à presença de restos de lignina, sendo então necessárias outras etapas de deslignificação para se obter níveis de alvura aceitáveis para as diversas aplicações da celulose^{3, 19}.

Metilcelulose

Como mencionado anteriormente, papel jornal ou papel imprensa é uma boa fonte de celulose, portanto esta celulose pode ser utilizada para a derivatização. Entre os derivados celulósicos se encontram os éteres de celulose. A eterificação normalmente ocorre em meio alcalino; os agentes eterificantes são geralmente haletos ou sulfatos de alquila. Dentre todos, os mais comuns são os seguintes [5]:

Cloreto de metila, sulfato de metila e iodeto de metila que levam a metilcelulose (MC), utilizada em diversas aplicações comerciais, a maioria das quais depende das suas propriedades coloidais em solução aquosa, como por exemplo: ser usada como espumante, adesivo, etc.

Cloreto de etila que leva a etilcelulose (EC), a qual exibe comportamento semelhante ao da MC, porém só é solúvel em solventes orgânicos, sendo utilizada em revestimento de proteção, filmes lâminas e plásticos etc.

Ácido cloroacético ou seu sal de sódio que leva a carboximetilcelulose, utilizada na indústria alimentícia como agente espessante e estabilizante etc.

Entre os éteres mencionados anteriormente, o derivado utilizado neste trabalho é a metilcelulose, figura 7, que é um metil éter de celulose produzido pela reação da celulose com hidróxido de sódio para produzir o álcali-celulose, figura 8, o qual, então, reage com o agente metilante^{11, 16, 17, 21, 23}.

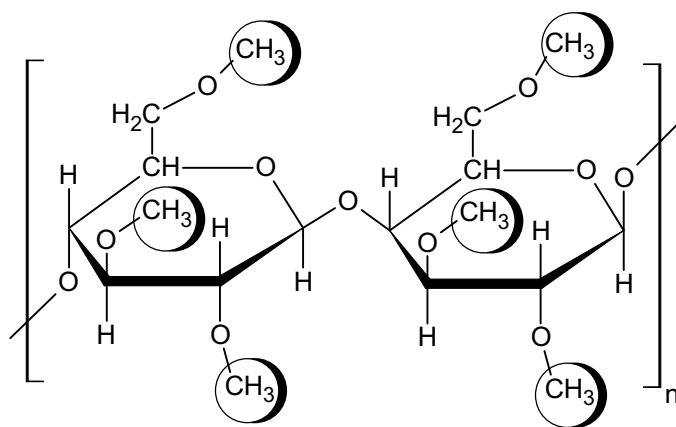


Fig. 7: Representação da Metilcelulose tri-substituída^{10, 16}.

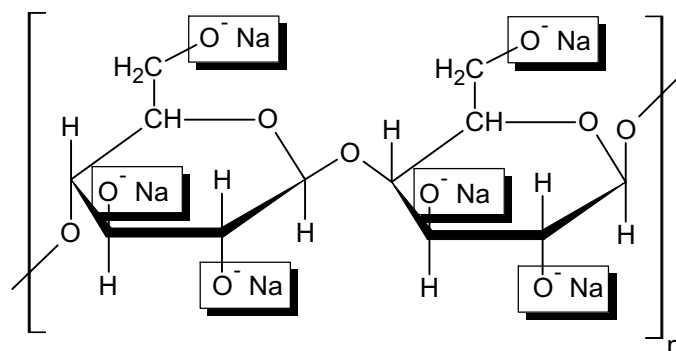


Fig. 8: Representação do Álcali-celulose^{10, 16}

A facilidade da eterificação é uma função direta da velocidade de difusão do agente eterificante dentro da celulose inchada com base aquosa, a qual é chamada de álcali-celulose. Como, durante o processo de mercerização (produção do álcali-celulose), a base (NaOH) está associada com as hidroxilas celulósicas ou reage com elas, haverá então, um excesso de água no meio. Esse excesso de água tem duas funções: (1) atuar como solvente, de modo que a base possa ser distribuída ao redor dos centros de reação dos grupos hidroxila, e (2) atuar como agente de solvatação ou inchante para que durante a síntese de formação de éter de celulose, os agentes eterificantes possam penetrar na fibra¹⁶.

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

A reação de metilação pode ocorrer por dois métodos: homogêneo e heterogêneo. No método homogêneo a metilcelulose geralmente é produzida, utilizando-se um solvente para que a celulose seja dissolvida no meio reacional, e o agente alquilante com o grupo de substituição desejado. Nestas condições, os produtos obtidos são estruturas quimicamente homogêneas as quais possuem

propriedades que são independentes da origem inicial da celulose (morfologia e empacotamento da cadeia).

No método heterogêneo, a celulose não sofre dissolução, utiliza-se um agente inchante antes da síntese, para facilitar a entrada do substituinte entre as fibras de celulose, resultando assim, numa distribuição heterogênea dos substituintes ao longo da cadeia, e conseqüentemente, são obtidas propriedades irregulares, por exemplo: a transformação de uma fração da solução parecida com um gel durante a síntese¹⁶. Geralmente, as metilceluloses disponíveis comercialmente são preparadas por reações heterogêneas e mostram a transformação térmica reversível sol-gel, em torno dos 50 °C²³, enquanto que as amostras de metilcelulose preparadas pela via homogênea não mostram este fenômeno.

A transformação na forma gel da metilcelulose é primeiramente causada pela interação hidrofóbica entre as moléculas contendo grupos metoxílicos, onde, devido ao desfavorável contato com a água, as associações dos blocos hidrofóbicos, levam à formação de ligações cruzadas, aumentando progressivamente a viscosidade, formando uma rede tridimensional. Existem controvérsias sobre este mecanismo de transformação sol-gel, onde a maior discussão está no entendimento da natureza das zonas envolvendo a forma gel. Alguns pesquisadores sugerem que esta habilidade de formar gel é conseqüência da presença de zonas contendo estruturas da celulose de partida, outros sugerem que este processo é devido às interações hidrofóbicas ou micelares, etc^{11, 16, 17, 23, 26-28, 31-33, 48}.

A aplicação da metilcelulose depende do entendimento prévio de suas propriedades físicas e químicas. Como descrito anteriormente, estas propriedades são fortemente influenciadas pelo grau de metilação ou grau de substituição (G.S.), pois o seu valor determina se a metilcelulose é solúvel em água ou não. Dentre as aplicações da metilcelulose, podemos citar as atividades industriais que envolvem os seguintes setores: alimentos, onde o material é utilizado como espessante, sendo o éter de celulose misturado com as espécies alimentares durante o processo e formação dos

mesmos; construção civil, onde o derivado é utilizado como reforço ou aditivo para o concreto; petroquímico, onde é utilizado como agente modificador da viscosidade da água para auxiliar na extração de óleos pesados; farmacêutico, onde a metilcelulose é utilizada como matriz para a liberação controlada de drogas, etc.^{10, 11, 16, 17, 26-28, 31-33, 48,}

49

Éteres de celulose são, geralmente, introduzidos na formulação de argamassas com o objetivo de induzir um aumento na capacidade de retenção de água e, assim, prevenir que esta seja retirada da argamassa para o ambiente. Dessa maneira, mais água é retida no material fresco, o que favorece as reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, aumenta a resistência mecânica da amostra enrijecida^{10, 24, 29, 30,}

34, 35, 37-39, 50-55

A aplicação de materiais poliméricos na construção civil é bastante difundida na atualidade, sendo um caminho viável de reaproveitar materiais reciclados. A construção civil utiliza o concreto como material de maior aplicação devido a sua grande resistência a água e sua fácil moldagem em formas complexas¹.

Concreto e Argamassa

O concreto é um material composto que consiste essencialmente de um meio contínuo aglomerante, dentro do qual estão mergulhadas partículas ou fragmentos de agregados. No concreto de cimento hidráulico, o meio aglomerante é formado por uma mistura de cimento hidráulico e água. O agregado é o material granular, tal como areia, o pedregulho, a pedra britada ou escória de alto forno, usado com um meio cimentante, para formar um concreto ou argamassa de cimento hidráulico^{56, 57}.

