



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do
caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**

Sebastião Francelino da Cruz

Uberlândia - MG

2011

Sebastião Francelino da Cruz

**Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do
caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Leila Aparecida de Castro Motta

Uberlândia – MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Programa Multi-Institucional de Doutorado em Química
E-mail: ppqquimica@ufu.br - Fone: (34) 3239-4385

ALUNO(A): SEBASTIÃO FRANCELINO DA CRUZ

NÚMERO DE MATRÍCULA: 90480

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL DOUTORADO

TÍTULO DA TESE:

"Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da celulose extraída do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassa"

ORIENTADOR:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Tese foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 250 do Bloco 1F, no Campus Santa Mônica, no dia 29 de julho de 2011, às 8h30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. DANIEL ALVES CERQUEIRA

(Universidade Federal da Bahia)

PROF. DR. HEFANE DA SILVA BARUD

(Universidade do Estado de São Paulo - Araraquara)

PROF. DR. SÉRGIO ANTÔNIO LEMOS DE MORAIS

(Instituto de Química / UFU)

PROF. DR. ALBERTO DE OLIVEIRA

(Instituto de Química / UFU)

Uberlândia, 29 de julho de 2011.

Dedico essa tese à minha amada esposa Isabel Cristina e aos meus filhos Gabriela, Victória e João Victor por trazerem luz nos momentos de escuridão e alegria nos momentos de tristeza. Por contribuírem para que eu alcançasse esse objetivo, por suportarem minha ausência e meu mau humor e por estarem sempre ao meu lado, o meu amor e minha sincera gratidão.

Agradecimentos

Nesta minha longa jornada sempre me deparei com obstáculos e sempre houve alguém que de alguma forma me fez transpô-los e a estes vão os meus agradecimentos.

Primeiramente a Deus que me deu mais uma missão que pude cumpri-la.

Ao meu orientador, Guimes Rodrigues Filho por sua orientação, dedicação, confiança e insistência.

À minha Mãe D. Maria que mesmo não sendo letrada sempre incentivou os filhos a estudarem.

À minhas irmãs Vanderleia, Fátima e Cristina pelo amor e amizade.

Aos professores Daniel Pasquini, Rosana Assunção e Leila pelas discussões e contribuições ao trabalho.

À aluna Júlia Vieira pelo suporte nos experimentos e acima de tudo pela sua amizade.

Às alunas de iniciação científica Dayanne e Fernanda pelo suporte na pesquisa.

Às alunas Carla, Elaine e Sabrina pelas análises e contribuição na pesquisa.

Aos Professores Sérgio, Rodrigo e Wendell que contribuíram com notáveis observações e sugestões do trabalho na qualificação.

Ao professor Luis Carlos pelas discussões.

À todos os colegas do grupo de reciclagem de polímeros da Universidade Federal de Uberlândia.

Ao Instituto de Química da USP-São Carlos pelas análises.

À professora Inara Pena Elias, pro reitora da Universidade de Uberaba pelo apoio.

À CAPES pelo apoio financeiro ao CNPq pelo apoio financeiro através do “Projeto Casadinho”.

"É melhor tentar e falhar que ocupar-se em ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que nada fazer. Eu prefiro caminhar na chuva a, em dias tristes, me esconder em casa. Prefiro ser feliz, embora louco, a viver em conformidade. Mesmo as noites totalmente sem estrelas podem anunciar a aurora de uma grande realização. Mesmo se eu soubesse que amanhã o mundo se partiria em pedaços, eu ainda plantaria a minha macieira. O ódio paralisa a vida; o amor a desata. O ódio confunde a vida; o amor a harmoniza. O ódio escurece a vida; o amor a ilumina. O amor é a única força capaz de transformar um inimigo num amigo...

Martin Luther King

Índice de figuras

Figura 1. Porcentagem de resíduos gerados com a industrialização da manga.....	03
Figura 2. Resíduos do processamento da manga de uma indústria de Araguari-MG.....	04
Figura 3. Representação das partes que compõem o caroço de manga.	07
Figura 4. Estrutura esquemática da celulose.	09
Figura 5. Esquema representando as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares da celulose.	11
Figura 6. Esquema dos vários níveis morfológicos da celulose.	12
Figura 7. Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores das ligninas.	13
Figura 8. Estrutura proposta para uma lignina de <i>Picea abies</i> (madeira mole).	14
Figura 9. Unidades básicas das hemiceluloses.	16
Figura 10. Principais éteres e ésteres derivados de celulose.	17
Figura 11. Esquema representando a reação entre hidróxido de sódio e celulose.....	21
Figura 12. Equação química representando a formação da carboximetilcelulose.....	23
Figura 13. Equação química representando a formação da hidroxietilcelulose.	24
Figura 14. Estrutura da metilcelulose (MC).	24
Figura 15. Reação esquemática da metilação da celulose com dimetilsulfato.....	25
Figura 16. Propriedades no estado fresco da argamassa	27
Figura 17. Tipos de aditivos para argamassa e concreto.....	33
Figura 18. Sistema utilizado para determinação de grupos metoxílicos.....	47
Figura 19. Viscosímetro de Ostwald.....	52
Figura 20. Determinação da viscosidade intrínseca.....	53
Figura 21. Suspensão aquosa da MCD.	56
Figura 22. Solução aquosa da MCI.....	57
Figura 23. Misturador mecânico usado no preparo das argamassas.	59

Figura 24. Argamassa preparada segundo a norma NBR7215.....	60
Figura 25: Mesa de abatimento utilizada na determinação do índice de consistência. ..	61
Figura 26. Copo de PVC utilizado para determinação da densidade da argamassa..	63
Figura 27. Aparelhagem para determinação de retenção de água em argamassas.	66
Figura 28. Sequência do teste de resistência potencial à aderência.....	68
Figura 29. Espectros de FTIR para o caroço bruto (CB) e para o caroço deslignificado (CD).....	72
Figura 29. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose.	72
Figura 30. Representação dos grupos presentes na lignina que podem competir no processo de metilação.	74
Figura 31. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose.	76
Figura 32. Representação esquemática das moléculas de dimetilsulfato de iodometano.	77
Figura 33. Esquema representando o ataque do nucleófilo ao substrato.	78
Figura 34. Estrutura de ressonância do íon sulfonato	78
Figura 35. Ânion solvatado.	79
Figura 36. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação da celulose com DMS.	80
Figura 37. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação com iodometano	81
Figura 38. Espectros de FTIR para Celulose do caroço (CD), metilcelulose MCD e MCI.	82
Figura 39. Difrátogramas de raios-X para o caroço deslignificado, CD, e para as amostras de metilcelulose, MCD e MCI	85
Figura 40. Curvas de DSC para a metilcelulose MCD e MCI	89
Figura 41. Termogramas de TGA para as metilceluloses MCD, MCI e para celulose purificada.....	90
Figura 42. Aspecto físico das amostras de argamassa com 0,6% m/m de polímero, durante o teste para determinação do índice de consistência. (a) CPV, (c) CPV-MCI e (e) CPV-MCD antes do teste; (b) CPV, (d) CPV-MCI e (f) CPV-MCD após o teste....	93

Índice de tabelas

Tabela 1. Constituição da parte interna e externa do caroço de manga	08
Tabela 2. Produção anual de éteres de celulose e solubilidade de acordo com o GS.	19
Tabela 3. Composições das amostras de argamassa.....	58
Tabela 4. Teores de lignina, polioses e celulose para o caroço bruto (CB).....	70
Tabela 5. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos.....	73
Tabela 6. Resultados de Índice de Consistência das argamassas CPV, CPV-MCD e CPV-MCI.....	92
Tabela 7. Resultados de densidade dos materiais e das argamassas	94
Tabela 8. . Resultados dos ensaios de resistência potencial de aderência à tração (Ra) obtidos para as diferentes argamassas estudadas.....	9595

Listas de abreviaturas, siglas e símbolos

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel

CB – caroço de manga bruto

CD – caroço manga deslignificado

CMC – Carboximetilcelulose

CR(%) – índice de cristalinidade

CPV-ARI – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

CPV – argamassa de referência

CPV-MCI – argamassa com metilcelulose produzida utilizando iodometano como agente metilante

CPV-MCD – argamassa com metilcelulose produzida utilizando DMS como agente metilante

CUEN - cuproetilenodiamino

DMAc - N,N – dimetil acetamida

DMS – Sulfato de dimetila (ou Dimetilsulfato)

DRX – difração de raios-x

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EC – etilcelulose

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations ou Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GP – Grau de Polimerização

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

GS – Grau de Substituição

HEC – Hidroxietilcelulose

HPC – Hidroxipropilcelulose

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

IC – Índice de Consistência

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

MC – Metilcelulose

MCD – metilcelulose produzida usando DMS como agente metilante

MCI – metilcelulose produzida usando iodometado como agente metilante

MHEC - metilhidroxietilcelulose

MHPC - metilhidroxipropilcelulose

M_n – massa molar viscosimétrica

PVA – acetato de polivinila

Ra - resistência potencial de aderência à tração

TGA – Análise Termogravimétrica

ν - estiramento;

δ - deformação;

δ_a - deformação assimétrica

Resumo

A manga é uma das frutas mais populares no Brasil, sendo a espécie mais difundida a *Mangifera indica* L. A produção dessa fruta é sazonal e sua industrialização tem crescido nos últimos anos como forma de diminuir as perdas no período de safra. O processamento da manga gera uma grande quantidade de resíduos, em torno de 40 a 60% de toda a matéria prima. Dos resíduos gerados 12 a 15 % são constituídos de cascas e de 15 a 20% de sementes. Os resíduos não podem ser acumulados indefinidamente no local onde foram produzidos e geralmente são descartados sem um tratamento prévio, longe da unidade processadora. Nesse sentido a utilização do caroço de manga como fonte de celulose se torna uma alternativa para diminuir as perdas e o impacto ambiental. No presente trabalho, o caroço de manga, *Mangifera indica* L. variedade Ubá, foi utilizado como fonte de celulose. O caroço de manga, proveniente de uma fábrica de suco do município de Araguari-MG, apresentou um teor de celulose de $55,00 \% \pm 1,0$, enquanto o teor de lignina Klason foi de $23,85 \% \pm 0,3$. As fibras do caroço de manga foram utilizadas para produção de metilcelulose e as amostras foram produzidas através da metilação heterogênea, utilizando-se o dimetilsulfato (DMS) e o iodometano como agentes alquilantes. As metilceluloses produzidas foram caracterizadas quanto às propriedades térmicas por calorimetria exploratória de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). A fração cristalina dos polímeros foi determinada por difração de raios-X (DRX), e os graus de substituição (GS) foram determinados por via química. Os valores de GS, determinados por via química, foram de 1,35 para a MCD e 0,45 para a MCI, demonstrando uma maior substituição na síntese utilizando DMS como agente metilante. Soluções aquosas de metilcelulose, na concentração de 0,2 % m/m e 0,6% m/m (massa de polímero/massa de cimento), foram empregadas como aditivo em argamassas e o seu efeito foi avaliado, no estado fresco, através de ensaios de Índice de Consistência (IC), densidade e retenção de água. No estado endurecido, através da resistência potencial de aderência à tração (Ra). As amostras de metilcelulose obtidas com DMS (MCD) e iodometano (MCI) como agentes metilantes, utilizadas na proporção de 0,6% m/m, apresentaram um melhor resultado, sendo que o aumento foi de 27,75 % e 71,54 % no (IC) e um aumento na Ra de 23,33 % e 26,67%, respectivamente, mostrando que os polímeros podem ser empregados na produção de argamassas adesivas.

Palavras-chave: caroço de manga, celulose, metilcelulose, aditivo, argamassa.

Abstract

The mango is one of the most popular fruits in Brazil, and the best known type is *Mangifera indica* L. The production of this fruit is seasonal and its industrialization has grown in the last years as a means of diminishing loss in the harvest time. The mango processing generates a great amount of residues, around 40 to 60% of the entire amount of raw material. From the residues generated, 12 to 15% is made up of peel and 15 to 20% is seeds. The residues cannot be accumulated indefinitely where they were produced, and are normally discarded with no previous treatment, far from the processing unit. In this sense, the use of the mango seed as a source of cellulose is an alternative in order to diminish the loss and impact on the environment. In this study, the mango seed of the Ubá variety of *mangifera indica* L. was used as a source of cellulose. The mango seed, originating from a juice factory in the municipality of Araguari-MG, showed a content of cellulose of $55.00\% \pm 1.0$, while the content of Klason lignin was $23.85\% \pm 0.3$. The fibres of the mango seed were used in the production of methylcellulose and the samples were produced by means of heterogeneous methylation using dimethyl sulfate (DMS) and iodomethane as alkylating agents. The methylcelluloses produced were characterized as to their thermal properties by means of scanning exploratory calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The crystalline fraction of the polymers was determined by diffraction of X-rays (DRX), and the substitution degrees (GS) were determined by chemical means. The GS values, determined by chemical means were of 1.35 for MCD and 0.45 for MCI, showing a higher substitution in the synthesis using DMS as methylation agent. Aqueous solutions of methylcellulose, in the concentration of 0.2% m/m and 0.6% m/m (polymer mass/cement mass) were used as an additive in mortar and its effect was assessed, when newly prepared, by means of Consistency Index (CI) tests, density and water retention. After hardened, tests by means of the assessment of potential resistance in adherence and traction (Ra) were carried out. The methylcellulose samples obtained with DMS (MCD) and iodomethane (MCI) as methylate agents, used in the proportion of 0.6% w/w, showed better result; the increase was of 27.75% and 71.54% in the IC and an increase of 23.33% and 26.67% respectively in the Ra, showing that polymers can be used in the production of adhesive mortars.

Key words: mango seed, cellulose, methylcellulose, additive, mortar.

Sumário

Índice de figuras	v
Índice de tabelas	vii
Listas de abreviaturas, siglas e símbolos.....	viii
Resumo	x
Abstract	xi
1. Introdução	01
1.1 Produção de manga no Brasil	02
1.2 Industrialização da Manga e aproveitamento de resíduos.....	03
1.3 Reaproveitamento dos resíduos da industrialização da manga	05
1.4 Principais partes do caroço de manga	06
1.5 Os principais constituintes do caroço de manga.....	08
1.5.1 Celulose	08
1.5.2 Lignina.....	13
1.5.3 Polioses.....	14
1.6 Derivados de celulose.....	17
1.6.1 Eterificação da celulose.....	20
1.6.2 Carboximetilcelulose (CMC).....	22
1.6.3 Hidroxietilcelulose (HEC)	23
1.6.4 Metilcelulose (MC)	24
1.7 Aplicações da metilcelulose na construção civil	26

1.7.1 Trabalhabilidade.....	27
1.7.2 Densidade de massa	28
1.7.3 Retenção de água	30
1.7.4 Índice de consistência.....	31
1.7.5 Resistência potencial à aderência	31
1.8 Aditivos	32
2. Objetivos.....	37
2.1 Objetivos Gerais.....	38
2.2 Objetivos Específicos.....	38
3. Procedimento Experimental.....	39
3.1 Deslignificação do caroço de manga Ubá	40
3.2 Caracterização do caroço de manga bruto (CB) e do caroço de manga deslignificado (CD).....	40
3.2.1 Teor de Lignina Klason Insolúvel.....	40
3.2.2 Teor de Lignina Klason Solúvel	41
3.2.3 Teor de Polissacarídeos (Celulose e polioses).....	43
3.3 Síntese da metilcelulose	44
3.3.1 Síntese da metilcelulose (MCD) utilizando dimetilsulfato (DMS).....	45
3.3.2 Síntese da metilcelulose (MCI) utilizando iodometano.	45
3.4 Determinação do grau de substituição da metilcelulose	46

3.5 Análises por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
3.6 Análises de difração de Raios-X (DRX).....	49
3.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	50
3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	50
3.9 Medidas de Viscosidade.....	51
3.9.1 Determinação da massa molar viscosimétrica das fibras do caroço	54
3.9.2 Determinação da massa molar viscosimétrica para as metilceluloses.	55
3.10 Aplicação da metilcelulose como aditivo para argamassa	55
3.10.1 Preparação da suspensão de metilcelulose (MCD)	55
3.10.2 Preparação da solução de metilcelulose (MCI)	57
3.10.3 Preparação da argamassa	58
3.10.4 Ensaio de índice de consistência.....	61
3.10.5 Determinação de densidade de massa	62
3.10.6 Determinação da retenção de água.....	64
3.10.7 Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração	67
4. Resultados e discussão	69
4.1 Caracterizações do caroço bruto (CB) e do caroço deslignificado (CD).....	70
4.3 Caracterizações por difração de raios-X (DRX).....	84
4.4 Caracterizações por DSC e TGA.....	87
4.5 Resultados de aplicação na construção civil.....	91

5.	Conclusões	97
6.	Referências.....	100
7.	Trabalhos oriundos dessa Tese	113
8.	Propostas de trabalho futuros.....	114

1. Introdução

A polpa de madeira tem sido a principal fonte de celulose, porém a literatura tem apresentado uma série de trabalhos visando o aproveitamento de resíduos de várias atividades agroindustriais. Considerando este aspecto, destaca-se a utilização cada vez mais crescente da celulose extraída de fontes alternativas, tais como o bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz, casca de coco, dentre outras.¹⁻⁵

Devido às condições ambientais adequadas, a fruticultura é uma das principais atividades do agronegócio no Brasil, apresentando desempenho crescente nos últimos anos. Dentre as frutas comercializadas podemos destacar a manga (*Mangifera indica* L.), que vem apresentando uma grande demanda interna. Esta frutífera tem, também, aceitação em escala crescente no mercado internacional, tornando-se, desta forma, um atraente investimento comercial.

A produção mundial de manga em 2001 foi de 25,35 milhões de toneladas. 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.⁶

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. A produção brasileira é diversificada, produzindo várias espécies, tais como: Tommy Atkins, Haden, Keith, Palmer e Ubá.^{7,8}

Assim, podemos destacar a região do Triângulo Mineiro, que somente em Araguari são produzidos aproximadamente 1.300 ton/ano de caroço de manga, sendo consequentemente, uma importante fonte de resíduo cujo potencial para a produção de derivados celulósicos deve ser investigado.⁸

1.1 Produção de manga no Brasil

A manga é uma das frutas mais populares no Brasil, sendo a espécie mais difundida a *Mangifera indica* L. O nome da fruta vem da palavra malayalam *manga* e foi popularizada na Europa pelos portugueses, que conheceram a fruta em Kerala^a quando trocaram-na por temperos.

A mangueira (*Mangifera indica* L.) pertence à classe Dicotiledônea^{bc} e à família Anacardiace^d. O gênero *Mangifera* L. é nativo do sul e sudeste asiático, desde o leste da Índia até as Filipinas, e foi introduzido com sucesso nos países tropicais.¹⁰

Uma das variedades mais comuns no Brasil, principalmente no Estado de Minas Gerais, é a variedade Ubá. Sua árvore possui um porte elevado, podendo atingir mais de 10 m de altura; possui copa arredondada, densa e bem enfolhada. A produção pode chegar a mais de mil frutos por planta. Essa espécie caracteriza-se por apresentar frutos pequenos, polpa macia, firme, doce e fibras curtas e macias, com formato longo, apresentando em média 6,1 cm de maior comprimento transversal e 8,4 cm de

^a Kerala é um dos estados da Índia e situa-se no extremo sudoeste do país.

^cDicotiledôneas ou Magnoliopsidas é uma classe pertencente à divisão Magnoliophyta, ou plantas com flor, cujo embrião (semente) contém dois ou mais cotilédones.

^d Anacardiaceae é uma família botânica representada por 70 gêneros e cerca de 600 espécies. São espécies frutíferas como, por exemplo, a manga e o caju.

comprimento longitudinal, possuindo o peso médio de 126 g e, quando madura, a casca toma a coloração amarelo-claro e a polpa, amarelo-ouro. É uma fruta indicada tanto para consumo “in natura” quanto para a industrialização. Uma das vantagens de sua industrialização é a manutenção da coloração e do aroma após o processamento.¹¹

1.2 Industrialização da Manga e aproveitamento de resíduos

A manga é uma fruta sazonal e sua industrialização tem crescido nos últimos anos como forma de diminuir as perdas no período de safra. A industrialização da manga consiste na produção de sucos, geléias, gomas, compotas e polpas. O fluxograma a seguir mostra a porcentagem de resíduos que são gerados com a industrialização da manga.¹²

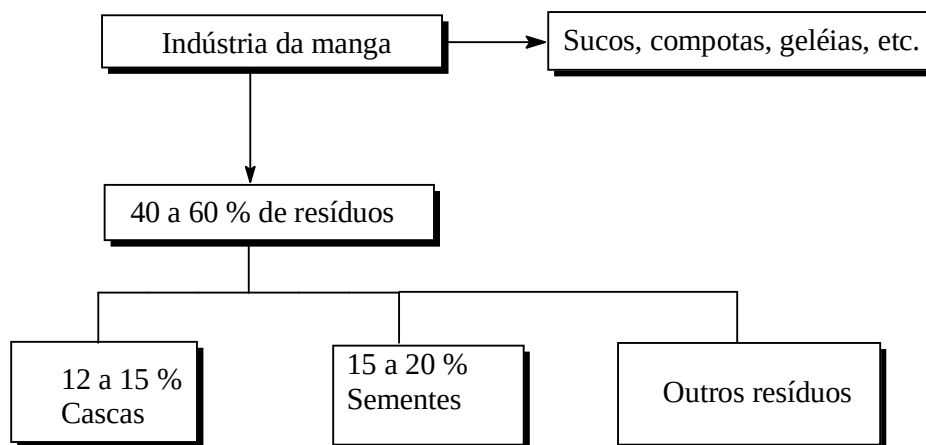


Figura 1. Porcentagem de resíduos gerados com a industrialização da manga..¹²

Os resíduos gerados não podem ser acumulados indefinidamente no local onde foram produzidos e, geralmente, são descartados sem um tratamento prévio, longe da unidade processadora. De acordo com as legislações ambientais, esses resíduos devem

passar por um processamento adequado para não causarem poluição nos locais que são dispensados, gerando um custo extra no processamento.¹³⁻¹⁵ A figura 2 mostra os resíduos gerados a partir do processamento da manga de uma indústria da cidade de Araguari-MG.



Figura 2. Resíduos do processamento da manga de uma indústria de Araguari-MG.

Nesse contexto, os resíduos agroindustriais constituem reservas naturais renováveis, disponíveis em grandes quantidades na natureza e representam uma importante fonte de matérias-primas que podem ser utilizadas em processos químicos. Portanto, o estudo do reaproveitamento desses resíduos da indústria da manga tem um apelo ambiental, o qual deve ser investigado com o objetivo de diminuir o impacto e os custos do processo.^{13,16}

1.3 Reaproveitamento dos resíduos da industrialização da manga

Muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de se reaproveitar os resíduos provenientes do processamento industrial da manga. Nesse sentido, Lima et. al. (2011), avaliaram o potencial do resíduo do farelo de manga nas dietas de Tilápia do Nilo^e.¹⁷ Realizaram um estudo sobre a digestibilidade aparente, desempenho produtivo, rendimento de carcaça, índice hepatossomático, índice de gordura víscero-somática e peso dos órgãos. Os autores utilizaram rações isoproteicas e isoenergéticas com diferentes níveis de inclusão do farelo de resíduo de manga, variando nas proporções de 0, 5, 10 e 15% em massa.¹⁷

Vieira (2007), utilizou o resíduo agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.) de variedade Ubá na alimentação de frangos.¹⁸ Em sua pesquisa foi realizada a caracterização bromatológica do resíduo total, incluindo cascas e sementes, bem como a caracterização físico-química e perfil de ácidos graxos da amêndoa da manga. Foram avaliados os parâmetros de desempenho e perfil bioquímico de frangos de corte quando os mesmos eram tratados com ração misturada com resíduos de manga em níveis de 2,5 a 10,0 % em massa. Segundo os resultados apresentados pelos autores, os frangos tratados com farelo do resíduo de manga apresentaram um desempenho menor em relação aos frangos tratados somente com ração. Porém, apesar do farelo diminuir o desempenho dos frangos nas características avaliadas, o mesmo não apresentou níveis de toxicidade, podendo ser utilizado como alimento dos animais.¹⁵

González e Montoya (2007) estudaram o reaproveitamento do caroço para produção de carvão ativado utilizado em tratamento de água. Estes autores produziram

^e Tilápia do Nilo: peixe de origem africana

carvão ativado a partir do caroço de manga (*mangifera indica* L.) e realizaram medidas de adsorção de azul de metileno e nitrogênio, obtendo, assim, bons resultados.¹⁹

Segundo Sólis-Fuentes e Durán-de-Bazúa (2004), a gordura da amêndoa da semente pode ser usada como substituta parcial da gordura de coco.²⁰ De acordo com a literatura²¹, a amêndoa do caroço possui uma quantidade apreciável de compostos fenólicos que possuem atividades antioxidantes naturais. A amêndoa também possui compostos químicos com atividades antimicrobianas.²²

Apesar da literatura relatar trabalhos sobre o aproveitamento do caroço de manga, não se encontraram pesquisas utilizando-o como fonte de celulose para a produção de derivados celulósicos.

Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa (GRP-UFU) vem utilizando o caroço de manga como fonte de celulose para produção de derivados celulósicos, tais como o acetato de celulose, empregado para produção de membranas assimétricas²³, e a metilcelulose²⁴.

1.4 Principais partes do caroço de manga

Na figura 3 estão representadas as partes que constituem o caroço de manga, o mesmo é composto de duas partes, o tegumento e a amêndoa. O tegumento é a camada externa da semente, ou seja, a casca que cobre a amêndoa, parte principal da semente. A amêndoa apresenta duas partes:

- Embrião - forma a nova planta quando a semente germina.

- Albúmen - contém as substâncias nutritivas que vão alimentar a planta nas primeiras fases de desenvolvimento.

No embrião existe um órgão muito importante chamado cotilédone. É ele que absorve as substâncias nutritivas do albúmen para alimentar a nova planta enquanto ela não tiver raízes nem folhas.

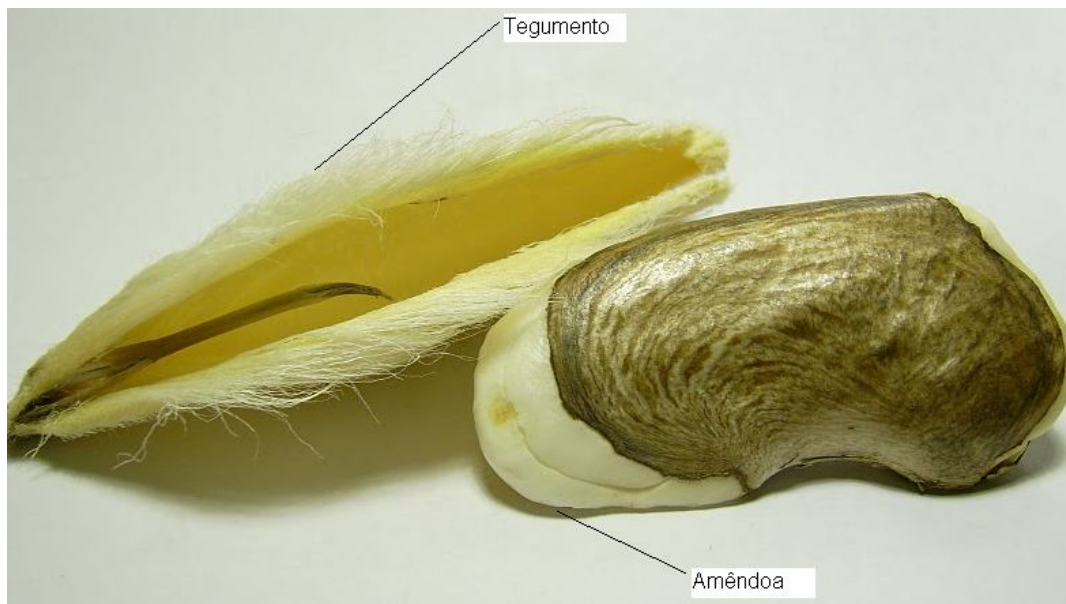


Figura 3. Representação das partes que compõem o caroço de manga.²⁵

A composição química do caroço pode variar de acordo com a espécie da manga. As sementes geralmente representam 11,69 % do peso total da fruta, enquanto a amêndoa e as cascas representam 5,58% e 16,11%, respectivamente.²⁰ O epicarpo (tegumento) contém elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina.¹⁸

A amêndoa é composta por amido, celulose, hemicelulose, lignina e ácidos graxos, como oléico, esteárico, palmítico e linoléico.²⁰

González e Montoya (2007) quantificaram esses constituintes em sementes de mangas utilizadas para produção de carvão ativado.¹⁹ A tabela 1 exhibe os resultados das

análises de lignina, amido, hemicelulose e celulose da amêndoa e do tegumento. A parte externa é constituída, em sua maior parte por celulose, enquanto a interna, por hemicelulose.

Tabela 1. Constituição da parte interna e externa do caroço de manga.¹⁹

	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Amido(%)</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>
Parte externa (tegumento)	15,6	0,2	39,4	25,6
Parte interna (amêndoa)	52,4	18,0	14,5	3,8

1.5 Os principais constituintes do caroço de manga

Os principais constituintes do caroço de manga de interesse nesse trabalho são a celulose, polioses e lignina. A seguir será realizada uma breve revisão sobre esses compostos, bem como a sua importância para esse trabalho.

1.5.1 Celulose

A celulose, um polímero com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal constituinte das plantas. Devido ao grande número de aplicações, é indispensável para a indústria de uma forma geral. Além das plantas, a celulose também pode ser encontrada em bactérias e algas, mas em menor proporção. Estima-se que sua produção anual

esteja em torno de 10^7 a 10^{12} toneladas. Devido à grande quantidade de resíduos, contendo celulose, gerados a partir da produção de biocombustíveis, tais como etanol e biodiesel, a celulose é considerada uma matéria-prima inesgotável.^{26,27}

Geralmente, a celulose é encontrada em plantas combinada com a lignina e outros polissacarídeos chamados de hemiceluloses. A figura 4 exibe a estrutura básica da celulose, na qual podemos visualizar a representação das unidades de D-glicose ligadas por meio de ligações glicosídicas β (1,4), ou seja, as moléculas de β -D-glicose estão covalentemente ligadas por meio de funções acetais entre o grupo hidroxila (OH) do átomo de carbono (C-4) e o átomo de carbono (C-1). Cada unidade básica possui um comprimento de 1,03 nm.²⁶

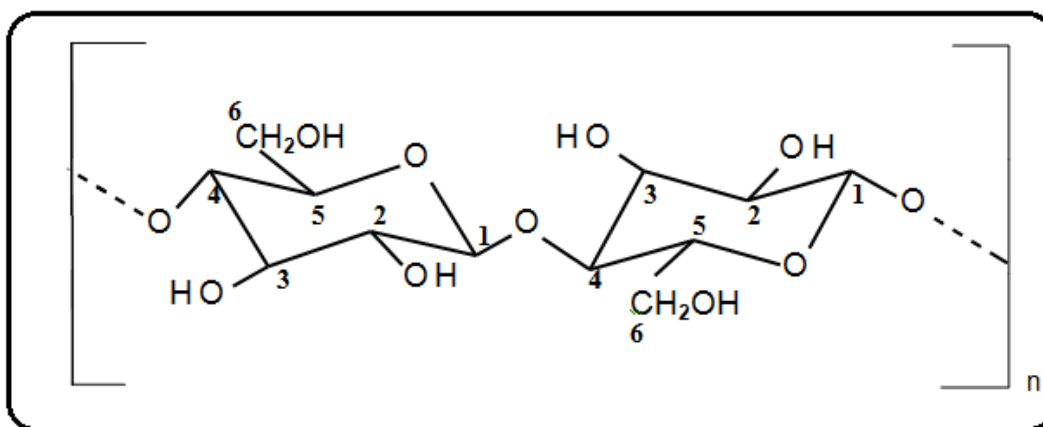


Figura 4. Estrutura esquemática da celulose.

O tamanho da cadeia da celulose é determinado pelo número de unidades de anidroglicose (peso molecular = 162 g.mol^{-1}). O termo “n”, portanto, refere-se ao número de unidades de anidroglicose repetidas numa molécula de celulose e é comumente designada como Grau de Polimerização (GP). O peso molecular da celulose, portanto, é igual para todos os propósitos práticos a $162 \times \text{GP}$.²⁸

Os grupos hidroxila, três por unidade de glicose, estão ligados na posição equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão na posição vertical (axial).²⁷

As hidroxilas dos C-2, C-3 e C-6 podem sofrer reações semelhantes a dos alcoóis primários e secundários. A hidroxila ligada ao carbono (C-6) é mais reativa que a do carbono (C-2) e essa, por sua vez, é mais reativa que a hidroxila do carbono 3 (C-3). A diferença de reatividade da hidroxila do C-6 se deve ao fato desse carbono ser primário, enquanto o C-2 e C-3 são carbonos secundários. Já a hidroxila do C-3 é menos reativa, pois a mesma está envolvida em ligações de hidrogênio intramolecular mais fortes.²⁷

Os grupos hidroxilas (OH) são os principais responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio em função do seu posicionamento na unidade anidroglicosídica. Existem ligações de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações intramoleculares responsáveis por certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações intermoleculares.^{26,27} Esse arranjo de ligações de hidrogênio intra e intermolecular pode ser observado na figura 5.

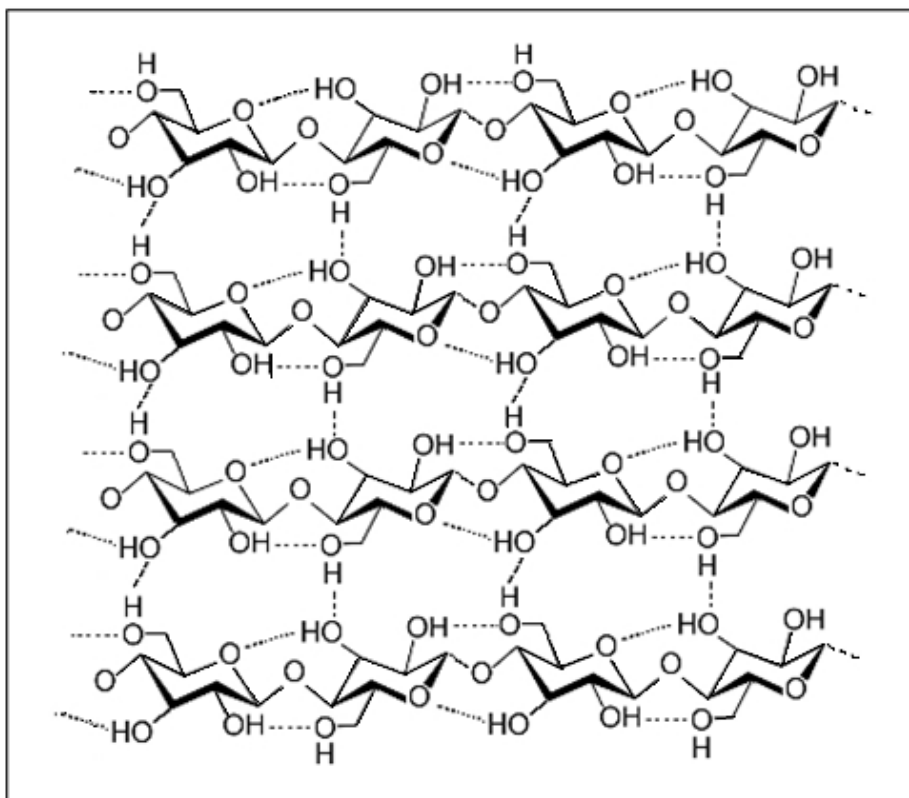


Figura 5. Esquema representando as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares da celulose.²⁹

As ligações de hidrogênio resultam em uma forte interação entre as moléculas de celulose, formando um arranjo compacto. A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por análise de difração de raios-X e por métodos baseados na absorção de luz infravermelha polarizada.²⁷ Estudos indicaram que a celulose nativa é parcialmente cristalina e o grau de cristalinidade medido por difração de raios-x varia de 50 a 70%. Como demonstrado na figura 6, as estruturas primárias formadas pelas ligações de hidrogênio são chamadas de microfibrilas. A partir desse arranjo inicial, as microfibrilas se unem para formar as fibrilas, dando origem a regiões altamente ordenadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As fibrilas, por sua vez, se unem para formar as fibras celulósicas.^{26,28}

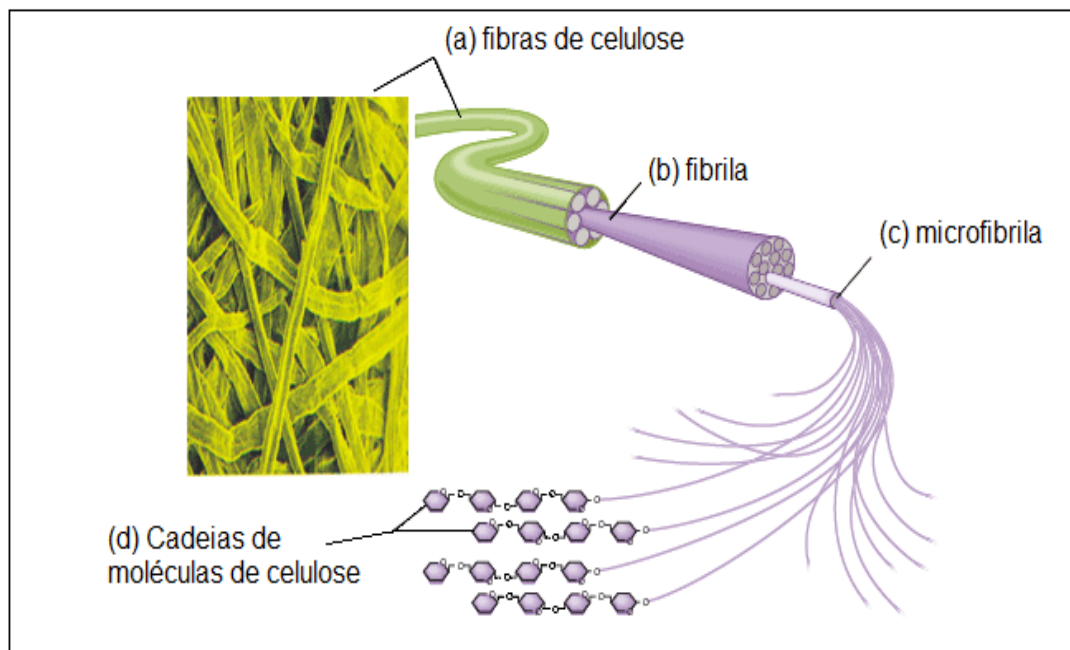


Figura 6. Esquema dos vários níveis morfológicos da celulose. (a) fibras de celulose (b) Macrofibrilas, ou fibrilas, que compõem cada fibra. (c) Cada macrofibrila é composto de feixes de microfibrilas. (d) microfibrilas, por sua vez, são compostas de feixes de cadeias de celulose.³⁰

Devido à existência dessa estrutura complexa, ou seja, agregação de fibrilas, regiões cristalinas e as ligações intermoleculares e intramoleculares, a celulose geralmente possui pouca acessibilidade e, como consequência, é insolúvel na maioria dos solventes e possui uma baixa reatividade na forma nativa.²⁸

Portanto, a reatividade da celulose, a eficiência das reações e as propriedades dos materiais celulósicos modificados são influenciadas diretamente pelas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, pela cristalinidade, pelo tamanho do cristal, estruturas do cristal, interações com água, massa molar e distribuição de massa molar, presença de ligninas e hemiceluloses, forma e tamanho das fibras celulósicas de origem.²⁸

1.5.2 Lignina

As ligninas (do latim, *lignum*, madeira) são macromoléculas tridimensionais que conferem rigidez à parede celular e atuam como um composto de ligação da celulose e polioses, gerando uma estrutura resistente a impacto, compressão e dobra. Esses compostos podem ser considerados como um material macromolecular amorfo formado pela polimerização desidrogenativa de três alcoóis: cumarílico(I), coniferílico(II) e sinapílico(III). A figura 7 apresenta as estruturas dos três precursores da lignina.³¹

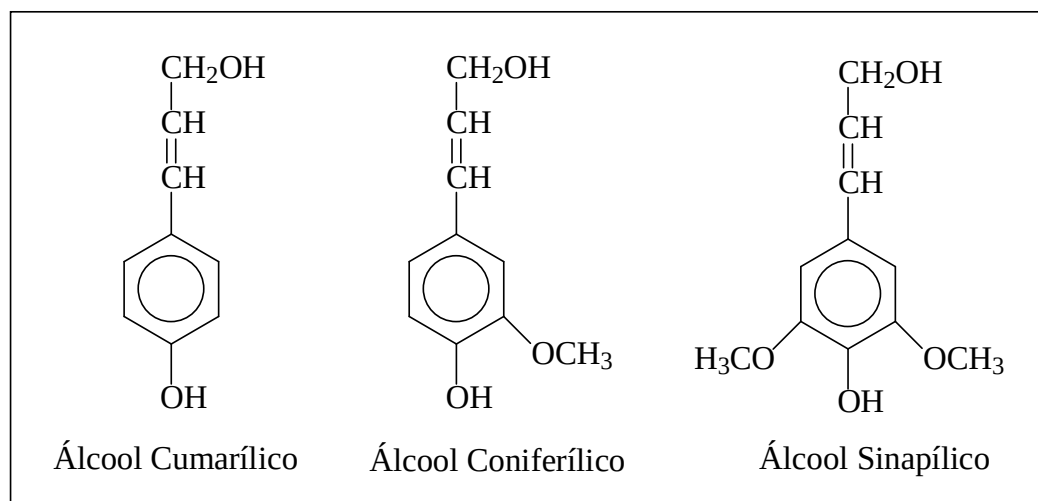


Figura 7. Estruturas esquemáticas dos alcoóis precursores das ligninas.

Diferentemente de outros polímeros naturais como a celulose, as ligninas apresentam uma estrutura macromolecular cujas unidades monoméricas não se repetem de modo regular. Além do mais, estas últimas encontram-se entrelaçadas por diferentes tipos de ligações químicas.³²

A estrutura das ligninas pode ser diferente, dependendo de sua localização no vegetal, havendo a contribuição de fatores topoquímicos, que influenciam em sua formação. Esses fatores podem afetar a quantidade relativa da ocorrência e a estrutura das ligninas.³³ A estrutura da lignina pode ser representada por modelos, como o mostrado na figura 8, que devem ser vistos apenas como veículos de ilustração dos tipos e modos de ligação dos elementos estruturais.

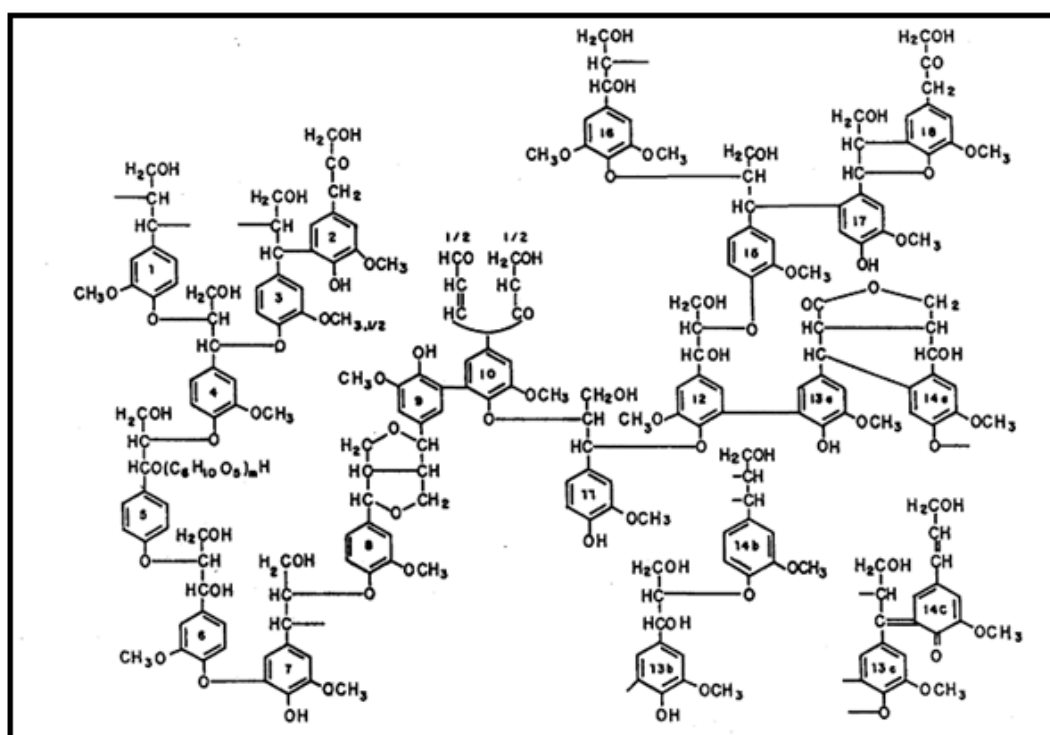


Figura 8. Estrutura proposta para a lignina de *Picea abies* (madeira mole).³⁴

1.5.3 Polioses

As polioses são constituídas por uma mistura de polissacarídeos poliméricos de baixa massa molar, os quais estão intimamente ligados à celulose nos tecidos das

plantas. As polioses também são denominadas como hemiceluloses e os dois termos são utilizados sem distinção. As polioses diferem da celulose porque enquanto essa última contém somente a D-glicose como unidade fundamental, nas hemiceluloses podem aparecer outros açúcares em proporções variadas. As seguintes unidades de açúcares podem aparecer nas polioses: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-metilglucourônico (Figura 9).³³

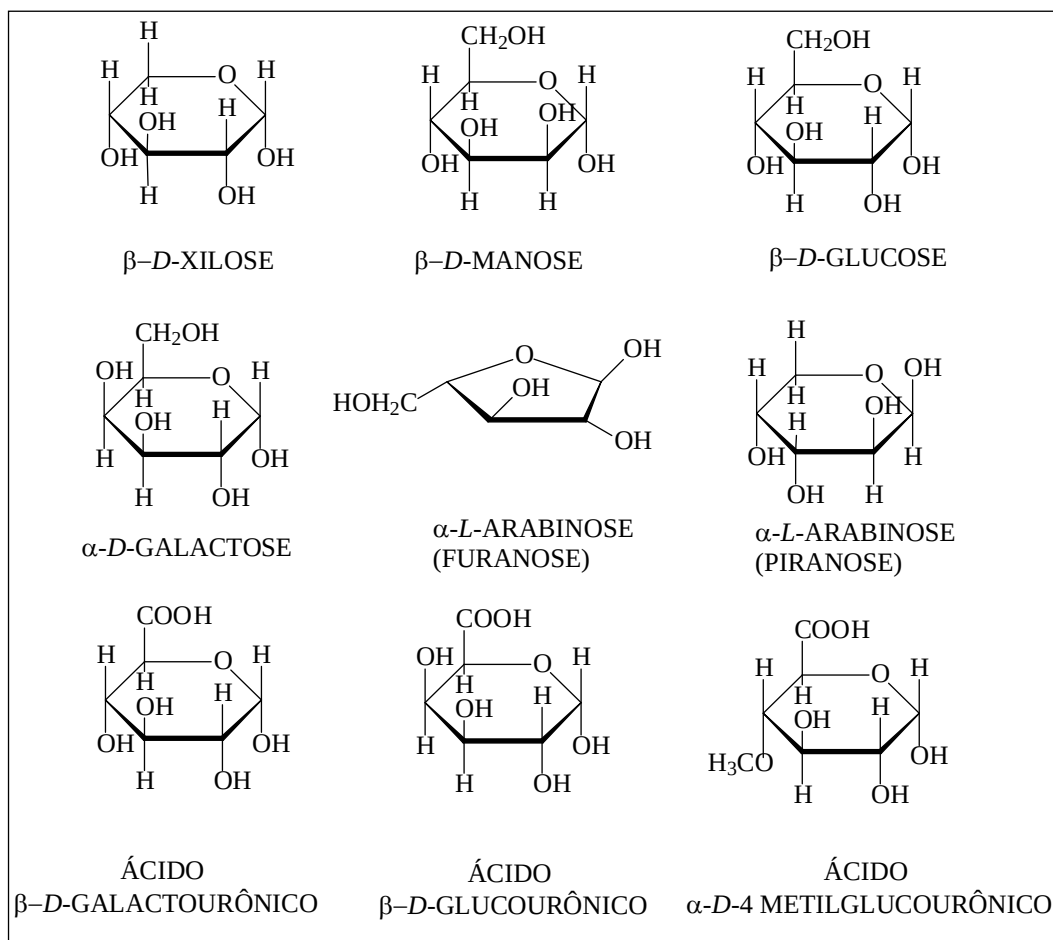


Figura 9. Unidades básicas das hemiceluloses.

As unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses podem conter cinco átomos de carbono, sendo denominadas pentoses, ou seis átomos de carbono, sendo denominadas hexoses. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas, e os formados por hexoses, hexosanas. 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.³⁵

1.6 Derivados de celulose

A polpa de madeira é a mais importante fonte de matéria-prima na produção de celulose. Do total da polpa de celulose produzida a partir da madeira, grande parte é destinada à produção de papel e papelão, sendo que aproximadamente 2% são usadas na produção de fibras e filmes de celulose regenerada, assim como na síntese de um grande número de ésteres e éteres.³⁶ Porém, a utilização da celulose obtida a partir de resíduos agroindustriais tem sido citada em vários trabalhos na literatura³⁷⁻⁴² como uma fonte alternativa de celulose.

A figura 10 traz alguns exemplos de derivados de celulose produzidos industrialmente e separados quanto à função química e quanto à sua solubilidade em água e em solventes orgânicos.

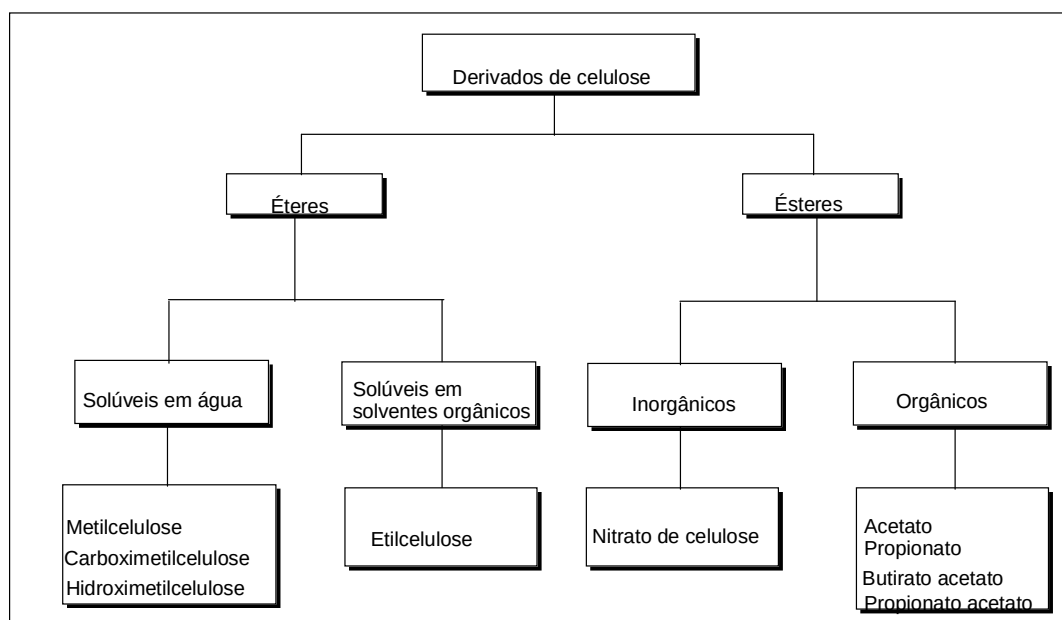


Figura 10. Principais éteres e ésteres derivados de celulose.⁴³

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 de sódio, hidroxietilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose e metilcelulose. 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.⁴⁴ 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.⁴⁴

Os éteres de celulose são polímeros produzidos a partir da alquilação da celulose, e a propriedade primordial para o grande número de aplicações está relacionada à solubilidade em água.^{43,44} A tabela 2 traz exemplos de derivados de celulose produzidos industrialmente, a produção anual e a solubilidade quanto ao grau de substituição (GS)^f.

^f **O grau de substituição** (DS do inglês, ou GS) refere-se, dentre as estruturas de repetição, ao número de substituições que ocorre em média de alguns de seus substituintes, resultando em um polímero modificado.

Tabela 2. Produção anual de éteres de celulose e solubilidade de acordo com o GS.^{43,44}

Derivado de celulose	Produção anual (toneladas)	Grupo funcional	Grau de substituição (GS)	Solubilidade
Metilcelulose (MC)	150.000	-CH ₃	0,4 -2,6	NaOH 4 %
			1,3 – 2,6	Água Fria
			2,5 – 2,9	Solventes orgânicos
Carboximetilcelulose (CMC)	300.000	-CH ₂ COONa	0,5 – 2,9	Água
Etilcelulose (EC)	4.000	-CH ₂ CH ₃	0,5 – 0,7	NaOH 4 %
			0,8 – 1,7	Água fria
Hidroetilcelulose (HEC)	50.000	-CH ₂ CH ₂ OH	0,1 – 0,5	NaOH 4 %
			0,6 – 1,5	Água

Fazendo uma leitura da tabela, podemos notar que a carboximetilcelulose é o éter que tem maior produção anual, seguido da metilcelulose. A produção desses éteres é justificada pela gama de aplicação em que são empregados.

Esses polímeros possuem a propriedade de mudar a reologia de soluções e formulações à base de água. Nesse sentido, eles 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, tais como indústrias de

alimentos, produção de argamassas, indústria farmacêutica, recuperação de petróleo, indústria de tintas, cerâmica, têxtil etc.⁴⁵⁻⁵²

1.6.1 Eterificação da celulose

A grande dificuldade de produzir derivados de celulose está no fato da celulose apresentar baixa solubilidade na maioria dos solventes. Como discutido anteriormente, a baixa solubilidade da celulose se deve a dois fatores. Primeiro, os grupos hidrofílicos ao longo da cadeia estão envolvidos em ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular que impedem a interação com os solventes. E segundo, a estrutura cristalina diminui a acessibilidade dos solventes.⁴³

Os poucos solventes utilizados para dissolver a celulose são baseados nos complexos de cobre-amina: como o hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina em alguns sistemas solventes como o sistema composto por N, N- dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl).⁵³ No caso do hidróxido de cupramônio e do cuproetilenodiamina 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.

A obtenção de derivados, tais como os éteres e ésteres, torna o polímero solúvel em solventes convencionais, ampliando suas aplicações. Os derivados de celulose possuem propriedades químicas e físicas fortemente influenciadas pelo tipo de substituinte, uniformidade e grau de substituição dentre outros fatores.

Os éteres de celulose são produzidos pela reação entre celulose purificada e um reagente alquilante em condições heterogêneas ou homogêneas. Geralmente, a síntese ocorre na presença de uma base como o hidróxido de sódio e um solvente inerte.

A maior parte dos derivados é produzida por meio da celulose no estado sólido ou no estado expandido (reação heterogênea). A expansão das cadeias é necessária para aumentar a acessibilidade na estrutura do polímero.²⁸

Para as reações heterogêneas, a acessibilidade e a reatividade dos grupos hidroxila são claramente determinadas pelas etapas de ativação que envolvem a quebra das ligações de hidrogênio por meio das fibras de celulose com soluções alcalinas. Esse processo de tratamento das fibras é chamado de mercerização.²⁸

A mercerização consiste no tratamento das fibras celulósicas com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH). A figura 11 representa a interação entre as hidroxilas das unidades glicosídicas e o hidróxido de sódio.

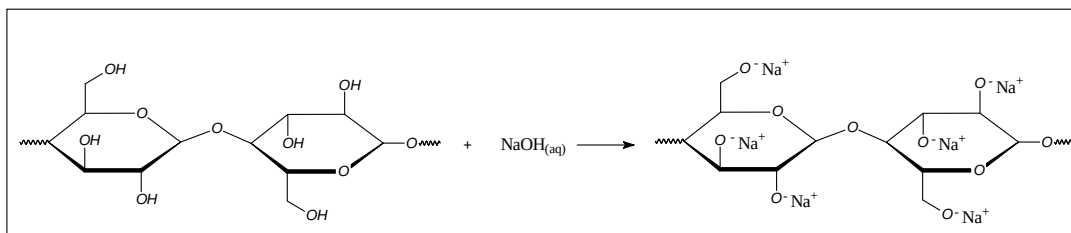


Figura 11. Esquema representando a reação entre hidróxido de sódio e celulose.

A interação das fibras com solução de NaOH altera a estrutura fina, a morfologia e a conformação das cadeias de celulose. Esse processo aumenta a acessibilidade da fibra por meio da conversão irreversível da celulose I em celulose II. Essa mudança é decorrente do fato de que o grupo hidroximetila ($-\text{CH}_2\text{OH}$) pode assumir diferentes conformações, gerando duas estruturas diferentes de empacotamento das cadeias de celulose em um mesmo cristal.²⁸

Durante este processo, ocorre o alisamento da fibra e a diminuição do índice de cristalinidade, além de uma reorganização dos microporos presentes na estrutura da fibra. Ao final do processo, a celulose mercerizada se torna mais acessível aos reagentes de síntese. A etapa de mercerização é utilizada nos processos de produção de éteres de celulose, tais como a carboximetilcelulose, a hidroxietilcelulose e a metilcelulose. Uma breve descrição desses éteres é realizada a seguir.

1.6.2 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero aniônico derivado da celulose que normalmente é comercializada na forma sódica (sal de sódio), ou seja, como carboximetilcelulose de sódio. Em soluções, a CMC contribui para a formação de gel e para a retenção de água, além de apresentar propriedades de polieletrólito. Sua gama de aplicações se deve, principalmente, por apresentar solubilidade em água em um grande intervalo de grau de substituição (GS). A presença de substituintes com grupos $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC solubilidade em água a frio. Geralmente, a CMC apresenta solubilidade com GS a partir de 0,6, porém depende da granulometria, ou seja, o produto moído dissolve mais facilmente. A solubilidade é inversamente proporcional ao peso molecular e proporcional ao GS.⁴⁴

A CMC pode ser obtida por meio da reação da celulose mercerizada com o monocloroacetato, (figura 12).

No processo, a celulose mercerizada interage com o monocloroacetato de sódio em uma reação de substituição para produzir a carboximetilcelulose.

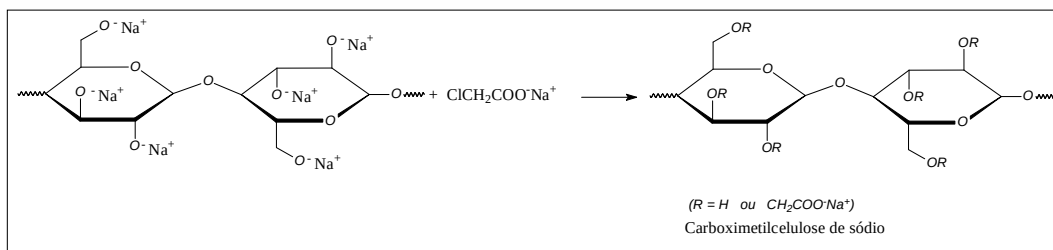


Figura 12. Equação química representando a formação da carboximetilcelulose.

1.6.3 Hidroxietilcelulose (HEC)

A hidroxietilcelulose (HEC) é um polímero não iônico e é produzida com vários intervalos de GS. Com baixos graus de substituição, GS de 0,05 a 0,5, a HEC é solúvel apenas em acáli aquosos, porém a solubilidade aumenta com o GS. Com GS acima de 1,5, o polímero é solúvel em água quente e fria e insolúvel em hidrocarbonetos. A HEC geralmente é comercializada com GS que varia de 1,5 a 2,5.⁴⁴

A HEC é produzida pela reação da celulose mercerizada com o óxido de etileno sob altas pressões. A equação química que representa o processo é descrita na figura 13.

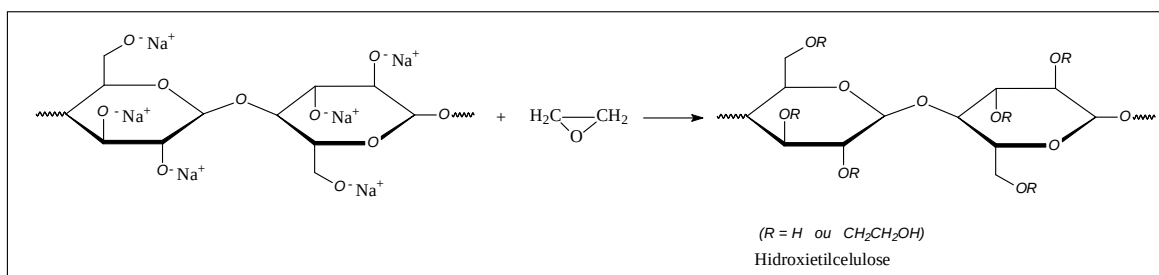


Figura 13. Equação química da reação para produção de hidroxiethylcelulose.³²

1.6.4 Metilcelulose (MC)

A metilcelulose, objeto de estudo desse trabalho, é um metil éter que pode ser produzido por meio da reação entre celulose em meio alcalino e um agente metilante, como iodeto de metila, cloreto de metila ou dimetilsulfato (DMS).⁵⁴⁻⁵⁶ A estrutura esquemática da metilcelulose está representada na figura 14.

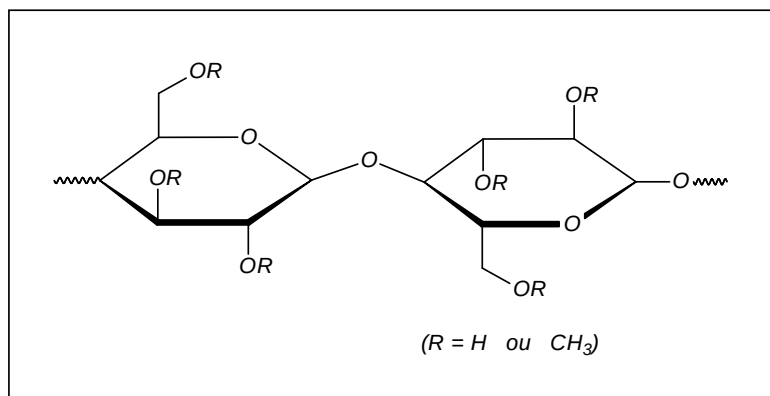


Figura 14. Estrutura da metilcelulose (MC).

A metilcelulose pode ser produzida com diferentes GS, alterando-se as condições de síntese, como o tempo de reação ou o agente metilante.⁵⁷ A figura 15 representa a reação entre a celulose e o dimetilsulfato.

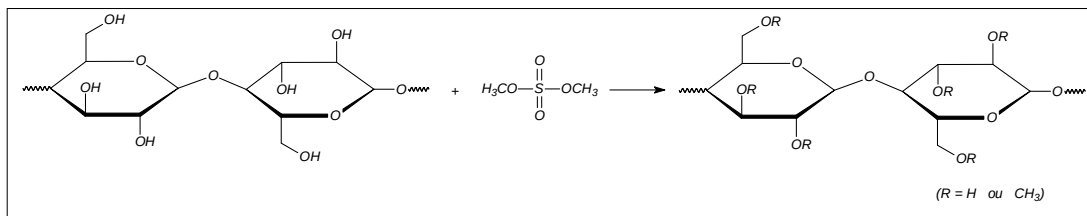


Figura 15. Reação esquemática da metilação da celulose com dimetilsulfato.

A aplicação da metilcelulose está diretamente relacionada com o grau de substituição (GS), peso molecular, distribuição dos substituintes ao longo da cadeia e grau de polimerização. Esses fatores influenciam em suas propriedades físicas, como a solubilidade em água.^{54,57} A solubilidade também está relacionada com a distribuição do peso molecular do polímero.

A metilcelulose (MC) possui extensa aplicação na indústria farmacêutica, alimentícia, petroquímica, construção civil dentre outras.^{46,47,57,58} A MC é utilizada como surfactante devido à presença de ambos os grupos hidrofílicos (-OH) e grupos hidrofóbicos (-OCH₃) em suas cadeias. Devido a suas propriedades de retenção de água, é utilizada na composição de argamassas, tintas à base d'água e adesivos.⁵⁸ Na indústria farmacêutica é utilizada na composição de colírios para tratar doenças do olho e como aditivo de medicamentos e cosméticos. Nessa área, a metilcelulose é ainda usada como componente de revestimento, liberação controlada de drogas, controlador de viscosidade, preenchimento de comprimidos e cápsulas.^{49, 58-64} Na indústria de alimentos, uma das mais conhecidas aplicações está baseada na capacidade de formação de gel e o seu uso nas formulações de batter (solução de empanamento) em base seca.⁵⁸

1.7 Aplicações da metilcelulose na construção civil

Uma das aplicações da metilcelulose é como aditivo de argamassa utilizada em construção civil. Segundo a ABNT, argamassa de revestimento é um produto originado pela “mistura homogênea de aglomerante(s) inorgânico(s), agregado(s), miúdo(s) e água com ou sem aditivos, com propriedades de aderência e endurecimento”.⁶⁵ A partir dessa definição inicial surge as subdivisões dos tipos de argamassa que são classificadas de acordo com a natureza do aglomerante, tipo de aglomerante, número de aglomerantes, propriedades específicas, função no revestimento e forma de preparo ou fornecimento. Mais recentemente, a NBR 14081⁶⁶ definiu argamassa colante industrializada como:

“Produto industrializado no estado seco, composto de cimento Portland, agregados minerais e aditivos químicos que, misturados com água, formam uma massa viscosa, plástica e aderente empregada no assentamento de placas cerâmicas e para revestimento.”

Argamassas para assentamento de cerâmicas e revestimento ou argamassas colantes têm sido largamente modificadas com polímeros naturais ou sintéticos. As argamassas aditivadas começaram a ser utilizadas na década de 60 na Europa e nos Estados Unidos.

As propriedades das argamassas para revestimento dependem das características dos materiais constituintes, da proporção entre os mesmos e do processo de mistura e execução do revestimento, assim como, também podem interferir a natureza da base e as condições do ambiente. Desta forma, algumas propriedades devem ser avaliadas em conjunto com a base, assim como, de acordo com a função que irão desempenhar e das condições de exposição.^{67,68}

Com relação às propriedades no estado fresco, deve-se considerar a trabalhabilidade, a massa específica aparente e o teor de ar incorporado, bem como, a retenção de água, a consistência e a aderência.⁶⁸ A figura 16 representa as propriedades.

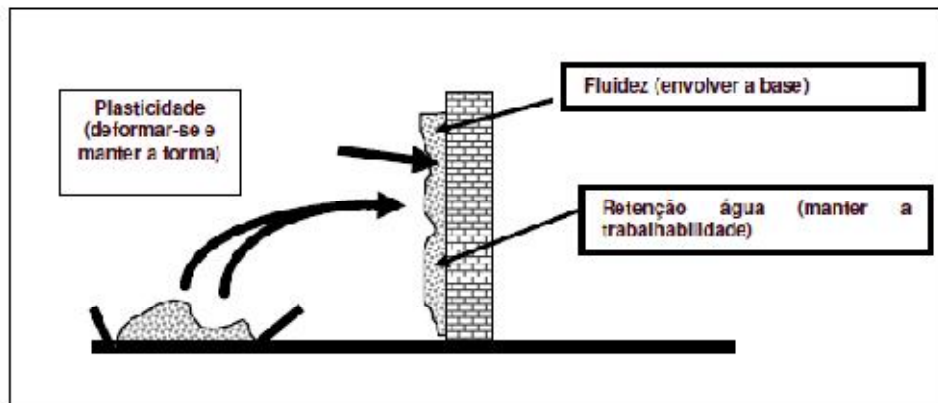


Figura 16. Propriedades no estado fresco da argamassa.⁶⁸

Uma breve discussão sobre as principais propriedades da argamassa é realizada a seguir.

1.7.1 Trabalhabilidade

A trabalhabilidade é definida como a facilidade de se manipular a argamassa. Em argamassas de revestimento, o conceito de trabalhabilidade também inclui a capacidade de proporcionar uma boa aderência ao substrato e facilidade de acabamento superficial, influenciando deste modo em propriedades no estado endurecido. A trabalhabilidade é resultante de outras propriedades, como a consistência, plasticidade,

coesão, tixotropia^g e retenção de água, onde alguns autores ainda consideram a exsudação^h, tempo de pega e adesão inicial.⁶⁹

1.7.2 Densidade de massa

A densidade de massa da argamassa é obtida determinando-se a razão entre a massa da argamassa e o seu volume a uma dada temperatura. A densidade pode ser absoluta ou aparente. O método para determinar a densidade de massa da argamassa de assentamento e revestimento no estado fresco é estabelecido pela NBR 13278.⁷⁰

A densidade de massa da argamassa indica o teor de ar existente na mistura e a facilidade de aplicação uma vez que, quanto menor a densidade de massa, essa se apresentará mais propícia a fornecer um menor esforço para sua aplicação.⁶⁹

A presença de vazios na argamassa são consequências do ar aprisionado, ou mesmo incorporado, ou ainda, espaços resultantes da evaporação do excesso de água, sendo dependentes da distribuição granulométrica e empacotamento das partículas mais finas da mistura, formas dos grãos e dosagem.

O teor de ar equivale à quantidade de ar existente em certo volume de argamassa. O ar aprisionado corresponde a uma bolha de ar, cuja forma é irregular, não estável, resultante do aprisionamento durante a mistura da argamassa. O ar incorporado

^g Tixotropia é a designação dada para o fenômeno no qual um colóide muda sua viscosidade do seu estado de gel para sol ou sol para gel.

^h Exsudação, em engenharia de construção de estruturas de concretos ou similares, é o termo usado para designar o fenômeno migratório das águas existentes na composição do material aplicado em seu processo de cura.

são bolhas de ar estáveis com aspecto de esferas microscópicas, resultantes, principalmente, do efeito do emprego de aditivo incorporador de ar.

Ohama (1998) observou em seus estudos uma maior incorporação de ar durante a mistura de uma argamassa, cujo aditivo estava presente.⁷¹ O teor de ar de uma argamassa pode ser também incrementado com a presença dos éteres de celulose.

Para argamassa de revestimento produzida sem aditivos (cimento, cal e areia, por exemplo) o teor de ar geralmente encontrado está em torno de 2 a 5% do volume total. Ainda, para esse tipo de argamassa, o tempo de mistura não influencia significativamente no teor de ar gerado.⁷¹

No entanto, ao se empregar aditivos incorporadores de ar, os teores de ar encontrados são geralmente bem maiores. Vários fatores influenciam no teor de ar gerado, tais como: a dosagem e o tipo do aditivo incorporador, teor de água, tipo e teor de cimento, tempo de mistura, temperatura, tipo e teor de agregado miúdo e materiais finos. É sabido que o teor de ar incorporado proporciona influências significativas, tanto no estado fresco (na argamassa) quanto no estado endurecido (revestimento).

A NBR 13278⁵⁴ prescreve que o cálculo da densidade de massa (A) no estado fresco é realizado por meio da seguinte equação:

$$A = \frac{M_c - M_v}{V_r} \quad (1)$$

Onde:

M_c = massa do recipiente cilíndrico de PVC, contendo argamassa de ensaio, em g;

M_v = massa do recipiente cilíndrico de PVC vazio, em gramas;

V_r = volume do recipiente cilíndrico de PVC, em cm^3

1.7.3 Retenção de água

A retenção de água corresponde à propriedade que confere à argamassa a capacidade dessa não alterar seu comportamento reológico de modo a comprometer propriedades de trabalhabilidade, mantendo-se aplicável por um período máximo de tempo quando sujeita a solicitações que provoquem perda de água, seja ela por evaporação, sucção do substrato ou reações de hidratação.

