

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

WESLEY DE OLIVEIRA ROSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GÉIS PARA CROMATOGRÁFIA DE
EXCLUSÃO POR TAMANHO VIA RETICULAÇÃO DE ACETATO DE CELULOSE
COM 4,4'- DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI).**

Sorocaba
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

WESLEY DE OLIVEIRA ROSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GÉIS PARA CROMATOGRÁFIA DE
EXCLUSÃO POR TAMANHO VIA RETICULAÇÃO DE ACETATO DE CELULOSE
COM 4,4'- DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Sorocaba
2016

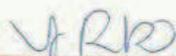


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS
PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
DOS MATERIAIS - PPGCM
Rodovia João Leme dos Santos, km 110, Bairro Itinga
Telefone: (15) 3229-5941
CEP 18052-780 - Sorocaba - São Paulo – Brasil
ppgcm@ufscar.br / www.ppgcm.ufscar.br



ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE WESLEY DE OLIVEIRA ROSA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE – UFSCAR / CAMPUS SOROCABA.

Aos vinte e oito dias do mês de Março de 2016, às 14:00h na Sala 1008/03 – PPGCM (Prédio CCTS), do Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - *campus* Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto, da UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, *campus* Sorocaba, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de **WESLEY DE OLIVEIRA ROSA**, intitulada: “Síntese e caracterização de géis para cromatografia de exclusão por tamanho via reticulação de acetato de celulose com 4,4’ difenilmetano diisocianato”, de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. VAGNER ROBERTO BOTARO



Prof. Dr. APARECIDO JUNIOR DE MENEZES



Prof. Dr. LEONARDO FERNANDES FRACETO



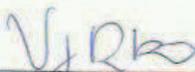
FOLHA DE APROVAÇÃO

WESLEY DE OLIVEIRA ROSA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GÊIS PARA CROMATOGRAFIA DE
EXCLUSÃO POR TAMANHO VIA RETICULAÇÃO DE ACETATO DE
CELULOSE COM 4.4' DIFENILMETANO DIISOCIANATO”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 28 de março de 2016.

Orientador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Aparecido Junior de Menezes
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Leonardo Fernandes Fraceto
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



Dedico

A minha amada esposa Ana Camila...

*“A você, que se doou inteira e renunciou aos
seus sonhos, para que muitas vezes, eu pudesse realizar os meus,
não bastaria um muitíssimo obrigado.*

*Agradeço por você fazer parte constante de minha vida
e pela confiança incondicional em mim depositado.*

*Agradeço por todo amor, carinho, apoio, compreensão, paciência
e incentivo durante todos esses anos.*

Você é a grande responsável por esta conquista”

Amo muito você!!!

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, que está sempre olhando por mim e minha família, por mais essa etapa vencida;

Aos meus filhos Matheus e Ellen, por me fazerem a pessoa mais feliz do mundo.

À minha família, por todo amor, carinho, apoio e conselhos encorajadores;

Ao Professor Dr. Vagner Roberto Botaro, pela orientação, motivação, oportunidade, confiança, paciência, estímulo e amizade..., muito obrigado;

Ao Professor Dr. Fabio Yamaji e todo seu grupo, pelos ensinamentos, amizades, risadas durante o desenvolvimento deste trabalho;

A Professora Dr^a. Katia Novak da UFOP e todo seu grupo, pela ajuda e por permitir a utilização do laboratório e equipamentos sob sua responsabilidade;

Ao Professor Dr. Junior Aparecido Menezes, por todo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu amigo André Senna, pelos ensinamentos, pela força e principalmente paciência durante todo esse tempo;

Ao meu amigo de trabalho e estudo Diego Araujo, pela amizade, superações, alegrias e força transmitida durante este trabalho;

Aos amigos de pós-graduação Carol, Roberta, Karina, Ana, Vitor, Ivan, Juliana, por todos os momentos, de conselho, de estudo, de divertimentos, de discussões, de risadas..., obrigado, jamais os esqueceréis;

Aos meus professores da pós-graduação que se dedicaram em ensinar e mostrar que muitas vezes temos que nos virar;

Aos amigos da Sabesp, Fábio, Paulo, Ubirajara e Giuliane, os quais colaboram muitas vezes com trocas de horário para que desse continuidade nos estudos;

Ao grupo da Professora Dr^a. Marystela Ferreira, pela ajuda e paciência.

A UFSCar - Campus de Sorocaba, pela realização do trabalho experimental; e aos funcionários da, pelo auxílio no trabalho e pela amizade diária;

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigado.

RESUMO

A necessidade de se obter biomateriais na tentativa de reduzir impactos ambientais tem sido o foco de grupos de pesquisa nos últimos anos e, a celulose, um componente dominante na maioria das formas de plantas, é um recurso promissor devido à sua abundância. A fim de melhorar a capacidade de processamento, a modificação química da celulose tem sido amplamente estudada. Dentre as reações mais importantes da celulose estão: eterificação, esterificação, acetilação e oxidação; sendo o acetato de celulose, viscose, nitrocelulose e éteres de celulose, os principais derivados da celulose. A modificação química com isocianatos apresenta algumas propriedades únicas, como ausência de produtos secundários e estabilidade química do grupo uretano. Nesse trabalho foram sintetizados géis obtidos por meio da modificação de Acetato de Celulose (AC) com grau de substituição (GS) 2,5 através da reticulação com 4,4' - Difenilmetano Diisocianato (MDI), na estequiometria 1:1, em meio homogêneo, variando a umidade e o tempo de homogenização. Para caracterização foram utilizadas as seguintes técnicas e ensaios: espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS, determinação de densidade dos géis por picnometria, determinação do coeficiente de intumescimento, determinação de ligações cruzadas pela teoria de Flory-Rehner, termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Resultados da densidade de ligações cruzadas mostraram que o gel sintetizado na ausência de umidade sofreu uma maior reticulação, com um número médio de unidades de repetição entre os pontos de reticulação cerca de 1000 vezes menor. As aplicações potenciais desses géis foram testadas como fase estacionária em cromatografia de exclusão por tamanho, tendo sido avaliada sua eficiência no fracionamento e separação de polímeros naturais e sintéticos. Resultados mostraram a eficácia do gel como fase estacionária na separação de polímeros, abrindo uma gama de oportunidades, levando-se em consideração a simplicidade do processo e os baixos custos a ele atribuídos.

Palavras-chave: Celulose. Gel. Acetato de Celulose. Isocianatos. MDI. Reticulação. Fase Estacionária. Cromatografia de Exclusão por Tamanho.

ABSTRACT

The need to obtain biomaterials in order to reduce environmental impacts has been the focus of research groups in recent years, and cellulose, a dominant component at most forms of plants is a promising resource because of its abundance. In order to improve the ability processing, the chemical modification of cellulose has been widely studied. Among the most important reactions of cellulose are: etherification, esterification, acetylation and oxidation; being cellulose acetate, viscose, nitrocellulose and cellulose ethers, the main cellulose derivatives. The chemical modification with isocyanates presents some unique properties, such as absence of by-products and chemical stability of the urethane group. In this work we were synthesized gels obtained by modified cellulose acetate (CA) with a degree of substitution (DS) 2,5 by crosslinking, with 4,4' - Diphenylmethane diisocyanate (MDI) in stoichiometry of 1:1, in homogeneous by varying the humidity and the homogenization time. For characterization were used the following techniques and tests: vibrational infrared absorption spectroscopy (Fourier Transform Spectrometer - FTIR), size exclusion Chromatography (SEC), molecular absorption spectrophotometry UV-VIS, density determining of the gels by pycnometry, determination of the coefficient swelling, determination of cross-links by Flory-Rehner theory, thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEM). Crosslink density results showed that the gel synthesized in the absence of moisture suffered greater crosslinking with an average number of repeat units between the crosslinking points of about 1000 times lower. The potential applications of these gels were tested, by using than as stationary phase in size exclusion chromatography, having been assessed its efficiency in the fractionation and separation of natural and synthetic polymers. Results showed the effectiveness of the gel as stationary phase on separation of polymers, opening up a range of opportunities, taking into consideration the simplicity of the process and lower costs attributed to it.

Keywords: Cellulose. Gel. Cellulose Acetate. Isocyanates. MDI. Reticulation. Stationary Phase. Size Exclusion Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da Produção Brasileira de Celulose.....	17
Figura 2 – Unidade repetitiva do polímero celulose (Celobiose).....	19
Figura 3 – Interações de ligação de hidrogênio nas moléculas de celulose.....	19
Figura 4 – Cadeia de produção de derivados de celulose.....	20
Figura 5 – Unidade repetitiva do polímero Acetato de Celulose com GS 2,5.....	21
Figura 6 – Representação da formação de ligação uretânica.....	22
Figura 7 – Estrutura química do 4,4' MDI.....	23
Figura 8 – Processo de síntese do MDI.....	24
Figura 9 – Representação do processo de intumescimento de gel.....	26
Figura 10 – Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).....	30
Figura 11 – Representação da estrutura parcial do Sephadex.....	31
Figura 12 – Fluxograma da purificação do Acetato de Celulose.....	33
Figura 13 – Sistema utilizado para síntese dos géis.....	34
Figura 14 – Fluxograma do procedimento de síntese, lavagem e secagem.....	35
Figura 15 – Fluxograma para determinação de grupos funcionais e reação de reticulação.....	37
Figura 16 – Fluxograma para determinação do parâmetro de solubilidade.....	40
Figura 17 – Fluxograma para determinação da densidade de ligações cruzadas.....	43
Figura 18 – Fluxograma do ensaio de inchamento em diferentes solventes.....	44
Figura 19 – Coluna de SEC empacotada com gel sintetizado.....	46
Figura 20 – Fluxograma da técnica de cromatografia de exclusão por tamanho	47
Figura 21 – Curva de distribuição de massa molar mostrando as principais médias M_n , M_w e M_z	48
Figura 22 – Gel S1 após término da reação e sem tratamento (A) e Gel S2 tratado e triturado (B).....	51

Figura 23 – Exemplo de ligação entre as cadeias de Acetato de celulose entrecruzadas com MDI.....	52
Figura 24 – Espectros de FTIR dos reagentes.....	53
Figura 25 – Espectro de FTIR do padrão de Acetato de celulose.....	54
Figura 26 – Espectro de FTIR do padrão de MDI.....	54
Figura 27 – Espectros de FTIR em diferentes tempos de reação do Gel S1.....	55
Figura 28 – Espectros de FTIR em diferentes tempos de reação do Gel S2.....	56
Figura 29 – FTIR comparativo do Gel S1, Gel S2 e Acetato de Celulose.....	56
Figura 30 – Razão das absorbâncias das bandas de absorção de NCO e CH ₃ para o Gel S1.....	58
Figura 31 – Razão das absorbâncias das bandas de absorção de NCO e CH ₃ para o Gel S2.....	59
Figura 32 – Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) do Gel S1.....	60
Figura 33 – Pedaco de gel seco (esquerda) e o mesmo pedaco de gel após o intumescimento no equilíbrio em DMF (direita).....	60
Figura 34 – Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) do Gel S2.....	61
Figura 35 – Representação da massa molar média entre os pontos de reticulação (M _c).....	63
Figura 36 – Índice de Inchamento dos Géis S1 e S2 em solventes de laboratório.....	65
Figura 37 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de Celulose moído. Aumentos: (A) 72 x, (B) 180 x, (C) 540 x e (D) 900 x.....	67
Figura 38 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de Celulose em flocos. Aumentos: (A) 72 x, (B) 180 x, (C) 360 x e (D) 900 x.....	68
Figura 39 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S1 moído. Aumentos: (A) 360 x, (B) 900 x, (C) 540 x e (D) 900 x.....	69
Figura 40 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S2 moído. Aumentos: (A) 72 x, (B) 180 x, (C) 360 x e (D) 724 x.....	70
Figura 41 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S2 em flocos. Aumentos: (A) 180 x, (B) 360 x e (C) 724 x.....	71

Figura 42 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de celulose moído (540 x) (A), Gel S1 moído (540 x) (B) e Gel S2 moído (360 x) (C).....	71
Figura 43 – Curvas TGA e DTG do Acetato de Celulose.....	72
Figura 44 – Curvas TGA e DTG do Gel S1.....	73
Figura 45 – Curvas TGA e DTG do Gel S2.....	74
Figura 46 – Curvas TGA comparativa para o AC, Gel S1 e Gel S2.....	75
Figura 47 – Curvas DTG comparativa para o AC, Gel S1 e Gel S2.....	75
Figura 48 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno.....	76
Figura 49 – Curva de calibração dos padrões de poliestireno.....	77
Figura 50 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno e lignina usados na SEC.....	78
Figura 51 – Espectros de absorção no UV das frações de SEC.....	78
Figura 52 – Espectros de absorção no UV dos padrões de naftaleno.....	79
Figura 53 – Curva de calibração dos padrões de naftaleno.....	80
Figura 54 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno e naftaleno usados na SEC.....	81
Figura 55 – Espectros de absorção no UV das frações de SEC.....	81
Figura 56 – Espectros de absorção das frações de 2 - 8 (A) e frações de 10 - 16 (B).....	82
Figura 57 – Curva de calibração de HPSEC obtida a partir dos padrões de PS.	83
Figura 58 – Cromatograma da amostra de PS comercial.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Densidade absoluta da água.....	38
Tabela 2 – Dados referentes à calibração do picnômetro.....	38
Tabela 3 – Determinação da densidade da amostra sólida.....	38
Tabela 4 – Parâmetros de solubilidade (δ).....	39
Tabela 5 – Polidispersão característica de algumas classes de polímeros.....	49
Tabela 6 – Nomes que representarão os Géis de AC com MDI.....	50
Tabela 7 – Condições de síntese para os géis S1 e S2.....	51
Tabela 8 – Números de onda (cm^{-1}) das vibrações moleculares na região do IR.....	57
Tabela 9 – Dados de porcentagem de intumescimento e coeficiente de intumescimento para os géis S1 e S2.....	62
Tabela 10 – Dados obtidos através da Teoria de Flory-Rehner.....	64
Tabela 11 – Propriedades dos solventes usados no ensaio de inchamento.....	66
Tabela 12 – Dados obtidos pela TGA e DTG do AC, Gel S1 e Gel S2.....	74
Tabela 13 – Valores de concentração de PS e absorbância da curva analítica..	76
Tabela 14 – Valores de concentração de Naftaleno e absorbância da curva analítica.....	79
Tabela 15 – Valores da curva de calibração de HPSEC obtida a partir dos padrões de PS.....	83
Tabela 16 – Massa Molar Numérica Média (M_n) e Ponderal Média (M_w), obtidas por HPSEC.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Acetato de Celulose

ASTM – American Society for Testing and Materials

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

BTDA – 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico

CAP – Propionato Acetato de Celulose

DMF – Dimetilformamida

DTG – Derivada primeira da curva TGA

EDTAD – Dianidrido Etilenodiaminotetracético

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

GS – Grau de Substituição

HPSEC – High Performance Size Exclusion Chromatography

MDA – Amino Difenilmetano

MDI – 4,4' - Difenilmetano Diisocianato

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MIR – Infravermelho Médio

pH – Potencial Hidrogeniônico

PMDA – Dianidrido Piromelítico

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

SAP – Superabsorventes

SEC – Size Exclusion Chromatography

TDI – Tolueno Diisocianato

TG – Termogravimetria

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UV - VIS – Ultravioleta / Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. CELULOSE: CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. GERAL.....	18
2.2. ESPECÍFICOS.....	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1. CELULOSE.....	18
3.2. DERIVADOS DA CELULOSE.....	20
3.2.1. Acetato de Celulose	20
3.3. QUÍMICA DOS POLIURETANOS.....	22
3.3.1. Isocianatos	22
3.4. REDES POLIMÉRICAS.....	24
3.5. GÉIS	25
3.6. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. SÍNTESE DOS GÉIS.....	32
4.1.1. Matéria-prima	32
4.1.2. Purificação dos reagentes	32
4.1.3. Procedimento de Síntese	33
4.1.4. Procedimento de Lavagem e Secagem	34
4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	35
4.3. ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO.....	36
4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS GÉIS.....	37
4.5. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE.....	39

4.6.	DETERMINAÇÃO DO VOLUME DO GEL INTUMESCIDO.....	40
4.7.	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS.....	41
4.8.	ENSAIO DE INCHAMENTO EM DIFERENTES SOLVENTES.....	43
4.9.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	44
4.10.	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	45
4.11.	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO.....	46
4.12.	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO DE ALTA EFICIÊNCIA.....	47
4.12.1.	Curva de distribuição de massa molar.....	48
4.12.2.	Curva de calibração.....	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1.	SÍNTESE DOS GÉIS.....	50
5.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	53
5.3.	ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO.....	58
5.4.	DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE.....	60
5.5.	ENSAIO DE INCHAMENTO EM DIFERENTES SOLVENTES.....	64
5.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	67
5.7.	TERMOGRAVIMETRIA.....	72
5.8.	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO.....	76
5.8.1.	Mistura PS e lignina.....	76
5.8.2.	Mistura PS e naftaleno.....	79
5.9.	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO DE ALTA EFICIÊNCIA.....	82
6.	CONCLUSÕES.....	85
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	86
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

1.1. CELULOSE: CONSIDERAÇÕES INICIAIS

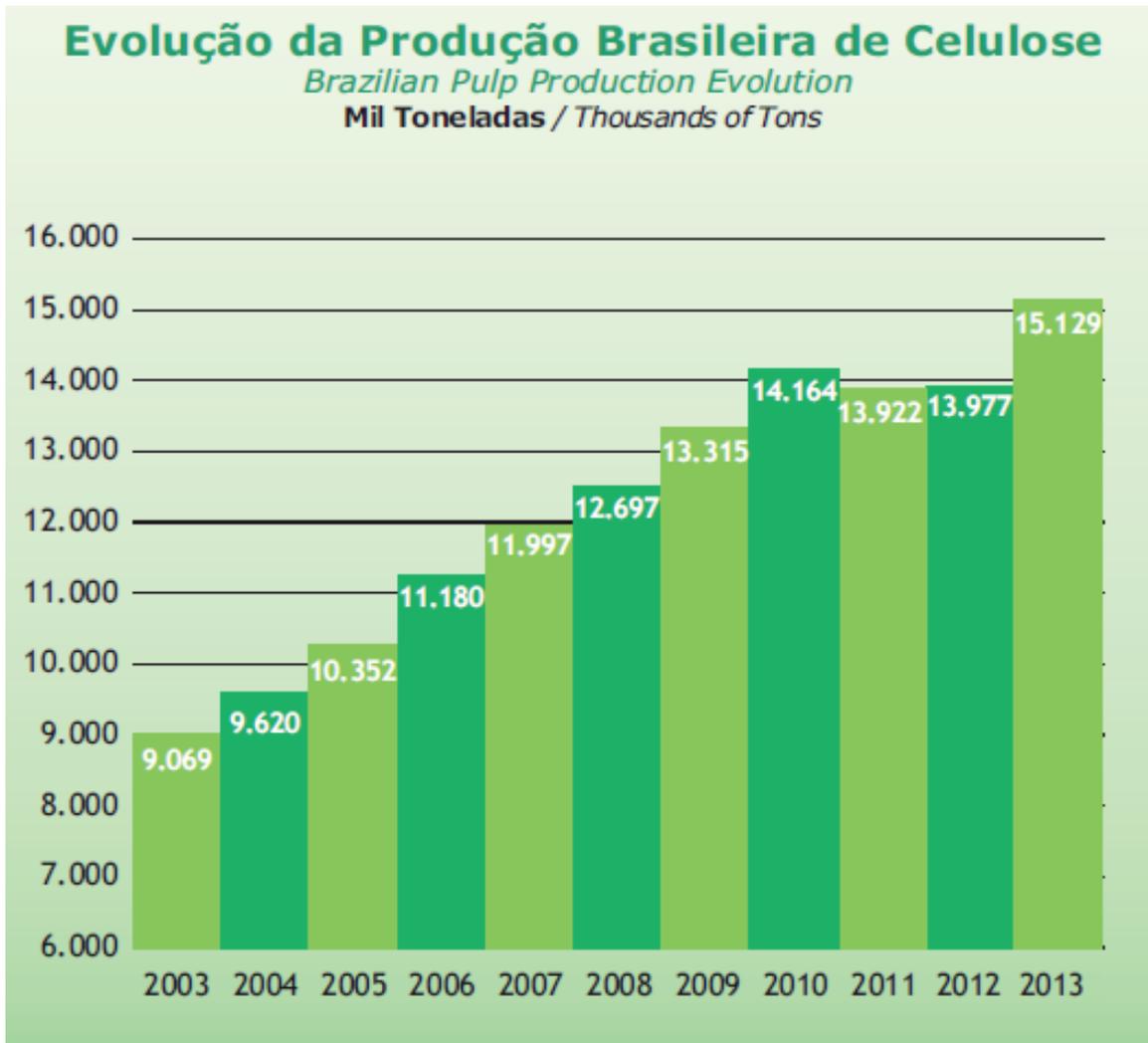
A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta, que está presente em quase todos os tipos de espécies vegetais, sendo o principal constituinte das paredes das células vegetais. Estima-se que mais de 50% do carbono orgânico da biosfera esteja presente nas moléculas de celulose. No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são as florestas plantadas de pinus e eucalipto, responsáveis por mais de 98% do volume produzido, que no ano de 2013 correspondeu a mais de 15 milhões de toneladas (Figura 1), sendo que o restante pode ser obtido de outros tipos de plantas, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas como bagaço de cana-de-açúcar.