Argamassa é uma mistura de areia, cimento e água. É essencialmente um concreto sem agregado graúdo (partículas maiores que 4,8 mm). Este será o material utilizado ao longo desse trabalho. Cimento é um material finamente pulverizado, que sozinho não é aglomerante, mas desenvolve propriedades ligantes, como resultado da hidratação (isto é, de reações químicas entre os minerais do cimento e a água). Um cimento é chamado hidráulico quando os produtos de hidratação são estáveis em meio aquoso. O cimento hidráulico mais utilizado para fazer concreto é o *cimento Portland*, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos. Os silicatos de cálcio hidratados, formados pela hidratação do cimento Portland, são os principais responsáveis por sua característica adesiva e são estáveis em meios aquosos^{56, 57}.

As definições anteriores de concreto como uma mistura de cimento, agregados e água não incluem um quarto componente, os aditivos, que quase sempre são usados atualmente. O uso de aditivos no concreto é hoje largamente disseminado, devido aos vários benefícios resultantes da sua correta aplicação. Por exemplo, *aditivos químicos* podem modificar as características de pega e de endurecimento da pasta, influenciando na taxa de hidratação do cimento. *Aditivos redutores de água* podem tornar plásticos concretos frescos, reduzindo a tensão superficial da água, *aditivos incorporadores de ar* podem melhorar a durabilidade do concreto exposto ao frio, e aditivos *minerais*, como pozolanas (materiais contendo sílica reativa), podem reduzir a fissuração térmica do concreto^{56, 57}.

A síntese e aplicação da metilcelulose na construção civil vêm sendo estudadas por nosso grupo^{10, 11, 16, 17}, visando substituir materiais comerciais produzidos a partir da celulose obtida de fontes tradicionais como a madeira por fontes alternativas como o bagaço de cana de açúcar e o jornal, além de permitir a substituição de polímeros sintéticos usados nesta área, como o álcool polivinílico e o poli (óxido etileno) derivados do petróleo uma fonte não renovável^{38, 54}. Alguns polímeros solúveis em água como os éteres de celulose, álcool polivinílico e poli (óxido etileno), são usados como agentes melhoradores de viscosidade. O uso desse tipo de polímero aumenta a viscosidade da água, a coesão e estabilidade de materiais cimentícios, melhorando as propriedades da argamassa fresca^{36, 54}. Éteres de celulose são derivados celulósicos semi-sintéticos utilizados, comercialmente, na construção civil na forma de misturas desses éteres (alguns produtos são misturas em pó de metilcelulose e hidroxipropilcelulose) conhecidos como Methocel®. Outros produtos a base de derivados celulósicos podem ser encontrados em formulações líquidas⁵⁴.

Tais misturas reduzem o risco de separação dos constituintes heterogêneos do concreto durante o transporte e armazenamento, proporcionando ao mesmo, 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 na produção de concretos para reparos submarinos, estruturas hidráulicas e argamassas colantes para instalação de azulejos^{24, 37, 54}. Argamassas comerciais para instalação de azulejos consistem de um ligante e substâncias minerais e são geralmente modificadas com éteres de celulose e polímeros redispersantes em pó. Tais aditivos satisfazem diferentes situações durante a evolução da argamassa do estado fresco para o de material rígido. Os éteres celulósicos garantem alta viscosidade, incorporação de ar e retenção de água para manter a trabalhabilidade e homogeneidade do sistema cimentício^{24, 29, 54, 55, 58}, estes fatores são essenciais uma vez que atuam de forma a evitar a perda excessiva de água para o substrato de aplicação o que poderia ocasionar falhas no mecanismo de

aderência. A existência simultânea de um ligante e polímero provoca a interação de dois processos fundamentais: formação do filme polimérico e hidratação do cimento^{29, 55, 58}.

Éteres de celulose têm sido também utilizados para produzir concretos autocompactantes³⁶⁻³⁸ devido a elevada resistência à segregação dos componentes da mistura. O aumento de lubrificação do sistema leva a uma diminuição da fricção entre os agregados na mistura melhorando a homogeneidade e fluidificação do sistema.

Considerando os aspectos abordados acima e o fato de que, até onde temos conhecimento, na literatura não está descrita a utilização de metilcelulose do jornal reciclado para a aplicação na produção de argamassas, esse derivado celulósico foi produzido partindo-se da celulose extraída do jornal e utilizando-se sulfato de dimetila como agente metilante. O material produzido foi caracterizado pela determinação, por via química do grau de substituição, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O uso da metilcelulose do jornal na produção de argamassas foi avaliado, no estado fresco, através de ensaios de índice de consistência e através de ensaios para a determinação da resistência potencial de aderência à tração da argamassa após cura normal de 28 dias.

Experimental

Designificação do Jornal

A celulose do jornal foi extraída de acordo com o procedimento descrito em trabalhos anteriores ¹³. Adicionou-se de 76,00 mL de água destilada a cerca de 4 g de jornal. Após 24 horas a mistura foi filtrada e adicionou-se 76,00 mL de NaOH (0,25 molL⁻¹) ao jornal. Após 18 horas a mistura reacional foi filtrada e o jornal foi colocado em refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura 20% v/v de ácido nítrico e etanol. A cada hora a mistura reacional foi trocada. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. O jornal foi colocado para secar em estufa a 105° C durante 180 minutos e depois de seco foi triturado em um liquidificador. Este procedimento fornece um rendimento de aproximadamente 50%.

Metilação do Jornal

Celulose (1,00 g) foi mercerizada usando uma solução de NaOH 50% por 1 hora a temperatura ambiente (25 °C). O excesso da solução de NaOH foi removido e foi adicionado acetona (9,00 mL) como solvente. 3 mL de sulfato de dimetila foram adicionados gota a gota e o sistema reacional foi mantido a 50 °C. Após 1 h de reação, o sistema foi filtrado e novos reagentes foram adicionados, mantendo as mesmas proporções anteriores. O mesmo procedimento foi repetido até completar 5 horas de reação. Ao final, o material foi neutralizado com solução 10% de ácido acético, filtrado e lavado com acetona. A metilcelulose foi seca numa estufa a 50 °C por 6 horas. O rendimento do procedimento é de cerca de 60%.

Caracterização da Metilcelulose

Grau de Substituição (G.S.)

A determinação do grau de substituição da metilcelulose foi feita segundo descrição de Saliba, et. al⁴⁷, utilizando-se o esquema mostrado na figura

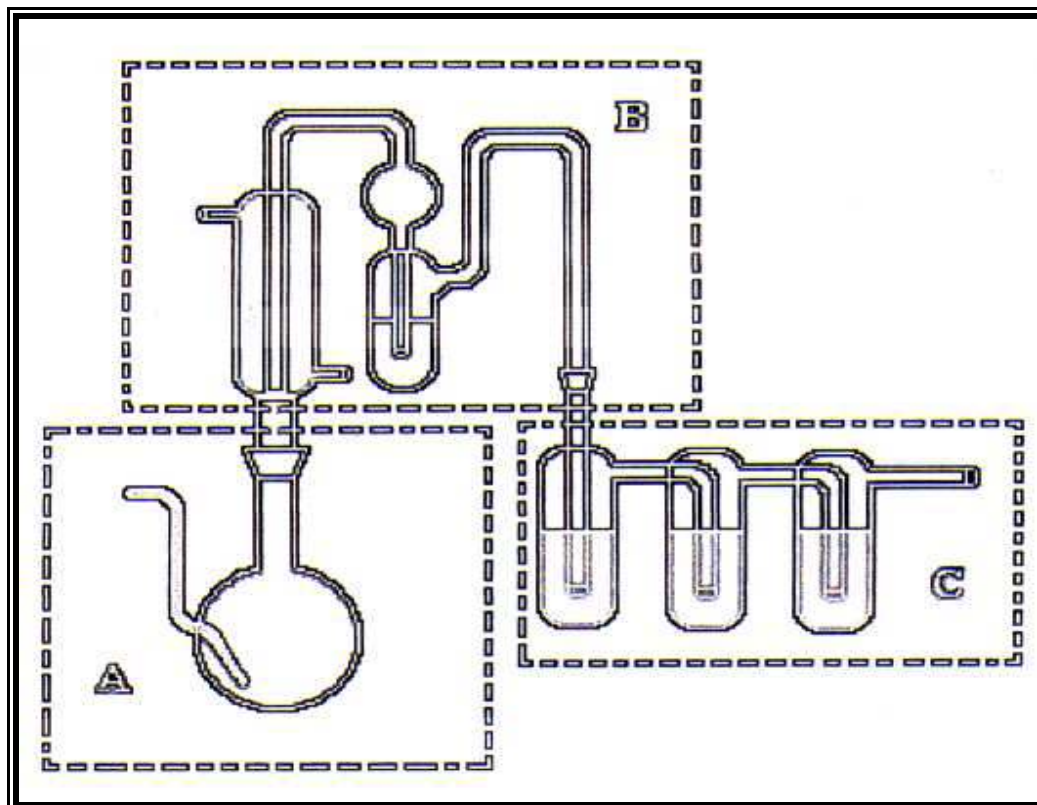


Fig. 9: Sistema utilizado na determinação dos grupos metoxílicos^{16, 17}.