Em argamassas para revestimento, a retenção de água influencia no tempo disponível para sua aplicação, regularização e desempenho, assim como, afeta algumas propriedades no estado endurecido ao influenciar nas reações dos aglomerantes durante a cura, porém, esta propriedade pode variar em função das condições do ambiente e das características de absorção da base. A retenção de água está relacionada com a retenção de consistência porque a argamassa tende a conservar a água necessária para molhar a superfície dos materiais, possibilitando que as reações de hidratação dos aglomerantes se processem.⁷²

A retenção de água também influencia na retração por secagem, que é uma das principais causas de fissuração das argamassas no estado endurecido devido à velocidade de evaporação da água de amassamento, prejudicando a durabilidade do revestimento.⁷² A determinação da retenção de água pode ser avaliada pelo método da norma NBR 13277.⁷³

1.7.4 Índice de consistência

Normalmente, a trabalhabilidade é caracterizada por meio do índice de consistência, ocorrendo, muitas vezes, o equívoco de adotar os termos trabalhabilidade, plasticidade e consistência como sinônimos.⁷⁴

A consistência é resultante das ações de forças internas, como coesão e ângulo de atrito interno e viscosidade, que condicionam a mudança de forma da mistura. Desta forma, o teor de água, a adição de aditivos, a forma e a textura dos grãos dos agregados, assim como a granulometria afetam a consistência.

O índice de consistência das argamassas pode ser determinado segundo a norma NBR.⁷⁵ O ensaio é realizado enchendo-se um molde cônico, disposto sobre a mesa de consistência (flow table), com argamassa fresca, convenientemente adensada. O molde é retirado e após a argamassa é submetida a um esforço dinâmico, impelido por uma sequência de 30 golpes desferido em um período de 30 segundos, produzidos por uma peça excêntrica acoplada a parte inferior da mesa. A média de duas medidas de diâmetros ortogonais, em milímetros, da argamassa deformada após a ação mecânica descrita, define o índice de consistência.

1.7.5 Resistência potencial à aderência

A resistência potencial à aderência está ligada às propriedades adesivas da argamassa em relação ao substrato. Portanto, aderência é a capacidade que confere à argamassa a resistência aos esforços de tração que ocorrem devido à movimentação da base.

A aderência pode ser modificada com a introdução de aditivos que possuem a capacidade de melhorar a aderência das argamassas. Os aditivos são substâncias à base de polímeros e resinas. A introdução destes produtos se apresenta como uma opção para revestimento em bases que necessitam de uma alta aderência.⁷⁴

1.8 Aditivos

Os aditivos são materiais adicionados à argamassa ou ao concreto, além da água, agregados e cimentos hidráulicos. Esses materiais são empregados nas argamassas com o objetivo de modificar suas propriedades nos estados fresco e/ou endurecido (NBR 13529).⁷⁶ Os aditivos modificam as propriedades físico-químicas da argamassa ou do concreto com a finalidade de melhorar e facilitar a confecção, o lançamento e a aplicação, eliminando os efeitos indesejáveis como segregação, fissuramento, bolhas, melhorando as características de resistência mecânica, impermeabilidade, aparência e durabilidade. O fluxograma representado pela figura 17 mostra os tipos de polímeros frequentemente utilizados como aditivos para argamassa e concreto.

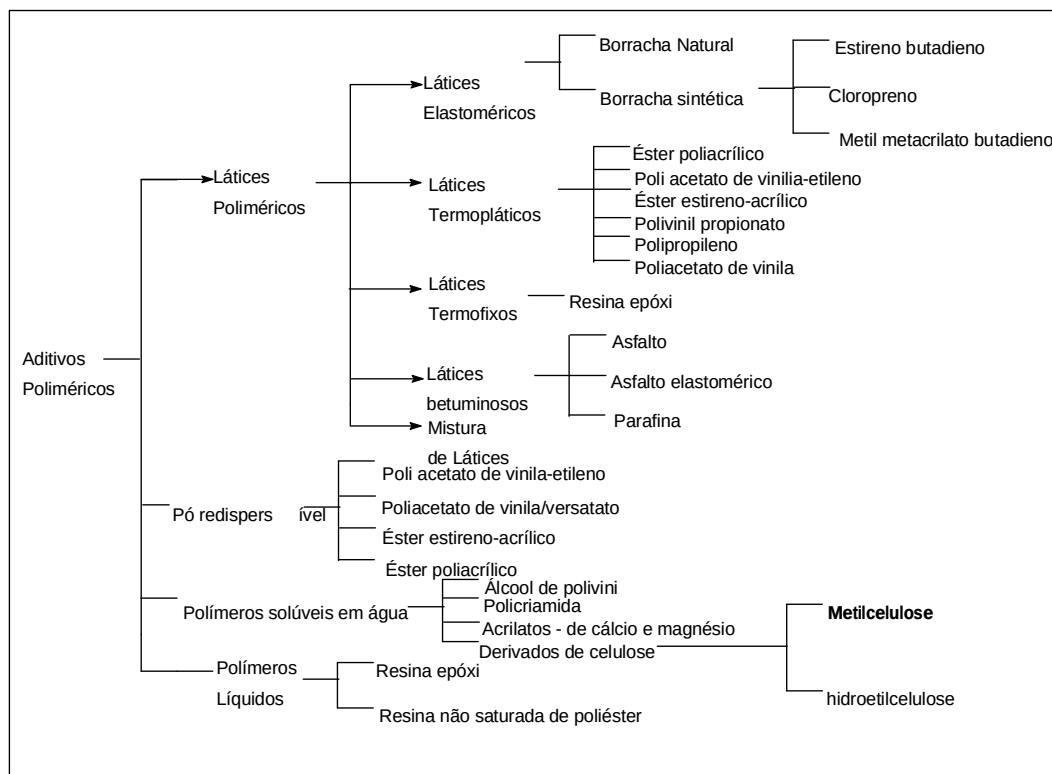


Figura 17. Tipos de aditivos para argamassa e concreto.⁴³

Segundo Ohama (1998), os aditivos poliméricos são, em geral, classificados em quatro principais tipos: Láticesⁱ poliméricos (dispersões), pó redispersível, polímero solúvel em água (monômero) e polímeros líquidos. Estes materiais também podem ser chamados de modificadores de cimento, onde sua principal finalidade é modificar ou melhorar propriedades como: resistência, deformabilidade, adesão, impermeabilidade e durabilidade.⁷¹

Os polímeros, como os derivados de celulose, estão sendo atualmente muito utilizados na produção de argamassas colantes para revestimento. Dentre esses polímeros, podemos destacar os aditivos retentores de água, que são usualmente

ⁱLátices são polímeros produzidos pelo processo de polimerização em emulsão, que consiste na mistura de um ou mais monômeros com água, estabilizador e um catalisador, exceto a resina epóxi.

utilizados na forma de solução e pós redispersíveis em água, que quando solúveis em água produzem um aumento considerável na viscosidade e na retenção de água dos sistemas em que são adicionados. Fazem parte dessa categoria os polímeros: metilcelulose (MC), carboximetil celulose (CMC), hidroxietilcelulose (HEC), metilhidroxietilcelulose (MHEC) e metilhidroxipropil celulose (MHPC).⁷⁷

A metilcelulose, assim como outros éteres citados anteriormente, é introduzida em formulações de argamassas industriais para melhorar a trabalhabilidade da massa fresca e a aderência ao substrato.^{78,79} Além disso, essas macromoléculas causam um aumento significativo na capacidade de retenção de água e na viscosidade da pasta. 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 frequentemente usados para produzir argamassas para assentamento de azulejos.^{77,80}

A modificação na viscosidade da fase aquosa da mistura afeta a cinética de hidratação e as propriedades da argamassa no estado fresco e, como consequência, no estado endurecido.⁷⁷

Khayat (2006) descreve que os éteres de celulose podem agir nas características da argamassa por adsorção, associação e entrelaçamento.⁷⁸ No processo de adsorção, as moléculas poliméricas interagem com as moléculas de água, adsorvendo e fixando parte da água do sistema e expandindo-se. Na associação, surgem forças de atração entre moléculas adjacentes nas cadeias poliméricas, restringindo ainda mais a locomoção da água, causando a formação de gel e aumentando a viscosidade.⁷⁸

E por último, quando em concentrações muito altas do polímero e sob baixas tensões cisalhantes de mistura, as cadeias poliméricas podem se entrelaçar, resultando

em aumento da viscosidade aparente. Com maiores tensões de cisalhamento, esse entrelaçamento pode desaparecer, resultando em fluidificação. Esse comportamento é chamado de tixotropia, que seria a capacidade de um gel se liquefazer à medida que lhe aplicamos uma determinada quantidade de calor ou uma força mecânica, como cisalhamento ou vibrações. Após a cessação do calor ou da força aplicada, esse mesmo gel, então liquefeito, possui a capacidade de voltar ao seu estado original.

Segundo a Ohama (1998), além da mudança na viscosidade, os éteres de celulose promovem o aumento da incorporação de ar durante a mistura, e isso ocorre devido à ação tensoativa dos éteres de celulose que reduzem a tensão superficial da água na mistura.⁷¹

Dentro do contexto apresentado, o grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (GRP-UFU) iniciou a produção de metilcelulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar com um tempo de reação de 3 h e o DMS como agente metilante e obteve-se um GS de 1,20.¹ Apesar do elevado valor de GS, o material não apresentou solubilidade em água, dificultando assim sua aplicação como aditivo para argamassas na construção civil. Posteriormente, o material foi produzido com 3 h de reação e trocas sucessivas de reagentes, obtendo um GS de 1,40, que apesar de estar dentro da faixa de GS dos materiais solúveis em água (1,40 a 2,00), segundo a literatura,^{44,81} também não apresentou a solubilidade suficiente para a aplicação como aditivo para argamassas. Dando continuidade ao estudo da síntese, o tempo de reação foi alterado para 5 h com trocas sucessivas de reagentes, obtendo-se um material com GS de 1,89 que possibilitou a preparação de uma suspensão aquosa do polímero que foi aplicada como aditivo para argamassa na construção civil.⁵⁶ Esta última rota de síntese também foi utilizada para produzir metilcelulose a partir da celulose do jornal, que foi

empregada como aditivo para argamassas na construção civil, obtendo-se resultados satisfatórios.⁸⁰

Vieira empregou a metilcelulose produzida a partir do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo para argamassa.⁵⁵ O efeito da metilcelulose como aditivo foi verificado utilizando-se uma suspensão aquosa na concentração de 0,6% m/m (massa de polímero/massa de cimento). Foi observado um aumento de 40,37% ($\pm 0,70$) no Índice de Consistência (IC) da argamassa e de 27,70% ($\pm 0,06$) na resistência potencial de aderência à tração, demonstrando a viabilidade de se utilizar a fonte alternativa de celulose.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve como objetivo a utilização do caroço dos frutos de mangueira, *Mangifera indica* L., variedade Ubá, como fonte alternativa de celulose para a produção da metilcelulose, visando a aplicação na construção civil.

2.2 Objetivos Específicos

Inicialmente, a proposta envolveu o estudo para melhorar a solubilidade do material, utilizando-se o iodometano e DMS como agentes metilante, a fim de se obter MC com diferentes GS. A produção de MC foi também utilizada devido ao fato de que tanto soluções aquosas como suspensões de éteres de celulose têm sido amplamente usadas como aditivos na produção de argamassas e concretos na indústria da construção civil.³³⁻³⁶

Foi objetivo, também, caracterizar as metilceluloses produzidas com DMS (MCD) e iodometano (MCI) como agentes metilantes, por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e pela determinação do Grau de Substituição (GS) por via química.

E, finalmente, o material produzido foi utilizado em testes na construção civil, sendo aplicado como aditivo para argamassas de assentamentos de azulejos, revestimento e acabamentos. Para avaliação das características e desempenho das argamassas no estado fresco e endurecido foram realizados testes de densidade, índice de consistência, retenção de água e resistência potencial à aderência.

3. Procedimento Experimental

3.1 Deslignificação do caroço de manga Ubá

Para obtenção das fibras de celulose, foi utilizado o caroço de manga, *Mangifera indica* L. var. Ubá, proveniente de uma fábrica de sucos situada na cidade de Araguari-MG. O caroço utilizado foi da safra do mesmo ano em que foram realizados os experimentos. A deslignificação do caroço de manga bruto (CB) foi realizada conforme descrito por Meireles et. al.^{9,23}

Aproximadamente 4,00 g do caroço seco e moído foram deixados em água destilada (76,0 mL) por 24 horas. Após esse período, foram adicionados 76,0 mL de uma solução de NaOH 0,25 mol.L⁻¹ e deixados por 18 horas. Em seguida, o material foi levado a refluxo com 3 porções sucessivas de uma solução 20% (v/v) ácido nítrico/etanol por 3 horas. 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 horas e, em seguida, triturado usando um liquidificador.

3.2 Caracterização do caroço de manga bruto (CB) e do caroço de manga deslignificado (CD)

3.2.1 Teor de Lignina Klason Insolúvel

Pesou-se cerca de 1 grama de amostra seca e transferiu-se para um almofariz com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72 % ($d = 1,6389 \text{ g.cm}^{-3}$). Esta mistura foi macerada cuidadosamente até obter-se um máximo de desfibramento e deixou-se a reação

prosseguir por 2 horas. Após esse tempo, transferiu-se a mistura para um balão de 1,0 L, completou-se o volume até 0,56 L com água destilada e aqueceu-se sob refluxo por 4 horas. Em seguida, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de vidro sinterizado nº 4 previamente seco e tarado. Coletou-se o filtrado para análise posterior de lignina Klason solúvel e análise dos teores de polissacarídeos. Secou-se o funil com a lignina insolúvel em estufa a 105 ± 5 °C por 24 horas. Resfriou-se em dessecador até a obtenção de massa constante e pesou-se. A porcentagem de lignina Klason insolúvel foi determinada pela equação 2.

$$\%Lignina = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

% Lignina = teor percentual de lignina Klason insolúvel.

m_1 = massa (g) de lignina Klason insolúvel seca.

m_2 = massa (g) de caroço de manga inicial seco.

3.2.2 Teor de Lignina Klason Solúvel

A quantidade de lignina solubilizada em meio ácido foi analisada por meio da espectroscopia na região do ultravioleta da seguinte maneira: as soluções para as análises foram preparadas tomando o filtrado da etapa anterior e diluindo-o com água até concentração final de ácido sulfúrico de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Preparou-se uma solução de

referência, a partir do ácido sulfúrico 72 % de concentração de 0,05 mol.L⁻¹. Foram feitas medidas de absorbância do filtrado nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm. A concentração (g.L⁻¹) de lignina Klason solúvel foi calculada pela seguinte equação 3.⁸²

$$C(g / L) = \frac{(4,53 \times A_{215}) - A_{280}}{300} \quad (3)$$

Em que:

C (g.L⁻¹) = concentração de lignina Klason solúvel em meio ácido.

A₂₁₅ = valor da absorbância a 215nm.

A₂₈₀ = valor da absorbância a 280nm.

A equação (3) é resultante da resolução simultânea de duas equações.

- $A_{280} = 0,68 C_D + 18 C_L$
- $A_{215} = 0,15 C_D + 70 C_L$

Em que A₂₈₀ = valores de absorbância da solução a 280

- A₂₁₅ = valores de absorbância da solução a 215
- C_D = concentração dos carboidratos (g.L⁻¹)
- C_L = concentração da lignina solúvel (g.L⁻¹)

Os valores 0,68 e 0,15 são as absorvidades molares dos carboidratos em 280 e 215 nm, respectivamente, e os valores 18 e 70 são absorvidades molares da lignina solúvel em 280 e 215 nm, respectivamente.

3.2.3 Teor de Polissacarídeos (Celulose e polioses)

O teor de polissacarídeos foi determinado por análise cromatográfica do filtrado obtido na determinação do teor de lignina Klason solúvel, por meio da detecção dos seguintes compostos hidrolisados: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, furfural e hidroximetilfurfural. A solução contendo os hidrolisados foi submetida à filtração em membrana SEP PAK C18 (Waters) para separação da lignina solúvel e demais produtos de degradação.

A quantificação foi efetuada por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, hidroximetilfurfural e furfural, levando em conta seus respectivos fatores de hidrólise ácida. Esses fatores, que foram de 0,95 para a celobiose, 0,90 para glicose, 0,88 para xilose e arabinose e 0,72 para ácido acético, serviram para converter cada componente nos seus respectivos derivados anidro. Por outro lado, os fatores referentes ao hidroximetilfurfural e furfural, que foram de 0,70 e 0,64, serviram para converter estes compostos em seus respectivos carboidratos de origem (glicose e xilose ou arabinose, respectivamente). Os resultados obtidos para anidroglicose (computados glicose, celobiose e hidroximetilfurfural nesta operação), anidroxilose, anidroarabinose (computados 50 % do valor correspondente ao furfural para cada anidroaçúcar) e grupo acetil foram, então, expressos em relação ao peso seco do material de original. Finalmente, é importante observar que apenas o ácido fórmico ao foi incluído nestas operações, porque sua formação tem origem em reações envolvendo tanto carboidratos quanto lignina.

As demais condições da análise foram:

Polioses

- Cromatógrafo - SHIMADZU, modelo CR 7A.
- Detector - Índice de Refração SHIMADZU R10-6A.
- Coluna - Aminex HPX 87 H (300 x 7,8 mm BIO-RAD).
- Eluente - H_2SO_4 0,005mol.L⁻¹.
- Fluxo - 0,6 mL.min⁻¹.

Hidroximetilfurfural e Furfural:

- Cromatógrafo - SHIMADZU, modelo CR 7A.
- Detector - UV (254 nm) da SHIMADZU, modelo SPD-10A
- Coluna - RP 18 (C18) da HEWLETPACKARD.
- Eluente - solução de acetonitrila/água 1:8 (v/v), contendo ácido acético 1 % (v/v)
- Fluxo - 0,8 mL.min⁻¹.

Essa análise foi realizada no Instituto de química da USP de São Carlos-SP.

3.3 Síntese da metilcelulose**3.3.1 Síntese da metilcelulose (MCD) utilizando dimetilsulfato (DMS)**

Para metilação das fibras do caroço de manga deslignificado (CD) foi utilizado a metodologia descrita por Vieira et al.⁵⁶ Cerca de 1,00 g de CD foi inicialmente mercerizado em um frasco de vidro de 500 mL com boca esmerilada usando-se 20,0 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50 % m/v por um período de 1 hora à temperatura ambiente. Após esse período, a mistura foi filtrada para retirar o excesso de hidróxido de sódio. À mistura adicionou-se 9,0 mL de acetona PA e 3,0 mL de

dimetilsulfato (DMS). A mistura ficou reagindo por 5 horas a 50 °C sob agitação em um sistema fechado, sendo que a cada hora a mistura reacional (9,0 mL de acetona, 3,0 mL de DMS) era trocada. Ao final, a mistura foi neutralizada com ácido acético a 10 % v/v e filtrada em funil de placa sinterizada, lavando-se com três porções sucessivas de acetona. O produto final obtido (metilcelulose – MCD) foi seco em estufa a 50 °C por 6 horas.

3.3.2 Síntese da metilcelulose (MCI) utilizando iodometano.

O procedimento utilizado foi adaptado de Ye e Farriol (2007),⁵⁴ conforme descrito a seguir: a 5,00 g de CD, adicionou-se 120,0 g de uma solução aquosa de NaOH 50 %, deixando-se por 1h (mercerização). Após a mercerização, a mistura foi filtrada, deixando-se 15 mL de NaOH como resíduo. Foram acrescentados 300,0 mL de isopropanol e o material foi agitado por 1 h à temperatura ambiente (25 °C). Adicionaram-se 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. Os procedimentos de mercerização e de metilação foram repetidos mais uma vez para a mesma amostra, para se obter uma metilcelulose com maior grau de substituição. A mistura foi neutralizada com ácido acético glacial e filtrada. A metilcelulose (MCI) resultante foi lavada com etanol e acetona por três vezes, respectivamente, e seca na estufa a 60 °C.

3.4 Determinação do grau de substituição da metilcelulose

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos da amostra de metilcelulose foi utilizado o equipamento apresentado na figura 18.

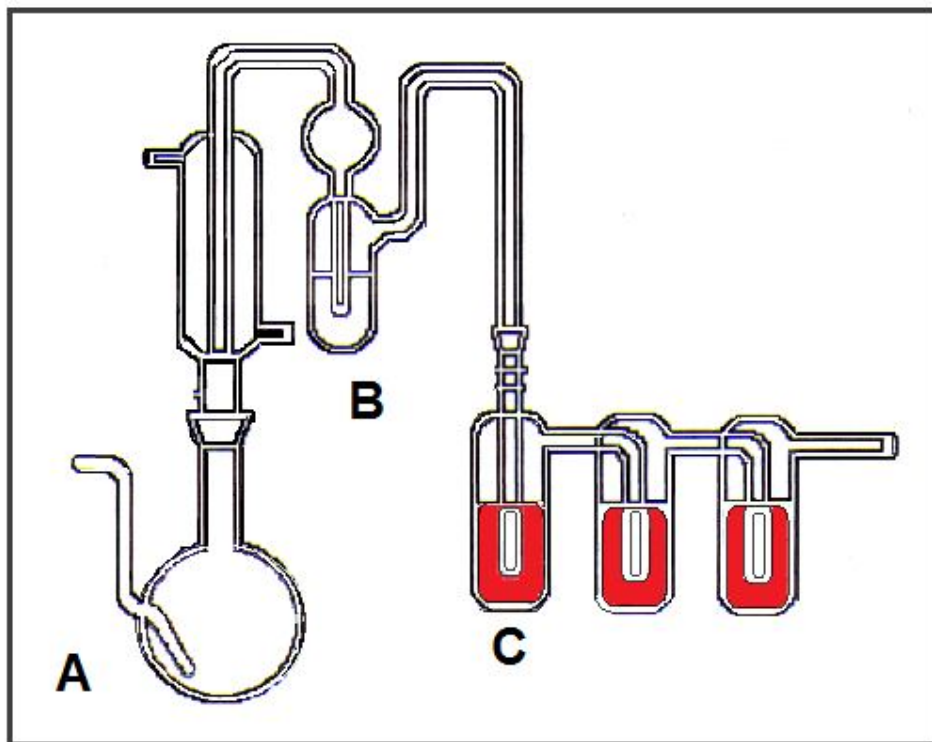
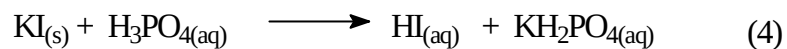


Figura 18. Sistema utilizado para determinação de grupos metoxílicos.

No frasco A foram colocados 0,10 g de fenol, 1,20 g de iodeto de potássio, 2,0 mL de ácido ortofosfórico e 50,0 mg da amostra seca. O fenol é adicionado para solubilização da amostra, enquanto o iodeto de potássio e ácido ortofosfórico reagem para produzir ácido iodídrico segundo a equação 4 a seguir:



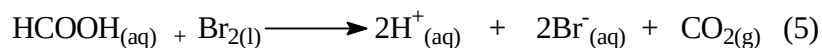
Em seguida, o tubo de lavagem (unidade B) foi preenchido com 3,0 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio para neutralização do excesso de ácido.

No 1º tubo de absorção (unidade C) foram colocados 1,5 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 por meio 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 e 150 °C;

Após 1 hora, a solução nos frascos de absorção da unidade C foi transferida a um erlenmeyer contendo 1,50 g de acetato de sódio. Os frascos de absorção foram completamente lavados por 3 vezes com 20,0 mL de água destilada, sendo tudo recolhido no erlenmeyer.

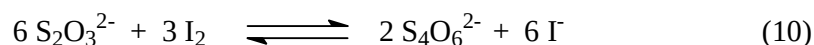
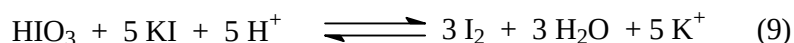
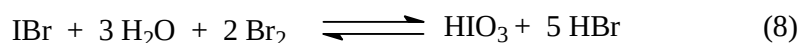
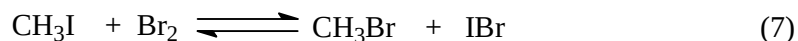
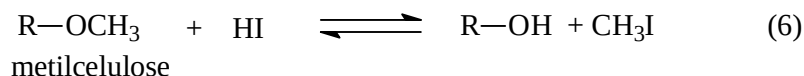
Aproximadamente 5 gotas de ácido fórmico foram adicionadas à solução de absorção e o erlenmeyer foi agitado até que a cor marrom de solução, devida ao bromo, desaparecesse. Nesse caso, o ácido fórmico reage com o bromo em excesso segundo a reação representada pela equação 5.



