



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

**Síntese e caracterização do sulfato de acetato
de celulose, obtido do bagaço de
cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo
na construção civil**

Bárbara Nascimento

Uberlândia - MG
Fevereiro/2010

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 do sulfato de acetato
de celulose, obtido do bagaço de
cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo
na construção civil**

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

Mestranda: Bárbara Nascimento
Orientador: Guimes Rodrigues Filho, Prof. Dr.
**Co-orientadoras: Rosana Maria Nascimento de Assunção, Profa. Dra. e Leila
Aparecida de Castro Motta, Profa. Dra.**

Uberlândia - MG
Fevereiro/2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- N244s Nascimento, Bárbara, 1986-
Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil [manuscrito] / Bárbara Nascimento. - 2010.
143 f. : il.
Orientador: Guimes Rodrigues Filho.
Co-orientadoras: Rosana Maria Nascimento de Assunção e Leila Aparecida de Castro Motta.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Celulose - Teses. 2. Bagaço de cana - Teses. I. Rodrigues Filho, Guimes. II. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. III. Motta, Leila Aparecida de Castro. IV. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 661.728.82



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): BÁRBARA NASCIMENTO
NÚMERO DE MATRÍCULA: 93887
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil”

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. GUIMES RODRIGUES FILHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1E, no Campus Santa Mônica, no dia 26 de fevereiro de 2010, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

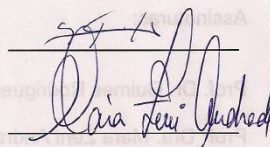
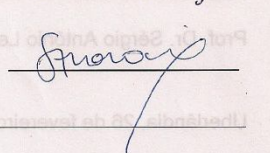
ASSINATURA:

Prof. Dr. Guimes Rodrigues Filho
(IQUFU)

Prof^a Dra. Mara Zeni Andrade
(UCS)

Prof. Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes
(IQUFU)

Uberlândia, 26 de fevereiro de 2010.

*“Quando estiver em dificuldades e pensar em desistir,
lembre-se dos obstáculos que já superou.
Olhe para trás.*

*Se tropeçar e cair, levante,
não fique prostrado, esqueça o passado.
Olhe para frente.*

*Ao sentir-se orgulhoso, por alguma realização pessoal,
sonde suas motivações.
Olhe para dentro.*

*Antes que o egoísmo o domine, enquanto seu coração é sensível,
socorra aos que o cercam.
Olhe para os lados.*

*Na escalada rumo às altas posições, no afã de concretizar seus sonhos,
observe se não está pisando em alguém.
Olhe para baixo.*

*Em todos os momentos da vida, seja qual for sua atividade,
busque a aprovação de Deus.
Olhe para cima.*

*Nunca se afaste de seus sonhos, pois se eles se forem,
você continuará vivendo,
mas terá deixado de existir”*

Charles Chaplin

“Apesar de nossos defeitos, precisamos enxergar que somos perolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury

Dedico a toda minha família, em especial ao meu pai, Rubens, cujos valiosos ensinamentos continuam a se fazer presentes em todos os momentos de minha vida, mesmo após a sua partida, a minha mãe, Cleide, e aos meus irmãos, Carolina e José Pedro, pelo incentivo e por todo o amor doado, proporcionando assim os recursos indispensáveis para a realização deste trabalho.

Ofereço ao meu namorado, Giovani, amor da minha vida, que me incentiva todos os dias e me apóia nas horas necessárias, confortando-me durante a minha caminhada.

Agradecimentos

Todos que passam em nossas vidas, de alguma forma, nos ensinam. Ensinos que, às vezes aparentemente simples, ajudam na nossa formação. Na busca constante pelo aperfeiçoamento como ser humano, cada um contribui e vem contribuindo. A estes, meu reconhecimento como forma de agradecimento por tudo que me acrescentaram e que ainda me acrescentam.

- Agradeço primeiramente a Deus, certamente a única presença em todos os momentos, pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.
- Em especial, à minha mãe e meus irmãos, que mesmo de longe se fizeram presentes no meu dia-a-dia, e foram os maiores motivos da minha dedicação.
- Ao meu pai (*in memoriam*) que pela vontade de Deus não teve a oportunidade de compartilhar comigo essa realização.
- Ao meu namorado, “Mocinho”, que sempre acreditou no meu potencial, muitas vezes até mais que eu mesma. Agradeço pelo amor, carinho, companheirismo, incentivo e paciência durante todos esses anos. Suas palavras de apoio sempre foram fundamentais para que pudesse prosseguir.
- A todos os meus familiares, pelo carinho, alegrias proporcionadas e principalmente por acreditarem e me apoiarem incondicionalmente durante todo o mestrado.
- A toda família Aud que se tornaram minha segunda família.
- Ao meu orientador Guimes, pela oportunidade, orientação segura, amizade, estímulo e incentivo à conclusão deste trabalho. Obrigada por respeitar meus limites e me incentivar a superá-los.

- À Rosana pela amizade, carinho, dedicação e ajuda na compreensão dos resultados.
- Aos meus amigos do Grupo de Reciclagem de Polímeros, pela companhia diária, por toda a amizade e por toda a alegria compartilhada. Em especial ao Daniel, amigo desde a iniciação científica, pelas sugestões e contribuições a este trabalho.
- Aos amigos dos demais laboratórios, pelo convívio, pela amizade e todos os bons momentos.
- Aos amigos de graduação, que tornaram os quatro anos de faculdade mais prazerosos, em especial a Hélen, Elaine, Heline, Virgínia, “Miltão”, Fran, Douglas, Lucas e Paul que até hoje fazem parte da minha vida, mesmo que distantes.
- Aos amigos de Tupaciguara por terem sempre me apoiado e torcido por mim ao longo da realização deste trabalho.
- Aos professores do IQUFU pela contribuição à minha formação, em especial ao professor Dr. Sérgio Antônio Lemos de Moraes pela ajuda na discussão dos mecanismos das reações.
- Aos técnicos do IQUFU por todo o apoio, por toda a ajuda fornecida, por todo o auxílio prestado.
- 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.
- A CAPES pela bolsa de mestrado e pela disponibilização do Portal de Periódicos.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro através do “Projeto Casadinho” Convênio UFU/UFG/UFMS (620181/2006-0).
- Ao FINEP/SEBRAE convênio 0535/07 Ref. 3119/06, pelo apoio financeiro.
- A FAPEMIG pelos projetos EDT-88/07 e PCE-00428-09.

- Ao Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP, pelos experimentos de TGA e Raios-X.
- Ao Departamento de Bioquímica da Universidade de Coimbra em Portugal, pelos experimentos de RMN ^{13}C .
- Ao Instituto de Química da UFU pelo uso de sua estrutura.

Muito Obrigada!

Índice

Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	vii
Lista de Abreviaturas.....	viii
Resumo.....	x
Abstract.....	xii
Capítulo I. Introdução.....	1
I.1- Atividade canavieira no cenário nacional e mineiro.....	2
I.2- Bagaço de cana-de-açúcar.....	5
I.3- Celulose.....	8
I.4- Hemicelulose.....	12
I.5- Lignina.....	14
I.6- Celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar.....	16
I.7- Síntese de ésteres de materiais celulósicos.....	19
I.8- Sulfato de acetato de celulose.....	22
I.9- Políticas voltadas para o meio ambiente.....	26
I.10- Reciclagem e aproveitamento de Resíduos Agroindustriais (RAI).....	28
I.11- Uso de RAI na Construção Civil.....	30
I.12- Aditivos para a Engenharia Civil.....	32
I.12.1- Aditivos tensoativos.....	34
I.12.1.1- Aditivos poliméricos.....	36
I.12.2- Aditivos modificadores de pega.....	39
I.12.3- Aditivos minerais.....	41

Capítulo II. Objetivos.....	42
II.1- Principais Objetivos.....	43
Capítulo III. Procedimento Experimental.....	44
III.1- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	45
III.1.1- Lignina Klason.....	45
III.1.2- Obtenção da Holocelulose.....	46
III.1.3- Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose	46
III.2- Purificação do bagaço de cana-de-açúcar.....	48
III.3- Produção e caracterização do sulfato de acetato de celulose.....	49
III.3.1- Síntese do sulfato de acetato de celulose.....	49
III.3.2- Espectroscopia de Infravermelho.....	50
III.3.3- Determinação do grau de substituição de grupos acetila.....	50
III.3.4- Análise Elementar.....	51
III.3.5- Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹³ C).....	51
III.3.6- Determinação da viscosidade reduzida.....	52
III.3.7- Difração de Raios-X (DRX).....	53
III.3.8- Análise Termogravimétrica (TGA).....	53
III.4- Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil.....	54
III.4.1- Preparação da solução de sulfoacetato de celulose	54
III.4.2- Preparação da Argamassa.....	54
III.4.3- Ensaio de Consistência.....	56
III.4.4- Moldagem dos corpos-de-prova para o ensaio de Resistência Mecânica à Compressão.....	57
III.4.5- Capeamento dos topos e bases dos corpos-de-prova.....	58

III.4.6- Ensaio de Resistência Mecânica à Compressão.....	59
III.4.7- Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração.....	61
Capítulo IV. Resultados e Discussão.....	63
IV.1- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	64
IV.1.1- Lignina Klason.....	64
IV.1.2- Teor de Polissacarídeos.....	64
IV.1.3- Análise por espectroscopia de infravermelho.....	67
IV.2- Produção e caracterização do sulfato de acetato de celulose.....	71
IV.2.1- Síntese e IV.....	71
IV.2.2- Determinação do grau de acetilação e sulfonação do sulfato de acetato de celulose.....	78
IV.2.3- Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ¹³ C).....	82
IV.2.4- Viscosidade reduzida.....	83
IV.2.5- Difratomia de Raios-X (DRX).....	85
IV.2.6- Análise Termogravimétrica (TGA).....	86
IV.3- Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil.....	90
IV.3.1- Índice de Consistência.....	90
IV.3.2- Resistência Mecânica à Compressão.....	93
IV.3.3- Resistência Potencial de Aderência à Tração.....	95
Capítulo V. Conclusões.....	99
Capítulo VI. Propostas para trabalhos futuros.....	101
Capítulo VII. Trabalhos oriundos dessa dissertação.....	103
Capítulo VIII. Referências Bibliográficas.....	105
Anexos.....	114

Índice de Figuras

Figura 1: Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar.....	6
Figura 2: Representação esquemática da cadeia polimérica da celulose.....	8
Figura 3: Esquema da estruturação das fibras da celulose [11].....	10
Figura 4: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses [15].....	12
Figura 5: Unidades estruturais da lignina: G- guaiacilpropano, S- siringilpropano, H-p-hidroxifenilpropano [15].....	14
Figura 6: Estrutura do sulfato de acetato de celulose.....	22
Figura 7: Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose.....	23
Figura 8: Mecanismo de incorporação de ar quando um tensoativo é adicionado à pasta de cimento.....	35
Figura 9: Representação esquemática de formação de flocos pelas partículas de cimento antes da adição de um tensostivo redutor de água, e a dispersão dos flocos após a adição [46].....	36
Figura 10: Esquema do viscosímetro de Ostwald [15].....	52
Figura 11: Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade [15]....	53
Figura 12: Misturador mecânico usado no preparo das argamassas.....	55
Figura 13: Mesa de abatimento usada no ensaio de Consistência.....	57
Figura 14: Corpos-de-prova da argamassa com o polímero (SAC 1,00) após serem retirados da forma.....	58
Figura 15: (a) Corpo-de-prova após o capeamento e (b) extremidade dos corpos-de-prova antes e após o capeamento da argamassa com o polímero (SAC 1,00).....	59

Figura 16: (a) Máquina de ensaio mecânico de compressão e (b) corpo-de-prova da argamassa com o polímero (SAC 1,00) no momento do rompimento.....	60
Figura 17: Equipamento utilizado no teste de Aderência.....	61
Figura 18: Argamassa com sulfato de acetato de celulose 1,00%: (a) antes e (b) após o teste de arrancamento.....	62
Figura 19: Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro [13].....	65
Figura 20: Espectro de IV do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da purificação.....	68
Figura 21: Espectros de IV, ampliados na região de 700 a 1700 cm^{-1} , do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a deslignificação.....	69
Figura 22: Aspecto físico do bagaço de cana-de-açúcar: (a) bruto e (b) purificado.....	70
Figura 23: Espectro de IV do triacetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.....	71
Figura 24: Espectro de IV para os materiais produzidos: A) Precipitado A, B) Precipitado B e C) Precipitado C.....	73
Figura 25: Espectro de IV para os materiais produzidos (região 1400–500 cm^{-1}): A) Precipitado A, B) Precipitado B e C) Precipitado C.....	73
Figura 26: Sulfato de acetato de celulose, obtido através da reação de acetosulfonação simultânea da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar.....	76
Figura 27: Mecanismo proposto para a reação de sulfonação da celulose.....	77
Figura 28: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose.....	77
Figura 29: Representação do mecanismo de saponificação para um derivado celulósico acetilado.....	78

Figura 30: Espectro de RMN de ^{13}C do sulfato de acetato de celulose.....	82
Figura 31: Espectro de RMN de ^{13}C do sulfato de acetato de celulose, referente à região de 170 ppm a 175 ppm.....	83
Figura 32: Determinação da viscosidade reduzida em água a 25°C do sulfato de acetato de celulose.....	84
Figura 33: Determinação da viscosidade reduzida em água a 25°C do acetato de celulose.....	85
Figura 34: Difratoograma de Raios-X do sulfato de acetato de celulose.....	85
Figura 35: Termograma de TGA do sulfato de acetato de celulose, em atmosfera de nitrogênio.....	87
Figura 36: Curva DTG do sulfato de acetato de celulose.....	87
Figura 37: Mecanismo proposto para a formação de ácido acético [17].....	89
Figura 38: Mecanismo de ação do SAC no sistema cimentício.....	91
Figura 39: Ensaio de índice de consistência: Argamassa referência (a) antes e (b) após o ensaio e argamassa com o polímero (1,00%) (c) antes e (d) após o ensaio.....	92
Figura 40: Análise da trabalhabilidade da (a) Argamassa sem adição de polímero (referência) e (b) Argamassa com polímero (SAC 1,00%) após serem preparadas no misturador mecânico.....	93
Figura 41: Avaliação da trabalhabilidade da (a) Argamassa sem adição de polímero (referência) e (b) Argamassa com polímero (SAC 1,00%) após serem aplicadas ao substrato poroso para a realização do Ensaio de Aderência à Tração.....	96

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar [7].....	5
Tabela 2: Classificação dos processos de polpação de acordo com o rendimento da polpa [5].....	17
Tabela 3: Proporção dos componentes da argamassa de cimento CPV ARI.....	54
Tabela 4: Composição porcentual das macromoléculas presentes no bagaço de cana-de-açúcar bruto e purificado.....	66
Tabela 5: Composição química dos componentes do bagaço de cana-de-açúcar bruto determinado nesse estudo, em comparação com Gouveia et al. [58] e Caraschi et al. [59].....	67
Tabela 6: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [13].....	68
Tabela 7: Atribuições das principais bandas no IV do triacetato de celulose e sulfoacetato de celulose.....	74
Tabela 8: GS_{acet} do sulfato de acetato de celulose obtido por via química.....	78
Tabela 9: Resultados obtidos através da Análise Elementar.....	79
Tabela 10: Resultados de Índice de Consistência.....	90
Tabela 11: Avaliação dos valores de Resistência à Compressão das argamassas referências e com o polímero.....	94
Tabela 12: Resistência Potencial de Aderência à Tração das argamassas referências e com o polímero.....	95

Lista de Abreviaturas

- ABCP** – Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel
- ABNT** – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CMC** – Carboximetilcelulose
- Conab** - Companhia Nacional de Abastecimento
- CPV-ARI** – Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- DMAc** – *N, N*-Dimetilacetamida ou *N, N*-Dimetiletanamida
- DRX** – Difractometria de Raios-X
- DTG** – Derivada da Termogravimetria
- EC** – Etilcelulose
- FECIV** – Faculdade de Engenharia Civil
- IV** - Infravermelho
- GA** – Grupos Acetila
- GRP-UFU** – Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia
- GS** – Grau de Substituição
- GS_{acet}** – Grau de Acetilação
- GS_{sulf}** – Grau de Sulfonação
- ha** - hectares
- HEC** – Hidroxietilcelulose
- HEMC** - Hidroxietilmetilcelulose
- HPC** – Hidroxipropilcelulose
- HPMC** – Hidroxipropilmetilcelulose
- IBGE** – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IC – Índice de Consistência

NBR – Norma Brasileira

PEO – Poli (óxido) de etileno ou Óxido de polietileno

PIB – Produto Interno Bruto

PVA – Poli (vinil álcool)

RAI – Resíduos Agroindustriais

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SAC – Sulfato de Acetato de Celulose

TGA – Análise Termogravimétrica

Resumo

A celulose do bagaço de cana-de-açúcar foi quimicamente modificada para produzir o sulfato de acetato de celulose, o qual foi testado como aditivo para argamassas de cimento Portland (CPV ARI) na construção civil. Produziu-se o material pela acetilação e sulfonação simultânea da celulose juntamente com outros dois produtos. Os precipitados obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (IV) que revelou que somente um dos derivados apresentava a banda característica de grupos sulfato (807 cm^{-1}) no espectro de infravermelho, sendo então o derivado sulfoacetilado. Este material foi então caracterizado pela determinação do grau de substituição de grupos acetila via química (GS_{acet}), determinação do grau de substituição de grupos sulfatos (GS_{sulf}) por Análise Elementar, Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C), Difração de Raios-X, determinação da viscosidade reduzida e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram que o derivado sulfoacetilado apresentou um GS_{acet} de 2,7 e GS_{sulf} de 0,063. Comparativamente ao espectro de RMN de ^{13}C de um acetato de celulose (derivado em que ocorre somente a incorporação de grupos acetila), a presença de grupos sulfatos na amostra de sulfato de acetato de celulose faz com que a posição do C6 seja deslocada para um campo mais baixo no espectro de RMN de ^{13}C , devido à desblindagem do carbono ocasionada pela incorporação desses grupos eletronegativos. De acordo com o difratograma do sulfato de acetato de celulose obtido, verifica-se que o derivado apresenta um padrão de difração de raios-X fundamentalmente amorfo, devido a presença de um halo pronunciado em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$. Através da medida da viscosidade reduzida da solução de sulfato de acetato de celulose, verificou-se que a presença de grupos iônicos sulfato no derivado, faz com que a viscosidade reduzida aumente para concentrações mais diluídas (abaixo de 1 mg/mL). Na síntese do sulfato de acetato de

celulose, produz-se um polieletrólito que, devido à presença dos grupos sulfônicos pode ser capaz de atuar como um aditivo para argamassas na construção civil devido à sua elevada solubilidade em água. A avaliação do derivado como aditivo para argamassas foi baseada em ensaios de fluidez, resistência mecânica à compressão de corpos de prova e resistência potencial de aderência à tração. Os melhores resultados foram obtidos para uma razão polímero/cimento de 0,60% para a qual se conseguiu um aumento de 13,80% na consistência e de 21,05% na resistência potencial de aderência à tração, enquanto a resistência à compressão manteve-se praticamente constante em relação à referência sem aditivo. Portanto, foi possível sintetizar o sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar e aplicá-lo como aditivo para argamassa na construção civil.

Abstract

The cellulose of sugarcane bagasse was chemically modified for producing cellulose sulfate acetate, which was tested as an additive in mortars of Portland cement (CPV ARI) in the civil construction. The material was produced by simultaneous acetylation and sulfonation, and besides cellulose sulfate acetate, two byproducts were generated, which presented different solubility in water. The obtained materials had been characterized by Infrared spectroscopy (IV), and revealed that only one of the derivatives showed the characteristic band of sulfate groups (807 cm^{-1}) in the infrared spectrum, which was cellulose sulfate acetate. This material was then characterized by determination of the degree of substitution of acetyl groups by chemical route (DS_{acetyl}), determination of the degree of substitution of sulfate groups (DS_{sulf}) by Elemental Analysis, Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C -NMR), X-ray Diffraction, determination of reduced viscosity and Thermogravimetric Analysis (TGA). The results have shown that the cellulose derivative showed a DS_{acet} of 2.7 and DS_{sulf} of 0.063. Compared to the ^{13}C -NMR spectrum of cellulose acetate (derivative that occurs only in the incorporation of acetyl groups), the presence of sulfate groups in the sample of cellulose sulfate acetate shifted the position of C6 peak for lower field in ^{13}C -NMR spectrum, due to not shield carbon caused by the incorporation of electronegative groups. According to the diffractogram obtained to the cellulose sulfate acetate, it appears that the sample sulfoacetylated presents an X-ray diffraction pattern mainly amorphous, mainly due to the presence of a pronounced halo at about $2\theta = 22^\circ$. By measuring the reduced viscosity of the solution of cellulose sulfate acetate, it was found that the presence of ionic sulfate groups in the sample is the causes to reduced viscosity increase to more dilute concentrations (below 1 mg/mL). In the synthesis of cellulose sulfate acetate is produced a polyelectrolyte that due to the presence of sulfonic groups

may be able to act as an additive for mortars in the construction industry due to its high solubility in water. The evaluation of cellulose sulfoacetate as additive to mortars was based on results of fluidity, mechanical strength to compression of hardened mortar and potential resistance of adhesion strength. The best results were obtained for the polymer/cement ratio of 0.60% with which it was achieved an increase of 13.80% in consistency and 21.05% on the potential resistance of adhesion strength, while the strength to compression remained nearly constant compared to the reference without additive. Then, it was possible to synthesize the sulfate cellulose acetate obtained from sugarcane bagasse and apply it as additive for mortars in civil construction.

Capítulo I. Introdução

I.1- Atividade canavieira no cenário nacional e mineiro

As primeiras mudas de cana-de-açúcar foram introduzidas no Brasil em 1532, através da expedição colonizadora de Martim Afonso de Souza. Com o clima adequado, o solo fértil e, mais tarde, com a mão-de-obra escravizada, a cana-de-açúcar foi responsável por um importante ciclo econômico na história brasileira, o chamado Ciclo do Açúcar. Desde sua introdução, a produção de cana passou por algumas fases de ascensão e declínio [1].

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, e o segundo maior produtor de etanol combustível. Os Estados Unidos suplantaram a produção brasileira de etanol combustível em 2006. A produção de cana existe em quase todos os estados brasileiros, porém está concentrada nas regiões Sudeste e Centro, nas quais ocorrem 90% da produção, e Nordeste [1]. Estima-se que a produção de cana-de-açúcar só tende a aumentar nos próximos anos. Este aumento se deve ao crescimento da demanda de álcool combustível, tanto para o mercado interno como para a exportação, que vem incentivando a expansão dos canaviais e o surgimento de novas Usinas.

O estado de Minas Gerais é o terceiro maior produtor nacional de cana-de-açúcar, antecedido por São Paulo (1º) e Paraná (2º). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), nos últimos dez anos, a produção de cana-de-açúcar em Minas Gerais triplicou. O Estado responde por 7,8% da produção nacional de cana. O levantamento leva em consideração a produção destinada à indústria de açúcar, álcool, cachaça e rapadura. O plantio utilizado para alimentação animal não está incluído no estudo [2]. No estado de Minas Gerais, os índices de produção para a safra de 2009 foram superiores aos conseguidos na safra passada, 15,51% na moagem; 18,96% na produção de açúcar e 1,21% na produção de álcool. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a área de cana colhida destinada à atividade

sucroalcooleira, na presente safra (2009/2010), está estimada em 7.531 mil hectares, distribuída em todos estados produtores. A maior concentração está em: São Paulo – 4.101,4 mil ha; Paraná – 590,1 mil ha; Minas Gerais – 587,1 mil ha; Goiás – 520,3 mil ha e Alagoas – 448 mil ha. A produtividade média brasileira está estimada em 81.293 kg/hectare, 0,4% maior que a da safra 2008/2009, mostrando certo equilíbrio nas duas safras. O centro-sul puxa as médias para cima devido às condições de produção, tamanho de lavoura, tipo de solo, topografia e tecnologia aplicada [3].

O Triângulo Mineiro, que na safra de 2009/2010 deverá colher 34,5 milhões de toneladas das 53,9 milhões de toneladas de cana previstas para Minas Gerais, lidera a produção mineira. A região concentra os cinco municípios com a maior produção do Estado: Uberaba, Conceição das Alagoas, Canápolis, Frutal e Ituiutaba [2]. De acordo com o Sindicato da Indústria do Açúcar e do Alcool (Sindaçúcar), o Triângulo Mineiro concentra a maioria das usinas do Estado, sendo 16 em funcionamento e outras seis devem entrar em operação até o final deste ano. Segundo a entidade, Minas Gerais conta com 36 usinas em produção e até 2012 terá 52 unidades, prevendo-se investimentos da ordem de US\$ 3 bilhões no período. Estima-se que, na safra 2012/2013, serão processados 84 milhões de toneladas de cana, em comparação com os 53,9 milhões de toneladas atuais. Está prevista também a produção de 4,2 bilhões de litros de álcool e de 4,6 milhões de toneladas de açúcar em 2012/2013 [4].

Um resíduo oriundo da atividade sucroalcooleira é o bagaço de cana. Para cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 280 Kg de bagaço. Grande parte desse bagaço é queimada para produzir vapor que, por sua vez pode ser utilizado para co-gerar eletricidade e potência mecânica para os motores das usinas [5]. Porém, devido ao aumento crescente na produção de cana-de-açúcar e, por consequência na de bagaço de

cana, é de extrema importância que se continue pensando em alternativas para se aproveitar o bagaço de cana-de-açúcar.

