



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

Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil

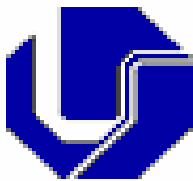
Júlia Graciele Vieira

**Uberlândia - MG
2009**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



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

Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil

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

Aluna: Júlia Graciele Vieira

Orientador: Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção

**Uberlândia – MG
2009**

V658s	<p>Vieira, Júlia Graciele, 1985- Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil / Júlia Graciele Vieira. - 2009. 81 f. : il. Orientador: Guimes Rodrigues Filho. Co-orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. Inclui bibliografia.</p> <p>1. Celulose - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 547.458.81</p>
-------	--

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



ALUNO(A): JÚLIA GRACIELE VIEIRA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 90475

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil”

ORIENTADOR:

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 22 de julho de 2009, às 14:30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho

(IQUFU)

Prof^a Dra. Harumi Otaguro

(UFSCAR)

Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

(IQUFU)

Uberlândia, 22 de julho de 2009.

“Celebrar a vida é somar amigos, experiências
e conquistas, dando-lhes sempre
algum significado”.

(Autor desconhecido)

Agradecimentos

Agradeço à Deus pelas oportunidades concedidas. Agradeço pela oportunidade de fazer um Curso Superior que foi a minha primeira conquista e pela oportunidade de concluir a Pós-Graduação;

Agradeço aos meus pais, Percidonio e Divina, e ao meu irmão Marcelo, pelo carinho, pelo incentivo e por todo o apoio que me deram para concretizar meus sonhos;

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

Agradeço ao meu esposo Otaviano pelo apoio, pelo incentivo e por toda a compreensão;

Agradeço aos meus padrinhos Juvaldo e Guida Magna e aos seus filhos Marieli e Anderson por todo o apoio. Principalmente à minha madrinha Guida Magna por todo o carinho, conforto e por toda a sua amizade;

Agradeço ao Professor Dr. Guimes Rodrigues Filho pela dedicação, pela confiança depositada e pela paciência;

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

Agradeço aos meus amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros, por todo o companheirismo, por toda a amizade, por todos os momentos maravilhosos juntos, por toda a alegria compartilhada;

Agradeço aos meus amigos dos demais Laboratórios, Sabrina Nunes, Denise, Lucas, Douglas Martins, Celice, Leandra, Leandro e Magayver, por toda a amizade e apoio;

Agradeço aos meus amigos de Indianópolis, Raquel, Sônia, Renes, Luciana, Fátima, Joana Darc, Saulo por terem me apoiado sempre;

Agradeço às minhas amigas Mariana, Cléo, Érika e Maria Helena por todo o seu companheirismo, por todo o apoio;

Agradeço aos técnicos por todo o apoio, por toda a ajuda fornecida, por todo o auxílio prestado;

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

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

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro através do “Projeto Casadinho” Convênio UFU/UFG/UFMS (620181/2006-0);

Agradeço ao Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP, pelos experimentos de TGA;

Agradeço ao Professor Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes pela utilização do equipamento para determinação do grau de substituição e pelas discussões;

Agradeço à Professora Dra. Leila Aparecida de Castro Motta da Faculdade de Engenharia Civil e ao técnico do Laboratório de Estruturas, Wanderly Geraldo Silva pelos experimentos realizados.

Índice

Índice de Figuras.....	i
Índice de Tabelas.....	iii
Lista de Símbolos.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
1. Introdução.....	1
1.1 Celulose.....	2
1.2 Eterificação da Celulose.....	6
1.3 Aditivos para Engenharia Civil.....	12
2. Procedimento Experimental.....	17
2.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	17
2.1.1 Lignina Klason.....	17
2.1.2 Polissacarídeos.....	17
2.1.2.1 Obtenção da Holocelulose.....	18
2.1.2.2 Obtenção da Celulose.....	18
2.2 Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.....	19
2.3 Metilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.....	19
2.4 Determinação do teor de grupos metoxílicos e grau de substituição da metilcelulose.....	20
2.5 Preparação da suspensão de metilcelulose.....	23
2.6 Caracterização dos materiais produzidos.....	24
2.6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	24

2.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	24
2.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
2.7 Preparação da Argamassa.....	25
2.7.1 Ensaio de Consistência.....	27
2.7.2 Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração.....	29
3. Resultados e Discussão.....	30
3.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	30
3.2 Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.....	32
3.3 Síntese da Metilcelulose e determinação do Grau de Substituição.....	35
3.4 Caracterização da Metilcelulose.....	38
3.5 Resultados das Aplicações na Construção Civil.....	42
3.5.1 Índice de Consistência (IC).....	42
3.5.2 Resistência Potencial de Aderência à Tração.....	46
4. Conclusões.....	48
5. Referências Bibliográficas.....	49
6. Propostas para Trabalhos Futuros.....	56
7. Trabalhos oriundos dessa Dissertação.....	57
Anexos.....	58

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da celulose.....	2
Figura 2. Esquema da estruturação das fibras de celulose [16].....	4
Figura 3. Representação esquemática de uma metilcelulose tri-substituída.....	7
Figura 4. Representação da álcali-celulose.....	9
Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de dispersão promovido pelos aditivos [38].....	13
Figura 6. Sistema utilizado para determinação dos grupos metoxílicos [50].....	20
Figura 7. Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos [50].....	22
Figura 8. Misturador mecânico usado no preparo das argamassas.....	26
Figura 9. Mesa de abatimento usada no ensaio de Consistência.....	28
Figura 10. Equipamento utilizado no teste de Aderência.....	29
Figura 11: Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro.....	31
Figura 12. Espectros de FTIR do bagaço antes e após a deslignificação.....	33
Figura 13. Espectros de FTIR, ampliados na região de 700 a 1700 cm^{-1} , do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a deslignificação.....	34

Figura 14. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose [12].....	36
Figura 15. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose produzida através da eterificação com sulfato de dimetila (DMS) [12]...	37
Figura 16. Espectro de FTIR da metilcelulose (MC5h).....	38
Figura 17. Termograma de DSC, primeira varredura, da MC5h.....	39
Figura 18. Curva Termogravimétrica da metilcelulose.....	40
Figura 19. Curva DTG da metilcelulose.....	41
Figura 20. Teste de Abatimento.....	43
Figura 21. a) Argamassa sem adição de polímero (referência) b) Argamassa com polímero (MC5h).....	44
Figura 22. Trabalhabilidade da argamassa empregada no teste de aderência.....	45
Figura 23. Argamassa, com MC5h, antes e após o teste de aderência.....	47

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição da Argamassa.....	25
Tabela 2. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [12].....	32
Tabela 3. Resultados de Índice de Consistência.....	43
Tabela 4. Resistência Potencial de Aderência à Tração.....	47

Lista de Símbolos

AGU – Unidade Anidroglicosídica ou Anidroglucosídica

CMC – Carboximetilcelulose

DMS – Sulfato de dimetila (ou Dimetilsulfato)

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EC – Éteres celulósicos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

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

GP – Grau de Polimerização

GS – Grau de Substituição

HEC – Hidroxietilcelulose

HPC – Hidroxipropilcelulose

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose

IC – Índice de Consistência

MC – Metilcelulose

MC5h – Metilcelulose produzida com 5 horas de reação, usando DMS como agente metilante.

PVA – Álcool Polivinílico

TGA – Análise Termogravimétrica

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

Resumo

No presente trabalho, a metilcelulose foi produzida a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar. A síntese foi realizada através da rota heterogênea, em meio alcalino usando como agente metilante, o sulfato de dimetila (DMS), empregando 5 horas de reação e troca sucessiva de reagentes a cada hora. A metilcelulose produzida foi caracterizada através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Determinação do teor de grupos metoxílicos e Grau de Substituição (G.S.). O valor obtido para o grau de substituição foi de $1,89 \pm 0,04$. Uma suspensão aquosa de metilcelulose, na concentração de 0,6% m/m (massa de polímero/massa de cimento), foi empregada como aditivo em argamassas e o seu efeito foi avaliado, no estado fresco, através de ensaios de Índice de Consistência (IC) e no estado endurecido, através da resistência potencial de aderência à tração. 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. A metilcelulose mostrou resultados satisfatórios para ser aplicada como aditivo melhorador de viscosidade em argamassas para assentamento de azulejos, revestimentos e acabamentos.

Palavras-chave: celulose, bagaço de cana-de-açúcar, metilcelulose, aditivo melhorador de viscosidade, argamassa.

Abstract

In the present work, methylcellulose was produced from sugarcane bagasse cellulose. The synthesis was carried out by heterogeneous route, in alkaline medium, using dimethyl sulfate (DMS) as methylating agent, with 5 hours of reaction and reagent substitution at each hour. Produced methylcellulose was characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Chemical determination of the methoxyl groups and Degree of Substitution (DS). The value obtained for the degree of substitution was 1.89 ± 0.04 . An aqueous viscous suspension of methylcellulose, 0.6% w/w (weight of polymer/ weight of cement), was applied as admixture for mortars and its effect was evaluated in fresh state by essays of Consistency Index (CI), and in the hardened state by Potential Tensile Adhesion Strength. It was observed a 40.37% (± 0.70) increase on the Consistency Index (CI) and a 27.70% (± 0.06) increase on the potential tensile adhesion strength. The methylcellulose showed satisfactory results to be applied as viscosity enhancing admixture in mortars for settling tile, recoverings and finishings.

Keywords: cellulose, sugarcane bagasse, methylcellulose, viscosity enhancing admixture, mortar.

1. Introdução

O bagaço é o resíduo do processo de produção de açúcar e álcool, a partir da cana-de-açúcar, tecnologia na qual o Brasil se destaca como o maior produtor mundial. Segundo dados da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento), a indústria da cana-de-açúcar deverá bater um recorde histórico com a safra de 2009. A expectativa do setor é de moer entre 622,03 milhões de toneladas a 633,72 milhões de toneladas neste ano. Esse volume oscila entre 8,6% e 10,7% a mais do que as 572,57 milhões de toneladas registradas em 2008 [1].

O Estado de Minas Gerais é o terceiro maior produtor de cana-de-açúcar e de álcool, atrás apenas dos Estados de São Paulo e do Paraná. O Estado é também, o terceiro maior produtor de açúcar, atrás dos Estados de São Paulo e Alagoas. O Triângulo Mineiro concentra hoje, 68% da produção de cana-de-açúcar, 79% da produção de açúcar e 61% do álcool produzido no Estado [2].

Minas Gerais vai receber mais de R\$ 211 milhões em investimentos no setor sucroalcooleiro. O setor de açúcar e álcool está crescendo muito no Estado, e trata-se de um tipo de empreendimento que gera muitos empregos. Por isso, o interesse do governo em trazer mais empresas não apenas para o Triângulo Mineiro, mas também para outras regiões do Estado [2].

Estima-se que apenas na região do Triângulo Mineiro, onde se situa o nosso grupo de pesquisa - Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia - GRP-UFU, sejam criadas 13 novas Usinas de Álcool até 2010. Sendo que hoje, das 30 Usinas já instaladas no Estado de Minas Gerais, 17 delas estão instaladas no Triângulo Mineiro. Acrescente-se a esses dados, a informação de que para cada 1 tonelada de cana-de-açúcar processada nas usinas são produzidos 280 kg de bagaço.

Estas estimativas demonstram a importância de se continuar pensando no impacto ambiental e encontrar formas de se aproveitar esse importante resíduo agro-industrial como vimos fazendo nos últimos anos, através da produção de acetato de celulose e de metilcelulose [3-14].

O bagaço de cana-de-açúcar apresenta um teor de celulose que varia de 30 a 50%, faixa muito próxima àquela da madeira (40 a 50% de celulose), o que viabiliza o seu aproveitamento para a produção de derivados celulósicos [12].

1.1 Celulose

A composição química do bagaço de cana-de-açúcar inclui três importantes macromoléculas: celulose, lignina e hemicelulose; e ainda outros compostos que são classificados como extrativos [12].

A celulose é um composto natural existente nos vegetais, de onde é extraída. É um dos principais componentes das células vegetais, que por terem forma alongada e de pequeno diâmetro (finas), são freqüentemente chamadas “fibras” [15].

A celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, sendo formada por unidades de monossacarídeos -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, originando um polímero linear [15]. A figura 1 mostra uma representação da estrutura da celulose.

As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa e que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose.

Os extrativos incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos, que podem ser solúveis em solventes orgânicos, em água ou em ambos [15,16].

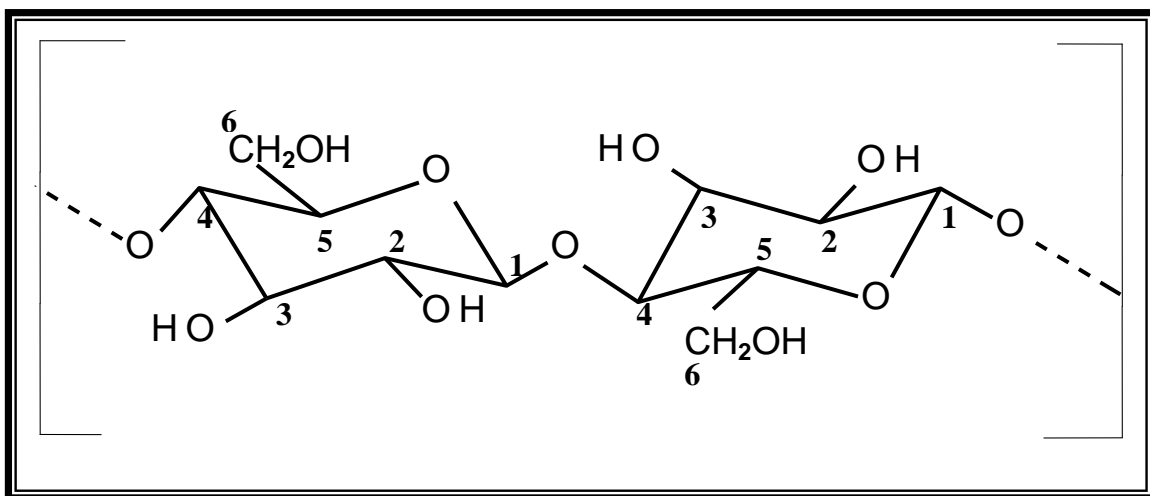


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da celulose.

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, como pode ser visto na figura 2.

O grau de polimerização (GP), de uma molécula de celulose é o número de unidades repetitivas (monômeros β -D-glicose) presentes nesta. A massa molar da celulose é obtida pela multiplicação da massa de uma unidade monomérica de celulose pelo seu G.P.

A fibra de celulose consiste em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala em grau de polimerização ou massa molecular para uma certa amostra, trata-se de um valor médio.

Valores médios encontrados para o grau de polimerização da celulose estão na faixa de 1000 a 15000 (massa molar de 162.000 a 2.430.000), respectivamente. A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do G.P., têm influência marcante sobre o valor obtido [16].

Através de análise por raios-X, verifica-se que as fibras da celulose são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo ordenado das cadeias de celulose para um estado desordenado ou amorfo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de microcristalitos, cristalitos e micelas [16].

Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento, e à solvatação (absorção de solvente). A resistência à tração na região cristalina é quinze vezes maior do que o valor apresentado na região amorfa, onde a fibra tem sua maior flexibilidade [16].

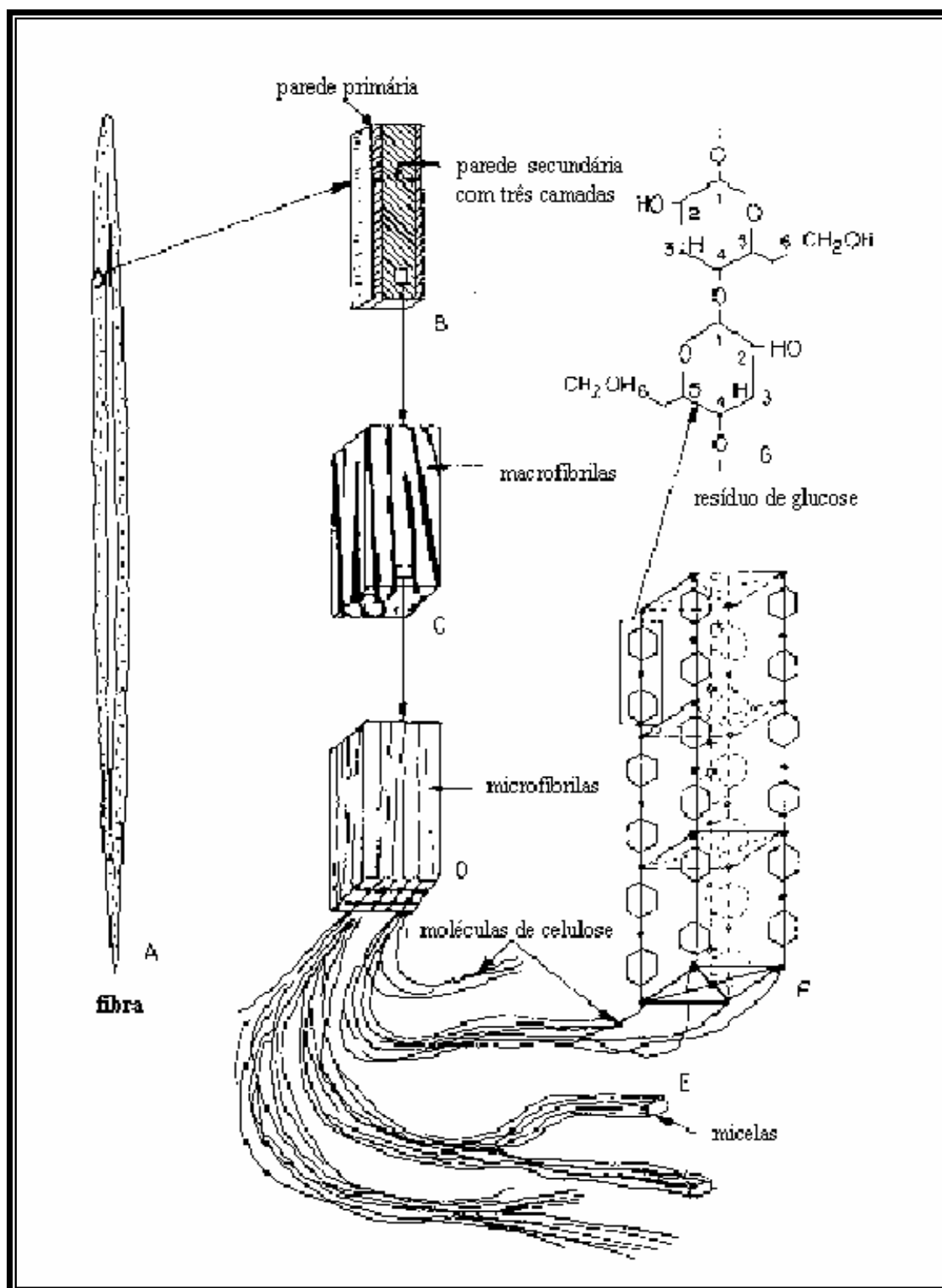


Figura 2. Esquema da estruturação das fibras de celulose [16].