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

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

No 1º tubo de absorção (unidade C) foram colocados 1,50 mL de solução de acetato de sódio 20% em ácido acético 96%. Aproximadamente 10 gotas de bromo foram adicionadas à solução com ligeira agitação (manual), e então este tubo foi preenchido com a solução de acetato de sódio 20%. A solução resultante foi distribuída entre os três tubos de absorção (inclinando o sistema);

Conectaram-se as unidades A, B e C. Gás inerte (N₂) foi passado vagarosamente através do tubo de inserção do gás no frasco de reação. A mistura no frasco de reação foi então aquecida sob refluxo durante 1 hora a uma temperatura entre 145 °C e 150 °C;

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

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

O bromo remanescente ao final da reação é reduzido pela adição de ácido fórmico, produzindo ácido bromídrico. Este é simultaneamente neutralizado pelo acetato de sódio presente na solução de absorção. Em seguida, 5,00 mL de solução 10% de ácido sulfúrico e 0,10 g de iodeto de potássio são adicionados a solução de absorção, agita-se e o frasco é mantido em repouso por 10 minutos, no escuro. Finalmente, o iodo formado é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, usando solução de amido como indicador. As reações envolvidas estão apresentadas na figura 10.

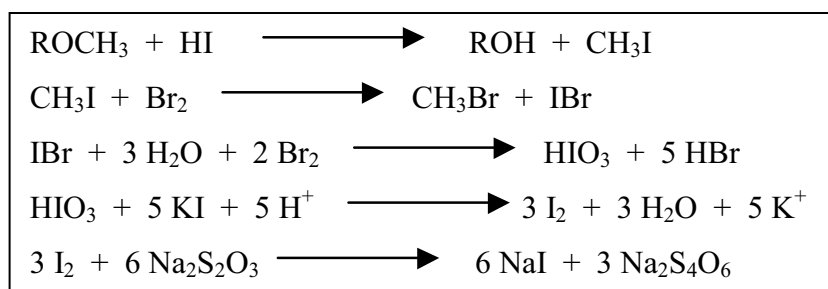


Fig. 10 - Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos⁴⁷

O Conteúdo de grupos metoxílicos na amostra é calculado pela equação 1.

$$\%CH_3O = \frac{(V_s - V_b).N.517,06.f}{M} \quad (1)$$

Onde:

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

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

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio padronizada;

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

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

Segundo a literatura⁴⁷, a metilcelulose com grau de substituição igual a 1,00 possui 17,80 % de grupos metoxílicos. Desse modo, através de uma regra de três simples, podemos obter o G.S. do material, através da equação 2.

$$\text{G.S.} = \% \text{ grupos metoxílicos} \times 1,0 / 17,80 \% \quad (2)$$

FTIR

Os experimentos foram realizados em um aparelho Shimadzu IRPrestige-21 com resolução de 4 cm^{-1} . Foram feitas 20 varreduras utilizando-se pastilhas de KBr.

Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram feitas em um equipamento do tipo Rheometric Scientific DSC-SP. Dois miligramas de metilcelulose em pó foram selados em panelinhas de alumínio. O fluxo de nitrogênio foi de 20 mL/min , velocidade de 20 °C/min e faixa de temperatura de 25 °C a 300 °C .

Análise Termogravimétrica

As curvas de TGA foram obtidas pela análise das amostras em uma termobalança da TA instruments SDT cell, usando cadinhos de alumínio. Os experimentos foram realizados usando uma taxa de $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ sobre fluxo contínuo de $70\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio. A perda de massa foi registrada a partir da temperatura ambiente até 600 °C .

Dissolução da Metilcelulose

Uma mistura de metilcelulose (3,00g) com $100,00\text{ mL}$ de água foi aquecida por uma hora a 80 °C sob agitação. Em seguida, a suspensão foi resfriada até atingir a temperatura ambiente e armazenada em um refrigerador a 4 °C por 24 h. Essa quantidade de polímero foi usada para manter uma razão polímero/cimento de 0,60 % (m/m).

Preparação da Argamassa

Utilizou-se Cimento Portland (CPV-ARI) e areia média para a preparação da argamassa. As argamassas foram preparadas com uma razão polímero/cimento de 0,6%, água/cimento de 0,70 e areia/cimento de 3,93. O polímero foi, primeiramente, suspenso em água e adicionado à mistura cimento/areia/água de amassamento. Uma argamassa de referencia foi preparada sem adição de polímero.

Ensaaios de Consistência e Aderência

A consistência da argamassa fresca foi avaliada usando uma mesa de abatimento de acordo com a norma brasileira NBR 7215, em que uma quantidade da argamassa fresca é colocada sobre uma mesa de abatimento, são feitas 30 batidas e, finalmente, mede-se dois diâmetros ortogonais e, a partir da média aritmética obtém-se o valor do índice de consistência.

O teste para determinação da resistência potencial de aderência à tração foi realizado de acordo com a norma NBR 15258/2005, que especifica que, a argamassa deve ser colocada sobre um substrato e após cura normal (28 dias), faz-se o ensaio medindo a força necessária para retirar uma placa metálica que foi presa à argamassa rígida.

Resultados e Discussão

Deslignificação do Jornal

Utilizou-se a técnica de FTIR para comprovar que houve a deslignificação do jornal. Dessa forma, verificou-se a diminuição nas intensidades das bandas atribuídas a lignina.

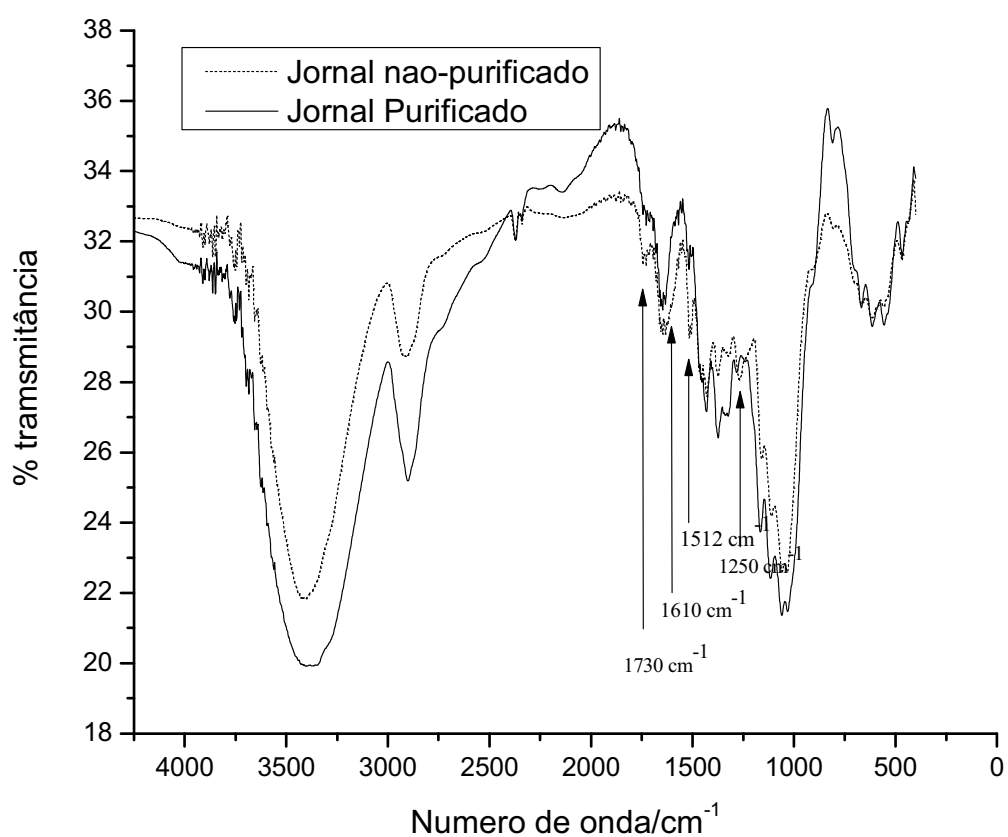


Fig. 11. Espectros de FTIR do jornal bruto e do jornal purificado.