I.2- Bagaço de cana-de-açúcar

Bagaço é o resíduo lignocelulósico fibroso do colmo da cana-de-açúcar, produzido após moagem e extração do caldo, formado por um conjunto heterogêneo de partículas de tamanho variável entre 1,00 e 25,00 mm (média de 20,00 mm). A distribuição em tamanho das partículas do bagaço depende, fundamentalmente, dos equipamentos de preparação da cana e, em menor grau, dos moinhos e da variedade da cana-de-açúcar [6].

De um modo geral, o bagaço consiste de fibras e medula, nas proporções de aproximadamente 65% e 35% respectivamente, conforme mostrado na Tabela 1. As células que constituem as frações de fibra e de medula são bastante diferentes fisicamente. As fibras possuem uma grande razão comprimento/diâmetro (cerca de 70) e um elevado coeficiente de expansão e contração sob processos de umedecimento e secagem. Isto ocasiona forte integração entre as fibras e contribui para a força e coesão necessárias para a produção de papel. As células da medula são de formas e tamanhos irregulares com a razão diâmetro/comprimento por volta de 5 [7].

Tabela 1: Composição física média do bagaço de cana-de-açúcar [7].

Fibras	Casca	50%
	Vasos e vasculares	15%
Material não fibroso	Medula	30%
	Epiderme não fibrosa	5%

Em comparação com outros resíduos agroindustriais, pode-se afirmar que o bagaço reúne uma série de condições, o que faz com que ele seja o material fibroso com mais possibilidade de industrialização, já que se encontra potencialmente disponível em

grandes quantidades. Devido ao excedente, foi estimado que as usinas de açúcar e álcool podem liberar de 30 a 50% do bagaço produzido para usos alternativos [8]. Dessa forma, o uso do bagaço de cana como matéria-prima para a produção de celulose e outros produtos de maior valor agregado tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas, particularmente em países onde há pouca ou quase nenhuma disponibilidade de madeira, como Cuba e Índia [9].

O bagaço de cana-de-açúcar “in natura” é composto por 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água. As fibras do bagaço de cana-de-açúcar são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo a fração de celulose a mais abundante correspondendo a cerca de 38 a 50%. A composição química média do bagaço de cana-de-açúcar seco pode ser vista na Figura 1.

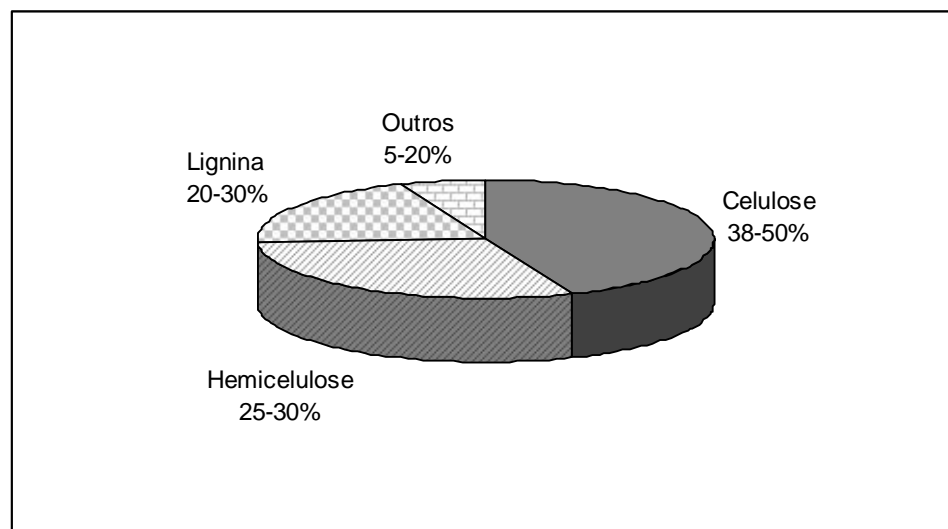


Figura 1: Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar.

O uso do bagaço apresenta uma série de vantagens: já vem processado das moendas; está disponível em grandes quantidades; tem custo mínimo; está pronto para uso no local, evitando aumento de custo devido ao transporte [7]. Sendo a fração de

celulose a mais abundante no bagaço de cana, a produção de derivados celulósicos através da modificação química deste resíduo agroindustrial torna-se possível [10].

I.3- Celulose

A celulose, respondendo isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera, é a fonte mais abundante deste elemento base dos componentes orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até em organismos mais primitivos e seu conteúdo nestas espécies varia de 20 a 99% [7].

A celulose constitui a fonte polimérica renovável mais abundante do planeta sendo ainda a maior constituinte das plantas e árvores. É um homopolímero linear composto de unidades de anidro-glicose, as quais são ligadas entre si através de ligações β - (1 \rightarrow 4) – glicosídicas. Como demonstrado na Figura 2, cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligados aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Devido à disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre unidades de glicose de moléculas adjacentes) e intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula), as quais são extremamente importantes para suas características químicas e físicas [11]. Suas propriedades físicas resultam da massa molecular muito alta (cerca de 3000 unidades de glicose) e do fato de que não há ramificação.

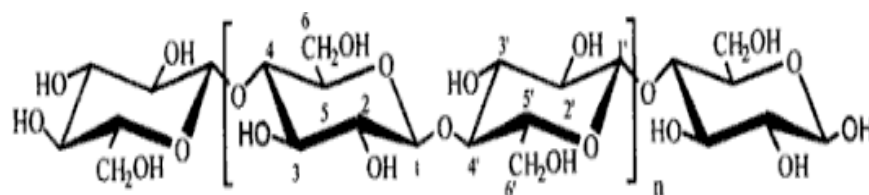


Figura 2: Representação esquemática da cadeia polimérica da celulose.

As ligações intramoleculares conferem à celulose uma significativa rigidez, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra, Figura 3, [11].

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 [12].

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 [12].

As fibras de celulose, quando colocadas em contato com a água e certos solventes orgânicos, sofrem intumescimento. A extensão do intumescimento da celulose pode ser intercristalino ou intracristalino. No primeiro caso o agente intumescedor penetra nas regiões desordenadas (amorfas) da microfibrila de celulose e nos espaços entre elas. O caso mais comum de intumescimento intercristalino é o inchamento da celulose em água. No segundo caso o agente intumescedor penetra nas regiões ordenadas (cristalinas) das microfibrilas. O intumescimento intracristalino pode ser efetuado pelo uso de soluções concentradas de ácidos e bases fortes e de soluções de alguns sais [12].

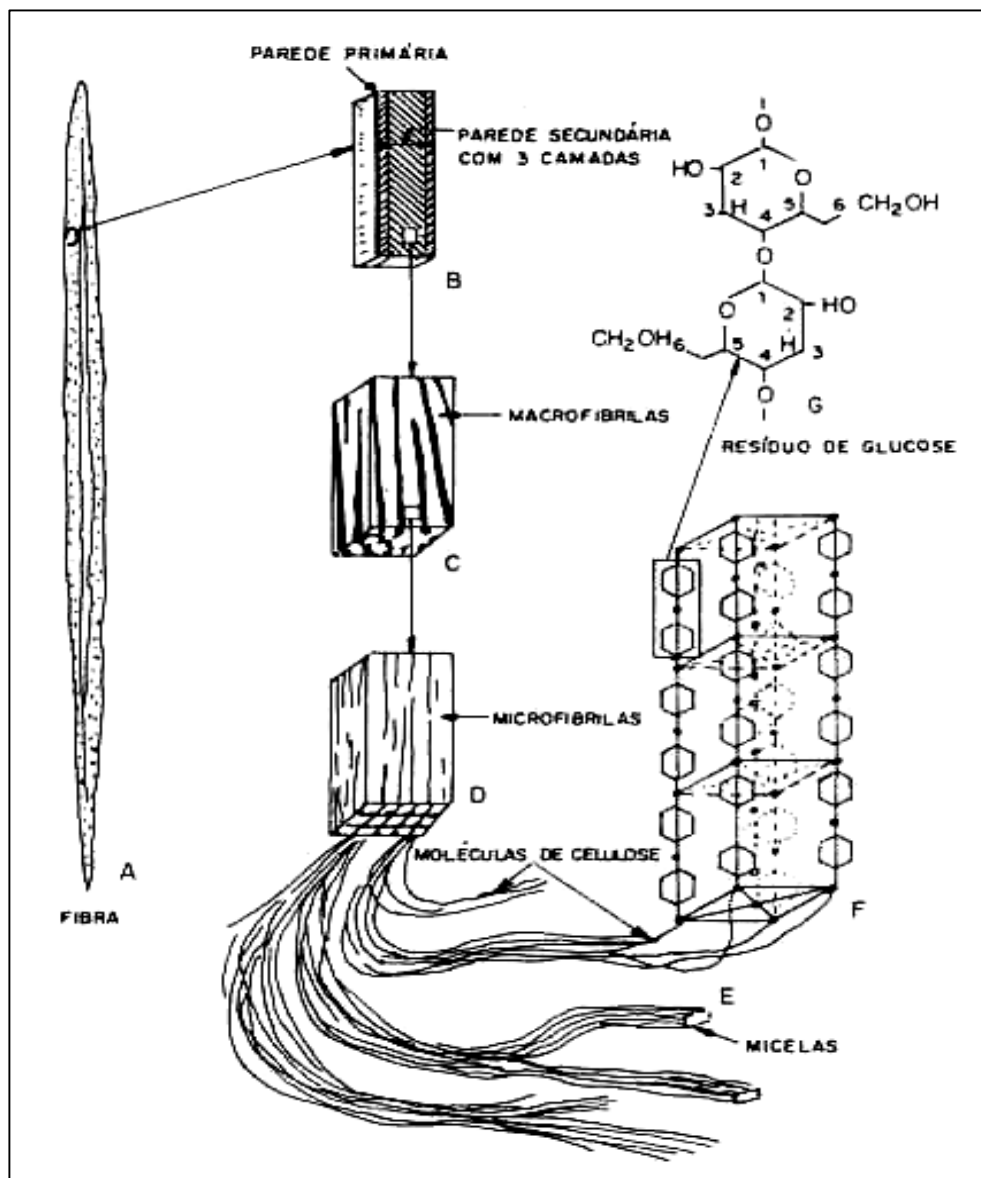


Figura 3: Esquema da estruturação das fibras da celulose [11].

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 [13]. Normalmente a celulose é convertida em

derivados que possuem propriedades físicas e químicas muito peculiares abrindo caminho para uma série de aplicações. Dentre as aplicações está a produção de ésteres celulósicos, que têm se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos [14].

I.4- Hemicelulose

As hemiceluloses são também denominadas poliose e os dois termos são usados sem distinção na literatura. São polissacarídeos ramificados que possuem massas molares mais baixas do que a celulose. O grau de polimerização destes carboidratos raramente excede 200. São uma mistura de polissacarídeos não modificados, alguns compostos de unidades de pentoses como a D-xilose e a L-arabinose e outros de unidades de hexose como a D-manose, a D-galactose e a D-glucose e de polissacarídeos modificados conhecidos como poliuronidas, as quais contêm uma ou mais unidades de ácido urônico [5]. A Figura 4 mostra as unidades de açúcar mais comuns que constituem as hemiceluloses.

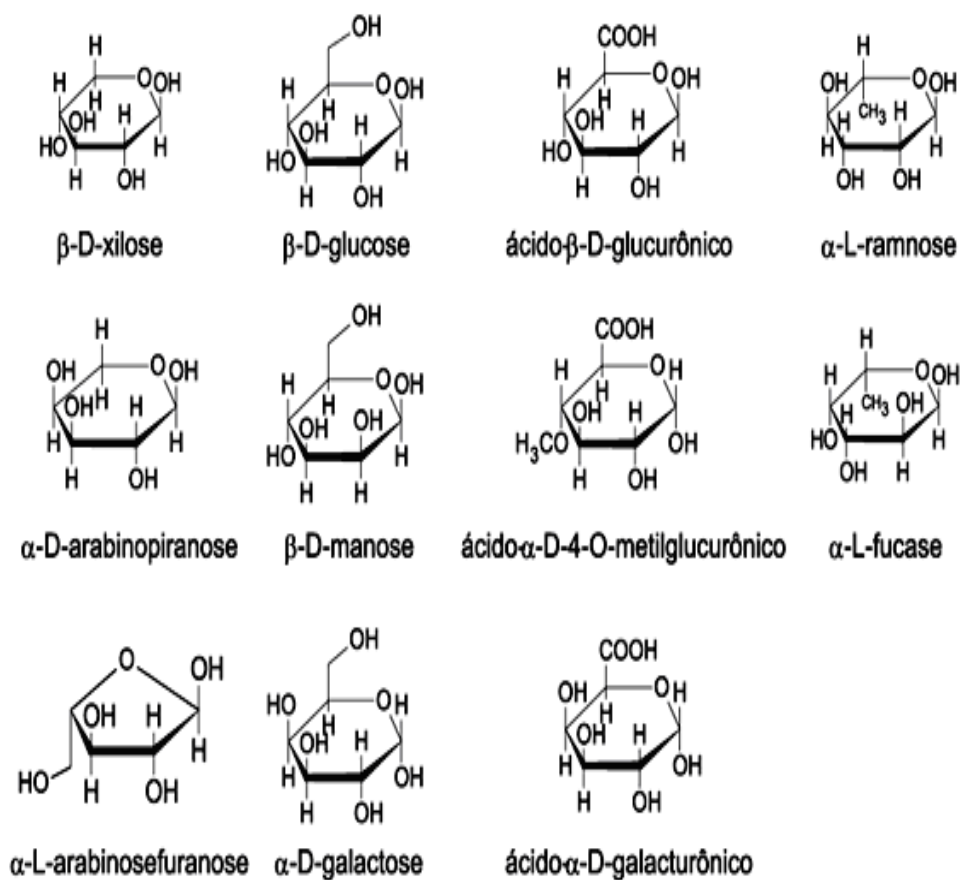


Figura 4: Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses [15].

As hemiceluloses diferem da celulose por apresentarem várias unidades de diferentes açúcares que formam polímeros de cadeia mais curta e ramificada. A estrutura ramificada da hemicelulose diminui as energias de ligações e também a cristalinidade, tornando-a mais facilmente hidrolisada que a celulose [5].

As hemiceluloses se encontram no bagaço de cana-de-açúcar na proporção de 25 a 30% e quando sofrem hidrólise ácida podem ser decompostas em xilose, arabinose, ácido urônico e furfural. O principal açúcar encontrado nas hemiceluloses do bagaço é a xilose [7].

I.5- Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula orgânica mais abundante. É um polímero tridimensional e amorfo, existente nos vegetais lenhosos, cuja principal função é “cimentar” as fibras, agindo como um agente de endurecimento e uma barreira à degradação enzimática da parede celular [5].

É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides, denominado C_6C_3 ou, simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que tem sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico [5]. Apesar de todos os estudos realizados até hoje sobre a lignina, muitos pontos, relativos principalmente à sua estrutura, permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade da estrutura das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal. A lignina é um polímero de constituição difícil de ser estabelecida, por causa não somente da complexidade de sua formação, baseada em unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações, como também porque sofre modificações estruturais durante seu isolamento das paredes celulares [16].

As ligninas podem conter núcleos aromáticos do tipo guaiacilpropano, siringilpropano ou p-hidroxifenilpropano, em proporções diferentes, de acordo com sua origem (Figura 5).

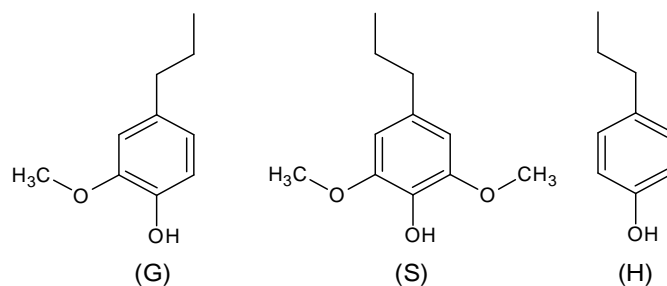


Figura 5: Unidades estruturais da lignina: G- guaiacilpropano, S- siringilpropano, H- p-hidroxifenilpropano [15].

A lignina pode reagir com uma série de agentes químicos, formando derivados solúveis. Geralmente, quando a lignina é submetida ao ataque ácido em meio a solventes orgânicos, têm-se como produtos solúveis as ligninas denominadas organossolúveis. Outra classe se refere aos produtos das reações das ligninas com reagentes inorgânicos sendo os produtos as tioligninas, as ligninas alcalinas e lignossulfato. Nesse caso, a lignina sofre reações com os reagentes inorgânicos sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfito, respectivamente. A aplicação de reagentes inorgânicos tem sido a base para os principais processos industriais de deslignificação [17].

No Brasil, o processo de deslignificação mais difundido é o da polpação Kraft, que envolve o cozimento de cavacos de madeira com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, em temperaturas em torno de 160 °C. Como resultado do processo, grande parte da lignina é removida, mas a polpa resultante apresenta uma coloração escura devido à presença de lignina residual, sendo necessárias outras etapas de deslignificação ou branqueamento da lignina residual para se obter níveis de alvura aceitáveis [17].

I.6- Celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar

Polpas celulósicas podem ser obtidas a partir da utilização do bagaço de cana-de-açúcar como um material de partida. A polpação pode ser realizada utilizando as fibras e ou a medula ou ainda o bagaço de cana-de-açúcar em sua forma integral.

A obtenção de celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose. Isto é realizado por meio do desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, mecânicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido e do fim a que se destina o processo [18].

O processo mecânico é o resultante da aplicação de intensas forças cisalhantes ao material lignocelulósicos, sem isolar a lignina e as polioses e por isso, apresenta alto rendimento. Os processos químicos causam a separação entre as células através da hidrólise da lignina, da parede celular e, principalmente, da lamela média, produzindo polpa altamente deslignificada, com uma degradação parcial das polioses e da celulose. Existem ainda processos mistos que combinam os métodos químicos e mecânicos [5].

Os processos de polpação para obtenção de polpas com diferentes teores de celulose podem ser classificados de acordo com o rendimento percentual em polpa, conforme Tabela 2. Esta classificação não leva em conta a composição química das polpas [5].

Tabela 2: Classificação dos processos de polpação de acordo com o rendimento da polpa [5].

Processo	Rendimento (%)
Mecânico	95-98
Termomecânico	85-95
Semiquímico	65-85
Químico de alto rendimento	50-65
Químico	40-50
Químico para polpa solúvel	30-40

Nos processos termomecânicos e semiquímicos ocorre uma pequena remoção da lignina e das polioses, em consequência disso obtêm-se, um rendimento menor, quando comparado ao mecânico. No processo químico, com a utilização de reagentes químicos, em condições mais energéticas, obtêm-se os menores rendimentos, devido à grande extração de lignina e polioses. Os reagentes químicos não só degradam as ligninas e as polioses, mas também servem como solventes para os produtos desta decomposição. Dessa forma, obtêm-se uma polpa com um teor de celulose que é dependente do tipo e da quantidade de reagente utilizado e também das condições de temperatura e pressão do meio reacional [5].

A lignina é responsável em grande parte, pelas dificuldades apresentadas na obtenção da celulose, já que ela confere rigidez à parede celular e, nas partes da madeira, age como um agente de ligação entre as células, dificultando o acesso do agente hidrolisante à celulose e a hemicelulose [5].

Os processos de polpação não são suficientes para se extrair toda a lignina presente na matéria-prima, necessitando-se de etapas subsequentes. Portanto, os processos de polpação têm o objetivo de remover a lignina sem degradar as cadeias celulósicas, que devem apresentar propriedades adequadas a sua posterior utilização.

Como a lignina é quimicamente ligada às polioses, uma degradação parcial das polioses ocorre nesses processos [5].

I.7- Síntese de ésteres de materiais celulósicos

Ésteres de celulose de ácidos orgânicos foram compostos pioneiros na química da celulose e são os derivados de celulose com mais aplicações técnicas. O interesse em converter celulose em ésteres de celulose surgiu por dois motivos: (i) a celulose decompõe abaixo do seu ponto de fusão, tornando impossível o processamento no estado fundido [19] e (ii) 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 [11], em alguns sistemas solventes como o sistema composto por *N, N*- dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl). No caso do hidróxido de cupramônio e do cuproetilenodiamina, ocorre a formação de um complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxilas da celulose, eliminando as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, levando assim à dissolução da celulose. A conversão da celulose em ésteres de celulose produz materiais que podem ser processados no estado fundido ou podem ser solubilizados.

Atualmente a produção de derivados celulósicos tem sido reportada constantemente na literatura [20-27]. Vários derivados de celulose podem ser produzidos, como por exemplo, acetato de celulose, metilcelulose, sulfato de celulose, carboximetilcelulose (CMC), etilcelulose (EC), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), hidroxietilmetilcelulose (HEMC), hidroxietilcelulose (HEC) e sulfato de acetato de celulose (SAC), que é o objeto de estudo deste trabalho.

Os derivados de celulose têm em comum o aumento de solubilidade na maior parte dos solventes orgânicos. Estes podem ser aplicados em uma série de processos

industriais tais como, recuperação de óleos pesados, tratamento de efluentes, membranas, aditivos para concreto e argamassas na construção civil, dentre outros [28].

O tamanho da cadeia, o tipo de substituinte e o número médio de grupos que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas, grau de substituição (GS), têm relação direta com as propriedades finais do derivado, como por exemplo, a solubilidade em água. O GS pode variar de um grupo hidroxila substituído, monossustituído; até a forma totalmente substituída, trissustituído. O GS varia de 0, para a celulose, até 3 para um derivado trissustituído.

No processo industrial, quase todos os ésteres de celulose são produzidos por uma reação que utiliza um catalisador, geralmente ácido sulfúrico, com anidrido acético e ácido acético. A reação de acetilação é heterogênea e topoquímica, na qual as camadas das fibras de celulose reagem e são solubilizadas e, conseqüentemente, expõem novas superfícies para a reação. O curso da reação é controlado pelas taxas de difusão dos reagentes na celulose e, por essa razão, a celulose precisa ser ativada para uniformizar a reação e evitar fibras não reagidas na solução [19].

Com o processo heterogêneo é difícil obter um derivado de celulose uniformemente substituído por causa da diferença de acessibilidade dos grupos OH nas regiões cristalinas e amorfas. As regiões amorfas da celulose serão mais substituídas do que as regiões cristalinas. O produto será heterogêneo mesmo quando o grau de substituição médio for atingido. Esta heterogeneidade pode resultar em problemas de solubilidade destes ésteres de celulose em alguns solventes [19].

Outro método para a obtenção de ésteres de celulose é o processo homogêneo. Este processo parece ser mais simples: a celulose é ativada, dissolvida e submetida à derivatização. Em alguns casos, a ativação e a dissolução da celulose é feita em apenas um passo. Na etapa da dissolução, o solvente interage com os grupos OH da celulose,

eliminando, pelo menos parcialmente, as fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero [19].

De modo geral, a ativação da celulose é a etapa mais importante na esterificação da celulose. O objetivo da ativação da celulose é aumentar a difusão dos reagentes na estrutura da celulose, tornando as regiões cristalinas mais acessíveis. O agente de ativação penetra na região cristalina e rompe as fortes ligações de hidrogênio das cadeias de celulose. O sucesso da esterificação da celulose depende da sua ativação. Quando o acesso aos grupos OH é limitado, o rendimento da reação é baixo. Normalmente, água ou ácido acético diluído são usados como agentes ativadores, ácido acético glacial também pode ser usado [19].

O derivado estudado nesse trabalho é o sulfato de acetato de celulose obtido a partir do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar. A viabilidade da produção do derivado a partir desse resíduo agroindustrial é muito pouco explorada na literatura, bem como a utilização do mesmo para a produção de aditivos para a construção civil.

I.8- Sulfato de acetato de celulose

O sulfato de acetato de celulose (SAC), Figura 6, solúvel em água e produzido a partir de uma acetosulfonação direta da celulose, foi primeiramente sintetizado por Chauvelon, et al. [29].

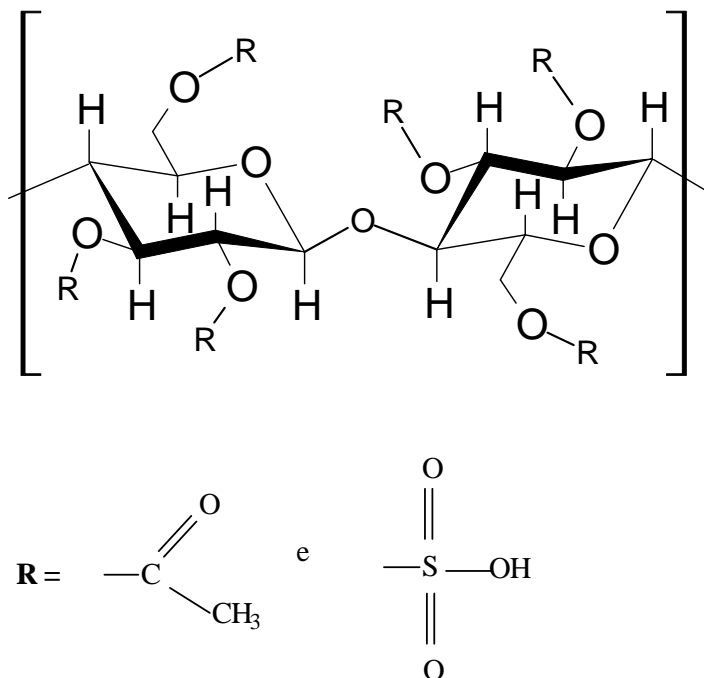


Figura 6: Estrutura do sulfato de acetato de celulose.

Esse derivado pode ser obtido a partir da reação de acetilação com a concomitante reação de sulfonação da celulose, quando o ácido sulfúrico é utilizado como catalisador da reação. Assim, os grupos sulfatos podem ser incorporados pela celulose, competindo com os grupos acetila, o que muda a característica em relação ao acetato de celulose [30] e dá origem ao sulfato de acetato de celulose. A Figura 7 mostra o esquema da reação de acetosulfonação da celulose.

