

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SULFATO DE ACETATO DE CELULOSE OBTIDO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

BÁRBARA NASCIMENTO^{1*}, GUIMES RODRIGUES FILHO¹, DANIEL ALVES CERQUEIRA¹, ROSANA MARIA NASCIMENTO DE ASSUNÇÃO¹.

RESUMO: O presente trabalho trata do estudo da síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar. O material foi produzido pela acetilação e sulfonação simultânea, junto com outros dois produtos com graus diferentes de substituição (GS) e com solubilidades diferentes em água. Os produtos foram caracterizados através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), grau de substituição, Análise Termogravimétrica (TGA) e através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN C¹³). Os resultados mostraram que o sulfato de acetato de celulose foi produzido, já que foi observada uma banda característica de grupos sulfato (807 cm⁻¹) no espectro de infravermelho. Observou-se uma boa solubilidade em água das amostras de sulfato de acetato de celulose quando comparadas às amostras de acetato de celulose, devido à contribuição dos grupos sulfato. A presença de grupos sulfato na amostra deslocou também, a posição do C6 para um campo mais baixo no espectro de RMN C¹³.

PALAVRAS CHAVES: sulfato de acetato de celulose, bagaço de cana-de-açúcar, celulose, FTIR, DSC, RMN C¹³.

ABSTRACT: The present work deals with the study of the synthesis and characterization of cellulose acetate sulfate from the sugarcane bagasse. The material was produced by the acetylation and simultaneous sulfonation, together with two other products presenting different degrees of substitution (DS) and different solubility in water. The products had been characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy the region of the infrared (FTIR), degree of substitution, Termogravimetric Analysis

1- Instituto de Química-Universidade Federal de Uberlândia - Av. João Naves de Ávila 2121-Uberlândia-MG, Cx.P. 593 CEP: 38400-902, Fone: +55 (34) 3239-4174 Fax: +55 (34)3239-4208. *barbaraquimica@yahoo.com.br

(TGA) and Nuclear Magnetic Resonance (C^{13} NMR). The results have shown that cellulose acetate sulfate was produced, since a characteristic band of sulfate groups was observed (807 cm^{-1}) by FTIR. It was observed a good solubility in water of cellulose acetate sulfate samples when compared with cellulose acetate samples, which was due to the contribution of sulfate groups. The presence of sulfate groups in the sample also shifted the position of C6 peak for lower field in C^{13} NMR.

KEYWORDS: cellulose acetate sulfate, sugarcane bagasse, cellulose, FTIR, DSC, C^{13} NMR.

1. INTRODUÇÃO

1.1 PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido por Índia e Austrália. Estima-se que a produção de cana-de-açúcar só tende a aumentar nos próximos anos. Este aumento se deve ao crescimento da demanda de álcool combustível, tanto para o mercado interno como para a exportação, que vem incentivando a expansão dos canaviais e o surgimento de novas Usinas, como por exemplo, na região do Triângulo Mineiro, onde até o ano de 2010 serão 13 novas usinas. Um resíduo oriundo desta atividade é o bagaço de cana. Para cada tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 280 Kg de bagaço. Este resíduo industrial vem sendo utilizado para a geração de

eletricidade para as próprias usinas, porém a quantidade de bagaço gerada é muito grande. Desse modo, é de extrema importância que se busque alternativas para se reciclar o bagaço de cana-de-açúcar. No bagaço de cana, a fração de celulose é a mais abundante, possui cerca de 30 a 50 %, o que torna possível o aproveitamento deste resíduo para modificação química na produção de derivados celulósicos. (Rodrigues Filho, 1993 e 2000). A celulose é um polissacarídeo (molécula que pode ser hidrolisada a um grande número de monossacarídeos) que pode ser classificada como sendo um polímero hexosano, ou seja, as moléculas de monossacarídeos obtidas por hidrólise são hexoses. (Allinger, 1976).

Ela é juntamente com, por exemplo, a hemicelulose outro dos polímeros de glicose, encontrados nas plantas. Este

polímero é insolúvel em água e tem função estrutural nas plantas. A madeira contém 50% de celulose, as fibras do algodão são praticamente celulose pura e o bagaço da cana-de-açúcar também contém celulose, porém em menor quantidade. As propriedades físicas deste material resultam da massa molecular muito alta (cerca de 3000 unidades de glicose) e do fato de que não há ramificação. Sua construção é baseada nas ligações entre unidades de β D-glicose nas posições 1 e 4 (Tasker, S.; Badyal, J.P.S. 1994), conforme a figura 1.