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

Como regra geral, os derivados da celulose contêm uma certa proporção de grupos hidroxilas não-modificados. As propriedades dos derivados variam não apenas com a proporção destes grupos, mas também com a distribuição dos substituintes.

A distribuição dos substituintes é governada principalmente pela acessibilidade. Na fibra, apenas os grupos hidroxilas que podem ser alcançados pelo reagente poderão reagir, enquanto que os grupos hidroxilas inacessíveis permanecerão inalterados [16].

A celulose se distingue analiticamente dos extrativos pela sua insolubilidade em água e solventes orgânicos, das hemiceluloses pela sua insolubilidade em soluções alcalinas aquosas e da lignina pela sua relativa resistência a agentes oxidantes e suscetibilidade à hidrólise por ácidos.

Para que a celulose seja isolada das plantas, ela deve ser separada dos extrativos, da lignina e dos outros compostos não celulósicos. Nos métodos usados para o isolamento e determinação da celulose, os outros constituintes são removidos o mais completamente possível, por técnicas de extração ou solubilização, onde a etapa mais importante é a remoção da lignina, deixando um resíduo que é constituído praticamente por celulose pura [12].

1.2 Eterificação da Celulose

O uso da celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de derivados celulósicos tem sido reportado constantemente na literatura [17-19].

Devido à sua alta cristalinidade, a celulose é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos tradicionais, o que reduz significativamente suas aplicações em sua forma original. A celulose só pode ser dissolvida em solventes como aqueles baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina [16], em alguns sistemas solventes como o sistema composto por N,N- dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl) e nos solventes verdes. 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.

Um caminho alternativo para aumentar a aplicabilidade da celulose é a produção de derivados celulósicos [3,20], como por exemplo, o acetato de celulose, sulfato de acetato de celulose, sulfato de celulose, carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxietilcelulose (HEC) e a metilcelulose, que é o objeto deste estudo.

Os derivados da celulose têm em comum um aumento na solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns. Um dos derivados mais importantes da celulose é a metilcelulose, que é extensivamente usada em várias atividades, de acordo com o seu grau de substituição [3]. O grau de substituição (GS) da metilcelulose é definido como o número médio de átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila, que são substituídos por grupos metila nas unidades anidroglicosídicas (AGU).

A metilcelulose possui diversas aplicações comerciais, a maioria das quais depende das suas propriedades coloidais em solução aquosa. Ela pode ser usada como um antiespumante, um adesivo, um espessante, um dispersante, um estabilizador, um agente de suspensão e como base para filmes solúveis em água. Por não ser tóxica, a metilcelulose pode ser usada em alimentos e reguladores do metabolismo [16].

A metilcelulose é largamente empregada nas indústrias têxteis, de papel, alimentícias, farmacêuticas, construção e indústrias de tintas [21]. A indústria da construção usa cerca de 47% da produção mundial de metilcelulose (cerca de 70.000 toneladas/ano), as indústrias de tintas e pastas de papel de parede, 21%; indústrias de cosméticos e farmacêuticas, 14%; detergentes empregam 4% e produtos de

polimerização, 5%. A metilcelulose é utilizada como surfactante, graças à presença de grupos hidrofílicos (OH) e hidrofóbicos (OCH₃) em suas cadeias [22].

Formulações de cimento e de gesso, tintas à base de água e adesivos de papel de parede usam a metilcelulose em função de suas excelentes propriedades de retenção de água [23].

A metilcelulose solúvel em água é usada em aplicações tais como, agente auxiliar na recuperação de óleos pesados, na indústria petroquímica; matriz alternativa para a liberação controlada de fármacos, na indústria farmacêutica; aditivo para argamassas e concretos, na indústria da construção; em blendas com quitosana para produzir filmes e como hidrocolóides na indústria alimentícia [24-28].

A figura 3 traz uma representação da estrutura da metilcelulose.

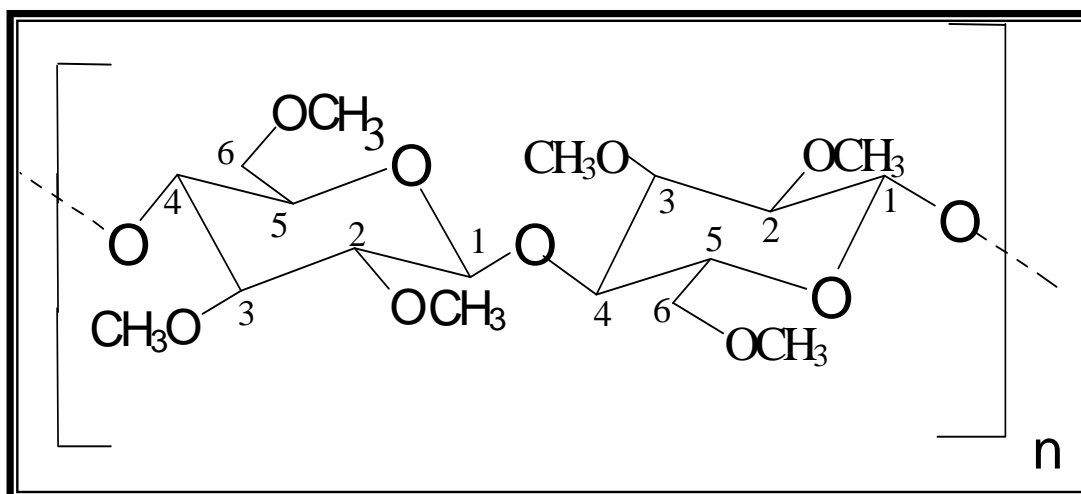


Figura 3. Representação esquemática de uma metilcelulose tri-substituída.

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

Cloreto de metila ou sulfato de metila que leva à metilcelulose (MC);

Cloreto de etila que leva à etilcelulose (EC);

Ácido cloroacético ou seu sal de sódio que leva à carboximetilcelulose (CMC);

Etilenocloridrina ou seu óxido que leva à hidroxietilcelulose (HEC) [16].

A metilcelulose pode ser produzida através de dois métodos: homogêneo e heterogêneo.

No método homogêneo, a celulose é dissolvida no meio reacional, e em seguida, adiciona-se o agente alquilante com o grupo de substituição desejado. Para a solubilização da celulose são empregados sistemas solventes como N, N-dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl), NaOH/uréia e NaOH/tiouréia, entre outros [21,29]. No caso particular do sistema DMAc/LiCl foram produzidos com sucesso, éteres de celulose com uma distribuição uniforme dos substituintes, incluindo a MC, HEC e HPC [21].

Nestas condições, os produtos obtidos são estruturas quimicamente homogêneas, as quais possuem propriedades que são independentes da origem inicial da celulose (morfologia e empacotamento da cadeia). Dessa forma, a metilcelulose obtida apresenta uma distribuição regular dos substituintes ao longo da cadeia polimérica.

No método heterogêneo, a celulose não sofre dissolução, utiliza-se um agente inchante antes da síntese, normalmente o hidróxido de sódio, que provoca o inchamento da fibra e leva à formação da álcali-celulose, etapa essa conhecida como mercerização. Em seguida, adiciona-se o agente alquilante com o grupo de substituição requerido. A figura 4 mostra a estrutura da álcali-celulose.

Essa metodologia resulta numa distribuição heterogênea dos substituintes ao longo da cadeia, e conseqüentemente, são obtidas propriedades irregulares, como por exemplo: a transformação de uma fração da solução em gel durante a síntese [12]. Mas esse problema pode ser contornado pela adição de solventes orgânicos, como por exemplo, a acetona [3].

A rota heterogênea contudo, tem suas vantagens, como por exemplo, os reagentes empregados os quais são mais baratos do que os utilizados na rota homogênea.

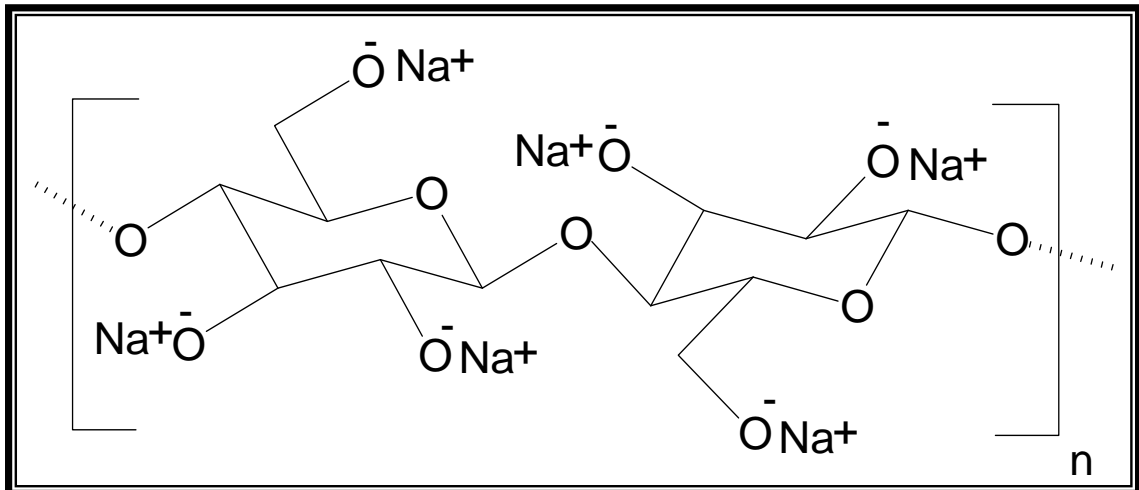


Figura 4. Representação da álcali-celulose.

A metilcelulose comercial é produzida através da reação heterogênea com cloreto de metila. Geralmente, ela é sintetizada com a mistura celulósica sob condição alcalina, devido à insolubilidade da celulose em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns, em função de suas fortes ligações de hidrogênio e alta cristalinidade e apresenta uma distribuição heterogênea dos substituintes ao longo das cadeias poliméricas. Desse modo, a metilcelulose comercial é um polímero heterogêneo consistindo de regiões altamente substituídas chamadas “zonas hidrofóbicas” e outras menos substituídas chamadas “zonas hidrofílicas” [21,29].

Amostras de metilcelulose preparadas por meio de reações homogêneas apresentam uma distribuição mais uniforme dos substituintes do que aquelas da metilcelulose comercial, e são solúveis em água com valores de grau de substituição menores do que aquelas obtidas em condições heterogêneas [29,30].

A distribuição dos substituintes metila ao longo das cadeias de celulose tem uma forte influência sobre a sua solubilidade e viscosidade em água [21].

É bem conhecido que a metilcelulose comercial é solúvel em água numa faixa de grau de substituição de 1,2 a 2,4, e apresenta uma transição térmica reversível sol-gel em soluções aquosas [29], enquanto as amostras de metilcelulose preparadas pela rota homogênea não mostram este fenômeno [31]. Estes comportamentos são atribuídos à agregação causada pelas interações hidrofóbicas [21].

A transformação na forma gel da metilcelulose é primeiramente causada pela interação hidrofóbica entre as moléculas contendo grupos metoxílicos, onde, devido ao desfavorável contato com a água, as associações dos blocos hidrofóbicos, levam à formação de ligações cruzadas, aumentando progressivamente a viscosidade, formando uma rede tridimensional [12].

A formação de gel também pode ser observada durante a síntese da metilcelulose, em condições heterogêneas, empregando sulfato de dimetila (DMS). Isto porque, a síntese é realizada à temperatura de 50°C e a formação do gel ocorre na faixa de temperatura de 50 a 70°C [32]. A presença deste gel impede o aumento do G.S. durante a síntese [3,33] e neste caso, a adição de reagentes novos e a agitação pode quebrar a estrutura do gel e aumentar a substituição por grupos metoxilas [4]. Isso foi previamente observado para a metilcelulose com um aumento no GS de 0,70 a 1,40. Apesar do aumento no G.S., as amostras mostraram baixa solubilidade em água [4].

Ye et al. vêm investigando a síntese da metilcelulose usando como agente metilante, o iodeto de metila, em meio heterogêneo. Eles estudaram o processo de ativação da celulose, as condições de reação, os diferentes graus de substituição obtidos e a solubilidade dos materiais produzidos. As amostras de metilcelulose obtidas apresentaram valores de GS menores do que o obtido em nosso Laboratório, utilizando DMS ($1,89 \pm 0,04$), mas segundo os autores, com completa solubilidade em água [23, 34-37].

Zhou et al. (2008) estudaram a produção da metilcelulose através de reação homogênea, utilizando sulfato de dimetila como agente alquilante, em solução aquosa de NaOH/uréia, obtendo amostras de metilcelulose com G.S. menores do que o material produzido na presente Dissertação, mas de acordo com os autores, completamente solúveis em água.

Em nosso Laboratório, temos trabalhado com a produção da metilcelulose em meio heterogêneo, usando DMS como agente alquilante, em meio alcalino. Neste estudo, a metilcelulose foi sintetizada a partir de uma adaptação da metodologia proposta por Mansour et al. (1994). Como a rota empregada foi a heterogênea, houve dificuldades com a formação de gel durante a síntese, o que impedia o aumento do GS. Mas esse problema pode ser resolvido com a adição de solventes orgânicos. Com esse propósito, foi desenvolvido um estudo empregando a acetona e o tolueno como solventes, onde se verificou que a acetona foi o melhor solvente para este sistema [3]. A metilcelulose foi produzida usando 3 horas de reação e este material apresentou um GS

de $1,20 \pm 0,07$, que foi maior que o obtido por Mansour et al., quando usou o algodão como fonte de celulose e obteve um GS de 1,02.

Posteriormente, a metilcelulose foi produzida com 3 horas de reação e troca sucessiva de reagentes a cada uma hora, empregando acetona como solvente [4], este material alcançou um GS de $1,40 \pm 0,06$ [4]. Entretanto, apesar deste valor estar dentro da faixa de GS de materiais solúveis em água (segundo a literatura de 1,2 a 2,4), a metilcelulose não apresentou a solubilidade necessária para as aplicações na área da construção civil. Neste sentido, foi desenvolvido um estudo da síntese, onde foram produzidas amostras com 4, 5, 6 e 10 horas de reação, com troca sucessiva de reagentes, empregando a acetona como solvente. O melhor resultado obtido foi para a amostra produzida com 5 horas de reação e troca sucessiva de reagentes, com um GS de $1,89 \pm 0,04$, que apresentou condições adequadas para a aplicação desejada. Com essa amostra foi possível preparar uma suspensão aquosa para aplicar como aditivo na construção civil, conforme descrito adiante.

1.3 Aditivos para Engenharia Civil

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

Os aditivos podem modificar as características de pega (solidificação da pasta de cimento) e endurecimento da pasta (ganho de resistência com o tempo), influenciando na taxa de hidratação do cimento. Os aditivos podem também, tornar plásticos os concretos frescos, reduzindo a tensão superficial da água; melhorar a durabilidade do concreto exposto ao frio e reduzir a fissuração térmica da massa de concreto [38,39].

Um aditivo à base de polímero (ou aditivo polimérico) é definido como um composto que consiste de um polímero como ingrediente efetivo principal para a modificação ou melhora das propriedades de argamassas e concretos, tais como resistência mecânica, adesão, impermeabilização e durabilidade.

Os aditivos poliméricos são classificados em quatro tipos principais: polímeros à base de látex (ou dispersão de polímero), polímeros em pó dispersível, polímeros solúveis em água e polímeros líquidos.

Em geral, as propriedades das argamassas ou concretos modificados dependem significativamente do teor de polímero empregado, ou seja, da relação polímero-cimento. A relação polímero-cimento é definida como a relação em massa da quantidade de polímero sólido presente em um aditivo polimérico, para a quantidade de cimento empregada no preparo da argamassa.

Os polímeros solúveis em água, empregados como aditivos, são os derivados celulósicos, o álcool polivinílico (PVA), a poliacrilamida, entre outros. Eles são adicionados à argamassas ou concretos, na forma de pó ou soluções aquosas durante a mistura dos componentes de argamassas e concretos.

Os polímeros líquidos empregados como aditivos são líquidos poliméricos viscosos, tais como resina epóxi e resina de poliéster insaturada. Os polímeros líquidos são menos empregados que os outros três tipos [40].

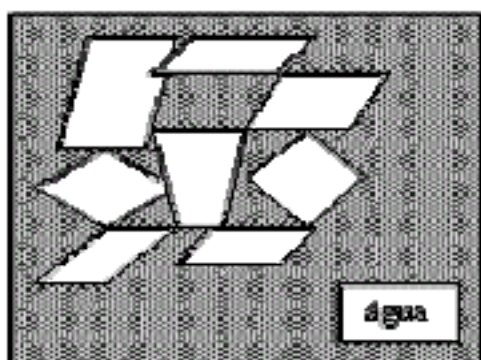
A modificação de argamassas e concretos com pequenas quantidades de polímeros solúveis em água, tais como os derivados celulósicos e o PVA, é empregada para melhorar a trabalhabilidade da argamassa fresca. Neste caso, os polímeros solúveis

em água são misturados com a argamassa ou concreto na forma sólida (pó) ou soluções aquosas e atuam como plastificantes devido à sua atividade superficial [40].