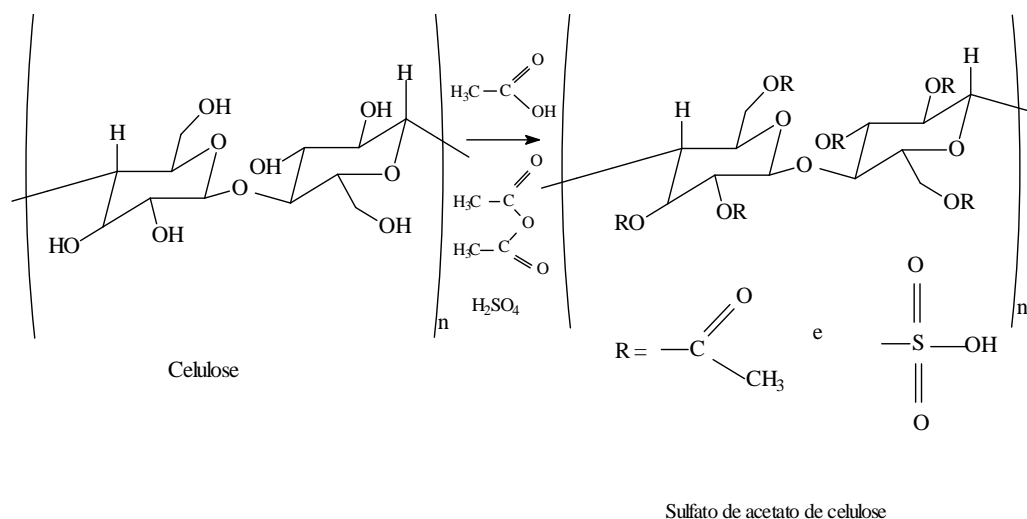


Figura 7: Esquema da reação de produção do sulfato de acetato de celulose.

Usualmente, a acetilação catalisada com ácido sulfúrico, conduz ao SAC instável como produto intermediário. Grupos sulfatos esterificados remanescentes são destruídos durante a etapa final de estabilização do éster e um triacetato de celulose é obtido [29]. Este derivado é insolúvel em água, já que acetatos de celulose com um grau de acetilação, (GS_{acet}) maior que 1, são insolúveis em água. Para se obter um derivado solúvel em água a partir do processo de acetilação convencional, ou seja, um acetato com um GS_{acet} menor que 1, é necessário realizar uma segunda etapa, que é a desacetilação parcial do triacetato de celulose.

Através da produção do sulfato de acetato de celulose, consegue-se um derivado celulósico acetilado solúvel em água, preparado em apenas uma única etapa. Com a adaptação feita do procedimento de Chauvelon et al. [29], foi possível sintetizar um derivado acetilado, com um GS_{acet} maior que 1, solúvel em água. Essa solubilidade se deve a incorporação de grupos sulfato nas unidades glicosídicas, os quais contribuem para a diminuição da interação intermolecular inicial presente nas cadeias justapostas de glicose (ligação de hidrogênio), a qual não permitia que a celulose fosse solubilizada, já que essas interações eram inicialmente muito fortes. Os grupos sulfatos conferem um

caráter de polieletrólito ao derivado, o que aumenta o caráter hidrofílico e então a solubilidade em água.

A preparação do sulfato de acetato de celulose solúvel em água é antiga na literatura. Tunc et al. prepararam este derivado pela acetilação do sulfato de celulose ou pela sulfonação do acetato de celulose. Em ambos os casos, os ésteres de celulose apresentaram interessantes propriedades, tais como alta solubilidade em água, importante retenção de água ou boas propriedades filmogênicas. A acetosulfonação direta da celulose usando uma mistura de anidrido acético e trióxido de enxofre ou ácido clorosulfônico em N,N-dimetilformamida foi também reportada. O produto, porém, foi insolúvel em água, mas apresentava alta capacidade de retenção de água e um grau de sulfonação (GS_{sulf}) entre 0,2 e 1,3 [29].

Aikhohodzaev et al. [31], já haviam descrito, segundo Chauvelon et al. [29], um procedimento de preparação de um acetato de celulose com um GS_{acet} entre 0,9 e 2,0 solúvel em água, pela acetilação direta da celulose em presença de uma grande quantidade de ácido sulfúrico. Porém, essa grande quantidade do catalisador provavelmente induziu a uma significativa diminuição do comprimento das cadeias de celulose e influenciou as propriedades reológicas do éster de celulose.

Com a redução da quantidade de ácido sulfúrico, proposta por Chauvelon et al., consegue-se realizar uma acetosulfonação direta da celulose, a qual parece minimizar a despolimerização durante a reação. A competição entre grupos hidrofílicos (sulfato), que confere uma boa solubilidade em água e grupos hidrofóbicos (acetato) que provavelmente mediam ou modulam a associação entre as cadeias poliméricas do SAC, conduz a interessantes propriedades reológicas, tais como viscosidade, módulo de força e módulo de perda [32].

Em nosso Laboratório, temos trabalhado com a produção do sulfato de acetato de celulose em meio homogêneo, usando anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico como catalisador e agente sulfonante. Neste estudo, o sulfato de acetato de celulose foi sintetizado a partir de uma adaptação da metodologia proposta por Chauvelon et al., utilizando a celulose do bagaço de cana-de-açúcar como material de partida. Na síntese do sulfato de acetato de celulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar, produz-se um polieletrólito que, devido à presença dos grupos sulfônicos pode ser capaz de atuar como um aditivo para argamassas na construção civil devido à sua elevada solubilidade em água.

I.9- Políticas voltadas para o meio ambiente

A questão ambiental atualmente é considerada como um dos principais desafios a ser equacionado pelo setor da construção. Discute-se que a questão ambiental é ainda mais importante, profunda e de maior alcance social que a qualidade, pois não se discute apenas a satisfação dos usuários diante de um produto específico, mas sim o futuro da humanidade ao longo do tempo, bem como a qualidade de vida da população a curto e médio prazo.

Ações do setor voltadas para a preservação do meio ambiente contribuem para o estabelecimento de um modelo de desenvolvimento sustentável. Entre estas ações destaca-se a reciclagem e o aproveitamento de resíduos. A partir do aproveitamento de subprodutos (inclusive de outras indústrias) pode-se reduzir a extração de matérias-primas naturais, o consumo de energia para produção de materiais e a emissão de gases na atmosfera. Em conjunto, estes fatores contribuem para suprir às necessidades de vida da população presente, melhorando sua qualidade de vida sem, entretanto, comprometer as gerações futuras, premissa básica do desenvolvimento sustentável. Aspectos de marketing, caso dos selos verdes, também contribuem para a difusão do uso de materiais reciclados pela sociedade. A indicação de produto ambientalmente favorável contribui na hora da escolha do consumidor [33].

Assim, conclui-se que o aproveitamento de resíduos, sob os pontos de vista econômico e ambiental, permite [33]:

- a) Reduzir o volume de extração de matérias-primas e conservar as não renováveis, beneficiando o meio ambiente;

- b) Diminuir o consumo de energia para a produção de materiais, com a consequente diminuição dos custos de seus derivados e a menor necessidade de investimentos econômicos e ambientais com geração de energia;
- c) Minorar o volume de emissões atmosféricas, como, por exemplo, o CO₂;
- d) Geração de créditos de carbono;
- e) Melhorar a saúde e a segurança da população.

O aproveitamento de resíduos é classificado como parte fundamental do desenvolvimento sustentável de qualquer país, mas, até pouco tempo, sua prática estava restrita apenas a uma alternativa para redução de custos, visão que aparentemente tem se alterado, sobretudo em função de pesquisas desenvolvidas buscando-se melhorar o desempenho de produtos através da incorporação de resíduos e produtos reciclados. Um bom exemplo disso é o caso da incorporação de cinzas e materiais pozolânicos residuais aos compostos cimentícios, visando principalmente à melhoria das suas propriedades físicas e mecânicas, e de sua durabilidade. A aliança entre esses dois aspectos, baixo custo e desempenho adequado, torna-se uma das grandes vantagens potenciais da reciclagem e do aproveitamento de resíduos [33].

I.10- Reciclagem e Aproveitamento de Resíduos Agroindustriais (RAI)

Resíduo industrial, para alguns autores, é classificado como sinônimo de subproduto, enquadrando assim, todos os produtos secundários gerados em um processo [34]. Outros costumam diferenciar subproduto de resíduo, definindo o primeiro como sendo o resíduo que adquire valor comercial [35,36].

Os resíduos agroindustriais (RAI) são provenientes de atividades como agricultura, industriais têxteis, de papel e automobilísticas e, devido à sua geração concentrada, sua recuperação torna-se mais fácil. Para o seu emprego como matéria-prima, é importante o conhecimento de suas características químicas, físicas e dos prováveis riscos que essa utilização possa vir a causar ao ambiente. A análise dessas características possibilita o direcionamento mais adequado da reciclagem ou do aproveitamento, levando-se em conta os potenciais intrínsecos apresentados pelos resíduos. Fatores como necessidade de transporte até o local de uso, constância ou sazonalidade na produção e forma de apresentação dos resíduos podem ser o diferencial entre a viabilidade ou não da sua reciclagem ou do seu aproveitamento [33].

O resíduo agroindustrial aproveitado neste estudo é o bagaço de cana-de-açúcar. Tendo em vista que cada tonelada de cana-de-açúcar gera em média 280 Kg de bagaço e que para a safra de 2009 a expectativa era de moer cerca de 628 milhões de toneladas de cana, foram então produzidos, somente na safra passada, aproximadamente 180 milhões de toneladas desse resíduo agroindustrial. Descontando a porcentagem de bagaço que é reutilizada pelas usinas, ainda sobram aproximadamente 18 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar sem utilização. Somado a isso, tem-se também o aumento crescente na produção de cana-de-açúcar no país e, por consequência na de bagaço de cana. Logo, é de extrema importância que se continue pensando em alternativas para se aproveitar esse resíduo agroindustrial. Na literatura

encontram-se estudos relacionados à utilização desse resíduo como, por exemplo, para a extração de álcool pelo processo de hidrólise enzimática [37, 38], extração da lignina presente no bagaço para a produção de adesivos [39], hidrólise da hemicelulose presente no bagaço para obtenção de monossacarídeos e outros produtos [40], utilização da celulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção do sulfato de celulose utilizado como anticoagulante [26], dentre outros estudos [41-44].

Inúmeros problemas poderiam ser reduzidos com a reciclagem ou o aproveitamento dos RAI, como o impacto ambiental e os custos agregados das indústrias. Deve-se ressaltar, entretanto, a importância de não relacionar o uso de materiais reciclados ou aproveitados apenas a aspectos econômicos, mas também às vantagens técnicas advindas da sua incorporação ao produto final.

I.11- Uso de RAI na Construção Civil

A indústria da construção civil engloba diversos subsetores. Da produção de materiais, passando pela construção residencial e obras de infra-estrutura, o setor é considerado estratégico no avanço econômico e social de um país, sobretudo no caso específico do Brasil. Isto fica evidenciado pela sua considerável participação no produto interno bruto (PIB) nacional (cerca de 15%) e na geração de empregos. Entretanto, sua dimensão não gera apenas benefícios à sociedade. Seu impacto causado ao meio ambiente é significativo [33]. Logo, a construção civil, pela sua ampla distribuição geográfica e pelo volume de materiais consumidos, apresenta-se como boa alternativa para absorção dos resíduos produzidos em outros setores produtivos. As maiores experiências na área de reciclagem e aproveitamento de resíduos na construção civil são as empreendidas pelos setores de produção de cimento e aço, responsáveis pela reciclagem de escórias/cinzas e sucata, respectivamente.

As indústrias cimenteiras incorporam, somente no Brasil, entre 2 e 3 milhões de toneladas de escórias de alto-forno a cada ano. Esta reciclagem permite reduzir a elevada emissão de CO₂ em até 29%, o que conduz também a uma economia de combustível de 28%, visto que este pode ser substituído pela queima de serragem, pneus, borrachas e outros tipos diversos de resíduos, técnica conhecida pelo nome de co-processamento [33].

No caso da siderurgia, esta produz praticamente todo o aço destinado ao reforço de concreto através da reciclagem de sucata. Com essa medida pode-se alcançar uma economia na extração de minério de ferro da ordem de 6 milhões de toneladas, evitando também uma geração de 2,3 milhões de resíduos e de cerca de 11 milhões de toneladas de CO₂ [33].

Na literatura já se encontra um estudo a respeito do aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar, para a produção de derivados celulósicos que atuam como aditivos para argamassa [45]. Neste trabalho, o sulfato de acetato de celulose, produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, foi utilizado como aditivo para argamassas, visando melhorar as propriedades da argamassa no estado fresco e no estado sólido (cura).

I.12- 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 [13].

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

A compreensão de que propriedades importantes do concreto e das argamassas, tanto no estado fresco quanto no endurecido, podem ser modificadas com vantagem pela aplicação de aditivos, deu tal impulso a indústria de aditivos que dentro de 20 anos após o início do desenvolvimento da indústria nos anos 40, uma variedade enorme de produtos diferentes foram comercializados em diferentes regiões do mundo [46].

Inicialmente, substâncias normalmente constituídas por polímeros (como por exemplo, os derivados sulfonados naftaleno-formaldeído) eram disponíveis comercialmente, contudo sua utilização era pequena, pois, como a resistência mecânica à compressão solicitada para concretos e argamassas era muito baixa, a relação água/cimento (a/c) era variada para atingir a trabalhabilidade desejada [47]. No entanto, este quadro vem sendo alterado gradativamente ao longo dos anos com o aumento da exigência mecânica (resistências à tração e a compressão) das estruturas produzidas.

Atualmente novos polímeros estão sendo investigados tais como suspensões à base de látex (borracha natural e sintética), emulsão à base de poliacrilatos, propionato

de polivinila, poli (acetato de vinila) e polímeros solúveis em água tais como a metilcelulose, o poli (vinil álcool), poliacrilamidas e policarboxilatos. Devido à crescente popularização destes novos materiais, vem crescendo o interesse em utilizar materiais poliméricos descartados como fontes de baixo custo cujo processo de modificação química seja de fácil execução [48].

Os aditivos variam de tensoativos, sais solúveis e polímeros a minerais insolúveis. Essas substâncias variam amplamente quanto à composição química e muitos desempenham mais de uma função; conseqüentemente é difícil classificá-los de acordo com as suas funções. Os aditivos podem ser divididos de modo amplo, em dois tipos. Algumas substâncias começam a agir instantaneamente sobre o sistema água-cimento, por modificação da tensão superficial da água ou por adsorção à superfície das partículas de cimento; outras se dissociam em seus íons constituintes e afetam as reações químicas entre os compostos de cimento e água, de alguns minutos até algumas horas após a adição [46].

Os sais solúveis e os polímeros, agentes tensoativos ou outros, são adicionados a argamassas e concreto em quantidades muito pequenas, principalmente com o propósito de incorporar ar, tornar o concreto fresco com características plásticas, ou controlar o tempo de pega. Com o uso de aditivos plastificantes é possível aumentar a fluidez sem aumentar o teor de água, ou reduzir o teor de água mantendo uma mesma consistência do concreto fresco. Por esta razão, nos Estados Unidos, os plastificantes são chamados aditivos redutores de água [46].

Os aditivos minerais são comumente adicionados ao concreto em grandes quantidades. Além da redução de custo e melhora da trabalhabilidade do concreto fresco, eles podem ser empregados com sucesso para melhorar a resistência do concreto à fissuração térmica, à expansão álcali-agregado, e ao ataque por sulfato [46].

Desde que não existe uma única especificação que abranja todos os aditivos de concreto e argamassas, com a finalidade de apresentar uma descrição detalhada da sua composição, mecanismo de ação, eles foram aqui agrupados nas três categorias seguintes: (1) aditivos tensoativos, (2) aditivos modificadores de pega, e (3) aditivos minerais. Foi dado destaque especial aos aditivos tensoativos, principalmente aos aditivos poliméricos, que são a base do nosso estudo para a aplicação na construção civil.

I.12.1- Aditivos tensoativos [46]

Os aditivos tensoativos englobam aditivos geralmente empregados para incorporação de ar ou redução de água em misturas de argamassa ou concreto. O aditivo incorporador de ar é definido como um dos constituintes da argamassa ou concreto, que é empregado com a finalidade de incorporar ar; o redutor de água é um aditivo que reduz a quantidade de água de amassamento requerida para produzir um concreto ou argamassa com uma dada consistência.

As substâncias tensoativas consistem essencialmente de moléculas orgânicas de cadeia longa, com uma extremidade hidrófila (que atrai água) e uma hidrófoba (que repele água). A extremidade hidrófila contém um ou mais grupos polares, tais como COO^- , $-\text{SO}_3^-$, ou $-\text{NH}_3^+$. A maior parte dos aditivos aniônicos empregados na construção civil contém tanto uma cadeia não polar como uma cadeia com alguns grupos polares. O primeiro atua como um incorporador de ar e o segundo como um redutor de água.

No caso de aditivos incorporadores de ar o mecanismo de ação do tensoativo no sistema água-cimento é o seguinte: na interface ar-água os grupos polares estão orientados em direção à fase aquosa, diminuindo a tensão superficial, promovendo a

formação de bolhas e neutralizando a tendência das bolhas de coalescerem. Na interface sólido-água, onde existem forças diretoras na superfície do cimento, os grupos polares ligam-se ao sólido, com os grupos não polares orientados para a água, tornando a superfície do cimento hidrófoba, de modo que o ar pode deslocar a água e permanecer ligado às partículas sólidas na forma de bolhas, conforme ilustrado na Figura 8.

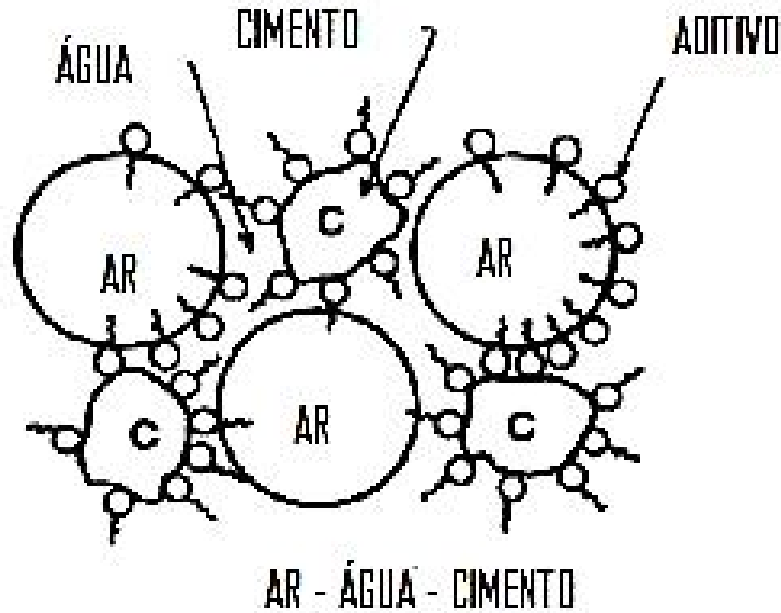
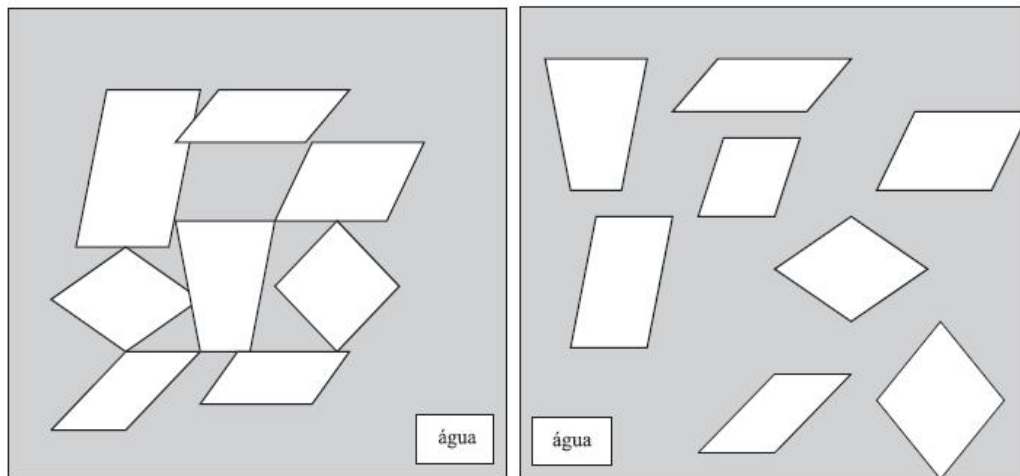


Figura 8: Mecanismo de incorporação de ar quando um tensoativo é adicionado à pasta de cimento.

Ao contrário dos tensoativos incorporadores de ar, os aditivos redutores de água ou plastificantes, o grupo polar aniônico está ligado a uma cadeia de hidrocarboneto polar ou hidrófila. Quando uma pequena quantidade de água é adicionada ao cimento, sem a presença de tensoativos, não se obtêm um sistema bem disperso, primeiro, porque a água possui tensão superficial elevada, segundo, as partículas de cimento tendem a se aglomerar ou formar flocos. Porém quando um tensoativo com uma cadeia hidrofílica é adicionada ao sistema água-cimento, a cadeia polar é adsorvida ao longo da superfície da partícula de cimento; ao invés de orientar uma extremidade não polar em direção à água, neste caso, o tensoativo orienta uma extremidade polar, diminuindo assim a

tensão superficial da água, e tornando as partículas de cimento hidrófilas. Camadas de moléculas de água dipolares circundam as partículas hidrófilas de cimento, e como resultado, evitam a sua floculação e um sistema com boa dispersão é obtido, conforme mostrado na Figura 9.



(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 9: Representação esquemática de formação de flocos pelas partículas de cimento antes da adição de um tensoativo redutor de água, e a dispersão dos flocos após a adição [46].

I.12.1.1- Aditivos poliméricos

Os aditivos poliméricos, em sua maioria, agem como tensoativos. 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 [13].

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 [13].

Os polímeros solúveis em água, empregados como aditivos, são os derivados celulósicos, o poli (vinil álcool) (PVA), a poliacrilamida, entre outros. Eles são adicionados a 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 [49].

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 [49].

Um aspecto muito importante de argamassas e concretos modificados com polímeros à base de látex é a melhora na adesão a vários substratos, em comparação a 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 a azulejos, aço, tijolos, madeira e pedras [49].

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (GRP-UFU) vem estudando a utilização do sulfato de acetato de celulose como aditivos para argamassas na construção civil, visando produzir aditivos poliméricos alternativos aos materiais derivados do petróleo, normalmente utilizados nessa área [50]. Como exemplo de aditivos derivados do petróleo pode-se citar a melaninaformaldeído sulfonado, o naftaleno formaldeído sulfonado, o PVA e o poli (óxido) de etileno (PEO) ou óxido de polietileno.

Segundo Vieira et al. [50], os agentes dispersantes mais usados, para argamassas e concretos, são produtos solúveis em água, tais como naftalenoformaldeído 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 hidroxietilcelulose (HEC), carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilcelulose (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 [50].

Os aditivos poliméricos causam um aumento significativo na capacidade de retenção de água e na viscosidade da pasta. Tais misturas podem, também, reduzir o risco de separação dos constituintes heterogêneos do concreto durante o transporte e armazenamento, proporcionando ao concreto, estabilidade enquanto no estado fresco.

Por resultarem em sistemas altamente viscosos, com boa capacidade de retenção de água e adesão, esses polímeros são frequentemente usados para produzir argamassas para assentamento de azulejos [51].

I.12.2- Aditivos modificadores de pega [46]

Além dos tipos de tensoativos já descritos, há um grande número de substâncias que podem ser empregadas como aditivos retardadores; por outro lado, existem substâncias que podem acelerar o tempo de pega e a velocidade de desenvolvimento da resistência nas primeiras idades. É interessante que, algumas substâncias agem como retardadores quando empregadas em pequenas quantidades, mas em dosagem elevada comportam-se como aceleradores.

Atualmente é geralmente aceito que, ao menos reações iniciais de compostos do cimento Portland com a água dão-se por dissolução-precipitação, isto é, os compostos primeiro ionizam e em seguida formam-se os compostos hidratados em solução. Devido à sua solubilidade limitada, os produtos de hidratação cristalizam-se; os fenômenos de enrijecimento, de pega, e de endurecimento de pastas de cimento Portland são decorrentes da cristalização progressiva dos produtos de hidratação. Por isso, é razoável admitir que pela adição de certas substâncias solúveis ao sistema cimento Portland-água, pode-se ser capaz de influenciar a velocidade de ionização dos compostos do cimento ou a velocidade de cristalização dos produtos de hidratação, afetando em consequência as características de pega e endurecimento da pasta.