Sua principal aplicação é na indústria de papel, que consome mais de 95% da produção global. O restante da produção se destina ao consumo de celulose solúvel, com um maior grau de pureza, sendo esta utilizada, principalmente, na indústria química para produção de viscosa, acetatos de celulose, éteres de celulose, nitrocelulose e celulose microcristalina. Em 2012, 74% do mercado global de celulose solúvel destinou-se à produção de fibras de viscosa, usadas predominantemente na indústria têxtil. Já os acetatos de celulose (14%) são utilizados principalmente na indústria tabagista, enquanto os éteres de celulose (7%) possuem como principais consumidores as indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos. A nitrocelulose (3%) é um insumo para a fabricação de tintas especiais e de explosivos e a celulose microcristalina (1%) possui mercados semelhantes aos dos éteres de celulose (BNDES, 2014).

A necessidade de se desenvolver materiais biodegradáveis, na tentativa de reduzir impactos ambientais, tem sido o objetivo de vários grupos de pesquisa nos últimos anos e, cada vez mais, se desperta o interesse em polímeros naturais por serem biodegradáveis, renováveis e abundantes. Derivados de celulose, que são, em geral, robustos, reprodutíveis, recicláveis e biocompatíveis, têm sido amplamente estudados e utilizados como fibras, películas e géis. Eterificação, esterificação, acetilação e oxidação são os tipos de reações mais importantes da celulose, enquanto a modificação química com isocianatos apresenta algumas propriedades

únicas devido a taxas de reação relativamente altas, ausência de produtos secundários e estabilidade química do grupamento uretano (QIU, 2012).

Figura 1 – Evolução da Produção Brasileira de Celulose.



Fonte: BRACELPA, 2014.

Outras aplicações para a celulose são como suporte para fase estacionária em cromatografia por partição ou troca iônica e também em cromatografia em papel, sendo nesta última na forma de celulose microcristalina, usada na separação de ácidos carboxílicos, aminoácidos, carboidratos, cátions inorgânicos e fosfatos. As fases estacionárias com matriz de celulose têm uma enorme vantagem por apresentarem poros largos, o que facilita o acesso de substâncias, permitindo uma boa qualidade de vazão da fase móvel (COLLINS, 1988).

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Sintetizar géis de acetato de celulose (AC), por meio de reticulação das cadeias poliméricas com 4,4' - MDI; visando obter um material com potencial aplicação como fase estacionária em cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

2.2. ESPECÍFICOS

Caracterizar as matérias-primas e os géis sintetizados utilizando as técnicas de: espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), para identificação de grupos funcionais e acompanhamento da reação de reticulação; determinação de densidade de sólidos por picnometria; determinação do coeficiente de intumescimento e parâmetro de solubilidade dos géis; determinação de ligações cruzadas pela teoria de Flory-Rehner; espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS; microscopia eletrônica de Varredura (MEV); termogravimetria (TGA) e cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (HPSEC).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

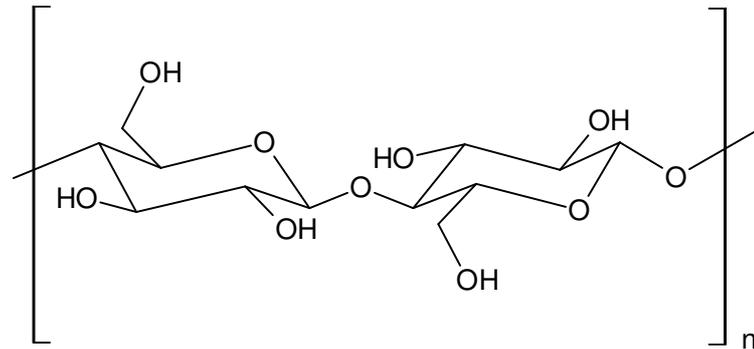
3.1. CELULOSE

A celulose é um dos carboidratos (polissacarídeo) mais abundante na face da terra, sendo encontrada em quase todas as espécies de plantas e algas. A fotossíntese realizada por essas espécies converte a cada ano mais de 100 bilhões de toneladas de CO₂ e H₂O em celulose e outras biomoléculas. Encontrada na parede celular dos vegetais, principalmente em raízes, troncos e galhos, é uma substância fibrosa, de cadeias lineares, biodegradável, resistente e insolúvel em água (LEHNINGER, 2000).

Examinando a estrutura, observa-se que a celulose contém unidades D-glicopiranosídeo, ligados de modo $\beta 1 \rightarrow 4$, em cadeias lineares muito longas, chamadas de ligações β -glicosídicas (Figura 2). Esta distribuição não ramificada das cadeias da celulose faz que elas não tendam a se enrolar em estruturas helicoidais.

Devido ao arranjo linear da celulose, a distribuição dos grupos hidroxila é feita de maneira uniforme no exterior de cada cadeia. Várias cadeias, dispostas lado a lado, formam uma rede de ligações de hidrogênio inter e intracadeias, surgindo dessa maneira, um polímero fibroso rígido e altamente insolúvel (SOLOMONS, 2002).

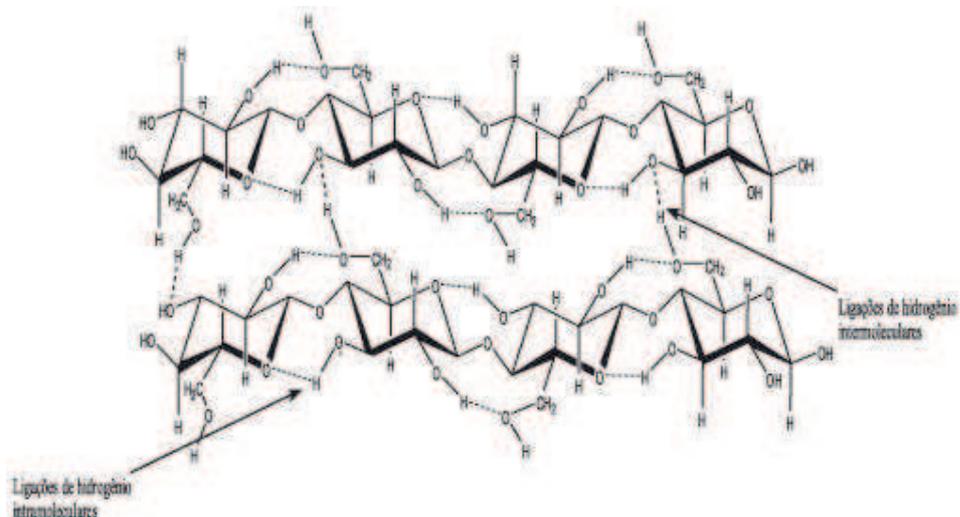
Figura 2 – Unidade repetitiva do polímero celulose (Celobiose).



Fonte: Autor

As estruturas, formadas pelas ligações de hidrogênio (Figura 3) e forças de Van der Waals resultam na formação de regiões altamente ordenadas, chamadas de regiões cristalinas. Interpostas a essas regiões, existem outras denominadas de amorfas, sem ordenamento e com um menor número de ligações de hidrogênio. As regiões ordenadas conferem à celulose uma alta cristalinidade, tornando à insolúvel em solventes convencionais (CÉSAR, 2013).

Figura 3 – Interações de ligação de hidrogênio nas moléculas de celulose.

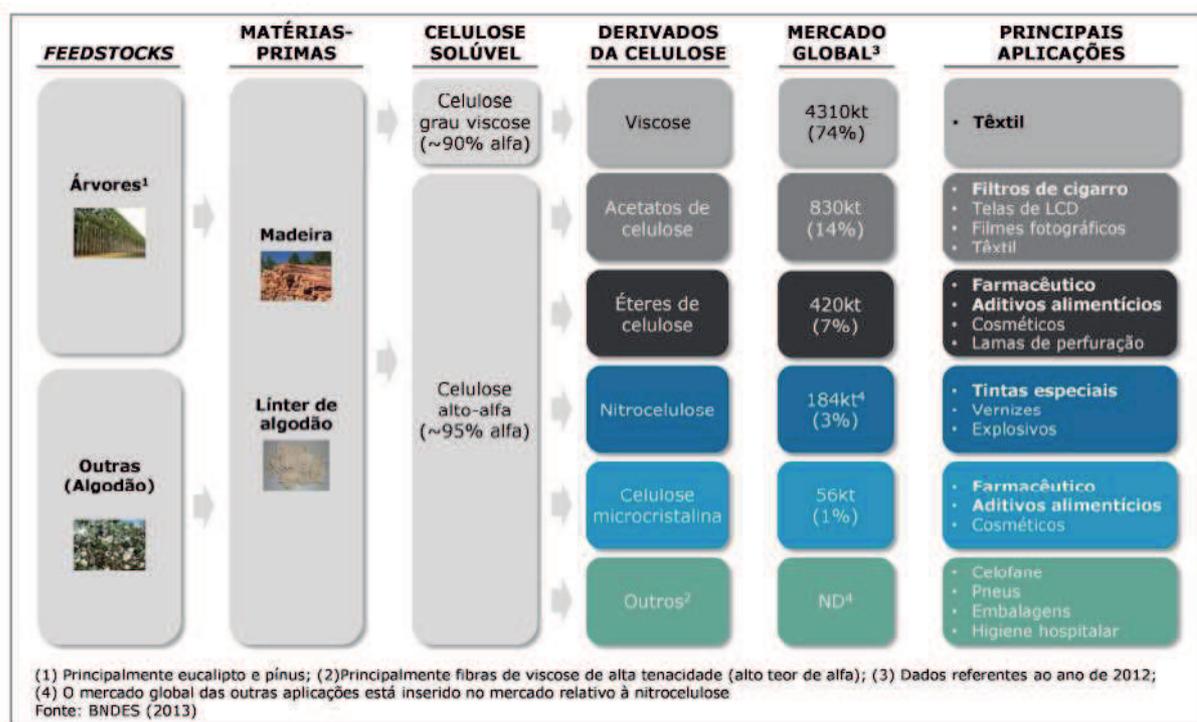


Fonte: SANTOS et al., 2012.

3.2. DERIVADOS DA CELULOSE

Os derivados de celulose têm uma importância significativa no mercado global, devido as suas excelentes propriedades e produção em grande escala. Sua cadeia de produção (Figura 4) se inicia com a celulose solúvel, proveniente da madeira (Eucalipto e Pínus) ou no línter de algodão (Fibras da semente), a partir do qual se obtém a celulose grau viscosa (commodity) ou alto-alfa (especialidade). Esta celulose é então utilizada por alguns segmentos consumidores, tendo como principais a viscosa, os acetatos de celulose, éteres de celulose, entre outros.

Figura 4 – Cadeia de produção de derivados de celulose



Fonte: BNDES, 2014.

3.2.1. Acetato de Celulose

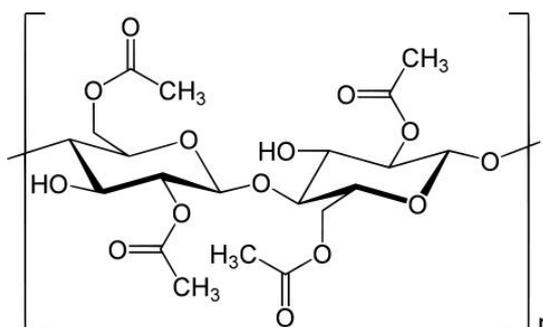
O acetato de celulose (Figura 5) é um dos derivados da celulose com maior importância comercial e é produzido a partir da acetilação da celulose solúvel. O AC pode ser utilizado na fabricação de diversos materiais, como membranas para hemodiálise, nanofiltração, osmose reversa, matrizes para liberação controlada de

fármacos, tecidos para indústria têxtil, embalagens e filmes fotográficos, entre outros, mas sua principal utilização é em filtros de cigarro.

Os derivados acetilados da celulose podem ser produzidos por dois tipos diferentes de reações de acetilação: homogênea ou heterogênea. Ambas as reações ocorrem, geralmente, utilizando ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante e ácido sulfúrico e ácido perclórico como catalisadores. O acetato de celulose é, assim, produzido pela substituição dos grupos hidroxila das unidades de glicose por grupos acetila. Como consequência, podem-se obter materiais com diferentes graus de substituição (GS), sendo o grau de substituição o número médio de grupos acetila que substituem as hidroxilas por unidade glicosídica, que pode variar de zero (para a celulose) a três (para um material trissubstituído). O GS é um parâmetro de extrema importância, pois afeta a cristalinidade do polímero, o potencial de biodegradabilidade e a solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades. Por exemplo, celulose (GS = 0) é insolúvel na maioria dos solventes (S), mas ao se aumentar o GS do acetato de celulose, a solubilidade se altera (GS \approx 1, S: água; GS \approx 2, S: tetrahydrofurano ou acetona; GS \approx 3, S: diclorometano ou clorofórmio). Assim, a determinação do GS do acetato de celulose é importante para que se defina sua utilização (CARVALHO, 2013).

O mercado global de AC em 2012 totalizou 3,8 bilhões de dólares no elo de grãos e cerca de 7,0 bilhões de dólares no elo de fibras de acetato. A principal aplicação de AC (grãos e fibras) é no mercado de cigarros, que apresenta tendência de crescimento de 0,5% ao ano entre 2012 e 2017. Novas aplicações para o uso de grãos de AC estão sendo pesquisadas, porém, em 2012, tais mercados representaram menos de 7% do consumo global de grãos de acetato de celulose (BNDES, 2014).

Figura 5 – Unidade repetitiva do polímero de Acetato de Celulose com GS 2,5.

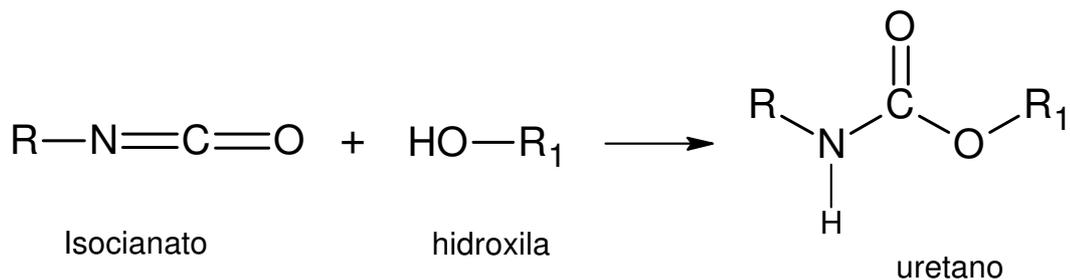


Fonte: Autor

3.3. QUÍMICA DOS POLIURETANOS

Os Poliuretanos (PU) são polímeros produzidos pela reação de poliadição de isocianatos, principalmente o 4,4'- difenilmetano diisocianato (MDI) e o Tolueno diisocianato (TDI), com polióis, poliéteres polióis ou poliésteres polióis; caracterizados pela formação da ligação do tipo -NH-CO-O- , chamada de ligação uretânica (Figura 6). Eles podem ser encontrados na forma de termoplásticos, termofixos, fibras, entre outros, dependendo de sua estrutura química e da funcionalidade das matérias-primas empregadas em sua síntese. Essas diferentes combinações entre isocianatos e polióis geram uma enorme variedade de poliuretanos, tendo aplicações principalmente nas indústrias automotivas, mobiliário, construção civil, eletrodomésticos e calçados.

Figura 6 – Representação da formação da ligação uretânica.



Fonte: Autor

3.3.1. Isocianatos

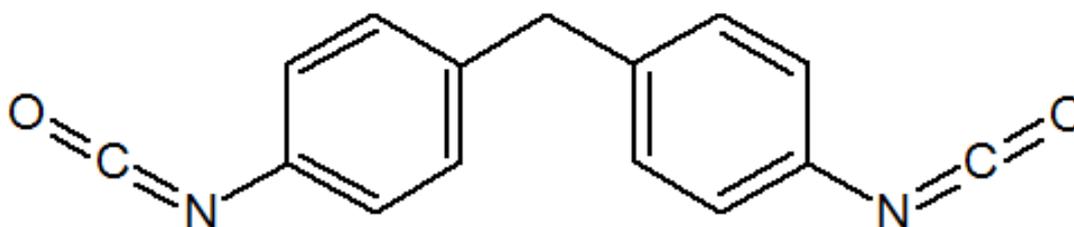
Os isocianatos são compostos orgânicos que têm como grupo funcional -N=C=O (nitrogênio, carbono e oxigênio), que reagem com compostos que possuam átomos de hidrogênio polarizados, como os polióis, a água, os extensores de cadeia etc. A maioria dos isocianatos usados comercialmente possuem no mínimo dois grupos funcionais e são chamados de diisocianatos. Eles podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. No mercado, mais de 95% são aromáticos, à base do Tolueno diisocianato (TDI) e de Difenilmetano diisocianato (MDI). O 4,4'-MDI puro é uma molécula simétrica, possuindo grupos NCO com reatividades iguais.

O difenilmetano diisocianato (MDI) é o isocianato mais consumido pelo mercado de PU. A Bayer possui a única unidade de fabricação de MDI no Brasil, com capacidade para 55 mil toneladas ano, em seu polo de Belford/Roxo-RJ, sendo esta a menor planta de MDI da Bayer no mundo. Atualmente não há produção de TDI no Brasil, pois a única planta existente foi fechada recentemente. Tratava-se de uma planta da Dow de 60 mil toneladas ano, em Camaçari-BA. A unidade sofreu uma série de investigações ambientais que indicaram contaminações do solo e das águas subterrâneas por dinitrotolueno, tolueno e outros químicos, utilizados na síntese do TDI.

O MDI foi desenvolvido em virtude da volatilidade do TDI ser um problema, devido à toxicidade e consequentes problemas de higiene industrial (VILAR, 2012).

O MDI (Figura 7) é um sólido branco-amarelado, com ponto de fusão em torno de 38 °C e tendência a formar um sólido insolúvel quando estocado acima de 40 °C, sendo ele o isocianato mais consumido no mundo (PEREIRA, 2010).

Figura 7 – Estrutura química do 4,4' MDI.

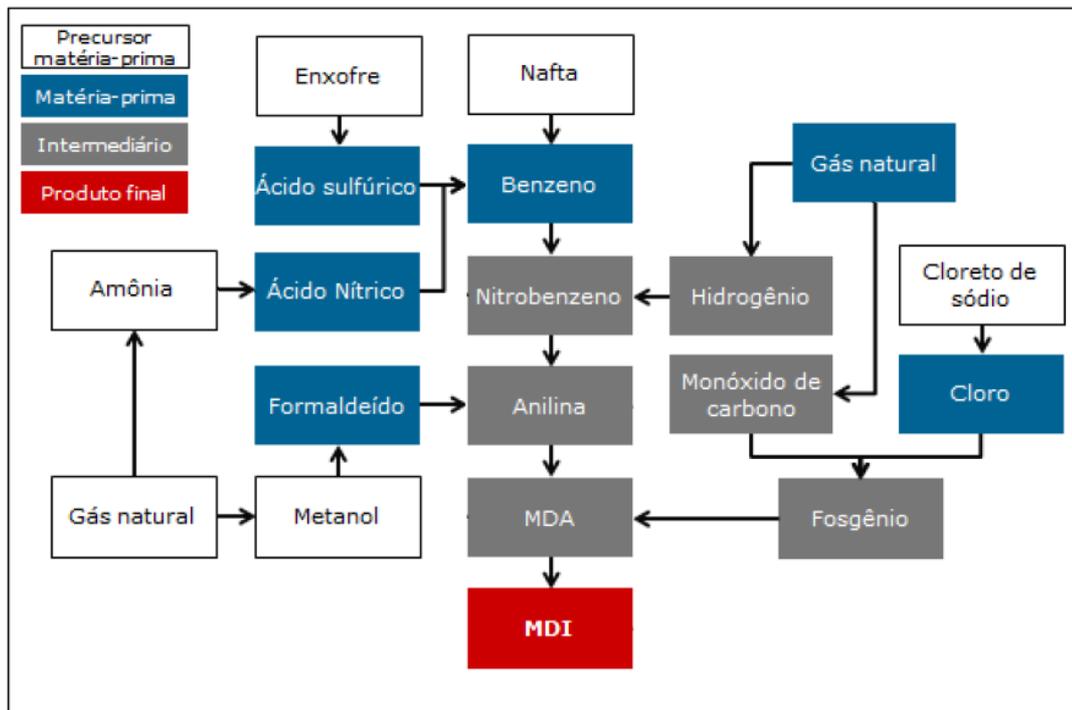


Fonte: Autor

As principais aplicações do MDI são na produção de fibras e materiais elastoméricos de alto desempenho, espumas rígidas, fabricação de solados, adesivos flexíveis, revestimento de couro, poliuretanos termoplásticos, adesivos termo fundíveis, como ligantes, entre outras.