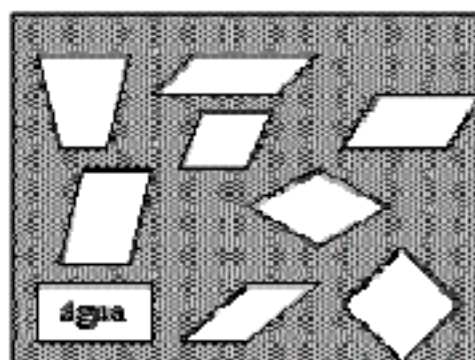
Um aspecto muito importante de argamassas e concretos modificados com polímeros à base de látex é a melhora na adesão à vários substratos, em comparação à argamassas convencionais. O desenvolvimento da adesão é atribuído à alta adesão característica dos polímeros. A maioria das argamassas modificadas por látex têm uma excelente adesão à azulejos, aço, tijolos, madeira e pedras [40].

Alguns polímeros solúveis em água, tais como os éteres celulósicos, o PVA e o poli(óxido de etileno) são usados como aditivos melhoradores de viscosidade (Viscosity-Enhancing Admixtures - VEAs). O uso deste tipo de polímero aumenta a viscosidade da água, melhorando a coesão e a estabilidade de sistemas cimentícios, melhorando as propriedades das misturas no estado fresco. Os VEAs também conhecidos como aditivos anti-segregação, são aditivos relativamente novos, usados para melhorar a coesão e a estabilidade de sistemas à base de cimento [41].

Os aditivos garantem uma boa dispersão para os sistemas à base de cimento. Quando uma pequena quantidade de água é adicionada ao cimento, sem a presença de aditivos, não se obtêm um sistema bem disperso. Porém, quando um aditivo é adicionado ao sistema água-cimento, a floculação é evitada, como pode ser visto através da figura 5:



a) Adição de água ao cimento sem a presença do aditivo: ocorre a formação de flocos.



b) Adição de água ao cimento com a presença do aditivo: ocorre a melhora na dispersão das partículas de cimento.

Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de dispersão promovido pelos aditivos [38].

Dentre as utilidades da metilcelulose, o nosso grupo de pesquisa (GRP-UFU) vem estudando a utilização desses materiais como aditivos para argamassas e concretos [13,14], visando produzir aditivos alternativos aos materiais derivados do petróleo, normalmente utilizados nessa área e que não são biodegradáveis, pela biomassa vegetal [42]. Como exemplo de aditivos derivados do petróleo pode-se citar a melanina-formaldeído sulfonado, o naftaleno-formaldeído sulfonado, o PVA e o poli (óxido de etileno) (PEO).

De acordo com Vieira et al. (2005), os agentes dispersantes mais usados, para argamassas e concretos, são produtos solúveis em água, tais como naftaleno-formaldeído sulfonado condensado, melanina-formaldeído sulfonada condensada e polímeros compostos, como os policarboxilatos. Estes superplastificantes não são biodegradáveis. Pelo contrário, biopolímeros como a celulose ou o amido são materiais naturais renováveis e podem ser uma alternativa ecológica aos polímeros petroquímicos.

Derivados de polissacarídeos como HEC, CMC, HPC ou vários éteres e ésteres de amido tem sido aplicados como espessantes e agentes de retenção de água. O efeito dispersante dessas substâncias foi determinado através de testes com argamassas e concretos e foi comparado com dispersantes convencionais. Os resultados obtidos mostraram que esses agentes dispersantes, à base de celulose e amido, apresentam um desempenho dispersante na mesma faixa dos dispersantes convencionais ou mesmo com desempenho superior [42].

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

Devido às propriedades mostradas pelas soluções aquosas de éteres de celulose, estes sistemas têm sido amplamente usados como aditivos na produção de argamassas e concretos na indústria da construção [26, 43-45].

Os éteres de celulose são, geralmente, introduzidos em formulações de argamassas industriais para melhorar a trabalhabilidade da massa fresca e a aderência ao substrato [41,46]. 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, freqüentemente, usados para produzir argamassas para assentamento de azulejos [47]. Como superplastificantes e agentes anti-espumantes, os éteres de celulose têm sido utilizados recentemente para produzir concretos autocompactantes devido a sua alta resistência à segregação [42, 46,47].

Vários éteres de celulose são vendidos sob diferentes nomes comerciais, como por exemplo, Methocel®, a marca registrada da Dow Chemical Company, que consiste em uma mistura de metilcelulose e hidroxipropilmetilcelulose [48] e o Rheomac UW410 da Basf também a base de éteres celulósicos.

Vários outros produtos à base de derivados celulósicos podem também ser encontrados em formulações líquidas.

Methocel® é usada em várias aplicações incluindo aditivos para concreto projetado, concreto preparado para reparo subaquático de estruturas marinhas e hidráulicas e argamassas adesivas para assentamento de azulejos. Tais aditivos reduzem a separação dos constituintes heterogêneos do concreto, fornecendo estabilidade enquanto no estado fresco. Os éteres de celulose fornecem alta viscosidade, incorporação de ar e retenção de água. Estes fatores são essenciais para evitar a perda excessiva de água da matriz cimentícia para o substrato, o que poderia causar falhas no mecanismo de adesão. No estado rígido, a evolução da hidratação do cimento e a formação do filme polimérico são processos fundamentais para melhorar a qualidade dos materiais à base de cimento.

Em alguns dos trabalhos de Chung e colaboradores [43-45], a metilcelulose foi empregada como aditivo para melhorar algumas propriedades como a adesão entre a matriz cimentícia, fibras de carbono e aço. Um dos parâmetros que foi investigado é a resistência à condutividade. As proporções avaliadas estavam entre 0,2 a 0,8% de aditivo em relação à massa de cimento. A dosagem de 0,4% (m/m) se mostrou adequada, uma vez que promovia um aumento na adesão e com isto, na estabilização do sistema. Em outro trabalho, também realizado pelo grupo de Chung e colaboradores [26], o efeito da adição da metilcelulose foi avaliado em relação a propriedades mecânicas como tração e compressão. Observou-se um aumento gradativo nos parâmetros relacionados à tração com o aumento da dosagem de metilcelulose. Entretanto, este efeito foi contrário em relação a parâmetros de compressão.

Considerando este comportamento ambíguo, a melhor dosagem de metilcelulose usada em um sistema, deve ser aquela em que se observa uma melhora significativa em

um parâmetro desejado, com uma alteração negativa pouco significativa em relação a outro fisicamente importante no sistema, como é o caso da resistência à compressão. Neste caso, a dosagem de 0,6% foi escolhida por estar dentro da faixa onde se observam os melhores resultados de aplicação (0,4 a 0,8%). Levando também em consideração, que este valor está dentro de uma faixa de 0,05 a 1,2%, que é recomendada comercialmente. Bem como em outros trabalhos apresentados pelo grupo [14].

O objetivo da presente Dissertação foi produzir a metilcelulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar. A metilcelulose foi produzida através da rota heterogênea, empregando 5 horas de reação e troca sucessiva de reagentes. Caracterizá-la através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA) e Determinação do Teor de grupos metoxílicos e Grau de Substituição (GS) e verificar o seu efeito como aditivo na construção civil. Neste sentido, foi produzida uma suspensão aquosa de metilcelulose cuja dosagem de 0,6% em relação à massa de cimento, foi escolhida por estar dentro da faixa onde se observam os melhores resultados de aplicação (0,4 a 0,8%) de acordo com Chung e colaboradores [26]. A suspensão aquosa foi aplicada na produção de uma argamassa especial e o seu efeito foi avaliado no estado fresco, através do índice de consistência (IC) e no estado sólido (cura) através da resistência potencial de aderência à tração, após cura normal de 28 dias.

2. Procedimento Experimental

2.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

2.1.1 Lignina Klason

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

Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina. Consiste no tratamento da amostra, livre de extrativos, com ácido sulfúrico (72%). O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina.

2,00 g de bagaço, sem extrativos, foram transferidos para um balão, onde foram adicionados 15,0 mL de ácido sulfúrico (72%), lentamente e sob agitação. A amostra foi então, mantida durante 2 horas em um banho à temperatura ambiente (25 °C), sob agitação. Ao conteúdo do balão foram então adicionados 560,0 mL de água destilada, para diluir a solução do ácido a 3%. O sistema foi deixado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução do ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Posteriormente, o material foi filtrado em um funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500,0 mL de água destilada quente. Em seguida, o material obtido foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo insolúvel e determinação da lignina Klason.

2.1.2 Polissacarídeos

Efetou-se o procedimento para a determinação do teor de celulose, onde se utilizou a holocelulose, que é composta de hemicelulose e celulose, como material de partida.

2.1.2.1 Obtenção da Holocelulose

5,00 g de bagaço seco, livre de extrativos, foram colocados em um balão e adicionou-se 100,0 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, à temperatura de 75 °C. Adicionou-se então 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio, nesta ordem, tampando o balão para não ocorrer a perda do gás produzido na reação. Após 1 hora, adicionou-se novamente 0,50 mL de ácido acético e 0,75 g de clorito de sódio. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes.

A mistura foi então resfriada a 10 °C, filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavada com água destilada a 5 °C, até que o resíduo fibroso apresentasse coloração esbranquiçada. O funil contendo o resíduo fibroso foi então, seco em estufa a 105 °C por 6 horas, resfriado em dessecador e pesado para se quantificar o rendimento da holocelulose.

2.1.2.2 Obtenção da Celulose

Transferiu-se 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 100,0 mL de solução de KOH (5%) e fez-se uma atmosfera inerte pela passagem de gás nitrogênio, durante os dez minutos iniciais da extração para evitar a oxidação da celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante, por um tempo total de extração de 2 horas.

A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,0 mL de solução de KOH (5%) e em seguida, com 100,0 mL de água destilada. O filtrado foi então recolhido em um erlenmeyer de 1L e precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético P.A. e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim, a hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250 mL. O mesmo procedimento utilizado para a obtenção da hemicelulose A, foi repetido utilizando-se uma solução de KOH (24 %). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, foram utilizados 25,0 mL de solução de KOH (24%), 50,0 mL de água destilada, 25,0 mL de uma solução de ácido acético (10%) e 100,0 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido no erlenmeyer de 1L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético

P.A e etanol comercial (completando-se o volume do erlenmeyer), obtendo-se assim a hemicelulose B.

Após a extração dos componentes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, o resíduo fibroso foi lavado com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro. O resíduo foi então lavado com 50,0 mL de acetona, seco na estufa a 105 °C, e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

2.2. Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar

A deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar foi realizada conforme descrito em Vieira et al., 2007 [3].

4,00 g de bagaço 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.

2.3 Metilação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

A metilação da celulose foi realizada de acordo com a metodologia empregada pelo GRP-UFU [13].

Celulose (1,00 g) foi mercerizada usando uma solução de NaOH 50% por 1 hora a temperatura ambiente (25°C). O excesso da solução de NaOH foi removido e foi adicionado acetona (9,0 mL) como solvente. 3,0 mL de sulfato de dimetila (DMS) foram adicionados gota a gota e a reação foi mantida a 50 °C. Após 1 h de reação, o sistema foi filtrado e novos reagentes foram adicionados, mantendo as mesmas proporções anteriores. O mesmo procedimento foi repetido até completar 5 horas de reação. Ao final, o material foi neutralizado com solução de ácido acético 10%, filtrado e lavado com acetona. A metilcelulose foi seca em estufa a 50 °C por 6 horas.

2.4 Determinação de grupos metoxílicos e grau de substituição

O grau de substituição foi determinado conforme descrito inicialmente por Saliba et al. [49] e adaptado por Vieira, 2004 [12].

Para a determinação do teor de grupos metoxílicos da amostra de metilcelulose, foi utilizado o equipamento apresentado na figura 6.

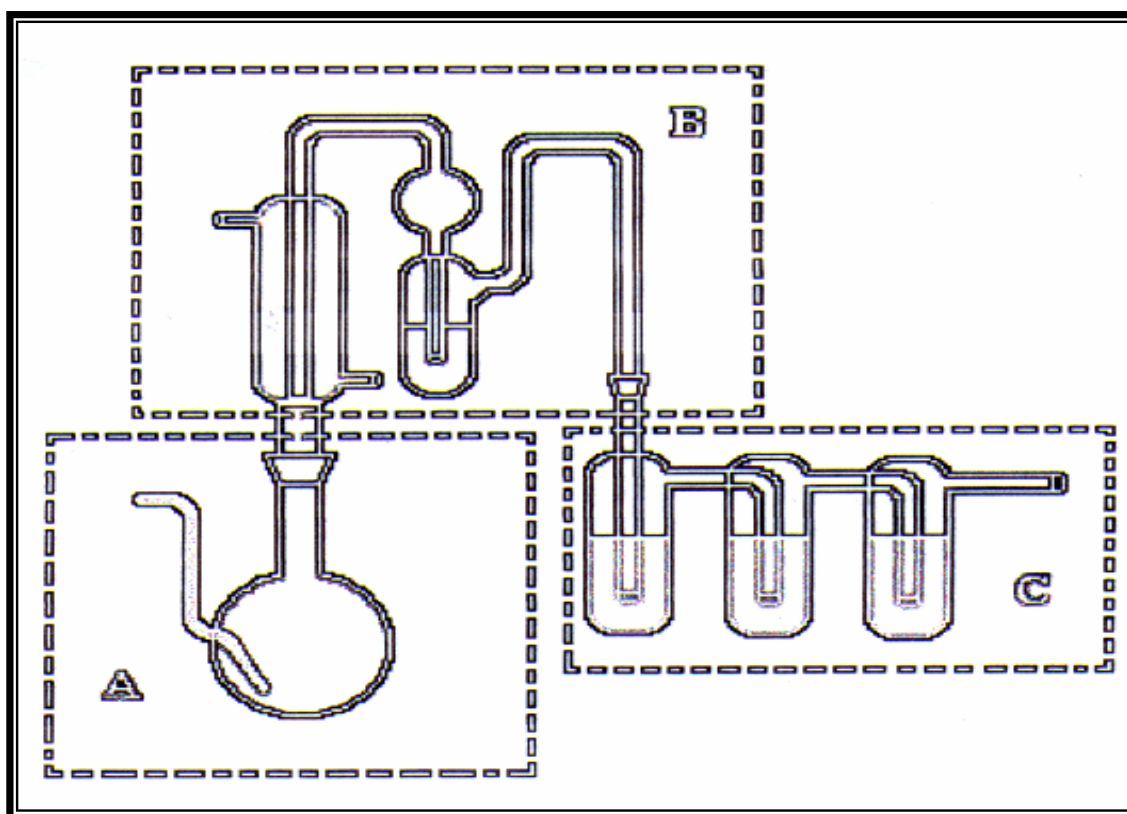


Figura 6. Sistema utilizado para determinação de grupos metoxílicos [50].

No frasco A foram colocados 0,10 g de fenol, 1,20 g de iodeto de potássio e 2,0 mL de ácido ortofosfórico e 50,00 mg da amostra seca;

O tubo de lavagem (unidade B) foi preenchido com 3,0 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio;

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 (N_2) foi passado vagorosamente através do tubo de inserção do gás no frasco de reação. A mistura no frasco de reação foi então aquecida, sob refluxo durante 1 hora a uma temperatura entre 145 °C e 150 °C;

Após 1 hora, a solução nos frascos de absorção da unidade C foi transferida a um erlenmeyer contendo 1,50 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.

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 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 na figura 7 [50].

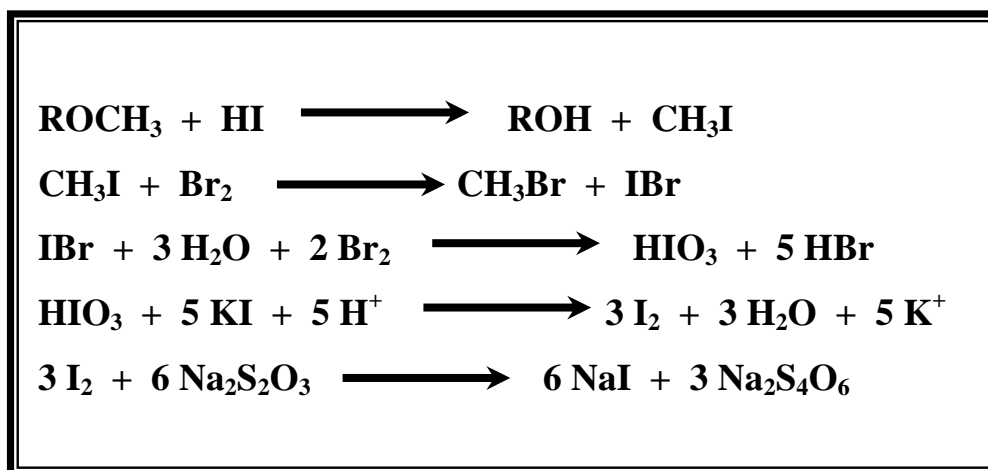


Figura 7. Equações representativas das reações que ocorrem na determinação de grupos metoxílicos [50].

O conteúdo de grupos metoxílicos na amostra é calculado pela seguinte equação [50]:

$$\% \text{CH}_3\text{O} = \frac{(V_S - V_B) \cdot N \cdot 517,06 \cdot f}{M} \quad (1)$$

Onde:

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;

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

Segundo a literatura, a metilcelulose com grau de substituição igual a 1,00 possui 17,80 % de grupos metoxílicos. Desse modo, através de uma regra de três simples, podemos obter o G.S. do material, através da seguinte equação [12]:

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

2.5 Preparação da suspensão de metilcelulose

Devido ao comportamento incomum das soluções aquosas de MC, a suspensão usada na preparação da argamassa foi produzida em dois estágios: i) misturando a MC em água a 80°C para acelerar o processo de acessibilidade da água ao polímero e ii) 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 [28,31,51,52]. O procedimento está resumido abaixo:

Uma mistura de metilcelulose (6,00 g) com 200,0 mL de água destilada, foi mantida a 80°C por 1 hora, sob agitação. Em seguida, a suspensão foi resfriada a temperatura ambiente e armazenada em um refrigerador a 4 °C por 24 h. Esta quantidade de polímero foi usada para manter uma relação polímero/cimento de 0,6% (m/m).

2.6 Caracterização dos materiais produzidos

2.6.1 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram feitas em um equipamento IR Prestige-21 FTIR Spectrophotometer (Shimadzu), no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). 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} .

2.6.2 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram feitas em um equipamento do tipo Rheometric Scientific DSC-SP (FAPEMIG CEX 1803/98), no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Dois miligramas de metilcelulose em pó foram selados em panelinhas de alumínio. O fluxo de nitrogênio foi de 20 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min para uma faixa de temperatura de 25 a 300 °C .