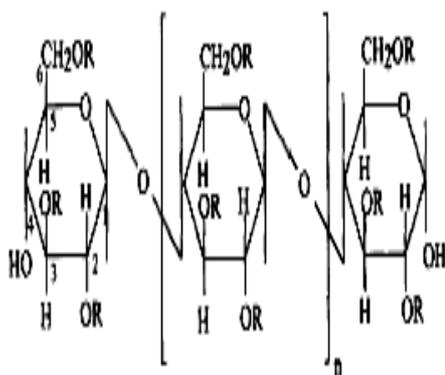


Figura 1-Representação esquemática da cadeia polimérica de polímeros celulósicos

R=H (celulose)

R=OCCH₃ (acetato de celulose)

R=OCCH₃ e -OSO₃ (sulfato de acetato de celulose)

A celulose tem uma estrutura linear ou fibrosa, na qual se estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio entre

os grupos hidroxilas das distintas cadeias justapostas de glicose, fazendo-as impenetráveis na água, e originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais. Devido às suas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, a celulose possui uma estrutura altamente cristalina, o que limita suas possibilidades de uso pelo fato de ser pouco acessível a solventes e reagentes mais utilizados (Steinmeir, 2004). Normalmente a celulose é convertida em derivados que possuem propriedades físicas e químicas muito peculiares abrindo caminho para uma série de aplicações. Dentre as aplicações está a produção de ésteres celulósicos, que têm se mostrado de grande importância comercial nos últimos anos (Edgar, K.J.; Buchanan, C.M.; Debenham, J.S. et al. 2001). O uso de novas fontes de materiais reciclados, como os resíduos agro-industriais, tem sido estudado por vários pesquisadores visando a produção de polímeros. Dentre esses resíduos, encontra-se na literatura vários estudos a respeito da utilização do bagaço de cana-de-açúcar (Liu, C.F.; Sun, R.C.; Zhang, A.P. et al. 2006; Pasquini, D.; Belgacem, M.N.; Gandini, A. et al. 2006; Gámez, S.; Cabriales, J.J.G.; Ramirez, J.A. et al. 2006; Khan, M.A.; Ashraf, S.M.;

Malhotra, V.P. et al. 2004; Liu, C.F.; Sun, R.C.; Ye, J. et al. 2006).

1.2 Derivados de Celulose

Vários derivados de celulose podem ser produzidos, como por exemplo, acetato de celulose (Rodrigues Filho e colaboradores. 2000), metilcelulose (Filho, G.R.; Vieira, R.G.P.; Meireles, C.S. et al, 2006) e sulfato de acetato de celulose (Nascimento, B.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M.N.; Reis, E.C.; Meireles, C.S.; Frigoni, E.S. et al. 2005). Os derivados de celulose têm em comum o aumento de solubilidade na maior parte dos solventes orgânicos. Um dos derivados de celulose é o sulfato de acetato de celulose. Este pode ser aplicado em uma série de processos industriais tais como, recuperação de óleos pesados, tratamento de efluentes, membranas, aditivos para concreto na construção civil, dentre outros (Gohdes, M.; Mischinick, P. et al. 1998).

O tipo de substituinte e o número médio de grupos que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas, GS, têm relação direta com as propriedades finais do derivado, como por exemplo, a solubilidade em água. O GS pode variar de um grupo hidroxila substituído, monossustituído; até a forma totalmente substituída, trissustituído. O

GS varia de 0, para a celulose, até 3 para um derivado trissustituído.

1.3 Obtenção do Sulfato de Acetato de celulose

A alternativa de se produzir sulfato de acetato de celulose a partir da reciclagem do bagaço de cana-de-açúcar é viável tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico.

Recentemente vimos estudando possibilidades de se reciclar o bagaço de cana no sentido de agregação de valor a esse resíduo bem como visualizando a preservação do meio ambiente. No presente artigo, tratamos da síntese do sulfato de acetato de celulose.

