



Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo

Produção e caracterização de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose

Uberaba
2019

Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo

Produção e caracterização de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira.

Co-Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Uberaba

2019

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

A689p Araújo, Arthur Tadeu Freitas de Almeida
Produção e caracterização de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose / Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo. -- 2019.
71 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2019
Orientador: Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira
Coorientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

1. Biopolímeros. 2. Polímeros. 3. Indústria de celulose. I. Cerqueira, Daniel Alves. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 577.11

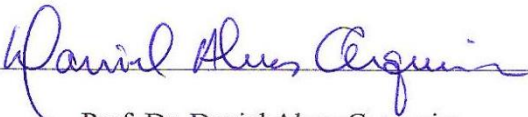
ARTHUR TADEU FREITAS DE ALMEIDA ARAÚJO

Produção e caracterização de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

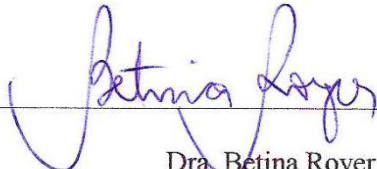
Uberaba, 04 de Fevereiro de 2019.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Daniel Alves Cerqueira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Dra. Betina Royer

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dra. Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos

Santos Ali

Instituto Federal do Triângulo Mineiro

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Daniel Alves Cerqueira, pela paciência, pelo apoio, por tirar minhas dúvidas, por sempre estar pronto quando eu precisei e por me ajudar a construir esse trabalho.

Agradeço à minha esposa, Talita Perez Araújo, por sempre estar ao meu lado me apoiando e por me ajudar em alguns experimentos no laboratório.

Agradeço ao meu Co-Orientador, Professor Dr. Luís Carlos de Moraes, pela ajuda no laboratório, pelo incentivo e por trocar ideias sempre valiosas para a construção desse trabalho.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Instituto de Química, por realizar algumas caracterizações de minhas amostras. À Dra. Betina Royer, por realizar algumas dessas caracterizações. À Professora Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção por ceder alguns dos reagentes utilizados no trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. Hernane da Silva Barud e à Universidade de Araraquara, pela medida de espectroscopia de RMN ^{13}C .

Agradeço à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química e à Rede Mineira de Química, por tornarem possível a realização deste trabalho e pela cessão de alguns reagentes.

Agradeço também à FAPEMIG e ao CNPq pelos recursos dos projetos FAPEMIG (CEX-APQ-00757-13) e CNPq (448746/2014-0) para a aquisição de alguns materiais que foram utilizados neste trabalho.

RESUMO

Polímeros são materiais presentes em quase todas as áreas de atuação humana. Porém, muitos polímeros são oriundos de fontes não renováveis e podem gerar resíduos tóxicos no seu processamento, o que agride o meio ambiente. Uma alternativa mais sustentável é a substituição desses materiais por outros que sejam ambientalmente adequados. Os biopolímeros são materiais naturais e biodegradáveis, portanto são um atrativo para a substituição de polímeros sintéticos.

A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra. Ela está presente na parede celular da maioria dos vegetais como um importante elemento estrutural. É um polímero linear, neutro, com alta massa molar e apresenta regiões cristalinas e também fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Devido a tais características o processamento da celulose se torna difícil.

Polieletrólitos geralmente são polímeros sintéticos e empregados em diversas áreas, tais como: tratamento de efluentes, produção de papel, em indústrias químicas, de alimentos, de cosméticos e farmacêuticos, de petróleo e indústrias têxteis. Esses materiais apresentam cargas ao longo de sua estrutura, podendo ser catiônicos, aniônicos ou anfóteros.

Neste trabalho foram testadas várias fontes de celulose, tais como bagaço de cana-de-açúcar, acetato de celulose comercial e metilcelulose comercial, a fim de realizar a sua solubilização e posteriormente reagir com um agente quaternizante, para dar origem a um polieletrólito catiônico que seja biodegradável. O agente quaternizante utilizado foi o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA).

Das fontes testadas, apenas a celulose do bagaço de cana-de-açúcar, a qual sofreu um tratamento prévio para a redução de sua massa molar (CBCA/AD), conseguiu ser solubilizada no sistema solvente LiOH/ureia. E após proceder à reação de quaternização ou cationização dessa amostra o material mostrou-se solúvel em água a temperatura ambiente.

Para a reação de quaternização em que se empregou a metilcelulose comercial (MCC), que é um material derivado da celulose já solúvel em água, o produto de reação desse material (MCC) com o ETA também mostrou-se solúvel em água a temperatura ambiente.

Além da solubilidade, as amostras foram caracterizadas por difração de raios – X, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e a amostra de CBCA/AD

cationizada também foi caracterizada por ressonância magnética nuclear de ^{13}C . As caracterizações dos materiais indicaram a substituição de grupos hidroxila (OH) da celulose/metilcelulose por grupamentos catiônicos, evidenciando o êxito na produção de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose.

Palavras-chave: Biopolímeros. Celulose. Polieletrólito catiônico. Metilcelulose.

ABSTRACT

Polymers are materials present in almost all areas of human performance. However, many polymers come from non-renewable sources and can generate toxic waste in their processing, which harms the environment. A more sustainable alternative is to replace these materials with others that are environmentally appropriate. Biopolymers are natural and biodegradable materials, so they are an attractive substitute for synthetic polymers.

Cellulose is the most abundant biopolymer on earth. It is present in the cell wall of most vegetables as an important structural component. It is a linear, neutral polymer with high molar mass and has crystalline regions and also strong inter- and intramolecular hydrogen bonds. Due to such characteristics the processing of the cellulose becomes difficult.

Polyelectrolytes are generally synthetic polymers and employed in various areas such as: effluent treatment, paper production, in the chemical, food, cosmetic and pharmaceutical industries, petroleum and textile industries. These materials have loads throughout their structure, and can be cationic, anionic or amphoteric.

In this work, several sources of cellulose, such as sugarcane bagasse, commercial cellulose acetate and commercial methylcellulose were tested in order to carry out their solubilization and then react with a quaternizing agent to give a polyelectrolyte cationic surfactant that is biodegradable. The quaternizing agent was 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETA).

From the sources tested, only sugarcane bagasse pulp, which had been previously treated to reduce its molar mass (CBCA/AD), was solubilized by the LiOH/urea solvent system. After the quaternization or cationization reaction of this sample, the material was soluble in water at room temperature.

For the quaternization reaction using commercially available methylcellulose (MCC), which is a water-soluble cellulose-derived material, the reaction product of this material (MCC) with ETA was also soluble in water at room temperature.

In addition to the solubility, the samples were characterized by X - ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR) and the cationized CBCA/AD sample was also characterized by ^{13}C nuclear magnetic resonance. The characterization of the materials indicated the substitution of hydroxyl (OH) groups of cellulose/methylcellulose by

cationic groups, evidencing the successful production of cationic polyelectrolytes derived from cellulose.

Keywords: Biopolymers. Cellulose. Cationic polyelectrolyte. Methylcellulose.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção mundial de plásticos (de 1950 a 2015).....	18
Figura 2 - Estutura da Celulose.....	21
Figura 3 - Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose.	21
Figura 4 - Esquema da estruturação das fibras da celulose.	22
Figura 5 - Maiores produtores de cana-de-açúcar: 2007 à 2016.....	24
Figura 6 - Produção mundial de cana-de-açúcar entre 2007 e 2016.	24
Figura 7 - Estrutura química do AC.	25
Figura 8 - Representação de uma metilcelulose trissubstituída.	26
Figura 9 - Grupos hidroxilas acessíveis nas reações em condições heterogêneas: superfície.....	30
Figura 10 - Grupos hidroxilas acessíveis nas reações em condições homogêneas: ao longo de toda a cadeia.	30
Figura 11 - Mecanismo de dissolução da celulose.....	31
Figura 12 - Estrutura do reagente cloreto de 2,3 – epoxipropiltrimetilamônio (ETA)...	33
Figura 13 - Esquema de reação da celulose com o ETA.	34
Figura 14 – Fluxograma para os procedimentos realizados com o ACC.	39
Figura 15 – Fluxograma para os procedimentos realizados com a CBCA.	41
Figura 16 – Fluxograma para os procedimentos realizados com a MCC.	42
Figura 17 – Solução de CBCA/AD	48
Figura 18 – CBCA/AD cationizada.	50
Figura 19 - Solução de MCC: Início da dissolução (A); MCC solubilizada (B).	51
Figura 20 - Metilcelulose cationizada.	51
Figura 21 – Mecanismo proposto de cationização (MCC e CBCA/AD).....	52
Figura 22 - Difratoograma de raios-X das amostras CBCA/AD e CBCA/AD cationizada.	53
Figura 23 – Difratoograma de raios – X das amostras MCC pura e MCC cationizada..	55
Figura 24 - Espectro na região de infravermelho de CBCA/AD e CBCA/AD cationizada.	58
Figura 25 - Espectro na região de infravermelho de MCC pura e MCC cationizada. ..	61
Figura 26 – Espectro de RMN ¹³ C no estado sólido para CBCA/AD catiônica.....	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Reagentes utilizados neste trabalho.....	36
Quadro 2 – Materiais celulósicos comerciais.....	36
Quadro 3 - Equipamentos utilizados para a realização da parte experimental.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho da CBCA/AD e da CBCA/AD quaternizada.....	57
Tabela 2 - Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho da MCC e da MCC quaternizada.....	60
Tabela 3 - Atribuições dos sinais de RMN ¹³ C para CBCA/AD catiônica.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC – Acetato de celulose
- ACC – Acetato de celulose comercial
- BCA – Bagaço de cana-de-açúcar
- CACC – Celulose do acetato de celulose comercial
- CBCA – Celulose do bagaço de cana-de-açúcar
- CBCA/AD – Celulose do bagaço de cana-de-açúcar acetilada e desacetilada
- CPAM – Poliacrilamida catiônica
- DRX – Difração de raios-X
- ETA – Cloreto de 2,3 – epoxipropiltrimetilamônio
- FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- GP – Grau de polimerização
- GS – Grau de substituição
- H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
- HCl – Ácido clorídrico
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- LiOH – Hidróxido de lítio
- M – Concentração molar (mol/L)
- MC – Metilcelulose
- MCC – Metilcelulose comercial
- NaOH – Hidróxido de sódio
- OH – Hidroxila
- PAM – Poliacrilamida
- RMN ¹³C – Ressonância magnética nuclear de carbono-13

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	POLÍMEROS	17
2.2	CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	18
2.3	BIOPOLÍMEROS	20
2.3.1	Celulose	20
2.4	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	23
2.5	ACETATO DE CELULOSE (AC)	25
2.6	METILCELULOSE (MC)	26
2.7	POLIELETRÓLITOS.....	27
2.7.1	Celulose catiônica	28
2.8	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE	29
2.8.1	Cationização da celulose	32
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVO GERAL.....	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1	MATERIAIS	36
4.1.1	Reagentes	36
4.1.2	Equipamentos	37
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
4.2.1	Acetato de celulose comercial (ACC)	37
4.2.1.1	<i>Cationização do ACC</i>	38
4.2.1.2	<i>Solubilização e cationização do ACC</i>	38
4.2.1.3	<i>Desacetilação, solubilização e cationização partindo do ACC</i>	39
4.2.2	Celulose do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)	40
4.2.2.1	<i>Solubilização e cationização da CBCA</i>	40
4.2.2.2	<i>Produção e cationização da CBCA/AD</i>	40
4.2.3	Metilcelulose Comercial (MCC)	41
4.2.3.1	<i>Preparo da solução e cationização da MCC</i>	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.3.1	Condições para os testes de solubilidade	42
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	43

4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
4.3.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear com carbono 13 ..	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	SOLUBILIZAÇÃO DAS CELULOSES	45
5.1.1	Acetato de celulose comercial (ACC)	45
5.1.2	Celulose do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)	46
5.2	CATIONIZAÇÃO DO ACC (PURO), CACC E CBCA.....	48
5.3	CATIONIZAÇÃO DA CBCA/AD	49
5.4	CATIONIZAÇÃO DA METILCELULOSE COMERCIAL (MCC)	50
5.5	ANÁLISES DE DRX.....	52
5.5.1	DRX das amostras de CBCA/AD	53
5.5.2	DRX das amostras de MCC	54
5.6	ANÁLISES DE INFRAVERMELHO (FTIR)	56
5.6.1	Infravermelho das amostras de CBCA/AD	56
5.6.2	Infravermelho das amostras de MCC	59
5.7	ANÁLISES DE RMN ¹³ C.....	62
6	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais muito presentes em nossas vidas. Desde um simples cabo de panela até naves que são lançadas ao espaço, lá estão os polímeros. Quimicamente, polímeros são moléculas de alta massa molar e de cadeia longa compostas por unidades que se repetem denominadas meros. Por isso é que se utiliza o termo “macromoléculas” em várias situações para se referir aos materiais poliméricos (SPERLING, 2006).

Esses materiais podem ser classificados quanto as suas características, tais como, natureza, tipos de monômeros, tipos de cadeia, método de preparação, organização da cadeia polimérica, fusibilidade e densidade de carga elétrica (OLIVEIRA, 2013). Classificar e conhecer as propriedades dos polímeros é de grande importância para direcionar a aplicação destes materiais.

Polímeros que apresentam grupos adsorventes ao longo de sua cadeia molecular são classificados como polieletrólitos. Caso esses grupos possuam carga positiva, o polieletrólito é chamado catiônico e quando apresentam carga negativa, aniônico. Porém se não houver a presença de cargas o polieletrólito será não-iônico (CETESB, 1978; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; AWWA, 1999; WIMMER, 2007).

Polieletrólitos são muito empregados em estações de tratamento de água e esgoto. Eles auxiliam no processo de coagulação/floculação, que visa a aglomeração das impurezas que estão presentes na forma de sólidos suspensos ou dissolvidos. Uma vez que esses sólidos se agrupam em flocos maiores eles podem ser removidos por outros processos, como por exemplo, filtração ou decantação (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003). Porém os polieletrólitos também podem ser aplicados em outros setores, tais como: indústria de produção de papel, petróleo, mineração, tintas, alimentação, cosméticos e farmácia (RABIEE *et al.*, 2015).

Tratando-se de sua natureza o polieletrólito pode ser inorgânico ou orgânico. Polieletrólitos inorgânicos podem ser, por exemplo, sais de ferro e alumínio, que a princípio não são polímeros, porém eles são considerados polieletrólitos pois quando em contato com a água formam elementos hidrolisados polinucleares (CHERNICHARO, 2001).

Os polieletrólitos orgânicos podem ser de origem sintética ou natural. Porém, os sintéticos são os mais utilizados industrialmente e podem ser baseados em monômeros tais como acrilamida, ácido acrílico, cloreto de dialildimetilamônio

(DADMAC), ácido sulfônico de estireno, entre vários outros. Contudo, esses polímeros apresentam potenciais limitações. O preparo desse tipo de polieletrólito pode apresentar contaminantes, tais como, monômeros residuais, outros reagentes e subprodutos de reação. Isso poderia impactar negativamente na saúde humana, como por exemplo, se o material for utilizado como coagulante numa estação de tratamento de água (ÖZACAR e SENGIL, 2003).

Uma alternativa para tentar minimizar os impactos negativos da utilização de polieletrólitos orgânicos sintéticos é o uso de polímeros naturais, ou também conhecidos como biopolímeros. Esses materiais apresentam vantagens em relação aos sintéticos, uma vez que eles são biodegradáveis. Sendo assim, há um grande interesse em se trabalhar com polieletrólitos que não causem dano à saúde da população. Nos últimos anos, cresceram as pesquisas para o desenvolvimento de materiais que sejam de origem natural para o preparo de polieletrólitos tanto aniônicos e catiônicos quanto não-iônicos (ÖZACAR e SENGIL, 2003).

A celulose é um biopolímero muito abundante, ela compõe juntamente com outros biopolímeros a parede celular da maioria das plantas. A celulose *in natura* não apresenta carga elétrica. Esse biopolímero possui massa molar elevada, além de considerável grau de cristalinidade e estrutura rígida, a qual pode ser modificada através da introdução de grupos funcionais em sua cadeia, por meio de reações de derivatização (ARAÚJO *et al.*, 2008). Entretanto, processar a celulose é muito difícil, uma vez que esse polímero possui fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares tornando-o muito insolúvel na maioria dos solventes. Por essa razão é possível trabalhar com derivados da celulose que podem ser solúveis em água, como por exemplo carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, acetato de celulose e metilcelulose, para a obtenção de um polieletrólito catiônico deste polímero (PRADO e MATULEWICZ, 2014).

De acordo com o exposto acima esse trabalho visou a produção de um polieletrólito catiônico utilizando as seguintes fontes de celulose: bagaço de cana-de-açúcar (BCA), acetato de celulose comercial (ACC) e metilcelulose comercial (MCC), como materiais de partida e o reagente cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) como agente modificador da estrutura da celulose. A esse material produzido, e uma vez caracterizado, é proposto uma aplicabilidade como auxiliar de coagulação em processos de tratamento de água e esgoto, a qual poderá ser desenvolvida em trabalhos futuros.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS

Polímeros sempre fizeram parte da vida humana de vários modos, uma vez que a utilização de polímeros naturais pelo homem, tais como seda, celulose e amido data de um tempo muito longínquo. Esses materiais poliméricos estão presentes no próprio organismo do homem, como exemplo as proteínas, que também compõem a estrutura do corpo humano, são polímeros naturais (SPERLING, 2006).