2.6.3 Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança TA Instruments, com uma célula SDT, usando placas de alumínio, no Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP. Os experimentos foram realizados sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 70 mL/min e a taxa de aquecimento de 10 °C/min . A perda de massa foi registrada até a temperatura de 600 °C .

2.7 Preparação da argamassa

Os ensaios referentes às argamassas foram realizados no Laboratório de Estruturas da Faculdade de Engenharia Civil (FECIV) da Universidade Federal de Uberlândia.

A argamassa foi preparada com cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) de acordo com a norma brasileira NBR 7215. Os componentes da argamassa estão descritos na tabela 1.

Tabela 1. Composição da Argamassa.

Componentes	Massa (g)
Cimento Portland (CPV-ARI)	1.000
Areia Média	3.930
Água	700

Além desses componentes, 200,0 mL de uma suspensão aquosa de metilcelulose previamente preparada foram adicionados ao sistema, assim a razão polímero/cimento foi de 0,6% (m/m).

A mistura desses materiais foi realizada em um misturador mecânico, mostrado na figura 8.



Figura 8. Misturador mecânico usado no preparo das argamassas.

2.7.1 Ensaio de Consistência

A consistência da argamassa fresca foi avaliada usando uma mesa de abatimento, de acordo com a norma brasileira NBR 7215.

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 9.

A argamassa foi colocada em uma fôrma troncocônica em 3 camadas da mesma altura e com um soquete foram aplicados 15, 10 e 5 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos, respectivamente, nas 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.



Figura 9. Mesa de abatimento usada no ensaio de Consistência.

2.7.2 Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração

O ensaio para determinação da resistência potencial de aderência à tração foi realizado de acordo com a norma NBR 15258/2005.

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 10 mostra o equipamento utilizado no teste de 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 (sem polímero) e para a argamassa com polímero (MC5h).



Figura 10. Equipamento utilizado no teste de Aderência.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

3.1.1- Lignina Klason

Este método tem como objetivo a determinação do teor de lignina. Consiste no tratamento da amostra livre de extrativos com ácido sulfúrico (72%). O ácido dissolve a fração polissacarídica, deixando como resíduo a lignina, ou seja, ocorre a hidrólise dos carboidratos, isolando a lignina [16].

A lignina Klason é a lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72 %. Nessa determinação foi obtido um valor de 23,80 % para o bagaço bruto e de 3,84 % para o bagaço purificado. Verifica-se, portanto, que houve uma redução de aproximadamente 84% no teor de lignina, após o procedimento de deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar.

3.1.2- Polissacarídeos

3.1.2.1 Holocelulose e Celulose

A holocelulose é constituída de celulose e hemicelulose. Portanto, através deste procedimento determinam-se os teores de celulose, de hemicelulose A e de hemicelulose B.

A hemicelulose A é a fração solúvel em solução de KOH 5% e a hemicelulose B, em solução de KOH 24%. As hemiceluloses são mais reativas com solução de KOH do que a celulose, porque elas são completamente amorfas, não apresentando cristalinidade.

Neste procedimento as reações que ocorrem são de degradação oxidativa da lignina, conforme mostrado abaixo.



(clorito de sódio)

(ácido cloroso)

A aproximadamente 70 a 75 °C:

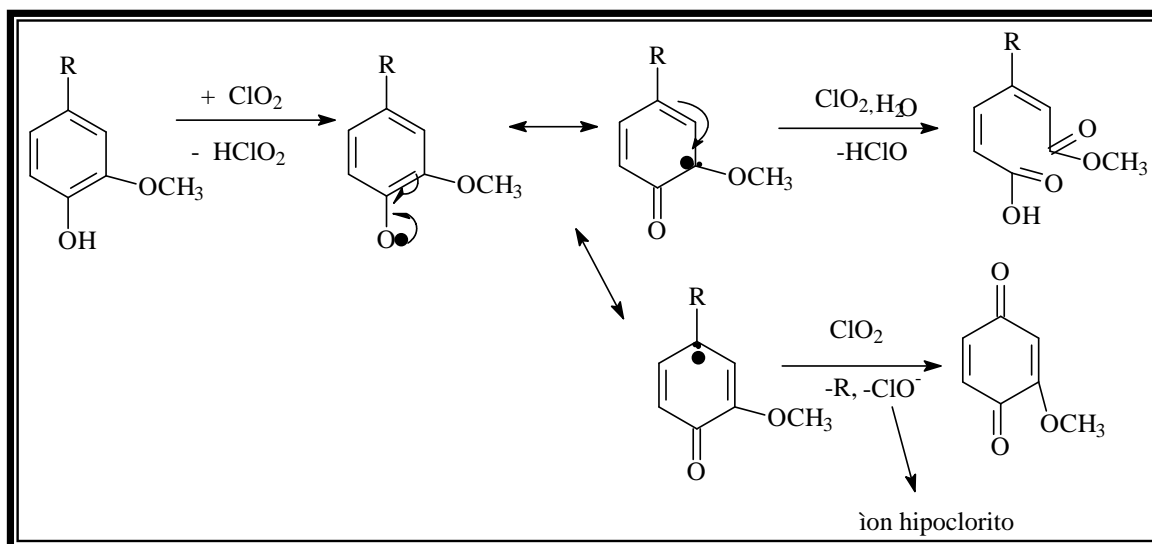
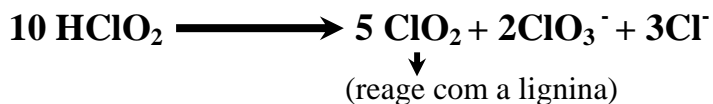


Figura 11: Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro.

Os valores obtidos a partir da análise da holocelulose para o bagaço bruto foram de 31,98% para a hemicelulose A e de 9,38% para a hemicelulose B. Com relação ao teor de celulose, o bagaço bruto apresentou 47,63% de celulose, enquanto o bagaço purificado, apresentou 75,24%. Os dados apresentados para a celulose estão de acordo com a literatura, segundo a qual, o teor de celulose para o bagaço de cana-de-açúcar está na faixa de 30-50 % [12].

3.2 Deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar

O procedimento de deslignificação utilizado neste trabalho foi eficiente, pois conforme descrito acima reduziu o teor de lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar de 23,80% para 3,84% e possibilitou a obtenção de 75,24% de celulose.

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

Tabela 2. Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [12].

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3377	(OH)
2920	(CH) de grupos CH ₂ e CH ₃
1704-1670	(C=O) de ácidos ou ésteres conjugados com anéis aromáticos
1641	(OH) de água absorvida
1504	(C-C) de anéis aromáticos
1428	(CH ₂)
1421	a (C-H) em grupamentos OCH ₃
1370	(CH)
1340	(OH) no plano
1313	(CH ₂)(balanço)
1269	(C-O) de anéis guaiacila
1154	a(C ₅ -O-C ₁)
1072	(OH)/ (CO)
897	(C ₁ -O-C ₄)

A figura 12 apresenta os espectros de FTIR do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a deslignificação.

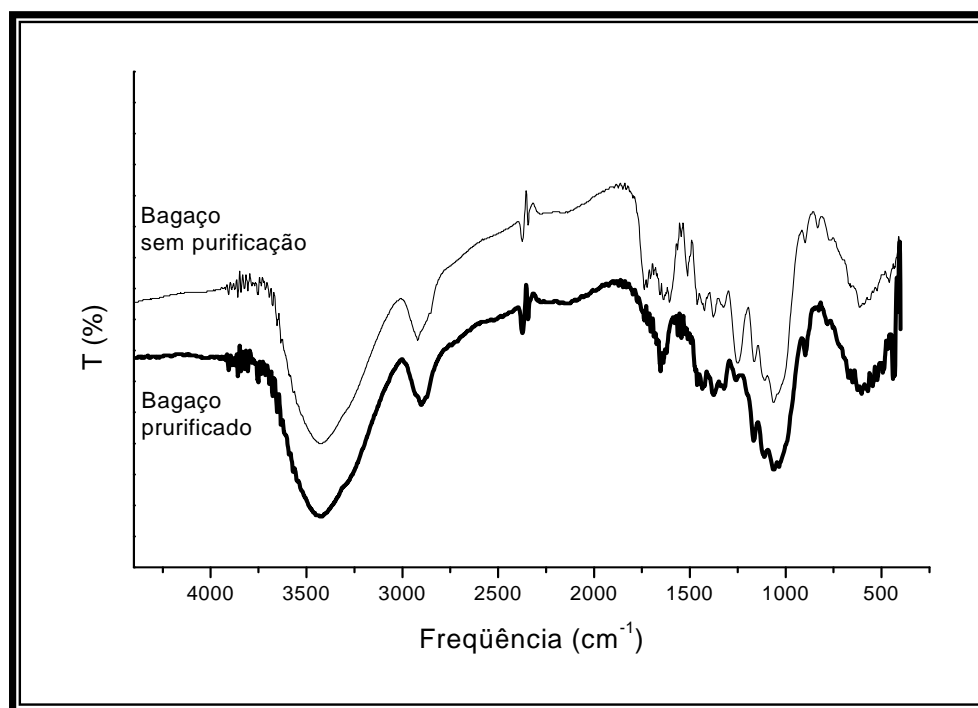


Figura 12. Espectros de FTIR do bagaço antes e após deslignificação.

Como as principais mudanças advindas do processo de deslignificação se concentram na região de 700 a 1700 cm⁻¹, a mesma foi ampliada, conforme apresentado na figura 12, para uma melhor discussão.

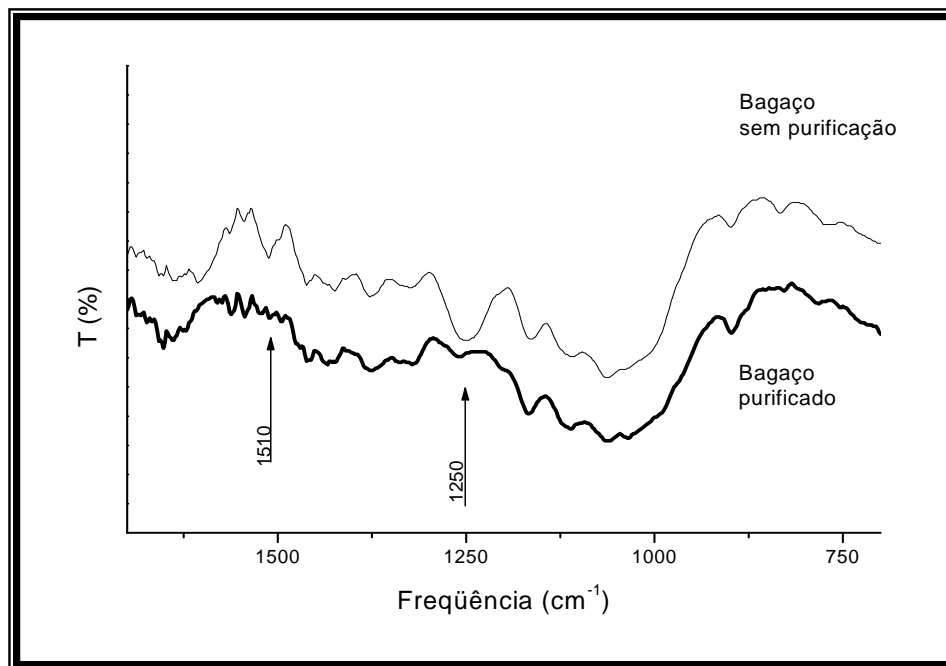


Figura 13. Espectros de FTIR, ampliados na região de 700 a 1700 cm⁻¹, do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a deslignificação.

Na figura 13, o desaparecimento da banda localizada em aproximadamente 1510 cm⁻¹ (C-C de anéis aromáticos) e a redução na intensidade da banda em 1250 cm⁻¹ (C-O de anéis guaiacila), em comparação com o bagaço sem purificação, indicam que a lignina do bagaço foi removida.

Estas informações estão em concordância com a redução verificada para o teor de lignina, que foi de 84%, o que mostra que o processo de deslignificação empregado neste trabalho, foi eficiente para a remoção da lignina e isolamento da celulose.

3.3 Síntese da Metilcelulose e Determinação do Grau de Substituição

A insolubilidade da celulose é causada por suas numerosas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A eterificação da celulose leva à quebra dessas ligações. Desse modo, o caráter hidrofílico dos grupos hidroxílicos se desenvolve e conseqüentemente, a solubilidade em sistemas aquosos [33].

Os éteres celulósicos são classificados de acordo com o tipo de substituintes, o grau de substituição, a solubilidade em água a diferentes temperaturas e as propriedades para aplicação.

A não-uniformidade da distribuição dos substituintes ao longo da cadeia de metilcelulose é atribuída à presença de regiões amorfas e cristalinas na celulose e causada por reações heterogêneas. Além disso, é conhecido que a solubilidade da MC depende do seu grau de substituição (GS), do grau de polimerização médio (GP) e da distribuição dos grupos metoxílicos. Destes fatores, o G.S. é o mais importante e está diretamente ligado às condições de preparação da metilcelulose [33].

Na presente Dissertação, a metilcelulose foi produzida através da rota heterogênea pela reação entre o álcali-celulose e o sulfato de dimetila.

O primeiro passo para a reação de metilação é a formação de álcali-celulose, que ocorre durante o processo de mercerização. A mercerização é uma etapa necessária antes que se faça a metilação da celulose, porque durante o inchamento, as fibras são separadas provocando um desarranjo parcial na orientação original [12].

A figura 14 apresenta o mecanismo de reação da formação da álcali-celulose, produzida através da mercerização da celulose com uma solução de hidróxido de sódio a temperatura ambiente (25 °C).

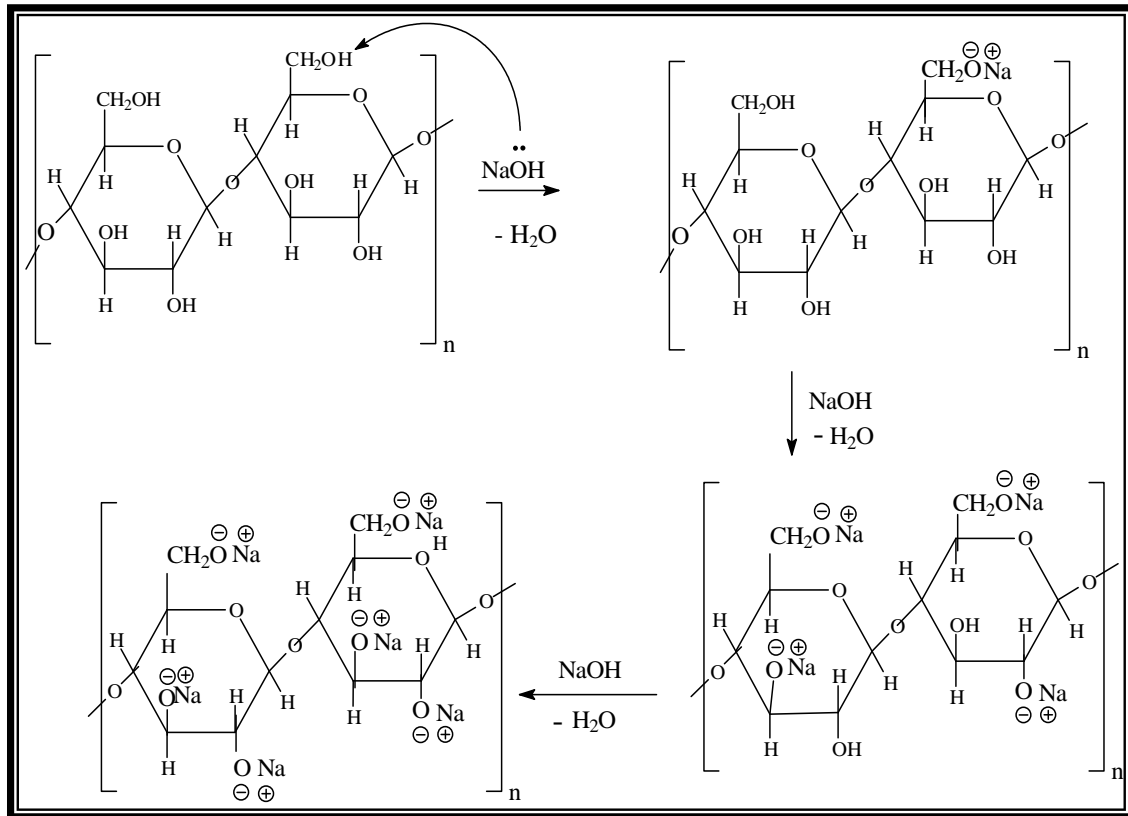


Figura 14. Representação esquemática do mecanismo de formação da álcali-celulose [12].

A figura 15 apresenta o mecanismo de formação da metilcelulose. Este tipo de síntese é uma substituição nucleofílica do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, onde o grupo sulfonato (O_3SCH_3) é deslocado, pois é um bom grupo de saída, estabilizando-se por ressonância [12].