Em seguida, foram acrescentados 3,0 mL de uma solução de ácido sulfúrico (10%) e 1,50 g de iodeto de potássio e agitou-se o erlenmeyer. Após, o erlenmeyer foi coberto com papel alumínio e deixado no escuro por 5 minutos.

Adicionou-se, então, 1,0 mL de uma solução de amido 1% (indicador), e a solução resultante foi titulada utilizando-se uma solução de tiosulfato de sódio 0,025 mol.L⁻¹ até que a cor do iodo liberado quase desaparecesse (cor palha luminosa).

O conjunto de reações que ocorrem no decorrer do experimento para determinação do teor de grupos metoxílicos está representado pelas equações 6, 7, 8 e 9.³⁹



O conteúdo de grupos metoxílicos na amostra é calculado pela seguinte equação:^{39,66}

$$\% \text{CH}_3\text{O} = \frac{(V_s - V_b) \cdot N \cdot 517,06 \cdot f}{M} \quad (11)$$

Em que:

V_s = volume da solução de tiosulfato de sódio (0,05 N) padronizada requerido 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;

5,1706 = a quantidade de grupos metoxílicos correspondentes a 1,0 mL de uma solução de tiosulfato de sódio 1N.

A metilcelulose com grau de substituição igual a 1,00 possui 17,61 % de grupos metoxílicos. Para um GS de 2,0 e 3,0 a porcentagem de grupos metoxílicos é 32,63 e 45,59 %, respectivamente. Desse modo, determinamos o GS através da porcentagem de grupos metoxílicos determinada pela titulação.

O procedimento foi realizado em triplicada e calculado o desvio padrão entre os resultados obtidos.

3.5 Análises por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de caroço de manga designificado (CD) e metilceluloses (MCD e MCI) foram analisadas por FTIR, e os espectros foram obtidos em um equipamento IR Prestige-21 FTIR Spectrophotometer (Shimadzu). As amostras foram preparadas pela mistura do material com KBr em uma proporção de 1:100 (m/m). Para todos os espectros foram realizadas 28 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.6 Análises de difração de Raios-X (DRX)

Os experimentos foram realizados com um Difratorômetro XRD 6000 Shimadzu empregando-se a radiação $K\alpha$ Cu de 5° a 80° e filtro de Ni. Os difratogramas obtidos foram deconvoluídos em picos e halos referentes às contribuições das regiões cristalinas e amorfas, respectivamente. Os índices de cristalinidade (CR%) das amostras foram quantificados por meio da seguinte equação:

$$CR(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (12)$$

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

3.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras de metilcelulose (MCD e MCI) foram analisadas por TGA. As curvas de TGA foram obtidas em um equipamento DTG-60 da Shimadzu, usando panelas de alumínio e alumina como referência. Uma amostra de 10 mg foi aquecida da temperatura ambiente até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

3.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Q-20 da TA Instruments utilizando-se 5 mg da amostra seladas em panelas de alumínio e rampa de aquecimento de 25 °C a 300 °C, sob fluxo de nitrogênio de 50 cm³.min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.9 Medidas de Viscosidade

Medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímeros são importantes na caracterização de macromoléculas. A viscosidade é a propriedade primordial para determinar a aplicação da metilcelulose. Essa propriedade depende fortemente da concentração da solução, das forças intermoleculares e da temperatura. Cada cadeia polimérica em uma solução contribui para a viscosidade total da mesma. Numa solução bastante diluída, a contribuição de diferentes cadeias é aditiva e a viscosidade da solução (η) aumenta acima da viscosidade do solvente, linearmente com a concentração do polímero.^{84,85} Para se determinar a viscosidade de uma solução pode-se utilizar o Viscosímetro de Ostwald (figura 19).

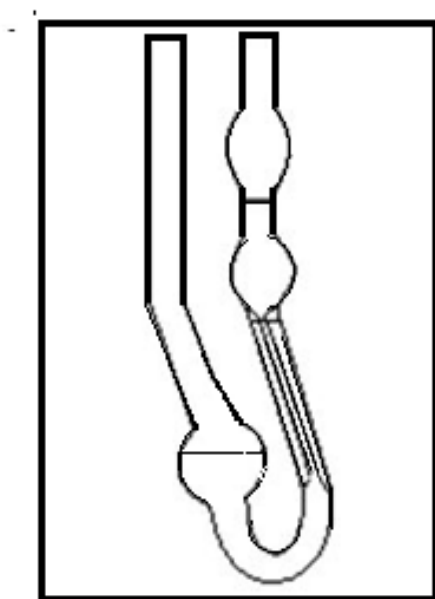


Figura 19. Viscosímetro de Ostwald.

A massa molar M de um polímero foi determinada pela equação de Mark-

Houwink:

$$[\eta] = K \times M_n^a \quad (13)$$

Em que “ K ” e “ a ” são constantes e encontram-se já tabuladas para uma gama de polímeros em vários solventes. Desta maneira, a partir da medida de viscosidade intrínseca, pode se determinar a massa molar viscosimétrica (M_v) para um polímero. Para se determinar a viscosidade intrínseca primeiramente determina-se a viscosidade da solução em relação ao solvente puro, ou seja, a viscosidade relativa. Para determinar o valor dessa viscosidade, o tempo de escoamento do solvente, t_0 , e da solução, t , são medidos no mesmo viscosímetro. Considerando que a densidade da solução diluída é praticamente igual a densidade do solvente puro, a viscosidade relativa é definida pela razão entre os tempos de escoamento da solução e do solvente puro.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (14)$$

A viscosidade específica é definida como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro ($t - t_0$) e o tempo de escoamento do solvente puro, t_0 .

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (15)$$

A relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução é denominada viscosidade reduzida.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (16)$$

Finalmente, a razão entre o logaritmo da viscosidade relativa e a concentração é conhecida como viscosidade inerente.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (17)$$

Para a determinação da viscosidade intrínseca é necessário determinar a viscosidade reduzida ou inerente, a várias concentrações, e extrapolar à concentração zero. Com a extrapolação para uma concentração igual a zero obtém-se o valor da viscosidade intrínseca como demonstrado na figura 20.

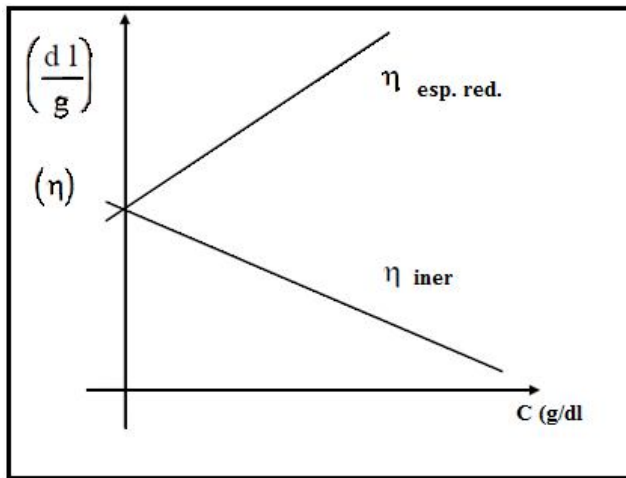


Figura 20. Determinação da viscosidade intrínseca.

A viscosidade intrínseca pode ser determinada a partir de medidas de viscosidade a uma única concentração. Este tipo de determinação é conhecido como método do ponto único.

3.9.1 Determinação da massa molar viscosimétrica das fibras do caroço

A massa molar das fibras de celulose foi determinada utilizando-se CUEN, segundo procedimento descrito na norma C26 – 1996 da ABTCP (IPT).⁵³

Pesou-se 50 mg de caroço deslignificado e transferiu-se a amostra para um frasco de dissolução. Adicionaram-se 25,0 mL de água destilada usando uma pipeta, e foram colocadas algumas peças de fio de cobre para ajudar na dissolução das fibras. Fechou-se o frasco e este foi agitado em uma chapa de agitação até a celulose estar completamente desagregada (30 minutos). Com uma pipeta, adicionaram-se 25,0 mL de solução de cuproetilenodiamino (CUEN), e agitou-se o frasco novamente no dispositivo de agitação até a amostra estar completamente dissolvida (aproximadamente 2 horas). A temperatura da solução de ensaio e do viscosímetro foi ajustada a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Drenou-se uma porção da solução para dentro do viscosímetro por sucção e permitiu-se a solução drenar. Quando o volume alcançou a marca do menisco superior, iniciou-se a marcação do tempo com o cronômetro. O tempo de fluxo foi o tempo de escoamento entre o menisco superior e o menisco inferior.

3.9.2 Determinação da massa molar viscosimétrica para as metilceluloses.

Para soluções de metilcelulose que utilizam o hidróxido de sódio a 4 % como solvente, os parâmetros K e a são $2,8 \times 10^{-3}$ e 0,63 respectivamente. A equação (18) pode ser expressa como:⁴³

$$[\eta] = 2,8 \times 10^{-3} M_n^{0,63} \quad (18)$$

A viscosidade de metilcelulose foi determinada pelo viscosímetro capilar de Ostwald, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio a 4 % como solvente. A viscosidade intrínseca foi determinada traçando-se uma curva de viscosidade reduzida de uma série de soluções de metilcelulose versus a concentração de 0,5 a 2 %.

3.10 Aplicação da metilcelulose como aditivo para argamassa

3.10.1 Preparação da suspensão de metilcelulose (MCD)

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

- i) Primeiramente, misturou-se a MC em água a 80 °C com o objetivo de acelerar o processo de acessibilidade da água ao polímero;
- ii) Em seguida, a temperatura da solução foi resfriada a 4 °C para aumentar a solubilidade do polímero, uma vez que nessa temperatura, as moléculas de

água são organizadas em estruturas “fechadas” que envolvem os grupos hidrofóbicos nas cadeias poliméricas, enfraquecendo a associação entre eles.³⁹



Figura 21. Suspensão aquosa da MCD.

Para preparação da solução a 3 % m/m foi preparada uma mistura de 6,00 g de metilcelulose e completado o volume com água destilada até 200,0 mL. A solução foi mantida a 80 °C por 1 hora, sob agitação. Em seguida, a suspensão foi resfriada à temperatura ambiente e armazenada em um refrigerador a 4 °C por 24 h. Esta quantidade de polímero foi usada para manter uma relação polímero/cimento de 0,6 % m/m.⁵⁶

Para preparação da solução a 1% m/m dissolveram-se 2,00 g de metilcelulose e completou-se o volume para 200 mL com água destilada. Em seguida, seguiu-se o

mesmo procedimento descrito anteriormente. Esta quantidade de polímero foi usada para manter uma relação polímero/cimento de 0,2 % m/m.

3.10.2 Preparação da solução de metilcelulose (MCI)

Foram preparadas soluções da metilcelulose (MCI) com as concentrações de 1 % e 3 % m/m. Para a concentração de 1 % m/m, pesou-se 2,00 g de MCI e para a concentração de 3 % m/m, pesou-se 6,00 g de MCI. O volume foi completado para 200,0 mL com água destilada. As misturas foram mantidas sob agitação até que houvesse a solubilização completa de todo o material sólido.



Figura 22. Solução aquosa da MCI.

3.10.3 Preparação da argamassa

As misturas de argamassa foram preparadas com cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI), de acordo com a norma brasileira NBR 5733.⁸⁶ Os componentes das misturas de argamassa estão descritos na tabela 3.

Tabela 3. Composições das amostras de argamassa.

Amostras de argamassas			
Componentes	CPV	CPV-MCD	CPV-MCI
Cimento Portland (CPV-ARI)	1.000 g	1.000 g	1.000 g
Areia Média	3.930 g	3.930 g	3.930 g
Água	700 g	620 g	620 g
MCD (0,2 ou 0,6 %)	-	200 g*	-
MCI (0,2 ou 0,6 %)	-	-	200 g*

*As quantidades de suspensões aquosas de metilcelulose previamente preparadas foram adicionadas de forma que a razão polímero/cimento resultante fosse de 0,6 % e 0,2 % (m/m).

A mistura desses materiais foi realizada em um misturador mecânico, conforme mostrado na figura 23.



Figura 23. Misturador mecânico usado no preparo das argamassas

O misturador mecânico consta de uma cuba de aço inoxidável com capacidade de aproximadamente 5 L e de uma pá de metal que gira em torno de si mesma e, em movimento planetário, em torno do eixo da cuba, movimentos estes em sentidos opostos. O misturador funciona em duas velocidades que são designadas, nesse texto, por V1 (62 ± 10 RPM) e V2 (125 ± 10 RPM).

A mistura foi realizada colocando-se inicialmente na cuba toda a quantidade de água e logo após o cimento. A mistura destes materiais foi realizada com o misturador

na velocidade baixa (V1) durante 30 s. Após este tempo, e sem paralisar a operação de mistura, iniciou-se a colocação da areia que foi previamente dividida em quatro porções aproximadamente iguais. Tomou-se o cuidado para que toda esta areia fosse colocada gradualmente durante o tempo de 30 s. Imediatamente após o término da colocação da areia, mudou-se para a velocidade alta, misturando-se os materiais nesta velocidade durante 30 s. Após este tempo, desligou-se o misturador durante 1 min e 30 s. Nos primeiros 15 s retirou-se, com auxílio de uma espátula, a argamassa que ficou aderida às paredes da cuba e à pá, e que não foi suficientemente misturada, colocando-a no interior da cuba. Durante o tempo restante (1 min e 15 s), a argamassa ficou em repouso na cuba.

Para as argamassas que foram aditivadas com metilcelulose, nesse intervalo adicionaram-se as soluções à mistura. Imediatamente após este intervalo, ligou-se o misturador na velocidade alta (V2) por mais 1 min. A figura 24 mostra o exemplo de uma argamassa preparada a partir desse procedimento.



Figura 24. Argamassa preparada segundo a norma NBR7215.⁷⁵

Imediatamente após o preparo, as argamassas foram submetidas ao ensaio de índice de consistência, como descrito a seguir.

3.10.4 Ensaio de Índice de Consistência

As consistências das diferentes amostras de argamassas frescas (CPV, CPV-MCD e CPV-MCI) foram avaliadas usando uma mesa de abatimento, de acordo com a norma brasileira NBR 7215.⁷⁵

Para o ensaio foi utilizada a Mesa para índice de consistência, que se constitui em uma mesa horizontal lisa e plana de metal não corrosível, conforme mostrado na figura 24.



Figura 25. Mesa de abatimento utilizada na determinação do índice de consistência.

A argamassa foi colocada em uma forma cônica em 3 camadas da mesma altura. Com um soquete foram aplicados 15, 10 e 5 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos, respectivamente, na primeira, segunda e terceira camadas. Terminada essa operação, o material que ultrapassou a borda superior foi removido e alisou-se o topo com a régua, tomando o cuidado de limpar a mesa em volta do molde.

Terminado o enchimento, a forma foi retirada levantando-a verticalmente e, em seguida, moveu-se a manivela do aparelho para medida de consistência, fazendo com que a mesa caísse 30 vezes em aproximadamente 30 segundos, o que provoca o abatimento do tronco de cone da argamassa.

A medida do diâmetro da base do tronco de cone da argamassa após o abatimento é feita com auxílio do paquímetro e expressa em milímetros. O índice de consistência da argamassa é a média aritmética das medidas de dois diâmetros ortogonais.⁷⁵

.3.10.5 Determinação de densidade de massa

Para a realização do ensaio para determinação de densidade utilizou-se a norma NBR 13278:2005.⁷⁰

Para realização do ensaio, pesou-se o recipiente cilíndrico de PVC vazio e registrou-se sua massa (M_v). A figura 26 traz um recipiente utilizado para medir a densidade de argamassa.



Figura 26. Copo de PVC utilizado para determinação da densidade da argamassa.

Encheu-se o recipiente com água destilada, pesando-se a massa do conjunto. Por meio da diferença entre a massa do recipiente cheio e do recipiente vazio determinou-se a massa da água. Utilizando-se a densidade tabelada da água na temperatura em que foi realizada a medida, determinou-se o volume do recipiente (V_r).

Após esse procedimento, introduziram-se suavemente com uma espátula, porções de argamassa no recipiente cilíndrico de PVC calibrado, formando três camadas de alturas aproximadamente iguais. Em cada camada, aplicaram-se 20 golpes ao longo do perímetro da argamassa.

Cada golpe corresponde à entrada e à saída da espátula na posição vertical. Na primeira camada, a espátula bateu fortemente contra o fundo do recipiente, e nas demais camadas, a espátula foi aplicada somente com a força necessária para penetrar na superfície da camada imediatamente inferior. Após a execução e golpeamento da última camada, aplicaram-se cinco golpes com o soquete, a intervalos regularmente distribuídos ao redor da parede externa do recipiente, de modo que não ficassem vazios entre a argamassa e a parede do recipiente.

O recipiente de PVC foi rasado com a régua em duas passadas ortogonais entre si, fazendo movimentos de vai-e-vem em toda a superfície, com inclinação de 45° em relação à superfície da argamassa. A operação foi realizada em no máximo 90 s, contados a partir do enchimento do recipiente.

Após a eliminação de qualquer partícula ou água aderida à parede externa do recipiente, pesou-se a massa do molde com a argamassa (M_c).

A densidade de massa da argamassa (A) no estado fresco é dada pela seguinte equação:

$$A = \frac{M_c - M_v}{V_r} \quad (19)$$

Em que:

M_c = massa do recipiente cilíndrico de PVC, contendo argamassa de ensaio, em g;

M_v = massa do recipiente cilíndrico de PVC vazio, em gramas;

V_r = volume do recipiente cilíndrico de PVC, em cm^3 .

3.10.6 Determinação da retenção de água

A retenção de água foi determinada segundo a norma preconizada pela NBR 13277.⁵⁷ O procedimento baseia-se na quantificação da massa de água retida na argamassa após a submissão a uma sucção por meio de uma bomba de vácuo realizada por discos de papel. A figura 26 representa o sistema utilizado no procedimento.



Aparelhagem para determinação de retenção de água em argamassas.

Para determinação do índice de retenção de água pela argamassa, realizou-se o seguinte procedimento:

Colocou-se o prato sobre o funil, garantindo a estanqueidade entre eles, e umedeceu-se o papel de filtro posicionando-o sobre o fundo do prato. Com a torneira fechada, acionou-se a bomba de vácuo de tal forma que a pressão de sucção fosse de 51 mm de mercúrio e então em seguida abriu-se a torneira para a retirada de água do papel por 90 s, fechando-a em seguida.

Pesou-se o conjunto funil/papel úmido na balança com resolução de 0,1 g e registrou-se a massa (m_v). Em seguida preencheu-se o prato com a argamassa até pouco acima da borda. A argamassa foi adensada com 37 golpes de soquete, sendo 16 golpes

aplicados uniformemente junto à borda e 21 golpes aplicados em pontos uniformemente distribuídos na parte central da amostra, assegurando o preenchimento uniforme em duas etapas. O excesso de argamassa foi retirado do prato utilizando-se uma régua metálica, de forma a obter uma superfície plana. Conforme a norma, o movimento da régua foi do centro para as bordas em duas etapas. Após a limpeza o conjunto foi pesado em uma balança com precisão de 0,1 g e a massa registrada como m_a .

O conjunto prato/papel/argamassa, foi acoplado ao sistema e aplicado uma pressão de sucção que correspondia à coluna de 51 mm de mercúrio durante 15 min. Após esse tempo a bomba foi desligada e o conjunto foi pesado e sua massa registrada como m_s . Após a coleta de dados foi calculado a retenção de água através da equação:

$$R_{\text{água}} = \left[1 - \frac{(m_a - m_s)}{AF (m_a - m_v)} \right] * 100 \quad (20)$$

Sendo:

$$AF = \left[\frac{m_w}{m + m_w} \right] \quad (21)$$

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.

3.10.7 Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração

Os ensaios para determinação da resistência potencial de aderência à tração foram realizados de acordo com a norma NBR 15258/2005,⁸⁷ para as diferentes amostras de argamassas (CPV, CPV-MCD e CPV-MCI).

Para a realização do teste foi utilizado um bloco de concreto (substrato) sobre o qual foi aplicada uma camada de argamassa fresca de 1,5 cm de altura. Após 26 dias, a argamassa foi perfurada para a colagem das pastilhas.

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. A figura 28 mostra a sequência do teste de aderência

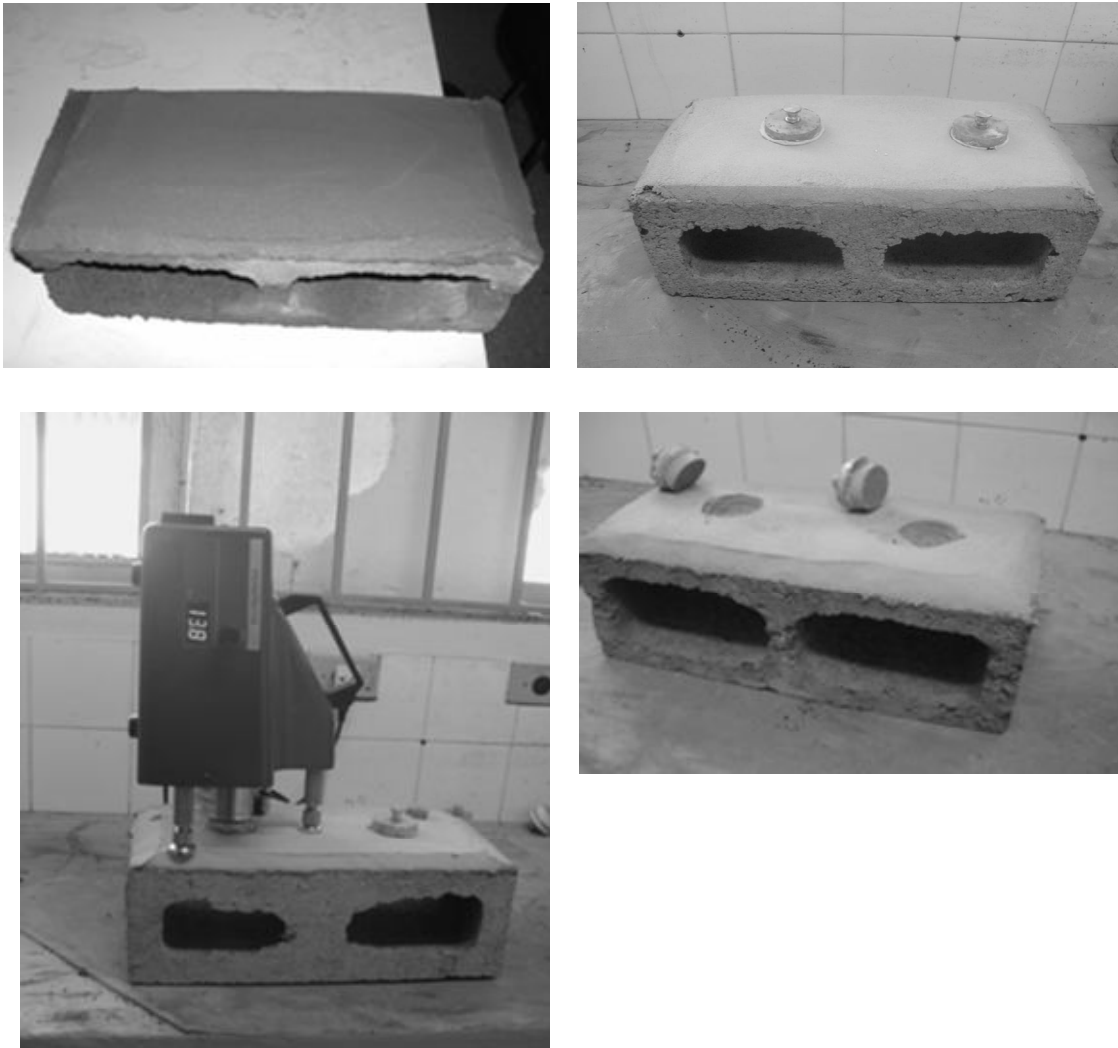


Figura 28. Sequência do teste de resistência potencial à aderência.