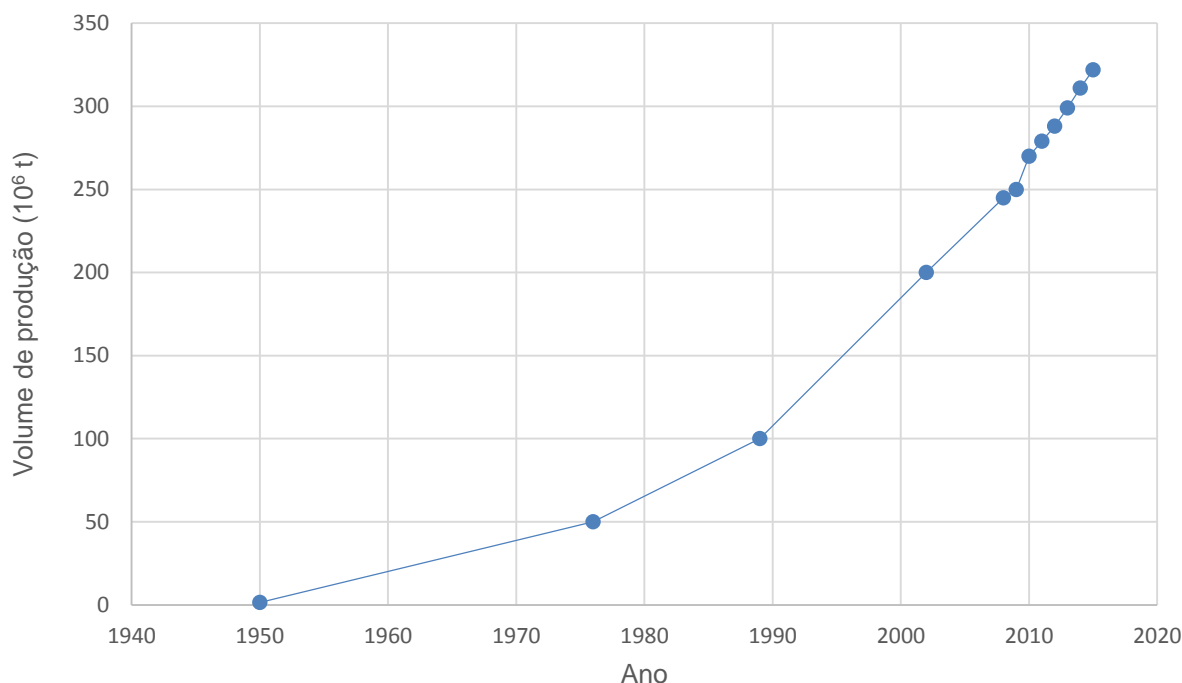
O desenvolvimento de polímeros totalmente sintéticos teve início no começo do século XX. O primeiro polímero sintético a ser fabricado foi o Baquelite, a partir da reação de fenol e formaldeído, resultando em um material denso e rígido. Porém mesmo após o cientista Staudinger ter anunciado a hipótese macromolecular em 1920, pouco ou quase nada se sabia sobre a estrutura química desses polímeros (MANO e MENDES, 1999).

Polímeros são moléculas grandes, de elevada massa molar e apresentam unidades químicas repetidas ligadas por covalência denominadas meros. O número médio de meros que a estrutura do polímero apresenta denomina-se grau de polimerização (GP). Essas macromoléculas podem ser caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações inter e intramoleculares (MANO e MENDES, 1999).

É difícil imaginar a vida moderna sem a presença de polímeros, sejam sintéticos ou naturais. A indústria de polímeros está no cerne do estilo de vida contemporâneo. A presença dessa classe de materiais está em várias áreas da atividade humana, tais como na indústria de automóveis, de eletroeletrônicos, de embalagens, na agricultura, na área da saúde e na área da tecnologia.

Para se ter uma ideia do avanço da produção de polímeros sintéticos ao longo do tempo e sua atuação no cotidiano a Figura 1 representa a produção mundial de plásticos a partir de 1950 até 2015. Os plásticos são materiais poliméricos e correspondem a uma importante fração da produção total de polímeros no mundo. A palavra plástico define a propriedade de um material de adquirir diversas formas devido a uma ação exterior (PARENTE, 2006).

Figura 1 - Produção mundial de plásticos (de 1950 a 2015).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017; adaptado de PLASTICSEUROPE, 2016.

Uma das explicações para a curva ascendente deste gráfico seria que os polímeros, e nesse caso mais especificamente os plásticos sintéticos, conquistaram ao longo do tempo muitos mercados, pois substituíram em alguma extensão materiais como papel, madeira e metal.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Classificar polímeros pode ser uma tarefa não muito simples, mas é essencial para saber a melhor área de aplicação desses materiais. Eles podem ser diferenciados de várias formas a depender do critério que se utiliza. Abaixo segue uma breve classificação de polímeros em relação a alguns aspectos dessa classe de materiais:

- De acordo com a origem: podem se dividir em naturais, que são aqueles obtidos diretamente da natureza (celulose, amido, algodão, seda, proteínas, borracha natural); sintéticos, obtidos pela ação do homem por meio de processos de transformação (polietileno, poliuretano, PVC); e semissintéticos, como por exemplo, a borracha vulcanizada (ALMEIDA, 2012).

- Quanto aos tipos de monômeros: classificam-se em homopolímeros e copolímeros. Homopolímeros são derivados de um único tipo de monômero, por exemplo, o policloreto de vinila, também conhecido como PVC é formado apenas pela repetição do mero cloreto de vinila. Já os copolímeros são derivados de dois ou mais tipos de monômeros, por exemplo, o EVA é um polímero formado pelos monômeros etileno e acetato de vinila (VALENTIM *et al.*, 2014).
- Quanto ao método de preparação do polímero: podem ser classificados em polímero de adição, condensação e modificação de outro polímero. Na adição ocorre uma reação simples entre os monômeros, os quais vão sendo adicionados à estrutura polimérica sem a formação de subprodutos. Na condensação há uma reação na qual são subtraídas dos monômeros pequenas moléculas, como HCl, H₂O, KCl. E na modificação de outro polímero pode haver reações químicas, tais como hidrólise, esterificação e acetilação, que permitem a modificação das propriedades do polímero de partida em grau controlável. Um exemplo desse método de preparação de polímeros é a acetilação da celulose formando então o acetato de celulose (CERQUEIRA *et al.*, 2010).
- Em relação ao tipo de cadeia: as cadeias poliméricas podem ser lineares, que não apresentam ramificações e admitindo conformação em zigue-zague; ramificadas, que apresentam ramificações em maior ou menor grau de complexidade; e podem exibir cadeias mais complexas ainda com ligações cruzadas, formando polímeros reticulados.
- Quanto a fusibilidade: podem se classificar em termorrígidos e termoplásticos. Polímeros termoplásticos são aqueles capazes de serem fundidos e moldados várias vezes. Porém os termorrígidos são polímeros que não apresentam essa característica, uma vez que eles são produzidos não fundem mais e não podem ser moldados (MANO e MENDES, 1999).
- Quanto ao comportamento mecânico: geralmente dividem-se em borracha, plástico e fibra. Borrachas apresentam muita elasticidade a temperatura ambiente. Os plásticos são sólidos que têm a propriedade de fluir e serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e

pressão. E as fibras designam corpos flexíveis, cilíndricos, com pequena seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro (MANO e MENDES, 1999).

- Em relação às cargas do polímero: de acordo com a natureza iônica os polímeros podem se classificar em catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Uma vez que o polímero apresenta carga elétrica ele é denominado de polieletrólito (Koetz e Kosmella 2007). Um exemplo de polieletrólito é a poli(acrilamida) catiônica, um polímero que apresenta carga positiva ao longo de sua cadeia.

2.3 BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros, também chamados de polímeros naturais, são macromoléculas provenientes de fontes renováveis que ocorrem na natureza. São exemplos de biopolímeros celulose, amido, quitina, proteínas, peptídeos, DNA e RNA. Diversos biopolímeros são produzidos comercialmente, sendo que as principais matérias-primas para sua produção são fontes de carbono renováveis oriundos de plantios comerciais em larga escala como cana-de-açúcar, milho e de proteínas como colágeno, gelatina e proteína de soro (TAKINAMI, 2014).

Desenvolver produtos baseados em polímeros naturais e/ou biodegradáveis oferece várias alternativas em busca de um desenvolvimento mais sustentável. Assim, os biopolímeros estão se firmando como uma classe de materiais de destaque na redução do impacto ambiental negativo que os polímeros a base de combustíveis fósseis oferecem (NOBREGA *et al.*, 2012).

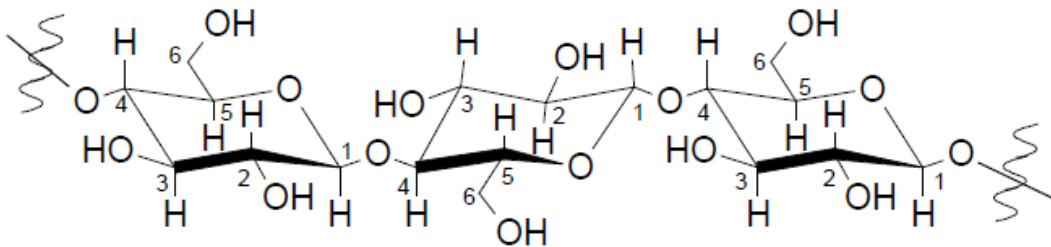
2.3.1 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante da Terra, sendo ainda a maior porção constituinte das plantas e árvores. Por esse motivo e por ser biodegradável a celulose tem despertado um grande interesse acadêmico e industrial (TOYOSHIMA, 1993). Suas fontes são diversas, tais como: biomassa lignocelulósica (cana-de-açúcar, milho, soja, beterraba, batata), exoesqueleto de insetos (besouro, cigarra, barata), madeiras (pinus, eucalipto, araucária), e também algumas bactérias, fungos e protozoários, os quais conseguem sintetizar a celulose (RODRIGUES, 2014).

Esse polímero pode ser modificado para a obtenção de diversos produtos industrializados. Juntamente com seus derivados, a celulose é um material de grande aplicação comercial, a qual é empregada no campo da medicina, farmácia, alimentício, têxtil e na produção de polpa e papel (FIDALE, 2010).

Quanto à estrutura química a celulose é um polímero linear de alta massa molar, consistindo em unidades de glicose que estão unidas por ligações glicosídicas $\beta(1,4)$ nas quais cada unidade de glicose contém três hidroxilas livres ligadas aos carbonos 2, 3 e 6 respectivamente, como ilustrado na Figura 2.

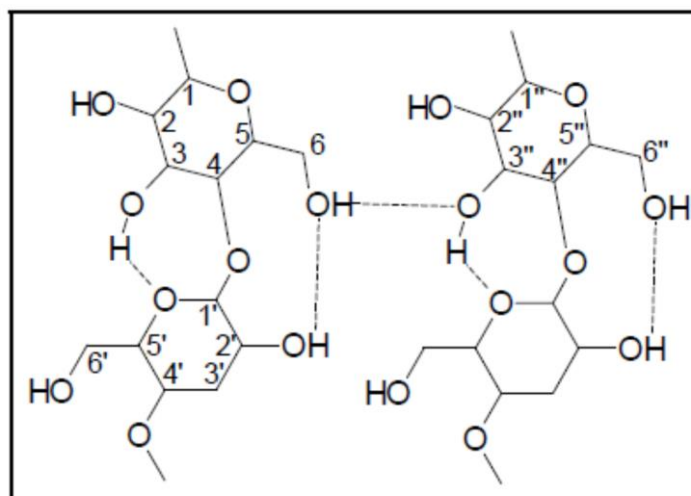
Figura 2 - Estrutura da Celulose.



Fonte: CERQUEIRA, 2009.

Por conta da disponibilidade destes grupos hidroxilas, as macromoléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares (entre as moléculas) e intramoleculares (dentro da mesma molécula), como mostra a Figura 3.

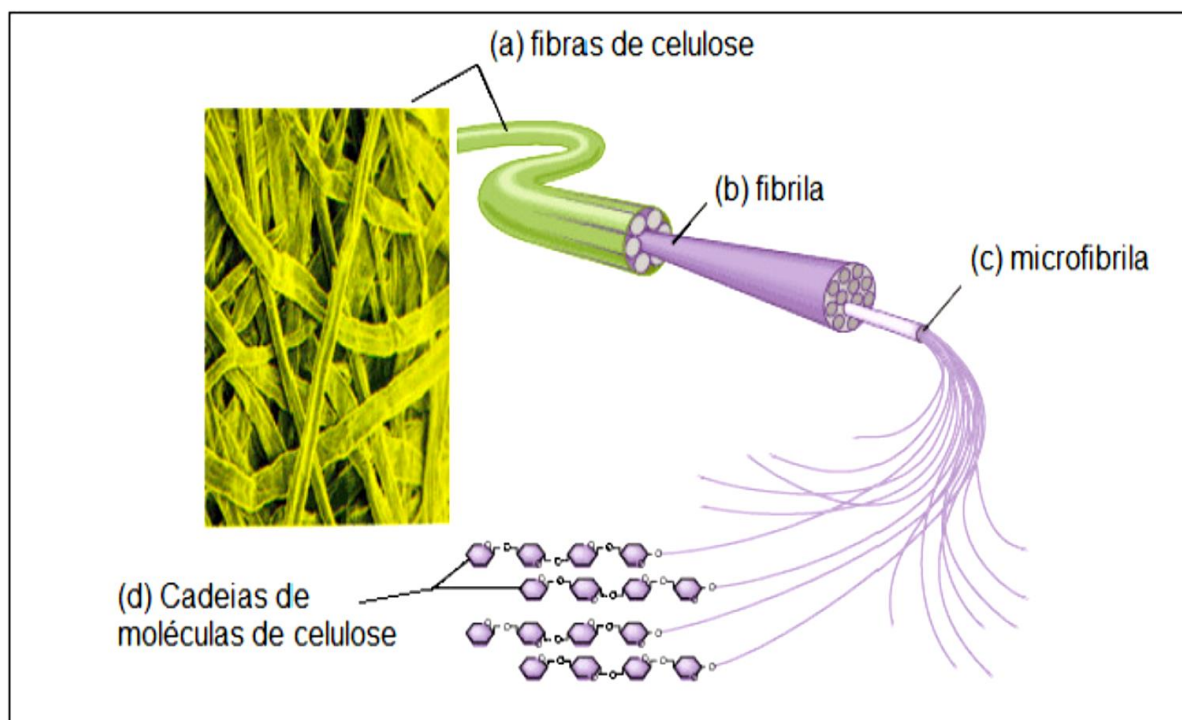
Figura 3 - Representação das ligações inter e intramoleculares nas cadeias de celulose.



Fonte: FIDALE, 2010.

As ligações intramoleculares conferem à celulose grande rigidez e as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal, isto é, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, organizam-se para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (CERQUEIRA, 2009), como está representado pela Figura 4.

Figura 4 - Esquema da estruturação das fibras da celulose.



Fonte: CRUZ, 2011.

Há duas fases diferentes na celulose, uma com grande ordenamento das moléculas denominada fase cristalina, e outra fase com baixo ordenamento denominada fase amorfa. A fibra de celulose, tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação na fase cristalina. Desse modo, dependendo do índice de cristalinidade as possibilidades de uso da celulose ficam limitadas, pois ela pode ser pouco acessível a solventes e reagentes (MEIRELES, 2007).

Dependendo de como estão arranjados os cristais na macromolécula da celulose ela apresentará uma forma estrutural diferente, ou seja, a celulose é polimórfica. E os seus polimorfos mais comuns são conhecidos como celulose I e celulose II. A celulose encontrada na natureza (nativa) é o polimorfo do tipo I. E a celulose do tipo II é aquela que pode ser obtida pelo tratamento com hidróxido de sódio ou regeneração da celulose nativa (FRENCH, 2014; TAIPINA, 2012).

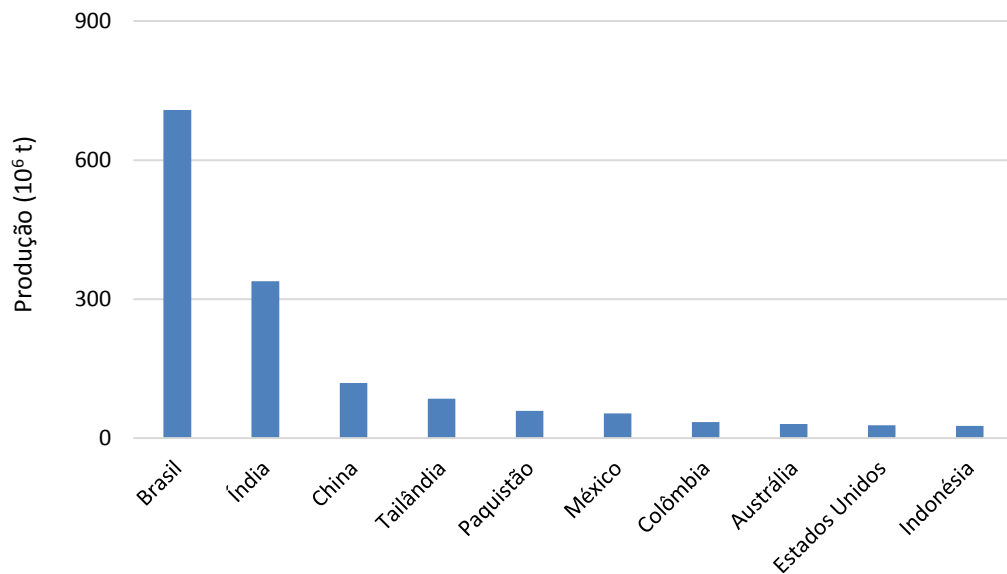
2.4 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O processo de produção de açúcar e álcool no Brasil, no qual é empregada a cana-de-açúcar como principal matéria prima, gera alguns resíduos. Um destes resíduos é o bagaço da cana-de-açúcar, que se faz presente logo após a moagem da cana. Atualmente, grande parte deste resíduo é utilizado pelas próprias usinas para geração de energia elétrica. Energia essa gerada tanto para consumo da própria usina como para a venda.

Contudo, diversos estudos buscando alternativas de utilização do bagaço de cana-de-açúcar vêm sendo desenvolvidos buscando aplicações industriais para sua biomassa residual, como matéria prima na obtenção de produtos de elevado valor agregado (MEIRELES, 2007). Como exemplo, dentro das possibilidades de utilização do BCA, além de sua queima para cogeração de energia elétrica, estão a produção de bioetanol (álcool de 2ª geração), utilização como substrato para produção de mudas e para dieta animal, e ainda as cinzas do bagaço podem ser usadas como carga inerte em produtos de natureza cimentícia (SOUZA *et al.*, 2015).