O sulfato de acetato de celulose pode ser obtido a partir da reação de acetilação e sulfonação da celulose, sendo esta homogênea ou heterogênea. Esses métodos constituem na reação da celulose, um processo químico, onde ocorre a modificação da celulose na presença de uma mistura de ácido acético, que é usado como solvente; anidrido acético, usado como agente acetilante; e ácido sulfúrico ou perclórico como catalisador (Sassi & Chanzy, 1995). A diferença entre ambos os métodos (homogênea ou heterogênea) é que na rota heterogênea utiliza-se um agente não inchante como

o tolueno que mantém a estrutura fibrosa da celulose. Já na rota homogênea a celulose é solubilizada no meio reacional, sendo assim as fibras da celulose sofrem mudanças em sua morfologia, obtendo um produto menos cristalino que o heterogêneo.

Quando o ácido sulfúrico é usado como catalisador, os grupos sulfatos podem ser incorporados pela celulose, competindo com os grupos acetila, o que muda a característica em relação ao acetato de celulose (Thomas et al., 2003; Chauvelon et al., 2003) e dá origem ao sulfato de acetato de celulose.

Quando as cadeias de celulose tornam-se suficientemente substituídas, desprendem-se do cristal tornando-se solúveis no meio reacional. No caso da reação heterogênea, o agente não-inchante, o tolueno, evitaria que as cadeias se desprendessem dos microcristais, mesmo depois de substituídas.

Um indicativo da sulfonação e acetilação da celulose é obtido avaliando mudanças no produto final como o Grau de Substituição (G.S.) e solubilidade em água. Estas análises são necessárias para avaliar as propriedades dos produtos acetilados e também mudanças que ocorrem na microestrutura da celulose.

O sulfato de acetato de celulose, obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, foi preparado pela rota homogênea utilizando ácido sulfúrico como catalisador. O derivado de celulose foi caracterizado por análise termogravimétrica, TGA, num equipamento TA Instruments, por infravermelho, FTIR, num equipamento Spectrum 1000 da Perkin Elmer com resolução de 4 cm^{-1} e 28 varreduras, por ressonância magnética nuclear, RMN C^{13} , em um equipamento modelo CP-MAS 7mm da unidade INOVA de Varian.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. PURIFICAÇÃO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Inicialmente pesou-se 24g de bagaço de cana (o bagaço de cana-de-açúcar para produção do sulfato de acetato de celulose foi fornecido pela Usina Alvorada de Açúcar e Álcool S.A. de Araporã-MG) moído e seco e adicionou-se 450 mL de água destilada, deixando em repouso por 24 horas. Passado esse tempo, filtra-se a mistura desprezando o sobrenadante. Ao precipitado adiciona-se 450 mL de NaOH (QUIMEX) 0,25M, deixando em repouso por 18 horas. Em seguida filtra-

se a mistura e lava-se o precipitado com água.

O bagaço seco é transferido para um balão de refluxo e adiciona-se 300 mL de uma solução etanol (ISOFAR) /ácido nítrico (QUIMEX) (80%/20%, v/v) e realiza-se o refluxo. Depois de 1 hora retira-se a solução do balão deixando somente o bagaço e coloca-se mais 300 mL de uma nova solução etanol/ácido nítrico (80%/20%, v/v). Este procedimento é feito mais uma vez. Em seguida lava-se o bagaço com água destilada e filtra-se a vácuo até eliminar todo o ácido. Isto é controlado medindo-se o pH da água resultante, após a lavagem do bagaço, com auxílio de papel indicador. Quando o pH da água estiver neutro (pH=7) a lavagem é encerrada. Finalmente deixa-se o bagaço secar por completo, na estufa a 150°C, para só então triturá-lo.

2.2. Síntese do sulfato de acetato de celulose (procedimento de acetilação modificado)

Inicialmente 1g do bagaço de cana purificado foi imerso em 20 mL de ácido acético glacial (ISOFAR) à temperatura ambiente. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos e logo após filtrada em funil de placa porosa. Este procedimento foi realizado

mais uma vez. Após este primeiro tratamento o resíduo foi imerso em uma mistura contendo 20 mL de ácido acético glacial e 0,13 mL de ácido sulfúrico (VETEC) sendo agitada manualmente por 1 minuto. Em seguida adiciona-se 10 mL de anidrido acético (ISOFAR) e agita-se manualmente por 1 minuto. Posteriormente coloca-se essa mistura em um banho termostatizado a 40°C sob agitação constante por 30 minutos. No final deste tempo adiciona-se 20 mL de uma solução de ácido acético em água (7/3 v/v) à mistura e agita-se lentamente por 30 minutos.