A deslignificação pode ser observada, como demonstram os espectros do jornal bruto e do jornal purificado, devido à redução das bandas características da lignina, descritas na tabela 1, em negrito.

Tabela 1: Atribuições das principais bandas dos espectros de FTIR para o jornal bruto e o jornal purificado^{3, 59}.

Número de Onda/cm ⁻¹	Atribuições
3411	Estiramento OH.
2940 -2820	Estiramento em grupos metílicos e metilênicos.
2915 – 2903	Estiramento C-H de grupos CH ₂ e CH ₃ .
1715-1725	Estiramento C=O não conjugado ao anel aromático.
1675 – 1660	Estiramento C=O conjugado ao anel aromático.
1605-1600	Estiramento C-C de anéis aromáticos
1510	Estiramento C-C de anéis aromáticos
1470	Deformação C-H assimétrica
1430	Estiramento C-C de anéis aromáticos
1372	Deformação C-H simétrica
1270	Estiramento do anel guaiacila com deformação C-O (fenólico e metoxila)
1170	Estiramento C-O-C anel de piranose
1117	Estiramento O-H celulósico
1062	Estiramento C-O. Deformação C-OH celulósico.
900-700	Estiramento C-H de hidrogênio aromático

A redução da intensidade das bandas em torno de 1730, 1675-1660, 1605-1600 1510, 1430, 1272, 900-700 cm⁻¹, características da lignina, comprovam que o jornal foi parcialmente deslignificado. Deve-se destacar persistência da banda em 1272 cm⁻¹, referente à guaiacila, mesmo após a purificação do material, isso se deve ao fato de o jornal ser produzido com fibras de madeira do gênero *Pinus* e esse, por sua vez possuir ligninas formadas principalmente por unidades guaiacilpropanóides.

A determinação da lignina Klason insolúvel demonstrou que o jornal antes da purificação continha 23,48% de lignina e após a purificação ocorreu a diminuição do teor de lignina para 15,54%. Essa diferença no conteúdo de lignina do jornal reflete na redução das intensidades das bandas do espectro de infravermelho atribuídas a lignina.

Metilação do Jornal

Geralmente a metilcelulose é sintetizada a partir de uma rota heterogênea em meio alcalino, uma vez que, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns devido à sua alta cristalinidade e da grande quantidade de ligações de hidrogênio. Por isso, a metilcelulose, produzida por rota heterogênea é um polímero heterogêneo, consistindo de regiões muito substituídas denominadas “hidrofóbicas” e regiões pouco substituídas chamadas de “hidrofílicas”. A metilcelulose comercial, com um grau de substituição entre 1,2 e 2,4, é solúvel em água e exibe transição sol-gel termo-reversível em soluções aquosas^{10, 11, 13, 21, 39, 43}.

A metilcelulose foi produzida a partir da reação entre o álcali-celulose e o sulfato de dimetila. O material obtido apresentou características de um pó branco com boa dispersão em água e G.S. de $1,46 \pm 0,06$. As propriedades das soluções de metilcelulose são consideradas como sendo consequência do comportamento associado às interações entre os grupos metoxílicos e das fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos^{11, 17, 43}. Mesmo apresentando G.S. dentro da faixa de solubilidade, o polímero produzido a partir de jornal reciclado não é totalmente solúvel em água. Isso se dá, pois, as propriedades físico-químicas do polímero não dependem somente do seu grau de substituição, mas, também, da distribuição dos grupos metoxila nas unidades de anidroglicose (AGU) e ao longo da cadeia polimérica, sendo que no presente caso a substituição não foi uniforme.

O primeiro passo para a reação de metilação é a formação do álcali-celulose. 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 do polímero.

A figura 12 apresenta o mecanismo de reação da formação do álcali-celulose produzido durante a mercerização.

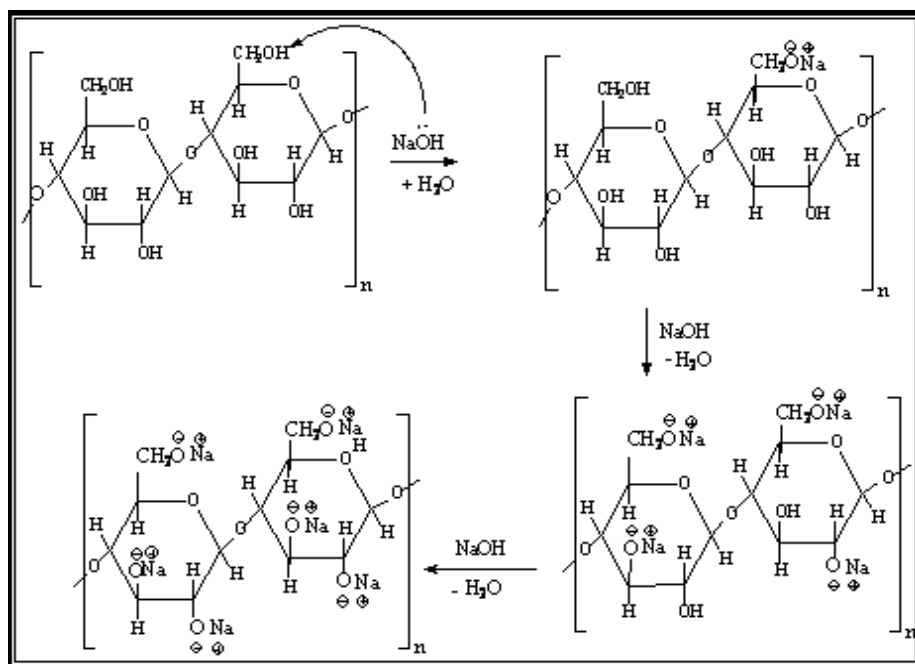


Fig. 12: Representação esquemática do mecanismo de formação do álcali-celulose¹⁶.

A figura 13 apresenta o mecanismo da reação de formação da metilcelulose, utilizando-se sulfato de dimetila como agente metilante.

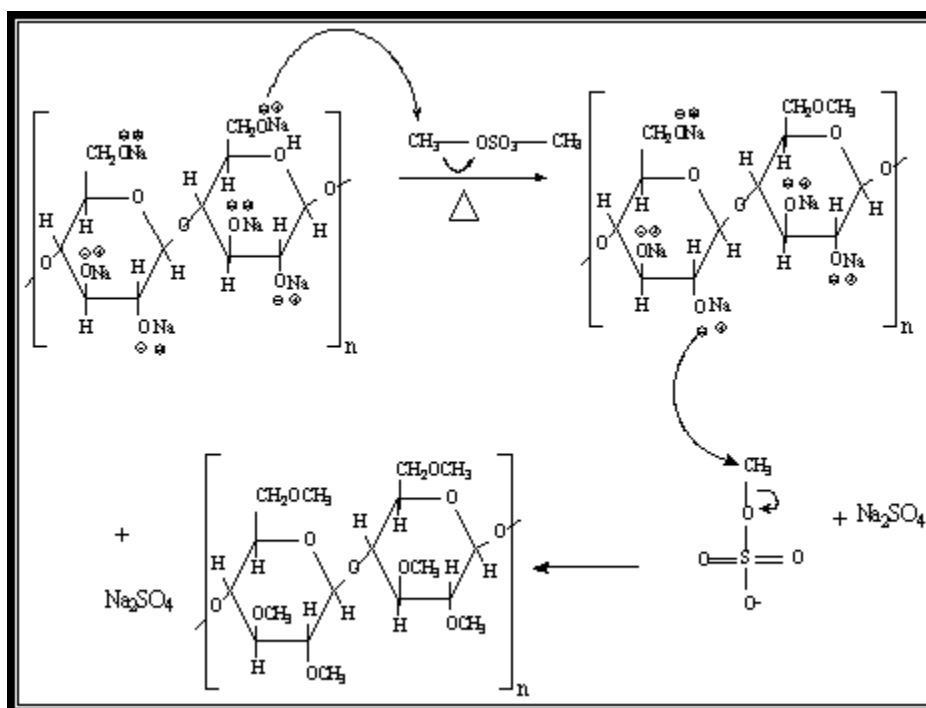


Fig. 13: Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose utilizando-se sulfato de dimetila como agente metilante¹⁶.