O processo de síntese do MDI (Figura 8) inicia-se com o benzeno reagindo com ácido nítrico e ácido sulfúrico (nitração do benzeno), formando nitrobenzeno. O nitrobenzeno é hidrogenado produzindo anilina que, reagindo com o formaldeído, produz o MDA (amino difenilmetano). Na etapa final, o gás fosgênio, obtido por reação de cloro com monóxido de carbono, que é coproduto da obtenção do hidrogênio por reforma do gás natural, reage com o MDA para formação do MDI (BNDES, 2014).

Figura 8 – Processo de síntese do MDI.



Fonte: BNDES, 2014.

3.4. REDES POLIMÉRICAS

Redes poliméricas são redes moleculares formadas por ligações do tipo covalente e/ou interações físicas entre polímeros, sendo que essas interações recebem o nome de ponto de junção. As propriedades das redes poliméricas são determinadas por sua estrutura e pelo comprimento das subredes entre os pontos de junção, pela estrutura e comprimento das cadeias que formam os pontos de junção e pelo tipo de interação entre as moléculas do polímero (SENNA, 2011).

As formações dessas redes podem ocorrer por entrecruzamento ou reticulação (crosslinking) das cadeias e por polimerização dos grupos terminais (endlinking), ou seja, os grupos reativos que estão no final da cadeia ou subcadeia molecular. O elevado número de pontos reativos leva à gelificação e, frequentemente, a grandes quantidades de ciclizações por reações intramoleculares (OLIVEIRA, 2008).

Quando o crescimento das cadeias é tridimensional, a partir de certo ponto de conversão em ausência de solvente, ocorre a gelificação do meio reacional. Esse ponto é bem definido durante a polimerização e é chamado de ponto de gel. Nesse

instante, o meio reacional passa do estado líquido viscoso para o de um gel elástico, que se torna um sólido insolúvel e infusível (DANTAS, 2011).

3.5. GÉIS

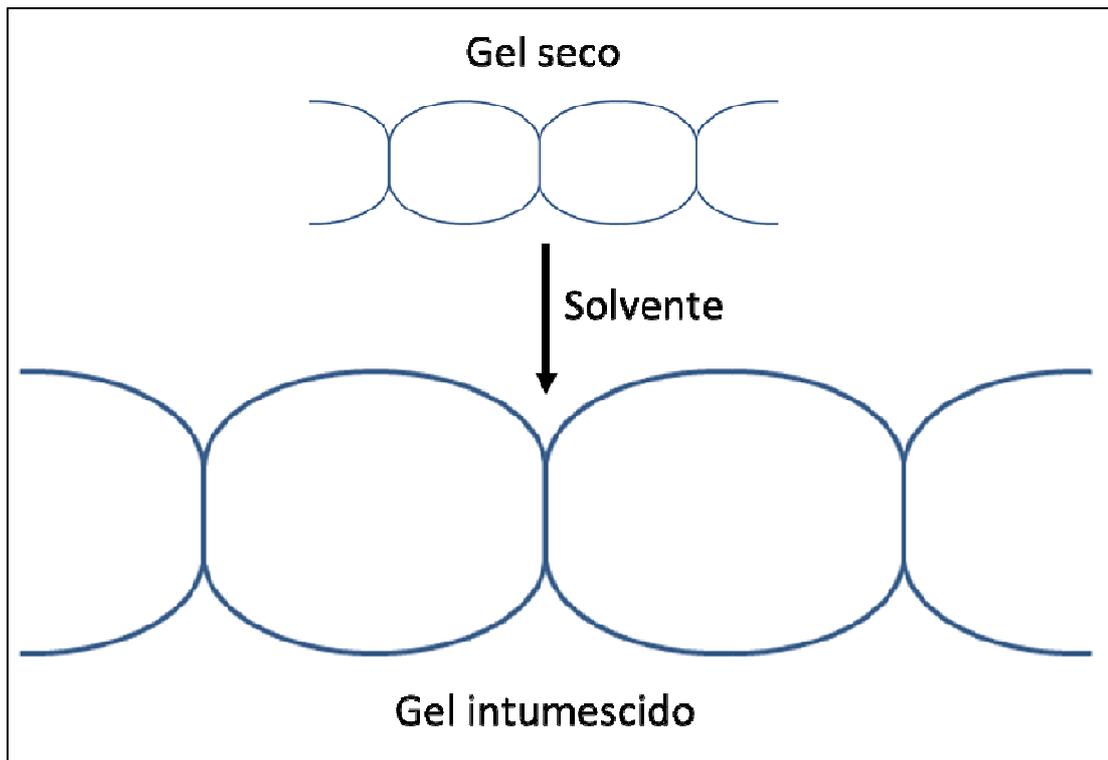
Géis são estruturas sólidas, com uma fase líquida presa à fase sólida. Nos hidrogéis, a fase aprisionada é a água ou fluidos biológicos. Tipicamente, géis formam-se quando partículas sólidas em suspensão coloidal se unem numa armação sólida que encerra o líquido. O fato notável nos géis é que a fração volumétrica da fase sólida é muito pequena em relação ao volume final do gel, mas consegue reter e imobilizar uma grande quantidade de líquido. A armação sólida que imobiliza o líquido pode ser composta de moléculas aderidas fisicamente entre si por forças de contato, caso em que o gel é chamado gel elástico, ou então, a armação é uma rede tridimensional com a ligação entre os pontos podendo ser de natureza química (covalente, iônica), e o gel é dito gel rígido.

Em geral, géis elásticos dissolvem-se em suspensões por esforço mecânico ou aumento de temperatura, porque as ligações entre as partículas, ou moléculas, são relativamente fracas e rompem-se pela agitação mecânica e/ou térmica. Géis rígidos são mais parecidos com os materiais poliméricos em rede tridimensional, no sentido de que não amolecem apreciavelmente quando a temperatura aumenta, pois a ligação entre os pontos da estrutura sólida tridimensional pode ser química (Laboratório de Material Didático Multimídia (LMDM), 2015).

Na síntese de géis, a presença de solvente no meio reacional, bem como o tipo de solvente, influenciam diretamente suas propriedades. Se a quantidade de solvente presente durante a síntese for maior do que a capacidade de absorção do gel no equilíbrio, uma separação de fase durante a formação da rede ocorre e uma rede polimérica heterogênea é formada, consistindo de domínios altamente reticulados conectados por cadeias pouco reticuladas.

Os géis, quando intumescidos (Figura 9), podem ter um aumento em cerca de 100 vezes de seu volume inicial. Este intumescimento é devido a um fenômeno de difusão, impulsionado pela afinidade das moléculas do material com as moléculas do líquido de contato, levando à expansão das cadeias e aumentando as distâncias entre seus retículos (DANTAS, 2011).

Figura 9 – Representação do processo de intumescimento de gel.



Fonte: Autor

Os hidrogéis com capacidade de absorção e retenção de água em cerca de cem vezes a massa do gel seco, mesmo quando submetidos a alguma pressão, são chamados de superabsorventes (SAP). Os Polímeros superabsorventes são uma importante classe de polímeros que podem absorver grande quantidade de água e esta é dificilmente removida, mesmo sob pressão. Tais polímeros têm uma rede estruturada hidrofílica, com grupos funcionais como hidroxila, ácido carboxílico e aminas. Devido a suas excelentes propriedades, como hidrofilicidade, alta capacidade de expansão, não toxicidade e biocompatibilidade, esses materiais são usados em muitas aplicações (QUEIROZ, 2010).

Diversos trabalhos têm dado atenção ao estudo de géis, devido ao seu enorme potencial para novas aplicações, como bioengenharia, indústria alimentícia, biomedicina, processos de separação, purificação de água, cromatografias, condicionadores de solos na agricultura, sistemas de liberação controlada de fármacos, fraldas descartáveis, fitas de retenção de água, almofadas absorventes, absorventes femininos, combate a incêndios, extração de metais preciosos, extração de solventes, liberação de agroquímicos etc.

Alguns trabalhos do grupo mostraram que o acetato de celulose pode ser modificado com diferentes agentes de entrecruzamento para obtenção de hidrogéis com diversas aplicações (BOTARO, 2009; DANTAS, 2011; DANTAS, 2012; OLIVEIRA, 2013; SENNA 2014; SENNA 2015).

BOTARO em 2009 descreve a síntese de hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose (AC), com grau de substituição 2,5, reticulado com dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA). Foi avaliada a influência da concentração de dianidrido no meio reacional, bem como a influência do aumento no grau de reticulação no comportamento térmico do material, obtendo-se isotermas de absorção de água em diferentes temperaturas para os hidrogéis com diferentes graus de reticulação. Os coeficientes de difusão dos géis foram determinados, juntamente com a energia de ativação para o processo de inchamento usando a equação de Arrhenius. A entalpia de mistura do sistema gel-água foi determinada pela medida da quantidade máxima de água absorvida no equilíbrio a diferentes temperaturas, empregando a equação de Gibbs/Helmholtz.

DANTAS em 2011 e 2012 mostrou o estudo da adsorção e liberação controlada do herbicida Paraquat[®], utilizando hidrogéis derivados de Propionato Acetato de Celulose (CAP) e Acetato de Celulose (AC) entrecruzados com os agentes reticuladores PMDA (Dianidrido Piromelítico) e BTDA (Dianidrido 3, 3', 4, 4' Benzofenona Tetracarboxílico), com estequiometrias 3:1 em relação à massa do agente reticulador x massa de hidroxilas disponíveis na cadeia polimérica. Os géis obtidos podem ser utilizados para adsorção e absorção de princípios ativos, seguido de liberação controlada dos mesmos; podendo também ser utilizado para remoção de herbicidas em cursos d'água ou remoção de substâncias em solventes.

OLIVEIRA em 2013 descreve em seu trabalho a síntese de hidrogéis de acetato de celulose (AC) reticulado com PMDA (Dianidrido Piromelítico). A influência da concentração de dianidrido, no meio reacional, no tempo de formação do gel foi investigada, bem como a influência do aumento no grau de reticulação no comportamento térmico do material. Isotermas de absorção de água mostraram que, como a temperatura e o grau de reticulação aumentada, a porcentagem de água absorvida no equilíbrio também aumentou. Os coeficientes de difusão dos diferentes géis em diferentes temperaturas foram determinados, a energia de ativação para o processo de inchamento foi determinada, utilizando a equação de Arrhenius, e a

cinética de inchamento dos géis foi analisada utilizando a equação de segunda ordem de Schott.

SENNA em 2014 e 2015 desenvolveu hidrogéis que foram preparados a partir de acetato de celulose, com grau de substituição (GS) de 2,5, dissolvido em dimetilformamida, reticulado com dianidrido etilenodiaminotetraacético (EDTAD), catalisada por trietilamina. Os grupos de ácido carboxílico foram neutralizadas através da adição de NaHCO_3 aquoso para melhorar a interação do hidrogel com água. O hidrogel sintetizado foi imerso em soluções aquosas contendo íons K^+ , NH_4^+ e $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$, à temperatura ambiente durante 2 horas, sendo posteriormente avaliada a sua liberação em solo. Os resultados das análises químicas mostraram que o gel tinha capacidade de liberação lenta, tendo os géis uma excelente capacidade de absorver grande quantidade de água e manter a humidade do solo, ao mesmo tempo. Os resultados indicaram que o hidrogel pode ser utilizado na agricultura e horticultura, em particular nas regiões propensas à seca, onde a disponibilidade de água é limitada.

3.6. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

A técnica de Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) ou Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é um dos métodos mais populares de separação e caracterização de materiais poliméricos, sendo muito mais atrativa do que técnicas como ultracentrifugação e métodos de fracionamento, pois através dela podemos obter um cromatograma qualitativo, relacionado à distribuição de massa molar de macromoléculas, parâmetro que influencia diretamente as propriedades mecânicas do material e sua aplicação (MALERE, 2011).

A Cromatografia de Exclusão por Tamanho apresenta excelentes propriedades, como simplicidade técnica, insensibilidade a solventes e variações de temperatura, versatilidade, pois é possível separar substâncias com massas molares abaixo de 1000 ou de vários milhões, dependendo do tipo de matriz de gel aplicado na separação (COLLINS, 1988).

Segundo CANEVAROLO Jr.(2007), o princípio de fracionamento da técnica de GPC envolve a separação do polímero a ser analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares. Essa separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada por meio de uma coluna recheada com um

gel poroso. Normalmente, um gel formado por esferas de poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno e com ligações cruzadas, possui uma porosidade de dimensões conhecidas, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nesses poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, atrasando-se em relação a estas. Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros do gel, consegue-se uma separação contínua das cadeias da amostra polimérica com diferentes massas molares.

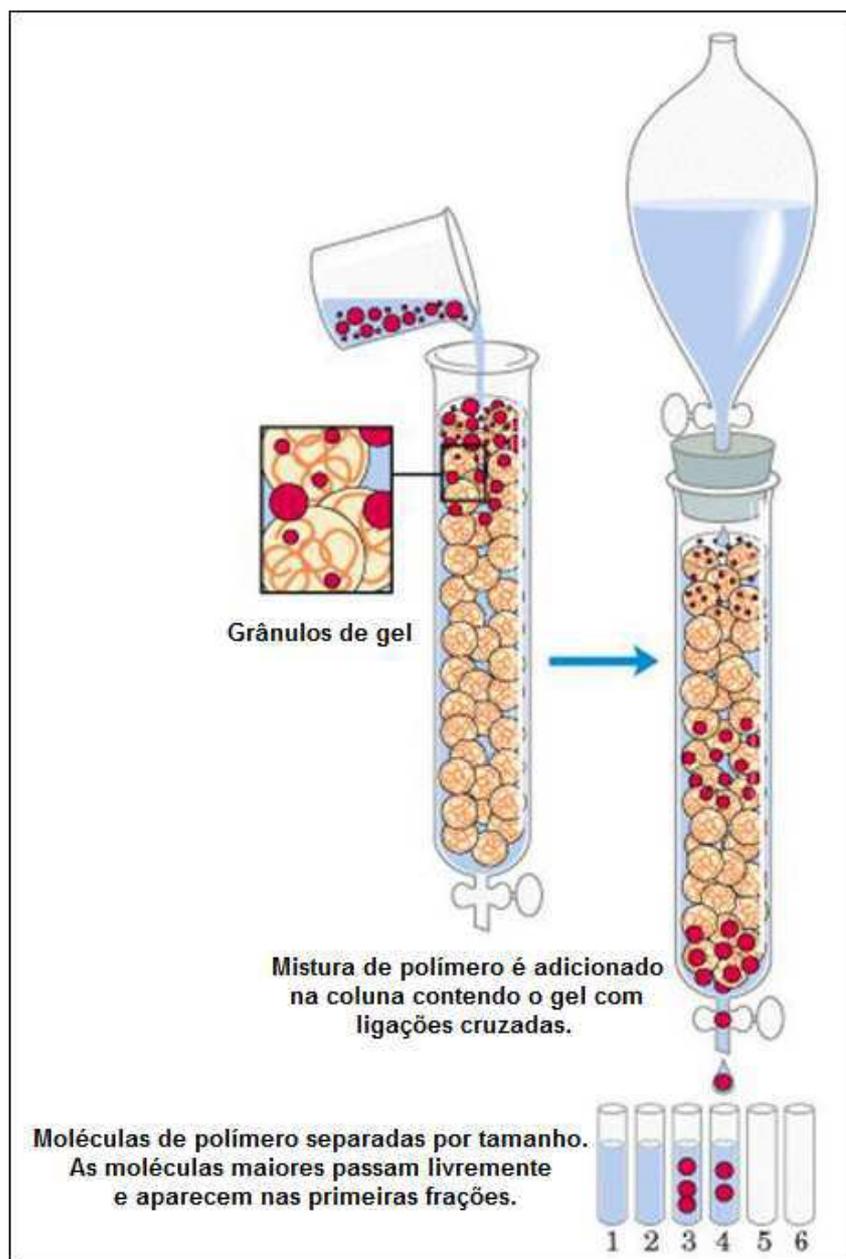
A fase estacionária designa normalmente um gel que preenche colunas cromatográficas (Figura 10), compreendendo os poros e a rede tridimensional, na qual as moléculas do soluto podem penetrar por uma extensão que irá depender do raio de sua dimensão molecular e do diâmetro médio dos poros. As fases estacionárias usadas em SEC podem ser de dois tipos: à base de sílica, em que os poros de sílica são reticulados com substâncias inertes, ou recheios poliméricos, tais como metacrilato e vinil. Devido ao seu menor volume de poro, as fases estacionárias à base de sílica são mais restritas do que os recheios poliméricos, pois a resolução conseguida é, em geral, inferior. Por esta razão, e devido aos recheios poliméricos serem mais estáveis em altas temperaturas e em pH elevado, essas fases estacionárias estão sendo cada vez mais preferidas que os recheios à base de sílica (SOUZA, 2007).

De acordo com COLLINS (1988), para que um gel se adeque à SEC, é necessário que as interações entre o soluto e a fase estacionária sejam fracas e reversíveis, pois elas dão origem a volumes de retenção maiores do que esperados, levando-se em conta as massas das substâncias a serem separadas. O gel deve suportar o uso contínuo, quando submetido a condições brandas de temperatura e pH. A fase estacionária deve conter partículas de tamanho e distribuição controlada, sendo que partículas menores dão melhores resoluções e eficiência, enquanto as maiores resultam em espalhamento de zona.

No mercado é possível encontrar diversos tipos de fases estacionárias, sendo o Sephadex[®] (Pharmacia) a mais utilizada nas separações em escala preparativa. Esta fase estacionária é obtida através da reticulação de polissacarídeos com unidades de glicose (ligações do tipo α 1 \rightarrow 4) com diversas substâncias, produzindo

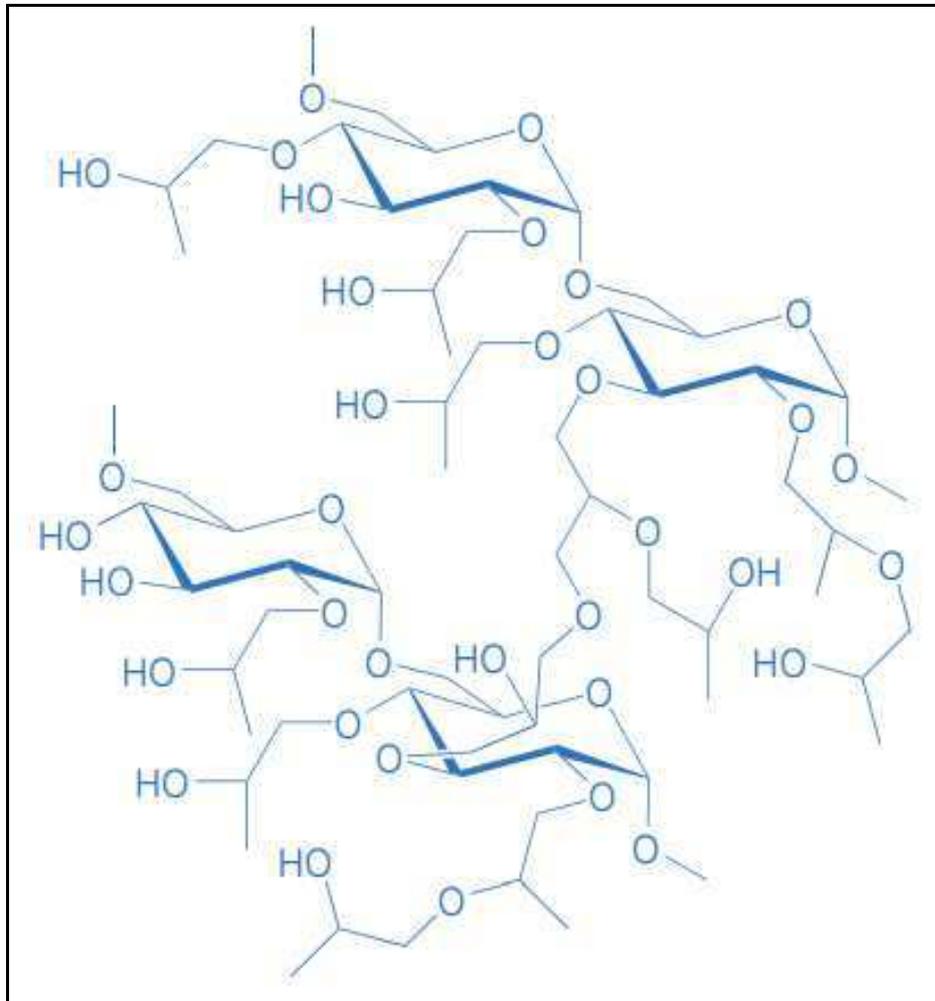
géis de povidona entrecruzados. É um material muito estável quimicamente, apesar de conter ligações glicosídicas que são susceptíveis ao ataque ácido. São encontradas em diferentes tipos, com vários graus de ligações cruzadas, tamanhos de partículas e propriedades de intumescimento. O Sephadex (Figura 11) possui caráter tanto hidrofílico e lipofílico e, devido a esse caráter duplo incha em água e em vários solventes orgânicos (COLLINS,1988).