A ação das substâncias modificadoras de pega do cimento Portland pode ser atribuída mais a ação sobre a dissolução dos constituintes anidros, do que sobre a cristalização dos compostos hidratados. Para compreender o mecanismo de aceleração ou retardo é útil considerar uma pasta de cimento Portland em hidratação como sendo

composta de certos ânions (silicatos e aluminato) e cátions (cálcio), sendo a solubilidade de cada um dependente do tipo e concentração dos íons do ácido ou da base presentes em solução. Uma vez que a maior parte dos aditivos químicos ioniza em água, adicionando-os ao sistema cimento-água é possível alterar o tipo e concentração de constituintes iônicos da solução aquosa, influenciando assim a dissolução dos compostos do cimento de acordo com as seguintes diretrizes:

- 1) Um aditivo acelerador deve promover a dissolução dos cátions (íons cálcio) e ânions do cimento. Uma vez que existem vários ânions a dissolver, o acelerador deve promover a dissolução daquele constituinte que tem a menor velocidade de dissolução durante o período inicial de hidratação.
- 2) Um aditivo retardador deve impedir a dissolução dos cátions (íons de cálcio), e ânions do cimento, de preferência o ânion que tem a maior velocidade de dissolução durante o período inicial de hidratação.
- 3) A presença de cátions monovalentes em solução diminui a solubilidade dos íons cálcio, mas tende a promover a solubilidade dos íons silicatos e aluminato. Em pequenas concentrações, o primeiro efeito é o dominante; em grandes concentrações, torna-se dominante o segundo efeito.
- 4) A presença de certos ânions monovalentes em solução reduz a solubilidade de silicatos e aluminato, mas tende a promover a solubilidade dos íons cálcio. Em pequenas concentrações, o primeiro efeito é o dominante; em grandes concentrações, torna-se dominante o segundo efeito.

Disto se pode concluir que o efeito global, quando um aditivo químico é adicionado ao sistema cimento Portland-água, será determinado por um número de efeitos

complementares e opostos, ambos dependentes do tipo e concentração dos íons fornecidos ao sistema pelo aditivo.

I.12.3- Aditivos minerais [46]

Aditivos minerais são materiais silicosos finamente moídos, adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, geralmente na faixa de 20 a 100% da massa de cimento Portland. Embora as pozolanas no estado natural ou após ativação térmica estejam sendo empregadas em algumas regiões do mundo, por razões econômicas, muitos subprodutos estão se tornando rapidamente uma fonte principal de aditivos minerais para concreto.

O emprego de aditivos minerais inclui benefícios como: melhora da resistência à fissuração térmica devido ao calor de hidratação mais baixo, aumento das resistências e da impermeabilidade por refinamento dos poros, e (como resultado da redução da alcalinidade) uma durabilidade maior a ataques químicos, tais como, águas sulfatadas e expansão álcali-agregado.

Capítulo II. Objetivos

II.1- Principais objetivos

- i) Aproveitamento do bagaço de cana-de-açúcar para a produção do sulfato de acetato de celulose;
- ii) Caracterização das propriedades químicas e físicas do material produzido, através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (IV), determinação do grau de substituição de grupos acetila via química, determinação do grau de sulfonação de grupos sulfato por Análise Elementar, Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C), determinação da viscosidade reduzida, Difractometria de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- iii) Aplicação do derivado celulósico em ensaios de consistência, de resistência mecânica à compressão e resistência potencial de aderência à tração.

Capítulo III. Procedimiento Experimental

III.1- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

III.1.1- Lignina Klason

Para a obtenção da lignina Klason (ou lignina insolúvel em ácido) do bagaço de cana-de-açúcar (proveniente da Usina Caeté, situada em Delta – MG) foi seguido o procedimento recomendado pela Associação Técnica Brasileira em Celulose e Papel (ABCP) M10/71, com algumas 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. O procedimento é descrito a seguir e foi realizado em triplicata.

Transferiu-se aproximadamente 1,00 g de bagaço, sem extrativos, para um balão onde foram adicionados 30,00 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 560,00 mL de água destilada. O sistema foi colocado sob refluxo a uma temperatura de 100 °C, para que não ocorresse perda de água por evaporação, e conseqüentemente, alteração na concentração da solução de ácido. Após 4 horas, o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do material insolúvel. Este material foi filtrado em funil de placa porosa, previamente tarado, e lavado com 500,00 mL de água destilada quente. Em seguida, foi seco em estufa a 105 °C, por 12 horas, e pesado para quantificação do resíduo e determinação da lignina Klason.

III.1.2- Obtenção da Holocelulose

O conteúdo de holocelulose do bagaço foi determinado, em triplicata, de acordo com uma adaptação do procedimento descrito por Vieira et al. [52], como segue: aproximadamente 5,00 g de bagaço, livre de extrativos e seco, foram colocados em um balão e adicionou-se 200,00 mL de água destilada. O balão foi colocado em banho-maria, a 75 °C e adicionou-se 2,00 mL de ácido acético glacial e 3,00 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 2,00 mL de ácido acético glacial e 3,00 g de clorito de sódio. Esse processo 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 com 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.

III.1.3- Obtenção da Hemicelulose A, Hemicelulose B e Celulose

O teor de celulose do bagaço foi determinado, em triplicata, de acordo com o procedimento adaptado de Vieira et al. [52], como segue: transferiu-se cerca de 3,00 g de holocelulose para um erlenmeyer de 250,00 mL, adicionou-se 100,00 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 com a celulose. O erlenmeyer foi vedado, e mantido em agitação constante por 2 horas. A mistura foi então filtrada em funil de placa porosa, lavada com 50,00 mL de solução de KOH (5%) e em seguida com 100,00 mL de água destilada. Recolheu-se o filtrado em um erlenmeyer de 1L e o precipitou com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol

(completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em estufa a 80 °C por 6 horas, resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose A.

Para a obtenção da hemicelulose B, o resíduo fibroso retido no funil, depois da filtragem após a agitação por 2 horas, foi transferido novamente para o erlenmeyer de 250,00 mL, e o mesmo procedimento para a obtenção da hemicelulose A foi então repetido, utilizando solução de KOH (24%). Para lavagem do resíduo fibroso retido no funil, utilizou-se 25,00 mL de solução de KOH (24%), 50,00 mL de água destilada, 25,00 mL de ácido acético (10%) e 100,00 mL de água destilada, respectivamente. O filtrado recolhido em erlenmeyer de 1 L, foi precipitado com uma solução de partes iguais de ácido acético glacial e etanol (completando-se o volume do erlenmeyer). A mistura foi deixada em repouso por 24 horas e posteriormente filtrada em funil de placa porosa, previamente tarado. Secou-se o funil com o precipitado em estufa a 80 °C por 6 horas, resfriando-o em seguida em um dessecador e pesando-o para se quantificar o rendimento da hemicelulose B.

Após a extração das partes solúveis em soluções aquosas de hidróxido de potássio, lavou-se sucessivamente o resíduo fibroso assim obtido, com água destilada até que o filtrado apresentasse pH neutro e em seguida lavou-o com 50,00 mL de acetona. O funil com o resíduo foi então seco em estufa a 105 °C por 6 horas e pesado. Esse resíduo é denominado celulose.

III.2- Purificação do bagaço de cana-de-açúcar

Realizou-se a purificação do bagaço de cana-de-açúcar conforme procedimento descrito em Rodrigues Filho et al. [10].

Adicionou-se 100,00 mL de água destilada a aproximadamente 4,00 g de bagaço seco e moído. Após 24 horas o bagaço foi filtrado. Adicionou-se 100,00 mL de hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ao bagaço, e após 18 horas a mistura reacional foi filtrada. O bagaço foi colocado em refluxo com 3 porções sucessivas de uma mistura 20/80 v/v de ácido nítrico concentrado e etanol hidratado. Trocou-se a mistura reacional a cada uma hora, sendo que na primeira troca o bagaço foi lavado antes do segundo refluxo. Após o refluxo a mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que a solução da lavagem estivesse incolor. Em seguida colocou-se o bagaço para secar em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas. Depois de seco, o bagaço foi triturado em um liquidificador.

III.3- Produção e caracterização do sulfato de acetato de celulose

III.3.1- Síntese do sulfato de acetato de celulose

A celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar foi sulfoacetilada de acordo com a metodologia descrita a seguir, que é uma adaptação do procedimento de Chauvelon et al. [29]: aproximadamente 1,00 g de celulose e 20,00 mL de ácido acético glacial foram agitados a temperatura ambiente por 10 minutos. Realizou-se este procedimento mais uma vez. Após este primeiro tratamento o resíduo foi imerso em uma mistura contendo 20,00 mL de ácido acético glacial e 0,13 mL de ácido sulfúrico concentrado sendo agitada manualmente por 1 minuto. Em seguida, adicionou-se à mistura 10,00 mL de anidrido acético concentrado agitando manualmente por 1 minuto. O sistema foi então agitado por 30 minutos a 40 °C. No final deste tempo adicionou-se à mistura uma solução de ácido acético glacial em água (7/3 v/v) e agitou-se a mistura lentamente por 30 minutos. A mistura foi centrifugada para separar o resíduo que não reagiu (precipitado A) do sobrenadante. Adicionou-se lentamente 20,00 mL de água ao sobrenadante colocando-o na geladeira por 16 h. O acetato de celulose formado (precipitado B) foi separado por centrifugação e neutralizou-se o sobrenadante com uma solução de NaOH 4 mol L⁻¹. Após a neutralização, reduziu-se o volume do sobrenadante a $\frac{3}{4}$ do volume original e deixou-o em repouso para que ocorresse a formação do precipitado (precipitado C). Este precipitado foi lavado para retirar todo o acetato de sódio produzido durante a síntese. Todos os precipitados formados foram secos na estufa a 80 °C por 6 horas.

III.3.2- Espectroscopia de Infravermelho

O material, na forma de pó, foi preparado na configuração de pastilhas de KBr, na proporção de 1:100 (m/m) e analisados em um equipamento IR Prestige-21 IV Spectrophotometer (Shimadzu), no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) com resolução de 4 cm^{-1} e 28 varreduras.

III.3.3- Determinação do grau de substituição de grupos acetila

O grau de substituição de grupos acetila (GS_{acet}) do sulfato de acetato de celulose foi determinado usando uma reação de saponificação [53].

Adicionou-se 10,00 mL de uma solução de hidróxido de sódio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,00 mL de etanol a aproximadamente 0,10 g de sulfato de acetato de celulose e deixou-se a mistura em repouso. Após 24 horas adicionou-se 20,00 mL de uma solução de ácido clorídrico $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e deixou-se em repouso por mais 30 minutos. Em seguida a solução foi titulada com hidróxido de sódio padronizado com biftalato de potássio, utilizando-se o indicador fenolftaleína. Este procedimento foi repetido por 3 vezes.

Para a obtenção do grau de substituição do material fez-se o uso da equação 1:

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a) \cdot M \cdot 100]}{m} \quad (1)$$

Onde,

%GA = porcentagem de grupos acetila

Vb_i = volume de hidróxido de sódio adicionado

Vb_t = volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

μ_b = molaridade do hidróxido de sódio

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado

μ_a = molaridade do ácido clorídrico

M = massa molar dos grupos acetila

m = massa de material utilizada

Com o resultado obtido anteriormente, o GS_{acet} pôde ser calculado a partir da equação 2:

$$GS_{acet} = \frac{162.\%G.A.}{M.100 - 42.\%G.A.} \quad (2)$$

III.3.4- Análise Elementar

A determinação de carbono (C) e hidrogênio (H) foi realizada em um equipamento: Elemental Analyzer 2400 CHN - Perkin Elmer. A análise de enxofre (S) foi realizada no ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma com Argônio Induzido). A determinação de oxigênio (O) foi feita por diferença das porcentagens dos elementos determinados anteriormente. As medidas foram realizadas na Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

III.3.5- Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^{13}C da amostra do sulfato de acetato de celulose, no estado sólido, foram medidos em um campo magnético de 300 MHz, com um espectrômetro CP-MAS 7 mm, ponta de prova modelo da unidade Varian INOVA. As medidas foram realizadas no Departamento de Bioquímica da Universidade de Coimbra

em Portugal, em uma rotação de 4.5 quilohertz, frequência ^{13}C 75.43 megahertz, tempo 0.7 ms de contato, com pulsos de $\pi/2$ (um comprimento de $4 \mu\text{s}$) e tempo de espera para se fazer outro ciclo de 1 s.

III.3.6- Determinação da viscosidade reduzida

Colocou-se 8,00 mL da solução aquosa de sulfato de acetato de celulose, no bulbo do viscosímetro de Ostwald (Figura 10) que foi mergulhado e fixado em uma cuba de vidro, com água, acoplada a um banho termostático na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 11). Após 5 min. de repouso (tempo suficiente para que o sistema entre em equilíbrio com a temperatura do banho), utilizando um pipetador de borracha, elevou-se o nível da solução até a marca superior do capilar e marcou-se o tempo de escoamento até a segunda marca. Foram feitas 6 medidas do tempo de escoamento da solução. As soluções de sulfato de acetato de celulose foram preparadas em uma faixa de concentração de 0,2 a 1,9 mg/ml e filtradas antes das medidas.

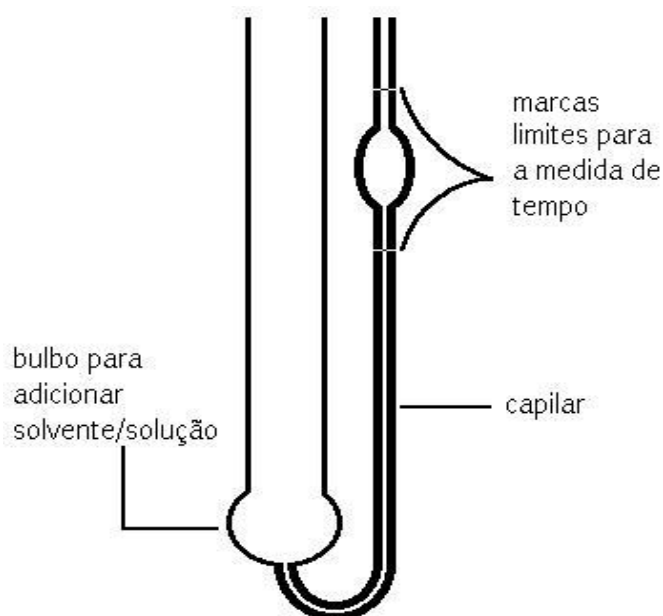


Figura 10: Esquema do viscosímetro de Ostwald [15].

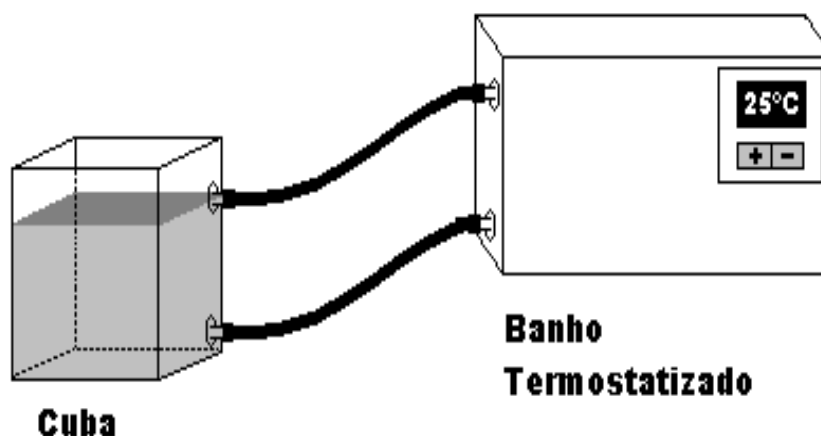


Figura 11: Esquema da aparelhagem montada para as medidas de viscosidade [15].

III.3.7- Difração de Raios-X (DRX)

A análise foi realizada com a amostra na forma de pó, em um aparelho Kristalloflex Simens, empregando-se a radiação $k\alpha$ Cu com 50 kv e 100 mA e filtro de Ni de 4 a 60 °, no Instituto de Química da UNESP, Araraquara-SP.

III.3.8- 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.

III.4- Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil

III.4.1- Preparação da solução de sulfoacetato de celulose

A concentração de todas as soluções aquosas de sulfoacetato de celulose estudadas foi de 3% (m/m). Foram preparadas três soluções com diferentes razões polímero/cimento. As razões polímero/cimento testadas foram de 0,20%, 0,60% e 1,00% (m/m). No caso da primeira razão, utilizou cerca de 2,00 g de sulfoacetato de celulose em 66,70 mL de água, no segundo aproximadamente 6,00 g de sulfoacetato de celulose em 200,00 mL de água e no terceiro cerca de 10,00 g de sulfoacetato de celulose em 333,30 mL de água. Em todos os casos as soluções foram deixadas agitando por 24 horas à temperatura ambiente.

III.4.2- 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 feita de cimento Portland de Alta Resistência Inicial (CPV-ARI) de acordo com a norma técnica brasileira NBR 7215 [54]. A argamassa foi preparada a partir da mistura dos componentes, cimento, areia e água conforme informações da Tabela 3.

Tabela 3: Proporção dos componentes da argamassa de cimento CPV ARI.

Componentes	Massa (g)
Cimento Portland CPV ARI	1000
Areia média	3930
Água	700

Além desses componentes, no caso da argamassa com o polímero, foi adicionada à mistura cimento/areia/água a solução de sulfato de acetato de celulose, previamente preparada. A argamassa de referência foi preparada sem adição do polímero.

A mistura desses materiais foi realizada em um misturador mecânico, mostrado na Figura 12.



Figura 12: Misturador mecânico usado no preparo das argamassas.

III.4.3- Ensaio de consistência

A consistência das argamassas foi medida usando-se uma mesa para determinação do índice de consistência, de acordo com a norma técnica NBR 7215 [54]. 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 13.

A argamassa após a preparação foi colocada em uma forma 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. Após o preenchimento, a forma foi retirada e em seguida a manivela da mesa foi movimentada 30 vezes por 30 s, 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 13: Mesa de abatimento usada no ensaio de Consistência.

III.4.4- Moldagem dos corpos-de-prova para o ensaio de Resistência Mecânica à Compressão

A moldagem dos corpos-de-prova para a realização do ensaio de Resistência Mecânica à Compressão foi feita em um molde composto de forma cilíndrica e base, rosqueada, ambas de metal não corrosível. A forma cilíndrica possui dimensões aproximadas de 10,00 cm de altura e 5,00 cm de diâmetro.

A colocação da argamassa na forma foi feita com auxílio de uma espátula, em quatro camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 30 golpes uniformes com um soquete, homogeneamente distribuídos. Terminada essa operação, o material que ultrapassou a borda superior foi removido e alisou-se o topo com uma

régua. Foram moldados 6 corpos-de-prova cilíndricos para a argamassa de referência e 6 corpos-de-prova para a argamassa com o aditivo.

Logo após a moldagem, os corpos-de-prova, ainda nos moldes, foram colocados em câmara úmida, onde permaneceram até o seu período final de cura. Metade dos corpos-de-prova foram rompidos aos 7 dias de cura e a outra metade aos 28 dias de cura. Antes de serem rompidos, os corpos-de-prova foram retirados da forma e capeados. Na Figura 14, têm-se os corpos-de-prova já desenformados.



Figura 14: Corpos-de-prova da argamassa com o polímero (SAC 1,00) após serem retirados da forma.

III.4.5- Capeamento dos topos e bases dos corpos-de-prova

O capeamento consiste no revestimento com uma mistura de enxofre fundido, que regulariza os topos dos corpos-de-prova com o objetivo de distribuir uniformemente as tensões de compressão axiais.

Os corpos-de-prova foram capeados utilizando-se uma fôrma de capeamento, de maneira que cada extremidade apresente espessura máxima de 2,00 mm. A Figura 15(a) mostra um corpo-de-prova depois de capeado e a 15(b) apresenta uma comparação da extremidade de corpos-de-prova antes e após o capeamento.

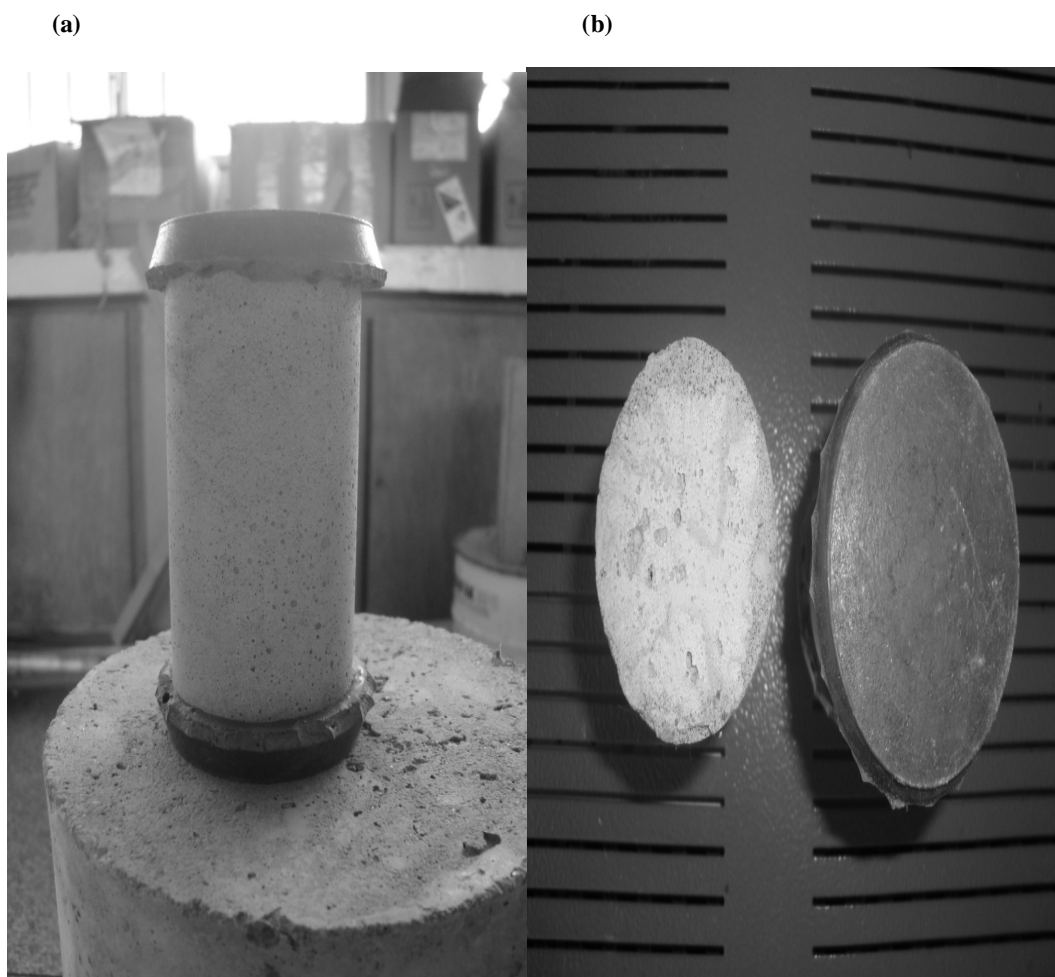


Figura 15: (a) Corpo-de-prova após o capeamento e (b) extremidade dos corpos-de-prova antes e após o capeamento da argamassa com o polímero (SAC 1,00).

III.4.6- Ensaio de Resistência Mecânica à Compressão

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados em uma máquina de ensaio mecânico de compressão Emic DL60000 (Figura 16 (a)), onde

3 corpos-de-prova de referência sem aditivo e 3 corpos-de-prova com aditivo foram rompidos aos 7 e 28 dias de cura, de acordo com a norma técnica NBR 7215 [54].

Os corpos-de-prova, depois de capeados, foram colocados diretamente sobre o prato inferior da prensa, de maneira que o seu eixo estivesse rigorosamente centrado ao eixo de carregamento, conforme mostrado na figura 16 (b). A velocidade de carregamento da máquina de ensaio, ao transmitir a carga de compressão ao corpo-de-prova, foi equivalente a $0,25 \pm 0,05$ MPa/s.

A resistência à compressão de cada corpo-de-prova foi calculada automaticamente, através de um programa computacional, em megapascals, dividindo a carga de ruptura pela área da seção do corpo-de-prova. A resistência à compressão dos corpos-de-prova com e sem aditivo, foi determinada através da média dos resultados dos ensaios de 3 corpos-de-prova de cada uma das argamassas aos 7 e 28 dias de cura.

(a)



(b)



Figura 16: (a) Máquina de ensaio mecânico de compressão e (b) corpo-de-prova da argamassa com o polímero (SAC 1,00) no momento do rompimento.

III.4.7- Ensaio de Resistência Potencial de Aderência à Tração

Os ensaios para determinação da Resistência Potencial de Aderência à Tração foram realizados em um aparelho – Aderímetro para arrancamento e medição da aderência em argamassas, marca Pavitest, modelo digital de acordo com a norma técnica NBR 15258/2005 [55]. A Figura 17 mostra o equipamento utilizado no teste de aderência.

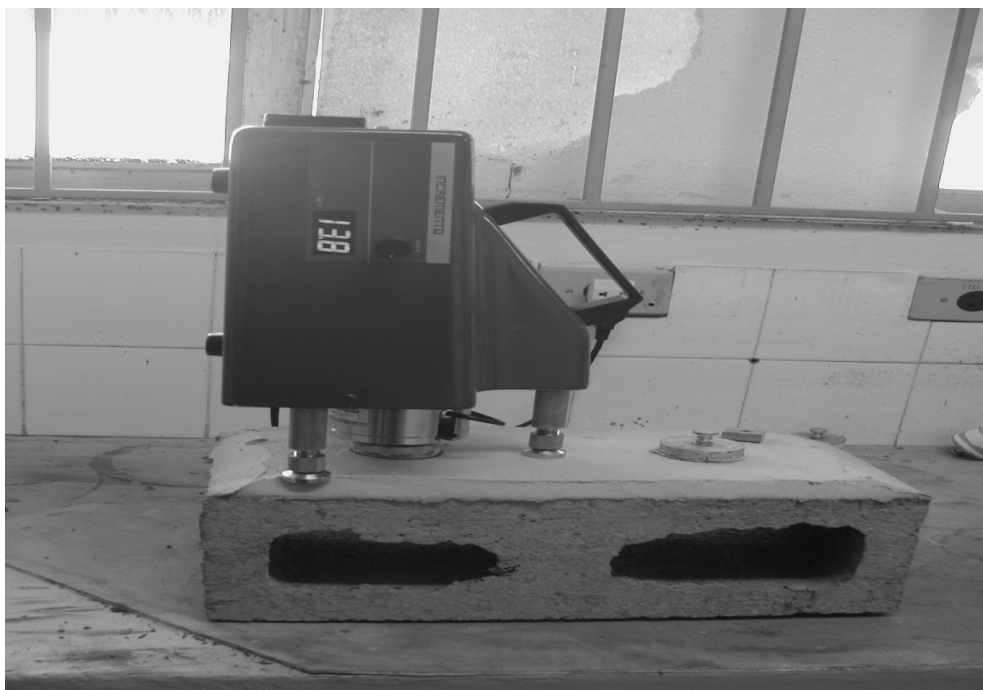


Figura 17: Equipamento utilizado no teste de Aderência.