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) o Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Isso pode ser observado na Figura 5, a qual representa a produção mundial de cana-de-açúcar dos principais países, numa média de dez anos (2007-2016), sendo que o Brasil supera os três seguintes maiores produtores juntos, a Índia, a China e a Tailândia (FAO, 2018).

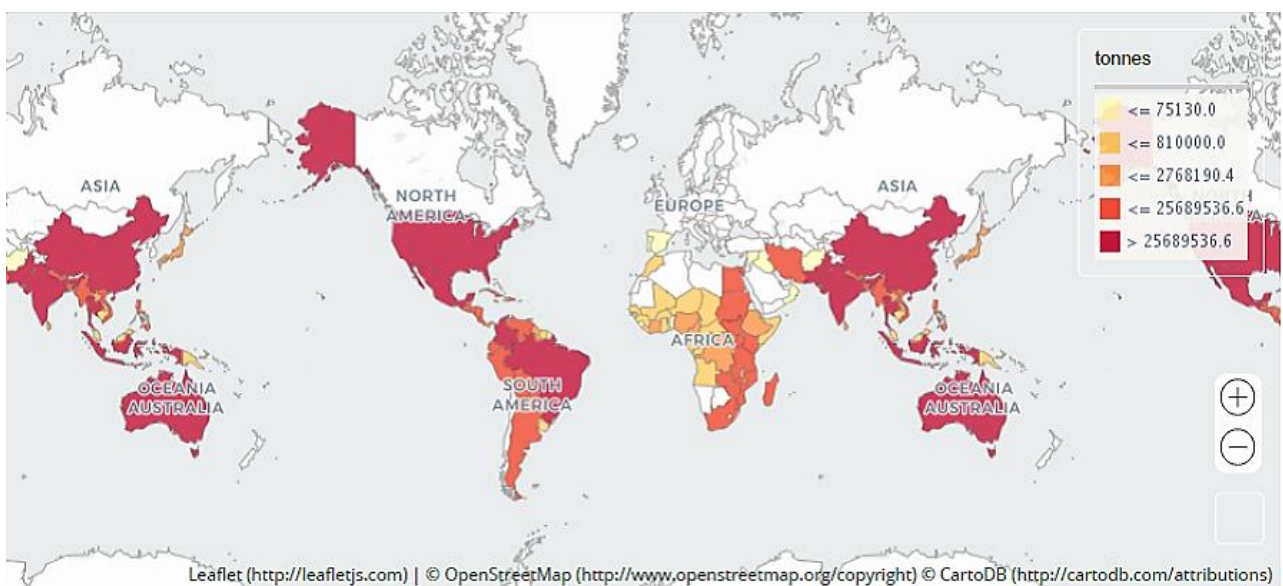
Figura 5 - Maiores produtores de cana-de-açúcar: 2007 à 2016.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018; adaptado de FAO, 2018.

A produção total de cana-de-açúcar no mundo numa média de dez anos está representada pela Figura 6, sendo que as Américas contribuem com 53,9% da produção, seguidas pela Ásia (39,1%) e com menor contribuição a África (5,2%) e a Oceania (1,8%) (FAO, 2018).

Figura 6 - Produção mundial de cana-de-açúcar entre 2007 e 2016.



Fonte: FAO, 2018.

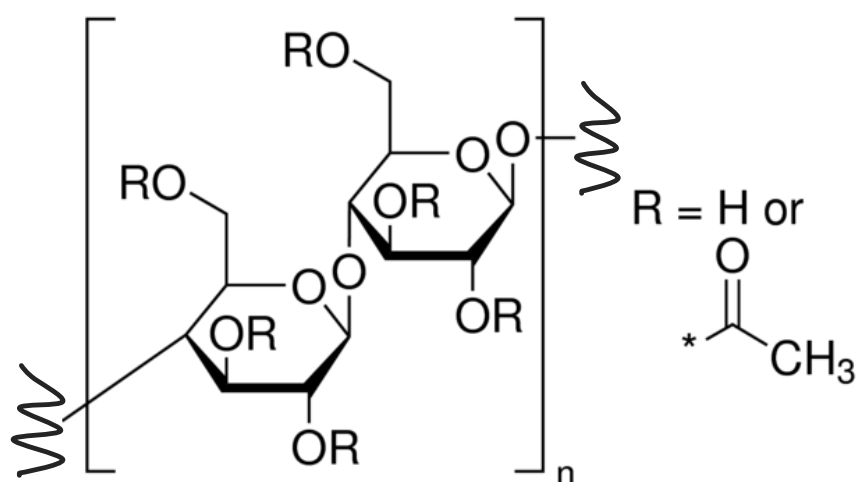
De acordo com os dados do IBGE, no ano de 2017 a produção de cana-de-açúcar no Brasil foi de aproximadamente $6,9 \cdot 10^8$ toneladas (IBGE, 2018). Nos últimos anos houve, durante determinado período, um aumento no plantio da cana, devido ao incentivo de produção de combustíveis renováveis tanto para o mercado interno como para exportação.

O bagaço de cana-de-açúcar possui três componentes principais, a celulose, a lignina e a hemicelulose, sendo a celulose o componente majoritário. Para se ter acesso à celulose do BCA é necessário realizar um pré-tratamento, o qual visa a desorganização do complexo lignocelulósico (SCHLITTLER, 2006).

2.5 ACETATO DE CELULOSE (AC)

O acetato de celulose (AC) é um derivado da celulose de grande importância econômica. Algumas fontes de celulose para a obtenção de AC são a madeira e resíduos agroindustriais. Esse derivado celulósico é produzido pela esterificação dos grupos hidroxila da celulose com grupos acetila (CRUZ, 2010). O produto comercial apresenta aspecto de pó branco e sua estrutura química está representada pela Figura 7.

Figura 7 - Estrutura química do AC.



Fonte: Adaptado de SIGMA-ALDRICH, 2017.

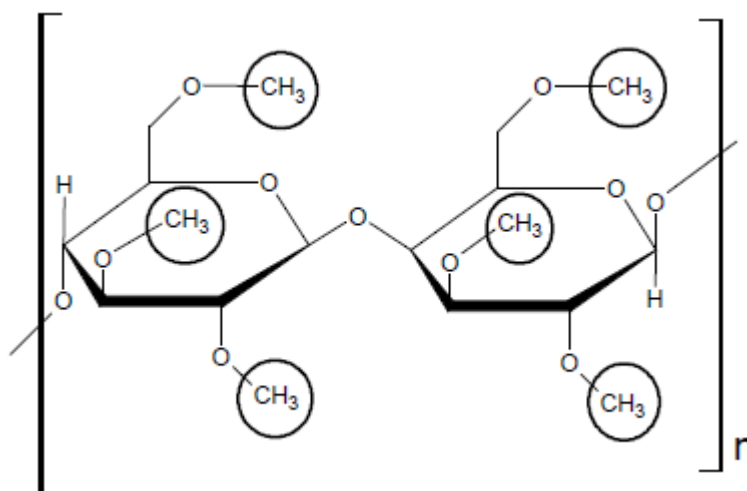
É um polímero neutro, tem a capacidade de formação de filmes transparentes e tem um baixo custo. O AC pode ser aplicado em processos de separação por membranas, matrizes para liberação programada de fármacos, sensores e proteção de filmes ópticos e separação de gases (CERQUEIRA *et al.*, 2010).

2.6 METILCELULOSE (MC)

A metilcelulose (MC) é um éter de celulose, derivado celulósico de muita importância industrial. Apresenta-se como um pó branco ou ligeiramente esbranquiçado, fibroso ou granular. As propriedades da metilcelulose são um reflexo de suas propriedades moleculares, isto é, sua massa molar, grau de substituição (GS), distribuição de massa molar, grau de polimerização (GP) e distribuição dos grupos metoxila ao longo da unidade de glicose e da cadeia do polímero (VIEIRA, 2012).

O Grau de Substituição (GS) para derivados da celulose é definido como o número médio de grupos hidroxilas que são substituídos por outros grupos químicos nas unidades de anidroglicose, o que pode variar de zero – para uma celulose não substituída – até três – para um derivado celulósico trissubstituído. A seguir é representada na Figura 8 uma metilcelulose trissubstituída.

Figura 8 - Representação de uma metilcelulose trissubstituída.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A aplicação desse polímero não depende somente da massa molar ou da viscosidade em água, mas também do GS. A metilcelulose de baixa massa molar pode ser usada como surfactante, ao passo que a metilcelulose com alta massa molar pode ser usada como um controlador de viscosidade. A metilcelulose com um GS entre 0,1 e 1,0, que pode ser dissolvida em soluções aquosas de NaOH (2 a 10%) pode ser usada no tratamento de tecidos. E a metilcelulose com GS entre 1,4 e 2,0 que pode ser dissolvida em água fria (LI *et al.*, 2002), tem uma grande produção industrial e um número maior de aplicações. Conseqüentemente, a destinação da metilcelulose depende do seu objetivo final de acordo com o GS e a viscosidade. A MC comercial em grande parte é produzida com um GS variando de 1,4 a 1,9, com uma viscosidade variando de 10 a 15.000 mPa·s, para soluções aquosas de concentração 2%, a 20 °C e 20 rpm (YE *et al.*, 2005).

As principais fontes de metilcelulose são as polpas de algodão e de madeira. Esse material pode ser sintetizado a partir da reação da celulose com um agente eterificante como o cloreto de metila, iodeto de metila ou sulfato de dimetila em meio básico (BRANDT, 2001).

A indústria da construção utiliza cerca de 47% da produção mundial de metilcelulose. Tintas, papel de parede, cosméticos e farmacêuticos, detergentes e produtos de polimerização consomem cerca de 21, 14, 4 e 5% respectivamente. A metilcelulose é usada como um surfactante graças a presença de ambos os grupos hidrofílico (OH - hidroxila) e hidrofóbico (OCH₃ - metoxila) em sua cadeia. As formulações de cimentos, gesso, tintas à base de água e adesivos de papel de parede contêm metilcelulose devido a sua excelente propriedade de retenção de água. Por fim, a metilcelulose também pode ser usada como umidificante ocular e laxante graças as suas características hidrofílicas (YE e FARRIOL, 2007).

2.7 POLIELETRÓLITOS

Os polieletrólitos, polímeros que apresentam grupos adsorventes, são também solúveis em água e podem ser de origem natural ou sintética. De acordo com seus grupos adsorventes eles podem ser classificados em três categorias principais: aniônicos, catiônicos e anfóteros. Polieletrólitos aniônicos, catiônicos e anfóteros são macromoléculas que contêm cargas negativas, cargas positivas e ambas as cargas positiva e negativa, respectivamente, seja nos grupos de cadeias laterais ou na cadeia

principal do polímero (RABIEE *et al.*, 2015). Porém ainda existem polieletrólitos não-iônicos, os quais possuem grupos polares que podem interagir com superfícies sólidas por meio de ligações de hidrogênio (WIMMER, 2007).

A massa molar, estrutura química e densidade de carga são características específicas de polieletrólitos. Dependendo da quantidade de carga elétrica, distribuição das cargas, e uma faixa de variação de massa molar do polímero, as quais podem ser baixa, média ou alta, esse material tem potencial aplicação em vários segmentos industriais, tais como: tratamento de efluentes, produção de papel, em indústrias químicas, de alimentos, de cosméticos e farmacêuticos, de petróleo e indústrias têxteis.

A aplicação dos polieletrólitos vem de suas propriedades em solução, principalmente sua habilidade de modificar a reologia de um meio aquoso pelo aumento da viscosidade da água. Além disso, a solução polieletrólítica pode adsorver em partículas ou superfícies, o que leva à separação, clarificação, flotação ou dispersão de fases sólido-líquido (RABIEE *et al.*, 2015).

2.7.1 Celulose catiônica

Derivados de celulose catiônica têm sido objeto de extensa investigação por muitas décadas e ainda continuam a ser uma área ativa de pesquisa. Esses materiais também encontram múltiplas aplicações em processos industriais e na vida cotidiana. A celulose catiônica pode ser utilizada em áreas como: indústrias têxteis, perfuração de campos petrolíferos e tratamento de água e esgoto. Além disso, éteres de celulose catiônica são os únicos polímeros utilizados em indústrias de cosméticos e de entrega topológica de fármacos (SALIMI *et al.*, 2015).

Geralmente os polieletrólitos catiônicos são sintetizados a partir do monômero acrilamida via polimerização por radical livre e seus derivados pelo método de copolimerização. Esses polieletrólitos derivados da acrilamida são os tipos mais comuns encontrados para aplicações industriais. Eles estão disponíveis em uma ampla faixa de massa molar e densidade de carga (RABIEE *et al.*, 2015).

Porém a poli(acrilamida) catiônica (CPAM) é de origem sintética e pode apresentar toxicidade devido a sua degradação e a formação de monômeros tóxicos, e monômeros são mais tóxicos que polímeros. Por isso, as restrições quanto à utilização de poli(acrilamidas) tem aumentado. Na Alemanha, a disposição de lodo

tratado com poliacrilamidas, no caso de tratamento de água ou esgoto, não é permitida em áreas de cultivo desde 2014 (PRADO e MATULEWICZ, 2014). Os limites do nível de monômero são estritamente controlados, especialmente com produtos de acrilamida, no qual, como regra geral, o teor máximo permitido de acrilamida livre é de 0,025% e o resíduo em água potável é limitado a 0,5 mg/L (BOLTO e GREGORY, 2007). No Brasil existe a portaria 518/2004 do Ministério da Saúde na qual se estabelecem entre outros parâmetros o limite aceitável de acrilamida na água potável, sendo este de 0,5 µg/L (ANVISA, 2018).

Estudos de toxicologia realizados com alguns polissacarídeos cationizados com o grupo etér 2-hidroxi-3-(propiltrimelitamônio) apresentaram resultados promissores. Como por exemplo, Krentz *et al.* (2006) utilizando amido cationizado com ETA com um GS=0,28, para aplicações como flocculantes de colóides, não observaram efeitos de mortalidade em galinhas numa faixa de concentração de 2 – 250 mg/Kg. E apesar da toxicidade ter aumentado ligeiramente com o aumento do GS, este foi inferior ao das poliacrilamidas catiônicas, atualmente utilizadas para esse fim. Então, uma vez que a celulose também é biodegradável a utilização desse polissacarídeo cationizado se torna muito atrativa, de um ponto de vista mais sustentável.

No entanto a celulose *in natura* não apresenta cargas elétricas, ela é um polímero neutro. Então faz-se necessário realizar uma modificação química na estrutura da celulose para que esta passe a ser um polieletrólito catiônico.

2.8 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CELULOSE

Proceder a uma modificação na estrutura química da celulose pode não ser uma tarefa simples. Essa modificação, ou derivatização, pode ocorrer em meios de reações heterogêneos ou homogêneos. O meio heterogêneo é aquele em que a celulose permanece insolúvel. Por outro lado no meio de reação homogêneo a celulose se encontra dissolvida em um solvente (FIDALE, 2010).

Quando se deseja realizar uma reação química na celulose de modo que se tenha uma maior acessibilidade aos grupos hidroxila deste polímero o meio de reação homogêneo é preferível, uma vez que a solubilização inicial causa a quebra das ligações intermoleculares e os grupos hidroxilas da celulose ficam mais acessíveis a ataques de reagentes (FIDALE, 2010). A seguir são mostradas duas Figuras (9 e 10)

nas quais pode-se perceber a diferença na acessibilidade dos grupos hidroxila da celulose (por meio de setas azuis), nos meios de reação heterogêneo e homogêneo.

Figura 9 - Grupos hidroxilas acessíveis nas reações em condições heterogêneas: superfície.

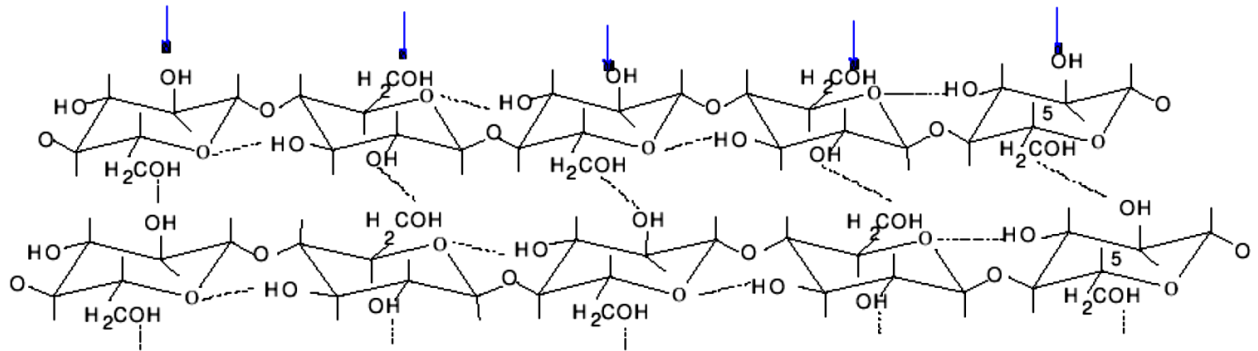
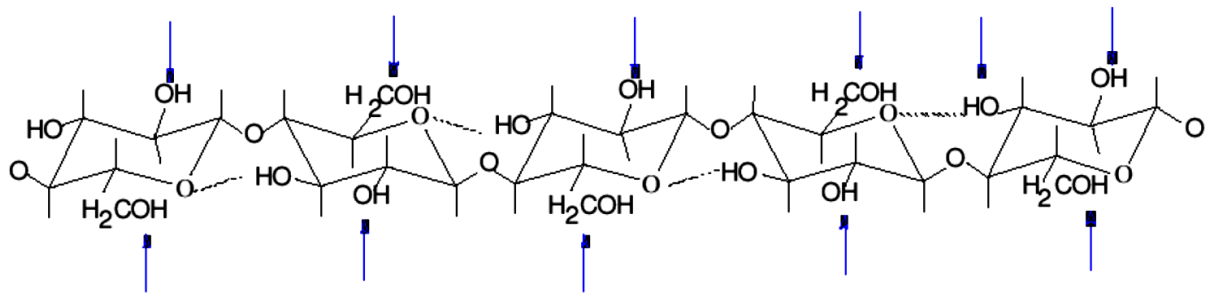


Figura 10 - Grupos hidroxilas acessíveis nas reações em condições homogêneas: ao longo de toda a cadeia.