Figura 10 – Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC).



Fonte: Adaptado de LEHNINGER, 2000.

Figura 11 – Representação da estrutura parcial do Sephadex.



Fonte: Adaptado de COLLINS,1988.

Um dos principais problemas encontrados para o uso do Sephadex é devido a seu elevado preço de mercado, sendo possível encontrar fases estacionárias com preços na faixa de \$ 285,00 a R\$ 1.715,00 por 100 gramas de material, dependendo do tamanho das partículas e limites de exclusão. Já o gel de acetato de celulose reticulado com MDI utilizado como fase estacionária gera um gasto na faixa de \$ 50,00 a \$ 70,00 por 100 gramas de gel sintetizado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DOS GÉIS

4.1.1. Matéria-prima

Para a síntese dos géis foi utilizado como matriz o Acetato de Celulose (AC) fornecido pelo grupo RHODIA[®]. Os dados fornecidos pelo fabricante foram: AC com um grau de substituição (GS) de 2,5, Massa Molar Numérica Média (M_n) de 14776 g/mol, Massa Molar Ponderal Média (M_w) de 50250 g/mol e polidispersividade de 3,4. A verificação do grau de substituição do AC fornecido foi determinada em outro trabalho do grupo (SENNA, 2011).

O diisocianato utilizado como agente de entrecruzamento foi o 4,4' - Methylenebis (Phenyl Isocyanate), também conhecido como MDI; fornecido pela Sigma - Aldrich[®], com pureza de 98 %.

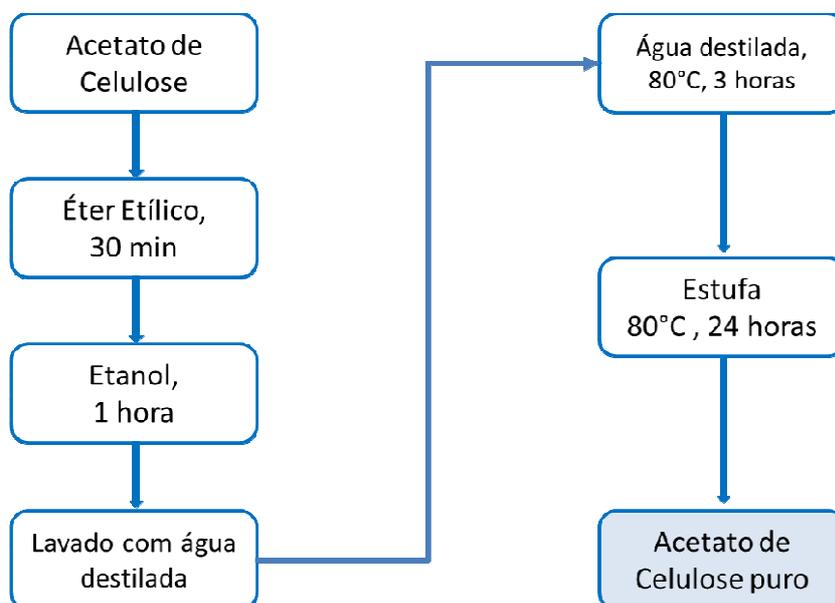
O solvente comum entre os materiais foi a Acetona (propanona), com pureza de no mínimo 99%.

4.1.2. Purificação dos reagentes

O acetato de celulose (AC) fornecido pela RHODIA[®], ao ser recebido, foi imerso em éter etílico por 30 minutos, em etanol por 1 hora e, em seguida, lavado com água destilada (Figura 12). O acetato de celulose foi então submerso em água destilada com temperatura de 80 ° C durante 3 horas e, em seguida, seco em estufa a 80 ° C durante 24 horas (SENNA, 2011).

O MDI fornecido pela SIGMA-ALDRICH[®] e a Acetona (propanona) foram utilizados da forma como foram recebidos.

Figura 12 – Fluxograma da purificação do Acetato de Celulose.



4.1.3. Procedimento de Síntese

A reação foi realizada em meio homogêneo, a temperatura ambiente e mantida sob agitação constante com auxílio de um agitador mecânico, como mostrado na Figura 13. A síntese foi realizada em meio anidro, pois os diisocianatos reagem rapidamente com água. Antes da síntese, todas as vidrarias foram colocadas em estufa a 110 ° C, por 1 hora, para eliminação de qualquer traço de água.

As estequiometrias dos géis sintetizados foram calculadas para proporção 1:1, ou seja, 1 mol de MDI : 1 mol de grupos OH livre. Como cada unidade de repetição do AC (GS = 2,5) apresenta apenas uma hidroxila livre, temos que a massa molar de cada unidade de repetição do AC é de 534,5 g/mol e que a quantidade de matéria será correspondente ao número de hidroxilas livres. A massa de MDI (250,25 g/mol) necessária para reagir com os grupos hidroxilas (OH livres) do AC foi determinada de acordo com os cálculos abaixo:

$$\text{Quantidade de matéria}_{AC} (n_{AC}) = \text{massa}_{AC} / \text{MM}_{\text{unidade repetitiva de AC}} \quad \text{eq.1}$$

Na estequiometria 1:1, temos que $n_{AC} = n_{MDI}$, portanto:

$$\text{massa}_{MDI} = n_{MDI} \times \text{MM}_{MDI}$$

Figura 13 – Sistema utilizado para síntese dos géis.



O Acetato de Celulose foi pesado em balança analítica (~ 20,00 g) e, em seguida, foi adicionada acetona na proporção de 10% m/v de AC. Foi mantido sob agitação (800 rpm) por, aproximadamente 2 horas até total dissolução. Após a completa dissolução do polímero, separadamente, foi pesado o MDI e dissolvido em uma pequena porção de acetona, em seguida, foi adicionado ao meio reacional contendo o Acetato de Celulose, mantendo-se a mesma agitação por mais 1 hora. Durante essa última hora de agitação, foi acompanhada e analisada a cura do gel por FTIR. No primeiro experimento o sistema foi preparado em um béquer, o qual foi mantido aberto durante a síntese. Já o sistema do segundo experimento foi preparado utilizando um frasco equipado com rosca para vedação, diminuindo a absorção de umidade do ar.

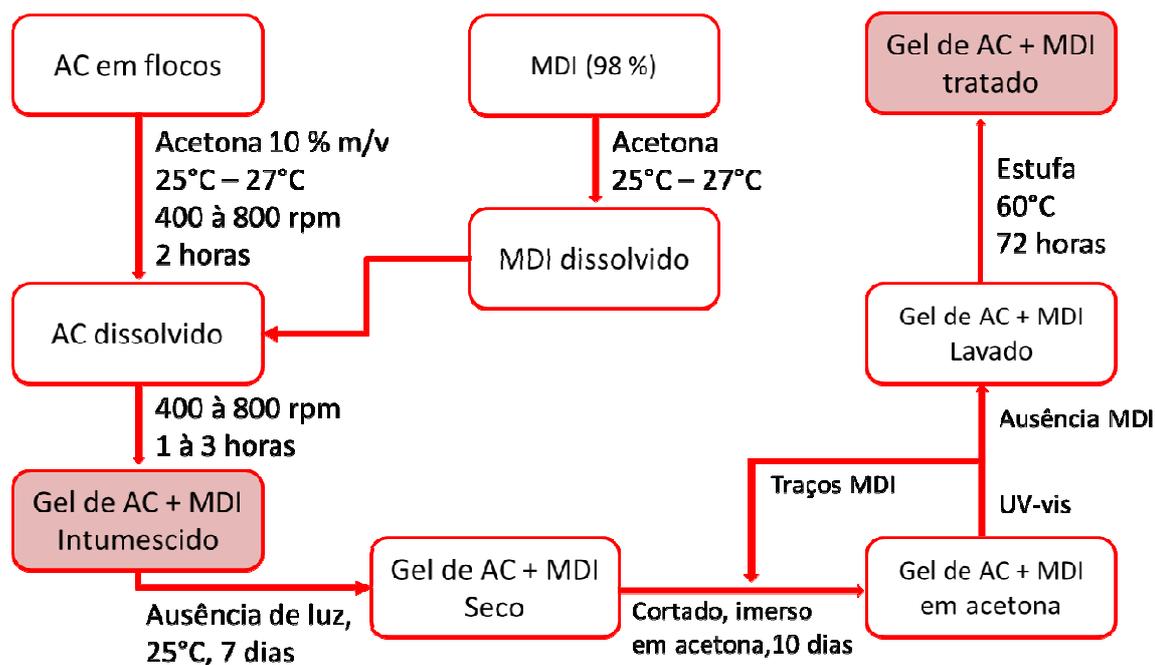
4.1.4. Procedimento de Lavagem e Secagem

Quando o sistema demonstrou o ponto de gel (com aumento de viscosidade), o gel foi transferido para uma placa de Petri e coberto com filme, o qual foi mantido a temperatura ambiente e em local sem luminosidade, por sete dias, para ocorrer à cura do gel e permitir a evaporação completa do excesso de acetona. Após a cura, o gel foi cortado e submerso em acetona, para eliminação de traços de MDI, para que não fossem mais identificados grupos aromáticos. A verificação foi feita por espectrofotometria na região do ultravioleta. Após a lavagem do material e não

sendo mais detectada a presença de grupos aromáticos do MDI, o gel foi triturado e mantido submerso em acetona por 10 dias, à temperatura ambiente.

Após todo o processo de lavagem, o gel foi seco em estufa a 60 ° C por 72 horas, até a massa permanecer constante (Figura 14).

Figura 14 – Fluxograma do procedimento de síntese, lavagem e secagem.



4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional foi utilizada por ser uma ferramenta essencial para identificação e determinação de grupos funcionais em polímeros, com o objetivo de caracterizar a estrutura química dos géis sintetizados. A aplicação desta técnica consiste em incidir radiação eletromagnética no material, correspondente à faixa de absorção no infravermelho de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , conhecido com IR médio (MIR), em que se mede a interação da radiação com a matéria na forma de vibrações moleculares.

Para obtenção dos espectros de FTIR do AC e MDI, foram utilizados filmes finos por evaporação de solvente. Inicialmente os materiais foram dissolvidos em acetona e, em seguida, foi aplicada uma gota da solução sobre a pastilha de

Brometo de Potássio (KBr). Depois de observado a formação de uma película, foi analisada a pastilha contendo os filmes com os materiais, separadamente. Para os géis foram preparados pastilhas, numa mistura de aproximadamente 1% de gel pulverizado em KBr grau espectroscópico. Em ambos, foi utilizada a pastilha contendo KBr como referência, sendo que para os filmes foi adicionado uma gota de acetona sob a pastilha, para que não ocorresse interferência na banda de absorção de carbonila.

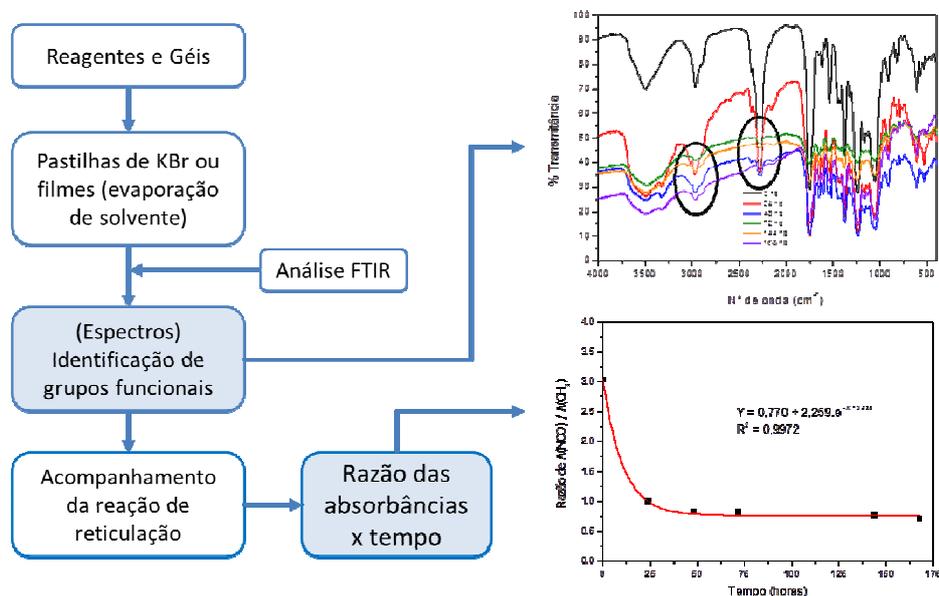
Os espectros de FTIR foram registrados na faixa do IR médio em equipamento da marca Nicolet IR 200[®], com uma resolução de 8 cm⁻¹ e 32 scans, software Ominic. Todos os espectros foram coletados e processados com o software que acompanha o instrumento e, posteriormente, no software Origin Pro 8.

4.3. ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO

A determinação da redução da concentração de grupos funcionais em função do tempo gasto para a reação alcançar o ponto de cura do gel, frente à variação na quantidade do grupo isocianato (NCO livre) presente no meio reacional, foi feita seguindo um procedimento que relacionou absorbâncias, onde foi adotada como padrão de referência a banda de CH₃ dos grupos acetato do AC, pois durante a síntese, esta não tem variação em sua absorbância. Durante a síntese dos géis, com o auxílio de uma espátula, pequenas porções de material foram coletadas em diferentes tempos e aplicadas sobre pastilhas contendo KBr, sendo posteriormente analisadas em FTIR.

Para a determinação do grau de cura (% de cura) foi utilizada a relação da razão das absorbâncias (A₂₂₈₀/A₂₉₆₈), determinadas por FTIR (Figura 15), em função do tempo, sendo que o desaparecimento da banda de absorção na região de 2280 cm⁻¹ indica a cura do material. A banda de absorção 2280 cm⁻¹ é atribuída à deformação axial assimétrica de N=C=O de isocianato, enquanto que a banda 2968 cm⁻¹ corresponde à deformação axial assimétrica C-H de CH₃ dos grupos acetato do AC.

Figura 15 – Fluxograma para determinação de grupos funcionais e reação de reticulação usando a técnica de FTIR.



4.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DOS GÉIS

A densidade do gel sólido foi determinada, pesando-o cuidadosamente e, em seguida, determinando seu volume. Como o gel sólido apresentou forma irregular (o que tornou impossível medir suas dimensões), o volume foi determinado utilizando o método de deslocamento com o auxílio de um picnômetro.

Em um béquer de 150 mL limpo, colocou-se aproximadamente 100 mL de água destilada e inseriu-se um termômetro de mercúrio. Após atingir o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente, mediu-se a temperatura da água e pesou-se, cuidadosamente, o picnômetro vazio e seco e anotou-se sua massa. Completou-se o picnômetro com água destilada do béquer e tampou-se o picnômetro de modo que o excesso de água escorresse pelo capilar. O picnômetro preenchido foi colocado dentro do béquer contendo água destilada e aguardou-se 15 minutos para atingir o equilíbrio térmico. Anotou-se a temperatura da água no béquer e, com auxílio da Tabela 1, determinou-se a densidade da água nessa temperatura. Enxugou-se com um pedaço de papel poroso o líquido presente na parte externa do picnômetro e, em seguida, pesou-se o picnômetro com água. Com os dados obtidos, determinou-se a capacidade do picnômetro (Tabela 2).

Separadamente, pesou-se o material e anotou-se o valor de sua massa. Em seguida, completou-se o picnômetro com água destilada e tampou-se para que o excesso de água escorresse pelo capilar e, com papel, enxugou-se o picnômetro. Pesou-se o picnômetro contendo água destilada e amostra e com os dados obtidos, determinou-se a da densidade do gel (Tabela 3).

Tabela 1 - Densidade absoluta da água (Baccan, 2003).

T (° C)	ρ (g/cm ³)	T (° C)	ρ (g/cm ³)	T (° C)	ρ (g/cm ³)	T (° C)	ρ (g/cm ³)
10	0,999700	15	0,999099	20	0,998203	25	0,997044
11	0,999605	16	0,998943	21	0,997992	26	0,996783
12	0,999498	17	0,998774	22	0,997770	27	0,996512
13	0,999377	18	0,998595	23	0,997538	28	0,996232
14	0,999244	19	0,998405	24	0,997296	29	0,995944

Tabela 2 – Dados referentes à calibração do picnômetro.

Grandeza	Representação
Massa do picnômetro vazio	m_{pv}
Massa do picnômetro com água	m_{pa}
Massa da água	$m_{\text{água}} = (m_{pa}) - (m_{pv})$
Temperatura da água	$T_{\text{água}}$
Densidade da água	$d_{\text{água}}$
Volume do picnômetro	$V_p = m_{\text{água}} / d_{\text{água}}$

Tabela 3 – Determinação da densidade da amostra sólida.

Grandeza	Representação
Massa do picnômetro vazio	m_{pv}
Massa do picnômetro com amostra	m_{p+a}
Massa da amostra	$m_{\text{amostra}} = (m_{p+a}) - (m_{pv})$
Massa total	$m_{\text{total}} = m_{(\text{picnômetro} + \text{amostra} + \text{água(ad)})}$
Massa da água adicionada	$m_{\text{água(ad)}} = (m_{\text{total}}) - (m_{p+a})$
Volume da água	$V_{\text{água}} = m_{\text{água(ad)}} / d_{\text{água}}$
Volume da amostra	$V_{\text{amostra}} = (V_p) - (V_{\text{água}})$
Densidade da amostra	$d_{\text{amostra}} = m_{\text{amostra}} / V_{\text{amostra}}$

4.5. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

Porções do polímero foram adicionadas a vários solventes, com parâmetros de solubilidade (δ) conhecidos, separadamente. Após atingir o equilíbrio, as amostras foram retiradas e, por pesagem, mediu-se o inchamento. O parâmetro de solubilidade do polímero é considerado como sendo o valor do parâmetro de solubilidade correspondente ao máximo inchamento (CANEVAROLO Jr., 2006).

Para determinação dos parâmetros de solubilidade dos géis sintetizados, foram realizados ensaios de intumescimento no equilíbrio, tratando-se os dados pela teoria de Flory-Rehner. Foram preparados corpos de prova, com massa de aproximadamente 0,150g, com dimensões 1,0 x 1,0 x 0,2 cm e na forma de grão; os quais foram mergulhados em diferentes solventes, com seus respectivos valores de parâmetro de solubilidade (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros de solubilidade (δ).

Solvente	δ (cal/cm³)^{1/2}	Solvente	δ (cal/cm³)^{1/2}
Ciclohexano	8,18	Acetona	9,74
Acetato de Etila	9,10	DMF	12,14
Benzeno	9,15	Etanol	12,93
Clorofórmio	9,21	Água	23,5
THF	9,52	Metanol	14,28

Fonte: CANEVAROLO Jr., 2006.

Os géis permaneceram submersos nos referidos solventes, dentro de tubos Falcon de 50 ml, na ausência total de luz, por 15 dias, até atingir o equilíbrio, de acordo com as normas ASTM 471 e ASTM 1239-55.