Para a realização do teste foi utilizado um bloco de concreto (substrato) sobre o qual foi aplicada uma camada de argamassa fresca de 1,50 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 do aparelho. A Figura 18 mostra os blocos com a argamassa já endurecida contendo sulfato de acetato de celulose, antes e após o arrancamento das pastilhas, para medir a Resistência de Aderência à Tração.

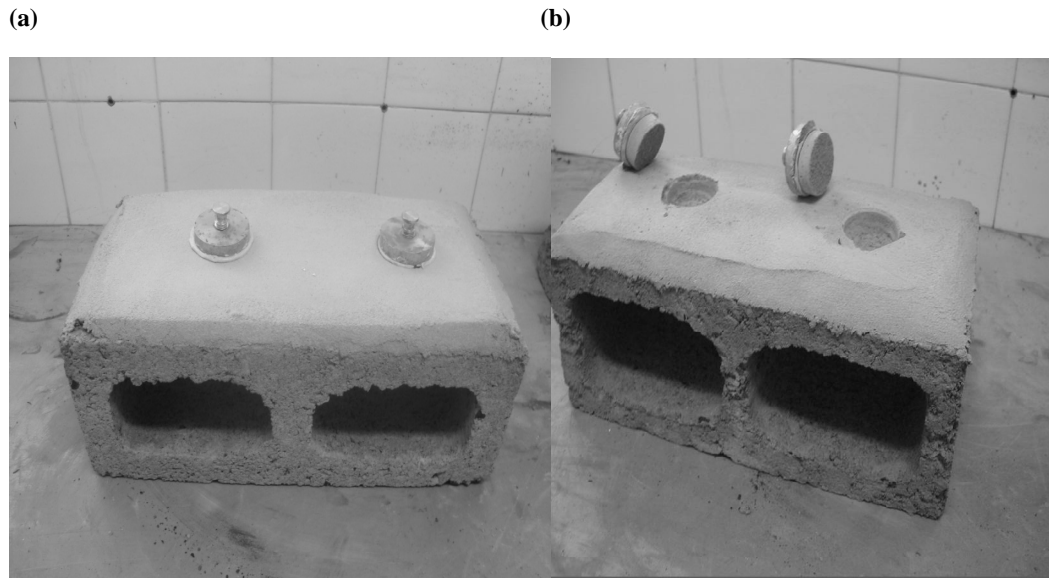


Figura 18: Argamassa com sulfato de acetato de celulose 1,00%: (a) antes e (b) após o teste de arrancamento.

A tensão máxima registrada pelo aparelho ao arrancar a pastilha, representa a Resistência Potencial de Aderência à Tração da referida argamassa.

Esse procedimento foi realizado tanto para a argamassa de referência (sem polímero) quanto para a argamassa com polímero.

Capítulo IV. Resultados e Discussões

IV.1- Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar

IV.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 [12].

A lignina Klason é a lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72%. Nessa determinação foi obtido um valor de 23,90% \pm 1,15 para o bagaço bruto e de 4,64% \pm 0,93 para o bagaço purificado. Verifica-se, portanto, que houve uma redução de aproximadamente 80,59% no teor de lignina, após o procedimento de deslignificação do bagaço de cana-de-açúcar. Essa remoção de grande parte da lignina presente na matriz lignocelulósica, ocorre principalmente por meio das reações de clivagens das ligações α -aril éter e β -aril éter feitas pelos ânions hidróxido que clivam a macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino [18].

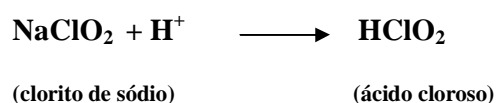
Desse modo pode-se dizer que o processo de purificação utilizado é eficiente, uma vez que reduz significativamente a quantidade de lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar.

IV.1.2- Teor de polissacarídeos

A celulose distingue-se 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. A extração sucessiva da holocelulose com

hidróxido de potássio 5 e 24% resulta em valores que, somados, representam verdadeiramente a fração de hemiceluloses do bagaço. Assim, a fração de hemiceluloses solubilizada pelo hidróxido de potássio 5% é designada hemicelulose A, a fração solubilizada pelo hidróxido de potássio 24% é designada hemicelulose B e o resíduo fibroso após as duas extrações é designado celulose [56].

No procedimento de determinação da holocelulose as reações que ocorrem são de degradação oxidativa da lignina, conforme mostrado abaixo:



A aproximadamente 70 ° a 75 °C:

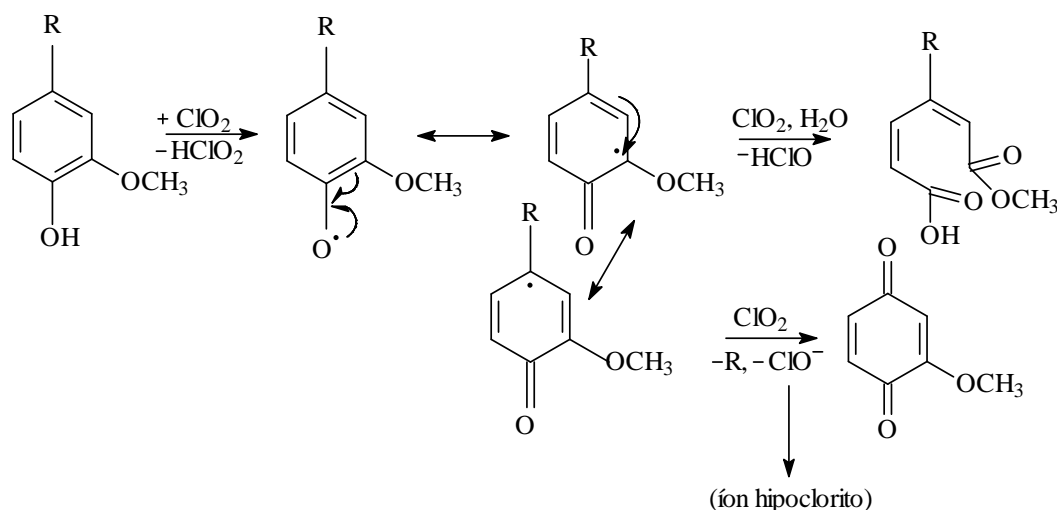
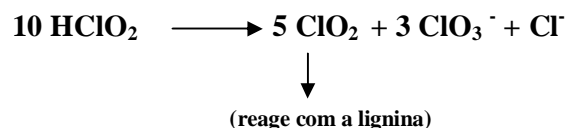


Figura 19: Degradação oxidativa das unidades fenólicas da lignina com dióxido de cloro [13].

O bagaço de cana-de-açúcar bruto é constituído por 80,14% de holocelulose, ou seja, celulose mais hemiceluloses A e B. Somando esse valor ao valor encontrado para o

teor de lignina Klason no bagaço bruto obtém-se um valor um pouco superior a 100%, o que é perfeitamente aceitável, pois os métodos de isolamento tanto da lignina quanto dos polissacarídeos não são rigorosos a ponto de se evitar que exista pequena porcentagem de lignina quando se isolam os polissacarídeos e vice-versa [56]. O teor de polissacarídeos no bagaço purificado foi também obtido e o valor encontrado foi de 95,27%, sendo que 78,68% correspondem à celulose. Com base nos resultados, verifica-se que o bagaço purificado se destaca pelo alto conteúdo de celulose, sendo, portanto, de grande potencial para a produção de derivados celulósicos.

A Tabela 4 apresenta a composição porcentual mais detalhada das macromoléculas presentes no bagaço de cana-de-açúcar bruto e purificado.

Tabela 4: Composição porcentual das macromoléculas presentes no bagaço de cana-de-açúcar bruto e purificado.

Componente	Bagaço de cana-de-açúcar bruto	Bagaço de cana-de-açúcar purificado
Hemicelulose A	21,03% ± 1,54	9,10% ± 0,17
Hemicelulose B	9,17% ± 1,27	7,49% ± 0,33
Celulose	49,94% ± 2,03	78,68% ± 1,82
Lignina	23,90% ± 1,15	4,64% ± 0,93

Os resultados das determinações das macromoléculas presentes no bagaço de cana-de-açúcar apontaram que a purificação do bagaço, ocasionou uma diminuição de 80,59% e 45,07% nos teores de lignina e hemiceluloses, respectivamente, e um aumento de 57,55% no teor da fração de celulose, em relação ao bagaço *in natura* (bruto), conforme mostrado na Tabela 4. Essa elevação ocorreu porque ao promover o rompimento das fibras, durante o processo de deslignificação, a celulose que se localizava na parte interna do bagaço, acabou por ser liberada. A diminuição nos valores das frações de lignina e hemiceluloses ocorrem por o processo de purificação promover

a clivagem da macromolécula de lignina em fragmentos menores e solúveis nos meios aquoso e alcalino, e por o tratamento ácido promover a ruptura das fibras de hemiceluloses, gerando outros tipos de açúcares como xilose e arabinose em maiores quantidades, respectivamente [57].

A Tabela 5 apresenta uma comparação da composição química dos componentes do bagaço bruto determinado nesse estudo, em comparação com os dados obtidos por Gouveia et al. [58] e Caraschi et al. [59].

Tabela 5: Composição química dos componentes do bagaço de cana-de-açúcar bruto determinado nesse estudo, em comparação com Gouveia et al. [58] e Caraschi et al. [59].

Componente	Composição (%)	Composição (%) [58]	Composição (%) [59]
Lignina	23,90 ± 1,15	22,1	23,30
Hemiceluloses	30,20 ± 2,81	25,8	27,00
Celulose	49,94 ± 2,03	42,8	51,00

Verifica-se que para todos os casos mostrados na Tabela 5, o bagaço de cana-de-açúcar bruto é composto em sua maior parte de celulose, seguido por hemiceluloses e lignina. Os valores encontrados nesse estudo mostraram bastante proximidade com os valores obtidos por Gouveia et al. [58] e Caraschi et al. [59], que apesar de algumas diferenças, não apresentaram discrepâncias significativas.

IV.1.3- Análise por espectroscopia de infravermelho

A Figura 20 mostra os espectros de IV do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da purificação e na Tabela 6 encontram-se as principais bandas de absorção na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos.

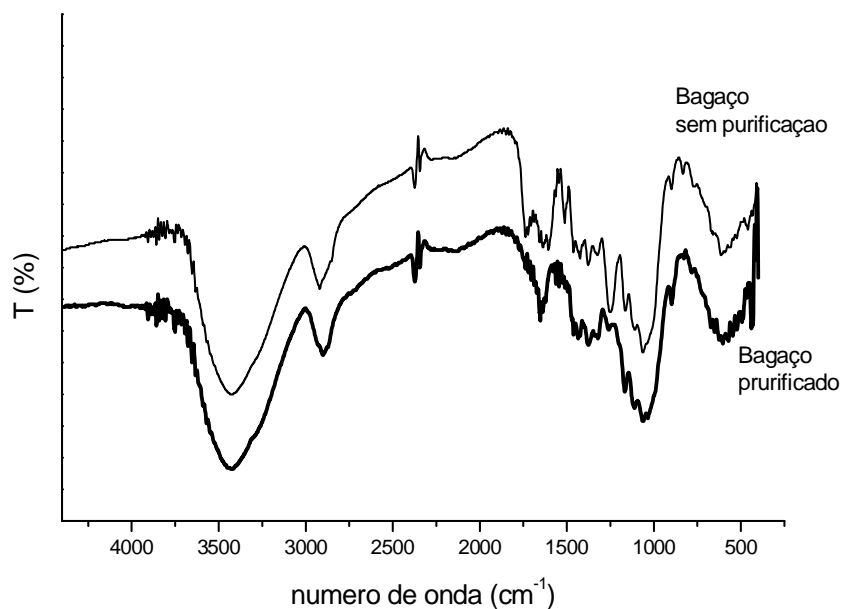


Figura 20: Espectro de IV do bagaço de cana-de-açúcar antes e depois da purificação.

Tabela 6: Atribuições das principais bandas de absorção no espectro na região do infravermelho para materiais celulósicos e lignocelulósicos [13].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
~ 3377	ν (OH)
~ 2900	ν (CH) de grupos CH_2 , CH_3 e CH
1704-1670	ν (C=O) de ácidos ou ésteres conjugados com anéis aromáticos
1641	δ (OH) de água absorvida
1504	ν (C=C) de anéis aromáticos
1428	δ (CH_2)
1421	δ_a (C-H) em grupamentos OCH_3
1370	δ (CH)
1340	δ (OH) no plano
1313	γ (CH_2)
1269	ν (C-O) de anéis guaiacila

1154	$\nu(\text{C}_5\text{-O-C}_1)$
1072	$\nu(\text{OH})/(\text{CO})$
897	$\nu(\text{C}_1\text{-O-C}_4)$
836	$\nu(\text{C-H})$ de anéis aromáticos

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 21, para uma melhor discussão.

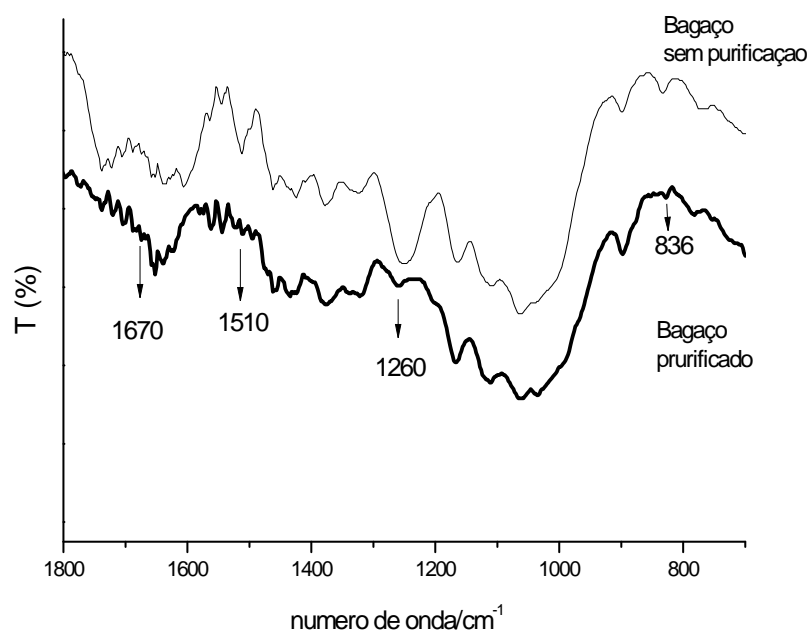


Figura 21: Espectros de IV, ampliados na região de 700 a 1700 cm^{-1} , do bagaço de cana-de-açúcar antes e após a deslignificação.

A deslignificação é acompanhada pela redução das bandas características da lignina. Ocorre uma redução na intensidade das bandas localizadas em aproximadamente 1670, 1510, 1260, 836 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos C=O de ácidos ou ésteres conjugados com anéis aromáticos, C-C de anéis aromáticos, C-O de anéis guaiacila e C-H anéis aromáticos, respectivamente, do bagaço purificado em

comparação com o bagaço sem purificação. Estas observações indicam que a lignina do bagaço foi significativamente reduzida, o que está de acordo com a redução verificada para o teor de lignina, que foi de 80,59%, o que mostra que o processo de deslignificação empregado neste trabalho, foi eficiente para a redução da lignina e isolamento da celulose.

A Figura 22 mostra o aspecto físico do bagaço bruto e após o procedimento de purificação para obtenção da polpa celulósica. Vale ressaltar que o bagaço purificado é obtido com rendimento de 50% em relação à massa de bagaço bruto utilizada no início do processo de deslignificação.



Figura 22: Aspecto físico do bagaço de cana-de-açúcar: (a) bruto e (b) purificado.

IV.2- Produção e caracterização do sulfato de acetato de celulose

IV.2.1- Síntese e IV

Em trabalhos anteriores, nosso grupo de pesquisa, demonstrou a viabilidade de se produzir o triacetato de celulose a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar pela acetilação convencional usando anidrido acético, ácido sulfúrico como catalisador e ácido acético como solvente. A Figura 23 apresenta um espectro de IV do triacetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana –de- açúcar.

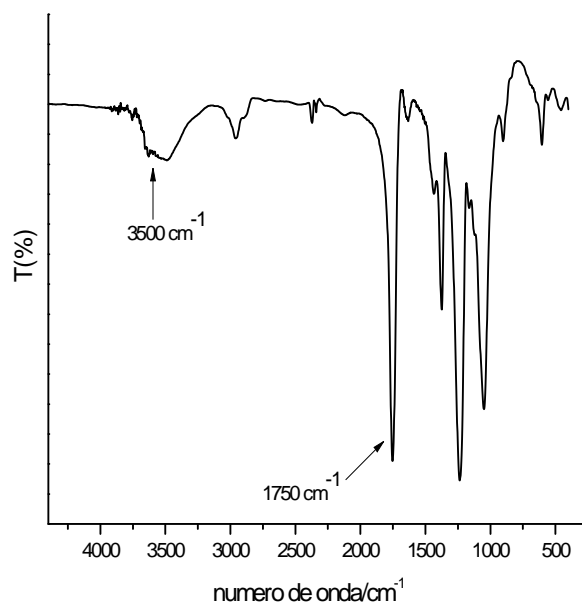


Figura 22: Espectro de IV do triacetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

As características principais que podem ser observadas são: i) a presença de uma banda intensa, característica do estiramento dos grupos carbonila, em aproximadamente 1750 cm^{-1} ; ii) redução drástica na intensidade da banda em 3500 cm^{-1} , que é atribuída ao

estiramento O-H dos grupos hidroxílicos. Tais características evidenciam a substituição do hidrogênio dos grupos hidroxilas por grupos acetila.

Os aspectos observados no espectro de IV evidenciam a produção de um triacetato de celulose e podem ser usados para comparações com derivados produzidos pelo processo de acetilação e sulfonação simultânea.

De acordo com Chauvelon et al. [29], a acetilação e sulfonação podem ser realizadas simultaneamente dependendo da relação molar do anidrido acético e celulose. A quantidade de anidrido acético utilizada atingiu 25 mol.mol^{-1} de anidrogucose. Este valor excede o valor utilizado por Chauvelon et al. [29]. A estrutura e composição química das fontes de celulose podem ser responsáveis pelas diferenças, uma vez que utilizamos a celulose do bagaço de cana-de-açúcar e Chauvelon et al. utilizaram celulose microcristalina e celulose do farelo de milho e trigo, para obtenção do derivado. A utilização da mesma razão do trabalho de Chauvelon resultou em uma grande quantidade de material superficialmente acetilado e uma baixa quantidade de material sulfoacetilado, sendo apenas 6% da celulose inicial convertida em derivado sulfoacetilado. A modificação na metodologia, permitiu a produção de 3 derivados que foram avaliados através dos espectros de IV nas Figuras 24 e 25. A Tabela 7 apresenta as atribuições das principais bandas no espectro de IV do triacetato e sulfato de acetato de celulose.

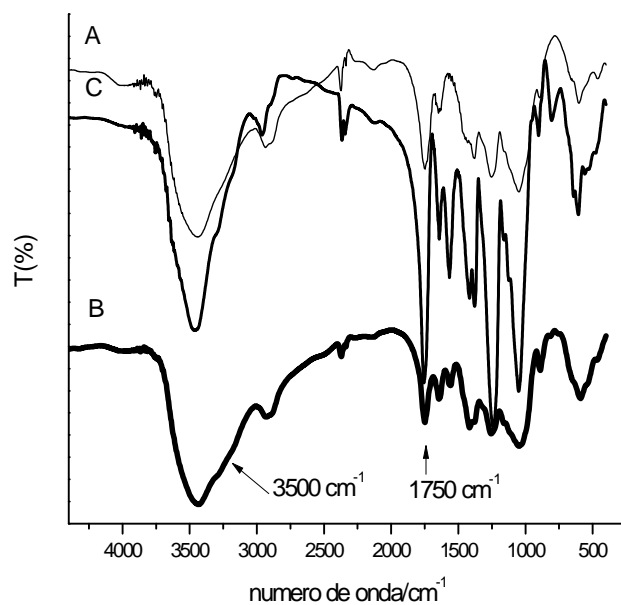


Figura 24: Espectro de IV para os materiais produzidos: A) Precipitado A, B) Precipitado B e C) Precipitado C.

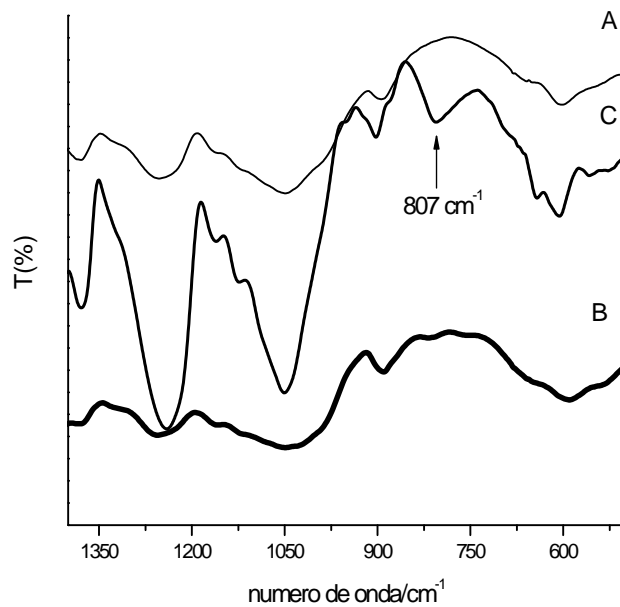


Figura 25: Espectro de IV para os materiais produzidos (região 1400–500 cm⁻¹): A) Precipitado A, B) Precipitado B e C) Precipitado C.

Tabela 7: Atribuições das principais bandas no IV do triacetato de celulose e sulfoacetato de celulose.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3490	v (O-H) celulósico
2960	v assimétrico (CH_3)
2880	v simétrico (CH_3)
1750	v (C=O) de éster
1634	δ da água
1429	δ assimétrica CH_2
1370	δ simétrica CH_3
1321	δ CH_2
1238	δ axial (C=O)
1157	v (C-O)
1120	v (C-O)
1052	v (C-O)
807	δ S-O-C
909	δ angular (CH_2)
606	C-O dos grupos acetilas

Os espectros de IV dos materiais produzidos apresentaram uma diferença significativa na região de $1400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ quando comparados ao triacetato de celulose, apresentado na Figura 23. Em comum, observa-se uma banda em aproximadamente 1750 cm^{-1} , que confirma que todos os produtos são acetilados.

No que diz respeito ao aspecto físico dos materiais produzidos, o precipitado A, que tem um rendimento de 0,2% em relação ao material de partida, apresenta uma estrutura fibrosa, que é muito similar a celulose original. Além disso, este material não é solúvel em água, o que pode indicar apenas uma modificação superficial, sem uma alteração significativa da sua estrutura cristalina. Quanto aos precipitados B e C, eles foram obtidos na forma de pó e com rendimentos de 13,1% e 86,7%, respectivamente,

em relação ao material de partida. Apesar do aspecto físico dos precipitados A e B serem visualmente diferentes, os seus espectros de IV são semelhantes. Esses materiais também são insolúveis em água. Por outro lado, o precipitado C apresenta maiores alterações quanto ao seu espectro de IV e solubilidade em água, quando comparado aos precipitados A e B. Inicialmente, pode-se assinalar que o precipitado C apresenta o maior grau de substituição frente aos grupos acetila entre os três materiais, já que o seu espectro de IV apresenta a maior intensidade da banda atribuída ao grupo carbonila em comparação com a banda atribuída ao estiramento do grupo hidroxila, em aproximadamente 3500 cm^{-1} . Além disso, o aspecto fundamental que foi observado para este material foi o aumento da sua solubilidade em água. A principal razão para este material ser mais solúvel em água é que além de ser acetilado, houve também a incorporação de grupos sulfatos nas unidades glicosídicas da celulose. Isso pode ser comprovado pela presença de uma banda na região de 810 cm^{-1} [31]. Para o precipitado C, pode-se observar um pico em 807 cm^{-1} , que indica que os grupos sulfatos estão localizados na posição 6 do anel glicosídico, além de ser um pico característico de deformações axiais do sistema S-O-C [60]. A presença desta banda pode ser notada através da ampliação do espectro de IV, mostrado na Figura 25.

Portanto, a análise dos espectros de IV evidencia que o precipitado C é o derivado sulfoacetilado, já que foi observada a presença das bandas características dos grupos acetila e sulfato. Além disso, este derivado apresenta elevada solubilidade em água em comparação aos demais, o que é atribuído a presença dos grupos sulfatos que diminuem a interação intermolecular inicial presente nas cadeias justapostas de celulose (ligação de hidrogênio), a qual não permitia que a celulose fosse solubilizada, já que essas interações eram inicialmente muito fortes. Diante desta constatação as caracterizações posteriores, bem como o estudo da aplicação na construção civil foram

realizadas somente com o precipitado C. O aspecto físico do sulfato de acetato de celulose pode ser visto na Figura 26.