A mistura é centrifugada separando o resíduo (precipitado I) e o sobrenadante para uso posterior. O resíduo foi lavado com água 3 vezes usando 200 mL de água a cada vez.

Ao sobrenadante foram adicionados 20 mL de água colocando-o depois na geladeira por 16 horas. O precipitado (precipitado da geladeira) foi separado por centrifugação e o sobrenadante reservado.

Ao sobrenadante foi adicionado uma solução padronizada de NaOH 4M até que se conseguisse neutralizá-lo. Este procedimento foi realizado em um banho de água e gelo. O volume do sobrenadante foi reduzido a $\frac{3}{4}$ do volume original, deixando a solução evaporar em uma chapa de aquecimento

a uma temperatura branda (50°C) até que o volume requerido fosse atingido. Em seguida a solução foi deixada em repouso até que ocorresse a formação de um precipitado (precipitado II), que foi separado por centrifugação.

O precipitado II após secagem foi lavado com etanol (VETEC) a fim de retirar todo o acetato de sódio presente. O material solúvel em etanol foi desprezado, restando somente o material insolúvel em álcool etílico (precipitado II insolúvel em etanol).

Os precipitados de todas as etapas foram deixados secar na estufa a 100°C por 15 minutos. (temperatura e tempo ideais para que os precipitados fiquem secos sem que ocorra a degradação dos mesmos).

2.3. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (GS)

Inicialmente preparou-se soluções de HCl (ISOFAR) e NaOH (QUIMEX) 0,25 M e posteriormente fez-se a padronização das mesmas.

Pesou-se aproximadamente 0.05g do precipitado II insolúvel em etanol e adicionou-se 10 mL de NaOH e 10 mL de etanol. A mistura foi deixada em repouso por 24 horas. Posteriormente adicionou-se 20 mL de HCl e deixou-se em repouso por 30 minutos. Em seguida

titulou-se com solução de NaOH. Esse procedimento foi feito em triplicata a fim de obter maior exatidão no resultado.

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

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

(equação 1)

Onde,

%GA = porcentagem de grupos acetila

Vb_i = volume de hidróxido de sódio adicionado

Vb_t = Volume de hidróxido de sódio obtido na titulação

μ_b = molaridade do hidróxido de sódio

V_a = volume de ácido clorídrico adicionado

μ_a = molaridade do ácido clorídrico

M = massa molar dos grupos acetila

m = massa de material utilizada

Com o resultado obtido anteriormente, o GS pôde ser calculado a partir da equação 2:

$$GS = \frac{162 \cdot \%G.A.}{M \cdot 100 - 42 \cdot \%G.A.}$$

(equação 2)

2.4. FTIR

Os materiais, na forma de pó, foram preparados na configuração de pastilhas de KBr, na proporção de 1:100 (m/m) e analisados em um equipamento Spectrum 1000 da Perkin Elmer com resolução de 4 cm^{-1} e 28 varreduras, no Instituto de Química da UFU.

2.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN C^{13})

Os espectros de RMN C^{13} da amostra do sulfato de acetato de celulose foram medidos em um campo magnético de 7.04T com um espectrômetro, ponta de prova modelo CP-MAS 7mm da unidade Varian INOVA. As medidas foram realizadas em uma rotação de 4.5 quilohertz, frequência ^{13}C 75.43 megahertz, tempo 0.7ms de contato, com pulsos de $\pi/2$ (um comprimento de $4\mu s$) e tempo de espera para se fazer outro ciclo de 1s, no Instituto de Química da UNESP em Araraquara-SP.

2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança TA Instruments, com uma célula SDT, usando painéis de alumínio, no Instituto de Química da

UNESP, Araraquara-SP. Os experimentos foram realizados sob fluxo contínuo de gás nitrogênio de 70 mL/min e a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}C/\text{min}$. A perda de massa foi registrada até a temperatura de $600\text{ }^{\circ}C$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em trabalhos precedentes (Rodrigues Filho e colaboradores. 2000 & Cerqueira e colaboradores. 2007), o triacetato de celulose podia ser produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana –de- açúcar pela acetilação convencional usando excesso de anidrido acético, ácido sulfúrico como catalisador e ácido acético como solvente. A relação molar de anidroglicose/anidrido acético (AA) foi variada de 1:36 a 1:78. A figura 2 apresenta um espectro de FTIR do acetato de celulose produzido a partir da celulose extraída do bagaço de cana –de- açúcar.