A porcentagem de intumescimento no equilíbrio foi determinada pela equação abaixo:

$$S\% = [(W - W_0) / W_0] \times 100 \quad \text{eq. 2}$$

Sendo S% o intumescimento no equilíbrio; W a massa final do corpo de prova e W₀ a massa inicial.

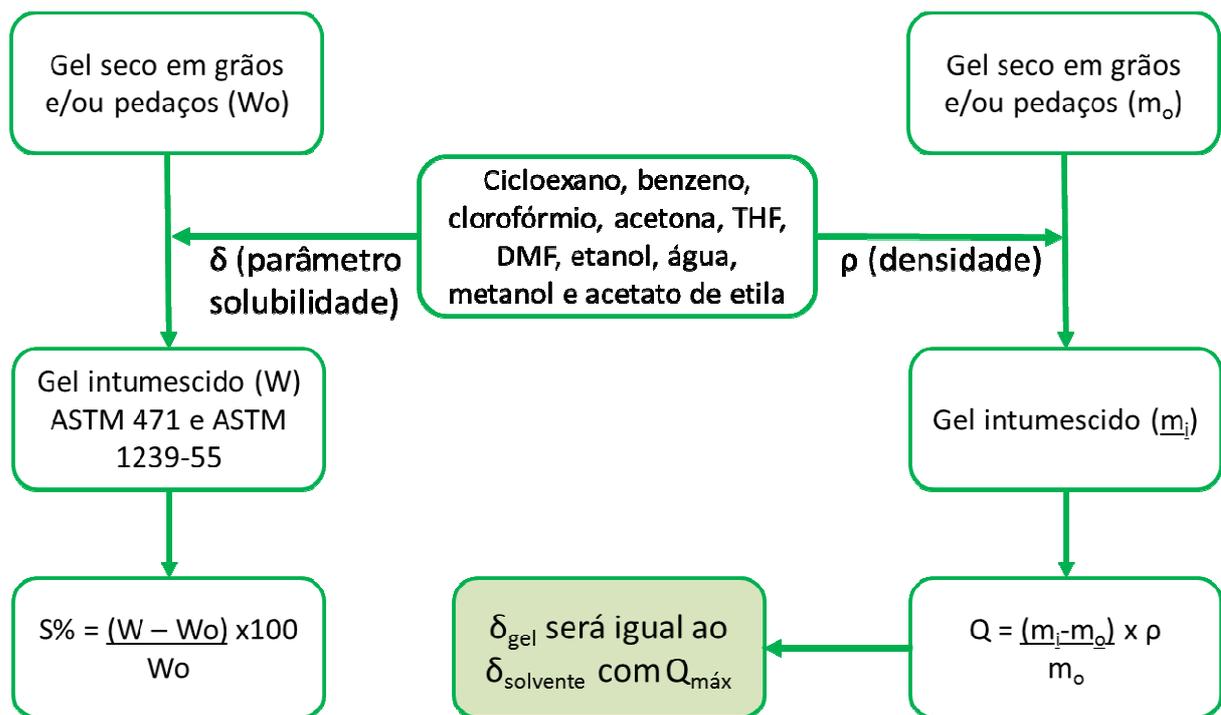
O grau de intumescimento no equilíbrio, expresso pelo parâmetro Q é também chamado de coeficiente de intumescimento no equilíbrio e é determinado, experimentalmente, pela relação:

$$Q = (m_i - m_o) / m_o \times \rho \quad \text{eq. 3}$$

Onde m_o é a massa do polímero seco, m_i a massa do polímero inchado e ρ a densidade do solvente.

O parâmetro de solubilidade dos géis será igual ao valor do parâmetro de solubilidade do solvente correspondente ao $Q_{\text{máx}}$ (Figura 16).

Figura 16 – Fluxograma para determinação do parâmetro de solubilidade.



4.6. DETERMINAÇÃO DO VOLUME DO GEL INTUMESCIDO

O volume dos corpos de prova do gel intumescido foi determinado através do método de deslocamento do volume de solvente.

Após determinar qual o solvente que a amostra sofreu maior intumescimento e encontrar o coeficiente de intumescimento ($Q_{\text{máx}}$), utilizou-se uma proveta de 10 ml

com graduação de 1/10 ml e adicionou-se 5 ml do solvente. Em seguida a proveta foi tampada para evitar a evaporação do solvente. Esse volume foi adotado como V_i , volume inicial.

A amostra do polímero foi retirada do tubo Falcon e transferida para a proveta, tampando-se novamente o sistema. Foi feita a leitura do volume da proveta novamente. Para este volume, foi adotado o volume final, (V_f).

Após o término do procedimento, calculou-se o volume da amostra intumescida:

$$V_{\text{amostra intumescida}} = V_f - V_i \quad \text{eq. 4}$$

Observações: Este procedimento foi utilizado para obter o volume da amostra intumescida, utilizado para calcular o volume reduzido V_r (volume da amostra seca / volume da amostra intumescida) necessário para calcular a densidade de ligações cruzadas. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

4.7. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS

O primeiro modelo teórico-experimental para determinação da solubilidade de polímeros foi proposto por Hildebrand & Schott (1949), definindo-se o parâmetro de solubilidade (δ) em termos de densidade de energia coesiva da molécula, ou seja, a densidade de energia coesiva é uma medida da coesão entre as moléculas, isto é, o nível da intensidade das forças secundárias (intermoleculares). Matematicamente o parâmetro de solubilidade do polímero, é igual à raiz quadrada da razão entre, calor latente de vaporização (ΔH_v) a 25°C, pelo volume molar (V_m).

$$\delta = (\Delta H_v / V_m)^{1/2} \quad [\text{cal/cm}^3]^{1/2} \quad \text{eq. 5}$$

O conceito de densidade de energia coesiva foi estendido por Hansen (1967), que propôs que o parâmetro de solubilidade é formado pelo somatório das várias forças presentes na molécula, tendo contribuições relativas as interações por dipolo-dipolo (δ_p), interações por forças de dispersão (δ_d) e interações por ligação de hidrogênio (δ_h) (CANEVAROLO Jr, 2006).

$$\delta^2 = (\delta_p)^2 + (\delta_d)^2 + (\delta_h)^2 \quad \text{eq. 6}$$

Flory e Huggins (1953) descreveram o parâmetro de interação, χ , entre o polímero e o solvente. O processo de dissolução do polímero ocorre em duas etapas termodinâmicas: a primeira etapa consiste no inchamento do polímero e a segunda na mobilidade das moléculas. O inchamento do polímero é o ponto crítico de absorção de solvente, aumentando a massa e volume específicos. O inchamento é o ponto onde a soma dos contributos de entalpia e entropia são iguais, segundo a Teoria de Flory-Huggins; o polímero não possui energia suficiente para promover alterações na conformação da molécula, não possui mobilidade em solução. A segunda etapa é o aumento do volume de solvente absorvido, aumentando o contributo entrópico do sistema, permitindo que o polímero translade rapidamente para as conformações energeticamente favoráveis em solução.

De acordo com DANTAS (2011), o fenômeno de intumescimento é controlado pela variação de entropia da mistura polímero-solvente, pela variação de entropia causada pela redução no número de conformações das cadeias (consequência de seu estiramento) e pela entalpia de mistura do solvente e polímero, ou seja, o intumescimento de um polímero depende do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, o qual é relacionado com parâmetro de interação polímero-solvente (χ).

O parâmetro de interação polímero-solvente, por ser parâmetro de energia livre, pode ser decomposto em seus componentes entrópico (χ_s) e entálpico (χ_h), como mostrado na equação abaixo:

$$\chi = \chi_s + \chi_h \quad \text{eq. 7}$$

Nas condições de intumescimento máximo, a contribuição de χ_h é mínima e o valor do parâmetro de interação é considerado igual à contribuição entrópica, e para os polímeros em estudo é adotado o valor de 0,34 (SENNA, 2011; DANTAS, 2011; OLIVEIRA 2008).

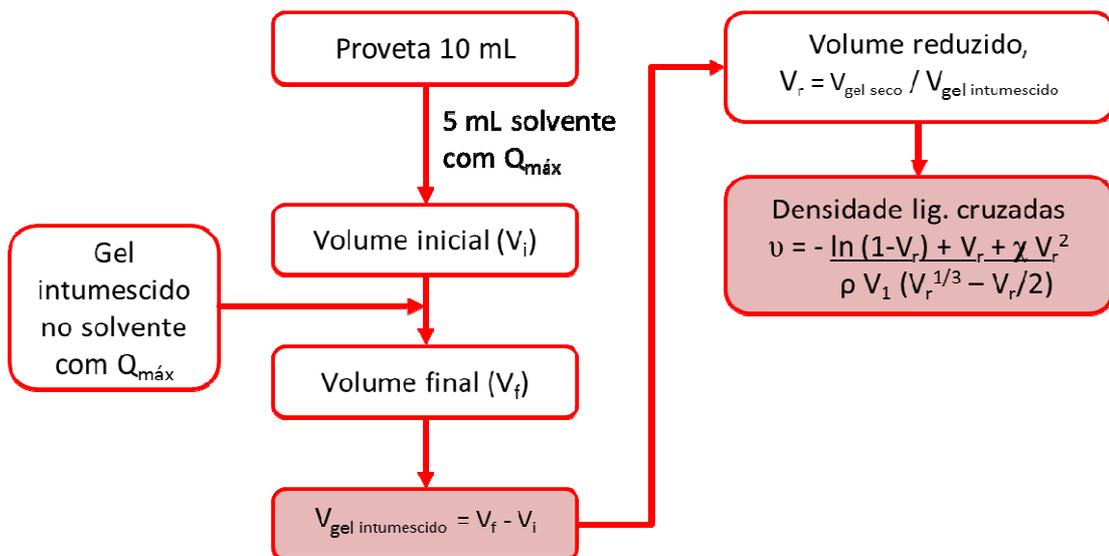
Os parâmetros de solubilidade (δ) e de interação polímero - solvente (χ) são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos, tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas (Figura 17) em redes poliméricas simples ou interpenetrantes. O método adotado para essa determinação baseou-se na teoria de Flory-Rehner, a qual usa dados de intumescimento em solventes.

A equação descrita abaixo relaciona o intumescimento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas (Figura 17), considerando que estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade durante o intumescimento da amostra.

$$v = - [\ln (1-V_r) + V_r + \chi V_r^2] / \rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r/2) \quad \text{eq. 8}$$

Nesta equação, v é a densidade de ligações cruzadas, que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidade de volume e é igual a ρ / Mc , sendo ρ a densidade do polímero e Mc a massa molar média entre pontos de entrecruzamento, V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca / volume da amostra intumescida), χ o parâmetro de interação polímero-solvente e V_1 o volume molar do solvente puro (SENNÁ, 2013).

Figura 17 – Fluxograma para determinação da densidade de ligações cruzadas.

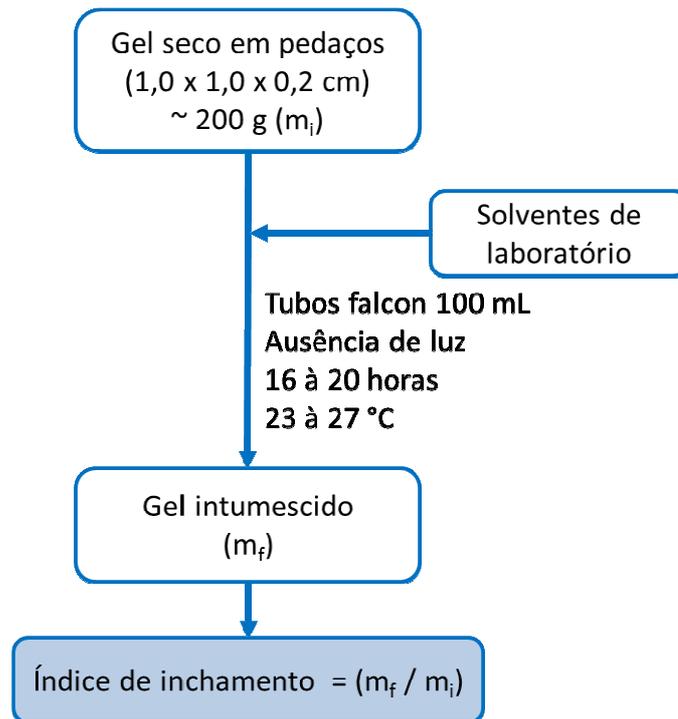


4.8. ENSAIO DE INCHAMENTO EM DIFERENTES SOLVENTES

O índice de inchamento é a razão entre a massa da amostra inchada e a massa inicial da amostra. O objetivo deste ensaio foi determinar o índice de inchamento e o comportamento dos géis em diferentes solventes. Amostras dos géis com dimensões 1,0 x 1,0 x 0,2 cm e massa de cerca de 0,200 g, foram mergulhados

em diferentes solventes de laboratório (Figura 18). Os géis permaneceram submersos nos solventes dentro de tubos Falcon de 50 ml, na ausência total de luz, até atingir o equilíbrio, de acordo com as normas ASTM 3616 - 95. Os solventes empregados foram: cicloexano, benzeno, clorofórmio, THF, acetato de etila, acetona, DMF, etanol, metanol e água.

Figura 18 – Fluxograma do ensaio de inchamento em diferentes solventes.



4.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

Para Espécimes de metal não exigem nenhuma preparação especial, a não ser cortes para caber na câmara de amostras e algum seccionamento se necessário. Espécimes sólidos não condutivos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo, exceto quando observados com ambiente de vácuo variável. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutiva é depositada

tanto por evaporação de alto vácuo quanto por sputter de baixo vácuo na amostra. Isto é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. Outra razão para a metalização, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste, esta situação é mais comum na operação de microscópios eletrônicos de varredura por emissão de campo.

As análises das modificações superficiais na estrutura do AC, após a reação de reticulação, foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca VEGAS3 TESCAN, após o recobrimento das amostras com ouro.

4.10. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo é chamada de termogravimetria (TG). O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado ao se tratar de polímeros, no lugar de TG para evitar a confusão com o termo Tg, o qual é a abreviação de temperatura de transição vítrea (DANTAS, 2011). Essa técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, possibilitando saber as temperaturas de desidratação, decomposição, oxidação, combustão, etc.

Já na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TGA e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (dm/dT) ou tempo (dm/dt). Os patamares horizontais da curva DTG correspondem às temperaturas onde não ocorre variação de massa ($dm/dT = 0$). O ponto máximo da curva DTG (ponto de inflexão), corresponde à temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima (CANEVAROLO JR, 2007).

As análises foram realizadas na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), no equipamento 2960 SDT V3.9A/ TA Instruments. O intervalo de temperatura das análises foi de 20°C até 1000°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL.min⁻¹. A massa das amostras utilizadas variaram de 4 mg até 8 mg e a taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

4.11. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

Para avaliação da aplicação dos géis como fase estacionária em Cromatografia de Exclusão por Tamanho, também chamada de Cromatografia de Exclusão por Tamanho Preparativa, foi determinada sua eficiência no fracionamento e separação dos polímeros Poliestireno + Lignina (Fração solúvel) e Poliestireno + Naftaleno, utilizando THF como fase móvel. Utilizou-se uma coluna de vidro de 38 cm de comprimento e 2,6 cm de diâmetro interno (Figura 19), com lã de vidro como bloqueio de saída. O gel foi mergulhado em THF para intumescer antes de ser empacotado na coluna e deixado em repouso por 24 horas. Após o empacotamento na coluna e deixado em repouso por 24 horas. Após o empacotamento na coluna, o controle de fluxo foi feito manualmente, com um fluxo de 2,5 mL/minuto, a temperatura ambiente. As frações obtidas foram coletadas em tubos falcon (em polipropileno) de 15 mL, obedecendo a um intervalo de 5 minutos para cada coleta de fração. Para verificação do final da eluição dos polímeros, foi utilizada a cromatografia em papel com revelação em luz UV, devido a todos os polímeros analisados possuírem grupos aromáticos em sua estrutura. Foi utilizado o equipamento Transiluminador UVB, da marca Loccus biotecnologia, modelo LTB-20X20 HE.

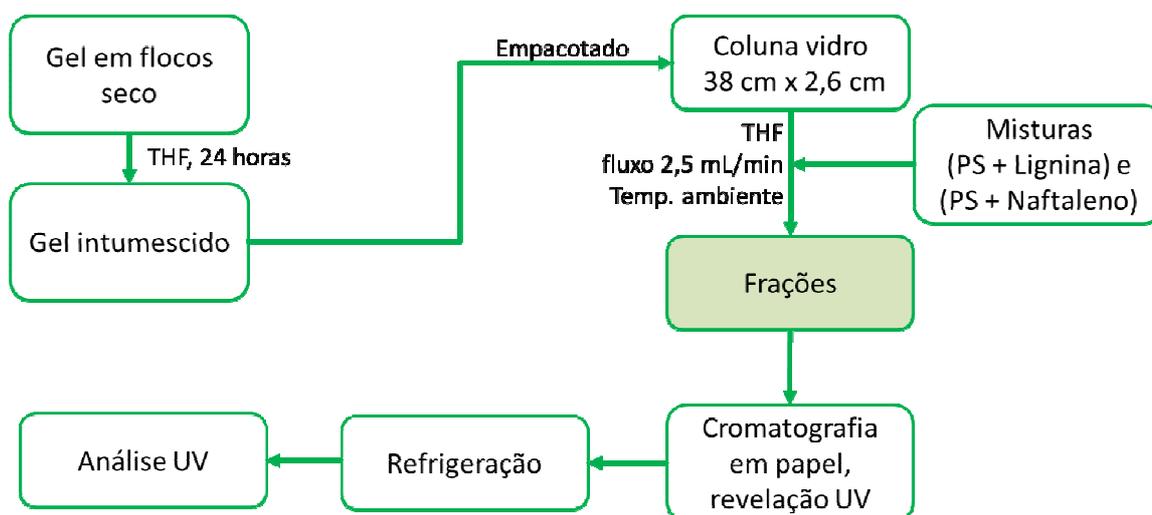
Figura 19 – Coluna de SEC empacotada com gel sintetizado.



Após coletar todas as frações, foram passados, aproximadamente, 400 mL de THF pela coluna, para efetuar a retirada de qualquer traço de polímero remanescente. Os frascos coletados foram guardados sob refrigeração para

posterior análise por espectroscopia de absorção na região do UV (Figura 20). Foi utilizado como detector o aparelho espectrofotômetro UV-vis da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10uv/scanning.

Figura 20 – Fluxograma da técnica de cromatografia de exclusão por tamanho.



4.12. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO DE ALTA EFICIÊNCIA

A cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência (HPSEC) tem sido muito utilizada para determinação de massas moleculares e distribuição de massas moleculares. Com esta técnica é possível a utilização de pressões mais elevadas e colunas pequenas, o que leva a uma maior eficiência do processo de separação. Quando se compara a (HPSEC) com a SEC preparativa, observa-se que a resolução é aumentada significativamente e os tempos de análise são reduzidos, sendo a eficiência aumentada em média de dez vezes. As massas moleculares determinadas por esta técnica devem ser consideradas como valores relativos, pois dependem dos padrões empregados nas análises.

O cálculo da massa molar média de uma amostra polimérica deve ser estatístico, pois esta necessariamente apresenta uma distribuição de valores. Dependendo das considerações feitas no transcorrer da dedução matemática, pode-se obter vários tipos de massas molares médias, como Massa Molar Numérica Média (M_n), Massa Molar Ponderal Média (M_w), Massa Molar Viscosimétrica Média (M_v), Massa Molar Z Média (M_z), etc.