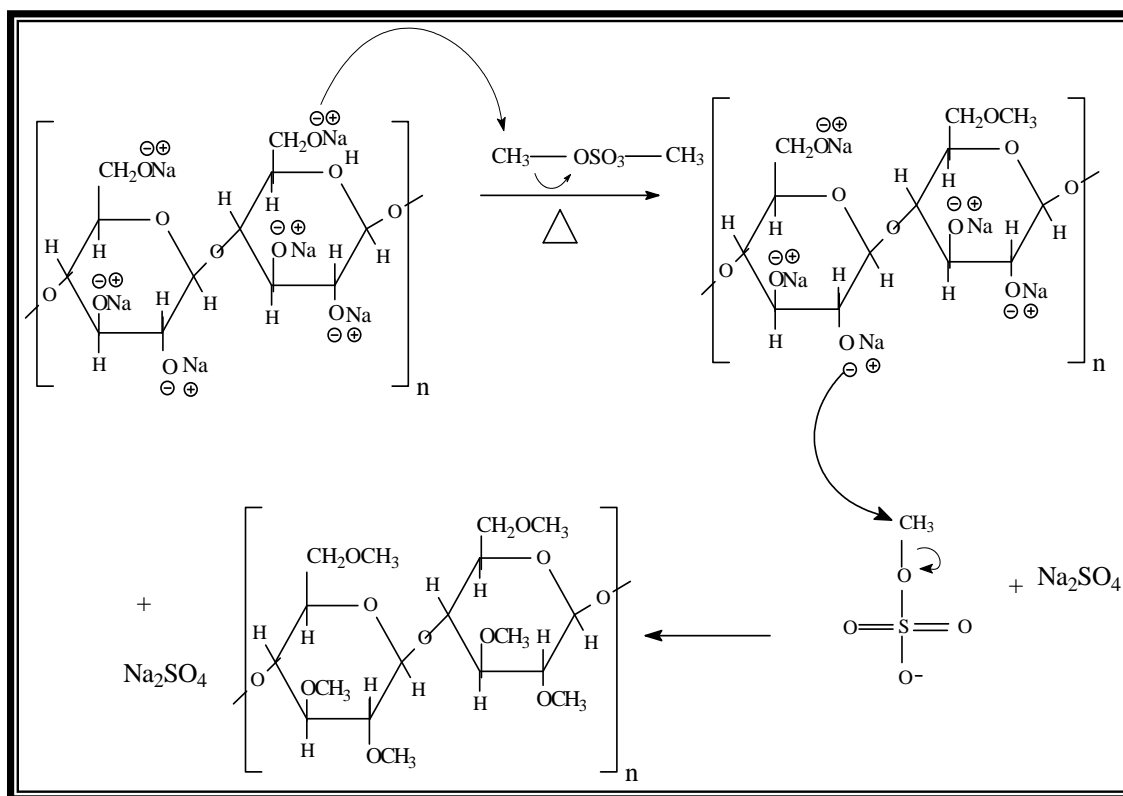


Figura 15. Representação esquemática do mecanismo de formação da metilcelulose produzida através da eterificação da celulose com sulfato de dimetila (DMS) [12].

A metilcelulose produzida se apresentou na forma de um pó branco e fibroso, com um grau de substituição de $1,89 \pm 0,04$. Apesar deste valor estar dentro da faixa de GS de materiais solúveis em água (1,2 a 2,4), o material produzido não é completamente solúvel em água. Tendo-se em vista que a metodologia utilizada neste trabalho foi heterogênea, a metilcelulose produzida apresenta uma distribuição irregular dos substituintes ao longo da cadeia polimérica. Isto está de acordo com Ke et al. (2006) e Desbrières et al. (1998), que dizem que a distribuição dos substituintes metila ao longo das cadeias de celulose tem uma forte influência sobre a sua solubilidade e viscosidade em água [21,30].

3.4 Caracterização da Metilcelulose

Na figura 16, está apresentado o espectro de FTIR da metilcelulose.

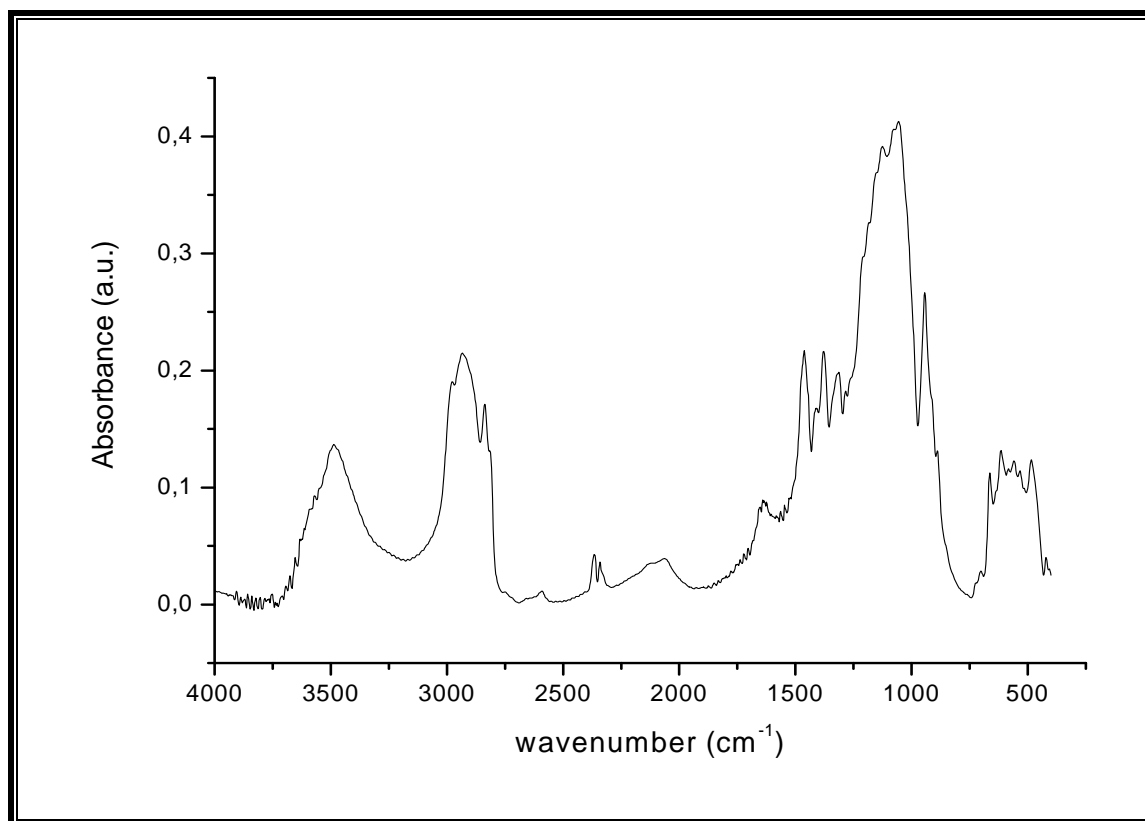


Figura 16. Espectro de FTIR da metilcelulose (MC5h).

Os espectros da celulose não modificada apresentam a intensidade da banda de estiramento O-H, na região de 3400 cm⁻¹, maior do que aquela da banda de C-H, localizada em 2900 cm⁻¹ [3,4]. A inversão das intensidades das referidas bandas, apresentada na figura 16, é uma evidência de que a metilação da celulose foi efetiva, visto que os grupos hidroxila das unidades anidroglicosídicas são substituídos pelos grupos metoxila durante a reação de metilação; assim como a presença da banda intensa em 1100 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C-O de grupos éter.

A inversão na intensidade das bandas indica também o aumento do G.S. da amostra. Isto foi confirmado pelo valor obtido, por via química, para o grau de substituição que foi de $1,89 \pm 0,04$.

Na figura 17 é apresentado o termograma de DSC para a metilcelulose.

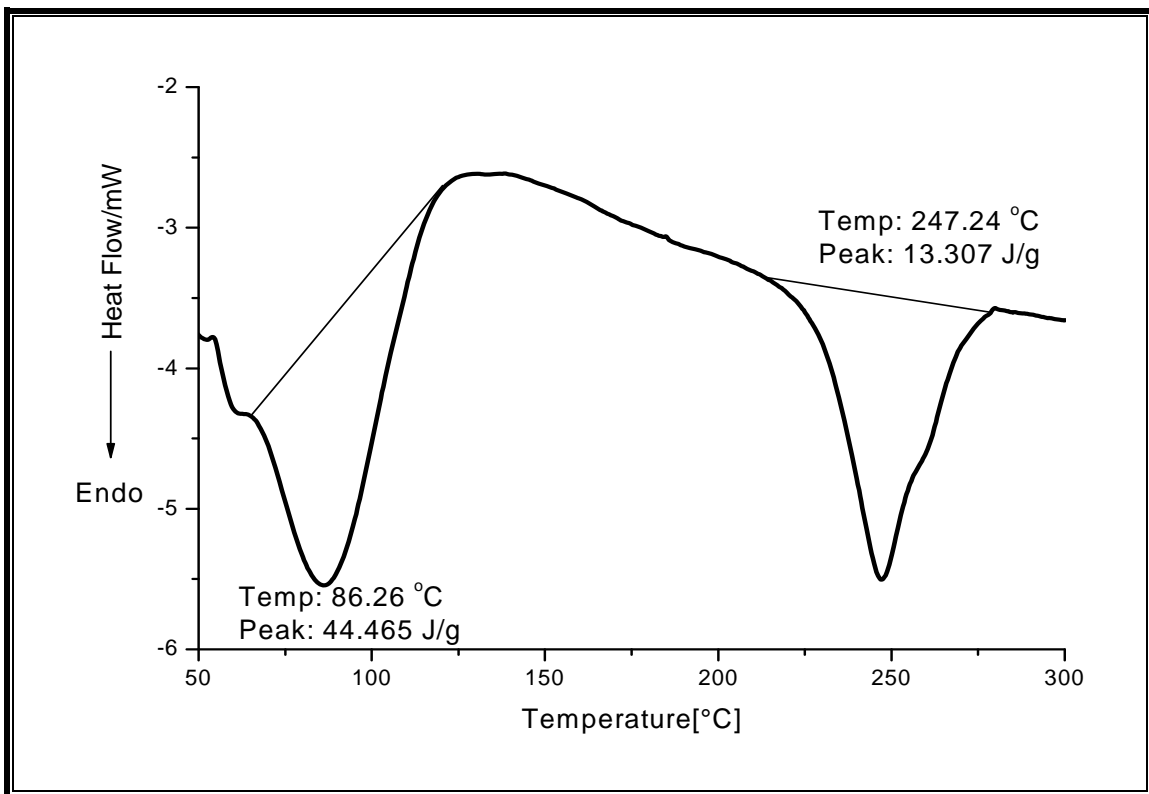


Figura 17. Termograma de DSC, primeira varredura, da MC5h.

O termograma apresentado mostra uma endoterma de perda de água, na qual o máximo é encontrado por volta de 86°C. Essa endoterma está presente nos termogramas de materiais celulósicos, devido à interação entre a água e os grupos hidroxílicos não substituídos dos derivados celulósicos [4].

Para derivados celulósicos como a metilcelulose, a substituição total ou parcial dos grupos hidroxila durante a modificação química da celulose altera significativamente as propriedades químicas e físicas do material produzido. Uma modificação que aparece na figura 17 é a endoterma de fusão em torno de 250°C, que não é observada em termogramas da celulose não modificada [4].

Como a celulose não modificada degrada-se antes de atingir o seu ponto de fusão, a endoterma de fusão mostrada na figura 17, é outra confirmação da modificação química da celulose. Essa endoterma já foi observada em trabalho anterior, todavia, com a nova metodologia o valor da mesma é da ordem de 13 J/g enquanto que para os

materiais menos substituídos obtidos anteriormente esse valor era de aproximadamente 8,6 J/g [4]. Isto mostra que o material produzido com a nova metodologia apresenta maior cristalinidade. É provável que o material com maior valor de G.S. possua um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, devido a um aumento nas interações entre os blocos hidrofóbicos, melhorando a organização do sistema.

Dentre os métodos empregados para a caracterização de polímeros, a Análise Termogravimétrica (TGA) é um método simples e preciso para estudar o padrão de decomposição e a estabilidade térmica de polímeros. Na figura 17, é apresentada a curva de perda de massa para a metilcelulose.

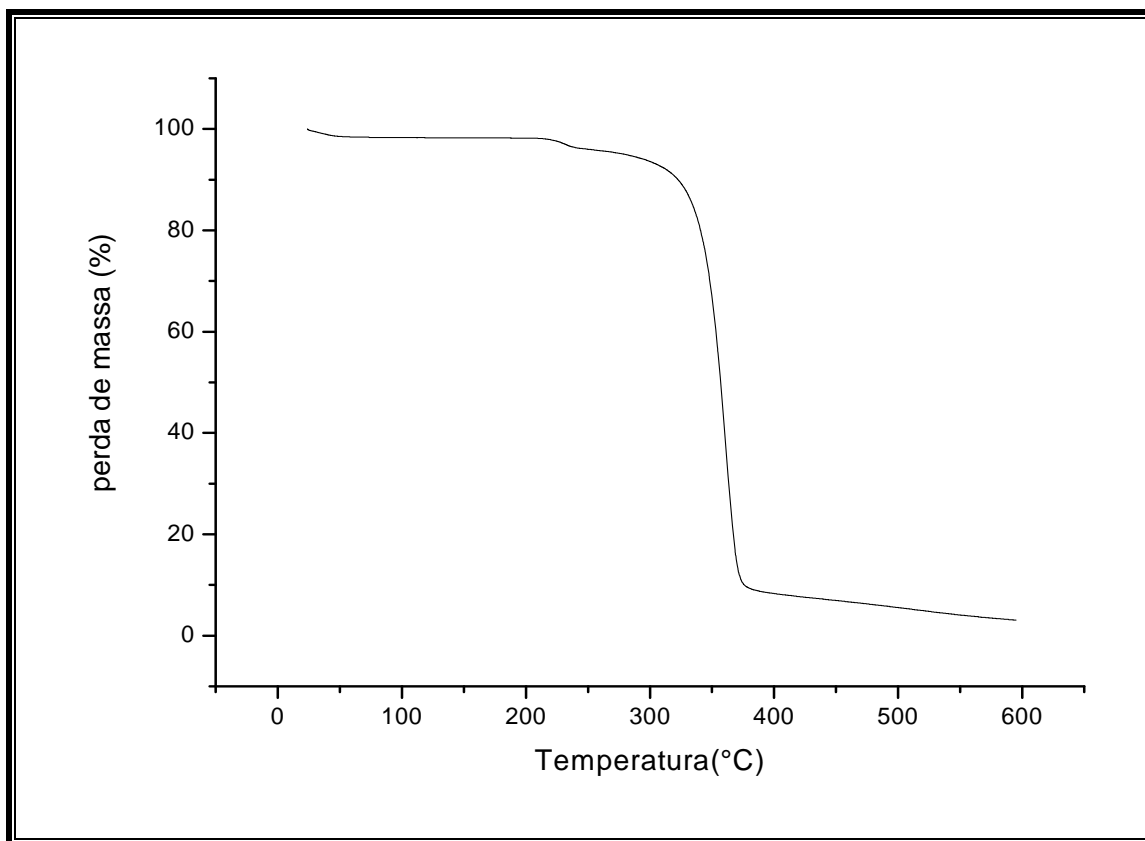


Figura 18. Curva Termogravimétrica da MC5h.

A partir da curva termogravimétrica da amostra MC5h, observa-se uma perda de massa inicial atribuída à dessorção de água a partir da estrutura do polissacarídeo. A amostra MC5h, neste estágio, mostra uma perda de massa menor do que materiais produzidos em trabalhos anteriores, indicando menor quantidade de água absorvida e,

portanto, maior substituição [4]. 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 [53].

A presença da endoterma em 250 °C no termograma de DSC e o fato da decomposição da metilcelulose ocorrer entre 324,7 a 415,0°C confirma que realmente a endoterma no DSC é de fusão, podendo ter um mínimo de porcentagem de degradação.

A figura 19 apresenta a curva de DTG para a metilcelulose.

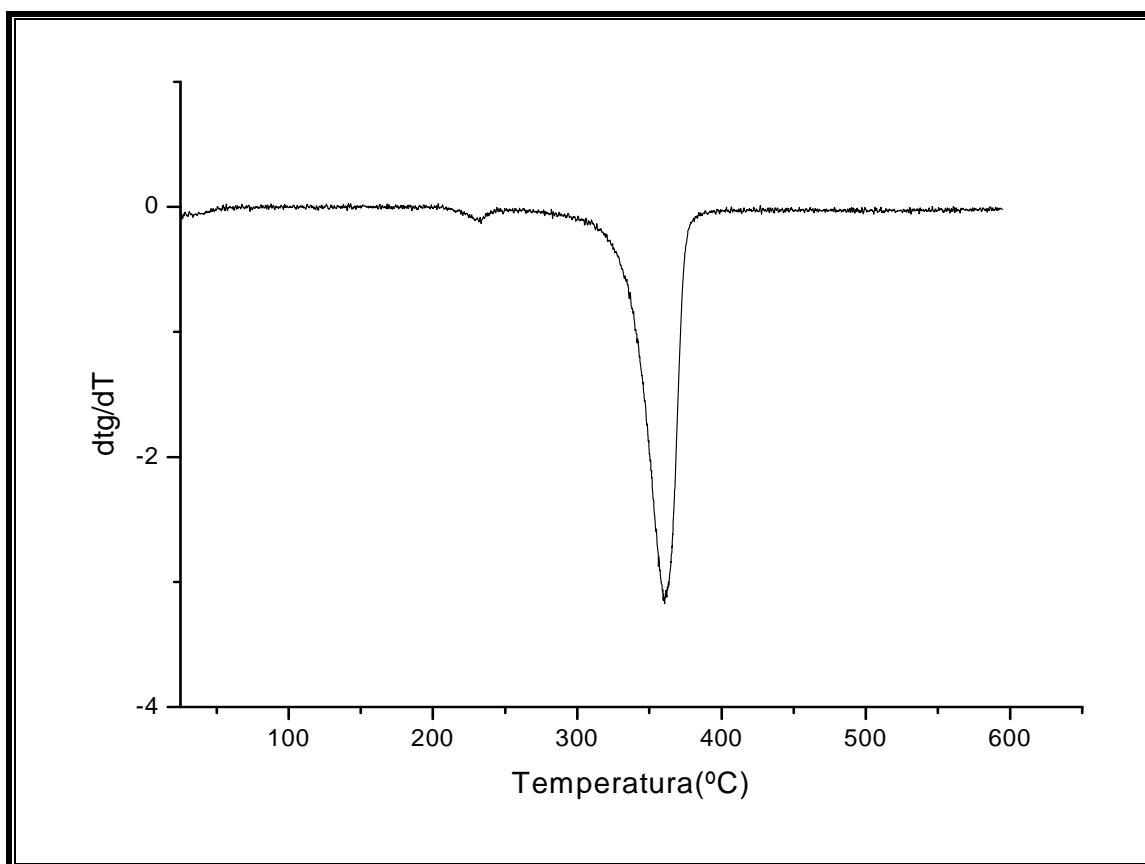


Figura 19. Curva DTG da metilcelulose.

O pico em torno de 360 °C é atribuído à decomposição da amostra. Isso mostra que a MC5h produzida nessa Dissertação tem maior estabilidade térmica do que as amostras de MC produzidas anteriormente [3,4]. O aumento do GS parece melhorar a estabilidade térmica da amostra. Este aumento na estabilidade térmica aparece na curva de DSC como um aumento na entalpia de fusão das regiões cristalinas da MC5h, em comparação com materiais de menor GS produzidos em trabalhos anteriores [4].