Figura 26: Sulfato de acetato de celulose, obtido através da reação de acetosulfonação simultânea da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar.

Os mecanismos propostos para as reações de sulfonação e acetilação da celulose, que dão origem ao derivado sulfoacetilado são apresentados nas Figuras 27 e 28. Segundo Chauvelon et al. [29], o mecanismo de esterificação é dividido em duas etapas. Primeiro ocorre a esterificação da celulose com ácido sulfúrico, visto que através de resultados experimentais obtidos na literatura para o derivado sulfoacetilado, aproximadamente 80% do ácido sulfúrico foi encontrado esterificado à celulose no primeiro minuto da reação. A acessibilidade da celulose e, portanto, sua reatividade são então, provavelmente aumentadas pelo efeito de inchamento provocado pelos grupos sulfatos volumosos. Então, uma reação de transesterificação deve ocorrer, sendo os grupos sulfatos parcial e lentamente substituídos por grupos acetatos. O grau de sulfonação então diminui à medida que o grau de acetilação aumenta até que o sulfato de acetato de celulose torna-se solúvel em ácido acético.

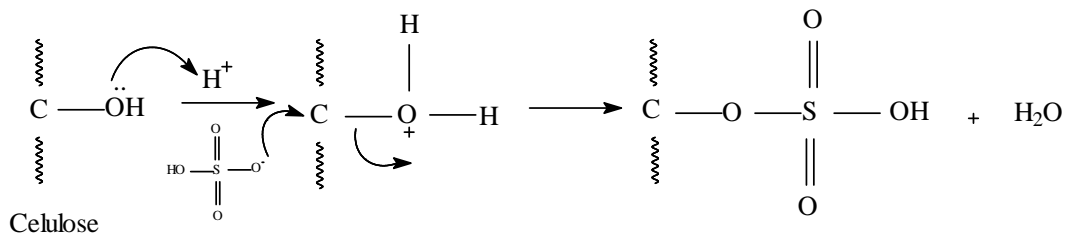


Figura 27: Mecanismo proposto para a reação de sulfonação da celulose.

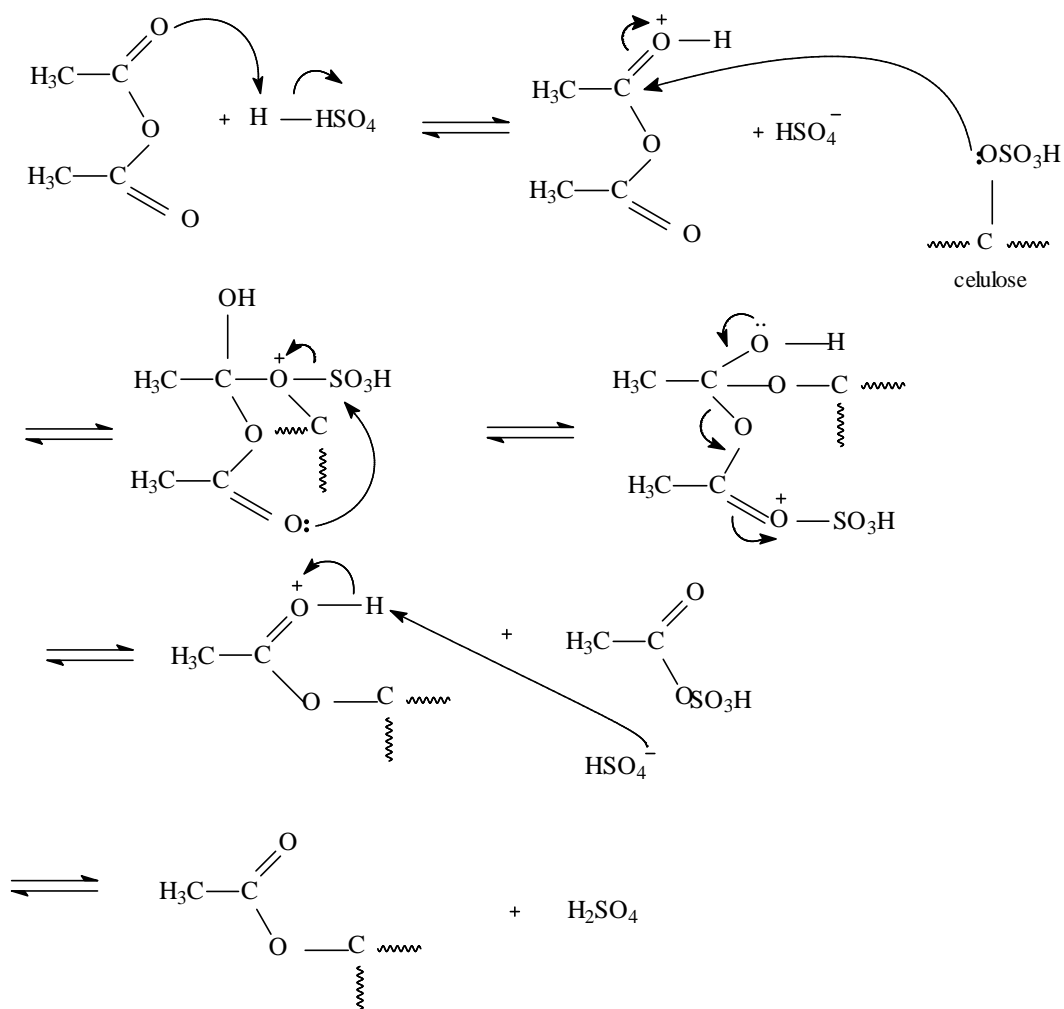


Figura 28: Mecanismo proposto para a reação de acetilação da celulose.

IV.2.2- Determinação do grau de acetilação e sulfonação do sulfato de acetato de celulose

O grau de substituição de grupos acetila (GS_{acet}) foi determinado por uma reação de saponificação cuja representação do mecanismo da reação está descrita na Figura 29:

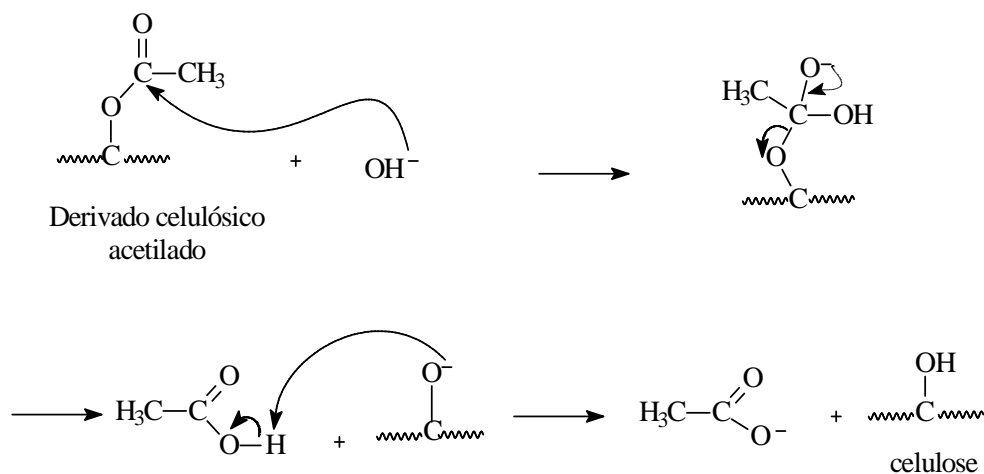


Figura 29: Representação do mecanismo de saponificação para um derivado celulósico acetilado.

O GS_{acet} , que é o valor médio de grupos acetila (GA) que substituem os hidrogênios dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas foi determinado através das equações (1) e (2) e o valor obtido encontra-se apresentado na Tabela 8. Este resultado caracteriza o derivado como sendo um material triacetilado.

Tabela 8: GS_{acet} do sulfato de acetato de celulose obtido por via química.

Derivado	% de grupos acetila (GA)	GS_{acet}
Sulfato de acetato de celulose	$42,20 \pm 0,47$	$2,70 \pm 0,08$

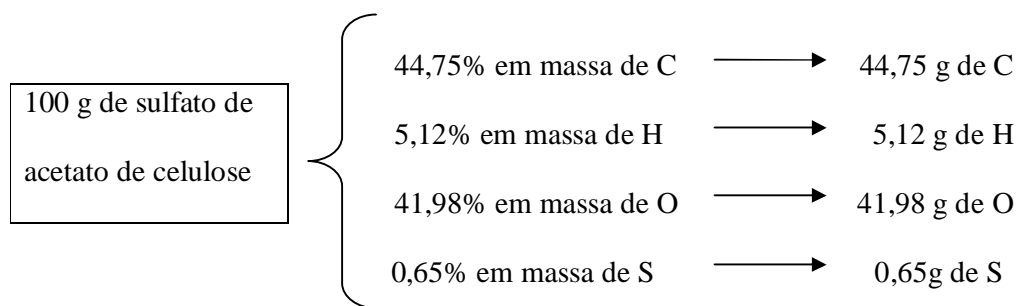
O grau de substituição de grupos sulfatos (GS_{sulf}) foi determinado através de um cálculo teórico a partir dos resultados obtidos pela análise elementar, mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos através da Análise Elementar.

Derivado	%C	%H	%O	%S
Acetato de celulose	47.99	5.53	46.33	0.12
Sulfato de acetato de celulose	44.75	5.12	41.98	0.65

Esse cálculo leva em consideração que o derivado sulfoacetilado produzido é um derivado triacetilado ($GS_{acet} = 2,7$). Sendo assim, cada unidade glicosídica substituída, no derivado celulósico, contem 12 átomos de carbonos, 16 átomos de hidrogênios e 8 átomos de oxigênios. O cálculo utilizado para determinação do GS_{sulf} , é dado abaixo:

- É conveniente, quando se trabalha com porcentagens em massa, considerar amostras de 100 g, o que permite que as porcentagens em massa correspondam à massa em gramas de cada elemento. Portanto para o sulfato de acetato de celulose, tem-se que:



- A partir dessas quantidades em massa e conhecendo as massas atômicas dos elementos, pode-se determinar o número de mols de cada elemento. Logo, tem-se que:

$$\text{C} \rightarrow n = \frac{44,75}{12,01} = 3,73$$

$$\text{H} \rightarrow n = \frac{5,12}{1} = 5,12$$

$$\text{O} \rightarrow n = \frac{41,98}{16} = 2,62$$

$$\text{S} \rightarrow n = \frac{0,65}{32} = 0,02$$

- Depois de determinar a proporção entre o número de mols, foi calculada a menor proporção possível de números inteiros. Isso foi feito, dividindo os valores obtidos anteriormente pelo menor deles, neste caso **S = 0,02**. Portanto, a menor proporção de números inteiros aproximada, entre o número de mols de cada componente, foi de **C = 187; H = 256; O = 131; S = 1**.
- Levando-se em consideração que cada unidade glicosídica triacetilada, no derivado sulfoacetilado, contem 12 átomos de C, 16 átomos de H e 8 átomos de O e que a menor proporção entre o número de mols calculada para esses elementos a partir dos resultados de Análise Elementar foi de **C = 187; H = 256; O = 131**, é possível estimar que essas proporções encontram-se em aproximadamente 16 unidades de anidroglicose, visto que 187 átomos de C dividido por 12 átomos de C existentes em cada unidade glicosídica triacetilada é igual a aproximadamente 16. Portanto, pode-se estimar que exista um grupo sulfato para cada 16 unidades glicosídicas presentes na cadeia do derivado celulósico, visto que para aquelas proporções de C, H e O calculadas tinha-se 1 átomo de S.

- A partir da estimativa anterior foi possível determinar o GS_{sulf} do sulfato de acetato de celulose. Sendo o grau de sulfonação o valor médio de grupos sulfatos que substituem os hidrogênios dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas e considerando que exista 1 grupo sulfato para cada 16 unidades glicosídicas tem-se que:

$$GS_{\text{sulf}} = \frac{1}{16} = 0,063$$

Comparando a porcentagem de enxofre das duas amostras analisadas (Tabela 9), percebe-se que para o sulfato de acetato de celulose esta porcentagem é aproximadamente 5,5 vezes maior que para o acetato de celulose, que apresenta apenas 0,12% de S. Esta pequena porcentagem de S para a amostra de acetato de celulose pode ser atribuída à rota sintética para preparação do acetato de celulose que utiliza o ácido sulfúrico como catalisador. Essa porcentagem, porém, não é suficiente para caracterizar o material como um derivado sulfoacetilado, visto que o derivado, que apresenta um GS_{acet} de $2,84 \pm 0,06$ (43,40% grupos acetila) é insolúvel em água, diferentemente do derivado sulfoacetilado, enquadrando-se portanto, no que é descrito pela literatura que acetatos de celulose são usualmente insolúveis em água para grau de substituição maior que 1 [31]. Já para o sulfato de acetato de celulose, mesmo apresentando um grau de acetilação maior que 1, a porcentagem de 0.65% de S foi suficiente para mudar as características físicas e químicas frente ao derivado acetilado, como por exemplo, a solubilidade em água que possivelmente pode ser atribuída à contribuição dos grupos sulfatos.

IV.2.3- Ressonância Magnética Nuclear (RMN de ^{13}C)

A Figura 30 mostra o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C do sulfato de acetato de celulose no estado sólido. As linhas de ressonância para o derivado podem ser atribuídas a $\text{C}=\text{O}$ (175 ppm), ao C_1 (101 ppm), ao C_6 (65 ppm) e ao CH_3 (21 ppm). O conjunto de linhas de ressonância situado em 70 - 82 ppm pertence ao C_2 , C_3 e C_5 . De acordo com a literatura [31], os grupos sulfatos em derivados de sulfato de acetato celulose estão situados na posição 6 do anel glicosídico. A banda no espectro de IV em 807 cm^{-1} confirma esta observação. O deslocamento químico da linha de ressonância do RMN de ^{13}C para o C_6 pode dar informações adicionais de mudanças quando comparado com o espectro de RMN de ^{13}C de acetatos de celulose. Por exemplo, um triacetato de celulose comercial mostra uma linha de ressonância em 63.4 ppm [61] enquanto a do sulfato de acetato de celulose é em 65 ppm, o que sugere que a substituição do grupo sulfato com relação ao C_6 do anel glicosídico desloca o pico de ressonância para o campo baixo.

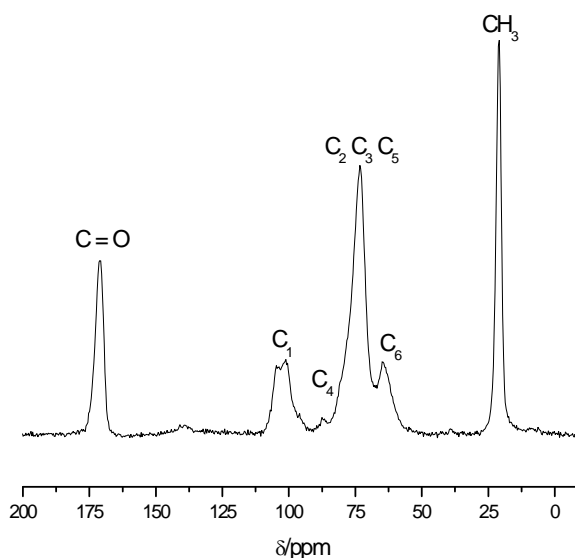


Figura 30: Espectro de RMN de ^{13}C do sulfato de acetato de celulose no estado sólido.

O espectro de RMN pode ser utilizado também para confirmar o GS_{acet} obtido por via química. Se a linha de ressonância da $C=O$ (175 ppm) for expandida e se a região de 170 ppm a 175 ppm for analisada (Figura 31) percebe-se claramente a contribuição de três linhas de ressonância para o carbono da carbonila. Esse desdobramento em três linhas se deve a substituição de grupos acetila no C6, C3 e C2, o que confirma o alto grau de acetilação obtido por via química.

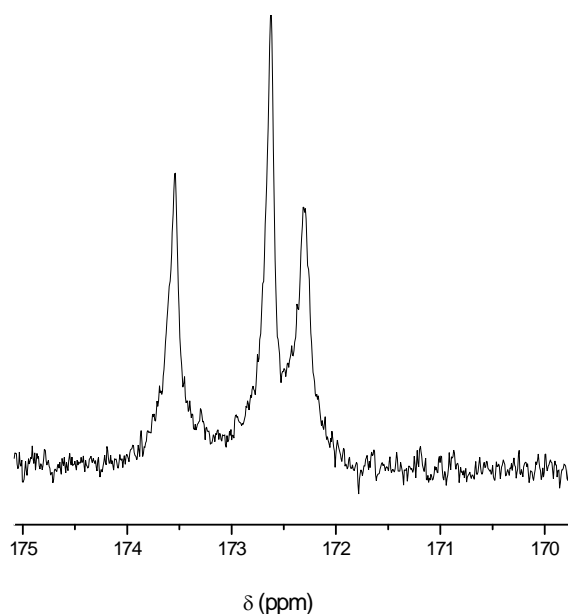


Figura 31: Espectro de RMN de ^{13}C do sulfato de acetato de celulose no estado sólido, referente à região de 170 ppm a 175 ppm.

IV.2.4- Viscosidade reduzida

A Figura 32 mostra a viscosidade reduzida em função da concentração para o sulfato de acetato de celulose. Observa-se que para concentrações acima de 1 mg/mL a viscosidade reduzida aumenta ligeiramente em função da concentração. Entretanto, a viscosidade reduzida aumenta para concentrações mais diluídas, abaixo de 1 mg/mL,

indicando o efeito de polieletrólito devido a presença de grupos iônicos sulfatos, como já reportado na literatura [29].

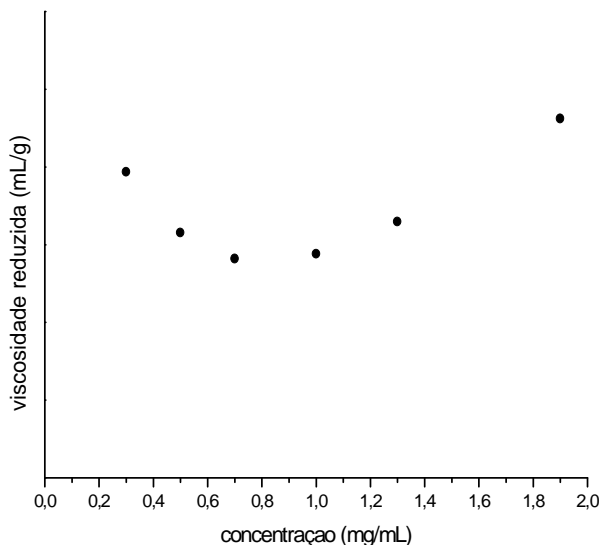


Figura 32: Determinação da viscosidade reduzida em água a 25°C do sulfato de acetato de celulose.

Para efeito de comparação, a Figura 33, mostra a viscosidade reduzida em função da concentração para o acetato de celulose. Nota-se que existe uma relação linear crescente entre os dois parâmetros, diferentemente da relação apresentada para o sulfato de acetato de celulose. Essa significativa diferença, possivelmente se deve a contribuição dos grupos iônicos sulfatos, presentes no sulfato de acetato de celulose e não no acetato de celulose. Portanto, a viscosidade reduzida, juntamente com o espectro de IV, Análise Elementar e RMN de ^{13}C , indicam a presença de grupos iônicos sulfatos na amostra de sulfato de acetato de celulose.

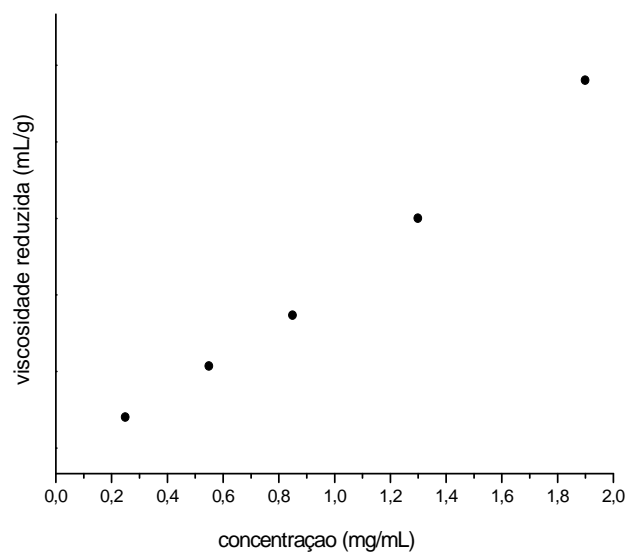


Figura 33: Determinação da viscosidade reduzida em água a 25°C do acetato de celulose.

IV.2.5- Difratomia de Raios-X (DRX)

Na Figura 34 é apresentado o difratograma de Raios-X para o sulfato de acetato de celulose.

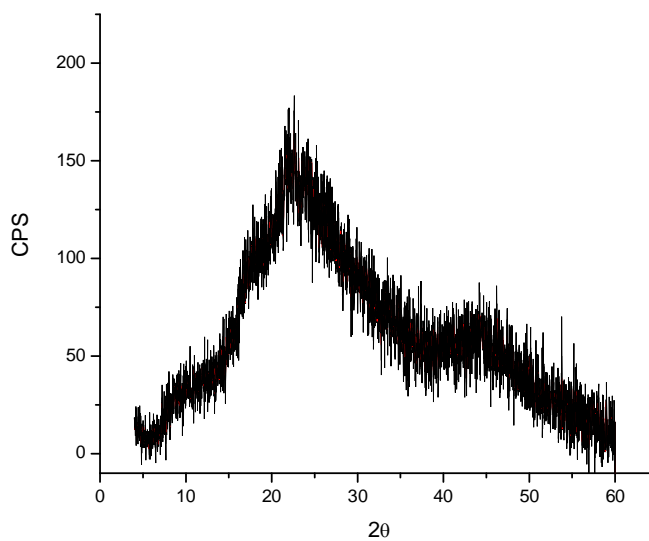


Figura 34: Difrátograma de Raios-X do sulfato de acetato de celulose.

Pode-se observar que o material em estudo apresenta um padrão de difração de raios-X fundamentalmente amorfo. Este apresenta um halo pronunciado com máximo em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$, o qual é conhecido como halo de van der Waals, e está presente nos padrões de espalhamento de todos os materiais que apresentam fase amorfa. Este halo parece corresponder a um espaçamento entre as cadeias, ou seja, ele representa uma distância média da maior aproximação entre os átomos de carbono em moléculas diferentes. Observa-se ainda um halo menos intenso cujo máximo se encontra por volta de 42° , cuja atribuição é incerta [62].

Vale ressaltar que difratogramas de raios-X para acetatos de celulose, apresentam um halo bem pronunciado em $2\theta = 10^\circ$, característico do ordenamento de paralelismo de cadeia, o que é observado com baixa intensidade para o sulfato de acetato de celulose. Isto é mais uma comprovação de que o material em estudo, não pode ser simplesmente um acetato de celulose, e indica também que possivelmente a entrada de grupos sulfatos deixa a matriz mais amorfa devido às diferenças entre os grupos que dificulta o empacotamento das cadeias. Uma matriz mais amorfa traz como implicação uma maior solubilidade do material apesar do mesmo ser bastante substituído em relação aos grupos acetila.

IV.2.6- Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 35 encontra-se a curva de TGA do sulfato de acetato de celulose em atmosfera de nitrogênio.

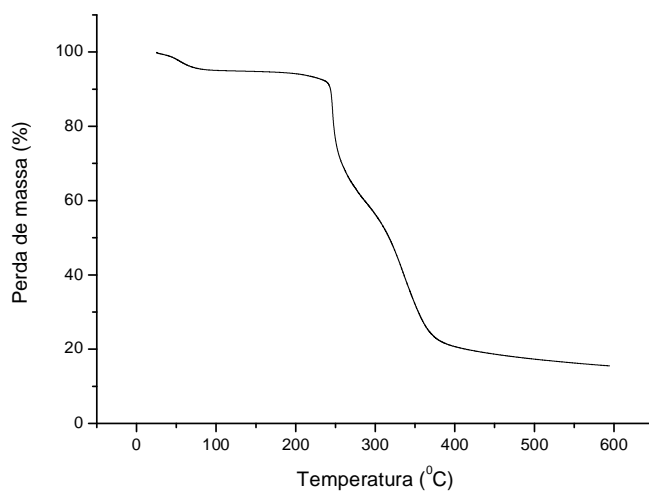


Figura 35: Termograma de TGA do sulfato de acetato de celulose, em atmosfera de nitrogênio.

A Figura 36 apresenta a curva de DTG, Derivada da Termogravimetria, para o sulfato de acetato de celulose.

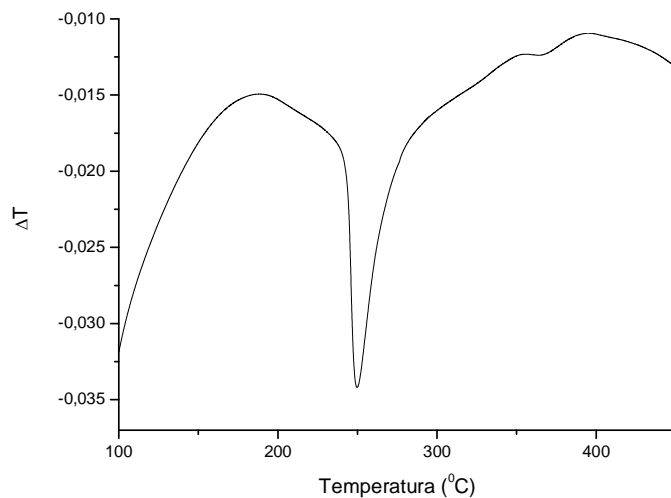


Figura 36: Curva DTG do sulfato de acetato de celulose.