A figura 14 mostra o espectro na região do infravermelho da metilcelulose e da celulose extraída do jornal. Observa-se que realmente houve substituição dos grupos hidroxilas por grupos metoxila, evidenciado pela inversão das intensidades das bandas em torno de 3500 cm^{-1} ($\nu\text{ O-H}$) e 2900 cm^{-1} ($\nu\text{ C-H}$), confirmando os resultados da determinação química anteriormente descrita. Corroborando a produção do derivado observa-se a presença de uma banda intensa em torno de 1100 cm^{-1} indica a presença de ligações C-O-C características de éteres celulósicos¹¹.

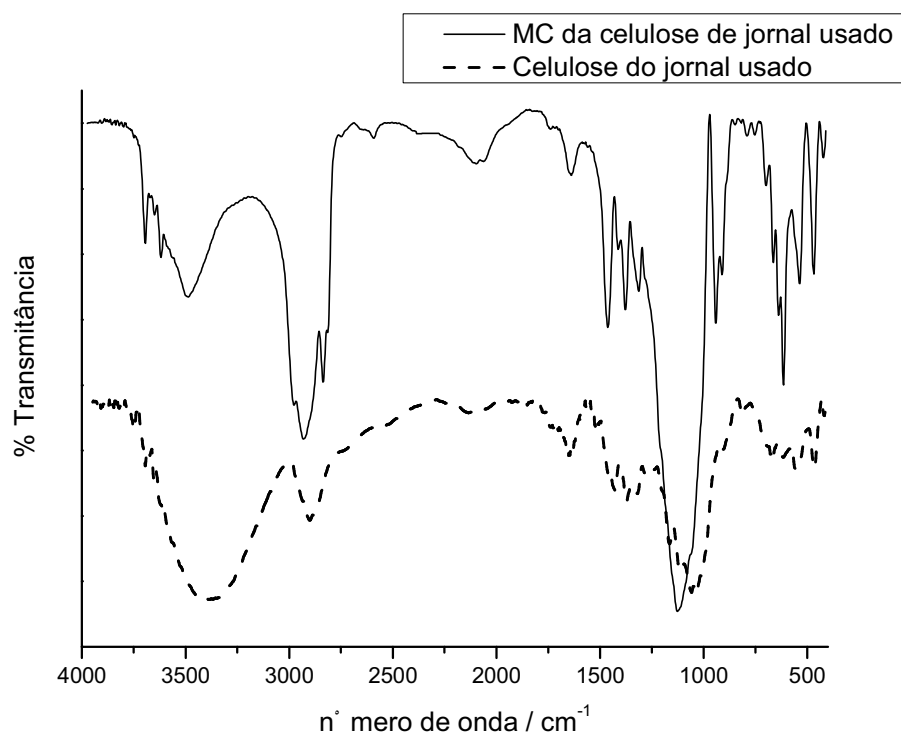


Fig 14.: Espectro de infravermelho da celulose e metilcelulose produzida a partir de jornal usado.

O espectro de infravermelho da metilcelulose, geralmente, apresenta bandas definidas em 1460, 1380, 1320 cm^{-1} (atribuídas a deformação das ligações C–H em grupos CH_2 e CH_3). Em alguns derivados metilados a região entre 1500 e 1200 cm^{-1} não é bem definida, o que é característica de um padrão mais amorfo e de uma possível distribuição heterogênea dos grupos substituintes na cadeia polimérica ^{11, 59}. Pela análise da figura 14 nota-se que a região mencionada está bem definida no espectro da metilcelulose, caracterizando um padrão mais cristalino que outros derivados metilados ^{11, 17}.

Análises Térmicas

Observa-se na figura 15, por volta de 250 °C, uma endoterma referente à fusão do material, visto que, pela análise das figuras 16 e 17, o material inicia sua degradação térmica em torno dos 300 °C. Como a celulose não-modificada se degrada antes de fundir, o pico encontrado na figura 15 é mais uma confirmação da modificação química da celulose, corroborando as informações obtidas pela análise dos espectros de infravermelho. Vale salientar que: i) a endoterma de fusão é relativamente estreita, o que pode indicar homogeneidade na distribuição do tamanho dos cristais e ii) o valor da entalpia de fusão (24,86 J/g) é o maior já encontrado para este derivado quando produzido a partir de fontes alternativas^{11, 17}.

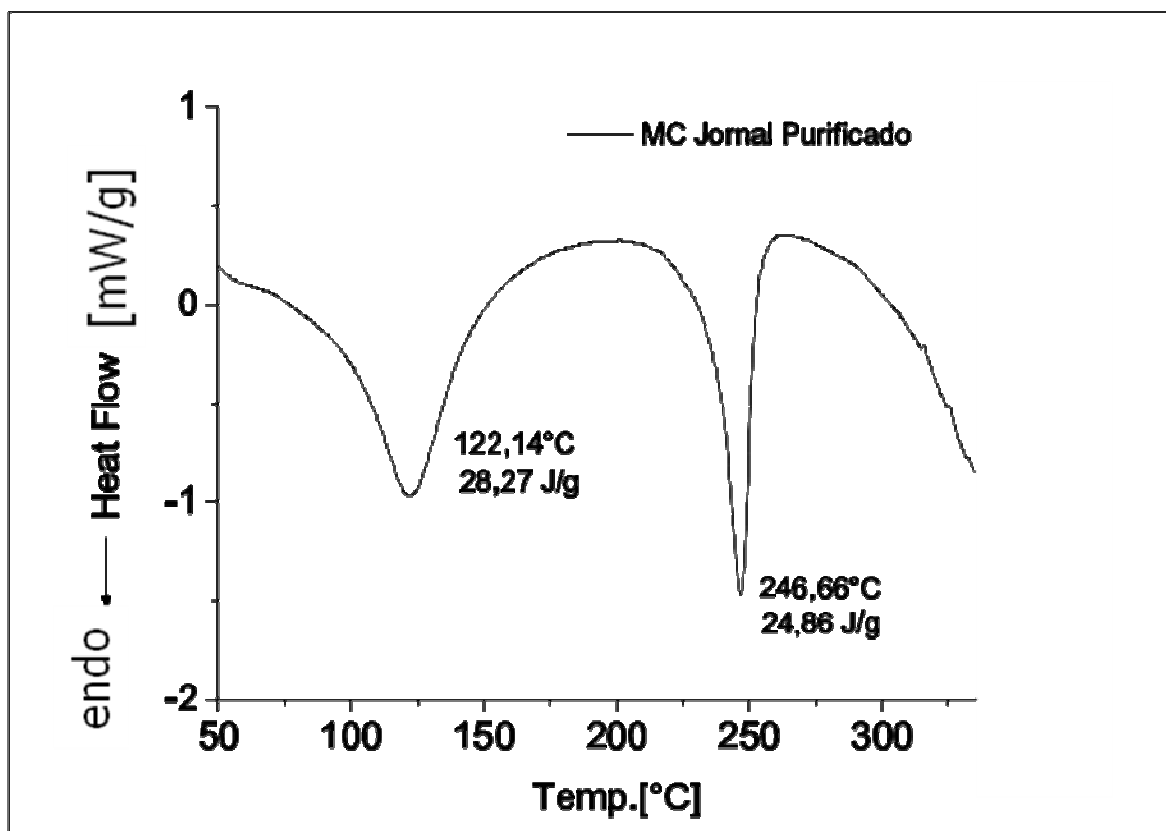


Fig. 15: Termograma de DSC, primeira varredura, do material metilado.

A figura 16 apresenta as curvas de TGA para todas as amostras utilizadas. As curvas de DTG são apresentadas na figura 17.