3.5 Resultados da Aplicação na Construção Civil

As propriedades peculiares da solução de metilcelulose são consideradas uma consequência do comportamento associativo devido às interações hidrofóbicas entre os substituintes metila e as fortes ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila [29].

A suspensão com maior concentração que se consegue produzir para a amostra MC5h é de 3% m/m. Concentrações menores não são suficientes para um aumento da viscosidade do meio. Então, foi preparada uma solução usando 6g de metilcelulose para 200 mL de solução. Como a quantidade de polímero para aplicação na construção civil é calculada pela relação massa de polímero/ massa de cimento, obtém-se a porcentagem de 0,6% (m/m), que está dentro de uma faixa de 0,05 a 1,2%, que é recomendada comercialmente.

3.5.1 Índice de Consistência

Uma suspensão aquosa de metilcelulose foi usada como aditivo para a produção de argamassas especiais, com propriedades adesivas para assentamento de azulejos. O aumento na trabalhabilidade da argamassa foi avaliado através do índice de consistência (IC), apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de Índice de Consistência.

Amostra	Índice de Consistência (mm)
Referência (sem polímero)	152,35 ± 0,95
MC5h	213,85 ± 0,70

A adição da suspensão aquosa de metilcelulose resultou em um aumento de 40,37% no IC, quando comparado à referência. Um aspecto importante para explicar o aumento no IC é a melhora na mistura dos componentes da argamassa, devido à melhor lubrificação do sistema. A fluidificação é modificada gradualmente quando a argamassa

é mantida em repouso. Neste caso, a viscosidade da mistura aumenta e a mesma começa a apresentar um aspecto coesivo, “pegajoso”.

A figura 20 mostra as argamassas antes e após o teste de IC. Pode-se observar o aspecto homogêneo, a coesão e a fluidez da argamassa com MC5h em comparação à argamassa de referência.

O aumento na viscosidade do sistema cimentício pode ser atribuído ao impedimento ao movimento da água, devido à formação de gel. O principal mecanismo responsável pela formação de gel é o fortalecimento da associação hidrofóbica entre as cadeias poliméricas [41].

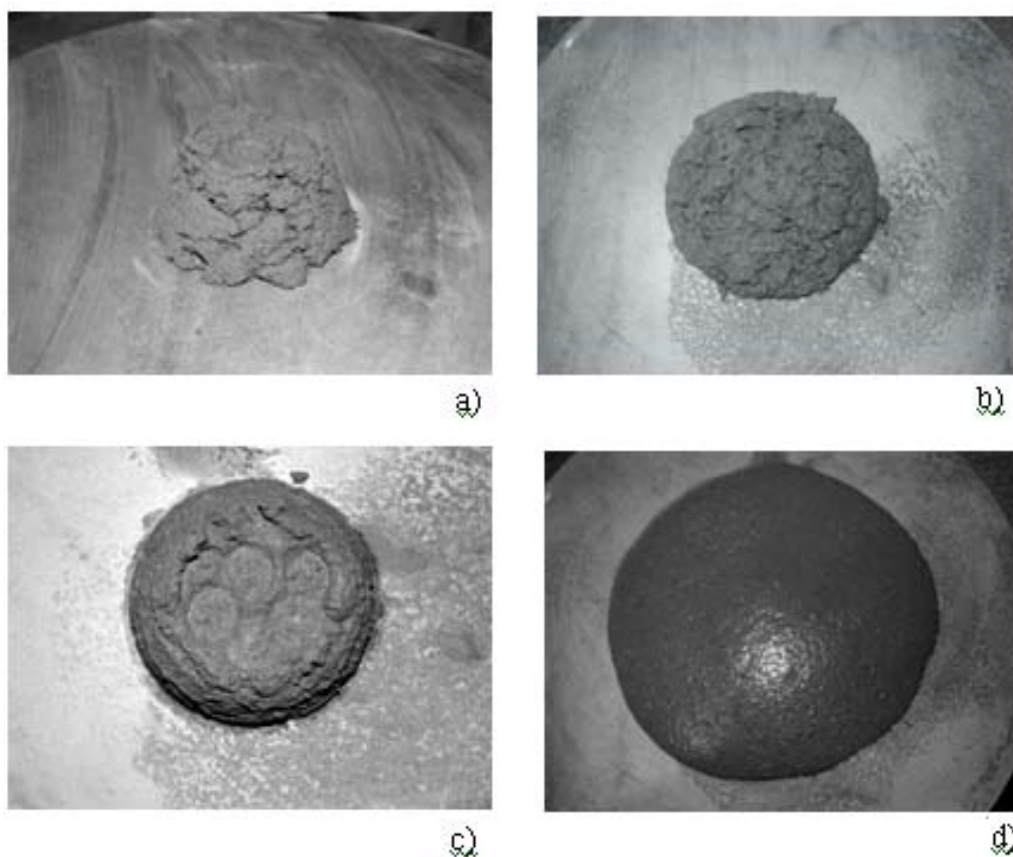


Figura 20. Teste de abatimento a e b) argamassa sem adição de polímero c e d) argamassa com polímero (MC5h)

A trabalhabilidade da argamassa influencia diretamente nas condições de manipulação da mesma, facilitando a sua aplicação. Na figura 21, observa-se a maior trabalhabilidade da argamassa com metilcelulose em relação à referência.

a)



b)



Figura 21. a) Argamassa sem adição de polímero (referência) b) Argamassa com polímero (MC5h).

Na realização do teste de aderência, a trabalhabilidade da argamassa facilita o processo de assentamento no bloco e melhora a própria adesão ao substrato poroso. Esse efeito pode ser visto na figura 22.



Figura 22. Trabalhabilidade da argamassa empregada no teste de aderência.

3.5.2 Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração

As propriedades adesivas das argamassas com polímero foram avaliadas. Os resultados obtidos após 28 dias de cura normal, estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Resistência potencial de aderência à tração.

Amostra	Resistência Potencial de aderência à tração (MPa)
Referência (sem polímero)	$0,65 \pm 0,16$
MC5h	$0,83 \pm 0,06$

A argamassa com polímero (MC5h) mostrou um aumento na resistência potencial de aderência à tração de 27,70%, em relação à referência. Além das mudanças na argamassa fresca descritas anteriormente, houve mudanças no estado curado com a melhora da adesão. Isso era esperado, uma vez que éteres celulósicos comerciais atuam eficientemente como aglutinantes em argamassas usadas para assentamento de azulejos [52].

O valor da resistência de aderência à tração, obtido para a argamassa modificada com o polímero (MC5h) foi de 0,83 MPa. Este valor está dentro da faixa de argamassas de maior desempenho encontradas nas classificações de argamassas para assentamento e revestimento de paredes e tetos, conforme ABNT NBR 15258/2005, onde a argamassa de desempenho superior apresenta um valor de resistência potencial de aderência à tração maior ou igual 0,3 MPa.

Além disso, o material produzido a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar tem desempenho comparável ao da argamassa adesiva comercial Super Cimentcola® Quartzolit, cujo valor de resistência potencial de aderência à tração é de 0,80 MPa.

Os resultados mostram que a celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar é uma alternativa viável para a produção de metilcelulose e este polímero pode ser aplicado eficientemente como aditivo (viscosity enhancing admixture) para argamassas na indústria da construção.

A figura 23 mostra os blocos, com a argamassa já endurecida contendo metilcelulose, antes e após o arrancamento das pastilhas, para medir a resistência de aderência à tração.

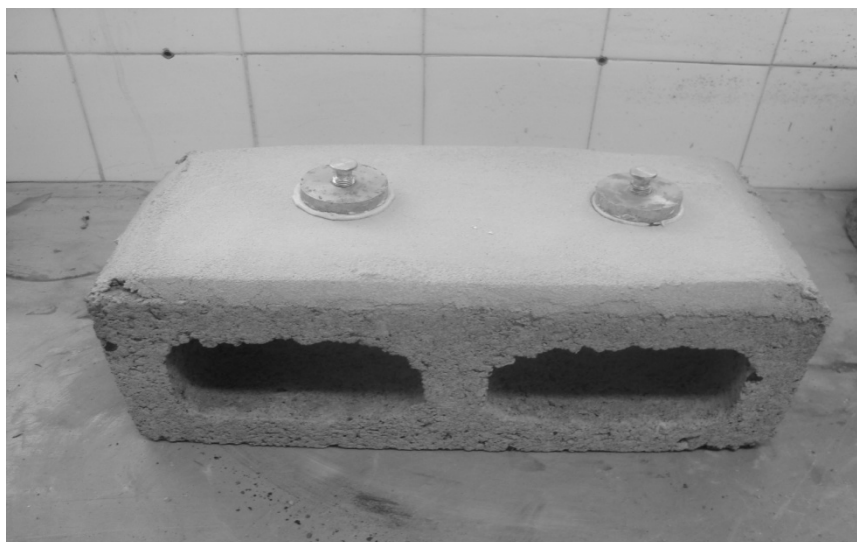


Figura 23. Argamassa, com MC5h, antes e após teste de arrancamento.

4. Conclusões

Foi possível produzir a metilcelulose a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar, agregando valor a este importante resíduo agro-industrial. A metilcelulose foi obtida através da rota heterogênea com 5 horas de reação e troca sucessiva de reagentes, apresentando um GS de $1,89 \pm 0,04$. Uma suspensão aquosa de MC, de concentração 0,6% (m/m), foi usada como aditivo na preparação de argamassas adesivas. O polímero possibilitou um aumento de 40,37% no Índice de Consistência e de 27,70% na resistência potencial de aderência à tração, mostrando que a metilcelulose produzida a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar pode ser usada eficientemente como aditivo melhorador de viscosidade.

5. Referências Bibliográficas

1. CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). Disponível em www.conab.gov.br (acesso em 07/07/2009).
2. <http://www.desenvolvimento.mg.gov.br> (acesso em 07/07/09).
3. Vieira, R. G. P., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Vieira, J. G. & Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67, 182-189.
4. Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Vieira, J. G., Meireles, C. S., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S. J. L. & Messadeq, Y. (2007). Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 205-210.
5. Rodrigues Filho, G., Cruz, S. F., Pasquini, D., Cerqueira, D.A., Prado, V.S. & Assunção, R. M. N. (2000). Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, 177, 225-231.
6. Rodrigues Filho, G., Silva, R. C., Meireles, C. da S., Assunção, R. M. N. & Otaguro, H. (2005). Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 516-522.
7. Meireles, C. S., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Zeni, M. & Mello, K. (2007), Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 909-914.
8. Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G. & Meireles, C. S. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 69, 579 – 582.

9. Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Toledo, L. C., Zeni, M., Mello, K. & Duarte, J. (2008). Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polymer Bulletin*, 60, 397 – 304.
10. Meireles, C. S., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Zeni, M. & Mello, K.; Lorenzi, S. (2008). Production and characterization of membranes of recycled waste materials: Cellulose acetate, obtained from sugarcane bagasse with polystyrene from plastics cups. *Polymer Engineering and Science*, 48, 1443-1448.
11. Rodrigues Filho, G., Toledo, L. C., Cerqueira, D. A., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Otaguro, H., Sizue, O. R. & Lugão, A. B. (2007). Water flux, DSC, and cytotoxicity characterization of membranes of cellulose acetate produced from sugar cane bagasse, using PEG 600. *Polymer Bulletin*, 59, 73-81; 11.
12. 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), 2004.
13. Oliveira, G., Vieira, J. G., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Meireles, C.S., Motta, L. A. C. & Gomide, A. A. F. S. (2007). Application of methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose in cement Portland mortar. *In: 4th International Conference on Science and Technology of Composites Materials, COMAT/2007, Rio de Janeiro.*
14. Oliveira, G. C. Síntese e caracterização de metilcelulose a partir da reciclagem química do jornal para uso na indústria da construção civil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), 2009.
15. Navarro, R. M. S., Navarro, F. M.S., Tambourgi, E. B. (2007). Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. *Ciências e Tecnologia*, 01, 01-05.

16. D'Almeida, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. IPT, São Paulo, 1988.
17. Gurgel, L.V.A., Freitas, R.P. de & Gil, L.F. (2008). 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*, 74, 922-929.
18. Shaikh, H. M., Pandare, K.V., Nair, G. & Varma, A.J. (2009). Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 76, 23-29.
19. Wang, Zhao-Mei, Li, L., Xiao, Kai-Jun & Wu, Jian-Yong. (2009). Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology*, 100, 1687-1690.
20. Hirrien, M., Desbrières, J. & Rinaudo, M. (1996). Physical properties of methylcelluloses in relation with the conditions for cellulose modification. *Carbohydrate Polymers*, 31, 243-252.
21. Ke, H., Zhou, J. & Zhang, L. (2006). Structure and Physical Properties of Methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polymer Bulletin*, 56, 349 – 357.
22. Ye, D. Preparation of methylcellulose from annual plants. Tese de Doutorado, Universitat Rovira i Virgili, 2005.
23. Ye, D.Y., Farriol, X., 2007. Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps. *Industrial Crops and Products*, 26, 54–62.
24. Borchardt, J. K. (1991). Viscosity behavior and oil-recovery properties of interacting polymers. *ACS Symposium Series*, 467, 446–453.

25. Mitchell, K., Ford, J. L., Armstrong, D. J., Elliot, P. N. C., Hogan, J. E., & Rostron, C. (1993). The influence of concentration on the release drugs from gels and matrices containing Methocel[®]. *International Journal of Pharmaceutics*, 100, 155–163.
26. Fu, X. & Chung, D.D.L. (1996 b). Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, 26, 535-538.
27. García, M. A.; Pinotti, A.; Martino, M.; Zaritzky, N. (2009). Electrically treated composite FILMS based on chitosan and methylcellulose blends. *Food Hydrocolloids*, 23, 722-728.
28. Xue, J. & Ngadi, M. (2009). Effects of methylcellulose, xanthan gum and carboxymethylcellulose on thermal properties of batter systems formulated with different flour combinations. *Food Hydrocolloids*, 23, 286-295.
29. Zhou, J., Xu, Y., Wang, X., Qin, Y. & Zhang, L. (2008). Microstructure and aggregation behavior of methylcellulose prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 74, 901 – 906.
30. Desbrières, J., Hirrien, M., & Rinaudo, M. (1998). A calorimetric study of methylcellulose gelation. *Carbohydrate Polymers*, 37, 145-152.
31. Kobayashi, K., Huang, C., & Lodge, T.P (1999). Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32, 7070-7077.
32. Li, L., Shan, H., Yue, C. Y., Lam, Y. C., Tam, K. C., & Hu, X. (2002). Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solutions. *Langmuir*, 18, 7291–7298.
33. Mansour, O. Y., Nagaty, A., & El-Zawawy Waleed, K. (1994). Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 519–524.

34. Ye, D.Y., Farriol, X. (2005a). A facile method to prepare methylcellulose from annual plants and wood using iodomethane. *E-Polymers*, 41, 1–13.
35. Ye, D.Y., Farriol, X. (2005b). Improving accessibility and reactivity of cellulose of annual plant pulps for the synthesis of methylcellulose. *Cellulose*, 12, 507–515.
36. Ye, D.Y., Montane, D., Farriol, X. (2005a). Preparation and characterization of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus. *Carbohydrate Polymers*, 61, 446–454.
37. Ye, D.Y., Montane, D., Farriol, X. (2005b). Preparation and characterization of methylcellulose from *Miscanthus Sinensis*. *Carbohydrate Polymers*, 62, 258–266
38. Mehta, P.K., Monteiro, P.J.M. *Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais*. INPI, São Paulo, 1994.
39. Neville, A. M. *Propriedades do concreto*. PINI, São Paulo, 1997.
40. Ohama, Y. (1998). Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Research*, 20, 189-212.
41. Khayat, K. H. (1998). Viscosity-Enhancing admixtures for cement-based materials – an overview. *Cement and Concrete Composites*, 20, 171 – 188.
42. Vieira, M. C., Klemm, D., Einfeldt, L. & Albrecht, G. (2005). Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. *Cement and Concrete Research*, 35, 883 – 890.
43. Fu, X. & Chung, D.D.L. (1996a). Effect of polymer admixtures to cement on the bond strength and electrical contact resistivity between steel fiber and cement. *Cement and Concrete Research*, 26, 189-194.

44. Fu, X. & Chung, D.D.L. (1997). Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27, 1799-1804.
45. Hou, J. & Chung, D.D.L. (2000). Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. *Corrosion Science*, 42, 1489-1507.
46. Pourchez, J., Grosseau, P., Guyonnet, R. & Ruot, B. (2006). HEC influence on cement hydration measured by conductometry. *Cement and Concrete Research*, 36, 1777 – 1780.
47. Silva, D. A. & Monteiro, P. J. M. (2006). The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analysed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research*, 36, 1501 – 1507.
48. Sarkar, N., Walker, L.C. (1995). Hydration – dehydration properties of Methylcellulose and Hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 27, 177 – 185.
49. Saliba, E.O.S., Rodrigues, N.M., Pilo-Veloso, D. & Morais, S.A.L. (2002). Chemical characterization of the lignins of corn and soybean agricultural residues. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 54, 42 – 51.
50. Chen, C.L. Methods in lignin chemistry. P.465-471, 1992.
51. Haque, A. & Morris, E. R. (1993). Thermogelation of Methylcellulose. Part I: molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, 22, 161-173.
52. Li, L., Thangamathesvaran, P.M., Yue, C.Y., Tam, K.C., Hu, X. & Lam, Y.C. (2001). Gel Network Structure of Methylcellulose in Water. *Langmuir*, 17, 8062 – 8068.
53. Zohuriaan, M.J., Shokrolahi, F. (2004). Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, 23, 575 – 579.

54. Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., Herwegh, M. (2005). Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research*, 35, 35-50.

6. Propostas para Trabalhos Futuros

- Testar novas concentrações da metilcelulose produzida com sulfato de dimetila (DMS) na construção civil;
- Efetuar a síntese da metilcelulose usando o iodometano como agente metilante, empregando ambas as rotas, homogênea e heterogênea. Aplicar o material produzido como aditivo para argamassas e concretos na construção civil.

Trabalhos oriundos dessa Dissertação

Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material, *Carbohydrate Polymers*, In press, **2009**.

Application of methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose in cement Portland mortar. In: 4th International Conference on Science and Technology of Composites Materials – COMAT. Rio de Janeiro, 09 a 12 de dezembro de **2007**, p- 63.