Fonte: DAWSEY, 1994.

O poder de reatividade da celulose está relacionado também ao seu índice de cristalinidade, que é a porção cristalina do material em relação à porção amorfa. Tal propriedade diz respeito também à acessibilidade dos grupos hidroxilas presentes na celulose, sendo que celulosas com alto índice de cristalinidade possuem uma estrutura altamente ordenada e pouca acessibilidade do solvente (TASKER *et al.*, 1994).

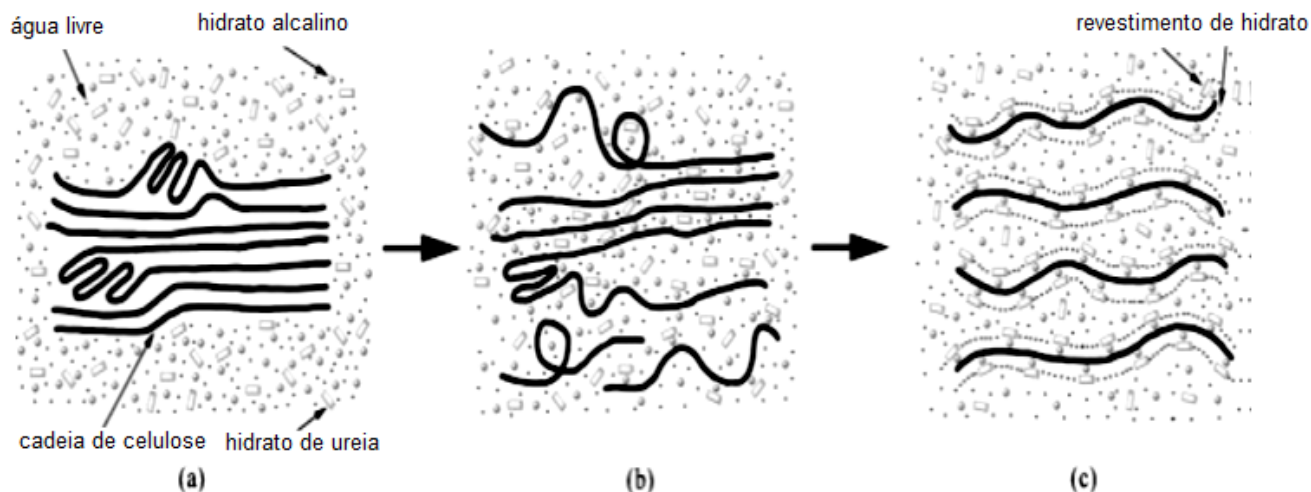
A celulose é um biopolímero semicristalino, ou seja, apresenta regiões cristalinas e regiões amorfas. Porém, a estrutura desse polímero *in natura* pode apresentar uma fração cristalina maior que a fração amorfa. Neste caso, a natureza cristalina da celulose juntamente com suas fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares faz com que esse material seja insolúvel na maioria dos solventes.

No entanto a celulose pode ser solubilizada em poucos solventes. Alguns podem ser baseados nos complexos de cobre-amina: hidróxido de cupramônio e cuproetilenodiamina, nos quais ocorre a formação de um complexo entre os íons metálicos e os grupos hidroxila da celulose, o que enfraquece as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, tornando a celulose solúvel. E também em alguns sistemas solventes como o sistema composto por N,N-dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMAc/LiCl), NaOH/ureia e LiOH/ureia ou NaOH/tioureia (VIEIRA, 2012). E ainda nos chamados solventes verdes ou líquidos iônicos, que são materiais compostos apenas de íons (cátions e ânions) e possuem ponto de fusão abaixo de 100 °C. Fort *et al.* (2007) conseguiram solubilizar uma celulose bacteriana, que é considerada uma celulose difícil de solubilizar devido ao seu alto GP (GP = 6493), utilizando o líquido iônico cloreto de 1-butil(3-metil)imidazólio (BuMelmCl).

No sistema solvente composto por soluções aquosas de NaOH/ureia e LiOH/ureia formam-se hidratos de ureia e de NaOH ou LiOH, tais hidratos conseguem penetrar na estrutura da celulose juntamente com a água e enfraquecer as fortes interações inter e intramoleculares deste polímero. Isso dispersa as moléculas de celulose levando à formação de uma solução polimérica (CAI e ZANG, 2005). A Figura 11 representa um esquema que ilustra o mecanismo de dissolução da celulose pelos sistemas solvente NaOH/ureia e LiOH/ureia.

Figura 11 - Mecanismo de dissolução da celulose.

- a) Celulose imersa no solvente; b) Celulose intumescida na solução; c) Solução de celulose transparente.



Fonte: Adaptado de CAI e ZANG, 2005.

Porém, a dissolução total de celuloses com alto grau de polimerização pode ser simplesmente impossível, uma vez que o solvente não consegue vencer as fortes interações intermoleculares e se difundir para dentro do polímero (AGUADO *et al.*, 2017; SPERLING, 2006).

Os derivados celulósicos geralmente são mais solúveis que a celulose. Essa solubilidade se dá pois quando ocorre a substituição dos grupos hidroxila da celulose o substituinte é mais volumoso que o grupo OH. Isso promove uma modificação na estrutura do polímero, aumentando a distância entre as cadeias, de modo que o índice de cristalinidade diminui e as fortes interações intra e intermoleculares são enfraquecidas. Desta forma é possível que o solvente consiga intumescer e solubilizar os derivados da celulose mais facilmente.

O que determina o tipo de solvente apropriado para o derivado celulósico será o seu grau de substituição e o tipo de substituinte, pois, dependendo desses parâmetros o derivado celulósico terá maior ou menor interação com algum tipo de solvente.

Uma maneira de tornar o processo de modificação química da celulose mais simples é partir de um de seus derivados que já seja solúvel e preferencialmente solúvel em água. Uma vez que esse derivado celulósico seja solúvel ele irá eliminar a dificuldade de se acessar os grupos hidroxila da celulose, o que é uma vantagem, pois serão nesses grupos que ocorrerão as reações (PRADO e MATULEWICZ, 2014).

Nesse trabalho optou-se por utilizar várias fontes de celulose como matéria prima para a obtenção de um derivado celulósico que apresente cargas positivas, isto é, que seja um polieletrólito catiônico solúvel em água. A solubilidade em água é requerida pois, esse material poderá ser utilizado como auxiliar de coagulação/floculação em processos de tratamento de água e esgoto.

2.8.1 Cationização da celulose

Qualquer heteroátomo (geralmente O, N ou S) em uma cadeia carbônica é o ponto chave para que aconteça a reação de derivatização desse material (SALIMI *et al.*, 2015). Em relação à celulose esse tipo de síntese pode ser dividido em duas categorias: um ataque nucleofílico de um oxigênio aniônico do polímero em uma molécula contendo o grupo funcional desejado; e também existem processos nos

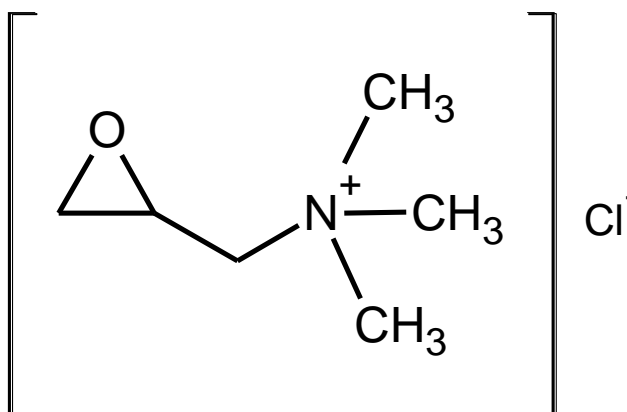
quais os grupos OH do polímero são convertidos em grupos de saída, principalmente por reação com cloreto de tosila (TsCl) (SALIMI *et al.*, 2015). Portanto, a cationização da celulose se dará nos grupos hidroxila desse polímero, substituindo-se alguns OH por grupos catiônicos.

Existem muitos polieletrólitos catiônicos disponíveis no mercado e frequentemente esses polímeros possuem grupos de amônio quaternário em sua estrutura, que têm uma carga formal positiva independentemente do pH e são considerados fortes eletrólitos (BOLTO e GREGORY, 2007).

A síntese da celulose catiônica pode ser realizada com um reagente que apresente um grupo amônio quaternário. Nesse trabalho será utilizada uma reação envolvendo o ataque nucleofílico da celulose sobre a molécula contendo o grupo catiônico.

O reagente para a síntese da celulose catiônica será o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA). Vários polissacarídeos são cationizados com esse reagente, tais como: amido, dextranas, hidroxietilcelulose, hemicelulose e quitosana (PRADO e MATULEWICZ, 2014). A Figura 12 mostra sua estrutura molecular.

Figura 12 - Estrutura do reagente cloreto de 2,3 – epoxipropiltrimetilamônio (ETA).

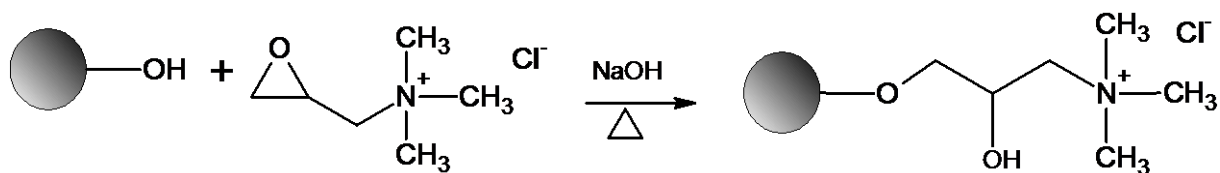


Fonte: Elaborado pelo autor.

É um reagente que apresenta uma taxa de degradação de 3,5% ao mês a 20°C, conseqüentemente deve ser armazenado numa faixa de temperatura de 2 a 8°C (SIGMA-ALDRICH, 2017).

O esquema da Figura 13 ilustra a reação química da celulose com o reagente ETA para a formação do produto desejado.

Figura 13 - Esquema de reação da celulose com o ETA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A pesquisa sobre a cationização de biopolímeros e suas aplicações é uma aposta em um futuro ambientalmente sustentável, no qual as macromoléculas naturais modificadas substituiriam os polímeros derivados do petróleo (PRADO e MATULEWICZ, 2014).

De acordo com o exposto acima essa dissertação de mestrado visou a produção de um derivado celulósico catiônico utilizando o reagente cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA), e como fonte de celulose foram testados vários materiais, tais como bagaço de cana-de-açúcar, acetato de celulose comercial e a metilcelulose comercial.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir um polieletrólito catiônico derivado da celulose e que seja solúvel em água.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar diversas fontes de celulose como material precursor para o polieletrólito catiônico
- Caracterizar as amostras de partida e modificadas quimicamente pelas técnicas de: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e difração de raios – X (DRX).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

Para realização dos experimentos foi utilizada água destilada e celulose previamente isolada do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA). Os demais reagentes e fontes de celulose são apresentados nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1 - Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Teor
Acetona	C ₃ H ₆ O	CRQ	PA
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	Vetec	99,7 %
Ácido Clorídrico	HCl	Química Moderna	37 %
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95 – 99 %
Anidrido Acético	C ₄ H ₆ O ₃	Vetec	98,5 %
ETA	C ₆ H ₁₄ ClNO	Sigma-Aldrich	90 %
Etanol	C ₂ H ₅ OH	CHEMCO	99,5 %
Hidróxido de Lítio	LiOH	NEON	98 %
Hidróxido de Sódio	NaOH	Synth	97 %
Ureia	CH ₄ N ₂ O	Dinâmica	99 %

Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

Quadro 2 – Materiais celulósicos comerciais.

Material celulósico	GS	Massa molar média (g/mol)	Fabricante
ACC	2,4	5,0x10 ⁴	Sigma-Aldrich
MCC	1,5 – 1,9	6,3x10 ⁴	Sigma-Aldrich

Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

4.1.2 Equipamentos

Quadro 3 - Equipamentos utilizados para a realização da parte experimental.

Equipamento	Modelo	Marca
Balança analítica	AY220	Shimadzu
Bomba de vácuo	131B	Logen Scientific
Agitador magnético com aquecimento	NI 1103	Nova Instruments
Estufa	T – 130X	Thelga
Banho UltraTermostatizado	Q214M	Quimis

Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo é dedicado à metodologia científica empregada para a produção de polieletrólitos catiônicos derivados da celulose. Porém, foram realizados vários testes preliminares. Desse modo, a metodologia está subdividida nos procedimentos experimentais empregados para cada precursor do polieletrólito catiônico, os quais são o ACC, a CBCA e a MCC.

4.2.1 Acetato de celulose comercial (ACC)

O ACC foi processado de três formas diferentes neste trabalho: primeiramente uma porção do polímero foi submetido à reação de cationização sem nenhum tratamento prévio; depois tentou-se solubilizar outra porção de ACC e então cationizá-lo; e por fim, com outra porção de ACC, promoveu-se uma desacetilação deste polímero, obtendo-se celulose (CACC), seguida de sua dissolução e cationização. Cada um desses procedimentos serão abordados a seguir.

4.2.1.1 Cationização do ACC

Esse método foi adaptado da rota descrita por Ren *et al.* (2008) e Landim *et al.* (2013). Pesou-se cerca de 0,5 g de ACC num erlenmeyer de 50 mL e juntou-se 5 mL de água destilada, esse sistema foi colocado sob agitação a uma temperatura de 60°C por 30 min. Depois juntou-se ao sistema 0,7 g de NaOH, o qual foi agitado por 20 min. ETA (3,46 g) foi adicionado ao sistema, que ficou sob agitação por 30 min. Em seguida adicionou-se 1,1 g de NaOH ao sistema que permaneceu sob agitação por 5h a 60°C. Após esse tempo o sistema foi neutralizado com HCl. Adicionou-se etanol para a precipitação do acetato de celulose catiônico. Depois esse material foi coletado em um funil de Gooch, lavado 3 vezes com etanol e então deixado para secar a temperatura ambiente.

4.2.1.2 Solubilização e cationização do ACC

Para solubilizar o ACC o procedimento foi realizado de acordo com o descrito por Cai e Zang (2005). Para a completa solubilização do material foi preparada uma solução solvente (5 g) contendo NaOH (7%), ureia (12%) e água destilada. A concentração da solução foi calculada por porcentagem em massa. Esta solução foi resfriada até -10°C e depois uma determinada quantidade do material seco (0,5 g) foi imerso a esse sistema, sob agitação, permanecendo nesta condição por 5 minutos. Caso fosse observado que a solução contendo o material estivesse transparente, sem nenhuma fibra nativa, o material seria considerado totalmente solubilizado.

Também foi testada a solubilidade do material utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém substituindo-se a solução solvente. Foi preparada uma solução solvente contendo uma proporção em massa de 4,2% de LiOH e 12% de ureia.

O procedimento para a reação de quaternização dessa porção de ACC também foi adaptado da rota de reação descrito por Ren *et al.* (2008) e Landim *et al.* (2013). A uma porção do material (0,5 g) já em solução foi adicionado o reagente cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA) (3,46 g), o qual foi agitado durante 5 h a 60 ° C. Passado esse tempo a mistura foi arrefecida em banho de gelo e neutralizada com

solução de HCl. Adicionou-se etanol para a precipitação do AC catiônico. Depois esse material foi coletado em um funil de Gooch, lavado 3 vezes com etanol e então deixado para secar a temperatura ambiente.

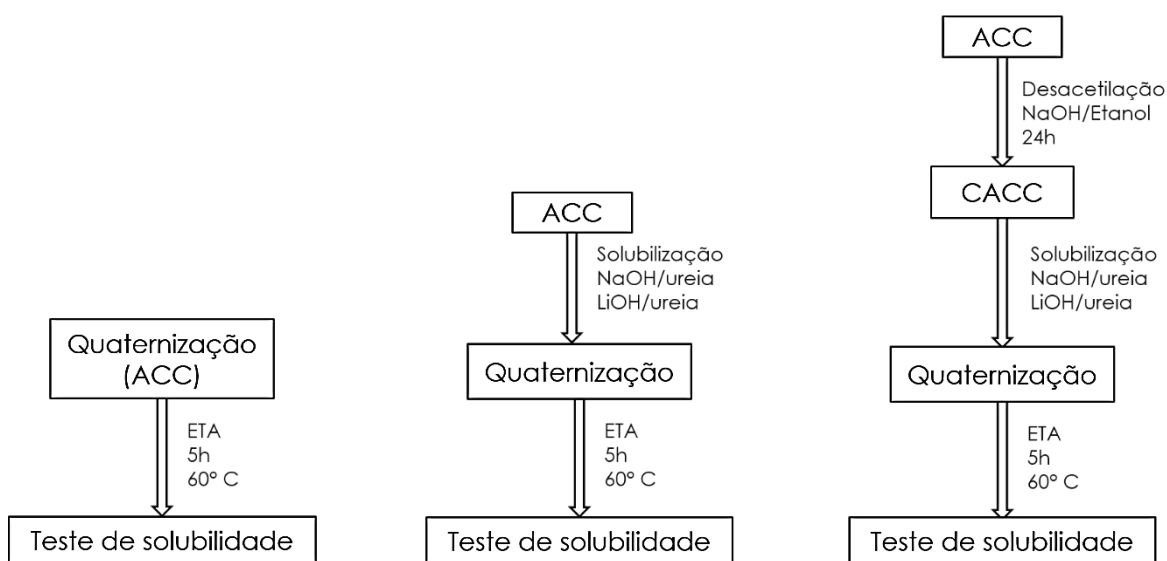
4.2.1.3 Desacetilação, solubilização e cationização partindo do ACC

Para desacetilar o ACC preparou-se uma solução a 0,25 M de NaOH com 50% água e 50% etanol (v/v) como solvente. Colocou-se aproximadamente 2 g do material a ser desacetilado numa proporção de 1 g/50 mL de solução de NaOH em um béquer de 250 mL. Deixou-se esse sistema sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Então o resíduo foi filtrado à vácuo com funil de vidro e placa sinterizada, lavado com água destilada e secado em dessecador. Esse resíduo foi identificado como CACC.