A partir da curva termogravimétrica da amostra de sulfato de acetato de celulose, observa-se uma perda de massa inicial atribuída à dessorção de água a partir da estrutura

do polissacarídeo, que correspondeu a uma perda de massa de 7,6%. O segundo e o terceiro evento podem ser observados entre 240 ° a 282 °C e 300 ° a 384 °C, respectivamente, os quais correspondem aos processos de degradação como despolimerização e decomposição da unidade de glicose. Esses dois processos de degradação juntos somam 65,4% de perda de massa. Um quarto evento ocorre entre 385 ° e 591 °C e é atribuído a carbonização dos produtos degradados à cinza. Observou-se aproximadamente 16% do resíduo em 600 °C.

A degradação térmica do acetato de celulose é reportada na literatura como ocorrendo em três estágios [17]. Da temperatura inicial de varredura, temperatura ambiente, a temperatura próxima de 100 °C ocorre evaporação de água absorvida no material. A segunda etapa ocorre entre 330 ° e 500 °C, principal faixa de degradação térmica do material onde ocorre a degradação das cadeias do acetato de celulose e saída de matéria volátil. Próximo de 500 °C e em temperaturas superiores ocorre a carbonização dos produtos degradados a cinzas, que corresponde à terceira etapa da degradação térmica dos acetatos de celulose.

Analisando a curva DTG para o sulfato de acetato de celulose observa-se um máximo de taxa de perda de massa próximo a 250 °C e outro bem menos pronunciado em aproximadamente 360 °C. Essa última temperatura está dentro da faixa de temperatura de degradação dos materiais acetilados. Nessa faixa de temperatura, ocorre a cisão das ligações glicosídicas, clivagem do anel glicosídico e volatilização do grupo acetato na forma de ácido acético. Ocorre também a formação de produtos insaturados como mostra o mecanismo ilustrado na Figura 37 [17]. Porém a degradação em 250 °C, não aparece para materiais acetilados, indicando que o material em estudo não pode ser apenas um acetato de celulose e que essa degradação é possivelmente atribuída à incorporação de grupos sulfatos nas unidades glicosídicas.

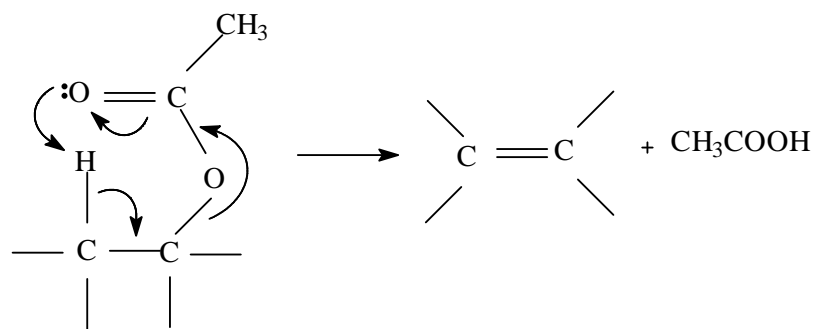


Figura 37: Mecanismo proposto para a formação de ácido acético [17].

IV.3- Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil

Soluções aquosas de sulfato de acetato de celulose foram testadas como aditivo em argamassas de cimento Portland. A solução com maior concentração que se consegue produzir para a amostra de SAC é de 3% m/m. Concentrações menores não são suficientes para um aumento da viscosidade do meio. As razões polímero/cimento avaliadas foram 0,20%, 0,60% e 1,00% (m/m), as quais estão dentro da faixa recomendada comercialmente, que é entre 0,05% e 1,20% [45]. Para esse propósito, foi avaliada a trabalhabilidade (através da medida do índice de consistência), resistência mecânica à compressão e resistência potencial de aderência à tração em relação a uma referência, ou seja, sem a solução de sulfato de acetato de celulose.

IV.3.1- Índice de Consistência

O aumento na trabalhabilidade da argamassa foi avaliado através do índice de consistência (IC), apresentado na Tabela 10. As medidas do IC foram feitas em triplicata, tanto para as amostras de referências, quanto para as com polímero.

Tabela 10: Resultados de Índice de Consistência.

Amostra	Consistência (mm)
Referência 1	180,6 ± 0,1
SAC 0,20%	204,6 ± 3,1
Referência 2	163,6 ± 0,2
SAC 0,60%	176,3 ± 0,1
Referência 3	168,1 ± 0,2
SAC 1,00%	254,4 ± 1,1

A adição das soluções aquosas de sulfato de acetato de celulose nas razões 0,20%, 0,60% e 1,00% (m/m) polímero/cimento, resultou em um aumento de 13,30%, 13,80% e 51,30%, respectivamente no IC, quando comparados às referências. Esse aumento se deve a melhora na mistura dos componentes da argamassa devido à melhor lubrificação do sistema, que se baseia possivelmente em fenômenos de adsorção do polieletrólito pelas partículas de cimento. Neste processo, o polieletrólito com grupos sulfônicos ligados à cadeia se adsorve às partículas de cimento conferindo a estas, carga líquida negativa. A adsorção do polímero às partículas de cimento provoca além da repulsão eletrostática, repulsão estérica devido ao grande comprimento das cadeias poliméricas adsorvidas, conforme mostrado na Figura 38. Esses dois efeitos combinados impedem a floculação do sistema cimentício, favorecendo a dispersão em água das partículas de cimento, melhorando assim a fluidificação e a trabalhabilidade do sistema [45, 46, 48, 63]. O maior desempenho da solução 1,00% ocorre possivelmente devido à maior concentração de polímero e por consequência a maior quantidade de polieletrólito presente no sistema cimentício.

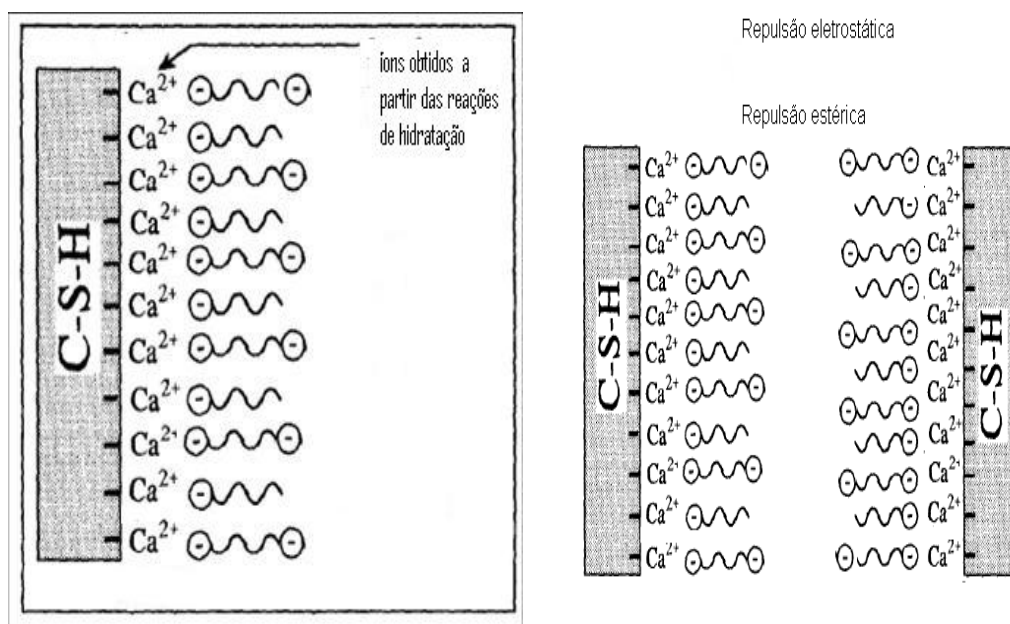


Figura 38: Mecanismo de ação do SAC no sistema cimentício.

Vale ressaltar que para todas as razões estudadas observa-se um aspecto homogêneo, uma maior coesão e fluidificação da argamassa com SAC em comparação às argamassas de referências. A Figura 39 mostra as argamassas depois do ensaio de índice de consistência, para a razão polímero/cimento 1,00%.

Com o uso do polímero, verifica-se que a viscosidade da mistura aumenta e a mesma começa a apresentar um aspecto coesivo, “pegajoso”. 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 e as partículas de cimento [13].

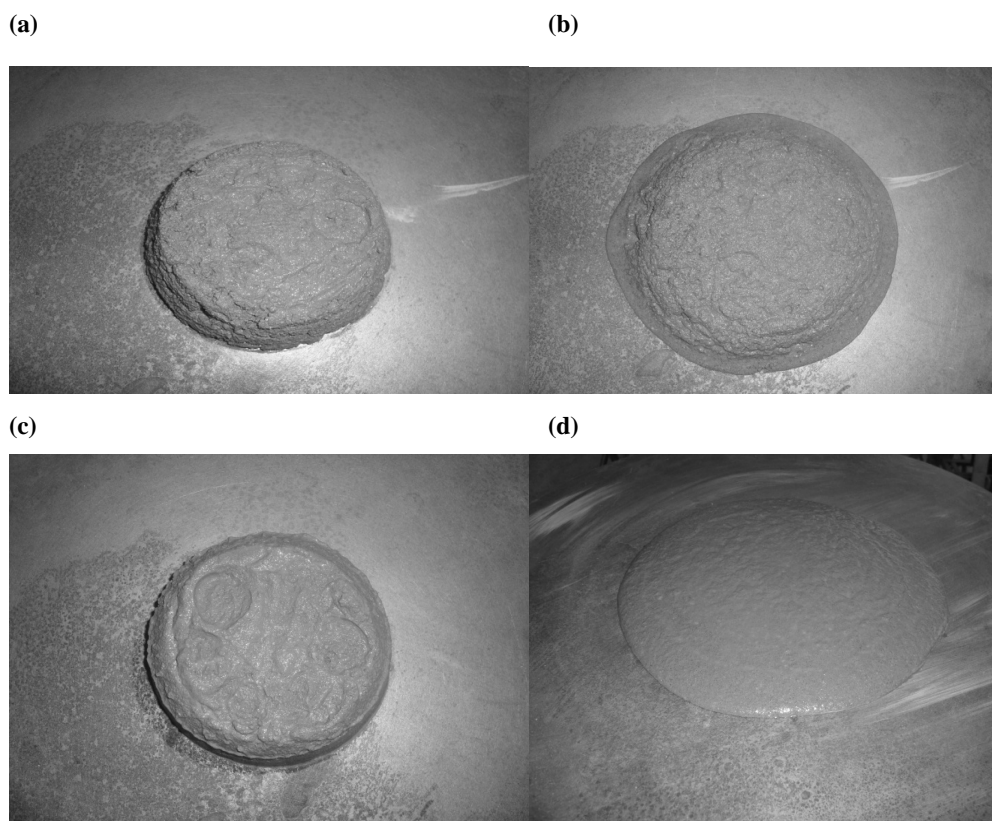


Figura 39: Ensaio de índice de consistência: Argamassa referência (a) antes e (b) após o ensaio e argamassa com o polímero (1,00%) (c) antes e (d) após o ensaio.

A trabalhabilidade da argamassa influencia diretamente nas condições de manipulação da mesma, facilitando a sua aplicação. Na Figura 40, observa-se a maior trabalhabilidade da argamassa com sulfato de acetato de celulose em relação à referência, que visivelmente se apresenta com um aspecto mais arenoso, menos disperso e fluido, em comparação à argamassa com o polímero.

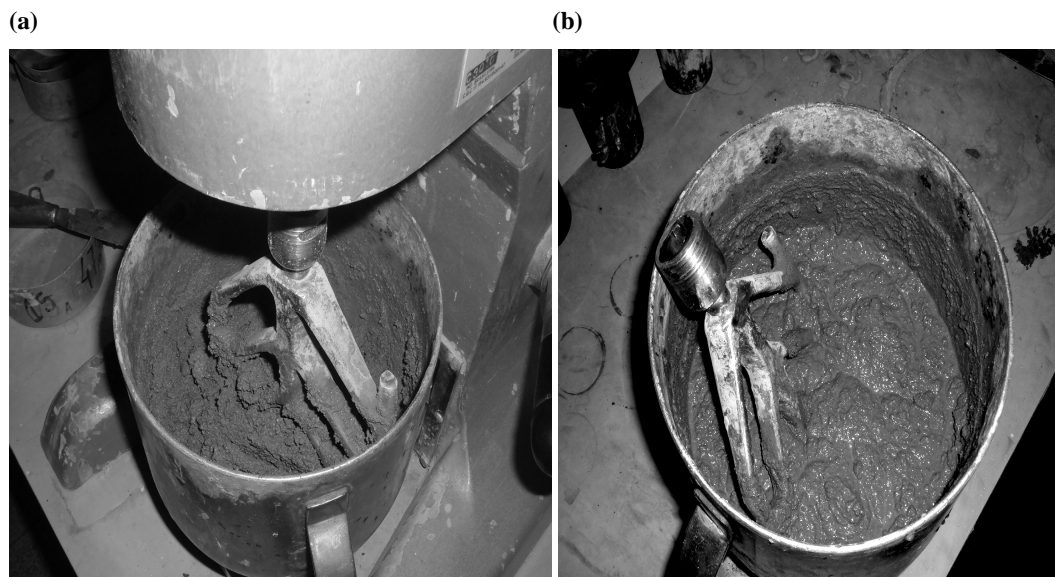


Figura 40: Análise da trabalhabilidade da (a) Argamassa sem adição de polímero (referência) e (b) Argamassa com polímero (SAC 1,00%) após serem preparadas no misturador mecânico.

IV.3.2- Resistência Mecânica à Compressão

A Resistência Mecânica dos corpos-de-prova com polímero foi avaliada. Os resultados obtidos após 7 e 28 dias de cura normal estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Avaliação dos valores de Resistência à Compressão das argamassas referências e com o polímero.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
Referência 1	13,01 ± 0,48	16,09 ± 0,30
SAC 0,20%	13,83 ± 1,19	16,12 ± 0,27
Referência 2	12,88 ± 2,09	16,99 ± 1,50
SAC 0,60%	13,37 ± 3,84	17,04 ± 0,27
Referência 3	10,72 ± 1,04	13,02 ± 0,60
SAC 1,00%	5,27 ± 0,29	8,22 ± 0,83

O uso do sulfato de acetato de celulose como aditivo levou a um ligeiro aumento na resistência mecânica à compressão para as razões polímeros/cimento de 0,20% e 0,60%, enquanto que para a razão de 1,00% a resistência mecânica apresentou uma redução significativa. Com as dosagens de polímero de 0,20% e 0,60% teve-se um aumento de 6,27% e 3,84% aos 7 dias de cura e de 0,18% e 0,31% aos 28 dias de cura, respectivamente, na resistência mecânica à compressão e para a razão de 1,00% teve-se uma redução de 50,84% e 36,87% aos 7 e 28 dias de cura respectivamente, na resistência mecânica à compressão. A melhora no processo de dispersão das partículas de cimento, com a adição do polímero, favorece a formação dos compostos de hidratação do cimento responsáveis pelo ganho de resistência [48], nos corpos-de-prova com 0,20 e 0,60% (m/m) polímero/cimento. A diminuição da resistência mecânica para a razão polímero/cimento de 1,00% é justificada pela maior porosidade dos corpos-de-prova com essa relação, em comparação com os demais. Isso porque existe uma relação fundamental inversa entre porosidade e resistência, ou seja, quanto maior a porosidade da argamassa menor será sua resistência mecânica a compressão [46].

IV.3.3- 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 12.

Tabela 12: Resistência Potencial de Aderência à Tração das argamassas referências e com o polímero.

Amostra	Resistência Potencial de aderência à tração (MPa)
Referência 1	0,80 ± 0,08
SAC 0,20%	0,82 ± 0,08
Referência 2	0,57 ± 0,19
SAC 0,60%	0,69 ± 0,20
Referência 3	0,30 ± 0,07
SAC 1,00%	0,34 ± 0,09

Com as dosagens de polímero de 0,20%, 0,60% e 1,00% obteve-se um aumento de 2,50%, 21,05% e 13,30% respectivamente, na resistência potencial de aderência à tração em relação à referência, sem o polímero. Percebe-se que a razão polímero/cimento de 0,20% não altera significativamente as propriedades adesivas da argamassa, enquanto que a razão de 0,60% teve o melhor desempenho.

O valor da resistência potencial de aderência à tração para as argamassas avaliadas estão todos na faixa de argamassas com alto desempenho encontrado na classificação de argamassas para assentamento de azulejos e revestimento de paredes e tetos, de acordo com a ABNT NBR 15258/2005 [55], onde argamassas com melhor desempenho apresentam um valor de resistência potencial de aderência à tração maior ou igual a 0,30 MPa [45].

Verifica-se, portanto, que além das mudanças na argamassa fresca descritas anteriormente, a adição de polímero à argamassa facilita o processo de assentamento no bloco e melhora a própria adesão ao substrato poroso, durante a realização do teste de aderência, conforme ilustrado na Figura 41. Analisando a figura, observa-se um aspecto homogêneo, uma maior coesão e fluidificação da argamassa com SAC em comparação à argamassa de referência. Isso acontece devido à adsorção do polieletrólito pelas partículas de cimento que confere a estas, carga líquida negativa, provocando repulsão entre as partículas de cimento favorecendo sua dispersão em água e evitando a floculação do cimento. O aditivo polimérico provoca também mudanças no estado curado com a melhora da adesão, a qual é refletida pelo aumento nas resistências potenciais de aderência à tração.

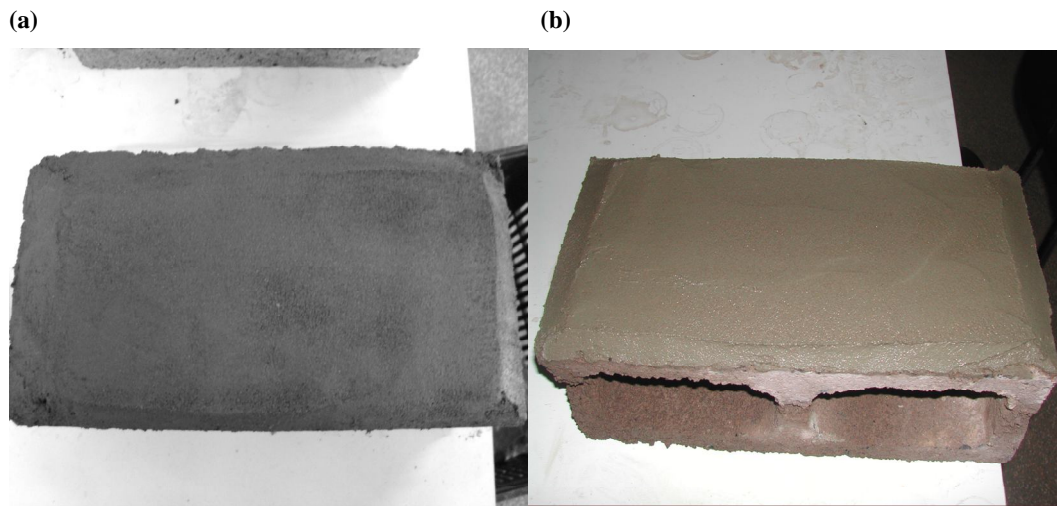


Figura 41: Avaliação da trabalhabilidade da (a) Argamassa sem adição de polímero (referência) e (b) Argamassa com polímero (SAC 1,00%) após serem aplicadas ao substrato poroso para a realização do Ensaio de Aderência à Tração.

Analisando em conjunto todos os resultados obtidos para a aplicação na construção civil, conclui-se que a melhor dosagem de sulfato de acetato de celulose avaliada foi de 0,60% polímero/cimento, visto que essa razão apresentou resultados

satisfatórios em todos os ensaios realizados. Em contrapartida, a razão de 0,20% de polímero/cimento mostrou ser adequada para promover um aumento na resistência mecânica à compressão e na trabalhabilidade do sistema, não alterando significativamente a resistência potencial de aderência à tração, enquanto que a razão de 1,00% mostrou melhorar a trabalhabilidade do sistema, a resistência potencial de aderência à tração, diminuindo, porém a resistência mecânica à compressão consideravelmente. A melhor relação polímero/cimento encontrada nesse estudo é a mesma escolhida por Fu e Chung [64] como a melhor dosagem para o uso da metilcelulose como aditivo em ensaios, visto que foi a dosagem que apresentou uma significativa melhoria em um parâmetro desejado, com uma alteração negativa de pouca significância em relação ao outro parâmetro físico importante no sistema, tal como a resistência à compressão.

O Grupo de Reciclagem de Polímeros da Universidade Federal de Uberlândia (GRP-UFU) vem estudando também, a aplicação de outro derivado celulósico, obtido da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, como aditivo para argamassas na construção civil. Para esse estudo foi utilizado uma suspensão aquosa de metilcelulose na razão polímero/cimento 0,60% (m/m) [45]. A adição da suspensão aquosa de metilcelulose resultou em um aumento de 40,37% no IC e de 27,70% na resistência potencial de aderência à tração da argamassa, quando comparado à referência, sem o polímero. Um aspecto importante para explicar esses aumentos é a melhora na mistura dos componentes da argamassa, devido à melhor lubrificação do sistema com o polímero. Já a resistência mecânica a compressão dos corpos de prova com metilcelulose, diminuiu 32,14% aos 7 dias de cura e 48,63% aos 28 dias de cura, em comparação à referência.

Os resultados de IC e das propriedades adesivas da argamassa contendo metilcelulose, têm se mostrado melhores do que os resultados obtidos como o sulfato de acetato de celulose, para o qual o IC e a resistência potencial de aderência à tração da argamassa com o polímero aumentam 13,80% e 21,05%, respectivamente, em relação à referência. A utilização do sulfato de acetato de celulose se justifica, porém, pelo fato de que a resistência mecânica à compressão da argamassa contendo metilcelulose diminui significativamente em relação à referência, enquanto que para o SAC a resistência mecânica da argamassa com o polímero apresenta um ligeiro aumento. Isso é importante do ponto de vista que para o SAC consegue-se uma significativa melhora no IC e nas propriedades adesivas da argamassa sem alterar negativamente um parâmetro físico importante no sistema, tal como a resistência mecânica à compressão. Além disso, o processo para a produção do SAC é mais barato do que a síntese da metilcelulose, o que influencia diretamente no preço final de mercado para o aditivo.

Capítulo V. Conclusões

A celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar é uma alternativa viável para a produção do sulfato de acetato de celulose, através da acetilação e sulfonação simultânea da celulose. Verificou-se que somente um dos derivados obtidos no processo de síntese, apresentou a banda característica de grupos sulfato (807 cm^{-1}) no espectro de infravermelho, sendo então o derivado sulfoacetilado. Os resultados indicaram que o material em estudo apresentou um GS_{sulf} de 0,063, o que equivale a presença de 0,65% de grupos sulfato no material, responsáveis possivelmente pela solubilidade do material. Os grupos sulfato na amostra de sulfato de acetato de celulose além de deslocarem a posição do C6 para um campo mais baixo no espectro de RMN de ^{13}C , devido à desblindagem do carbono ocasionada pela incorporação desses grupos eletronegativos, fez com que o derivado apresentasse um padrão de difração de raios-X fundamentalmente amorfo, devido a presença de um halo pronunciado em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$, além de contribuir para que a viscosidade reduzida aumentasse para concentrações mais diluídas (abaixo de 1 mg/mL).

Além disso, a boa solubilidade do derivado sulfoacetilado, atribuída à contribuição dos grupos sulfatos, permitiu a sua aplicação como aditivo para argamassas na construção civil. Baseado nos resultados dos ensaios verificou-se que a melhor razão polímero/cimento a ser utilizada é de 0,60% m/m, visto que para essa dosagem houve uma melhora significativa nos valores de consistência, resistência potencial de aderência à tração da argamassa e um pequeno aumento nos valores de resistência mecânica a compressão em relação ao valor da argamassa sem o polímero. Esses resultados indicam que o sulfato de acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar, pode ser eficientemente usado como aditivo melhorador da trabalhabilidade e das propriedades adesivas da argamassa.

Capítulo VI. Propostas para trabalhos futuros

- Testar novas concentrações do sulfato de acetato de celulose na construção civil, a fim de se efetuar uma varredura mais precisa em torno da razão polímero/cimento de 0,60% (m/m);
- Realizar os ensaios na construção civil alterando o tipo de cimento empregado na preparação da argamassa e o substrato empregado na realização dos testes de aderência;
- Efetuar a síntese do sulfato de acetato de celulose usando o ácido sulfúrico fumegante como agente sulfonante, e posteriormente aplicá-lo como aditivo para argamassas e concretos na construção civil.

Capítulo VII. Trabalhos oriundos dessa dissertação

- Aplicação do sulfoacetato de celulose obtido do bagaço de cana-de-açúcar como aditivo na construção civil, in: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, Foz do Iguaçu-PR, Brasil, 13 a 17 de outubro de 2009; (em anexo)

- Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as additive in mortars, Polymer Bulletin, submetido, 2010; (em anexo)

Capítulo VIII. Referências Bibliográficas

- [1] FRANCO, M. M. Aplicação de técnicas de análise espacial para a avaliação do potencial de produção de eletricidade a partir de sub-produtos da cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. 2008, 180 f.. Dissertação (Mestrado em Planejamentos de Sistemas Energéticos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [2] http://pt.engormix.com/MA-avicultura/noticias/minas-ultrapassa-parana-producao_15192.htm, (acessado em 16/07/09).
- [3] CONAB – Companhia nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, dezembro/2009. Brasília, 2009.
- [4] <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=25930> , (acessado em 16/07/09).
- [5] GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II). 2007, 203 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- [6] SARMIENTO, C. R. Argamassa de cimento reforçada com fibras de bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização como material de construção. 1996, 120 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [7] RABELO, S. C. Avaliação de desempenho de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar. 2007, 180 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [8] Brazilian Symposium Chemistry Lignins and other Wood Components. 6, 1999, Guaratinguetá – SP, Brasil: Livro de Resumos. Preparation of sugarcane bagasse hydrolysates for alcoholic fermentation by yeasts.