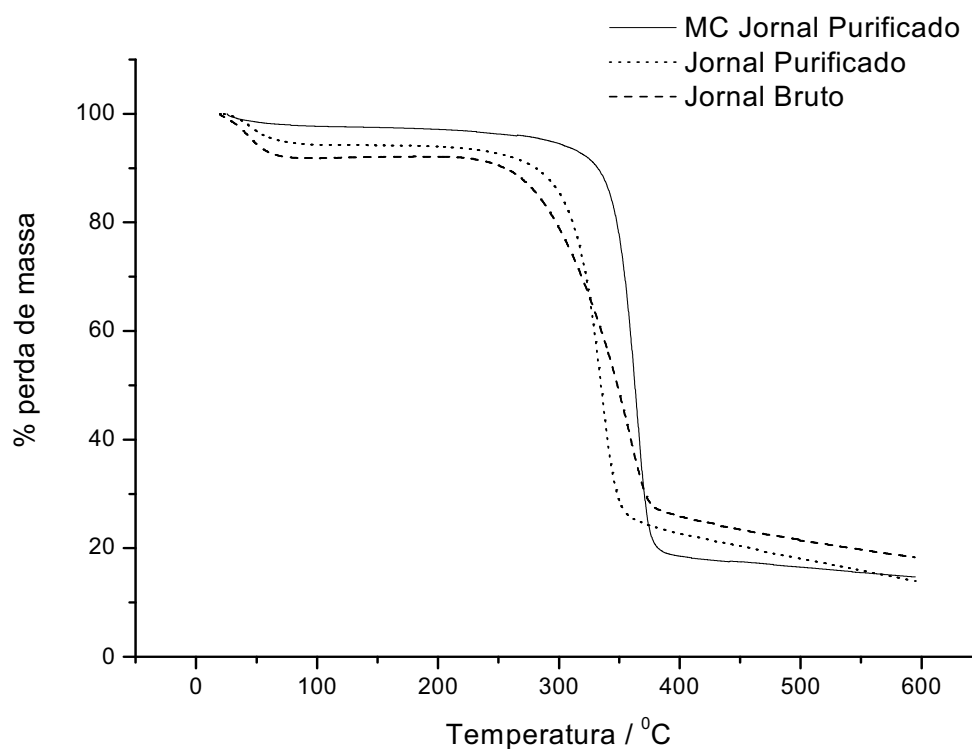


Fig. 16: Termograma de TGA das amostras utilizadas.

A amostra do jornal purificado mostrou-se termicamente mais estável que do jornal não-purificado, tendo a degradação térmica dessas amostras sido iniciadas em 236 e 221 °C respectivamente. O fato das temperaturas iniciais de degradação dos materiais reciclados serem menores que da celulose pura pode ser atribuído ao teor de lignina nesses materiais e também de hemiceluloses, que no jornal bruto é de 15 %, e após a purificação cai para 9%³

Pode-se verificar, também, pelas figuras 16 e 17, que a amostra de metilcelulose apresentara comportamento semelhante ao de seu material de partida. O pico de degradação encontrado foi próximo de 360 °C para metilcelulose produzida a partir de jornal purificado.

Dentre os materiais lignino-celulósicos estudados por Yang et al⁴⁶, sendo eles a celulose, hemicelulose e a lignina, esta última foi quem apresentou maior resíduo sólido, em torno de 60% em temperatura próxima de 600 °C. A hemicelulose

apresentou resíduo sólido de 30% e para a celulose o resíduo foi menor que 10% na mesma temperatura⁴⁶.

Dessa forma, o fato de os valores dos resíduos de degradação dos materiais reciclados serem maiores do que o valor encontrado para a celulose pura pode ser atribuídos a lignina presente neles.

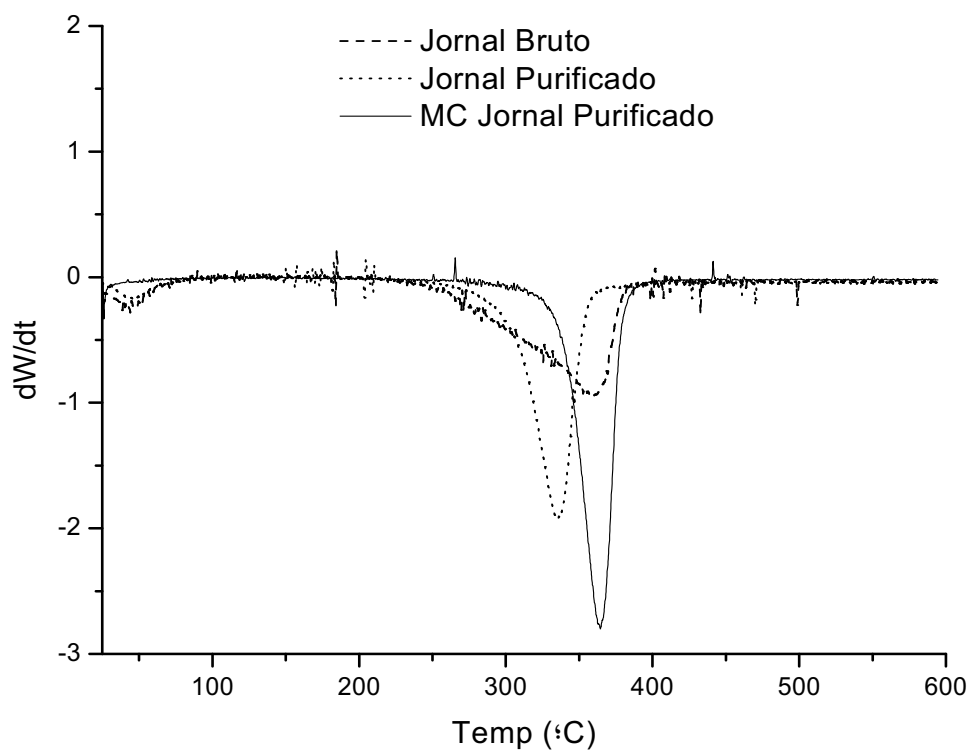


Fig. 17: Curvas de DTG.

Aplicação na Engenharia Civil

Éteres de celulose são materiais tipicamente usados na produção de argamassas projetadas especiais, cujas principais aplicações são em assentamentos de azulejos, revestimentos e acabamentos^{36, 37, 53, 54}. Estes aditivos são derivados hidroalquilados e metilados da celulose⁵³.

Estes produtos apresentam propriedades que permitem a melhora da lubrificação entre partículas de cimento dispersas, resultando em uma argamassa fluida e homogênea. Isso ocorre, pois na produção da metilcelulose, substituem-se alguns grupos hidroxílicos por grupos metoxílicos e isso aumenta a capacidade dos grupos hidroxilas residuais para realizarem ligações de hidrogênio com moléculas de água^{11, 17, 21}, altera também as propriedades reológicas da suspensão uma vez que, a presença dos grupos metoxila aumenta a viscosidade desse tipo de mistura. Conseqüentemente, o uso destas suspensões na preparação de argamassas melhora a consistência do material fresco e a sua capacidade de aderência ao substrato. A partir da argamassa preparada com o derivado metilado produzido com celulose extraída de jornal reciclado foram realizados os ensaios para avaliação da trabalhabilidade no estado fresco através da determinação do índice de consistência (IC) e a determinação da capacidade adesiva do material através do ensaio de resistência potencial de aderência à tração.

Na tabela 2 são observados os resultados do IC para a argamassa de referência (R) e para a argamassa com adição de metilcelulose (MC).

Tabela 2: Resultados de Índice de Consistência (IC)

Amostras	IC (mm)
R (Referência)	241,15 ± 2,43
MC (argamassa com metilcelulose)	309,40 ± 3,26

Observa-se um aumento de 22,06% no IC para a argamassa MC em relação à argamassa de referência. Esta modificação é esperada uma vez que a presença do polímero aumenta a lubrificação do sistema cimentício. Este fato é confirmado durante a mistura dos componentes da argamassa onde se observa uma mistura fluida e homogênea durante a agitação. As diferenças visuais entre as duas argamassas (R e MC) podem ser observadas após a mistura na figura 18.

a)



b)



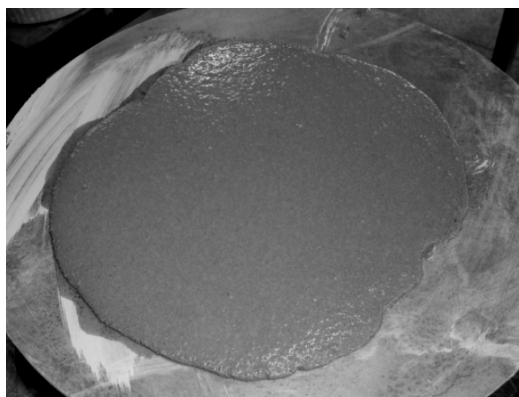
Fig. 18: a) Material sem adição de polímero (referência) b) Material com polímero (MC).