A M_n é definida como sendo a massa molar de todas as cadeias, dividido pelo número total de cadeias, isto é, uma medida numérica. Essa massa molar leva em conta mais fortemente o número de cadeias. Matematicamente, tem-se:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{eq. 9}$$

A M_w é outra maneira de se calcular a massa molar média, onde a massa das cadeias poliméricas presentes em cada fração é o item mais importante. De outra forma, pode-se dizer que a massa molar de cada fração contribui de maneira ponderada para o cálculo da média total. Matematicamente, tem-se:

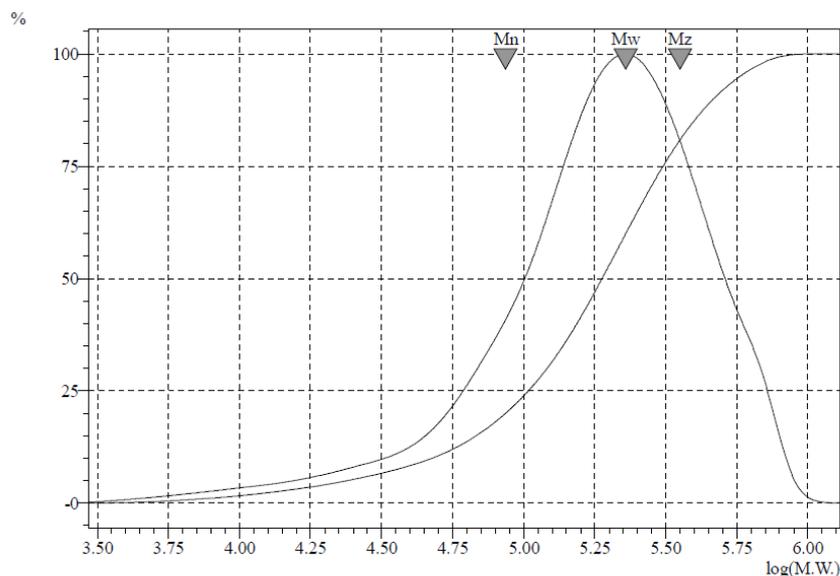
$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{w} \quad \text{eq. 10}$$

Onde w_i é a massa da fração i

4.12.1. Curva de distribuição de massa molar

A distribuição ponderal das várias massas molares existentes numa amostra polimérica é uma distribuição contínua conhecida por Curva de Distribuição de Massa Molar (Figura 21). Nesta, estão contidos todos os valores médios calculados.

Figura 21 – Curva de distribuição de massa molar mostrando as principais médias M_n , M_w e M_z .



Fonte: Autor.

Uma maneira simples de se conhecer quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares é através da polidispersividade ou polidispersão, definida pela relação M_w / M_n . Esse valor é sempre maior ou igual a um. Quando $M_w = M_n$, tem-se um polímero monodisperso, ou seja, todas as cadeias têm o mesmo comprimento. A Tabela 5 mostra exemplos da polidispersão de algumas polimerizações comerciais. Quando a diferença entre M_w e M_n é pequena, a dispersão de massa molar é dita estreita e, quando não, é considerada larga.

Tabela 5 – Polidispersão característica de algumas classes de polímeros.

Polímeros	M_w / M_n
Polímeros vivos (polimerização aniônica)	1,01 a 1,05
Polímeros de condensação	2
Polímeros de adição	2 a 5
Polímeros de coordenação	8 a 30
Polímeros ramificados	10 a 50

Fonte: CANEVAROLO, 2007.

4.12.2. Curva de calibração

A HPSEC é um método relativo e, portanto, precisa de calibração com padrões conhecidos, de modo a se obter uma curva de calibração. Geralmente, são utilizados padrões de poliestireno, obtidos por polimerização aniônica com baixa polidispersividade, com massas molares conhecidas, na faixa de 5×10^2 a 2×10^6 . Outros polímeros também podem ser utilizados como padrões, porém, suas distribuições de massa molar devem ser estreitas, o que nem sempre é fácil de ser conseguido. As massas moleculares de padrões de PS utilizados foram 770.000, 435.500, 330.000, 66.000, 30.300, 22.000, 11.600, 7.000, 3.250, 1.700, 1.060, 580, 210, 162 e 106 g/mol respectivamente.

O detector utilizado na HPSEC foi do tipo refratômetro de ultravioleta (UV), o qual possui alta sensibilidade à presença de anéis benzênicos (que apresentam forte absorção a 254 nm). Para análise do poliestireno comercial foi utilizado 2 μ L de solução de PS 2,25 mg/mL em THF (eluente), fluxo de 1 mL/min, pressão de 65 kgf/cm², numa temperatura de 35 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SÍNTESE DOS GÉIS

Para a síntese dos géis obtidos (estequiometria 1:1) através da reticulação de Acetato de Celulose com MDI, foram realizadas bateladas com 20,0 g de AC. Como cada unidade de repetição do AC (GS = 2,5) apresenta apenas uma hidroxila livre, temos que a massa molar de cada unidade de repetição do AC é de 534,5 g/mol e que a quantidade de matéria será correspondente ao número de hidroxilas livres. A massa de MDI (250,25 g/mol) necessária para reagir com os grupos hidroxilas (OH livres) do AC foi determinada de acordo com os cálculos abaixo:

$$\text{Quantidade de matéria}_{AC} (n_{AC}) = \text{massa}_{AC} / \text{MM}_{\text{unidade repetitiva de AC}} \quad \text{eq.1}$$

$$n_{AC} = 20,0 \text{ g} / 534,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,74 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Na estequiometria 1:1, temos que $n_{AC} = n_{MDI}$, portanto:

$$\text{massa}_{MDI} = n_{MDI} \times \text{MM}_{MDI}$$

$$m_{MDI} = 3,74 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 250,25 \text{ g/mol}$$

$$m_{MDI} = 9,359 \text{ g}$$

Como a pureza do MDI é de 98%, então a massa necessária foi 9,550 g. Os géis sintetizados foram nomeados e estão apresentados na Tabela 6.

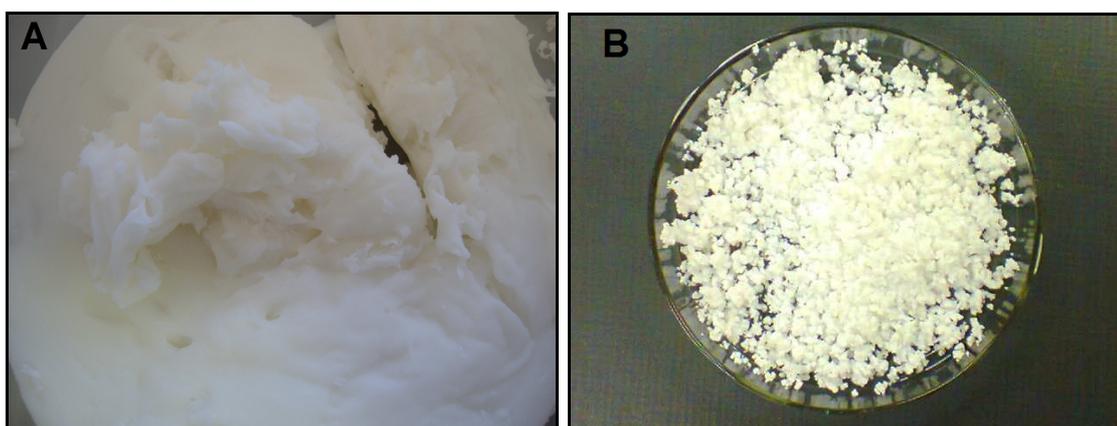
Tabela 6 – Nomes que representarão os Géis de AC com MDI.

Nome dos Géis	Massa de AC	Massa de MDI
Gel S1	20,05 ± 0,02	9,33 ± 0,02 g
Gel S2	20,02 ± 0,02	9,57 ± 0,02 g

Os géis S1 e S2 (Figura 22) foram sintetizados com a mesma estequiometria, porém foram alteradas a velocidade de agitação e o tempo de homogeneização. Esses fatores influenciaram na reticulação dos géis, pois favoreceram um maior

contato entre as moléculas de Acetato de celulose e as de MDI, garantindo um maior rendimento da reação e, conseqüentemente, um maior número de ligações cruzadas.

Figura 22 – Gel S1 após término da reação e sem tratamento (A) e Gel S2 tratado e triturado (B).



Outro fator importantíssimo é a umidade relativa durante a síntese, sendo superior para a síntese do gel S1. A umidade relativa tem influência na reticulação, pois o MDI reage com a umidade do ar com uma velocidade maior. Para o Gel S1 o sistema onde ocorreu a reação foi preparado em um béquer, o qual permaneceu aberto durante a reação. Já para o Gel S2 foi montado um sistema fechado, com rosca e vedação, para eliminar a influência da umidade do ar na reação.

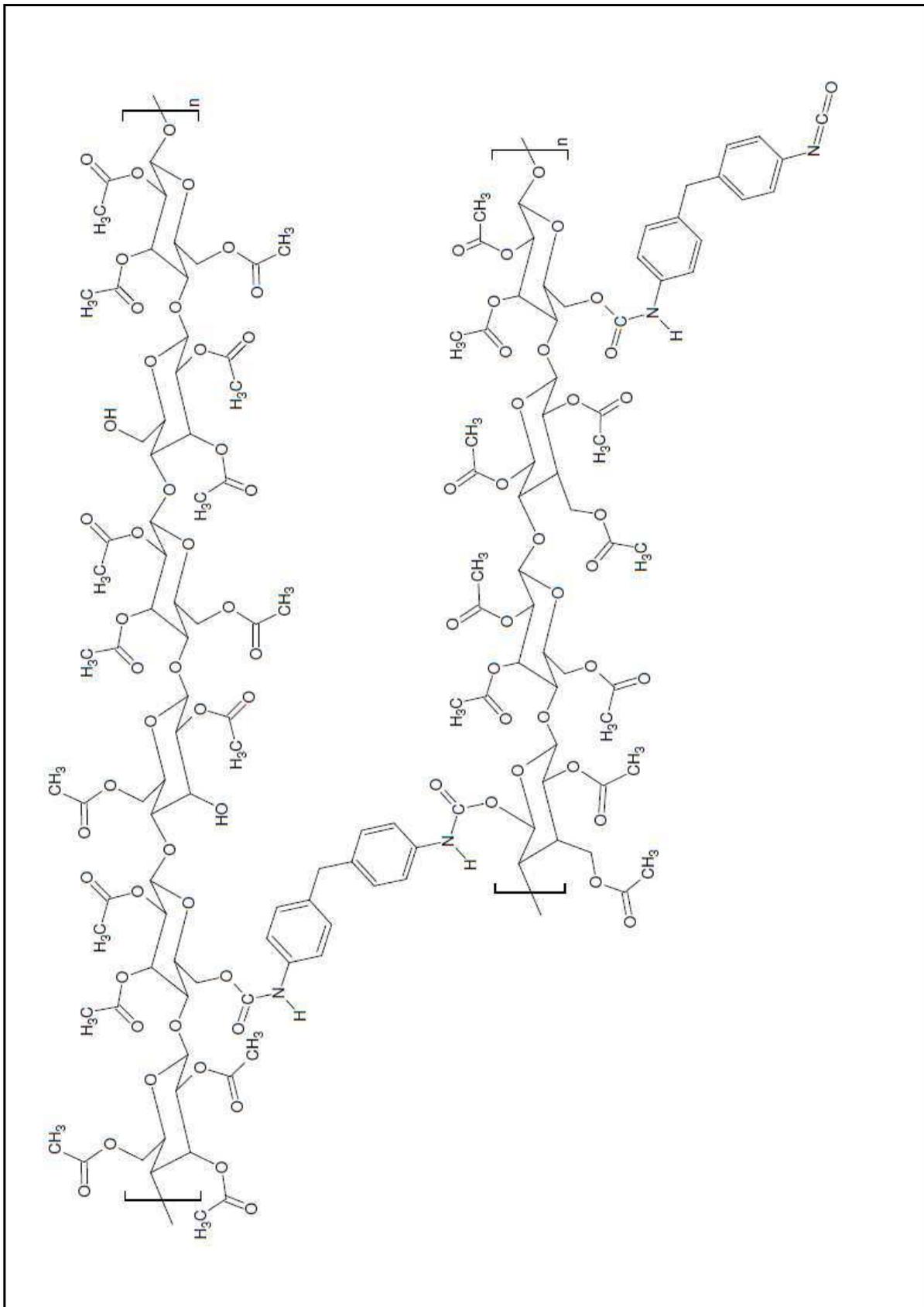
Todos esses fatores (Tabela 7) corroboraram para que o Gel S2 fosse mais reticulado que o Gel S1, fato comprovado pela teoria de Flory-Rehner (Resultado apresentado na sequência da dissertação), a partir do qual se obteve uma maior densidade de ligações cruzadas no Gel S2.

Tabela 7 – Condições de síntese para os géis S1 e S2.

Gel	Umidade	Sistema	Temperatura	Velocidade	Tempo de reação
S1	59 %	Aberto	27 °C	400 rpm	3 horas
S2	0 %	Fechado	25 °C	800 rpm	5 horas

Na Figura 23, é mostrado um exemplo de ligação entre cadeias de Acetato de celulose com o agente de entrecruzamento MDI na formação dos géis, em que pode ser observada a formação da ligação uretânica.

Figura 23 – Exemplo de ligação entre cadeias de Acetato de celulose entrecruzadas com MDI.

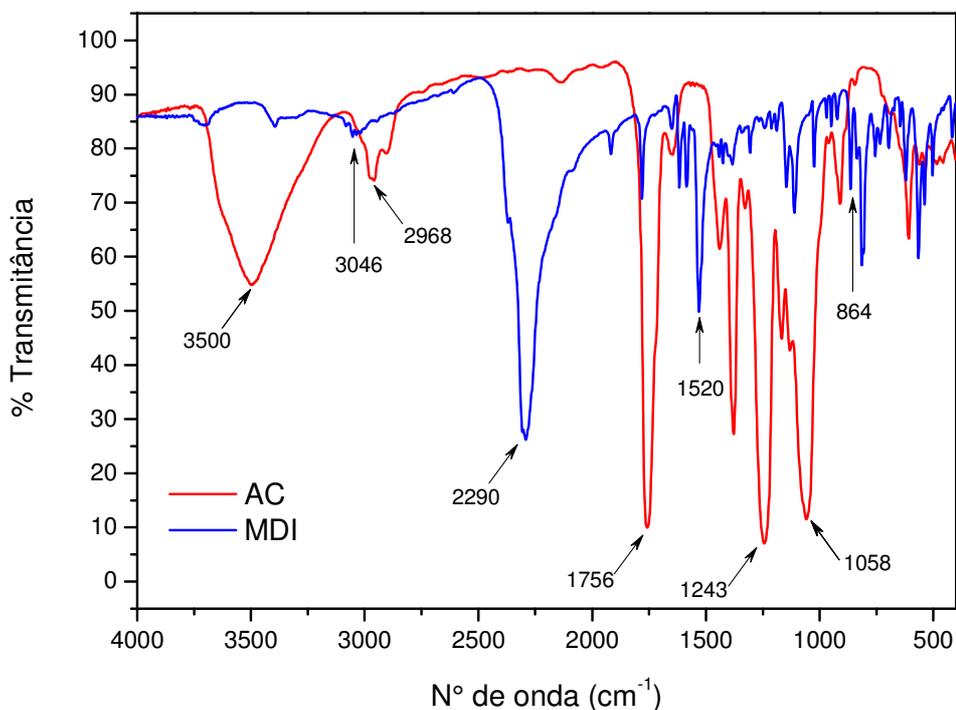


Fonte: Autor

5.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

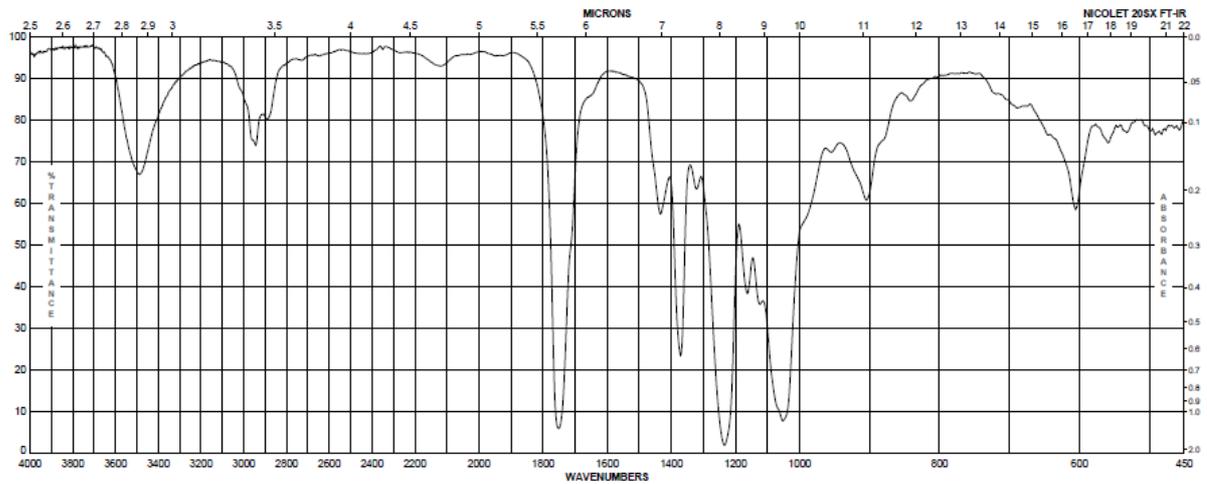
A primeira evidência de formação do novo material foi verificada durante a síntese, onde uma mudança da coloração e viscosidade do meio reacional foi observada. A Técnica de FTIR foi usada para caracterizar estes géis, e o surgimento de novas bandas de absorção mostrou a formação de um novo material composto de uma rede polimérica formada por ligações covalentes. As figuras 24 a 29 mostram os espectros de FTIR para os reagentes utilizados e dos géis S1 e S2 sintetizados.

Figura 24 – Espectros de FTIR do Acetato de Celulose e MDI.



Na Figura 24 é mostrado o espectro de FTIR do AC onde são observadas as bandas de absorção em 3500 cm⁻¹, 2968 cm⁻¹, 1756 cm⁻¹, 1243 cm⁻¹ e 1058 cm⁻¹, que correspondem à deformação axial de O-H (hidroxilas), deformação axial assimétrica de C-H com hibridização do tipo sp³, deformação axial da carbonila de ésteres (C=O), deformação axial assimétrica de C-C(=O)-C de acetato e deformação axial simétrica de C-O-C de éter, respectivamente. Já a Figura 25 mostra o espectro de FTIR do Acetato de celulose padrão (Sigma - Aldrich[®]), e comparando-se as figuras 24 e 25, pode-se observar a ocorrência das mesmas bandas de absorção.

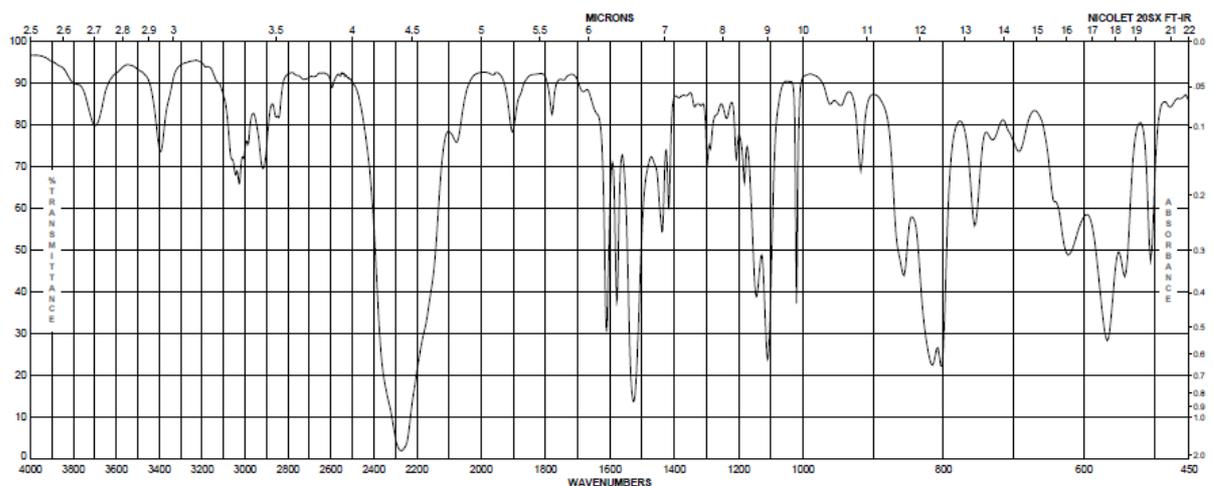
Figura 25 – Espectro de FTIR do padrão de Acetato de celulose.



Fonte: SENNA, 2011.