A tensão máxima registrada pelo aparelho ao arrancar a pastilha representa a resistência potencial de aderência à tração da referida argamassa. Esse mesmo procedimento foi realizado para a argamassa de referência (CPV) e para a argamassa com polímero (CPV-MCD e CPV-MCI).

4. Resultados e discussão

4.1 Caracterizações do caroço bruto (CB) e do caroço deslignificado (CD)

O método empregado para a determinação de ligninas consiste na hidrólise ácida (ácido sulfúrico 72%) da fração de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e solubilização dos açúcares produzidos. Nestas condições, a lignina, sofrendo ou não reações de condensação, permanece insolúvel. A determinação gravimétrica desta fração insolúvel fornece o teor de lignina na amostra.⁵⁵

Para a produção da metilcelulose a partir do caroço de manga, primeiramente realizou-se a caracterização do material quantificando lignina e celulose antes e após o processo de deslignificação. Os resultados para o caroço de manga bruto (CB) estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Teores de lignina, polioses e celulose para o caroço bruto (CB).

Componentes	Porcentagem (%)
Celulose (Ubá)	55,00 ± 1,0
Polioses	20,6 ± 0,3
Lignina Klason insolúvel (Ubá)	23,85 ± 0,21
Lignina Klason solúvel (Ubá)	0,01 ± 0,00

O caroço bruto da manga Ubá apresenta um teor de lignina equivalente a outras fontes de celulose, como bagaço de cana-de-açúcar (24 %).⁵⁵ O teor de celulose do caroço bruto está acima do valor do bagaço de cana-de-açúcar, que é de aproximadamente 45 %.⁵⁵ O valor encontrado é ainda superior ao que foi determinado

por González e Montoya para a espécie *mangifera indica* L, var. Manila,¹⁹ que foi de 39,4 % para a parte externa (tegumento) e 14,5 % para a parte interna do caroço (amêndoa). Esses resultados demonstram o potencial para investimento nesta fonte para a produção de derivados celulósicos.

Após o processo de deslignificação, o teor de lignina Klason determinado para o caroço deslignificado (CD) foi de 0,1 %, indicando a boa eficiência do processo de deslignificação empregado neste trabalho. A eficiência do processo de deslignificação através dos espectros de infravermelho dos materiais.

A espectroscopia é uma das técnicas mais importantes no estudo da estrutura molecular dos polímeros. A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. Os átomos das moléculas oscilam ou vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequência da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz ou com comprimento de onda de 0,01 a 0,1 Å, o mesmo da radiação infravermelha. Dessa forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas vibrações moleculares.

Quando as moléculas são irradiadas com luz infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte da molécula. O registro gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama espectro infravermelho.⁸⁴

Para tal, devemos comparar a mudança nas bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos. A figura 29 traz os espectros de absorção na região do infravermelho para o caroço bruto e para o caroço deslignificado.

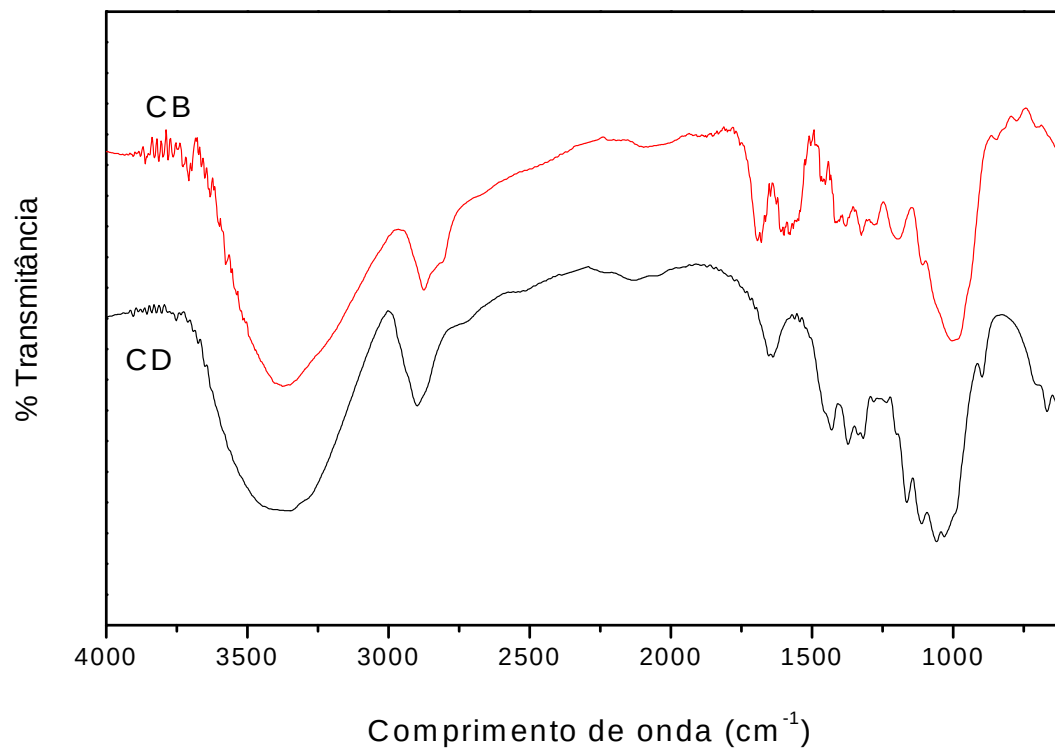


Figura 29. Espectros de FTIR para o caroço bruto (CB) e para o caroço deslignificado (CD).

A tabela 5 traz as principais bandas de absorção para materiais celulósicos e lignocelulósicos.

Tabela 5. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos.⁵⁵

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
~ 3377	ν (OH)
~ 2920	ν (CH) de grupos CH ₂ e CH ₃
1739	ν (C=O) não conjugada em cetonas e xilanas
1704-1670	ν (C=O) de ácidos ou ésteres conjugados com anéis aromáticos
1641	δ (OH) de água adsorvida
1504	ν (C-C) de anéis aromáticos
1428	δ (CH ₂)
1421	δ_a (C-H) em grupamentos OCH ₃
1370	δ (CH)
1340	δ (OH) no plano
1313	γ (CH ₂)(balanço)
1269	ν (C-O) de anéis guaiacila
1154	ν_a (C ₅ -O-C ₁)
1072	ν (OH)/ (CO)
897	ν (C ₁ -O-C ₄)

Comparando os dados mostrados nos espectros de infravermelho para as fibras de caroço antes (caroço bruto - CB) e depois da purificação (caroço deslignificado - CD), podemos notar uma redução na intensidade das bandas características da presença de lignina, que é consequência da remoção desta durante o processo de purificação. Dentre as principais bandas, podemos destacar as bandas de absorção em 1738 cm⁻¹ que são atribuídas ao estiramento da ligação C=O de grupos carboxílicos alifáticos ou ésteres arílicos ou insaturados, a banda em 1633 cm⁻¹ e 1512 cm⁻¹ que são atribuídas ao

estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos em ligninas, e a banda por volta de 1250 cm^{-1} que é atribuída à deformação do anel guaiacila associada ao estiramento C-O.

A lignina possui grupos, como representado na figura 30, que podem reagir com o agente metilante durante o processo de eterificação, levando-se, assim, a uma estimativa errônea do grau de substituição da metilcelulose.⁵⁵

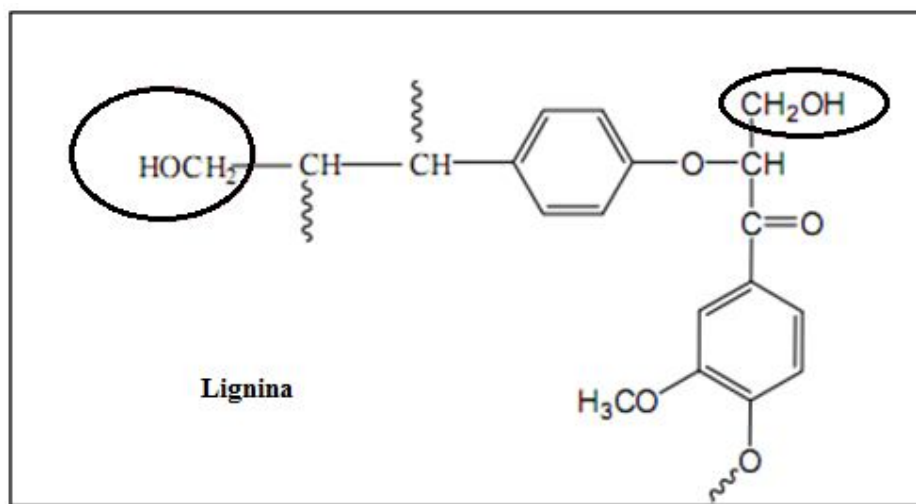


Figura 30. Representação dos grupos presentes na lignina que podem competir no processo de metilação.

Com esse baixo teor de lignina, o material pode ser utilizado para reações de metilação, uma vez que a presença de elevados teores de lignina, acima de 5 %, limita a reação de metilação.

4.2 Caracterizações das amostras de celulose purificada (CD) e metilcelulose (MCD e MCI) por FTIR, GS e viscosidade

A síntese da metilcelulose ocorre via reação de Williamson ou síntese de éteres de Williamson. Essa reação foi desenvolvida por Alexander Williamson em 1850. Tipicamente, ela envolve a reação de um íon alcóxido com um haleto de alquila primário via uma reação S_N2 .^{88,89}

Como a reação de eterificação da celulose acontece via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), a velocidade da reação é influenciada tanto pelo nucleófilo (celulose) quanto pelo agente metilante (substrato).

O nucleófilo pode ser uma espécie carregada ou uma espécie neutra, desde que possua um par de elétrons livre. Como discutido anteriormente, 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. O hidróxido de sódio 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 (S_N2). No entanto, nas reações catalisadas em meio alcalino há reações secundárias de hidrólise, resultante da competição entre o grupo hidroxila e 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.^{88,89}

Nesse sentido, a primeira etapa do processo de metilação para as duas rotas de síntese utilizada nesse trabalho é a mercerização, que corresponde à formação do álcali-celulose. No processo de mercerização utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio a 50 % m/v. A figura 31, a seguir, demonstra a reação ocorrida no processo.

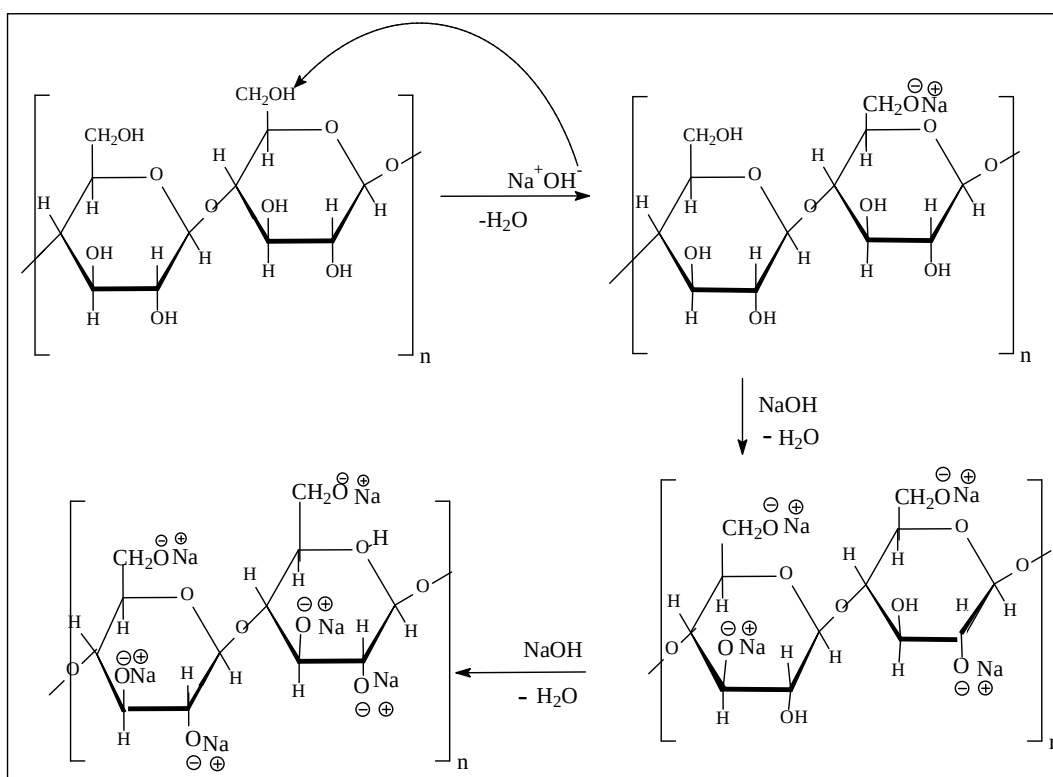


Figura 31. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose.

Durante o processo de mercerização, a morfologia da fibra é alterada, assim como a conformação das cadeias. 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.

Após o processo de mercerização, a síntese da metilcelulose foi realizada utilizando-se iodometano e dimetilsulfato como agentes metilantes. Nesse caso, 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, podemos inferir que um substrato volumoso, impedido estericamente, dificulta a aproximação do nucleófilo, tornando mais difícil a ligação química.^{88,89} Nesse sentido, podemos concluir que o iodometano é um melhor substrato do que o dimetilsulfato quando levamos em consideração o impedimento estérico, pois, como demonstrado na figura 32, o dimetilsulfato possui maior impedimento estérico por ser uma molécula mais volumosa.

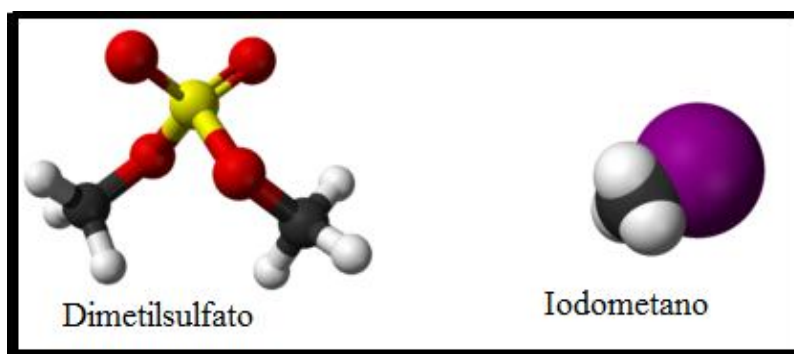


Figura 32. Representação esquemática das moléculas de dimetilsulfato de iodometano.^{90,91}

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.

Podemos 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.^{88,89} A figura 33 representa o estado de transição ocorrido nas reações S_N2 .

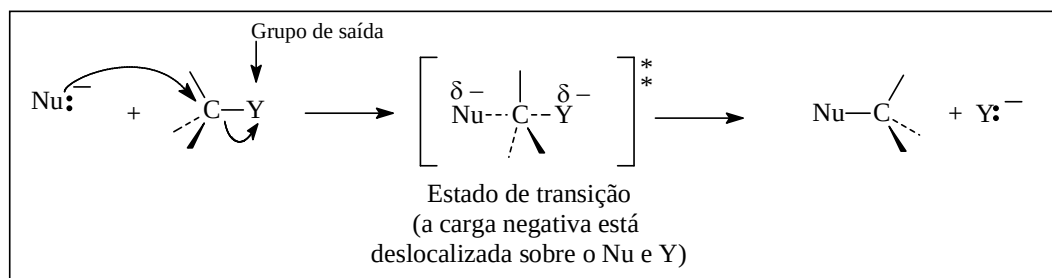


Figura 33. Esquema representando o ataque do nucleófilo ao substrato.

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 ($-O_3SCH_3$) que se estabiliza por ressonância, como demonstrado na figura 34 a seguir.

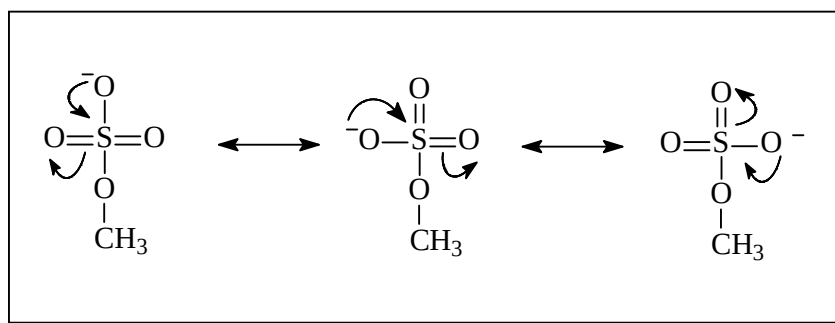


Figura 34. Estruturas de ressonância do íon sulfonato.

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 solvente utilizado na síntese é outra variável que também afeta a velocidade das reações que ocorrem por mecanismos S_N2 . Geralmente, solventes apróticos, que não possuem grupos ($-OH$) ou ($N-H$), são os mais indicados. Os solventes próticos, como metanol e etanol, diminuem a velocidade da reação S_N2 porque solvatam o nucleófilo. As moléculas do solvente formam ligações do tipo íon-dipolo com o nucleófilo, diminuindo, dessa forma, sua reatividade.^{88,89} A figura 35 representa o processo de solvatação ocorrido.

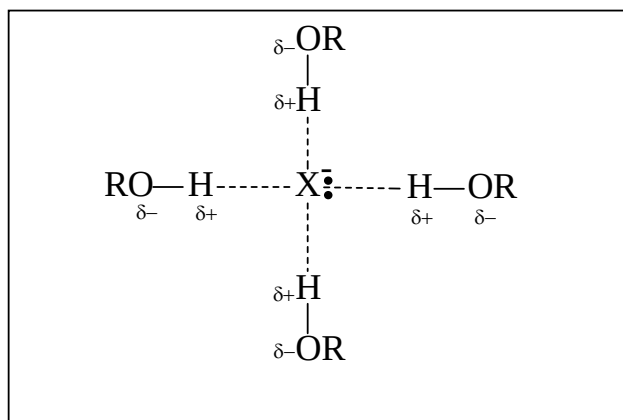


Figura 35. Ânion solvatado.

Portanto, os solventes próticos diminuem a velocidade das reações S_N2 , pois diminuem a energia do estado fundamental do nucleófilo. Já os solventes apróticos polares aumentam as velocidades das reações, pois aumentam a energia do estado fundamental do nucleófilo.

O efeito do solvente pode explicar a velocidade das reações com dimetilsulfato e iodometano. A reação com dimetilsulfato é finalizada em 5 horas, enquanto a reação

com iodometano necessita de 44 horas para ser finalizada, já que a primeira utiliza acetona (solvente aprótico) como solvente e a segunda utiliza isopropanol (solvente prótico).^{88,89}

A figura 36 demonstra o mecanismo proposto para a reação de metilação com dimetilsulfato (DMS).

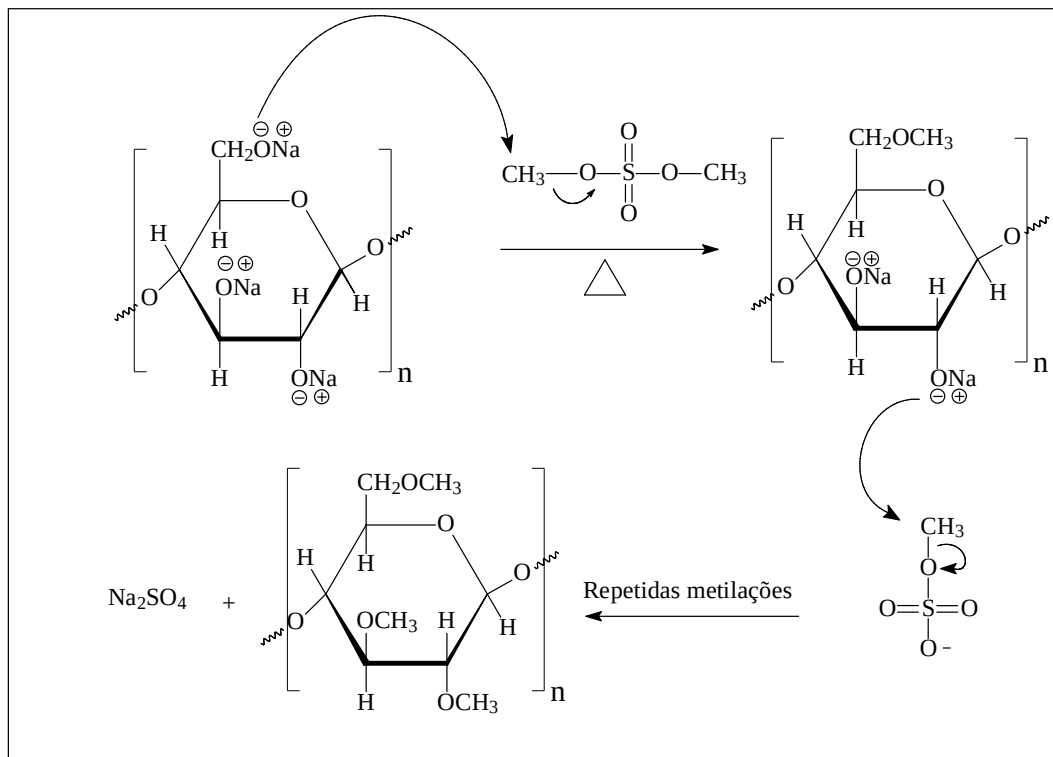


Figura 36. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação da celulose com dimetilsulfato (DMS).

Podemos notar pela figura 36, o ataque do nucleófilo (álcali-celulose) ao substrato e, como consequência a formação, do éter (metilcelulose) e o grupo de saída (o íon sulfonato).

A figura 37 demonstra o mecanismo para a metilação com iodometano.

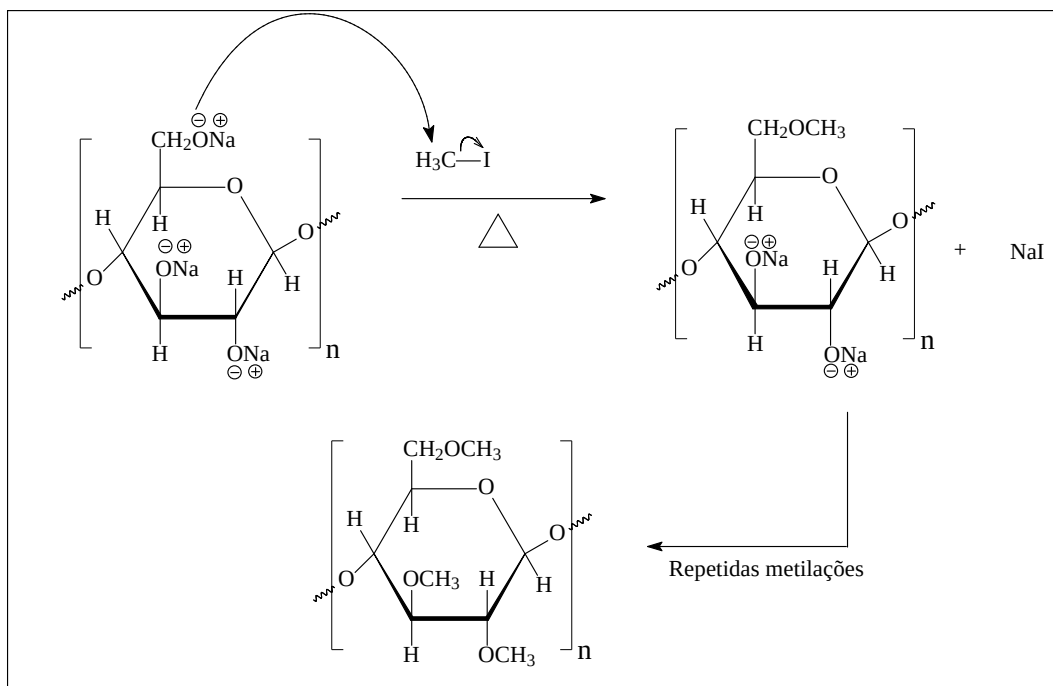
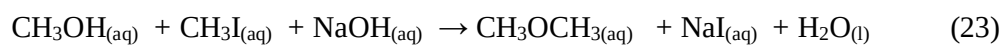


Figura 37. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose por meio da eterificação com iodometano.