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material

Júlia Graciele Vieira^a, Geandre de Carvalho Oliveira^a, Guimes Rodrigues Filho^{a,*},
Rosana Maria Nascimento de Assunção^b, Carla da Silva Meireles^a, Daniel Alves Cerqueira^a,
Wanderly Geraldo Silva^c, Leila Aparecida de Castro Motta^c

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Cx. Postal 593, CEP: 38400-902, Uberlândia-Minas Gerais, Brazil

^bFaculdade de Ciências Integradas, Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, Ituiutaba-Minas Gerais, Brazil

^cFaculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, Cx. Postal 593, CEP: 38400-902, Uberlândia-Minas Gerais, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 February 2009

Received in revised form 15 June 2009

Accepted 22 June 2009

Available online xxx

Keywords:

Sugarcane bagasse cellulose

Methylcellulose

Viscosity enhancing admixture

Mortar

ABSTRACT

In previous works, methylcellulose (MC) was prepared from sugarcane bagasse cellulose in heterogeneous medium using dimethyl sulfate (DMS) as etherification agent. MC was produced in a range of degrees of substitution (DS) from 0.70 to 1.40 and the materials showed low water solubility. In this work methylcellulose was prepared with 5 h (MC5h) of reaction with reagent substitution at each hour. MC5h showed a DS of 1.89 ± 0.04 . An aqueous viscous suspension was produced with MC5h for application as viscosity enhancing admixture of cementitious adhesive mortars. It was observed a 40.37% increase on the consistency index (CI) and a 27.70% increase on the Potential Tensile Adhesion Strength. Such characteristics show the potential of this material for the utilization in situations that require good workability, improve viscosity and adhesive properties such as for tile setting in civil engineering.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The use of cellulose obtained from sugarcane bagasse for production of cellulose derivatives has been reported in the literature (Gurgel, Freitas, & Gil, 2008; Shaikh, Pandare, Nair, & Varma, 2009; Wang, Li, Xiao, & Wu, 2009). Our research group (GRP-UFU) has been working on demonstrating the viability of chemical recycling of waste sugarcane bagasse and newspaper journal to use as alternative cellulose sources for the production of cellulose acetate and methylcellulose (MC) (Cerqueira, Rodrigues Filho, & Meireles, 2007; Rodrigues Filho et al., 2007, 2008; Vieira et al., 2007).

Commercial MC is prepared by heterogeneous etherification with methyl chloride, its commercial importance can be observed through the wide use of this polymer in several areas that include food, paper, pharmaceutical, building, and painting industries. Chemical modifications of cellulose generally occur under heterogeneous conditions due the low solubility of cellulose in ordinary solvents (Ke, Zhou, & Zhang, 2006).

The degree of substitution (DS) of methylcellulose is defined as the average number of hydroxyl groups substituted by methoxyl groups in the anhydroglucosidic units. Li et al. (2002) showed that samples prepared with DS ranging from 1.4 to 2.0 presented solubility in water and could present a thermally reversible sol–gel

transition in the temperature range from about 50–70 °C. This behavior results from the heterogeneous distribution of substituents along the polymeric chain (Zhou, Xu, Wang, Qin, & Zhang, 2008).

Gel formation can also be observed during MC synthesis in heterogeneous conditions with dimethyl sulfate (DMS). The presence of this gel hampers the DS increase during the synthesis (Mansour, Nagaty, & El-Zawawy, 1994; Vieira et al., 2007) and in this case, the addition of fresh reagents and agitation can break the gel structure and increase the substitution by methyl groups (Rodrigues Filho et al., 2007). That was previously observed for MC with a DS increase from 0.70 to 1.40. In spite of the DS increase, the samples showed low solubility in water (Rodrigues Filho et al., 2007).

Due to the properties shown by the solutions of cellulose ethers in water, these systems have been widely used as admixtures in the production of mortars and concretes in building (Fu & Chung, 1996a, 1996b, 1997; Hou & Chung, 2000). This kind of polymer increases water viscosity, enhancing the cohesion and stability of cement based systems, improving the properties of fresh mixtures (Khayat, 1998). Several commercial products are sold under different trade names, e.g. Methocel[®], trademark of The Dow Chemical Company (Sarkar & Walker, 1995). These products are composed by methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. Methocel[®] is used in several applications including admixtures for concrete grouts, concrete prepared for underwater repair of marine and hydraulic structures, and adhesive mortars for tile setting. Such

* Corresponding author. Tel.: +55 34 3239 4174; fax: +55 34 3239 4208.

E-mail addresses: guimes@ufu.br, guimes.rodriguesfilho@gmail.com (G.R. Filho).

mixtures reduce the separation of heterogeneous concrete constituents, providing stability in the fresh state. Cellulose ethers provide high viscosity, air incorporation and water retention. These factors are essential to avoid excessive loss of water into the substrate that could cause failures in the mechanism of adhesion. In the rigid state, the evolution of cement hydration and polymer film formation are fundamental processes for improving the quality of cement based materials.

Considering the aspect discussed above, in this work, the time of MC synthesis was modified from 3 to 5 h, maintaining the change of reagents during the synthesis (removal of reagent excess and subsequent addition of fresh reagents at each 1 h of reaction). MC was characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The application of sugarcane bagasse MC for producing a special mortar was evaluated in fresh state through consistency index (CI) and in the solid state (cure) through Potential Tensile Adhesion Strength of samples after normal cure of 28 days.

2. Experimental

2.1. Synthesis of methylcellulose

Cellulose (1.0 g), extracted as described elsewhere (Oliveira et al., 2007; Rodrigues Filho et al., 2007; Vieira et al., 2007), was mercerized using 20 mL NaOH solution (50%) for 1 h at room temperature. The NaOH excess was removed by filtration and acetone (9.0 mL) was added as solvent. Dimethyl sulfate (3.0 mL) was added drop-wise and the reaction was carried out at 50 °C. After 1 h of reaction, the system was filtered and fresh reagents were added (acetone and DMS), maintaining the same previous proportions. The same procedure was repeated for 5 h of reaction. At the end, the material was neutralized using acetic acid (10%), filtered, washed with acetone and finally oven dried at 50 °C for 6 h. The degree of substitution (DS) was determined as described elsewhere (Saliba, Rodrigues, Pilo-Veloso, & Morais, 2002; Vieira et al., 2007).

2.2. Preparation of methylcellulose suspension

Due to the unusual behavior of MC water solutions, the suspension used in the preparation of the mortar was produced in two stages: (i) mixing of MC in water at 80 °C in order to accelerate the process of water accessibility to the polymer; and (ii) the temperature of the solution was cooled to 4 °C, to increase the solubility of the polymer since in this temperature the water molecules are organized in enclosed structures that surround the hydrophobic groups in the polymeric chains, weakening the association between them (Haque & Morris, 1993; Kobayashi, Huang, & Lodge, 1999; Li et al., 2001). The procedure was summarized below:

A mixture of methylcellulose (6.0 g) with 200 mL water was kept at 80 °C for 1 h under stirring. Next, the suspension was cooled down to room temperature and stored in a refrigerator at 4 °C for 24 h. This amount of polymer was used to keep the ratio polymer/cement at 0.6% (w/w).

2.3. Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR)

The experiments were carried out using Shimadzu IRPrestige-21 equipment with step size of 4 cm⁻¹. Twenty-eight scans were collected using KBr pellets (1:100 (w/w)).

2.4. Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analyses were carried out in a Rheometric Scientific DSC-SP calorimeter, using 2 mg of powder methylcellulose in sealed

aluminum crucibles under nitrogen flow (20 mL/min), and heating ramp from 25 to 300 °C at 20 °C/min.

2.5. Mortar preparation

Commercial Portland cement (CPV-ARI Brazilian norm 7215) and medium sand were used for mortar preparations. Mortars were prepared with polymer-cement ratio (p/c) of 0.6% (w/w), a water-cement ratio (w/c) of 0.70 (w/w) and sand-cement ratio (s/c) of 3.93 (w/w). The polymer was previously suspended in water and added to the cement/sand/water mixture. A reference mortar was prepared without polymer addition.

2.6. Consistency index measurement

The consistency of fresh mortar was evaluated using a slump table, according to Brazilian standard NBR 7215, which is correspondent to ASTM C109.

2.7. Potential Tensile Adhesion Strength essay

The essay for determining the Potential Tensile Adhesion Strength was carried out according to NBR 15258/2005.

3. Results and discussion

3.1. MC synthesis and FTIR spectra

In a previous work, MC was produced using 3 h reaction, without changing the reagents, which presented DS of 1.20 ± 0.07 (Vieira et al., 2007). Later (Rodrigues Filho et al., 2007), with the change of reagents at each hour of reaction, a new MC sample (MC3h) reached DS of 1.40 ± 0.06. In this work, the sample prepared using 5 h reaction, MC5h, showed a DS of 1.89 ± 0.04, 35% higher than MC3h. This higher DS is related to the increase in the reaction time and substitution of the reagents by fresh ones at each hour of reaction. One important aspect that explains the increase of DS in this system is the destabilization of the gel that was formed during the reaction process, since MC shows the unusual property of forming gel during heating (Funami et al., 2007; Haque & Morris, 1993; Sarkar & Walker, 1995). During the chemical reaction the hydroxyl groups are replaced by methoxyl groups leading to an increase in the hydrophobic character of the system and in the hydrophobic interactions, which are favored at high temperatures. There is, in this case, an increase of viscosity of the reaction medium, as well as gel formation since the reaction is carried out at 50 °C and the temperature of sol-gel transition for methylcellulose ranges from 50 to 70 °C (Li et al., 2002). This phenomenon leads to a decrease on the accessibility of the methylant agent and a decrease in the DS value. Stirring and reagent substitution decrease the viscosity of the system improving the accessibility to the methylant agent and an increase in DS was observed for MC5h. In spite of the DS increase, water solubility of MC5h is still limited but higher than that presented by MC3h. It is important to notice that MC5h shows strong interaction with water what leads to a viscous solution.

Fig. 1 shows the FTIR spectra for cellulose, MC3h and MC5h. The chemical modifications of cellulose can be followed by changes in FTIR patterns. The main difference between methylated samples and cellulose is the modification in absorbance intensity of the bands at about 3500 cm⁻¹ assigned to O–H stretching and 2930 cm⁻¹ assigned to C–H stretching. As DS increased (MC5h), a higher ratio between C–H and O–H absorptions bands was observed, as follows: for cellulose $\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$ was 0.32 while

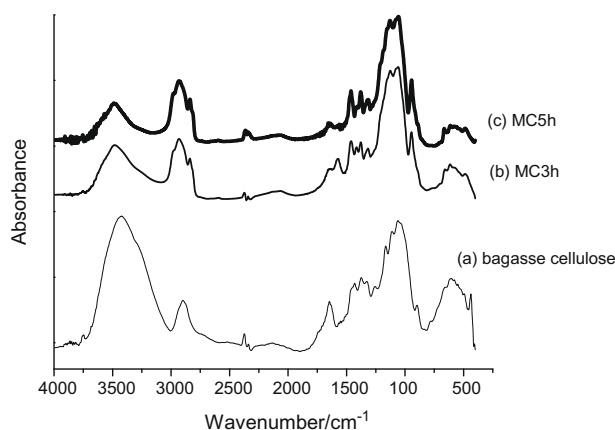


Fig. 1. FTIR Spectra of (a) Sugarcane bagasse cellulose, (b) Methylcellulose (MC3h – methylcellulose 3 h of reaction with reagent changes), and (c) Methylcellulose (MC5h – methylcellulose 5 h of reaction with reagent changes).

for MC3h $\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$ was 1.04 and for MC5h $\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$ was 1.10.

The region between 1550 and 1250 cm^{-1} presents better defined bands than those observed in the spectrum of non-modified cellulose. Some of those bands, such as the band in approximately 1420 cm^{-1} , assigned to the C–H bending has its intensity and shape associated to the increase of order in cellulosic materials. Besides, as the methylation process is carried out in heterogeneous medium the accessibility of the methylating agent to cellulose occurs predominantly in the amorphous regions. Then, part of the crystalline regions is preserved and new interactions can contribute to increase the degree of order of the system from the interaction of the methoxyl groups with the formation of hydrophobic blocks (Mansour et al., 1994; Zhou et al., 2008). Other modifications are observed in the region between 1500 and 500 cm^{-1} , which is particularly sensible to structural changes such as the alteration on the hydrogen bonds, occurred during mercerization and synthesis. This kind of cellulose modification can be evaluated in this region due to the introduction of new functional groups and due to DS increase. Methylcellulose spectrum is clearly modified when compared to unmodified cellulose, particularly regarding the presence of the bands at 1460, 1380, 1320, and 950 cm^{-1} (Zhbakov, 1966). The presence of an intense band at 1100 cm^{-1} assigned to C–O stretching of ether groups and the distinct pattern of this region in relation to unmodified cellulose is an important confirmation of methylation.

One important aspect observed in FTIR spectra is the presence of narrow and well-defined bands. This improvement can be attributed to the presence of ordered regions in MC. These characteristics were observed in DSC experiments as described in the next section.

3.2. DSC thermograms

Fig. 2 shows the DSC thermograms for MC3h (Rodrigues Filho et al., 2007) and MC5h. Both samples showed an endotherm ranging from 85.00 to 135.00 $^{\circ}\text{C}$ attributed to water desorption from the polysaccharide structure. The presence of this endotherm is typical of cellulosic derivatives due to interactions between water and residual hydroxyl groups. The enthalpy of water release for MC3h and MC5h are 72.00 and 44.47 J/g, respectively. The temperatures observed for the peak of water release for MC3h and MC5h are at 130.12 and 86.26 $^{\circ}\text{C}$, respectively. These results confirm the highest DS obtained with the new methodology presented in this work.

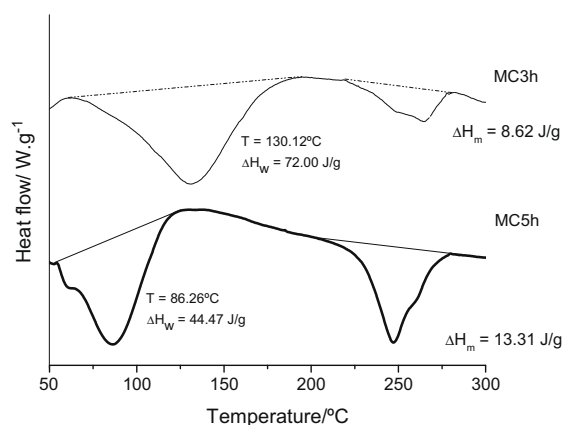


Fig. 2. DSC curves for methylcellulose MC3h and MC5h.

It was also observed in both thermograms an endothermic peak at around 250.00 $^{\circ}\text{C}$, which can be predominantly related to fusion of crystalline regions of methylcellulose. In a previous work (Rodrigues Filho et al., 2007), the crystallinity of MC3h was confirmed by the crystalline pattern by X-ray diffractometry. Furthermore, a process of thermal decomposition occurs predominantly at 300 $^{\circ}\text{C}$, what eliminates the possibility of the endothermic process at around 250 $^{\circ}\text{C}$ being predominantly attributed to sample decomposition. The behavior of this endotherm for MC5h confirms that this sample is semicrystalline. Although the values of enthalpy of fusion for both polymers are low, the difference between them can be attributed to an increase of MC5h crystallinity. Due to local associations and low uniformity on the distribution of methyl groups in cellulose, some cellulose crystallinity is preserved (Funami et al., 2007). This heterogeneity can be observed in the formation or preservation of crystalline zones that seem to increase with DS. The amorphous regions are more susceptible to chemical modification than the crystalline. The formation or preservation of some crystalline regions on MC could be responsible for the low solubility of the polymer (MC5h) in water.

3.3. Application of MC5h as viscosity enhancing admixture

The highest concentration that MC5h can be dissolved is 3%. Lower concentrations are not enough for increasing the medium viscosity. Therefore, was produced a solution using 6 g of methylcellulose for 200 mL solution. As the polymer amount for application in civil construction is calculated by the relation weight of polymer/weight of cement, it is obtained the 0.6% ratio, which is inside the range between 0.05% and 1.2%, which is commercially recommended.

In some of the papers of Chung et al. (Fu & Chung, 1996a, 1997; Hou & Chung, 2000), methylcellulose was used as admixture to improve some properties such as adhesion between the cement matrix, carbon fibers, and steel. The evaluated proportions were between 0.2% and 0.8% in relation to the cement weight. The 0.4% dosage showed to be adequate since it promoted an increase in the adhesion, stabilizing the system. In another paper (Fu & Chung, 1996b), methylcellulose effect was evaluated in relation to the mechanical properties such as traction and compression. A gradual increase was observed in the parameters related to the traction as the methylcellulose dosage increased. However, this effect was contrary in relation to the compression parameters.

Considering this ambiguous behavior, the best dosage of methylcellulose used in a system should be that in which it is observed a significant improve in a desired parameter with a negative alteration of little significance in relation to other parameter physically

important in the system, such as the resistance to compression. In this case, the 0.6% dosage was chosen for being in the range (0.4–0.8%) where the best results of application were observed by Fu and Chung (1996b).

MC3h was not used in the tests of mortar preparation due to its limited water solubility. A dispersion of this material do not modify the water viscosity and, therefore, would not accomplish the desired function which was modify the viscosity and consequently retain water in cement mortars.

The aqueous suspension of MC5h, 0.6% (w/w), was used as admixture for producing special mortars with adhesive properties for tile setting. The increase on workability of mortar was evaluated by consistency index (CI).

The CI values for the sample containing MC5h and the reference, i.e. without polymer, were 213.85 ± 0.70 and 152.35 ± 0.95 mm, respectively.

The addition of aqueous suspension of MC5h resulted in a 40.37% increase in CI when compared to the reference. An important aspect to explain the increase in CI is the improvement of the mixture components of the mortar due to better lubrication of the system. The fluidification is gradually modified when the mortar is kept still. In this case, the mixture increases its viscosity and starts to present a cohesive, “tacky” aspect.

Fig. 3 shows the mortars after CI test. It can be observe a homogeneous aspect of mortar with MC5h.

The adhesive properties of the mortar with polymer were evaluated. The sample containing MC5h and the reference, i.e. without polymer presented Potential Tensile Adhesion Strength of 0.83 ± 0.06 and 0.65 ± 0.16 MPa, respectively.