Então para o procedimento de solubilização e cationização desse material (CACC) a metodologia empregada foi análoga ao item 4.2.1.2. Porém, como produto de reação esperava-se obter uma celulose catiônica.

Todos os produtos das reações de quaternização foram submetidos a testes de solubilidade. A Figura 14 indica o fluxograma que representa os procedimentos realizados com o ACC.

Figura 14 – Fluxograma para os procedimentos realizados com o ACC.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

4.2.2 Celulose do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

Os procedimentos com a CBCA foram dois: no primeiro tentou-se solubilizar esse material e depois cationizá-lo; e no segundo procedimento foi realizada previamente uma reação de acetilação dessa celulose e posteriormente sua desacetilação (CBCA/AD), e após esses processos a CBCA/AD foi submetida à solubilização e por fim à cationização.

4.2.2.1 Solubilização e cationização da CBCA

Estas etapas foram desenvolvidas analogamente ao item 4.2.1.2.

4.2.2.2 Produção e cationização da CBCA/AD

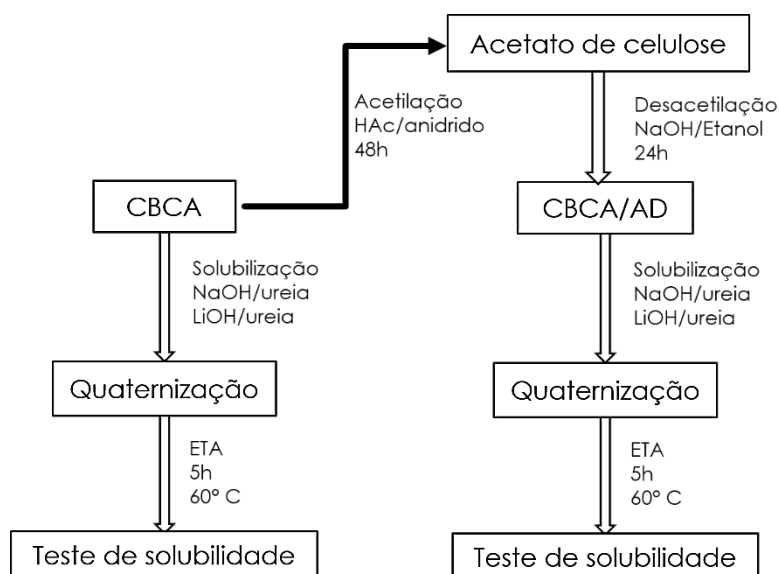
A celulose do BCA (CBCA) foi acetilada de acordo com o método descrito por Cerqueira *et al.* (2007). Uma mistura composta por 1 g de bagaço purificado e 20 mL de ácido acético foi agitada por 30 minutos. Então, uma solução composta por 0,25 mL de H₂SO₄ e 9 mL de ácido acético foi adicionada ao sistema, que ficou sob agitação por 15 minutos. A mistura foi filtrada e 20 mL de anidrido acético foi adicionado ao filtrado. Essa solução retornou ao recipiente contendo bagaço e agitada por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura permaneceu por 48 horas a 28° C. A mistura foi filtrada para remoção de partículas não dissolvidas. Água foi adicionada ao filtrado a fim de parar a reação e precipitar o acetato de celulose. O acetato de celulose produzido foi lavado com água destilada para remoção de ácido acético, e então seco a temperatura ambiente.

Após a acetilação essa amostra foi submetida a uma desacetilação analogamente ao item 4.2.1.3, obtendo-se agora a CBCA/AD.

As etapas de solubilização e cationização da CBCA/AD foram análogas ao item 4.2.1.2, esperando-se obter como produto de reação uma celulose catiônica.

Os produtos das reações de cationização, tanto para a CBCA quanto para a CBCA/AD, foram submetidos a testes de solubilidade. A Figura 15 mostra o fluxograma que representa os procedimentos realizados com a CBCA.

Figura 15 – Fluxograma para os procedimentos realizados com a CBCA.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

4.2.3 Metilcelulose Comercial (MCC)

A MCC foi processada sem nenhum tipo de tratamento prévio. Por ser um material já solúvel em água, foi realizada sua solubilização nesse solvente e então esse polímero, em solução, foi submetido à reação de cationização.

4.2.3.1 Preparo da solução e cationização da MCC

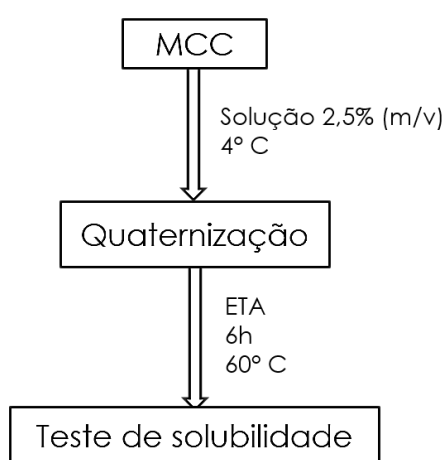
Preparou-se uma solução aquosa de MCC (2,5% m/v) adicionando-se aproximadamente 0,5 g de MCC a 20 mL de água destilada em um erlenmeyer de 50 mL sob agitação a temperatura ambiente. Após 5 minutos de agitação o sistema foi resfriado a 4°C por 3 horas e então agitado por mais 5 minutos.

A cationização da MCC também foi realizada por meio da adaptação da rota de reação descrita por Ren *et al.* (2008) e Landim *et al.* (2013). Ao erlenmeyer de 50 mL contendo a solução de MCC foram adicionados 0,7 g de NaOH a temperatura ambiente e sob agitação, permanecendo assim por 5 minutos. Depois foi adicionado ETA (22,6 g) ao sistema a temperatura ambiente, o qual permaneceu sob agitação por 5 minutos. Elevou-se então a temperatura do sistema para 45°C. Após 40 minutos foram adicionados 1,1 g de NaOH ao sistema que ficou sob agitação por 6 horas a

60°C. Depois das 6 horas de reação a mistura foi resfriada em banho de gelo e neutralizada com solução de HCl. Adicionou-se acetona para a precipitação da metilcelulose catiônica. Depois esse material foi coletado em um funil de Gooch, lavado 3 vezes com acetona e então deixado para secar a temperatura ambiente.

O produto de reação da MCC com o ETA foi submetido a teste de solubilidade. A figura 16 ilustra os procedimentos realizados com a MCC.

Figura 16 – Fluxograma para os procedimentos realizados com a MCC.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Condições para os testes de solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade com o material que se tentou quaternizar, de acordo com o que se segue. Uma porção do produto seco (0,2 g) foi adicionada a 20 mL de água destilada a temperatura ambiente, a qual permaneceu sob agitação por 1 hora. Para os casos em que o produto não se dissolveu o sistema foi submetido a um aquecimento (80 °C) e, persistindo a insolubilidade o sistema ainda foi submetido a um resfriamento (4 °C) para se tentar a solubilização do produto.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

Objetivando analisar a mudança de cristalinidade dos produtos de reação em relação às amostras de partida foram realizadas análises de difratometria de raios-X (DRX). Essa técnica permite observar entre outros aspectos as distâncias intercadeias dos materiais analisados, podendo indicar se houve ou não a reação química proposta neste trabalho.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando o equipamento XRD-6000 Shimadzu com a radiação Cu K α na faixa de 2 θ de 5° a 40°, com velocidade de varredura de 2°/min. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização muito importante na análise orgânica qualitativa, uma vez que ela pode fornecer informações sobre grupos químicos constituintes de moléculas. Esse e outros métodos espectroscópicos constituem os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas (MARABEZI, 2009).

Os espectros de infravermelho (SHIMADZU Modelo IRPrestige-21) foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, a partir de pastilhas preparadas usando-se cerca de 0,2 mg de amostra por 110 mg de KBr. Os experimentos foram realizados na Universidade Federal de Uberlândia.

4.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear com carbono 13

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um método espectroscópico também muito importante para a elucidação estrutural de moléculas orgânicas, pois ela fornece informações sobre a vizinhança química e arranjos relativos dos átomos que estiverem sendo investigados dentro das moléculas (MARABEZI, 2009).

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido com polarização cruzada, ¹³C CP/MAS (75,43179 MHz), foram

obtidas em um aparelho Varian Inova 300 MHz utilizando-se TMS como padrão interno. O tempo de relaxação foi de 7 segundos, e rotação 4,5 KHZ. As análises foram realizadas na UNESP de Araraquara.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SOLUBILIZAÇÃO DOS MATERIAIS CELULÓSICOS DE PARTIDA

De todas as amostras de celulose, a única que se dissolveu completamente foi aquela acetilada e depois desacetilada (CBCA/AD), pelo sistema solvente LiOH/ureia.

Dependendo da origem da celulose e dos tratamentos empregados o seu GP, massa molar e também o comprimento e a largura das fibras variam (KLEMM *et al.*, 1998). Essa variação de GP e massa molar são fatores importantes para a solubilização deste material, pois quanto maior o GP/massa molar da celulose, ou seja, quanto maior for a cadeia do polímero mais difícil é o seu processo de solubilização.

É muito importante solubilizar a celulose quando se deseja proceder a uma derivatização desse polímero. Os sítios em que ocorrem a reação na celulose são os seus grupos hidroxila (OH), porém o acesso a esses grupos se torna muito difícil na fibra de celulose nativa devido às fortes ligações de hidrogênio intra e intermolecular que estão presentes nesse biopolímero, além do seu alto índice de cristalinidade. E uma vez que a celulose esteja solúvel em um solvente, preferencialmente de forma homogênea, a acessibilidade aos seus sítios reacionais permite que a derivatização desse polímero seja mais eficiente.

Cai e Zang (2005) em seus experimentos trabalharam com uma celulose comercial de baixa massa molar e conseguiram solubilizar a celulose com massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_η) de até $11,4 \times 10^4$ g/mol e $37,2 \times 10^4$ g/mol, com os sistemas NaOH/ureia e LiOH/ureia, respectivamente. Existem algumas outras metodologias para a solubilização da celulose. Porém escolheu-se trabalhar com o mesmo método de Cai e Zang (2005) principalmente devido às condições mais brandas de trabalho, à acessibilidade dos reagentes e também pelo fato de que esse sistema solvente é um sistema não derivatizante.

5.1.1 Acetato de celulose comercial (ACC)

Na etapa de solubilização, o ACC foi processado de duas formas, uma sem tratamento prévio (puro) e a outra passando por uma desacetilação, como descrito na metodologia. No teste de solubilidade inicial, seja da celulose do ACC desacetilado

(CACC), seja do próprio ACC sem tratamento, não foi observada a sua dissolução nos sistemas solvente, tanto para NaOH/ureia, quanto para LiOH/ureia.

O ACC foi desacetilado para que se obtivesse uma celulose com massa molar baixa o suficiente para ser solubilizada pela metodologia deste trabalho, porém isso não foi observado. O ACC apresenta um valor de grau de substituição (GS) de 2,4 e uma massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_η) de aproximadamente $5,0 \times 10^4$ g/mol. De acordo com Cerqueira *et al.* (2010) o AC é solúvel em alguns solventes dependendo do seu GS, como se segue: GS~1, solúvel em água; GS~2, solúvel em tetraidrofurano ou acetona; GS~3, solúvel em diclorometano ou clorofórmio.

O fato do ACC puro não ter sido dissolvido nos sistemas solvente pode ser justificado em termos da interação da solução solvente com o material. Uma vez que o GS do ACC é 2,4 ele pode ser considerado um derivado celulósico altamente substituído. Talvez esse alto GS do polímero tenha criado um impedimento para que os hidratos de NaOH/LiOH e ureia conseguissem, juntamente com a água, interagir de forma satisfatória com o ACC ao ponto de promover sua dissolução.

Caso o processo de desacetilação do ACC fosse completo esperaria-se obter uma celulose (CACC) com massa molar média de aproximadamente $3,1 \times 10^4$ g/mol. Esse valor de massa molar é bem menor que o valor da massa molar da celulose trabalhada por Cai e Zang (2005). De modo que, ao analisar somente a massa molar do material seria esperado que ele fosse facilmente solubilizado, porém não foi o que aconteceu. De algum modo o processo de dissolução da CACC não foi reprodutível para os experimentos deste trabalho utilizando os sistemas solvente propostos na metodologia de Cai e Zang (2005).

5.1.2 Celulose do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA)

Neste trabalho, tentou-se dissolver esse material (CBCA) nos sistemas solvente NaOH/ureia e LiOH/ureia. Em nenhum dos sistemas solvente foi observado a solubilização completa da CBCA. Então uma porção da CBCA foi submetida a um tratamento, no qual ela foi acetilada e posteriormente desacetilada (CBCA/AD), e também tentou-se solubilizar esse material nos sistemas solvente NaOH/ureia e LiOH/ureia, porém foi observada a dissolução completa da CBCA/AD apenas no sistema LiOH/ureia.

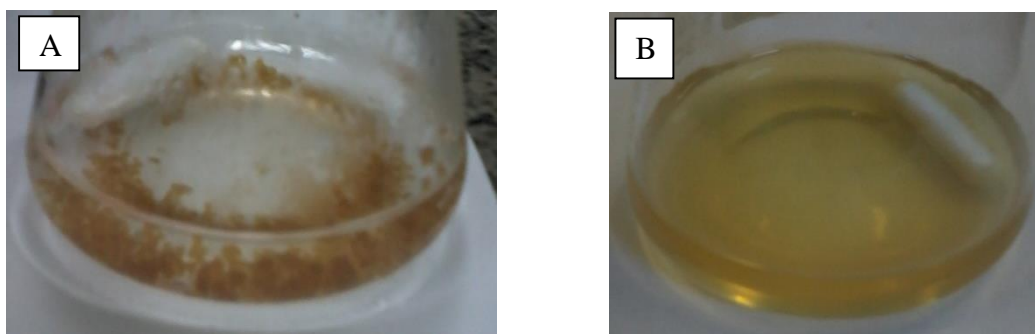
O valor de massa molar média viscosimétrica da celulose no BCA compreende uma faixa que varia entre $15,0 \times 10^4$ – $35,0 \times 10^4$ g/mol (O'HARA, 2011). Esse é um valor alto de massa molar, o que justifica a não solubilidade dessa celulose isolada do BCA no sistema solvente NaOH/ureia. Porém, no sistema solvente LiOH/ureia, que apresenta um poder de dissolução maior, seria esperado que houvesse a solubilização dessa celulose, no entanto isso não ocorreu. Pode ser que no processo de purificação do BCA para se isolar a celulose a etapa de remoção da lignina não tenha sido completa. A lignina está covalentemente ligada à celulose na parede celular da maioria das plantas e no BCA não é diferente. Uma vez que o processo de purificação do BCA pode não ter sido totalmente eficiente e tenha deixado resquícios de lignina ligada à celulose esse material então possuiria uma massa molar ainda maior, alta o suficiente para não ser solúvel no sistema solvente LiOH/ureia.

Na tentativa de se obter uma celulose com valor de massa molar menor uma porção da CBCA foi submetida a um processo de acetilação e posteriormente a um processo de desacetilação. A metodologia utilizada para a acetilação da celulose foi a mesma que Cerqueira *et al.* (2007) utilizaram em seu trabalho, o qual visava a otimização do processo de acetilação da celulose do BCA.

Em seus experimentos Cerqueira *et al.* (2007) trabalharam com cinco variáveis a fim de obter um acetato de celulose com maior massa molar e utilizaram a medida de viscosidade intrínseca como parâmetro de comparação. Então para a acetilação da celulose deste trabalho utilizou-se o método em que o acetato de celulose apresentou a menor massa molar nos experimentos de Cerqueira *et al.* (2007).

Essa celulose, depois de acetilada e desacetilada (CBCA/AD), foi solubilizada apenas pelo sistema solvente LiOH/ureia, como mostra a Figura 17. Por outro lado, esse resultado mostra que o material não apresentou um valor de massa molar baixo o suficiente para ser dissolvido no sistema NaOH/ureia.

Figura 17 – Solução de CBCA/AD: Início da dissolução (A); CBCA/AD solubilizada (B).



Fonte: do autor, 2018.

Uma vez que os íons lítio (Li^+) são menores que os íons sódio (Na^+) o primeiro consegue formar hidratos menores que o último. Tais hidratos de LiOH e ureia, junto com a água, possivelmente conseguiram penetrar na estrutura da CBCA/AD, solvatar suas moléculas afastando umas das outras, conseqüentemente diminuindo seu índice de cristalinidade e rompendo suas fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, fazendo-se assim a celulose solúvel nesse sistema.

5.2 CATIONIZAÇÃO DO ACC (PURO), CACC E CBCA

Após a tentativa de se solubilizar as celulosas oriundas do ACC (CACC), e do BCA (CBCA) nos sistemas solventes NaOH /ureia e LiOH /ureia, procedeu-se à reação de quaternização desses materiais que não foram totalmente solubilizados. No final do tempo de reação os sistemas (CACC, CBCA) apresentaram algumas mudanças, houve alteração na cor e na textura dos materiais. Porém, ao testar a solubilidade desses produtos de reação em água, após eles serem filtrados e secados, não se observou a solubilização desses materiais. Desse modo constatou-se que a reação de cationização dessas celulosas foi ineficiente.

Da mesma forma tentou-se cationizar o ACC puro, o qual também apresentou mudanças em aspectos tais como cor e textura ao final do tempo de reação. No entanto, como ocorreu com a celulose, o material resultante não solubilizou em água e portanto a não solubilização desse material é um indicativo de que a sua cationização também foi ineficiente.