Outro aspecto importante que pode ser observado após o ensaio do IC (fig. 19), com as argamassas em repouso, é o aspecto viscoso, pegajoso, coeso e homogêneo da argamassa com o polímero. O comportamento observado é típico para sistemas cimentícios com polímeros para aumento de viscosidade, como éteres de celulose que apresentam natureza tixotrópica⁵⁴. Este aspecto pegajoso da mistura é uma propriedade importante para o assentamento de cerâmicas, uma vez que uma das propriedades-chaves para argamassas colantes é o tempo em aberto (open time), definido como sendo o tempo em que os azulejos deverão ser aplicados à superfície da argamassa e atingir adesão adequada (i. e. tempo em que a superfície da argamassa permaneça pegajosa)²⁴.

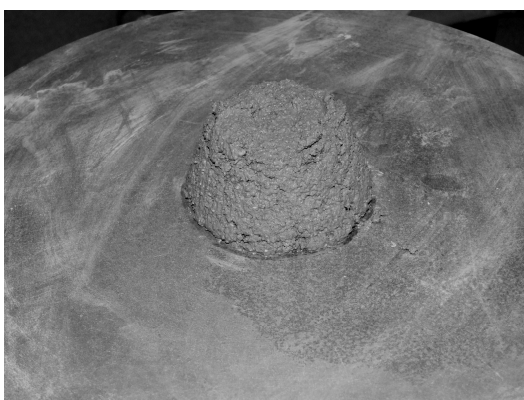
a)



b)



c)



d)

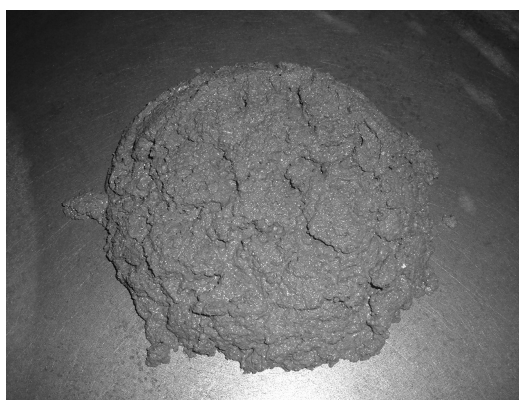


Fig 19.: Argamassa com polímero: a) antes do teste de abatimento e b) após o ensaio. Argamassa sem polímero c) antes do abatimento e d) após abatimento.

Os resultados de resistência potencial de aderência à tração estão apresentados na tabela 3

Tabela 3: Resultados de Resistência Potencial de Aderência à Tração.

Amostra	Resistência (MPa)
R	$0,65 \pm 0,16$
MC	$1,08 \pm 0,06$

A argamassa com polímero (MC) apresentou um aumento na resistência potencial de aderência a tração de 39,81% em relação a argamassa de referência. Este resultado demonstra a alteração das características da argamassa modificada

com polímero também no estado endurecido. Estas modificações, também observadas no estado fresco, são resultado da melhora no processo de dispersão e homogeneização da mistura o que freqüentemente leva a uma melhora nas propriedades mecânicas.

A dosagem de derivados celulósicos utilizado nas preparações de argamassas e concretos depende do tipo de polímero, da formulação comercial do produto e da aplicação desejada sendo que os valores encontrados na literatura variam entre 0.05 a 1.2% em relação a massa de cimento. É importante salientar que a dosagem de polímero empregada neste trabalho foi de 0.6% com um desempenho igual ou superior ao previsto para alguns materiais comerciais como o Super Cimentcola® Quartzolit cuja resistência de aderência para cura normal é de 0.8 MPa, ressaltando que o derivado empregado neste trabalho foi produzido a partir de uma fonte alternativa como jornal. Este fato mostra que o derivado produzido pela metilação heterogênea usando DMS como agente metilante e a celulose do jornal como fonte celulósica é um aditivo promissor para aplicações dentro da construção civil.

Conclusão

Foi possível produzir um derivado metilado a partir do jornal reciclado, com grau de substituição de $1,46 \pm 0,06$, agregando-se valor a esse importante resíduo urbano. Baseado nos resultados dos ensaios de consistência plástica e de resistência potencial de aderência à tração, o polímero produzido comportou-se de forma favorável à sua aplicação na construção civil. Os resultados indicaram uma melhora nas propriedades no estado fresco, com um aumento da ordem de 20% na consistência plástica do material e no estado endurecido, cerca de 40% de aumento, quando comparado aos valores de resistência de aderência, para cura normal, em relação a argamassa sem metilcelulose. O valor de resistência de aderência a tração obtido para a argamassa modificada com polímero preparada neste trabalho (1.08 MPa) é superior aos valores encontrados nas classificações de argamassas para assentamento e revestimentos, cuja argamassa de desempenho superior apresenta um valor de resistência de aderência maior ou igual 0.3 MPa; e tem desempenho igual as argamassas colantes de alta resistência cujos valores de resistência de aderência são maiores ou iguais a 1.0 MPa. Estas propriedades são importantes na aplicação deste sistema principalmente considerando o uso em argamassas especiais para assentamento e revestimento.

Referências Bibliográficas

1. Royer, B.; Assunção, R. M. N.; Rodrigues Filho, G.; Motta, L. A. C., Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado (PSSNa) como Aditivo em Argamassas e Concretos de Cimento Portland CPV32. *Polímero: Ciência e Tecnologia* 2005, 15, (1), 63-67.
2. Spinacé, M. A. S.; Paloli, M. A. D., A tecnologia de reciclagem de polímeros. *Química Nova* 2005, 28, 65-72.
3. Monteiro, D. S. Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia MG, 2007.
4. Castaldi, A. P.; Filho, G. R.; Assunção, R. M. N. In *Produção e caracterização do acetato de celulose a partir do jornal reciclado*, XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Viçosa - MG Brazil, 2002; Viçosa - MG Brazil, 2002.
5. 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* 2008, 60, (2), 397-404.
6. Cerqueira, D. A.; Rodrigues Filho, G.; Meireles, C. S., Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers* 2007, 69, (3), 579-582.
7. 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 & Science* 2008, 48, (8), 1443-1448.

8. 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* 2007, 104, (2), 909-914.

9. Monteiro, D. S.; Filho, G. R.; Assunção, R. M. N.; Meireles, C. S., Production of cellulose diacetate films obtained from recycled newspaper's homogeneous acetylation. In *15th World Forum on Advanced Materials/POLYCHAR*, Búzios - RJ, Brazil, 2007; p 105.

10. Oliveira, G.; Vieira, J. G.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Meireles, C. S.; Motta, L. A. C.; Gomide, A. A. F. S. In *Application of methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose in cement Portland mortar*, 4th International Conference on Science and Technology of Composites Materials, COMAT/2007, Rio de Janeiro, Brazil, 2007; Rio de Janeiro, Brazil, 2007.

11. Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Vieira, J. G.; Meireles, C. S.; Cerqueira, D. A.; Barud, H. S.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y., Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, (2), 205-210.

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* 2000, 177, (1-2), 225-231.