As características principais que podem ser observadas são: i) a presença de uma banda intensa, característica do estiramento dos grupos carbonila, em aproximadamente 1750 cm^{-1} ; ii) redução drástica na intensidade da banda em 3400 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento O-H dos grupos hidroxílicos. Tais características

evidenciam a substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila.

Os espectros de FTIR também podem ser usados para determinar o grau da substituição (GS) das amostras, como descrito por Hurtubise (1962), onde a relação entre os valores da absorbância do estiramento C=O (1750 cm^{-1}) e do estiramento O-H (3400 cm^{-1}) é relacionada ao GS de amostras do acetato de celulose. Os aspectos observados no espectro de FTIR evidenciam a produção de um triacetato de celulose e podem ser usados para comparações com derivados produzidos pela modificação do processo de acetilação

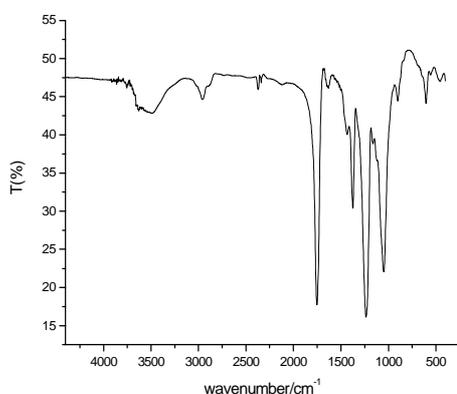


Figura 2- FTIR do acetato de celulose produzido a partir do bagaço de cana – de- açúcar

A modificação feita na metodologia permitiu a produção de 3 derivados que podem ser avaliados com os espectros de FTIR nas figuras 3 e 4. Os espectros

de FTIR dos materiais produzidos apresentaram uma diferença significativa na região de $1400 - 500\text{ cm}^{-1}$ quando comparados ao triacetato de celulose, apresentado na figura 2. Em comum, observa-se uma banda em aproximadamente 1740 cm^{-1} , que confirma que todos os produtos são acetilados. Analisando essa região, pode-se afirmar que houve uma diminuição da intensidade da banda características dos grupos carbonila (1740 cm^{-1}) dos precipitados obtidos, quando comparados ao espectro do triaceto de celulose (Nascimento, B.; Rodrigues Filho, G.; Assunção, R. M.N.; Reis, E.C.; Meireles, C.S; Frigoni, E.S. et al. 2005). Essa diminuição ocorre pelo fato do grau de acetilação diminuir com a sulfonação dos materiais (caracterizada pela presença da banda de grupos sulfatos localizada por volta de 810 cm^{-1}). É também significativo o aumento na intensidade da banda em 3400 cm^{-1} , o que indica que os produtos produzidos apresentam um GS mais baixo do que o triacetato de celulose.

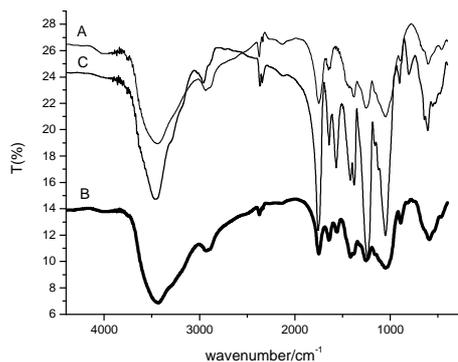


Figura 3- FTIR dos materiais produzidos pela modificação do procedimento de acetilação: A) Precipitado I, B) Precipitado geladeira e C) Precipitado II.

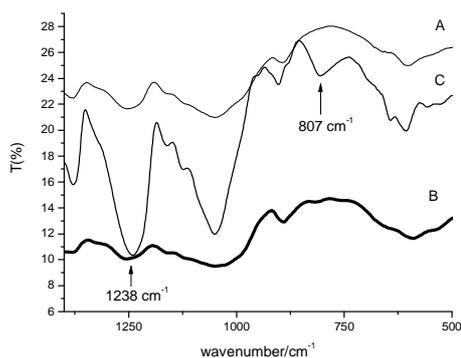


Figura 4- FTIR dos materiais produzidos pela modificação do procedimento de acetilação (região 1400–500 cm^{-1}): A) Precipitado I, B) Precipitado geladeira e C) Precipitado II.