Possivelmente a ineficiência da reação de cationização desses materiais tenha se dado por motivo de sua insolubilidade, limitando o acesso por parte do reagente

aos grupos hidroxila dos materiais. Como a reação se desenvolveu em sistema heterogêneo esperava-se que no decorrer da reação houvesse a substituição de grupos hidroxila por grupos catiônicos provenientes do reagente ETA. Caso essa substituição ocorresse numa extensão apreciável o material poderia começar a solubilizar no meio reacional e ao final do tempo de reação esperaria-se obter o polieletrólito catiônico, que deve ser solúvel em água. Entretanto o teste de solubilidade em água comprovou a não cationização dos materiais testados que apresentassem um GS mínimo para ser solúvel nesse solvente.

Para os propósitos deste trabalho esse foi um resultado negativo, pois desejava-se que o polieletrólito seja solúvel em água, uma vez que esse material poderá ser aplicado num processo de tratamento de água e/ou esgoto. Entretanto, é provável que tenha ocorrido uma porcentagem de quaternização dos materiais, que pode apresentar alguma outra aplicabilidade.

5.3 CATIONIZAÇÃO DA CBCA/AD

Já a celulose proveniente do BCA a qual foi submetida a acetilação e depois a desacetilação (CBCA/AD) e que foi solubilizada pelo sistema solvente LiOH/ureia, após reagir com o agente quaternizante (ETA), o produto desta reação também apresentou mudanças em seu aspecto físico em relação à celulose de partida. Além disso, esse produto de reação, ao ser submetido a um teste de solubilidade respondeu satisfatoriamente, ou seja, o material se dissolveu completamente em água a temperatura ambiente. Isso indica a possibilidade de êxito na reação de quaternização dessa celulose, para obtenção do polieletrólito catiônico, uma vez que polieletrólitos devem ser solúveis em água. A Figura 18 mostra o produto de reação entre a CBCA/AD e o reagente ETA.

Figura 18 – CBCA/AD cationizada.



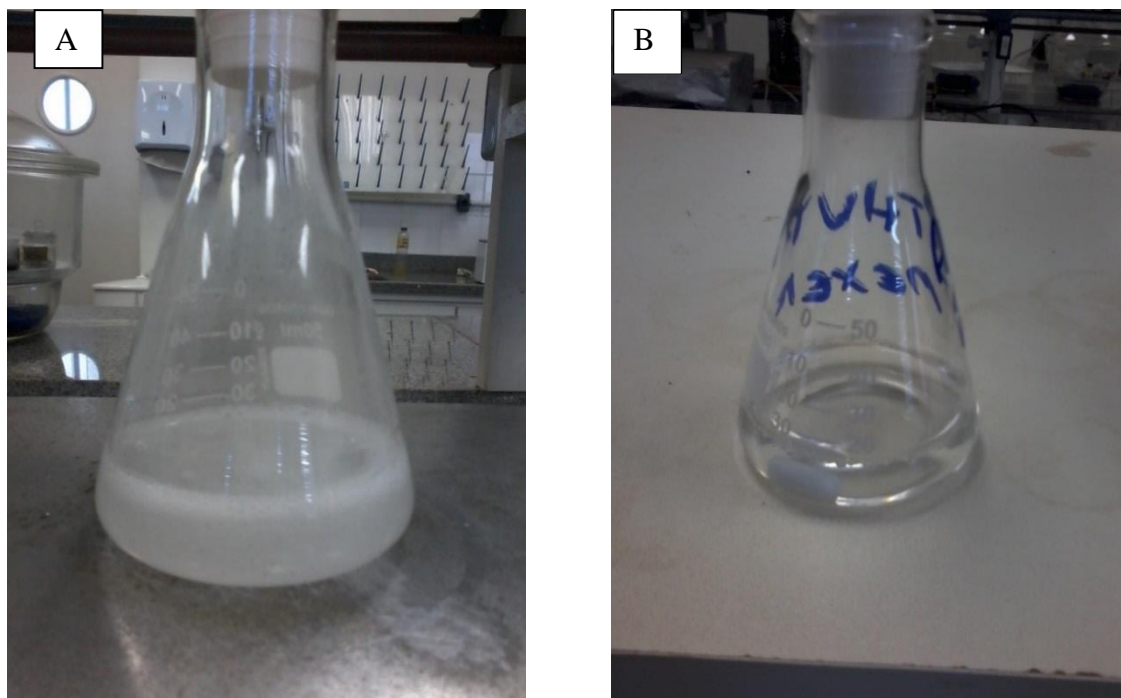
Fonte: do autor, 2018.

5.4 CATIONIZAÇÃO DA METILCELULOSE COMERCIAL (MCC)

Para que a metilcelulose seja solúvel em água ela deve apresentar um GS variando de 1,4 a 2,0 (LI *et al.*, 2002). E a metilcelulose comercial apresenta um GS de 1,5 a 1,9 (SIGMA-ALDRICH, 2017), o que indica a possibilidade de sua solubilização em água fria (4°C) a baixas concentrações. Desse modo ainda restam 1,1 a 1,5 sítios de hidroxilas por unidade de anidroglicose para serem substituídas em sua estrutura, uma vez que esse polímero tem um GS máximo de 3.

Abaixo está ilustrado na Figura 19 a solução de MCC preparada em água fria (4°C) e numa concentração de 2,5% (m/v), a qual foi utilizada para promover a reação com o reagente quaternizante e produzir um polieletrólito catiônico.

Figura 19 - Solução de MCC: Início da dissolução (A); MCC solubilizada (B).



Fonte: Do autor, 2018.

Após a MCC em solução reagir com o agente quaternizante o produto da reação, que é mostrado na Figura 20, foi isolado e submetido a um teste de solubilidade em água no qual foi possível perceber sua completa dissolução nesse solvente.

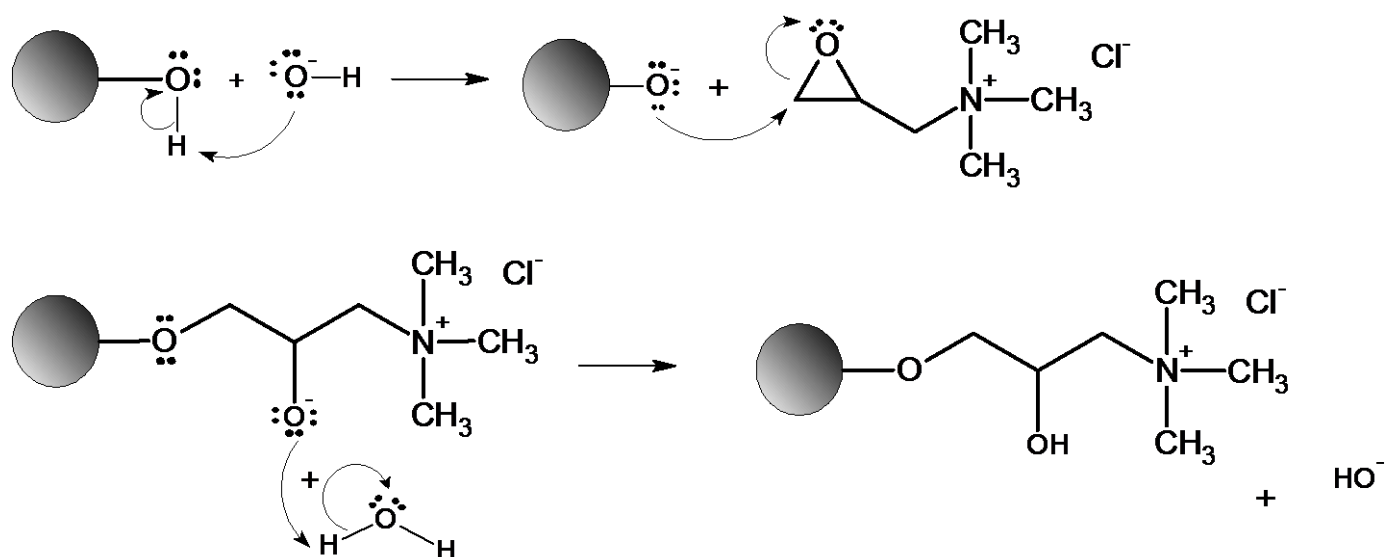
Figura 20 - Metilcelulose cationizada.



Fonte: Do autor, 2018.

A reação de cationização ou quaternização, tanto da MCC quanto da CBCA/AD, foi realizada em meio básico utilizando ETA comercial como agente quaternizante conforme Landim *et al.* (2013) e Ren *et al.* (2008). A reação ocorre segundo o mecanismo proposto na Figura 21, na qual ocorre inicialmente a desprotonação de grupos hidroxilas de grupos glicosídicos pela ação do hidróxido alcalino adicionado. A seguir, ocorre o ataque dos oxigênios desprotonados aos carbonos menos impedidos do epóxido do ETA dando origem ao composto cationizado.

Figura 21 – Mecanismo proposto de cationização (MCC e CBCA/AD).



Fonte: Elaborado pelo autor.

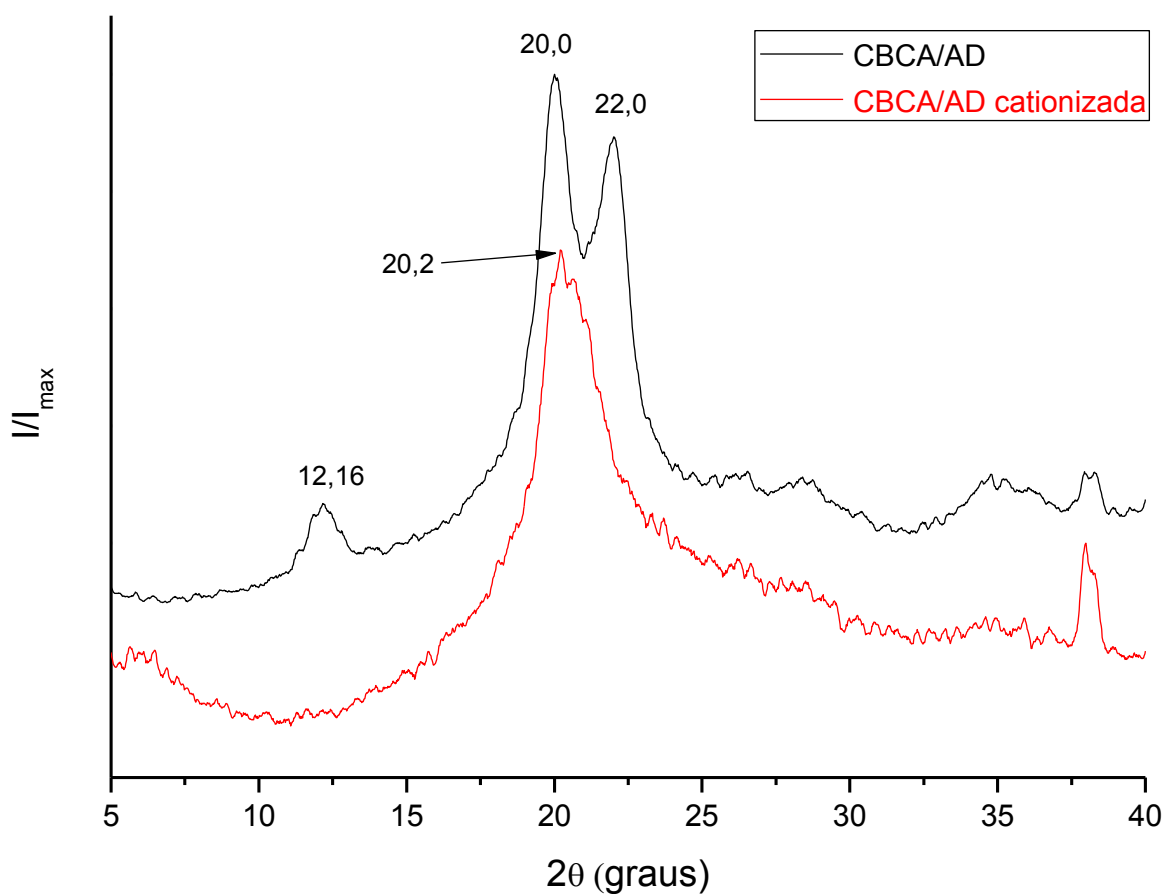
5.5 ANÁLISES DE DRX

Uma modificação química na celulose enseja alterações em sua estrutura molecular. Isto pode acontecer devido a presença de novos grupos funcionais ligados à cadeia celulósica, sendo possível verificar se ocorreu alguma modificação em sua estrutura cristalina por meio da análise de seu difratograma de raios-X.

5.5.1 DRX das amostras de CBCA/AD

A Figura 22 representa o difratograma de raios-X da CBCA/AD e da CBCA/AD após reagir com o agente quaternizante (ETA).

Figura 22 - Difratograma de raios-X das amostras CBCA/AD e CBCA/AD cationizada.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

Espera-se que a CBCA/AD seja um polimorfo celulósico do tipo II, devido aos tratamentos empregados para sua obtenção. Uma celulose do tipo II apresenta geralmente sinais de difração em $2\theta = 12,10^\circ$, $19,80^\circ$ e $22,00^\circ$. O difratograma de raios-X da CBCA/AD na Figura 22 apresenta sinais em $2\theta = 12,16^\circ$, $20,00^\circ$ e $22,00^\circ$, confirmando o polimorfismo da CBCA/AD. Já para a CBCA/AD cationizada o difratograma da Figura 22 apresentou apenas um sinal em $2\theta = 20,20^\circ$, indicando que houve uma modificação em sua estrutura (DUCHEMIN *et al.*, 2009).

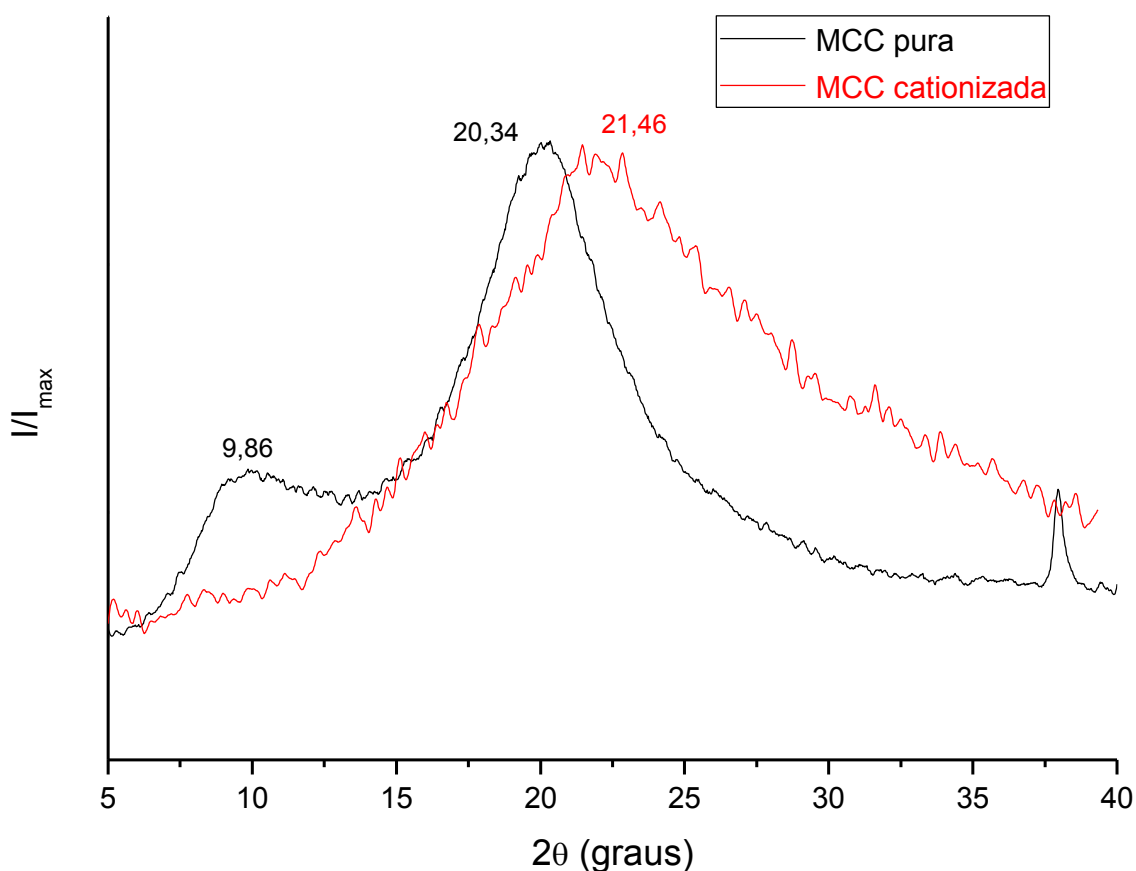
A modificação na estrutura da celulose cationizada em relação à celulose de partida pode ser resultado da substituição de grupos OH do polímero por grupamentos catiônicos do reagente ETA. O grupamento catiônico, por ser mais volumoso do que as hidroxilas que foram substituídas, faz com que haja um afastamento na distância intercadeias da celulose, o que por sua vez, faz com que a porção amorfa da celulose aumente em relação à porção cristalina, sendo que o único sinal em 2θ da CBCA/AD cationizada evidencia esse fenômeno.

Além disso, o único sinal de difração para a amostra de celulose cationizada também fornece indícios de que o GS desse material foi baixo. Caso a celulose fosse altamente substituída haveria a formação de uma regularidade na distribuição dos grupos substituintes dando ensejo à organização cristalina desse material e seu difratograma de raios -X apresentaria ao menos mais um sinal de difração. Porém, o perfil de sinal único de difração para a celulose catiônica deste trabalho evidencia o baixo grau de substituição e a aleatoriedade na distribuição dos grupos catiônicos dentro da cadeia polimérica, causando a desorganização total da estrutura cristalina do polímero (PULEO e PAUL, 1989).