Da mesma forma que no caso anterior, o nucleófilo (álcali-celulose) ataca o substrato (o iodometano), com a formação da metilcelulose e a liberação do iodo.

De acordo com Majewicz et. al.(2004), 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.⁴⁴



A eficiência dos processos de metilação utilizando DMS e iodometano pode ser verificada comparando-se os espectros de infravermelho do caroço deslignificado (CD)

e para as amostras de metilceluloses produzidas com dimetilsulfato (MCD) e com iodometano (MCI). A figura 38 traz os espectros de FTIR para o caroço deslignificado (CD), para a metilcelulose produzida com dimetilsulfato (MCD) e iodometano (MCI).

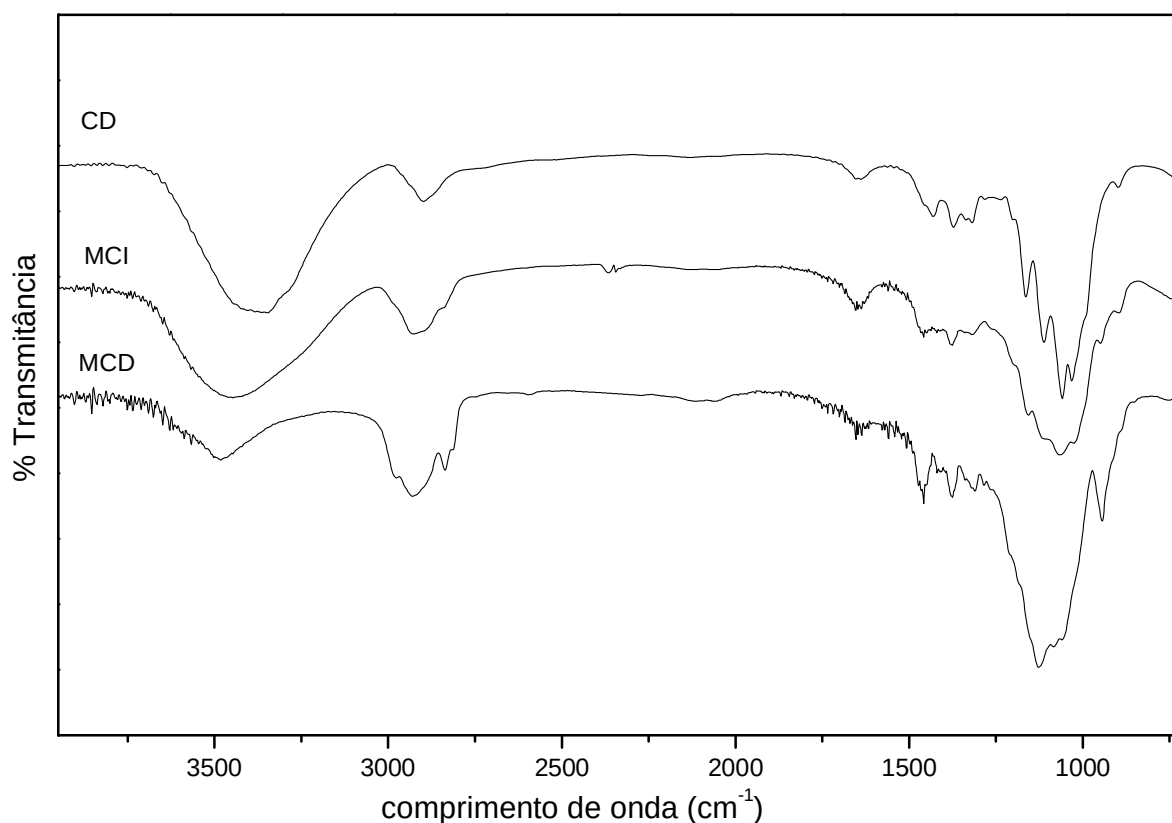


Figura 38. Espectros de FTIR para Celulose purificada (CD), metilceluloses MCD e MCI.

Comparando-se o espectro da celulose purificada (CD) com os espectros das amostras de metilcelulose (MCD e MCI), as principais alterações observadas foram a redução na intensidade da banda por volta 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 $2750\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas aos estiramentos de C-H alifáticos.^{1, 24, 55, 56, 80].}

No entanto, comparando-se os espectros da celulose purificada (CD) e os espectros das duas amostras de metilcelulose (MCD e MCI), verifica-se uma relação maior entre as intensidades das bandas C-H e O-H para a MCD. Essas evidências podem ser confirmadas quantitativamente determinando-se a razão entre as bandas C-H (em torno de 2920 cm^{-1}) e O-H (em torno de 3500 cm^{-1}). Para isso, os espectros foram normalizados em relação à banda em 1110 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento da ligação C-O-C de um anel anidroglicosídico. Para a celulose purificada (CD) a razão (C-H)/(O-H) foi 0,26, enquanto que para as amostras de metilcelulose MCD e MCI foi de 1,50 e 0,55, respectivamente, o que mostra que o grau de substituição de grupos metila na amostra MCD foi maior que na amostra MCI. Essas evidências foram confirmadas pelos valores de GS obtidos por via química que foram de 1,35 e 0,45 para as amostras de MCD e MCI, respectivamente. A massa molecular viscosimétrica para a celulose extraída das fibras do caroço de manga foi de 69.000 g.mol^{-1} , sendo que a viscosidade relativa da solução foi de 3,57. Por meio de medidas de viscosidade das soluções de metilcelulose em hidróxido de sódio a 4 % determina-se a massa molar viscosimétrica para as amostras. As massas molares viscosimétricas (M_n) para a MCD e MCI foram respectivamente iguais a 42.376 g.mol^{-1} e 34.405 g.mol^{-1} . Esses valores quando comparados com a massa molecular da celulose indicam uma degradação do material maior para a MCI do que para a MCD durante o processo de síntese.

Portanto, apesar de se utilizar um tempo maior na síntese com iodometano, a metilação é mais efetiva com DMS. Isso foi comprovado anteriormente pelos espectros de FTIR e pelos valores de GS, reportados anteriormente.

4.3 Caracterizações por difração de raios-X (DRX)

Os polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos ou minerais. Partindo desse princípio, a técnica de raios-X se torna uma ferramenta de grande importância na caracterização de polímeros. A técnica permite realizar estudos estruturais em polímeros, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina.⁸⁴

Com objetivo de se identificar as mudanças na estrutura cristalina, as amostras de caroço de manga deslignificado (CD) e de metilceluloses (MCD e MCI) foram analisadas por difração de raios-X. A figura 39 apresenta os difratogramas de raios-X para o caroço deslignificado (CD) e para as amostras de metilcelulose (MCD e MCI).

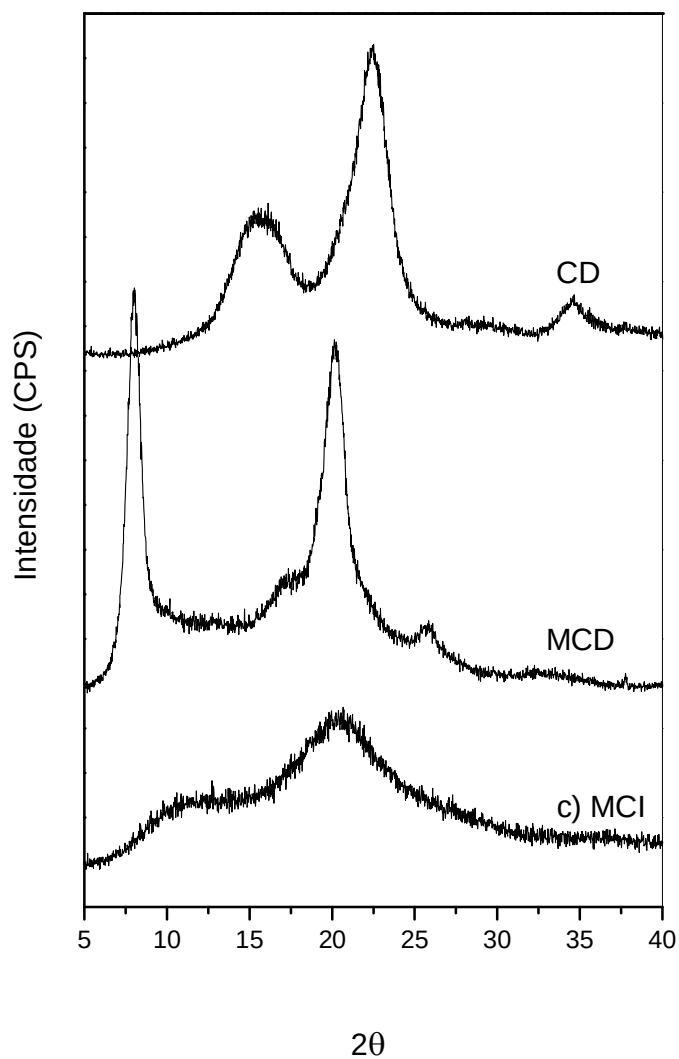


Figura 39. Difratomogramas para a celulose do caroço, CD e para as amostras de metilcelulose, MCD e MCI.

Comparando os difratogramas apresentados, podemos destacar o máximo em 8° que não está presente na celulose e aparece para MCD. De acordo com Rodrigues Filho (2007), o surgimento desse máximo é atribuído à modificação da celulose. A posição deste indica um aumento na distância interplanar em relação à celulose original devido à

geração de desordem quando a celulose é modificada. A projeção dos grupos substituintes (grupos metila) ao longo do eixo está associada com um aumento na distância interfibrilar. Esse máximo não é tão evidente na MCI, demonstrando uma baixa modificação na estrutura da celulose devido ao baixo grau de substituição apresentado.⁵⁷

O máximo em torno de 20°, que está presente nas amostras de metilceluloses MCD e MCI, é chamado de Halo de Van der Waals. Esse máximo aparece em todos os polímeros e corresponde ao empacotamento das cadeias poliméricas devido às forças de Van der Waals.²⁰ Podemos destacar ainda o máximo em torno de 10°, que é conhecido como halo de low Van der Waals, e ocorre para alguns polímeros amorfos devido à existência de regiões com agregados de segmentos de cadeias paralelas.²³ As duas amostras apresentam esse máximo por volta 10°, indicando substituição, embora para a MCI a intensidade do mesmo seja baixa. No caso da MCD, esse máximo é bem mais definido na sua largura à meia altura, o que dá a essa amostra um caráter mais semicristalino. Isto é corroborado pelos valores de índice de cristalinidade (CR%) obtidos, que foram 52,6 % para a metilcelulose MCD, 30,4 % para metilcelulose MCI e 61,2% para a celulose. A amostra MCD apresenta um padrão mais cristalino do que a MCI, o que indica um melhor empacotamento entre as cadeias. No processo de síntese com iodometano, as fibras passam por dois processos de mercerização durante as 44 horas de reação. A mercerização promove uma expansão das cadeias da celulose, aumentando a porção de material menos ordenado e diminuindo a porção cristalina. Essa segunda etapa de mercerização permite que a metilação ocorra tanto nas regiões cristalinas quanto nas regiões amorfas.

Ao contrário, a metilação utilizando DMS ocorre preferencialmente nas regiões amorfas, mantendo as regiões cristalinas preservadas e, como consequência, a

solubilidade se torna menor. 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.

Além disso, esses padrões de cristalinidade influenciam nas propriedades de solubilidade dos materiais produzidos. A MCD, por apresentar um índice de cristalinidade maior, não apresenta uma solubilidade em água à temperatura ambiente, precisando passar por um ciclo de aquecimento e resfriamento para formar uma suspensão. Já a amostra MCI, por ter um caráter mais amorfo, mais acessível a solventes, dissolve em água à temperatura ambiente.

4.4 Caracterizações por DSC e TGA

A calorimetria exploratória de varredura (DSC) é baseada na determinação da entalpia (ΔH) promovida por mudanças físicas e químicas que ocorrem quando uma substância é submetida ao aquecimento. No DSC, a variação do fluxo de calor em função tempo é detectada medindo-se a variação da entalpia entre o material de estudo e uma amostra inerte como referência ou padrão. Os eventos térmicos ocorridos são registrados em forma de curvas que representam basicamente as transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia – endotérmica ou exotérmica e dão origem à formação de picos. Podemos citar como exemplos de transições de primeira ordem a fusão, perda de massa da amostra, cristalização, cura, degradação oxidativa, adsorção dentre outros.

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. As transições de segunda ordem não geram

picos e sim um deslocamento da linha de base em forma de “S”. Um exemplo dessas transições é a transição vítrea.⁸⁴

Com o objetivo de verificar os eventos térmicos, as amostras de metilcelulose (MCD e MCI) foram analisadas por DSC. A figura 40 apresenta os termogramas de DSC para as amostras de metilcelulose produzidas com DMS e iodometano.

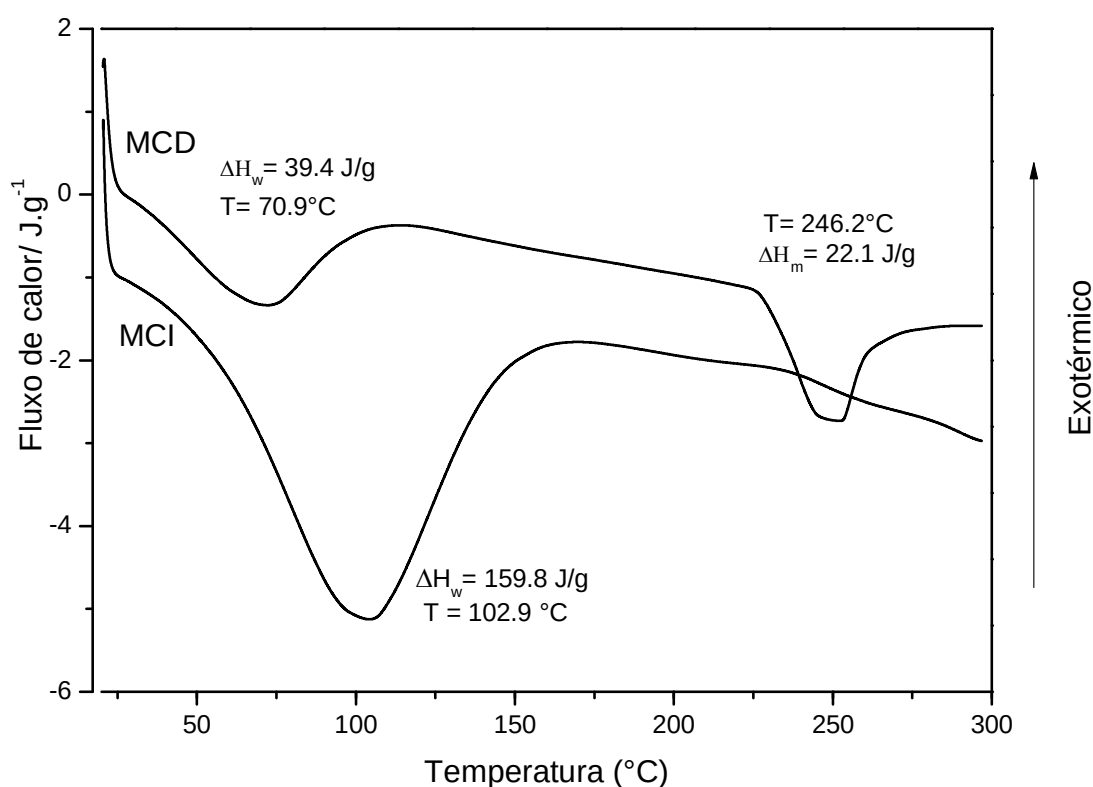


Figura 40. Curvas de DSC para a metilcelulose MCD e MCI.

Podemos observar por meio dos termogramas de DSC, que a endoterma de saída de água ocorre em temperaturas diferentes para as duas amostras. Para a MCD, a temperatura de perda de água é de 70,9 $^{\circ}\text{C}$ e a entalpia é de 39,4 J.g^{-1} , 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 102,9 °C e a entalpia de 159,8 J.g⁻¹. Essa diferença de entalpia e temperatura de saída de água corrobora os valores de GS apresentados anteriormente e, também com os índices de cristalinidade, porque as regiões cristalinas são menos acessíveis a solventes do que as regiões amorfas e, provavelmente, a água está mais fracamente ligada às hidroxilas nessas regiões.^{57, 80}

Por meio dos termogramas, podemos verificar uma endoterma em 246,22 °C para a amostra MCD, que pode ser atribuída à fusão de regiões cristalinas da metilcelulose.^{57,80} Já o termograma para a amostra MCI não apresenta endoterma de fusão. Esses resultados estão de acordo com o padrão mais cristalino para a MCD, apresentado nos difratogramas de raios-x.

A estabilidade térmica e o padrão de decomposição dos polímeros foram estudados por meio da análise Termogravimétrica (TGA). A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica onde é medida a perda de massa da amostra em função do tempo ou em função da temperatura. A análise fornece informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis, tais como solventes ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas.⁸⁴

A figura 41 apresenta os termogramas de TGA das amostras de MCD e MCI.

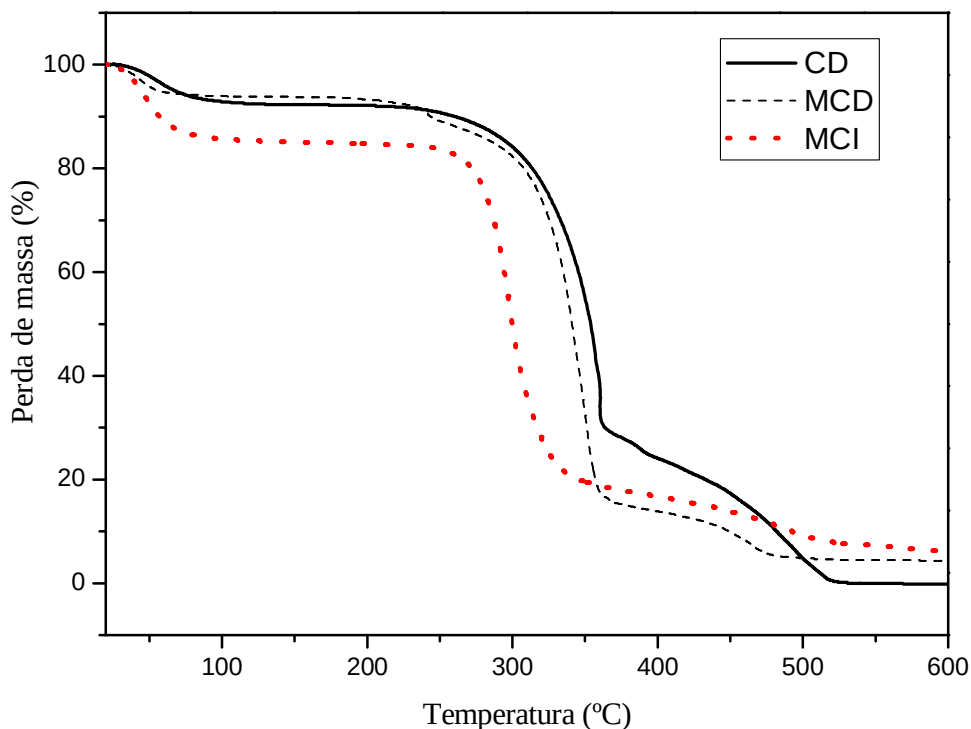


Figura 41. Termogramas de TGA para a metilcelulose MCD e MCI e para a celulose purificada (CD).

O termograma para o caroço deslignificado apresenta o mesmo padrão que outros materiais celulósicos, tais como bagaço de cana-de-açúcar,⁵⁶ e são comumente atribuídos à água e à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. Os termogramas apresentam um primeiro estágio de perda de massa correspondente à perda de água que se encontra ligada aos “sítios ligantes” da molécula de metilcelulose (grupos hidroxilas) e da celulose. A perda de massa nesse estágio é de 7 % para a celulose, 6 % para a MCD e de 15 % para a MCI, indicando menor quantidade de água absorvida para a MCD. Essa diferença pode ser explicada em função da substituição de grupos OH por grupos OCH₃ durante a reação de metilação que reduz o número de hidroxilas disponíveis para interagir com as moléculas de água.

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.⁷⁴ A presença da endoterma em torno de 250 °C no termograma de DSC da MCD e o fato da decomposição da metilcelulose ocorrer entre 324,7 a 415,0°C confirma que a endoterma no DSC é principalmente de fusão. No entanto, esse fenômeno é acompanhado de degradação, como mostra os resultados da Figura 39. Já a amostra MCI não apresenta endoterma de fusão no DSC e a sua degradação inicia-se por volta de 300 °C, confirmando o padrão mais amorfo para essa amostra como demonstrado anteriormente pelos difratogramas de raios-X. Os dados sugerem que a MCD é mais estável termicamente do que a MCI, como observado nas curvas de TGA.

4.5 Resultados de aplicação na construção civil

A propriedade básica e fundamental de um sistema para assentamento de azulejos e revestimentos em argamassa é a aderência e trabalhabilidade. O componente físico mais importante da trabalhabilidade é a consistência. O termo consistência traduz propriedades intrínsecas da mistura fresca relacionadas com a mobilidade da massa e a coesão entre os elementos componentes, tendo em vista a uniformidade e a compacidade da argamassa, bem como, o bom rendimento da execução.⁹²

A trabalhabilidade das argamassas foi avaliada por meio do índice de consistência (IC) para concentração de polímero de 0,2 % e 0,6 % m/m. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Resultados de Índice de Consistência das argamassas CPV, CPV-MCD e CPV-MCI.

Amostras	Índice de Consistência (mm)	Incremento no IC em relação à referência (%)
CPV	168,04 ± 1,70	-
CPV-MCD (0,2%)	207,19 ± 0,80	23,30
CPV-MCI (0,2%)	199,80 ± 1,20	18,90
CPV-MCD (0,6%)	214,68 ± 0,04	27,75
CPV-MCI (0,6%)	288,25 ± 1,91	71,54

Ambas as amostras contendo metilcelulose (CPV-MCD e CPV-MCI) se mostraram eficientes quanto ao aumento do índice de consistência (IC) em relação à argamassa de referência (CPV). A amostra CPV-MCD promoveu um aumento de 23,30%, e a amostra CPV-MCI levou a um aumento de 18,90% no IC para as concentrações de 0,2 %. Para as concentrações de 0,6%, a CPV-MCD promoveu um aumento maior em relação à referência do que a CPV-MCI. Um aspecto importante para explicar o aumento no IC é a melhora na mistura dos componentes da argamassa devido à melhor lubrificação do sistema. Os éteres de celulose (retentores de água), assim como a metilcelulose, em materiais à base de cimento agem principalmente na modificação da viscosidade da fase aquosa da mistura, pois devido à sua natureza hidrofílica (presença de grupos hidroxilas, OH) as moléculas de água fixam-se nas moléculas do aditivo. E como consequência, a MCI, por ser um polímero solúvel em água, tem uma influência na viscosidade da argamassa.⁸¹

A figura 42 demonstra visualmente a diferença no IC quando se compara a argamassa de referência (CPV) com as argamassas CPV-MCD e CPV-MCI aditivadas com metilcelulose. Pode-se verificar o aspecto mais homogêneo, trabalhável e coeso das

argamassas com os polímeros.⁹³ A adição de água à argamassa sem adição de polímero promove uma diminuição da viscosidade, porém, em contrapartida, provoca uma segregação dos componentes da mistura. Portanto, a utilização do polímero promove uma maior coesão entre os componentes da argamassa, permitindo uma maior fluidez.