13. Rodrigues Filho, 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* 2008, 73, (1), 74-82.

14. Rodrigues Filho, G.; Silva, R. C.; Meireles, C. S.; Assunção, R. M. N.; Otaguro, H., Water flux through blends from waste materials: Cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 96, (2), 516-522.
15. Rodrigues Filho, G.; Toledo, L. C.; Cerqueira, D. A.; de Assunção, R. M. N.; da Silva Meireles, C.; Otaguro, H.; Rogero, S. O.; Lugão, A. B., Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. *Polymer Bulletin* 2007, 59, (1), 73-81.
16. Vieira, R. G. P. Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
17. 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* 2007, 67, (2), 182-189.
18. Bracelpa Associação Brasileira de Celulose e Papel. <http://www.bracelpa.org.br/br/socios/noticias/2007/mar%C3%A7o/norsk050307.htm> (20/10/2008),
19. D'Almeida, M. L. O., *Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação de Papel*. 2 ed.; SENAI/IPT: São Paulo, Brasil, 1998; Vol. 2.
20. Mattos, R. L. G.; Valença, A. C. V.; Gonçalves, R. M.; Chagas, F. B. O *Papel de imprensa e sua utilização pelos jornais*; BNDES: Rio de Janeiro, 2006; pp 3-26.
21. Mansour, O. Y.; Nagaty, A.; Elzawawy, W. K., Variables Affecting the Methylation Reactions of Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 54, (5), 519-524.
22. Seoud, O. A. E.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T., Applications of Ionic Liquids in Carbohydrate Chemistry: A Window of Opportunities. *Biomacromolecules* 2007, 8, (9), 2629 - 2647.

23. Desbrières, J.; Hirrien, M.; Ross-Murphy, S. B., Thermogelation of methylcellulose: rheological considerations. *Polymer* 2000, 41, (7), 2451-2461.
24. 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* 2008, 30, (5), 361-373.
25. Funami, T.; Kataoka, Y.; Hiroe, M.; Asai, I.; Takahashi, R.; Nishinari, K., Thermal aggregation of methylcellulose with different molecular weights. *Food Hydrocolloids* 2007, 21, (1), 46-58.
26. Haque, A.; Morris, E. R., Thermogelation of methylcellulose. Part I: molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers* 1993, 22, (3), 161-173.
27. Hatakeyama, H.; Onishi, T.; Endo, T.; Hatakeyama, T., Gelation of chemically cross-linked methylcellulose studied by DSC and AFM. *Carbohydrate Polymers* 2007, 69, (4), 792-798.
28. Hirrien, M.; Desbrières, J.; Rinaudo, M., Physical properties of methylcelluloses in relation with the conditions for cellulose modification. *Carbohydrate Polymers* 1996, 31, (4), 243-252.
29. 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* 2005, 35, (1), 35-50.
30. Keary, C. M., Characterization of METHOCEL cellulose ethers by aqueous SEC with multiple detectors. *Carbohydrate Polymers* 2001, 45, (3), 293-303.
31. 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* 2002, 18, (20), 7291-7298.
32. Li, L.; Thangamathesvaran, P. M.; Yue, C. Y.; Tam, K. C.; Hu, X.; Lam, Y. C., Gel network structure of methylcellulose in water. *Langmuir* 2001, 17, (26), 8062-8068.

33. Mitchell, K.; Ford, J. L.; Armstrong, D. J.; Elliott, P. N. C.; Rostron, C.; Hogan, J. E., The influence of concentration on the release of drugs from gels and matrices containing Methocel®. *International Journal of Pharmaceutics* 1993, 100, (1-3), 155-163.
34. Peschard, A.; Govin, A.; Grosseau, P.; Guilhot, B.; Guyonnet, R., Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. *Cement and Concrete Research* 2004, 34, (11), 2153-2158.
35. Peschard, A.; Govin, A.; Pourchez, J.; Fredon, E.; Bertrand, L.; Maximilien, S.; Guilhot, B., Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. *Journal of the European Ceramic Society* 2006, 26, (8), 1439-1445.
36. Pourchez, J.; Grosseau, P.; Guyonnet, R.; Ruot, B., HEC influence on cement hydration measured by conductometry. *Cement and Concrete Research* 2006, 36, (9), 1777-1780.
37. Silva, D. A.; Monteiro, P. J. M., The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research* 2006, 36, (8), 1501-1507.
38. Vieira, M. C.; Klemm, D.; Einfeldt, L.; Albrecht, G., Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. *Cement and Concrete Research* 2005, 35, (5), 883-890.
39. Xuli, F.; Chung, D. D. L., Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research* 1996, 26, (4), 535-538.
40. Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research* 2000, 30, (2), 197-207.
41. Ye, D.; Farriol, X., Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. *Industrial Crops and Products* 2007, 26, (1), 54-62.

42. Ye, D.; Montané, D.; Farriol, X., Preparation and characterisation of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus. *Carbohydrate Polymers* 2005, 61, (4), 446-454.
43. Zhou, J.; Xu, Y.; Wang, X.; Qin, Y.; Zhang, L., Microstructure and aggregation behavior of methylcelluloses prepared in NaOH/urea aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 2008, 74, 901 - 906.
44. Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo, D. C., Análise da madeira de Pinus Oocarpa Parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore* 2005, 29, (3), 461-471.
45. Sjöström, E., *Wood chemistry – Fundamentals and applications*. 2 ed.; Academic Press: USA, 1992.
46. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007, 86, (12-13), 1781-1788.
47. Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; Pilo-Veloso, D.; Morais, S. A. L., Chemical characterization of the lignins of corn and soybean agricultural residues. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia* 2002, 54, (1), 42-51.
48. Onoda-Yamamuro, N.; Yamamuro, O.; Inamura, Y.; Nomura, H., QENS study on thermal gelation in aqueous solution of methylcellulose. *Physica B: Condensed Matter* 2007, 393, (1-2), 158-160.
49. García, M. A.; Pinottia, A.; Martino, M.; Zaritzky, N., Electrically treated composite FILMS based on chitosan and methylcellulose blends *Food Hydrocolloids* 2009, 23, (3), 722-728.
50. Chandra, S.; Björnström, J., Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars--Part I. *Cement and Concrete Research* 2002, 32, (10), 1605-1611.
51. Chandra, S.; Björnström, J., Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars--Part II. *Cement and Concrete Research* 2002, 32, (10), 1613-1619.

52. Chandra, S.; Flodin, P., Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration. *Cement and Concrete Research* 1987, 17, (6), 875-890.
53. Company, T. D. C. Methocel - Éteres de Celulose para Argamassas Projetadas. www.methocel.com
54. Khayat, K. H., Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials -- An overview. *Cement and Concrete Composites* 1998, 20, (2-3), 171-188.
55. Knapen, E.; Gemert, D. V., Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. *Cement and Concrete Research* 2008.
56. Metha, P.; Monteiro, J. M. P., *Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais*. Pini: São Paulo, 1994.
57. Neville, A. M., *Propriedades do Concreto*. 2 ed.; Pini: São Paulo, 1997.
58. Plank, J.; Gretz, M., Study on the interaction between anionic and cationic latex particles and Portland cement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2008, 330, (2-3), 227-233.
59. Zhbakov, R. G., *Infrared spectra of cellulose and its derivatives*. Plenum Publishing Corporation: New York, 1966.

Sugestão de Trabalhos Posteriores

- Produzir um derivado com melhor distribuição dos grupos metoxila ao longo da cadeia, por via heterogênea, visando obter um material com maior solubilidade em água para aplicação na engenharia civil.
- Realizar ensaios de aplicação na engenharia civil utilizando diferentes traços, com o intuito de diminuir a quantidade de cimento utilizada.

Trabalhos Oriundos Dessa Dissertação

- Oliveira, G.; Vieira, J. G.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M. N.; Cerqueira, D. A.; Meireles, C. S.; Motta, L. A. C.; Gomide, A. A. F. S. In ***Application of methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose in cement Portland mortar***, 4th International Conference on Science and Technology of Composites Materials, COMAT/2007, Rio de Janeiro, Brazil, 2007; Rio de Janeiro, Brazil, 2007.
- Oliveira, G.; Rodrigues Filho, G.; Vieira, J.; Assunção, R.; Meireles, C.; Oliveira, R.; Cerqueira, D.; Silva, W.; Motta, L. ***Synthesis and application of methylcellulose extracted from waste newspaper in CPV-ARI Portland cement mortars***. Journal of Applied Polymer Science, **Artigo Submetido**.
- Júlia G Vieira; Geandre C Oliveira; Guimes Rodrigues Filho; Rosana M N Assunção; Carla S Meireles; Wanderly G Silva; Leila A C Motta. ***Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material***. Carbohydrate Polymers, **Artigo Submetido**.