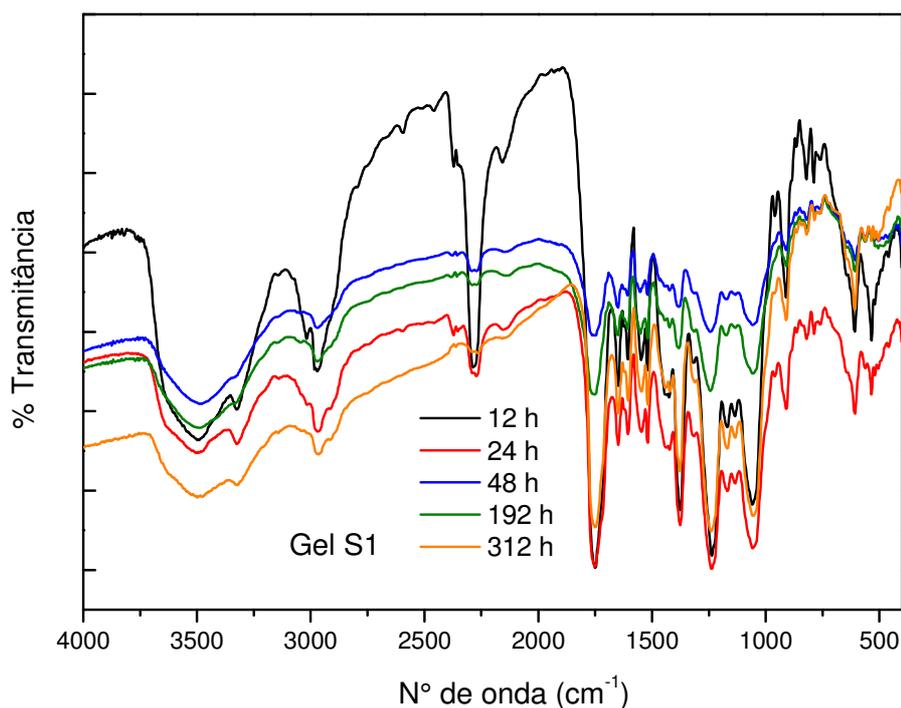
Já no espectro do MDI (Figura 24), a banda de absorção em 3046 cm^{-1} é atribuída à deformação axial C-H de aromático com hibridização do tipo sp^2 , em 2290 cm^{-1} atribuída à deformação axial de isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), em 1520 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=C de aromático e em 864 cm^{-1} atribuída a grupos aromáticos 1,4 di-substituídos. As mesmas bandas são observadas no espectro de FTIR do padrão de MDI fornecido pela Sigma - Aldrich® (Figura 26).

Figura 26 – Espectro de FTIR do padrão de MDI.



A Figura 27 mostra o acompanhamento realizado durante a cura do Gel S1, onde pode ser observada a diminuição da banda de absorção em 2290 cm^{-1} , correspondente à deformação de isocianato, caracterizando o fim da reação após 48 horas.

Figura 27 – Espectros de FTIR em diferentes tempos de reação do Gel S1.



Os espectros da Figura 28 mostram o acompanhamento da reação do Gel S2. As condições de homogeneização da síntese do Gel S2 favoreceu a formação de um maior número de ligações cruzadas (Teoria de Flory-Rehner), portanto um maior número de moléculas de MDI entrecruzadas com o Acetato de celulose. Isso é observado nas bandas de absorção de 3046 cm^{-1} e 864 cm^{-1} que correspondem às bandas de absorção de grupamentos aromáticos associados à incorporação do MDI, e estão mais visíveis no Gel S2, comprovando que houve uma maior densidade de ligações cruzadas em relação ao Gel S1.

O fato a ser considerado na síntese do Gel S2 ter levado quase o dobro do tempo para ocorrer à cura, deve-se ao maior tempo de homogeneização e melhores condições de síntese (Tabela 7), levando a um maior rendimento da reação, sendo o Gel S2 mais reticulado e com maior densidade de ligações cruzadas que o Gel S1.

Figura 28 – Espectros de FTIR em diferentes tempos de reação do Gel S2.

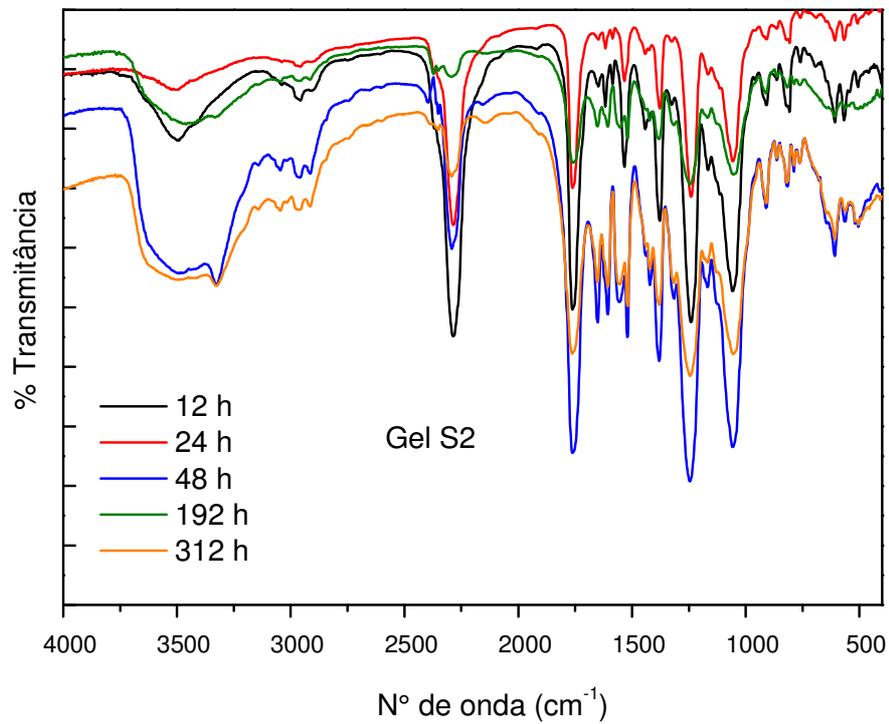
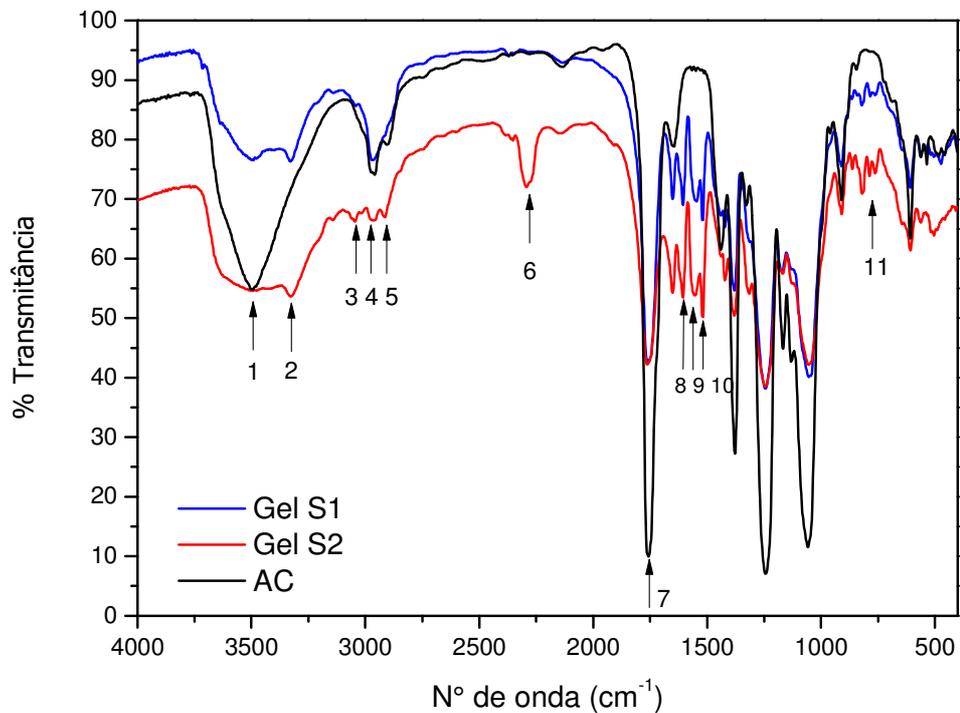


Figura 29 – FTIR comparativo do Gel S1, Gel S2 e Acetato de Celulose.



A Figura 29 mostra alguns pontos destacados, os quais representam as principais bandas de absorção comum aos géis sintetizados. Os pontos 1 e 2

correspondem a deformação axial de O-H e deformação axial assimétrica de N-H. Já o ponto 3 é atribuído a deformação axial de C-H de grupo aromático, com hibridização do tipo sp^2 , enquanto que os pontos 4 e 5, correspondem à deformação axial assimétrica de C-H, com hibridização do tipo sp^3 . O ponto 6 corresponde à deformação axial de isocianato, que somente é verificado no Gel S2, indicando que parte dos isocianatos do MDI não reagiram com o AC. O ponto 7 é atribuído à deformação axial de carbonila, enquanto os pontos 8, 9 e 10, correspondem à deformação axial de carbonila de ligação uretânica, deformação angular de N-H de ligação uretânica e deformação axial C=C de aromático, respectivamente. O ponto 11 representa a região do grupo aromático 1,4 dissustituído. Todas as bandas de absorção encontradas nos espectros das figuras 24 a 29 estão relacionadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Números de onda (cm^{-1}) das vibrações moleculares na região do IR.

Acetato de Celulose	Gel S1	Gel S2	Tipo de absorção
3500	3500	3500	Deformação axial de O-H
-	3329	3328	Deformação axial assimétrica de N-H
-	3046	3046	Deformação axial do C-H de aromático (hibridização sp^2)
2968	2970	2966	Deformação axial assimétrica de C-H (hibridização sp^3)
2907	2907	2914	Deformação axial de grupamentos metila
-	-	2290	Deformação axial de isocianato (-N=C=O)
1756	1756	1761	Deformação axial de carbonila de éster C=O
1650	1652	1652	Deformação axial de carbonila de amida
-	1605	1605	Deformação axial de C=O (ligação uretânica)
-	1546	1549	Deformação angular de N-H (ligação uretânica)
-	1520	1520	Deformação axial de C=C de aromático
1440	1440	1438	Deformação angular assimétrica de C-H de CH_3
-	1422	1422	Deformação axial de C-N
1378	1378	1380	Deformação angular simétrica de C-H de CH_3
1243	1245	1245	Deformação axial assimétrica C-C(=O)-C de acetato
1166	1172	1168	Deformação axial assimétrica C-O-C de éter
1131	1131	1131	Deformação axial assimétrica C-O-C de éter
1058	1055	1054	Deformação axial simétrica C-O-C de éter
-	821	821	Grupo aromático 1,4 dissustituído
-	785	786	Deformação angular simétrica fora do plano de N-H de amida
-	764	764	Deformação angular fora do plano de =C-H de aromático

Fonte: SILVERSTEIN, 2000; SOLOMONS, 2001; PAVIA, 2009; CÉSAR, 2013; DANTAS, 2012; PACHECO, 2006; PEREIRA, 2010; SENNA, 2013; OLIVEIRA, 2012; QIU, 2012; BOTARO, 2009; BOTARO, 1998.

5.3. ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO

Os espectros de FTIR são apresentados em transmitância (T) em %, em função do comprimento de onda (λ), em μm , em nm, ou em número de onda (ν) em cm^{-1} . A transmitância é a razão entre a energia transmitida pela amostra (I) e a energia incidente na amostra (I_0) (eq. 11). A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância (T) (eq. 12).

$$T = I/I_0 \text{ e } \%T = I/I_0 \cdot 100 \quad \text{eq. 11}$$

$$A = \log (1/T) = \log (I_0/I) \quad \text{eq. 12}$$

A banda 2968 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica de CH_3 e foi usada como pico padrão, pois durante a síntese dos géis ela permanece inalterada. Com os dados obtidos por FTIR, determinaram-se as razões das absorbâncias, as quais foram relacionadas com os tempos de reação, como mostrado nas figuras 30 e 31.

Figura 30 – Razão das absorbâncias das bandas de absorção de NCO e CH_3 para o Gel S1.

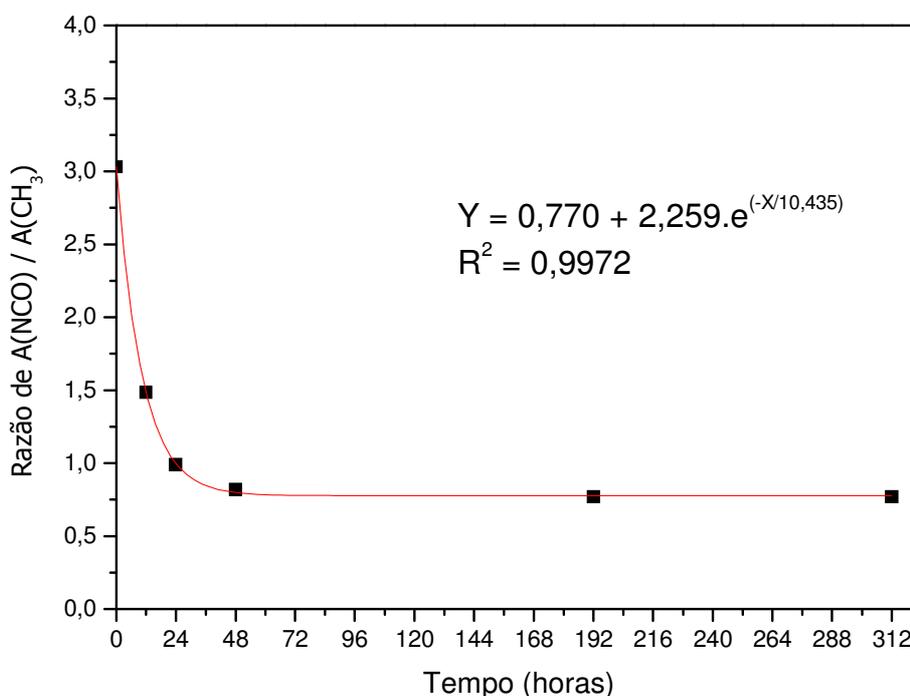
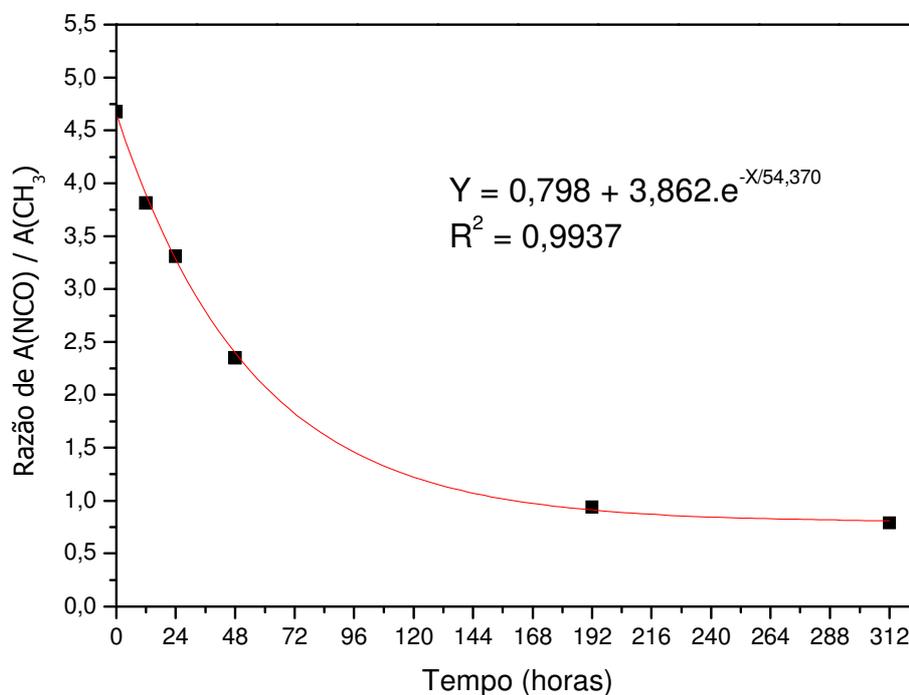


Figura 31 – Razão das absorvâncias das bandas de absorção de NCO e CH₃ para o Gel S2.



Analisando as figuras 30 e 31, pode-se verificar que em ambos ocorreu um comportamento típico exponencial, com um ótimo coeficiente de correlação (R^2). O coeficiente de correlação é um número puro que varia de -1 a +1, sendo que este parâmetro permite estimar a qualidade da curva obtida e quanto mais próximo de 1, mais forte ou perfeita será a correlação entre os pontos.

Durante a reação, os grupos NCO vão desaparecendo enquanto os CH₃ permanecem constantes, logo, durante o intervalo da reação, as concentrações dos grupos reativos diminuem exponencialmente. Para o Gel S1 a razão $A(\text{NCO})/A(\text{CH}_3)$ se torna constante por volta de 48 horas enquanto que para o Gel S2 tem início por volta de 192 horas. Esta diferença é devida, principalmente, ao fato de o sistema onde ocorre a reação do Gel S2 ter sido isolado e não ter sofrido ações de umidade externa, sendo que esta tem influência na reticulação, pois o MDI reage com a umidade do ar em uma velocidade maior.

Outros pontos a serem destacados são a maior velocidade e tempo de homogeneização. Esses fatores somados favoreceram um maior contato efetivo entre as moléculas levando a uma maior densidade de ligações cruzadas, o que é comprovado pela teoria de Flory-Rehner.

5.4. DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

As figuras 32 e 34 mostram as avaliações do coeficiente de intumescimento no equilíbrio (Q) nos diversos solventes para os géis S1 e S2 respectivamente. Em ambos os géis, o intumescimento foi mais efetivo no solvente DMF (Figura 33), sendo que para o gel S1 foi aproximadamente quatro vezes maior que para o Gel S2, fato que se deve ao número de ligações cruzadas encontradas em cada gel.

Figura 32 – Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) do Gel S1.

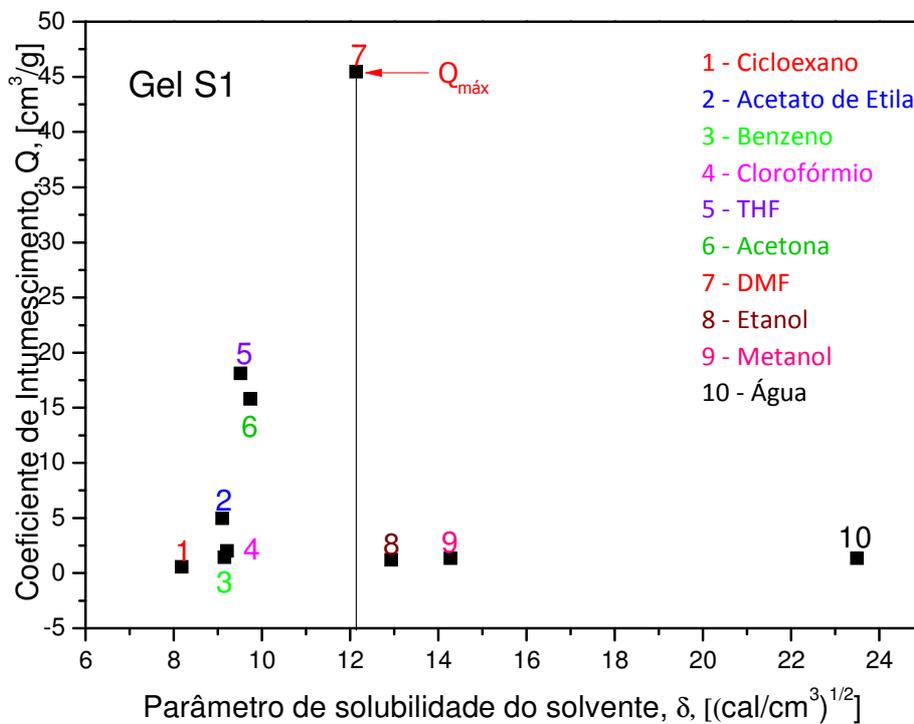


Figura 33 – Pedaco de gel S1 seco (esquerda) e o mesmo pedaco de gel após o intumescimento no equilíbrio em DMF (direita).