The mortar with polymer (MC5h) showed an increase in the Potential Tensile Adhesion Strength 27.70% higher than the reference. In addition to the changes in the fresh mortar there are changes in the cured state with the improvement of adhesion. That

was expected since commercial cellulose ethers work efficiently as binders in mortars used for tile setting (Jenni, Holzer, Zurbriggen, & Herwegh, 2005). The value of Potential Tensile Adhesion Strength, obtained for the mortar modified with polymer, 0.83 MPa, is in the range of mortars with higher performance found in the classification of mortars for tile setting and covering of walls and ceiling according to ABNT NBR 15258/2005, where the mortar with best performance presents a value of Potential Tensile Adhesion Strength higher or equal 0.30 MPa. Besides, the produced material from sugar cane bagasse cellulose presents a performance similar to commercial adhesive mortar, Super Cimentcola® Quartzolit which presents Potential Tensile Adhesion Strength value of 0.80 MPa.

The results show that the cellulose extracted from sugarcane bagasse is a viable alternative for producing methylcellulose and this polymer can be efficiently applied as an admixture (viscosity enhancing admixture) for mortars in the building industry.

4. Conclusion

The modification of reaction time for production of methylcellulose from sugarcane bagasse cellulose using heterogeneous route and DMS as methylant agent allowed the production of more substituted derivative than the sample produced with 3 h of reaction. Although the MC5h still presents low solubility in water, this property has been improved in comparison to MC3h. The aqueous viscous suspension of MC5h, 0.6% (w/w), was used as admixture in the mortar preparation. Based on the results of tests of CI and Potential Tensile Adhesion Strength, the presence of the MC5h improves the properties of mortars in fresh and cured state showing that the methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose can be efficiently used as a viscosity-enhancing admixture.

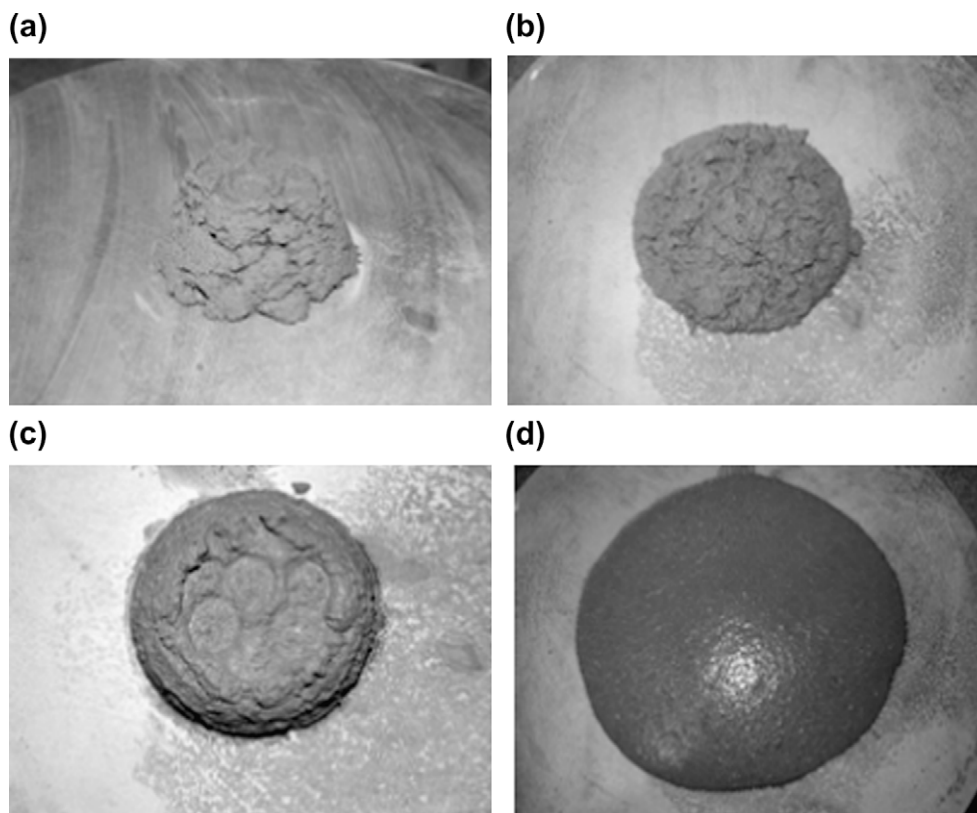


Fig. 3. Slump test: Reference mortar (a) before and (b) after the test and mortar with polymer (MC5h) (c) before and (d) after the test.

Acknowledgements

The authors acknowledge CAPES for the financial support and for providing access to Portal Periódicos, CNPq for the financial support through “Projeto Casadinho”, UFU/UFMG/UFMS (620181/2006-0) and FAPEMIG for project EDT-88/07. Oliveira and Meireles thank to CAPES and Vieira thanks to FAPEMIG, for their scholarships.

References

- Cerqueira, D. A., Rodrigues Filho, G., & Meireles, C. S. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 69, 579–582.
- Fu, X., & Chung, D. D. L. (1996a). Effect of polymer admixtures to cement on the bond strength and electrical contact resistivity between steel fiber and cement. *Cement and Concrete Research*, 26, 189–194.
- Fu, X., & Chung, D. D. L. (1996b). Effect of methylcellulose admixture on the mechanical properties of cement. *Cement and Concrete Research*, 26, 535–538.
- Fu, X., & Chung, D. D. L. (1997). Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27, 1799–1804.
- Funami, T., Kataoka, Y., Hiroe, M., Asai, I., Takahashi, R., & Nishinari, K. (2007). Thermal aggregation of methylcellulose with different molecular weights. *Food Hydrocolloids*, 21, 46–58.
- Gurgel, L. V. A., de Freitas, R. P., & Gil, L. F. (2008). 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*, 74, 922–929.
- Haque, A., & Morris, E. R. (1993). Thermogelation of Methylcellulose. Part I: Molecular structures and process. *Carbohydrate Polymers*, 22, 161–173.
- Hou, J., & Chung, D. D. L. (2000). Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. *Corrosion Science*, 42, 1489–1507.
- Jenni, A., Holzer, L., Zurbriggen, R., & Herwegh, M. (2005). Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and Concrete Research*, 35, 35–50.
- Ke, H., Zhou, J., & Zhang, L. (2006). Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polymer Bulletin*, 56, 349–357.
- Khayat, K. H. (1998). Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials – An overview. *Cement and Concrete Composites*, 20, 171–188.
- Kobayashi, K., Huang, C., & Lodge, T. P. (1999). Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32, 7070–7077.
- Li, L., Thangamathesvaran, P. M., Yue, C. Y., Tam, K. C., Hu, X., & Lam, Y. C. (2001). Gel network structure of methylcellulose in water. *Langmuir*, 17, 8062–8068.
- Li, L., Shan, H., Yue, C. Y., Lam, Y. C., Tam, K. C., & Hu, X. (2002). Thermally induced association and dissociation of methylcellulose in aqueous solution. *Langmuir*, 18, 7291–7298.
- Mansour, O. Y., Nagaty, A., & El-Zawawy, W. K. (1994). Variables affecting the methylation reactions of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 519–524.
- Oliveira, G., Vieira, J.G., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Meireles, C. S., Motta, L. A. C., & Gomide, A. A. F. S. (2007). Application of methylcellulose produced from sugarcane bagasse cellulose in cement Portland mortar. 4th international conference on science and technology of composites materials, COMAT/2007, Rio de Janeiro.
- 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. (2007). Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 205–210.
- Rodrigues Filho, G., Monteiro, D. S., Meireles, C. S., Assunção, R. M. N., Cerqueira, D. A., Barud, H. S., Ribeiro, S. J. L., & Messaddeq, Y. (2008). Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73, 74–82.
- Saliba, E. O. S., Rodrigues, N. M., Pilo-Veloso, D., & Morais, S. A. L. (2002). Chemical characterization of the lignins of corn and soybean agricultural residues. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 54, 42–51.
- Sarkar, N., & Walker, L. C. (1995). Hydration – dehydration properties of Methylcellulose and Hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 27, 177–185.
- Shaikh, H. M., Pandare, K. V., Nair, G., & Varma, A. J. (2009). Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 76, 23–29.
- Vieira, R. G. P., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Vieira, J. G., & Oliveira, G. S. (2007). Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67, 182–189.
- Zhbankov, R. G. (1966). *Infrared spectra of cellulose and its derivatives*. New York: Plenum Publishing Corporation.
- Zhou, J., Xu, Y., Wang, X., Qin, Y., & Zhang, L. (2008). Microstructure and aggregation behavior of methylcellulose prepared in NaOH/urea aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 74, 901–906.
- Wang, Z.-M., Li, L., Xiao, K.-J., & Wu, J.-Y. (2009). Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology*, 100, 1687–1690.

APPLICATION OF METHYLCELLULOSE PRODUCED FROM SUGARCANE BAGASSE CELLULOSE IN CEMENT PORTLAND MORTAR.

G. OLIVEIRA¹, G. RODRIGUES FILHO¹, R. M. N. ASSUNÇÃO¹, J. G. VIEIRA¹, C. S. MEIRELES¹, D. A. CERQUEIRA¹, L. A. C. MOTTA², A. F. S. GOMIDE²

¹ UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Institute of Chemistry Uberlândia, Brazil. E-mail: falecomgeandre@gmail.com

² UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Civil Engineer Department, Uberlândia, Brazil.

INTRODUCTION

Nowadays, recycling means to transform waste in a new source of materials. Recycling is an alternative to try to remove the residues produced daily in our society from the environment.

In this way, economically viable routes are being studied for using these new materials in many segments of society. The interest in using waste polymeric materials as low cost sources, which are easy to modify chemically has increased significantly.

The application of polymeric materials in civil construction is very diffused nowadays, being a viable way to reuse recycled materials. The civil construction uses concrete as structural material of high application, due to its high water resistance and easy molding in complex shapes [1].

Nowadays, research on cement matrices is focused on the inclusion of additives, admixtures and short fibers to improve certain physical and mechanical properties, although keeping its strength, low cost and capacity to fill almost any shape [2].

The use of industrial made mortars has been mostly implemented to masonry building, but several other applications were also successfully tried, such as concrete repairing, construction renovation, tile fixing and anchoring of bolts.

Mortars are defined as powder, paste or liquid balanced mixtures of three types of components, namely aggregates and fillers, binders and additives and admixtures [3].

Polymeric admixtures are defined as polymers used as a main ingredient effective at modifying or improving cement-based material properties.

Such a polymeric compound can be a polymer latex, redispersible polymer powder, water-soluble polymer or liquid polymer [2].

Cellulose ethers are usually introduced into mortar formulation in order to induce a substantial increase on the water retention capacity and, therefore, prevent water from draining out too quickly from the mortar to the substrate. In this way, more water is retained in the fresh material, what favors cement hydration and thereby increases the mechanical strength of the hardened mortar [4].

Cellulose is the most important natural polymer from renewable sources. In this work, it comes from the sugarcane bagasse, an agro-industrial residue. Sugarcane bagasse is a good cellulose source due to its high cellulose content, about 30 – 50 % [5, 7].

This polysaccharide is insoluble in most organic and inorganic solvents what reduces its range of application. The insolubility of cellulose is caused by numerous intra and intermolecular hydrogen bonds. In order to overcome this problem and, therefore, to extend its applications, a large number of cellulosic derivatives have been investigated, such as cellulose acetate, methylcellulose and carboxymethylcellulose [5 – 7].

When a certain fraction of hydroxyl groups is substituted by hydrophobic groups such as methyl groups or hydroxypropyl groups, intermolecular hydrogen bonds are canceled to result in water-soluble cellulose. However, a complete substitution of all hydroxyl groups in cellulose with hydrophobic groups (i.e. when their degree of substitution is 3), makes resultant cellulose derivatives water-insoluble again. An optimum level of substitution for appropriate water solubility is usually between 1.4 and 2.0 [8].

Methylcellulose (MC) is a cellulose ether that can be used in several industry areas such as food industry, petrochemistry, pharmaceuticals and civil engineering [7-9]. This polymer can be prepared from the reaction of alkali-cellulose with dimethyl sulfate (DMS) or methyl chloride [9].

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Purification of sugar cane bagasse

Sugarcane bagasse was provided by Usina Caeté, from Delta-MG, Brazil, in the 2007 harvest. For the purification, 4.0 g of ground dry bagasse was mixed with 76.0 mL of distilled

water to remove the water-soluble extractives. After 24 hours, it was filtered and 76.0 mL of NaOH (0.25M) was added to the bagasse. After 18 hours, this mix was vacuum filtered, and the bagasse was put in reflux with 3 successive portions of a mixture containing 20% (v/v) of nitric acid in ethanol. After each hour, the mixture was replaced. After the reflux, the mixture was filtered and washed with distilled water in order to remove the acid from the sample. The bagasse was dried at 105 °C during 3 h, and after that, it was ground in a blender.

Methylation of the sugarcane bagasse

Cellulose (1.0 g) was mercerized using a 50% NaOH solution for 1 h at room temperature. The excess of the NaOH solution was removed, and acetone (9.0 mL) was added as a solvent. 3 mL of dimethyl sulfate were added drop wise and the reaction was carried out at 50 °C, being occasionally stirred. After 1h of reaction, the system was filtered and fresh reactant was added, maintaining the same previous proportions. The same procedure was repeated for 5 h of reaction. At the end of the reaction, the material was neutralized by 10% acetic acid solution, filtered on a fritted funnel, and then washed with acetone. Methylcellulose was dried in an oven at 50 °C for 6 h.

Methylcellulose Dissolution

Methylcellulose (3.0g) was dissolved in 100 mL of water. The system was heated for 1h at 80°C with stirring. Then the solution was cooled down to room temperature and then put on a refrigerator for 24 h at 4 °C. This amount of the polymer was used to maintain the polymer/cement ratio in 0.6 % (w/w).

Preparation of the mortar samples.

The mortar samples were prepared with Portland cement (C.P. V. ARI), according to Brazilian norm NBR 7215. The components of the mortars are described in Table 1.

Table 1: Mortar composition.

Components	Weight (g)
Portland Cement (CPV-ARI)	1,000
Medium Sand	3,930
Water	700

The samples prepared according to proportions shown in table 1, were put into cylindrical molds of 10.0 cm of height and 5.0 cm of diameter. The specimens were demolded after 1 day and then cured at room temperature in air for 7 days. The specimens with the polymer were prepared in the same manner. However, 100 mL of the previously prepared methylcellulose solution were added to the system, so that the polymer/cement ratio was 0.6% (w/w). MC1 have a discount of 40 % in the amount of water and MC2 have 90% discounted in relation to the amount of methylcellulose solution. It means that, the water added, during the preparing of the mortar, was less than 700 g.

The consistency of the fresh mortar was evaluated using a slump table, according to Brazilian norm NBR 7215.

Compressive testing was conducted using a Losenhausen universal machine for mechanical tests.

RESULTS and DISCUSSION

Tables 2 and 3 present the results of the consistency index and compressive strength experiments.

Table 2: Consistency Index Results

Sample	Consistency Index (mm)
Reference	152.35
MC1	213.85
MC2	175.15

According to table 2, it may be seen that the addition of the polymeric solution resulted in an increase on the plastic consistency of the mortar, which was 40.37% to MC1 and 14.96% to MC2. For MC1 sample, the increase on the consistency index can be attributed to two effects: the presence of the polymer and the high water content in the solution. Due to this factor, MC2 sample was conducted in a test where the discounted water percentage was higher, 90%.

In this case, it was also observed a considerable rise in the consistency index (14.96%). Due to the reduction in the water content, the increase of the consistency index observed in relation to the reference can be assigned, mainly, to the interaction of the polymer with the cement matrix.

The reduction of the water content on the cement matrix, normally, causes changes in the mechanical properties of the hardened mortar,

particularly, the compressive resistance, which tends to increase with the water reduction [11].

Table 3: Compressive Strength.

Sample	Compressive Strength (MPa)
Reference	18.11
MC1	12.29
MC2	8.81

According to the results presented on Table 3, it can be observed that samples MC1 and MC2 presented a decrease in the values of compressive resistance when compared to the reference. In the case of MC1, the decrease is not so high when compared with the reference. However, for MC2 the decreasing in compressive strength is more accentuated.

At first, it was expected an increase in the result of compressive strength to MC2 in relation to MC1, which was not observed, as shown in Table 3.

It may be inferred that the reduction of the water used in the mortars has been so high that it could not accomplish its main function, i. e., hydrate the cement matrix and establish interaction between the matrix and the polymeric film formation [10].

The values used here were obtained after seven days of curing, the addition of the polymer can act retarding the hydration reactions in the first ages. This fact must be confirmed in future works with the evaluation of the compression resistance of the specimens after 28 days of cure, time that the mortar acquires practically its definitive characteristics.

In conclusion, it is necessary to find an optimum point to the water content used in the process, which may not produce negative interference neither in the consistency of the fresh mortar, nor in the results of compression resistance.

Acknowledgements

The authors thank to Capes (Proap and "Portal Periódicos"). Oliveira and Cerqueira thank Capes for their scholarships.

REFERENCES

1. Royer, B., Assunção, R. M. N., Rodrigues Filho, G., Motta, L. A. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15 (2005) 63-67.
2. Barluega, G., Hernández-Olivares, F., *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 527-535.
3. Gündüz, L., et al., *Cement & Concrete Composites*, 29 (2007) 594-602.
4. Pourchez, J., et al., *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 1252-1256.
5. Hirrien, M., Desbrières, J., Rinaudo, M., *Carbohydrate Polymers*, 31 (1996) 243-252.
6. Mansour, O. Y., Nagaty, A., El-Zawawy, W. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 54 (1994) 519-524.
7. Vieira, R. G. P., Rodrigues Filho, G., Assunção, R. M. N., Meireles, C. S., Vieira, J. G., Oliveira, G. S., *Carbohydrate Polymers*, 67 (2007) 182-189.
8. Li, L., et al., *Langmuir*, 18 (2002) 7291-7298.
9. Rodrigues Filho, G., et al., *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 205-210.
10. Fu, X., Chung, D. D. L., *Cement and Concrete Research*, 26 (1996) 535-538.
11. Neville, A. M., *Propriedades do Concreto*, 2 ed, Pini, São Paulo (1997).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)