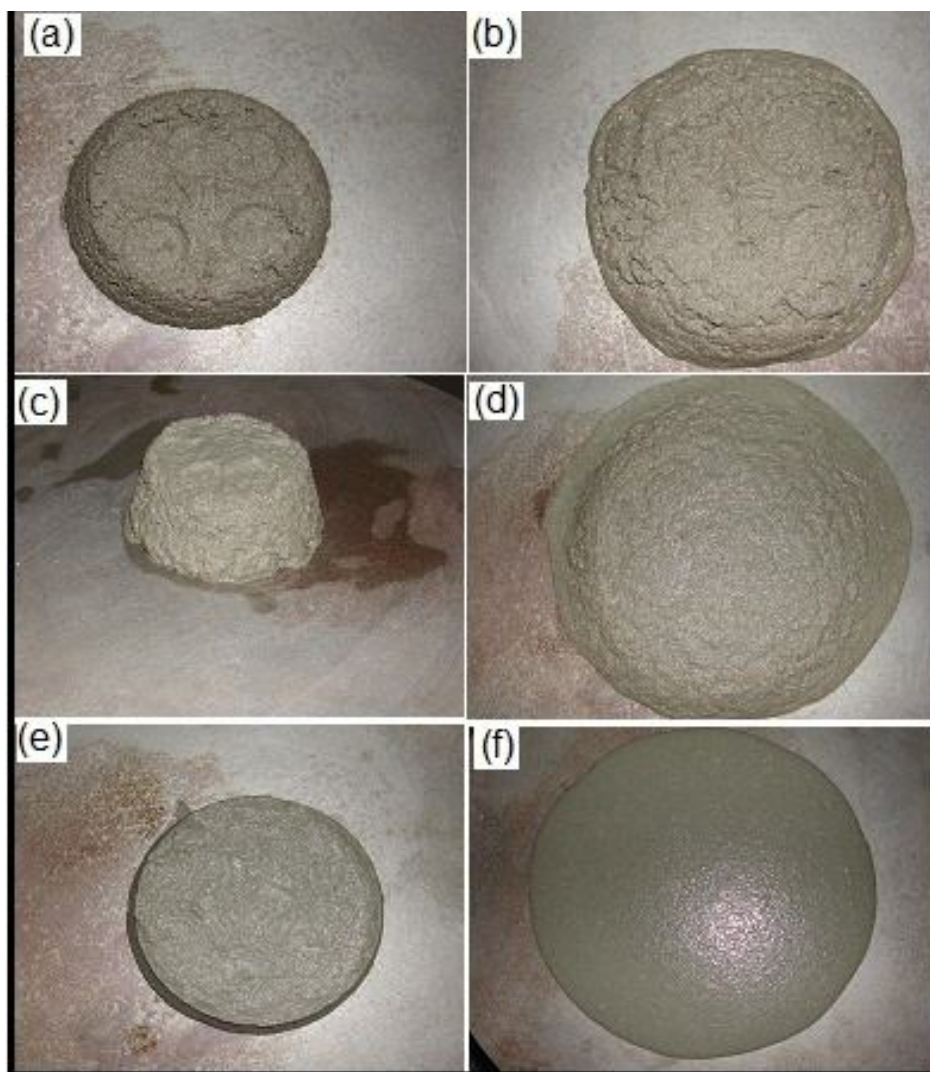


Figura 42. Aspecto físico das amostras de argamassa com 0,6% m/m de polímero, durante o teste para determinação do índice de consistência. (a) CPV, (c) CPV-MCD e (e) CPV-MCI antes do teste; (b) CPV, (d) CPV-MCD e (f) CPV-MCI após o teste.

Outra consequência da adição de aditivos é em relação à densidade da argamassa. As argamassas com metilcelulose apresentaram menor densidade que a argamassa de referência, como demonstrado na tabela 7.

Tabela 7. Resultados de densidade das argamassas

Amostras	Densidade (g/cm³)
CPV	2,05±0,02
CPV-MCD (0,6%)	1,88±0,02
CPV-MCI (0,6%)	1,82±0,01
CPV-MCD (0,2%)	1,97±0,02
CPV-MCI (0,2%)	1,91±0,03

Podemos notar pelos dados apresentados na tabela, que a adição de metilcelulose provocou uma diminuição na densidade da argamassa em relação à referência. A diminuição da densidade pode ser resultado da incorporação de ar à argamassa durante o processo de mistura. Segundo a literatura,^{68,92} polímeros que possuem na sua estrutura uma parte hidrofóbica, ou seja, repelente a água e a outra parte hidrófila, com afinidade à água, têm a capacidade de incorporar ar na estrutura da argamassa. A metilcelulose se enquadra nessa classe de polímeros, uma vez que possui grupos hidrofílicos (hidroxilas não substituídas) e grupos hidrofóbicos (regiões que ocorreram substituição).

De acordo com os resultados demonstrados, podemos notar que a metilcelulose promoveu uma alteração na fase aquosa das argamassas, modificando a sua viscosidade, percebe-se então um melhoramento da trabalhabilidade e a maior incorporação de ar durante a mistura devido à sua ação tensoativa, que reduz a tensão superficial da água.

As propriedades adesivas das diferentes argamassas foram avaliadas por meio do ensaio de resistência potencial de aderência à tração (Ra). Os resultados obtidos após 28 dias de cura estão apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Resultados dos ensaios de resistência potencial de aderência à tração (Ra) obtidos para as diferentes argamassas estudadas.

Amostras	Resistência potencial de aderência à tração (Ra)
	(MPa)
CPV	0,30 ± 0,01
CPV-MCD (0,2%)	0,36 ± 0,01
CPV-MCI (0,2%)	0,31 ± 0,01
CPV-MCD (0,6%)	0,37 ± 0,02
CPV-MCI (0,6%)	0,38 ± 0,02

As amostras contendo metilcelulose (CPV-MCD e CPV-MCI) melhoraram a aderência da argamassa ao substrato, em comparação com a argamassa de referência (CPV). À medida que se aumenta a concentração de metilcelulose tem-se um acréscimo na aderência da argamassa ao substrato. Para as concentrações de 0,2 %, a MCI praticamente não teve influência na aderência e para a MCD, obteve-se um acréscimo de 20,0 %. A amostra CPV-MCD gerou um aumento de 23,33 % na aderência, e a amostra CPV-MCI, de 26,67%, para as concentrações de 0,6 %.

Os valores de resistência potencial de aderência à tração (Ra) são normatizados pela ABNT NBR 15258/2005, que estabelece valores mínimos de Ra para argamassas de diferentes aplicações. Comparando-se os valores de Ra obtidos para as argamassas aditivadas com as diferentes amostras de metilcelulose com os valores normatizados, verifica-se que os valores de Ra das mesmas estão acima da faixa estabelecida para

argamassas de maior desempenho encontradas nas classificações para assentamento e revestimento de paredes e tetos, onde a argamassa de desempenho superior apresenta um valor de resistência potencial de aderência à tração maior ou igual a 0,30 MPa.

A metilcelulose é um polímero que apresenta grupos hidroxilas não substituídos, e, como consequência, possui a propriedade de reter água na estrutura da argamassa, evitando perdas da mesma para o substrato e por evaporação para a atmosfera.^{45,93}

Os resultados para retenção de água para as argamassas CPV-MCI (0,6%), CPV-MCD (0,6%) e CPV (referência) foram, respectivamente, 95,2 % ($\pm 1,4$), 69,9% ($\pm 2,4$) e 74,0% ($\pm 1,9$). A maior retenção de água pela argamassa melhora a ocorrência das reações de hidratação do cimento, permitindo uma adesão maior entre a estrutura da argamassa e o substrato.⁹⁴

A diferença de Ra observada entre as argamassas contendo as diferentes amostras de metilcelulose (0,37 MPa para a CPV-MCD e 0,38 MPa para a CPV-MCI) é mínima, porém é de se esperar que a argamassa aditivada com um polímero que possui uma maior capacidade de retenção de água tenha uma maior aderência.

5. Conclusões

A caracterização do caroço da manga, *mangifera indica* L. var. Ubá, demonstrou ser um resíduo agroindustrial que tem potencial para ser utilizado como fonte de celulose. O teor de celulose encontrado foi de 55,00 % $\pm$ 1,0, enquanto o teor de lignina Klason foi de 23,85 % $\pm$ 0,3. As fibras de celulose obtidas através do processo de deslignificação apresentaram um baixo teor de lignina foi de 0,1 %. A eficiência do processo de deslignificação também foi acompanhada através da redução na intensidade das bandas características da lignina no espectro de FTIR. Os resultados demonstraram que o caroço de manga é uma fonte de celulose que pode ser utilizada para produção de metilcelulose, diminuindo dessa forma o impacto ambiental gerado quando esse resíduo é descartado

Os diferentes processos de metilação, utilizando DMS e iodometano como agentes metilantes, levaram à produção de metilcelulose com graus diferentes de modificação em suas estruturas cristalinas e moleculares. Os valores de GS, determinados por via química, foram de 1,35 para a MCD e 0,45 para a MCI, demonstrando uma maior substituição na síntese utilizando DMS como agente metilante. A efetividade da reação também foi confirmada acompanhando-se a mudança na intensidade das bandas características nos espectros de FTIR de grupos OH e CH alifáticos. As massas molares determinadas por viscosidade para as fibras do caroço, MCI e MCD foram de 69.000 g.mol⁻¹, 42.376 g.mol⁻¹ e 34.405 g.mol⁻¹ respectivamente. Através dos difratogramas de raios-X pode se determinar os valores de índice de cristalinidade (CR%) que foram 52,6 % para a metilcelulose MCD, 30,4 % para metilcelulose MCI e 61,2% para a celulose. A MCD apresentou endoterma de fusão no DSC por volta de 246 °C. Já a MCI não apresentou endoterma de fusão e corrobora com os dados obtidos pelas análises de raios-X.

As amostras de metilcelulose produzidas apresentaram boas características quando aplicadas como aditivos para argamassas, tanto no estado fresco, aumentando o índice de consistência (IC), quanto após a cura, melhorando os resultados de resistência potencial de aderência à tração (Ra). Os melhores resultados são para as argamassas com a relação polímero/cimento de 0,6% m/m. Os valores de IC para a concentração de 0,6 % foram de 214,68 mm e 288,25 mm, enquanto os de Ra foram 0,37 MPa e 0,38 MPa para as argamassas contendo MCD e MCI, respectivamente. Os resultados obtidos estão acima dos valores mínimos exigidos para argamassas de revestimento em diferentes aplicações, justificando a aplicabilidade dos polímeros produzidos a partir do aproveitamento dessa biomassa.

6. Referências

1. 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, n.2, p.182-189, 2007.
2. SUN, X.F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation Stability*, v. 84, n. 2, p. 331-339, 2004.
3. PANDEY, A.; NIGAM, C.R.; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v.74, n.1, p. 69-80, 2000.
4. REYES, J.; PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulasas: efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. *Química Nova*, v. 21, n.2, p. 140-143, 1998.
5. MACEDO, J.S.; De CARVALHO, P.H.V.; CARREÑO, N.L.V.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. Obtenção de Carbono com porosidade controlada a partir de casca de coco, II Congresso Brasileiro de Carbono, Maio de 2004, Vitória-ES.
6. FAO. *Production Yearbook*. Roma, 2002.
7. ANUÁRIO BRASILEIRO DA FRUTICULTURA. Editora Gazeta Santa Cruz. Santa Cruz do Sul – RS, 136p, 2008.

8. INSTITUTO BRASILEIRO DE FRUTAS. 2009b. Disponível em:
<http://www.ibraf.org.br/estatisticas/Exporta%C3%A7%C3%A3o/ComparativoExportacoesBrasileiras2008-2007.pdf>. Acesso em 20/03/2010.
9. MEIRELES, C. S.; MUNDIM, E. A.; SILVA, J. V. V. da; BRAGANÇA, M. H. de; ALVES, A. C.; CERQUEIRA, D.A.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; RODRIGUES FILHO, G. Estudo da incorporação de paracetamol em matrizes de acetato de celulose produzidos a partir da celulose do caroço de manga purificado. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.
10. SANTOS-SEREJO, J. A. dos. Classificação e descrição botânica. In: PEREIRA, M. E. C.; FONSECA, N.; SOUZA, F. V. D. (Eds.). Manga: o produtor pergunta, a Embrapa responde. 1ª ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica. cap. 1, p. 15-17, 2005.
11. DONADIO, L. C.; FERREIRA, F. R.; SOARES, N. B.; RIBEIRO, I. J. Variedades Brasileiras de Manga. São Paulo: Fundação Editora da Universidade do Estado de São Paulo, 74p, 1996.
12. VIEIRA, P. A. F.; QUEIROZ, J. H. de; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; BARBOSA, A. A.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. de C. O.; MORAES, G. H. K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*mangifera indica* L.) var. ubá. Alimentos e Nutrição. Araraquara, v.20, n.4, p. 617-623, 2009
13. RIBEIRO, S.M.R. Caracterização e avaliação do potencial antioxidante de mangas (*Mangifera indica* L.) cultivadas no estado de Minas Gerais. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa. Tese (Doutorado em Bioquímica Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, 149p., 2006.

14. LARRAURI, J. A.; RUPÉREZ, P.; BORROTO, B.; SAURA-CALIXTO, F.
Mango peels as a new tropical fibre: preparation and characterization.
Lebensmittel-Wissenschaft und – Technologie, v.29, n.8, p. 729-733, 1996.
15. LOUSADA JÚNIOR, J. E.; COSTA, J. M. C.; NEIVA, J. N. M.;
RODRIGUEZ, N. M. Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do
processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação
animal. Revista de Ciências Agronômicas, v.27, n.1, p. 70-76, 2006.
16. LAUFENBERG, G. Transformation of vegetable waste into added products:
(A) the upgrading concept; (B) practical implementations. Bioresource
Technology, v.87, n.2, p. 167-198, 2003.
17. LIMA, M. R.; LUDKE, M. C. M. M.; PORTO NETO, F. F.; COSTA PINTO,
B. W.; TORRES, T. R. SOUZA, E. J. O. de. Farelo de resíduo de manga para
tilápia do Nilo. Acta Scientiarum. Animal Sciences, Maringá, v.33, n.1, p. 65-
71, 2011.
18. VIEIRA, P. A. F. Caracterização dos resíduos da manga (*Mangifera indica* L.)
e efeitos sobre o desempenho e os parâmetros bioquímicos em frangos de corte.
Dissertação de mestrado (UFV), 73p. 2007.
19. GONZÁLEZ, M.P.E. and MONTOYA, V.H. Characterization of mango pit as
raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment.
Biochemical Engineering Journal, v.36, n.3, p. 230–238, 2007.
20. SOLÍS-FUENTES, J.A.; DURÁN-DE-BAZÚA, M.C. Mango seed uses:
thermal behavior of mango seed almond fat and its mixtures with cocoa butter.
Bioresource Technology, v.92, n.1, p.71-78, 2004.
21. YEAN SOONG, Y.; BARLOW, P. J. Antioxidante activity and phenolic
content of select fruit seeds, Food Chemistry, v.88, n.3, p. 411-417, 2004.

22. KABUKI, T.; NAKAJIMA, H.; ARAI, M.; UEDA, S.; KUWABARA, Y.; SHUN; DOSAKO, I. Characterization of novel antimicrobial compounds from mango (*Mangifera indica* L.) Kernel seeds. Food Chemistry, v.71 n.1, p. 61-66, 2000.
23. MEIRELES, C. S.; RODRIGUES FILHO, G.; FERREIRA JR, M.; CERQUEIRA, D.A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RIBEIRO, E. A M.; POLETTO, P.; ZENI, M. Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed, Carbohydrate Polymers, v.80, n.3, p. 954-961, 2010.
24. CRUZ, S. F.; RODRIGUES FILHO, G.; VIEIRA, J. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; PASQUINI, D. Síntese e caracterização de metilcelulose a partir da celulose extraída do caroço de manga. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, 2009.
25. SEMENTE DE MANGA. Disponível em: <http://www.bonsaimilenar.com/forum/viewtopic.php?f=41&t=3144>. Acesso em: 20/08/2011
26. KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte chemie international edition, v.44, n.22, p. 3358-3393, 2005.
27. KRÄSSIG, H. A., cellulose: structure, accessibility and reactivity. gordon and breach science publishers, Polymer Monographs, v. 11, n. 3, p. 123-129, 1993.
28. KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T. HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, v.1, WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1998.

29. CELULOSE. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Celulose&oldid=26650759>>. Acesso em: 5 ago. 2011
30. CARBOHYDRATES, NUTRITION RESOURCES. Disponível em: <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm>. Acesso em: 20/06/2011.
31. LEBO, S. E.; GARLGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology.v. 3, New York: John Wiley & Sons, 2004.
32. ROWEL, M.R. Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press: USA, 2005.
33. SJÖSTRÖM, E. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press, 223p., 1981.
34. NASCIMENTO, E. A. DO; MORAIS, S. A. L. DE ; VELOSO, D. P. Isolamento e análise de ligninas. Química nova, São Paulo, v.16, n.5, p. 435-448, 1993.
35. FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin/New York, Walter de Gruyter, 613p., 1989.
36. DE MELO, J.C.P. Síntese e caracterização de derivados da celulose modificada com anidridos orgânicos – adsorção e termodinâmica e interação com cátions metálicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de Campinas (Unicamp): Campinas, SP, 2007.
37. GURGEL, L.V.A.; FREITAS, R.P. de; Gil, L.F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and

- mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. Carbohydrate Polymers, v.74, n.99, p. 922-929, 2008.
38. 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, n.34, p.23-29, 2009.
39. 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, n.4, p.1687-1690, 2009.
40. REYES, J., PERALTA-ZAMORA, P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulasas: efeito de tratamentos químicos e fotoquímicos. Química Nova, v.21, n.2, p. 140-143, 1998.
41. MACEDO, J.S.; de CARVALHO, P.H.V.; CARREÑO, N.L.V.; GIMENEZ, I.F., BARRETO, L.S. Obtenção de Carbono com porosidade controlada a partir de casca de coco, II Congresso Brasileiro de Carbono, Maio de 2004, Vitória-ES.
42. PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES, I. de O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. Journal of Technnology Management & Innovation, v.2, n.1, p. 118-127, 2007
43. YE, D. Preparation of methylcellulose from annual plants. Tese de Doutorado, Universitat Rovira i Virgili, 168p., 2005
44. 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.

45. KNAPEN, E.; GEMERT, D. V., Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, *Cement and Concrete Research*, v.39, n.1, p. 6-13, 2009.
46. FU, X. and CHUNG, D.D.L. Effect of polymer admixtures to cement on the bond strength and electrical contact resistivity between steel fiber and cement. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 1, p. 189-194, 1996.
47. FU, X. and CHUNG, D.D.L. Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n.2, p. 535-538, 1996.
48. HOU, J. and CHUNG, D.D.L. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. *Corrosion. Science*, v.42, n.1, p. 1489-1507, 2000.
49. 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, n.1. p. 155–163, 1993.
50. BORCHARDT, J.K. Viscosity behavior and oil-recovery properties of interacting polymers. *ACS Symposium Series*, 467, p.446–453, 1991.
51. FU, X. and CHUNG, D.D.L. Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.2, 535-538, 1996 b.
52. FU, X. and CHUNG, D.D.L. Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.27, n.1, p.1799-1804, 1997.

53. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7730- Pasta celulósica – Determinação da viscosidade em solução de cuproetilenodiamina (Cuen) com viscosímetro do tipo capilar. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
54. YE, D.Y. and FARRIOL, X. Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. *Industrial Crops and Products*, v. 26, n. 1, p. 54–62, 2007.
55. 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 - UFU, 57 p., 2004.
56. VIEIRA, J. G., OLIVEIRA, G. C.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; VIEIRA, J. G.; 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 a dmixture for cement based material. *Carbohydrate Polymer*, v. 8, n.1, p. 779-783, 2009.
57. 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*, v.92, n.2, p. 205-210, 2007.
58. 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, n.1, p. 286-295, 2009.

59. BRANDT, L. Cellulose Ethers. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, GERHARTZ, W.; STEPHEN, Y.Y., THOMAS, C. F.; PFEFFERKORN, R.; JAMES F. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., 1986.
60. DONGES, R. Non-ionic cellulose ethers. British polymer journal, v.23, n.1, p. 315-326, 1990.
61. GREENWAY, T. M., 1994. Water-Soluble Cellulose Derivatives and their Commercial Use. En: Cellulosic Polymers, Blends and composites. Ed. Gilbert, R. Hanser Publishers. Viena/New York, p. 173-188, 1994.
62. COFFEY, D. G. and BELL, D. A. Cellulose and cellulose derivatives. In: Food Polysaccharides and their applications. Alistar M. Stephen. Marcel Dekker Inc., p. 123-153, 1995.
63. GUO, J.; SKINNER, G.; HARCUM, W.; BARNUM, P. Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers. Pharmaceutical Sciences and Technology, v. 1, n.1, p. 254-261, 1998.
64. WILLIAMS, R.; MITTAL, G.S. Water and fat transfer properties of polysaccharide films on fried pastry mix. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, London, v. 32, n.7, p. 440-445, 1999.
65. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 13529: Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
66. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 14081- Argamassa colante industrializada para assentamento de placas cerâmicas Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
67. SCARTEZINI, L. M. B. Influência do tipo e preparo do substrato na aderência dos revestimentos de argamassa: Estudo da evolução ao longo do tempo,

- influência da cura e avaliação da perda de água da argamassa fresca. Goiânia, Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia Civil, Universidade de Goiás, 257p., 2002.
68. CINCOTTO, M.A; SILVA; CARASEK, H. Argamassas de revestimento: propriedades, características e métodos de ensaios. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 118p., 1995.
69. CARASEK, H. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. São Paulo: IBRACON, 2007.
70. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13278: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
71. OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. Cement and concrete composites, v.20, n. 2, p. 189-212, 1998.
72. CARNEIRO, A. M. P. Contribuição ao estudo da influência do agregado nas propriedades de argamassas compostas a partir de curvas granulométricas. São Paulo, Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 170 p., 1999.
73. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13277: Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – determinação da retenção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
74. CARASEK, H. Aderência de argamassas a base de cimento Portland a substratos porosos: avaliação dos fatores intervenientes e contribuição ao estudo do mecanismo da ligação. São Paulo, Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da USP, 285 p., 1996.

75. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão, Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
76. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 13529: Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas: terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
77. MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto - Estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: INPI, 1994.
78. KHAYAT, K. H. Viscosity-Enhancing admixtures for cement-based materials – an overview. *Cement and Concrete Composites*, v. 20, 2, p.171–188, 1998.
79. POURCHEZ, J.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R.; RUOT, B. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 9, p. 1777–1780, 2006.
80. 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, n. 3, p. 1380–1385, 2010.
81. KE, H.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polym. Bull.*, v. 56, n.4-5, p. 349–357, 2006.
82. SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C.H. Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, 916p, 1971.

83. CHEN, C.L. Methods in lignin chemistry, p. 465-471, 1992. In: SARKANEN, K.V. and LUDWIG, C.H. Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions Eds., John Wiley & Sons, Inc., New York, 916p, 1971.
84. CANEVAROLO, S. & Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2003.
85. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2001.
86. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial, Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
87. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 15258: Argamassa para revestimento de paredes e tetos – determinação da resistência potencial de aderência à tração, Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
88. McMURRY, J. Química Orgânica, v.1, São Paulo: Cengage Learning, 2009.
89. SOLOMONS, T. W. G. & FRYHLE. Química orgânica. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
90. DIMETILSULFATO. In: WIKIPEDIA, the free encyclopedia. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_sulfate. Acesso em: 20/06/2011
91. IODOMETANO. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2011. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Iodometano&oldid=26340745>. Acesso em: 28 ago. 2011.
92. BAUER, F. L.A., Materiais de construção. 5ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2008.

93. 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, n. 1, p. 1257–1262, 2006.
94. 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, n. 8, p. 1501 – 1507, 2006.

7. Trabalhos oriundos dessa Tese

- Synthesis and characterization of methylcellulose from cellulose extracted from mango seeds for use as an additive in cement paste. *Polímeros São Carlos*, 2011.
Artigo Aceito para publicação.
- Produção da metilcelulose a partir do caroço de manga para aplicação na construção civil.. In: Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2011, Curitiba-Paraná. XXIX ENEQUI, 2011.
- Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir da celulose do caroço de manga para aplicação na construção civil. In: 50º Congresso Brasileiro de Química – CBQ – Cuiabá –MT – Outubro/2010.
- Síntese e caracterização de metilcelulose a partir da celulose extraída do caroço de manga. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.

8. Propostas de trabalho futuros

- Realizar um estudo cinético para diminuir o tempo de reação da síntese com iodometano.