A respeito do aspecto físico dos materiais produzidos, o precipitado I apresenta uma estrutura fibrosa, que é muito similar à celulose original. Também, este material não é solúvel em

água, o que pode indicar somente uma modificação superficial, sem uma alteração significativa de sua estrutura cristalina.

Os precipitados da geladeira e o II são obtidos na forma de pó. Mesmo que os precipitados I e geladeira sejam visualmente diferentes, seus espectros de FTIR são similares. Estes materiais são também insolúveis na água. Por outro lado, o precipitado II apresenta diferenças acentuadas no seu espectro e em aspectos quanto à solubilidade em água quando comparado aos precipitados I e da geladeira. Inicialmente, pode-se indicar que o precipitado II é o mais acetilado entre aqueles três materiais. Isso porque o seu espectro de FTIR apresenta a intensidade mais elevada da banda atribuída ao grupo carbonila em comparação com a banda atribuída ao grupo hidroxila.

Também, o aspecto fundamental que foi observado para este material foi o aumento de sua solubilidade em água. A razão principal para este material ser mais solúvel em água é que, além da acetilação, houve também a incorporação de grupos sulfato nas unidades glicosídicas. Isso pode ser evidenciado pela presença de uma banda em 1238 cm^{-1} , que é atribuída por alguns autores ao éster de sulfato

(Thomas et al., 2003). Entretanto, esta banda é claramente observada também, no espectro do triacetato de celulose mostrado na figura 2. Esta banda está presente em todos os materiais avaliados, com intensidade mais elevada para o precipitado II. A presença desta faixa pode ser observada na expansão do espectro de FTIR para a região de 1400-500 cm^{-1} , mostrada na figura 4. A presença de grupos sulfatos pode ser melhor avaliada usando a banda na região de 810 cm^{-1} (Thomas e outros., 2003). Para o precipitado II, pode-se observar um pico em 807 cm^{-1} . Os grupos carbonila também estão presentes no espectro de FTIR desta amostra, mas a relação entre esta banda e a banda de estiramento O-H indicou um GS moderado para grupos acetila. O GS calculado por via química, como descrito abaixo, para os grupos acetila do precipitado II foi de 0.82. Este valor confirma as observações do espectro de FTIR.

3.1. CÁLCULO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO (VIA QUÍMICA) DO PRECIPITADO II INSOLÚVEL EM ETANOL:

$$V_{b_i} \rightarrow 10 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_{b_t} \rightarrow 12,07 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$\mu_b \rightarrow 0,232 \text{ M}$$

$$\mu_a \rightarrow 0,245 \text{ M}$$

$$V_a \rightarrow 20 \times 10^{-3} \text{ L}$$

43 é a massa molar do grupo acetila

$$m \rightarrow 0,0531 \text{ g}$$

$$\%GA = \frac{[(V_{b_i} + V_{b_t})\mu_b - (V_a \cdot \mu_a) \cdot M \cdot 100]}{m}$$

$$\%G.A. = 17,835\%$$

Com o resultado obtido anteriormente, o GS pôde ser calculado a partir da seguinte fórmula:

$$GS = \frac{162 \cdot \%G.A.}{43 \cdot 100 - 42 \cdot \%G.A.}$$

$$GS = 0.82$$

Isso quer dizer que o número médio de grupos acetilas que substituem as hidroxilas nas unidades glicosídicas da celulose foi de 0.82.

É importante destacar que a solubilidade em água do acetato de celulose é alcançada quando o material é obtido com GS baixo (GS dos grupos acetila < 1) e estes grupos são distribuídos de forma homogênea na cadeia polimérica. A solubilidade elevada do precipitado II pode ser atribuída à contribuição dos grupos sulfato que diminui a interação intermolecular inicial presente nas cadeias justapostas de celulose (ligação

de hidrogênio), a qual não permitia que a celulose fosse solubilizada, já que essas interações eram inicialmente muito fortes.