- [9] International Non-Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference. 3, 1996, Pequim, China. Pulp and paper development from sugar cane bagasse. P. 231-240.
- [10] RODRIGUES FILHO, G., DA CRUZ, S. F., PASQUINI, D., CERQUEIRA, D. A., PRADO, V. S., ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, 177, 225–231, 2000.
- [11] VIEIRA, R. G. P. Síntese e caracterização da metilcelulose a partir da metilação heterogênea do bagaço de cana-de-açúcar. 2004. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [12] D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica, São Paulo, IPT, 1988.
- [13] VIEIRA, J. G. Síntese e caracterização da metilcelulose, a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para utilização como aditivo na construção civil. 2009, 81 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [14] EDGAR, K. J.; BUCHANAN, C. M.; DEBENHAM, J. S.; RUNDQUIST, P. A.; SILLER, B. D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advance in cellulose ester performance and application *Progress. Polymer Science*, 26, 1605- 1688, 2001.
- [15] MEIRELES, C. S. Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados. 2007, 80 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [16] SALIBA, E. O. S., RODRIGUEZ, N. M., MORAIS, S. A. L., VELOSO, D. P. Ligninas-Métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, 31, 917-928, 2001.

- [17] MONTEIRO, D. S. Reciclagem química do jornal para a produção de membranas de acetato de celulose pelo processo de acetilação homogêneo. 2007, 76 f.. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [18] SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C., RUBIRA, A. F. Aplicação de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, 32, p. 661-671, 2009.
- [19] KOSAKA, P. M. Aplicações e caracterização de ésteres de celulose. 2007, 151 f.. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [20] RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., VIEIRA, J. G., MEIRELES, C. S., CERQUEIRA, D. A., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L., MESSADEQ, Y. Characterization of methylcellulose produced from sugar cane bagasse cellulose: Crystallinity and thermal properties. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 205-210, 2007.
- [21] RODRIGUES FILHO, G., SILVA, R. C., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., OTAGURO, H. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 516-522, 2005.
- [22] MEIRELES, C. S., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., ZENI, M., MELLO, K. Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, IV, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 909-914, 2007.
- [23] CERQUEIRA, D. A., RODRIGUES FILHO, G., ASSUNÇÃO, R. M. N., MEIRELES, C. S., TOLEDO, L. C., ZENI, M., MELLO, K., DUARTE, J. Characterization of cellulose triacetate membranes, produced from sugarcane bagasse, using PEG 600 as additive. *Polymer Bulletin*, 60, 397 – 304, 2008.

- [24] OLIVEIRA, G. C. Síntese e caracterização de metilcelulose a partir da reciclagem química do jornal para uso na indústria da construção civil. 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [25] SHAIKH, H. M., PANDARE, K. V., NAIR, G., VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 76, 23-29, 2009.
- [26] WANG, ZHAO-MEI, LI, L., XIAO, KAI-JUN, WU, JIAN-YONG. Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technology*, 100, 1687-1690, 2009.
- [27] NASCIMENTO, B.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO R. M. N.; FRIGONI, E. S.; REIS, E. C.; MEIRELES, C. S.; Congresso Brasileiro de Polímeros. 8, 2005, Águas de Lindóia - S.P, Brasil. Síntese e caracterização de sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar. P. 425-426.
- [28] GOHDES, M.; MISCHINICK, P. Determination of substitution pattern in the polymer of cellulose sulfates. *Carbohydrate Research*, 309, 109-115, 1998.
- [29] CHAUVELON, G., BULÉON, A., THIBAUT, JEAN-FRANÇOIS, DOUBLIER, JEAN-LOUIS, SAULNIER, L. Preparation of sulfoacetate derivatives of cellulose by direct esterification. *Carbohydrate Research*, 338, 743 – 750, 2003.
- [30] THOMAS, M., CHAUVELON, G., LAHAYE, M., SAULNIER, L. Location of sulfate groups on sulfoacetate derivatives of cellulose. *Carbohydrate Research*, 338, 761 – 770, 2003.
- [31] AIKHOHODZAEV, B. I.; INOYATOVA, A. KH.; BERENSHTEIN, YE. I. *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 24, 1317-1321, 1982.

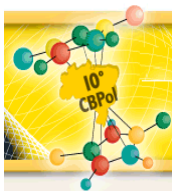
- [32] CHAUVELON, G., BULÉON, A., THIBAUT, JEAN-FRANÇOIS, DOUBLIER, JEAN-LOUIS, SAULNIER, L. Rheological properties of sulfoacetate derivatives of cellulose. *Carbohydrate Research*, 338, 751-759, 2003.
- [33] SILVA, A. C. Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose. 2002, 145 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo.
- [34] Workshop: Reciclagem de resíduos como materiais de construção civil. 1996, São Paulo, Brasil. Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos.
- [35] Tecnologia de edificações. 1988, São Paulo, Brasil. Utilização de sub-produtos e resíduos na indústria da construção civil.
- [36] VALLE, C. E. Qualidade ambiental: o desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente. São Paulo, 1995.
- [37] ZHAO, X., PENG, F., CHENG, K., LIU, D. Enhancement of the enzymatic digestibility of sugarcane bagasse by alkaliki-peracetic acid pretreatment. *Enzyme and Microbial Technology*, 44, 17-23, 2009.
- [38] MARTIN, C., KLINKE, H. B., THOMSEN, A. B. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse. *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 426-432, 2007.
- [39] KHAN, M. A., ASHRAF, S. M., MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 24, 485-493, 2004.
- [40] LAVARACK, B. P., GRIFFIN, G. J., RODMAN, D. The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. *Biomass and Bioenergy*, 23, 367-380, 2002.

- [41] GURGEL, L. V. A., de FREITAS, R. P., GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, 74, 922–929, 2008.
- [42] SHAIKH, H. M., PANDARE, K. V., NAIR, G., VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 76, 23–29, 2009.
- [43] LIU, C. F.; SUN, R. C.; ZHANG A. P.; REN, J. L. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Polymers*, 68, 17-28, 2007.
- [44] GÁMEZ, S.; CABRIALES, J. J. G; RAMIREZ, J. A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Study of hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Journal of Food Engineering*, 74, 78-88, 2006.
- [45] VIEIRA, J. G., OLIVEIRA, G. C., FILHO, G. R., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., SILVA, W. G., MOTTA, L. A. C. Production, characterization and evaluation of methylcellulose from sugarcane bagasse for applications as viscosity enhancing admixture for cement based material. *Carbohydrate Polymers*, 78,779-783, 2009.
- [46] METHA, P., MONTEIRO, J. M. P. *Concreto - Estrutura, Propriedades e Materiais*, São Paulo, Ed. Pini, 1994.
- [47] NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*, São Paulo, Ed. Pini, 2 ° edição, 1997.
- [48] ROYER, B., ASSUNÇÃO, R. M. N.; FILHO, G. R.; MOTTA, L. A. C. Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado (PSSNa) como Aditivo em Argamassas e Concretos de Cimento Portland CPV32. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 63-67, 2005.

- [49] OHAMA, Y. Polymer-based admixtures. *Cement and Concrete Research*, 20, 189-212, 1998.
- [50] VIEIRA, M. C., KLEMM, D., EINFELDT, L., ALBRECHT, G. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. *Cement and Concrete Research*, 35, 883 – 890, 2005.
- [51] SILVA, D. A., MONTEIRO, P. J. M. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analysed by soft X-ray transmission microscopy. *Cement and Concrete Research*, 36, 1501 – 1507, 2006.
- [52] VIEIRA, R. G. P., FILHO, G. R., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., VIEIRA, J. G., OLIVEIRA, G. S. Synthesis and characterization of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 67, 182–189, 2007.
- [53] FILHO, G. R., MONTEIRO, D. S., MEIRELES, C. S., ASSUNÇÃO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., BARUD, H. S., RIBEIRO, S. J. L., MESSADEQ, Y. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, 73, 74–82, 2008.
- [54] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência á compressão, Rio de Janeiro, 1996.
- [55] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15258/2005: Argamassa para revestimento de paredes e tetos. Determinação da resistência potencial de aderência a tração, Rio de Janeiro, 2005.
- [56] MORAIS S. A. L., NASCIMENTO, E. A., MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus Oocarpa* parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Arvore*, 29, 461-470, 2005.

- [57] PIETROBON, V. C. Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais. 2008, 66 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- [58] GOUVEIA, E. R., do NASCIMENTO, R. T., SOUTO-MAIOR, A. M., ROCHA, G. J. M. Validação da metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, 32, p. 1500-1503, 2009.
- [59] CARASCHI, J. C., CAMPANA FILHO, S. P., CURVELO, A. P. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3, 24-29, 1996.
- [60] FELÍCIO, R., DEBONSI, H. M., YOKOYA, N. S. 4-(Hidroximetil)-Benzenossulfonato de Potássio: Metabólico inédito isolado da alga marinha *Bostrychia tenella* (Rhodomelaceae, Cetamiales). *Química Nova*, 31, 837-839, 2008.
- [61] DOYLE, S., PETHRICK, R. A., HARRIS, R. K., LANE, J. M., PACKER, K. J., HEATLEY, F. ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of cellulose acetate in the solution and solid states, *Polymer*, 27, 19-24, 1986.
- [62] CERQUEIRA, D. A. Determinação de um novo valor para a entalpia de fusão do cristal perfeito de acetato de celulose. 2006, 70 f.. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- [63] ASSUNÇÃO, R. M. N.; ROYER, B.; FILHO, G. R.; OLIVEIRA, J. S.; MOTTA, L. A. C. Synthesis, Characterization, and Application of the Sodium Poly(styrenesulfonate) Produced from Waste Polystyrene Cups as an Admixture in Concrete. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1534–1538, 2005.
- [64] FU, X., CHUNG, D. D. L. Effects of silica fume, latex, methylcellulose, and carbon fibers on the thermal conductivity and specific heat of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 27, 1799–1804, 1997.

Anexos



APLICAÇÃO DO SULFOACETATO DE CELULOSE OBTIDO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADITIVO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Bárbara Nascimento^{1*}, Guimes R. Filho¹, Daniel A. Cerqueira¹, Elaine S. Frigoni¹, Heline M. Soares¹, Leila A. C. Motta², Wanderly G. Silva², Rosana M. N. de Assunção³, Geandre C. Oliveira⁴

^{1*} Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia-MG – barbaraquimica@yahoo.com.br

² Faculdade de Engenharia Civil - Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia-MG

³ Faculdade de Ciências Integradas do Pontal - FACIP, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Campus do Pontal, Ituiutaba-MG

⁴ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Campus Uberaba, Uberaba-MG

Neste trabalho foi investigada a modificação química do bagaço da cana-de-açúcar para a produção de um material que possa ser aplicado como aditivo para argamassas de cimento Portland (CPV ARI) na construção civil. A avaliação do sulfoacetato de celulose como aditivo foi baseada em ensaios de fluidez e resistência mecânica à compressão de corpos-de-prova. O material mostrou-se como um bom plastificante para argamassas, visto que melhora a sua consistência sem modificar a resistência mecânica da mesma.

Palavras-chave: *sulfoacetato de celulose, aditivo, argamassa, cimento.*

Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as additive in civil construction

In this work was investigated the chemical modification of the sugarcane bagasse for the production of a material that can be used as admixture agent in mortars of Portland cement (CPV ARI) in civil construction. The evaluation of cellulose sulfoacetate as additive was based on results of fluidity and mechanical strength to compression of hardened mortar. The material behaved as a good plasticizing agent to mortars, as it increases the consistency index without considerable changes in the compressive strength.

Keywords: *Cellulose sulfoacetate, admixture, mortar, cement*

Introdução

A utilização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais vem despertando grande interesse devido a sua abundância e pelo fato de existirem muitas reservas renováveis [1]. Outras vantagens do uso das fibras naturais presentes na biomassa estão associadas à sua biodegradabilidade e à redução de densidade dos materiais produzidos a partir delas.

O bagaço da cana-de-açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira. Estima-se que, a cada ano, sobrem de 5 a 12 milhões de toneladas deste material, que corresponde a

aproximadamente 30% da cana moída. O bagaço de cana contém cerca de 40% a 50% de celulose e essa é uma das vantagens para o seu aproveitamento.

A celulose é um biopolímero hidrofílico, o que geralmente exige que modificações sejam introduzidas em sua estrutura para torná-la compatível com os materiais sintéticos e para que possa ser mais facilmente processada e utilizada para a produção de derivados de grande uso comercial, como por exemplo na produção de membranas para processos de separação, aditivos para o concreto, aplicações farmacêuticas, etc. [2-4].

Um dos derivados celulósicos para o qual não se encontra aplicações descritas na literatura é o sulfoacetato de celulose. Esse derivado pode ser obtido a partir da reação de acetilação com a concomitante reação de sulfonação da celulose, quando o ácido sulfúrico é utilizado como catalisador da reação [4,5].

A incorporação de grupos sulfato nas unidades glicosídicas confere ao derivado uma elevada solubilidade em água. Essa solubilidade se deve a contribuição dos grupos sulfato que diminui a interação intramolecular inicial presente nas cadeias justapostas de glicose (ligação de hidrogênio), a qual não permitia que a celulose fosse solubilizada, já que essas interações eram inicialmente muito fortes. A solubilidade em água é um dos parâmetros principais para o uso deste polímero na construção civil como aditivo para o concreto. Uma vez que aditivos plastificantes para argamassas e concreto aumentam a trabalhabilidade dos sistemas no estado fresco, o que permite empregar menor quantidade de água para a preparação do concreto (concreto mais resistente) e/ou diminuir a quantidade de cimento empregada em uma obra (menor custo e diminuição de efeitos danosos devido a elevada liberação de calor durante a hidratação do concreto). As propriedades tensoativas de alguns polímeros permitem a melhora nos processos de dispersão de partículas, como as partículas de cimento, por exemplo, melhorando a trabalhabilidade das misturas [6, 7].

A viabilidade da produção do sulfoacetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar já foi demonstrada conforme trabalho anterior [5]. No presente trabalho, o sulfoacetato de celulose foi aplicado na área da construção civil como um aditivo para argamassas.

Experimental

Obtenção da celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar

A celulose do bagaço de cana foi obtida a partir do processo de polpação do bagaço de cana-de-açúcar com a metodologia descrita na referência [8]. Esta metodologia utiliza um tratamento prévio com hidróxido de sódio 0,25M por 18 horas e um posterior refluxo com a mistura etanol/ácido nítrico (80%/20%, v/v), por 3 horas.

Síntese do sulfoacetato de celulose

A celulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar foi sulfoacetilada de acordo com a metodologia descrita na referência [5] que é uma adaptação do procedimento de Chauvelon et al [9].

Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O material, na forma de pó, foi preparado na configuração de pastilhas de KBr, na proporção de 1:100 (m/m) e analisado em um equipamento Shimadzu IRPrestige-21 com resolução de 4 cm^{-1} e 28 varreduras.

Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil

Preparou-se uma argamassa feita de cimento Portland CPV ARI de acordo com a norma técnica brasileira NBR 7215 [10]. A argamassa foi preparada a partir da mistura dos componentes, cimento, areia e água, na proporção de 1000 g, 3930 g e 700 g respectivamente.

A partir das quantidades descritas acima, foram moldados 6 corpos-de-prova cilíndricos, com dimensões aproximadas de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro, para a argamassa de referência e 6 corpos-de-prova para a argamassa com o aditivo. Para a preparação dos corpos-de-prova com aditivo, mantiveram-se as mesmas proporções dos componentes da mistura, adicionando-se uma solução de sulfoacetato de celulose com concentração 0,6%.

No preparo das amostras com sulfoacetato de celulose fez-se um desconto de 40% na quantidade de água adicionada, isto significa que a água adicionada durante a preparação da argamassa foi menor do que 700 g, já que foram considerados 60% do conteúdo de água presente na solução.

A consistência das argamassas foi medida usando-se uma mesa para determinação do índice de consistência, de acordo com a norma técnica NBR 7215 [10]. A argamassa após a preparação foi colocada em uma forma troncocônica sobre uma mesa plana com uma manivela. Após o preenchimento, a forma foi retirada e em seguida a manivela da mesa foi movimentada 30 vezes por 30 s. O diâmetro da argamassa após o ensaio foi medido.

A resistência à compressão da argamassa foi determinada através da média dos resultados dos ensaios de 3 corpos-de-prova de cada uma das argamassas aos 7 e 28 dias de cura. A escolha destas idades da argamassa foi feita em relação aos processos de hidratação da argamassa e conseqüentemente ao ganho de resistência à compressão durante estes tempos.

Os testes de resistência à compressão foram realizados em uma máquina de ensaio mecânico de compressão Emic DL60000, onde 3 corpos-de-prova de referência sem aditivo e 3 corpos-de-prova com aditivo foram rompidos em cada uma das idades.

Resultados e Discussão

FTIR

O espectro de infravermelho do sulfoacetato de celulose na forma de pó pode ser visto na figura 1.

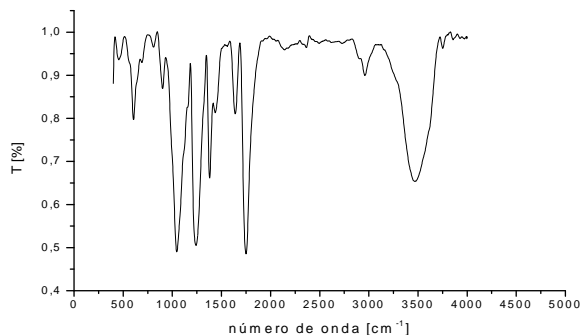


Figura 1 - FTIR do sulfoacetato de celulose

Analisando a figura 1 pode-se observar que houve a sulfonação do material pela presença da banda de grupos sulfatos localizada por volta de 1238 cm^{-1} (banda de um éster de sulfato atribuída aos estiramentos $\text{S}=\text{O}$ e $-\text{COSO}_3$ no infravermelho do sulfato de celulose [11]) e pela presença da banda característica dos grupos sulfatos que está localizada entre 800 e 820 cm^{-1} . Esta última banda citada está relacionada com a localização dos grupos sulfatos no C(6) do anel glicosídico [12].

Pode-se observar também, que houve uma acetilação do material através da intensa banda dos grupos carbonila por volta de 1750 cm^{-1} . Esses resultados confirmam a acetilação e a sulfonação do material, ou seja, houve uma substituição dos H das hidroxilas da celulose pelos grupos acetil e sulfato.

Comparando o espectro da figura 1 com o espectro do sulfoacetato de celulose já apresentado em trabalho anterior [5], verifica-se que a visualização de algumas bandas torna-se mais clara no espectro da figura 1. Isso pode ser explicado pelo estudo de procedimento que foi realizado, conseguindo-se então separar o derivado celulósico do acetato de sódio, obtido também na síntese, com mais eficiência. Esse resíduo poderia influenciar na visualização das bandas do espectro. Por exemplo, na região de 400 a 700 cm^{-1} observa-se uma diferença estrutural importante entre o espectro obtido atualmente e o espectro anterior, sendo que no material obtido após o estudo (Figura 1) a região apresenta uma melhor definição. Esta região é relacionada com as estruturas do material referentes às absorções dos grupos hidroxilas e, portanto, nos derivados refletem as substituições que foram realizadas.

Estudo da aplicação do sulfoacetato de celulose como aditivo na construção civil

Avaliou-se a consistência da argamassa, obtendo-se abatimento do tronco de cone de 160,80 mm para a argamassa - referência e 176,90 mm para a argamassa aditivada. Com base nesses resultados, pode-se perceber que a adição do polímero resultou em um aumento de 10% na consistência plástica da argamassa. Sabe-se que a quantidade de água, utilizada na preparação da argamassa, está diretamente relacionada ao índice de consistência, ou seja, mais água, maior trabalhabilidade da argamassa fresca [13].

Foi realizada também uma avaliação da resistência à compressão das argamassas com aditivo, no período de 7 e 28 dias de cura. Os valores de resistência encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Avaliação dos valores de resistência à compressão de cimento CPV ARI.

Argamassa	Resistência à compressão (MPa)	
	7 dias	28 dias
Referência	17,76($\pm 0,5$)	24,88($\pm 0,9$)
Sulfoacetato de celulose	17,92($\pm 0,9$)	21,15($\pm 2,0$)

Com base nos resultados da Tabela 1, pode-se perceber que aos 7 dias de idade, os valores de resistência à compressão para os corpos de prova com aditivo e para os sem aditivo (referência), foram praticamente iguais. Enquanto que para 28 dias de idade, a referência apresentou um valor um pouco maior que a argamassa aditivada. Esse aumento se explica pela formação de pequenos poros na argamassa com aditivo, visto que existe uma relação fundamental inversa entre porosidade e resistência, ou seja, quanto maior a porosidade da argamassa menor será sua resistência mecânica à compressão [14]. Entretanto, essa diferença não é tão significativa quando comparado ao benefício obtido na trabalhabilidade da amostra.

Conclusão

O sulfoacetato de celulose mostrou-se como um bom aditivo plastificante visto que aumentou a consistência da argamassa sem provocar variações consideráveis na resistência à compressão, indicando que a sua utilização como aditivo pode ser considerada viável.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, “Projeto Casadinho” (UFU/UFMG/UFMS 620181/2006-0), à FAPEMIG, e à FINEP/SEBRAE convênio 0535/07 Ref. 3119/06, pelo apoio financeiro. Nascimento agradece à CAPES pela bolsa de mestrado e Cerqueira pela bolsa de doutorado com

Sandwich/Coimbra-Portugal BEX0368/07-5. Soares agradece pela bolsa PIBIC CNPq Projeto A-026/2007 e Frigoni agradece pela bolsa PIBIC FAPEMIG Projeto A-022/2007.

Referências Bibliográficas

1. R.M. Rowell; D.F. Caulfield; G. Chen; W.D. Ellis; R.E. Jacobson in Proceedings of Second International Symposium on Natural Polymer and Composites, Atibaia, 1998, 11.
2. A. Gandini; S.L. Aggarwall in Comprehensive Polymer Science, S. Russo, Ed.; Pergamon Press, Oxford, 1992, Supp. 1, 527.
3. G.R. Filho; R.G.V. Português; C.S. Meireles; R.M.N. Assunção; J.G. Vieira Carbohydrate Polym. 2007, 67, 182.
4. M. Gohdes; P. Mischinick Carbohydrate Res. 1998, 309, 109.
5. B. Nascimento; G.R. Filho; R. M. N. de Assunção; E. S. Frigoni; É. C. Reis; C. S. Meireles in: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, 2005, 425.
6. E. Ott in Cellulose and Cellulose Derivatives, Ed.; Interscience Publishers, New York, 1943; Vol.5.
7. N. De Buen-Unna; G. Guevara-Nieto; J. Grau-Genesias, U.S. Patent 6 660 077, 2003; WO/2003/006397.
8. G.R. Filho; S. F. Cruz; D. Pasquini; D. A. Cerqueira; V. S. Prado; R. M. N. Assunção J. Memb. Sci. 2000, 177, 225.
9. G. Chauvelon; A. Buléon; J.F. Thibault; L. Saulnier Carbohydrate Res. 2003, 338, 743.
10. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência á compressão, Rio de Janeiro, 1996.
11. Z.M. Wang; L. Li; B.S. Zheng; N. Normakhamatov; S.Y. Guo; I. J. Biological Macromolecules 2007, 41, 376.
12. M. Thomas; G. Chauvelon; M. Lahaye; L. Saulnier Carbohydrate Res. 2003, 338, 761.
13. G. C. Oliveira; J.G. Vieira; G.R. Filho; R.M.N. de Assunção; D.A. Cerqueira; C.S. Meireles; L.A.C. Motta; A.A.F.S. Gomide in 4º International Conference on Science and Technology of Composites Materials, Rio de Janeiro, 2007.
14. P.K. Mehta; P.J.M. Monteiro in Concreto: estrutura, propriedades e materiais, Ed.; Pini, São Paulo, 1994; 44-57.



Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as additive in mortars

Journal:	<i>Polymer Bulletin</i>
Manuscript ID:	PB-10-0091
Manuscript Type:	Polymer Characterization
Date Submitted by the Author:	05-Feb-2010
Complete List of Authors:	Rodrigues Filho, Guimes; Federal University of Uberlândia, Chemistry Institute Nascimento, Barbara; Universidade Federal de Ubelândia, Instituto de Química Frigoni, Elaine; Universidade Federal de Ubelândia, Instituto de Química Soares, Heline; Universidade Federal de Ubelândia, Instituto de Química Meireles, Carla; Universidade Federal de Ubelândia, Instituto de Química; Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química Cerqueira, Daniel; Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química; Universidade de Coimbra, Departamentode Química Assunção, Rosana; Universidade Federal de Uberlândia, Chemistry; Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química Valente, Artur José; Universidade de Coimbra, Departamentode Química Carvalho, Rui; Universidade de Coimbra, Departamentode Química Motta, Leila; Federal University of Uberlândia, Faculdade de Engenharia Civil
Keywords:	cellulose sulfoacetate , additive, mortar, cement



----- Mensagem Original -----

Assunto: Polymer Bulletin
De: klapper@mpip-mainz.mpg.de
Data: Sex, Fevereiro 5, 2010 11:10 am
Para: guimes@ufu.br

05-Feb-2010

Dear Dr. Rodrigues Filho:

Your manuscript entitled "Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as additive in mortars" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in the Polymer Bulletin.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <https://mc.manuscriptcentral.com/polbul> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc.manuscriptcentral.com/polbul> .

Thank you for submitting your manuscript to the Polymer Bulletin.

Sincerely,
Polymer Bulletin Editorial Office

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](#)