5.5.2 DRX das amostras de MCC

A Figura 23 mostra os padrões de difração de raios-X da MCC pura e MCC que passou por um processo de cationização.

Figura 23 – Difratoograma de raios – X das amostras MCC pura e MCC cationizada.



Fonte: elaborado pelo autor, 2018.

A amostra de MCC pura apresentou sinais típicos de difração em $2\theta = 20,34$ e $9,86^\circ$, estando de acordo com a presença de grupos metolixa em sua estrutura com um GS variando entre 1,4 e 1,9 (VIEIRA, 2012).

Em se tratando da amostra de MCC cationizada pode-se observar um único sinal de difração em $2\theta = 21,46^\circ$. Esse sinal mais amplo pertencente à amostra cationizada é chamado de halo de Van der Waals, sendo comum a todos os polímeros que apresentam características basicamente amorfas (FILHO *et al.*, 2000). Essa estrutura mais amorfa da MCC cationizada pode ser explicada pois, ao realizar a substituição de grupos OH da MCC pelo grupamento catiônico (amônio quaternário) houve um distanciamento ainda maior entre as cadeias de celulose. E assim como nos resultados de DRX para a CBCA/AD possivelmente o GS da MCC cationizada foi baixo, devido à aleatoriedade na distribuição dos grupos catiônicos dentro da cadeia de metilcelulose, causando a desorganizando da estrutura cristalina do polímero.

5.6 ANÁLISES DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os materiais foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR), com o intuito de verificar qualitativamente a substituição de grupos OH por grupos catiônicos.

5.6.1 Infravermelho das amostras de CBCA/AD

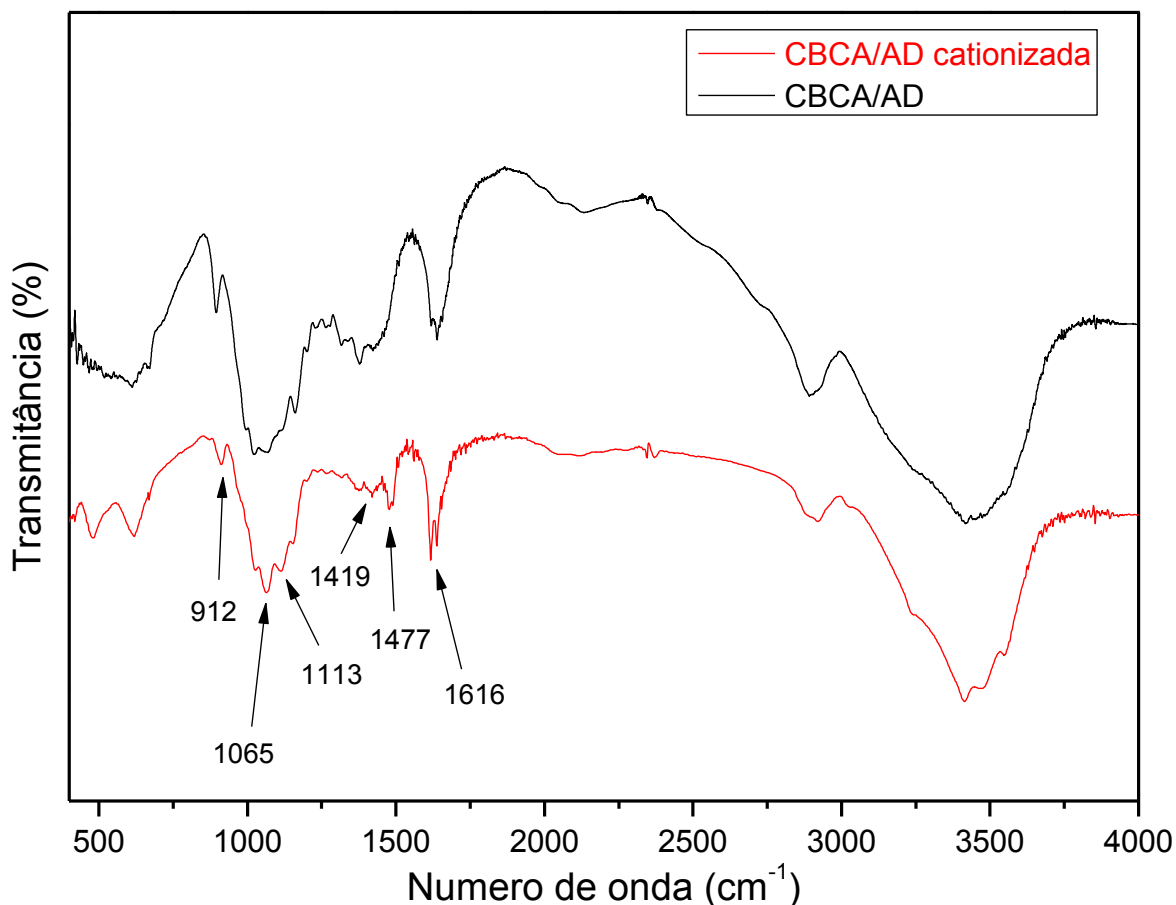
A Tabela 1 indica as principais atribuições de bandas para a CBCA/AD e também para a CBCA/AD cationizada. E a Figura 24 representa os espectros de infravermelho para tais amostras.

Tabela 1 - Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho da CBCA/AD e da CBCA/AD quaternizada.

Posição das bandas (cm ⁻¹)		Atribuições
CBCA/AD	CBCA/AD catiônica	
3416	3414	Estiramento ligação O-H
2891	2920	Estiramento de C-H alifáticos
1639	1638	Água de adsorção
	1616	Presença de sais de amina
	1477	Deformação angular grupos CH ₃
	1419	Estiramento C-N
1378	1383	Deformação angular grupos CH
1160	1113	Estiramento ligação C-O
1022	1065	Estiramento ligação C-O-C
	912	Estiramento C-N amônio quaternário
895		Ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose
612	619	Deformação ligação C-OH

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 24 - Espectro na região de infravermelho de CBCA/AD e CBCA/AD cationizada.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

As principais bandas de absorção para a CBCA/AD são típicas de celulose, nas quais: 3416 cm⁻¹ refere-se ao estiramento de grupos OH; 2891 cm⁻¹ refere-se ao estiramento simétrico de CH alifáticos; 1639 cm⁻¹ refere-se à torção de grupos OH de água adsorvida; 1378 cm⁻¹ refere-se à deformação angular de grupos CH; 1160 e 1022 cm⁻¹ estão relacionados ao estiramento de ligações C-O e ao estiramento assimétrico de ligações C-O-C, respectivamente; 895 cm⁻¹ é atribuído ao dobramento de ligações β-glicosídicas entre unidades de glicose; e 612 cm⁻¹ está relacionado a deformação de ligações C-OH (CANDIDO, 2017; SILVA, 2014; AGUADO *et al.*, 2017; ZHANG 2002; RIBEIRO, 2017; SONG *et al.*, 2008; KLEMM *et al.*, 1998; RODRIGUES, 2014).

Para a CBCA/AD cationizada, apesar de apresentar bandas típicas de materiais celulósicos, é possível observar algumas mudanças em relação à CBCA/AD que apontam a efetividade da reação de quaternização. As principais modificações estão em: 1616 cm⁻¹ é atribuído à presença de sais de amina; 1477 cm⁻¹ refere-se à

deformação angular de grupos CH₃, indicando a inserção de mais grupos CH₃ na estrutura da molécula; 1419 cm⁻¹ está relacionado ao estiramento de C-N; 1113 e 1065 cm⁻¹ essas bandas, um pouco mais bem definidas, se referem ao estiramento de grupos C-O e C-O-C respectivamente, apontando um incremento de bandas éter; 912 cm⁻¹ é uma banda atribuída ao estiramento C-N de grupos amônio quaternário (REN *et al.*, 2007; LANDIM, 2013; AGUADO *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2017; SONG *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2015; YAN *et al.*, 2009; REN *et al.*, 2008; REN *et al.*, 2006; ZHANG, 2000).

5.6.2 Infravermelho das amostras de MCC

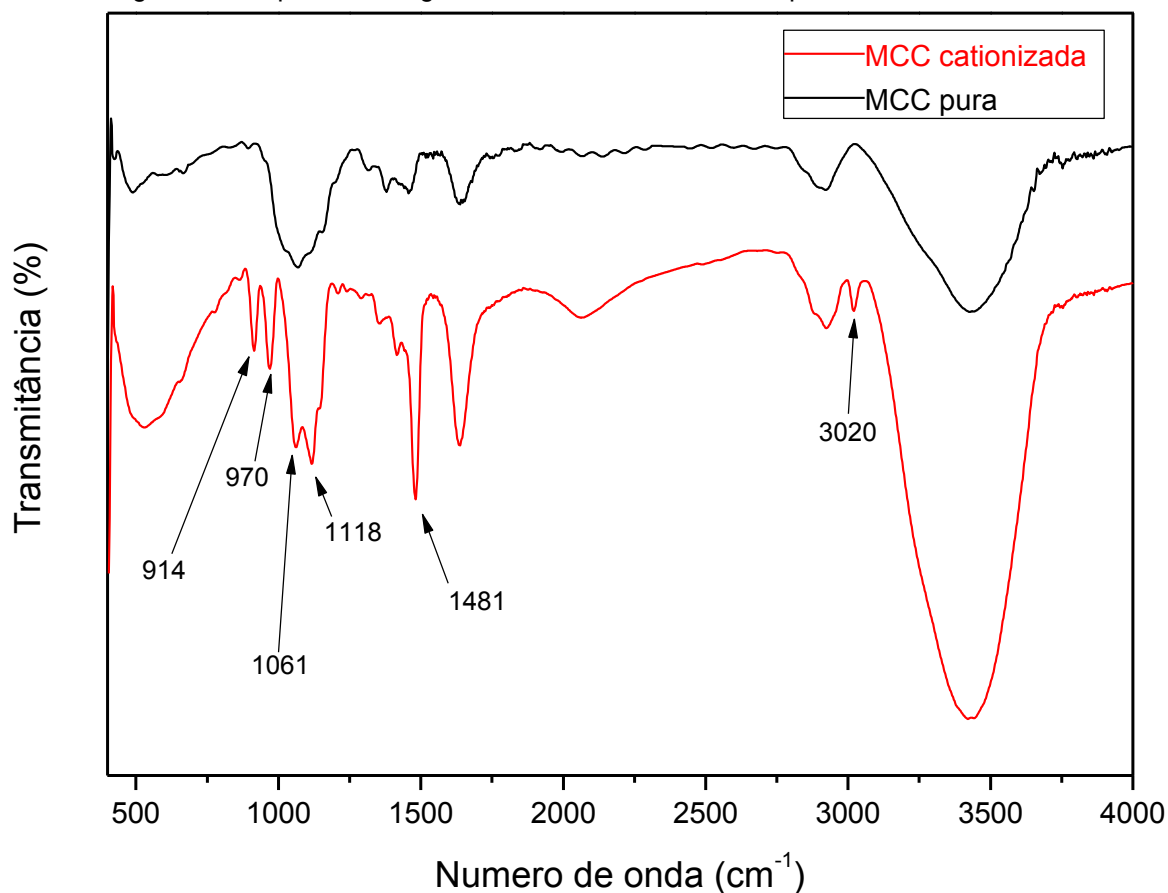
As principais atribuições de bandas da amostra de partida, ou seja, da MCC pura e também do produto da reação de cationização são mostrados na Tabela 2, e os espectros de infravermelho para essas amostras estão na Figura 25.

Tabela 2 - Atribuições das principais bandas dos espectros de infravermelho da MCC e da MCC quaternizada.

Posição das bandas (cm ⁻¹)		Atribuições
Metilcelulose	Metilcelulose quaternizada	
3442	3439	Estiramento ligação O-H
	3020	Estiramento de C-H alifáticos
2924	2928	Estiramento de C-H alifáticos
1638	1639	Água de adsorção
	1481	Deformação angular grupos CH ₃
1458		Deformação angular grupos CH ₂
	1415	Estiramento C-N
1379	1357	Deformação angular grupos CH ₃
1153	1118	Estiramento ligação C-O
1069	1061	Estiramento ligação C-O-C
	970	Estiramento C-N amônio quaternário
	914	Estiramento C-N amônio quaternário
665		Deformação ligação C-OH

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 25 - Espectro na região de infravermelho de MCC pura e MCC cationizada.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Analisando os espectros de infravermelho de ambas as amostras, MCC pura e MCC quaternizada, pode-se observar também que são materiais celulósicos, porém houve mudanças na forma dos espectros. As principais bandas de absorção que fornecem evidências da quaternização da MC são: em 3020 e 1481 cm^{-1} , essas bandas se referem a estiramento de C-H alifáticos e deformação angular de grupos CH_3 , respectivamente, o que indica a inserção de mais grupos CH_3 na estrutura da MC; em 1415 cm^{-1} , essa banda se refere ao estiramento de C-N; em 1118 e 1061 cm^{-1} , essas bandas estão relacionadas ao estiramento da ligação C-O e ao estiramento da ligação C-O-C, respectivamente, apontando um incremento na intensidade de bandas éter; em 970 e 914 cm^{-1} , tais bandas se relacionam ao estiramento de C-N de grupamentos amônio quaternário (ZHANG, 2000; LANDIM, 2013; REN *et al.*, 2007; PAL *et al.*, 2005; RIBEIRO, 2017).

5.7 ANÁLISES DE RMN ^{13}C

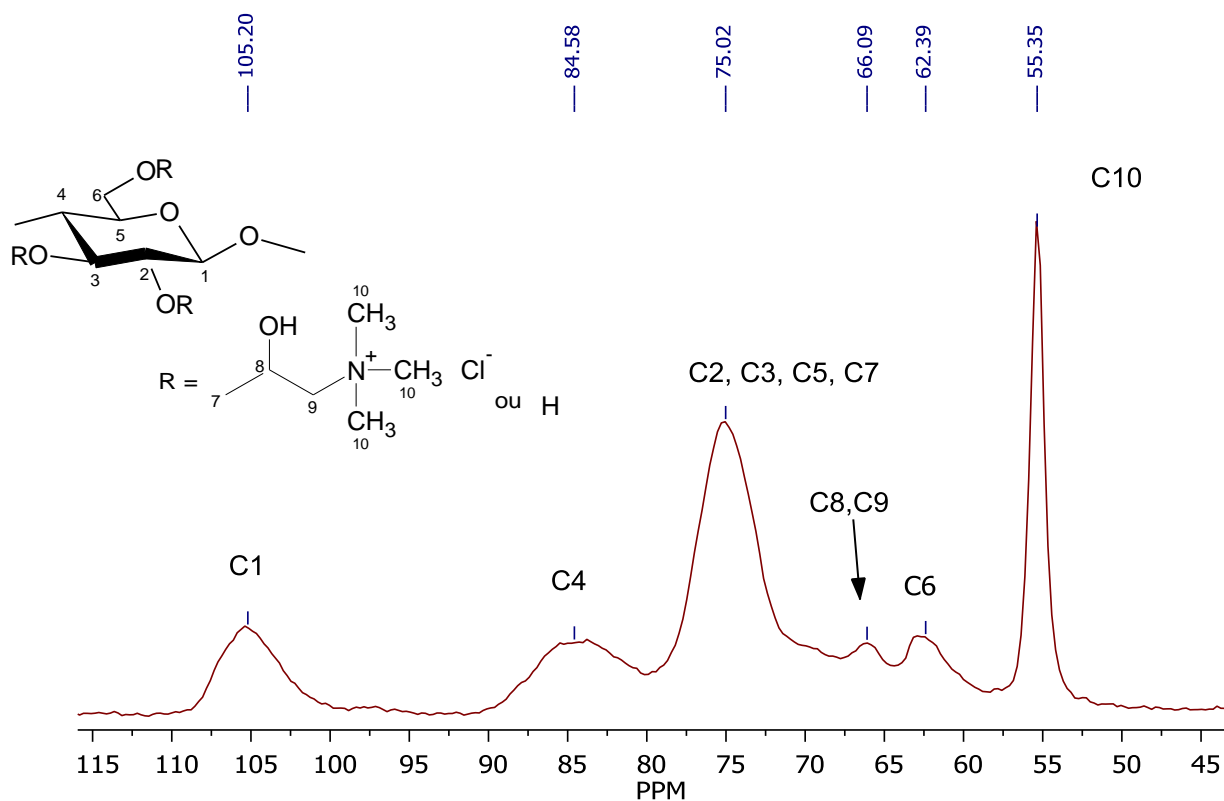
A Tabela 3 e a Figura 26 apresentam os dados de RMN ^{13}C no estado sólido para a amostra de CBCA/AD que foi submetida à reação de cationização.

Tabela 3 - Atribuições dos sinais de RMN ^{13}C para CBCA/AD catiônica.

Atribuições	(δ) ppm
C1	105,2
C4	84,58
C3,C5,C2,C7	75,02
C8,C9	66,09
C6	62,39
C10	55,35

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 26 – Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para CBCA/AD catiônica.



O espectro de RMN ^{13}C da Figura 26 mostra os sinais de vibração para a amostra numa faixa que compreende 105,2 – 62,39 ppm, que é uma faixa de deslocamento químico típico da celulose. Sendo que o sinal em 105,2 ppm corresponde a C1; em 84,58 ppm aparece outro sinal, correspondente a C4; em 75,02 ppm essa região apresenta um sinal relacionado a C2, C3 e C5; e em 62,39 ppm aparece um sinal que corresponde ao carbono metileno C6 (ZHANG *et al.*, 2002).

No entanto, além dos sinais típicos para celulose, em 55,35 ppm (C10) aparece um sinal intenso que é atribuído à ligação $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, identificando um grupo catiônico. Além disso, aparece também um sinal em 66,09 ppm que está relacionado a C8 e C9. Já o sinal atribuído a C7 está na mesma região dos carbonos C2, C3 e C5 (75,02 ppm), podendo estar sobreposto, uma vez que os espectros de RMN no estado sólido não apresentam uma resolução tão definida quanto espectros de soluções. Portanto, todos esses sinais C7, C8, C9 e principalmente o sinal em C10 no espectro de RMN ^{13}C confirmam a substituição de grupos OH da celulose por grupos catiônicos (SONG *et al.*, 2008; YAN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2015).