O sulfato de acetato de celulose solúvel em água foi também caracterizado pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C^{13} , como mostrado na figura 5. Os picos de ressonância para o sulfato de acetato de celulose podem ser atribuídas a $C=O$ (170 ppm), ao C_1 (101 ppm), ao C_6 (65 ppm) e ao CH_3 (21 ppm). O pico de ressonância situado em 70 - 82 ppm pertence ao C_2 , C_3 e C_5 (Samios, e outros, 1997). De acordo com Thomas e outros. (2003), os grupos sulfato em derivados de sulfato de acetato de celulose são situados na função preliminar do álcool das unidades de glicose. A banda de FTIR em 807 cm^{-1} confirma esta observação. O deslocamento químico do pico de ressonância do RMN C^{13} para o C_6 dá a informação adicional relativa às mudanças quando comparado com o espectro de RMN C^{13} do acetato de celulose, já que para este, o espectro mostra um deslocamento para campo alto da linha de ressonância do C_6 . O triacetato de celulose mostra um pico em 63.4 ppm enquanto o sulfato de acetato de celulose mostra um pico em 65 ppm. A substituição do grupo sulfato com relação ao C_6 desloca o pico de

ressonância para o campo baixo. Para a amostra de sulfato de acetato de celulose, o deslocamento químico dos sinais diferentes do carbono no espectro está de acordo com o baixo GS do material. No campo baixo do espectro pode-se observar um pico em 181 ppm que pode ser atribuído aos sais carboxílicos. Isso porque o processo de precipitação do sulfato de acetato de celulose resulta na produção de um resíduo que pode ser sal de sódio do ácido carboxílico.

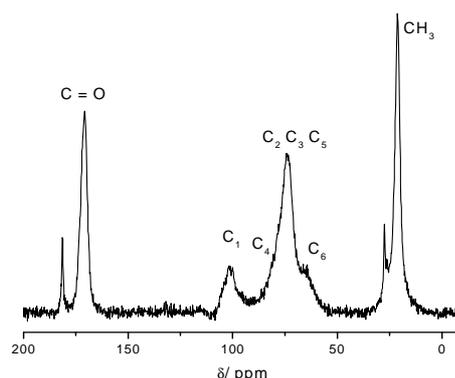


Figura 5- Espectro de ressonância magnética nuclear de alta resolução de C^{13} do sulfato de acetato de celulose.

As curvas de TGA (análise termo gravimétrica) e de DTG (derivada da TGA) do sulfato de acetato de celulose são mostradas na figura 6. Três eventos podem ser observados na curva do DTG. O primeiro evento ocorre entre a temperatura ambiente e 99°C . Este processo é atribuído à evaporação da

água absorvida que correspondeu a uma perda de massa de 9.7%. Este valor é mais elevado do que os valores obtidos para derivados dos di ou do triacetato de celulose, o qual é aproximadamente 5%. O aumento da porcentagem de água absorvida para o sulfato de acetato de celulose é uma indicação do baixo GS de grupos acetila e de sulfonação do material. O segundo evento pode ser observado entre 168 e 366°C, que foi causado pelo processo de degradação como despolimerização e decomposição da unidade de glicose (Roman & inverno, 2004). Entre 366 e 500°C ocorre o processo de carbonização dos produtos degradados a cinza. Observou-se aproximadamente 38% do resíduo em 600°C. Como foi observado em RMN C¹³ este resíduo é composto predominantemente pelo sal de sódio do ácido carboxílico.

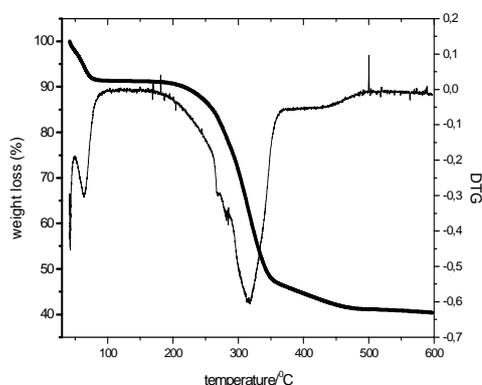


Figura 6- Curvas de TGA e DTG do sulfato de acetato de celulose.

3.2. Rendimento do precipitado II insolúvel em etanol

O rendimento do precipitado II insolúvel em etanol em relação ao bagaço de cana-de-açúcar purificado, foi calculado da seguinte maneira:

$$\text{Massa do bagaço inicial (1g)} \text{ --- } 100\%$$

$$\text{Massa do precipitado (0,0638)} \text{ --- } X$$

$$X = 6,38\%$$

Esse baixo rendimento é justificado pelo fato de haver durante o processo de síntese, outros precipitados que também são separados e pelas perdas que ocasionalmente ocorrem durante a produção do material. Deve-se ressaltar também, que o sulfato de acetato de celulose é um subproduto do processo de síntese.

4. CONCLUSÃO

Foi possível demonstrar que através da modificação do procedimento de acetilação consegue-se sintetizar o sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço da cana –de- açúcar purificado, pela acetilação e sulfonação simultânea

do bagaço. Neste processo dois outros produtos foram obtidos: i) um material fibroso superficialmente modificado similar à celulose original e ii) um material acetilado, mas não sulfonado. A diferença deste último produto com o material sulfonado é que o sulfonado apresenta boa solubilidade em água. O acetato de celulose solúvel em água é alcançado quando o material é obtido com baixo GS dos grupos acetila ($GS < 1$) e estes grupos são distribuídos de forma homogênea na cadeia polimérica. A boa solubilidade em água do precipitado II (amostra C) pode ser atribuída à contribuição dos grupos sulfato.

5. AGRADECIMENTOS

Nascimento agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC processo (A-017/2006). Cerqueira agradece á CAPES pela bolsa de doutorado. Os autores agradecem a Prof. Dra. Sandra Terezinha de Farias Furtado pelo uso do aparelho de FTIR.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLINGER, N.L. Química orgânica, Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos

e Científicos Editora S.A., 1976, 2ª edição.

CHAUVELON, G., BULEON, A., THIBAUT, JEAN-FRANÇOIS, SAULNIER, L. Preparation of Sulfoacetate derivatives of cellulose by direct esterification. Carbohydrate Research, v. 338, p. 743 – 750, 2003.

EDGAR, K.J.; BUCHANAN, C.M.; DEBENHAM, J.S.; RUNDQUIST, P.A.; SILLER, B.D.; SHELTON, M. C.; TINDALL, D. Advance in cellulose ester performance and application Progress. Polymer Science, v. 26, p. 1605- 1688, 2001.

GAMEZ, S.; CABRIALES, J.J.G; RAMIREZ, J.A.; GARROTE, G.; VAZQUEZ, M. Study of hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. Journal of Food Engineering, v. 74, p.78-88, 2006.

GOHDES, M.; MISCHINICK, P. Determination of substitution pattern in the polymer of cellulose sulfates. Carbohydrate Research, v. 209, p. 109-115, 1998.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S.M.; MALHOTRA, V.P. Development and characterization of a wood adhesive

- using bagasse lignin. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 24, p. 485-493, 2004
- LIU, C.F.; SUN, R.C.; ZHANG, A.P.; REN, J.L. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Polymers*, v. 68, p. 17-25, 2007.
- LIU, C.F.; SUN, R.C.; YE, J. Structural and thermal characterization of sugar cane bagasse phthalates prepared with ultrasound irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 280-288, 2006.
- NASCIMENTO, B.; FILHO, G.R.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; FRIGONI, E.S.; REIS, E.C.; MEIRELES, C.S.; Síntese e caracterização de sulfato de acetato de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar. In: *Congresso Brasileiro de Polímeros*, 8.; 2005. Águas de Lindóia-S.P, Brasil.
- PASQUINI, D.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A.; CURVELO, A.A.S. Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. *Journal of Colloid and Interface Surface*, v.295, p. 79-83, 2006.
- RODRIGUES FILHO, G., da CRUZ, S. F., PASQUINI, D., CERQUEIRA, D. A., PRADO, V.S. & ASSUNÇÃO, R. M.N. Water flux through cellulose triacetate films produced from heterogeneous acetylation of sugar cane bagasse. *Journal of Membrane Science*, 177, 225–231, 2000.
- RODRIGUES FILHO, G.; VIEIRA, R.G.P.; MEIRELES, C.S.; ASSUNÇÃO, R.M.N.; VIEIRA, J.G. Síntese e caracterização of methylcellulose from sugar cane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 182-189, 2006.
- SASSI, J.F. & CHANZY, H. Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose. *Cellulose*, v. 2, p. 111 – 127, 1995.
- STEINMEIR, H. Acetate Manufacturing, Process and Technology. *Macromolecular Symposium*, v. 208, p. 49-60, 2004.
- TASKER, S.; BADYAL, J.P.S.; BACKSON, S.C.E.; RICHARDS, R.W. Hydroxyl accessibility in celluloses *Polymer*, v. 35, 4717-4721, 1994.
- THOMAS, M., CHAUVELON, G., LAHAYE, M. & SAULNIER, L.

Location of sulfate groups on
sulfoacetate derivatives of cellulose.
Carbohydrate Research, v. 338,
p. 761 – 770, 2003.