6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que as celulosas provenientes do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e do acetato de celulose comercial (CACC) e também o próprio ACC puro não foram solubilizadas pelos sistemas solvente NaOH/ureia e LiOH/ureia. Porém, aquela celulose do bagaço de cana-de-açúcar que foi submetida a um processo que visava a diminuição de sua massa molar (CBCA/AD) foi solubilizada pelo sistema LiOH/Ureia. Os sistemas solvente utilizados nesse trabalho podem ter falhado, na maioria dos casos, pois não conseguiram vencer a alta massa molar da celulose, ou no caso do ACC puro o seu GS pode ter criado uma barreira para a ação do solvente. E ainda por alguma ineficiência nos processos de purificação e desacetilação dos materiais que foram submetidos a tais etapas.

O fato desses materiais não terem sido solubilizados reflete a dificuldade de se trabalhar com a celulose. Uma vez que esse polímero apresenta uma alta organização cristalina em sua estrutura, alta massa molar e também fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, tais propriedades impediram o processo de solubilização total da celulose, o qual visava promover posteriormente a reação de derivatização do polímero em meio homogêneo.

Apesar de quase todas as celulosas não terem sido totalmente solubilizadas promoveu-se suas reações de cationização, em que após o tempo de reação foi possível constatar uma mudança na aparência dos produtos. Porém, ao realizar testes de solubilidade desses produtos em água pode-se concluir que a reação não foi eficiente, uma vez que não houve a solubilização de tais produtos de reação. Com exceção da CBCA/AD, a qual apresentou, após reagir com o reagente quaternizante (ETA) boa solubilidade em água, indicando a obtenção do polieletrólito catiônico.

A MCC apresentou bons resultados quanto a sua reação de quaternização. O teste de solubilidade do produto de reação em água e a temperatura ambiente foi positivo, ou seja, o material se dissolveu. Isso é um bom resultado, pois espera-se que um polieletrólito seja solúvel em água.

A análise da caracterização dos materiais pelas técnicas de DRX, FTIR e RMN ^{13}C , além da solubilidade em água dos produtos de reação, comprovaram que houve a substituição de hidroxilas (OH) da CBCA/AD e da MCC por grupamentos catiônicos, numa extensão apreciável para transformar esses materiais em polieletrólitos. A solubilidade em água foi necessária, uma vez que uma das aplicações possível

desses materiais é a sua utilização como auxiliar de coagulação numa estação de tratamento de água ou esgoto, a fim de substituir os polímeros sintéticos que são utilizados convencionalmente.

Por último, a utilização da CBCA/AD cationizada como auxiliar de coagulação seria preferida em relação à MCC cationizada, pois a primeira é um material residual oriundo do processamento da cana-de-açúcar, que pode ser reaproveitado e conseqüentemente agregar mais valor a esse resíduo de biomassa, o que pode ser uma vantagem em se tratando de aspectos ambientais e econômicos.

Trabalho apresentado em evento



2º WORKSHOP MINEIRO DE POLÍMEROS
21 e 22 DE NOVEMBRO DE 2018
BELO HORIZONTE - MG



Produção e caracterização de um polieletrólito catiônico derivado da celulose do bagaço de cana-de-açúcar

Arthur Tadeu Freitas de Almeida Araújo¹, Daniel Alves Cerqueira², Hernane da Silva Barud³

¹ – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais/ UFTM
² – Departamento de Química/ UFTM
³ – Universidade de Araraquara



Introdução

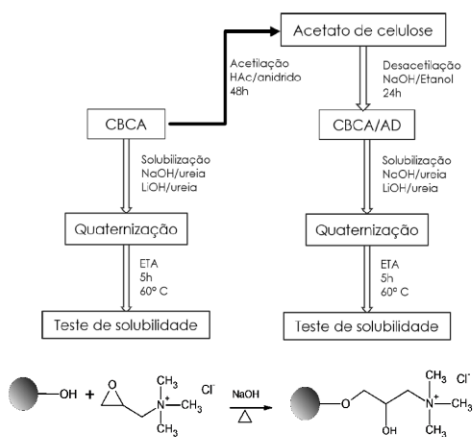
Polímeros são materiais presentes em quase todas as áreas de atuação humana. Porém, muitos polímeros são oriundos de fontes não renováveis e podem gerar resíduos tóxicos e/ou não biodegradáveis no seu processamento. Uma alternativa mais sustentável é a substituição desses materiais por outros que sejam ambientalmente adequados. Os biopolímeros são materiais naturais e biodegradáveis, portanto são um atrativo para a substituição de polímeros sintéticos.

A celulose é o biopolímero mais abundante da terra. Ela está presente na parede celular da maioria das plantas. É um polímero linear, neutro, com alta massa molar e apresenta regiões cristalinas e também fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Devido a tais características o processamento da celulose se torna difícil.

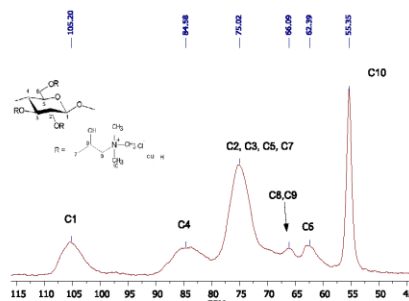
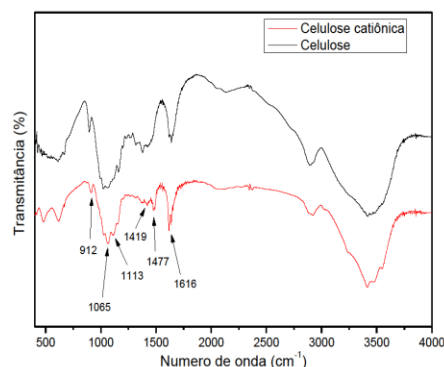
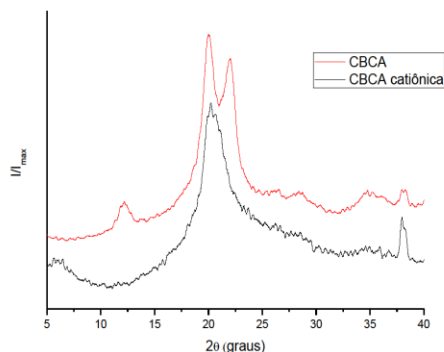
Polieletrólitos são em sua maioria polímeros orgânicos sintéticos que possuem cargas ao longo de sua estrutura, podendo ser catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Esse tipo de material é empregado em várias atividades, tais como: tratamento de efluentes, produção de papel, em indústrias químicas, de alimentos, de cosméticos e farmacêuticos, de petróleo e indústrias têxteis.

Neste trabalho foram testadas várias fontes de celulose a fim de realizar a sua solubilização e posteriormente reagi-la com um agente quaternizante, para dar origem a um polieletrólito catiônico. O agente quaternizante foi o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (ETA), o qual apresenta um grupamento químico amônio quaternário (catiônico).

Metodologia



Resultados



Conclusão

Os resultados mostraram que a CBCA que passou por um processo no qual sua massa molar foi diminuída apresentou boa solubilidade no sistema solvente LiOH/ureia, e após a reação de quaternização o produto da reação apresentou solubilidade em água à temperatura ambiente. Além disso, as caracterizações do produto de reação também indicaram que houve a substituição de grupos OH da celulose por grupos catiônicos advindos do agente quaternizante, caracterizando a produção de um polieletrólito catiônico. Esse material poderá ser testado como auxiliar de coagulação numa estação de tratamento de esgoto, em substituição aos polímeros sintéticos usados convencionalmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFTM e ao PPGMQMG pelo suporte à concretização deste trabalho. À UFU e à UNIARA por realizar algumas caracterizações das amostras. E também agradecem à FAPEMIG (CEX-APQ-00757-13) e ao CNPQ (448746/2014-0) pela aquisição de alguns materiais que foram utilizados neste trabalho.

Referências

- AGUADO *et al.* *Cellulose*, v. 24, p. 3015-3027, 2017.
- CAI, J.; ZANG, L. *Macromolecular Bioscience*, China, p. 539-548, 2005.
- LANDIM *et al.* *Polímeros*, São Carlos, v. 23, p. 468-472, 2013.
- LI *et al.* *BioResources*, v. 10, p. 7782-7794, 2015.
- REN *et al.* *E-polymers*, v. 61, p. 1-9, 2007.
- SONG *et al.* *Biomacromolecules*, v. 9, p. 2259-2264, 2008.

REFERÊNCIAS

AGUADO, R.; LOURENÇO, A. F.; FERREIRA, P. J.; MORAL, A.; TIJERO, A. Cationic cellulosic derivatives as flocculants in papermaking. **Cellulose**, v. 24, p. 3015-3027, 2017.

ALMEIDA, P. M. D. C. **Reciclagem de polímeros – Uma abordagem em contexto escolar**. 2012. Dissertação de Mestrado - Universidade do Minho, Braga/Portugal. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/375992/3626147/Cartilha+PEI+-+usu%C3%A1rio+externo+VERS%C3%83O+4.3.pdf/a1fc4d0b-1dbe-4e98-95b1-96a2bdafef8a>>. Acesso em: 14 mai. 2018.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A.; *Polym. Degrad. Stab.* v. 93, p. 1770, 2008.

AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, **Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Supplies**. LETTERMAN, R.D technical editor, 5 ed., McGraw-Hill inc., 1248 f, United States of America, 1999.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment, **Water Research**, v. 41, p. 2301-2324, 2007.

BRANDT, L. Cellulose ethers. In: WILKS, E. S. **Industrial polymers handbook** (pp. New York: Wiley, p. 1569-1613, 2001.

CAI, J.; ZANG, L. Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions. **Macromolecular Bioscience**, China, p. 539-548, 2005.

CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. R. Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 167, p. 280-289, 2017.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 579-582, 2007.

CERQUEIRA, D. A. **Síntese e caracterização de misturas poliméricas contendo acetato de celulose**: aproveitamento de resíduos da cana-de-açúcar. 2009. 80f. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por ¹H-RMN. **Polímeros**, v. 20, p. 85-91, 2010.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. v. 1, 2 ed., 549 f, São Paulo/SP, 1978.

CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. v.6, Projeto PROSAB, Belo Horizonte, MG, 2001.

CRUZ, A. C. **Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

CRUZ, S. F. **Síntese e caracterização da metilcelulose produzida a partir do caroço de manga para aplicação como aditivo em argamassas**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

DAWSEY, T. R. **Cellulosic Polymers, Blends and Composites**. Gilbert, R. D. ed. Munich: Hanser, p. 157-171, 1994.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos/SP: Editora RiMa, 2 ed., v.1, p. 784, 2005.

DUCHEMIN, B. J. C.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, p. 2031-2037, 2009.

FIDALE, L. D. **Biopolímeros modificados: aspectos de derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação**. 2010. 249f. Tese (Doutorado em química orgânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FILHO, G. R.; CRUZ, S. F.; PASQUINI, D.; CERQUEIRA, D. A.; PRADO, V.S.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. **Journal of Membrane Science**, v. 177, p. 225-231, 2000.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>>. Acesso em: 23 mar. 2018.

FORT, D. A.; REMSING, R. C.; SWATLOSKI, R. P.; MOYNA, P.; MOYNA, G.; ROGERS, R. D. Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of 221 lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. **Green Chem.**, v. 9, p. 63, 2007.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**. v. 21, p. 885-896, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/6/lspa_pesq_2017_dez.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2018.

KLEMM, D.; PHIPPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods**. v.1. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.

- KRENTZ, D.; LOHMANN, C.; SCHWARZ, S.; BRATSKAYA, S.; LIEBERT, T.; LAUBE, J.; HEINZE, T.; KULICKE, W. Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. **Starch**. v. 58, p. 161-169, 2006.
- KOETZ, J.; KOSMELLA, S. **Polyelectrolytes and nanoparticles**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007.
- LANDIM, A. S.; RODRIGUES, F. G.; SOUSA, R. M. F.; RIBEIRO, E. A. M.; SOUZA, F. R. B.; VIEIRA, J. G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; CERQUEIRA, D. A. Application of cationic hemicelluloses produced from corn husk as polyelectrolytes in sewage treatment. **Polímeros** – São Carlos, v. 23, p. 468–472, 2013.
- LI, L.; SHAN, H.; YUE, C. Y.; LAM, Y. C.; TAM, K. C.; HU, X. Thermally Induced Association and Dissociation of Methylcellulose in Aqueous Solutions. **Langmuir**, v.18, p. 7291-7298, 2002.
- LI, G.; FU, Y.; SHAO, Z.; ZHANG, F.; QIN, M. Preparing Cationic Cellulose Derivative in NaOH/Urea Aqueous Solution and its Performance as Filler Modifier. **BioResources**, v. 10, p. 7782-7794, 2015.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo, Ed. Edgard, Blücher. 1999.
- MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. 158f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MEIRELES, C. D. **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) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BONA, E.; YAMASHITA, F. Effects of the incorporation of saturated fatty acids on the mechanical and barrier properties of biodegradable films. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.124, p. 3695-3703, 2012.
- O'HARA, I. **Cellulosic ethanol from sugarcane bagasse in Australia: exploring industry feasibility through systems analysis, techno-economic assessment and pilot plant development**. 2011. 175 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Tecnologia de Queensland, Queensland, 2011.
- OLIVEIRA, M. **Polímeros: o que são, suas aplicações e as áreas de formações técnicas e acadêmicas**. In: SEMANA DE POLÍMEROS, v. 7, Rio de Janeiro, 2013.
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulantaid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, p. 85–96, 2003.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R.P. Cationic starch: an effective flocculating agent, **In Carbohydrate Polymers**, v. 59, p. 417-423, 2005.

PARENTE, R. A. **Elementos estruturais de plástico reciclado**. São Carlos, 2006. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, São Carlos/SP. 2006.

PLASTICS EUROPE. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.com>>. Acesso em: 01 jul. 2017.

PRADO, H. J.; MATULEWICZ, M. C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications, **European Polymer Journal**, v. 52, p. 53-75, 2014.

PULEO, A. C.; PAUL, D. R. The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose-acetate. **Journal of Membrane Science**, v. 47, p. 301-332, 1989.

RABIEE, A.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; ZEYNALI, M. A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, p. 239-261, 2015.

REN, J. L.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CHAO, Z. Y.; LUO, W. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2579-2587, 2006.

REN, J. L., LIU, C. F., SUN, R. C., SHE, D., LIU, J. C. Preparation and characterization of sugarcane bagasse hemicellulosic derivatives containing quaternary ammonium groups in various media. **E-polymers**, v. 61, p. 1-9, 2007.

REN, J. L.; PENG, F.; SUN, R. C.; LIU, C. F.; CAO, Z. N.; LUO, W.; TANG, J. N. - **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 109, p.2711, 2008.

RIBEIRO, E. A. M. **Lignocelulósicos nos processos de purificação de biodiesel por via úmida utilizando flocculantes de fontes renováveis e processo de separação com membranas de celulose regenerada**. 2017. 143 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

RODRIGUES, B. V. M. **Valorização de fibras de sisal: síntese de ésteres de celulose e preparação de materiais**. 2014. 260 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SALIMI, H.; ARYANASAB, F.; BANAZADEH, R.; SHABANIAN, M.; SEIDI, F. Designing syntheses of cellulose and starch derivatives with basic or cationic N-functions: part I—cellulose derivatives. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 27, p. 5-32, 2015.

SCHLITTLER, L. A. F. S. **Engenharia de um bioprocesso para produção de etanol de bagaço de cana-de-açúcar**. Rio de Janeiro, 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de

Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006.

SIGMA-ALDRICH CO. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com>>. Acesso em: 28 jul. 2017.

SILVA, V. L. **Aproveitamento sustentável do bagaço de cana de Açúcar para obtenção do acetato de celulose**. 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2014.

SONG, Y.; SUN, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Homogeneous Quaternization of Cellulose in NaOH/Urea Aqueous Solutions as Gene Carriers. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 2259-2264, 2008.

SOUZA, A. C.; FUGITA, F. I.; SOUSA, A. H.; BOFO, D. C. S. Estudo das aplicações do bagaço da cana-de-açúcar dentro e fora das indústrias sucroalcooleiras. **Revista Brasileira de Energia**, Itajubá, v. 21, p.91-115, 2015.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

TAIPINA, M. O. Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química da Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2012.

TAKINAMI, P. Y. I. **Obtenção de biopolímeros de gelatina por radiação ionizante**. São Paulo, 2014. Tese de Doutorado – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo/SP. 2014.

TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v. 35, p. 4717, 1994.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. Metcalf & Eddy, Ed. McGraw-Hill, 2003.

TOYOSHIMA, I. **Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects**. KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. eds. Chichester: Ellis Horwood, p. 125-140, 1993.

VALENTIM, A. C. S.; TAVARES, M. I.B.; SILVA, E. O. **Efeito da adição de TIO₂ nas propriedades térmicas e na cristalinidade do copolímero de etileno/acetato de vinila**. *Quím. Nova*, v.37, p. 255-259, 2014

VIEIRA, J. G. **Produção da metilcelulose a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar usando dois agentes metilantes: sulfato de dimetila e iodometano, para aplicação como aditivo na formulação de argamassas**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

YAN, L.; BANGAL, P.; TAO, H. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Cellulose Prepared in a NaOH/Urea Aqueous Solution. **CLEAN - Soil Air Water**, v. 37, p. 39-44, 2009.

YE, D.; MONTANÉ, D.; FARRIOL, X. Preparation and characterisation of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 446-454, 2005.

YE, D.; FARRIOL, X. Preparation and characterization of methylcelluloses from some annual plant pulps, **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 54-62, 2007.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. 195 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ZHANG, L.M. Preparation and anti-clay-swelling ability of new water-soluble cellulose derivatives containing quaternary ammonium groups. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.79, p. 1416–1422, 2000.

ZHANG, L.; RUAN, D.; GAO, S. Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1521–1529, 2002.