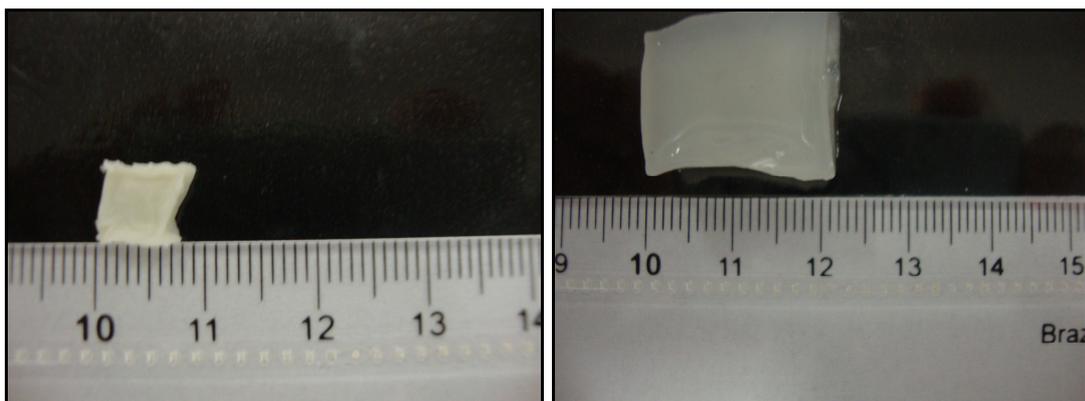
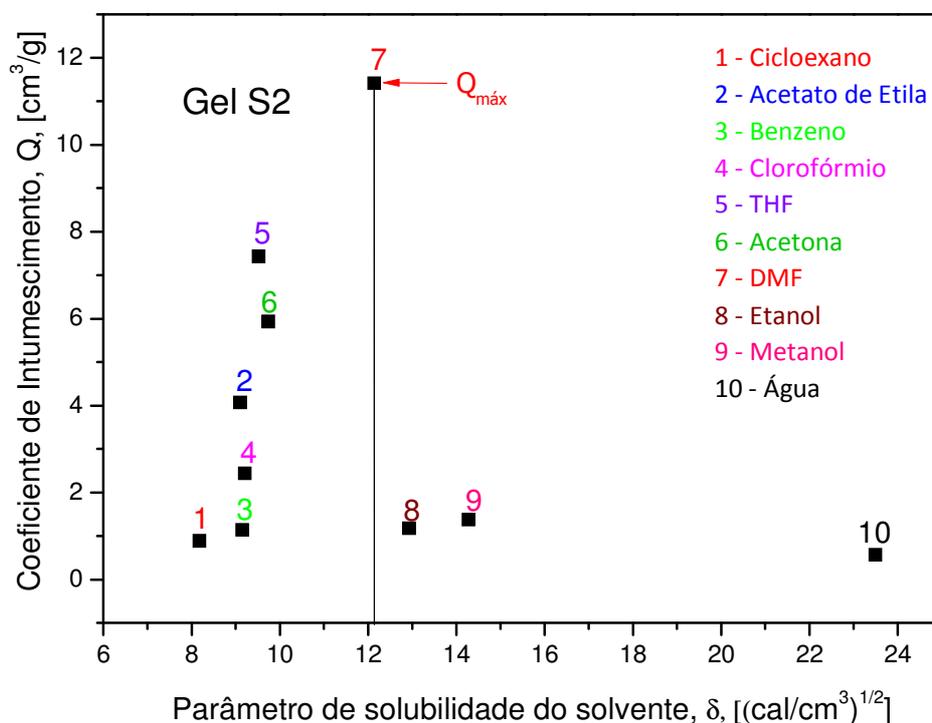


Figura 34 – Avaliação do coeficiente de intumescimento (Q) do Gel S2.



O solvente utilizado para determinar a densidade dos géis por picnometria foi à água, por se tratar do solvente em que o gel possui um menor intumescimento. Como esta técnica demanda poucos minutos para ser realizada, o fator intumescimento (devido a interação do gel com a água) foi desconsiderado, pois foi realizado ensaio de intumescimento do material após uma hora, e o resultado encontrado inferior a 0,10 %. A partir dos cálculos realizados (tabelas 2 e 3), determinou-se as densidades, sendo a do Gel S1 igual a $1,23 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ e a do Gel S2 igual a $1,14 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$.

O parâmetro de solubilidade dos géis é considerado como sendo o valor do parâmetro de solubilidade correspondente ao máximo de inchamento, que neste caso é de $12,14 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ para ambos os géis.

A partir dos dados de intumescimento no equilíbrio (Tabela 9), foram determinadas as densidades de ligações cruzadas (ν) e as massas molares médias entre os pontos de reticulação (M_c), cujos valores estão listados na tabela 10.

Tabela 9 – Dados de porcentagem de intumescimento e coeficiente de intumescimento para os géis S1 e S2.

Solventes	Intumescimento S1		Intumescimento S2	
	S (%)	Q _{máx} (cm ³ /g)	S (%)	Q _{máx} (cm ³ /g)
Cicloexano	44,21	0,57	68,75	0,88
Benzeno	126,58	1,44	100,00	1,14
Clorofórmio	296,55	2,00	360,61	2,44
THF	1610,53	18,12	660,00	7,42
Acetato de Etila	443,28	4,96	363,58	4,07
Acetona	1247,83	15,80	468,75	5,93
DMF	4292,86	45,48	1077,56	11,41
Etanol	97,87	4,96	94,81	1,17
Metanol	104,92	1,33	108,23	1,37
Água	134,52	1,35	56,25	0,56

Analisando-se os dados da densidade de ligações cruzadas, foi possível verificar que o Gel S2 teve uma maior densidade de ligações cruzadas. A teoria de Flory-Rehner relaciona a densidade de ligações cruzadas com o intumescimento (%S), pois, quanto menor a densidade de ligações cruzadas, maior será o %S. Isso ocorre devido ao afastamento das cadeias poliméricas, pois quanto menor for a quantidade de ligações cruzadas em uma rede polimérica, mais as cadeias poliméricas poderão afastar-se uma das outras, conseqüentemente, a quantidade de solvente absorvida e retida entre as cadeias poliméricas será maior.

Um dado também bastante importante que foi possível calcular através da teoria de Flory-Rehner, foi o número médio de unidades repetitivas entre os pontos de entrecruzamento, o qual foi obtido dividindo-se a massa molar média entre os pontos de reticulação (M_c) (Figura 35) pela massa molar da unidade repetitiva de acetato de celulose. Pode-se observar que para os géis sintetizados, quanto menor for o valor de M_c , o que equivale a uma maior quantidade de ligações cruzadas (Tabela 10), menor será o percentual de intumescimento, ou seja, menor será sua capacidade de adsorção de solvente.

Figura 35 – Representação da massa molar média entre os pontos de reticulação (M_c).

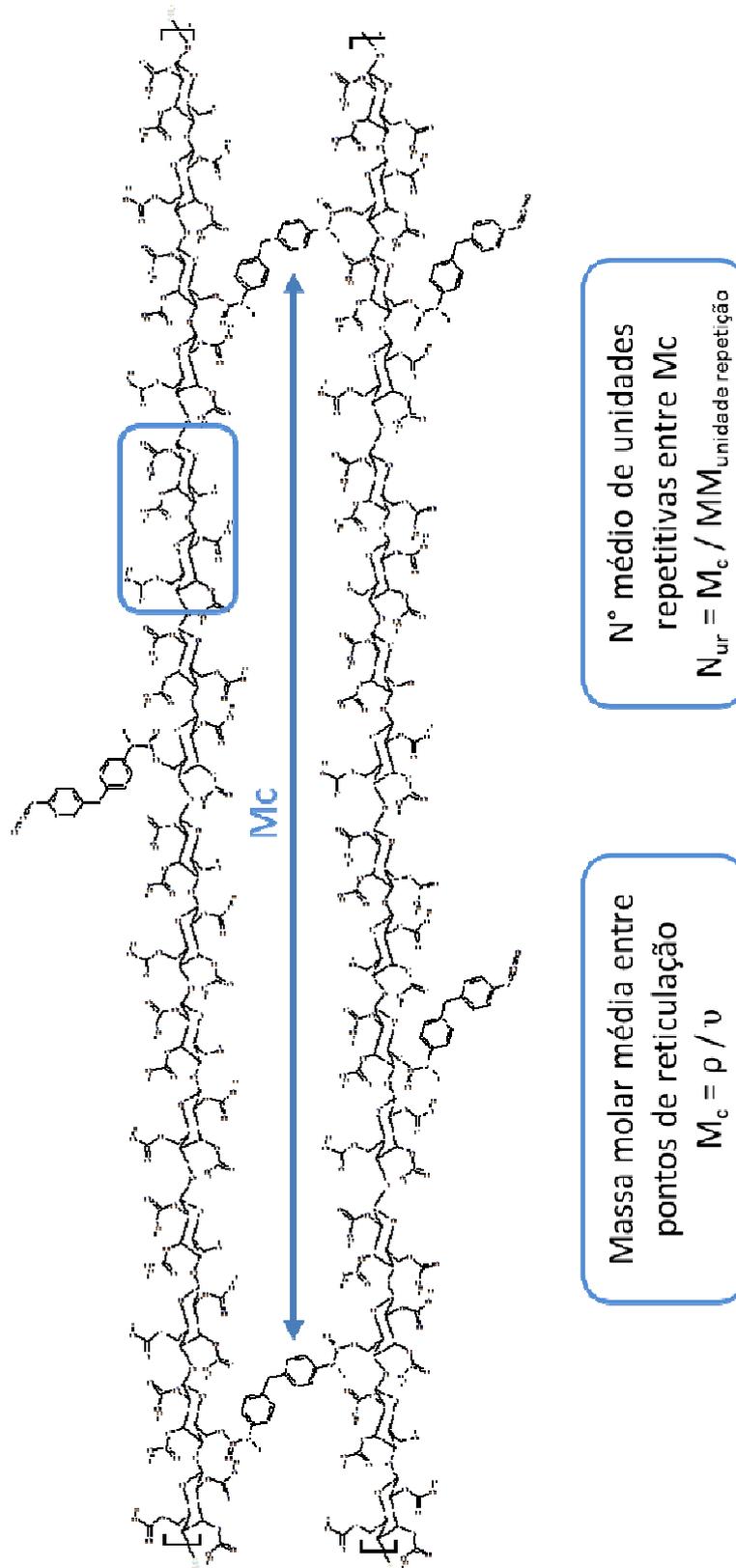


Tabela 10 – Dados obtidos através da teoria de Flory-Rehner.

Dados obtidos pela teoria de Flory-Rehner		
Gel	S1	S2
Porcentagem de Intumescimento no Equilíbrio (%S)	4292,86	1077,56
Coefficiente de Intumescimento máximo, $Q_{\text{máx}}$ (cm ³ /g)	45,48	11,41
Volume reduzido, V_r	0,018	0,071
Densidade do gel (g/cm ³)	1,23	1,14
Parâmetro de solubilidade do gel, δ [(cal/cm ³) ^{1/2}]	12,14	12,14
Parâmetro de interação polímero-solvente, χ	0,34	0,34
Densidade de ligações cruzadas, ν (g/cm ³)	$0,21 \times 10^{-5}$	$2,83 \times 10^{-5}$
Massa molar média entre os pontos de reticulação, M_c	$5,77 \times 10^5$	$4,38 \times 10^4$
Nº médio de unidades repetitivas entre M_c	1080	82

5.5. ENSAIO DE INCHAMENTO EM DIFERENTES SOLVENTES

Os solventes são divididos em três grupos de acordo com suas interações específicas, sendo nomeados de solventes apróticos dipolares, solventes próticos e solventes apróticos apolares. A distinção recai, principalmente, na dipolaridade das moléculas dos solventes e na sua capacidade de formar ligações de hidrogênio (FILHO, 2010).

Solventes próticos contém átomos de hidrogênio ligados a elementos eletronegativos (-F-H, -O-H, -N-H, etc.) e são, portanto, doadores de ligações de hidrogênio. Nesse grupo de solventes estão: água, amônia, álcoois, ácidos carboxílicos e amidas primárias.

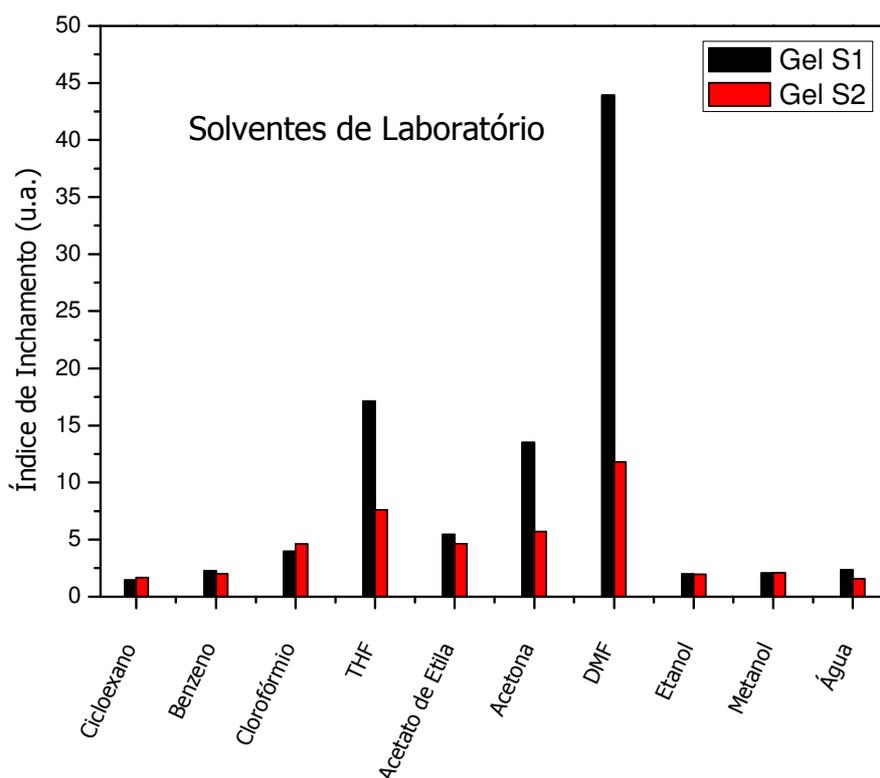
Os solventes apróticos dipolares, não são doadores de ligações de hidrogênio, mas possuem maiores momentos de dipolo, e são, geralmente, doadores de pares de elétrons. Os principais solventes apróticos dipolares são: acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida e acetato de etila.

Já um solvente aprótico apolar é caracterizado por um baixo momento de dipolo e a inability para agir como doador de ligação de hidrogênio. Esses solventes somente interagem fracamente, pois somente forças não específicas direcionais, de indução e de dispersão podem operar. Nesse grupo encontram-se os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, seus derivados halogênicos, aminas terciárias e dissulfeto de carbono.

Deve ser enfatizado que este tipo de classificação de solventes não é rígida, ou seja, existem outros solventes que não podem se enquadrar em nenhuma dessas classes, como por exemplo: éteres, aminas primárias e secundárias.

Na Figura 36, estão apresentados os resultados do índice de inchamento dos géis em diferentes solventes. Este ensaio mostrou que os géis têm comportamento diferenciado entre solventes dependendo do tipo de solvente utilizado (Tabela 11).

Figura 36 – Índice de Inchamento dos Géis S1 e S2 em solventes de laboratório.



Solventes apróticos polares têm grandes momentos de dipolo, o que resultam em uma separação parcial de cargas negativas e cargas positivas dentro da mesma molécula, devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos envolvidos nas ligações. Como na síntese dos géis ocorre uma diminuição do número de interações

do tipo ligação de hidrogênio, devido às reações de reticulação do grupo hidroxila do AC com os grupos isocianatos do MDI, ocorre que quando o gel é intumescido em solventes distintos, o tipo de interação molecular predominante é do tipo dipolo-dipolo, o que é comprovado pelo elevado índice de inchamento nos solventes apróticos dipolares utilizados.

Tabela 11 – Propriedades dos solventes usados no ensaio de inchamento.

Solvente	Fórmula Química	Momento dipolar (μ)	Inchamento S1	Inchamento S2
Solventes apolares				
Cicloexano	C ₆ H ₁₂	0,00 D	1,44	1,69
Benzeno	C ₆ H ₆	0,00 D	2,27	2,00
Clorofórmio	CHCl ₃	1,04 D	3,97	4,61
Solventes polares apróticos				
THF	C ₄ H ₈ O	1,75 D	17,11	7,6
Acetato de Etila	C ₄ H ₈ O ₂	1,78 D	5,43	4,64
Acetona	C ₃ H ₆ O	2,88 D	13,48	5,69
DMF	C ₃ H ₇ NO	3,82 D	43,93	11,78
Solventes polares próticos				
Etanol	C ₂ H ₆ O	1,69 D	1,98	1,95
Metanol	CH ₄ O	1,70 D	2,05	2,08
Água	H ₂ O	1,85 D	2,35	1,56

Fonte: MERK INDEX, 2001.

Segundo CANEVAROLO Jr. (2006), o polímero sólido em contato com o solvente tende a inchar através da difusão das moléculas de solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel inchado, e este estágio não ocorrerá se as estruturas químicas forem muito diferentes, se existir alta densidade de ligações cruzadas. De acordo com a teoria de Flory-Rehner, o Gel S1 tem uma menor densidade de ligações cruzadas e, portanto, tem uma maior acessibilidade do solvente levando a uma maior interação com sua estrutura. O DMF possui o maior momento de dipolo entre os solventes, o que faz com sua interação seja a maior entre todos solventes.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram as modificações superficiais ocorridas após a formação dos géis. As figuras 37 e 38 mostram a superfície do AC, sendo em forma de pó (moído) e outra em forma de flocos, respectivamente.

Figura 37 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de Celulose moído.

Aumentos: (A) 72x, (B) 180x, (C) 540x e (D) 900x.

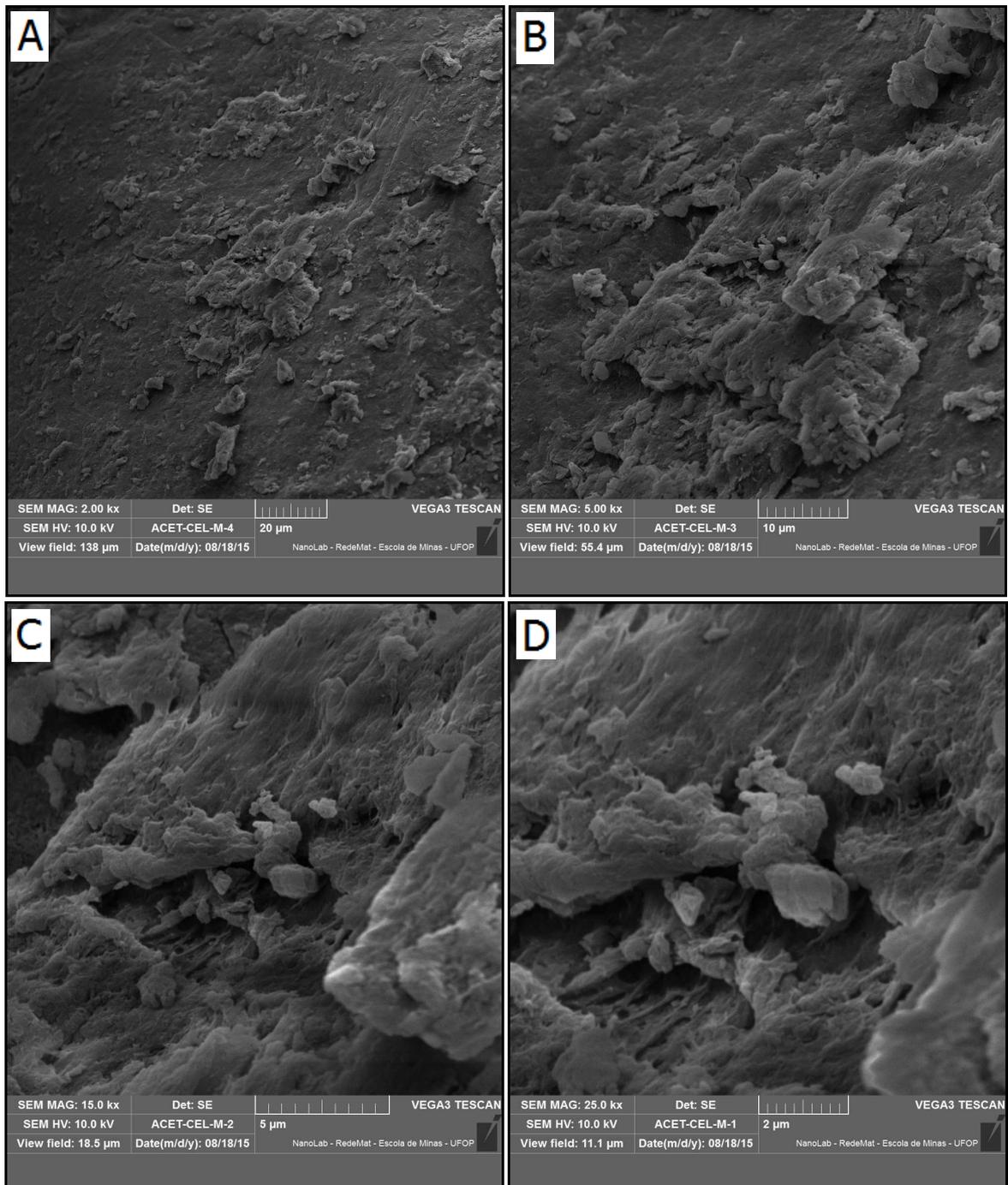
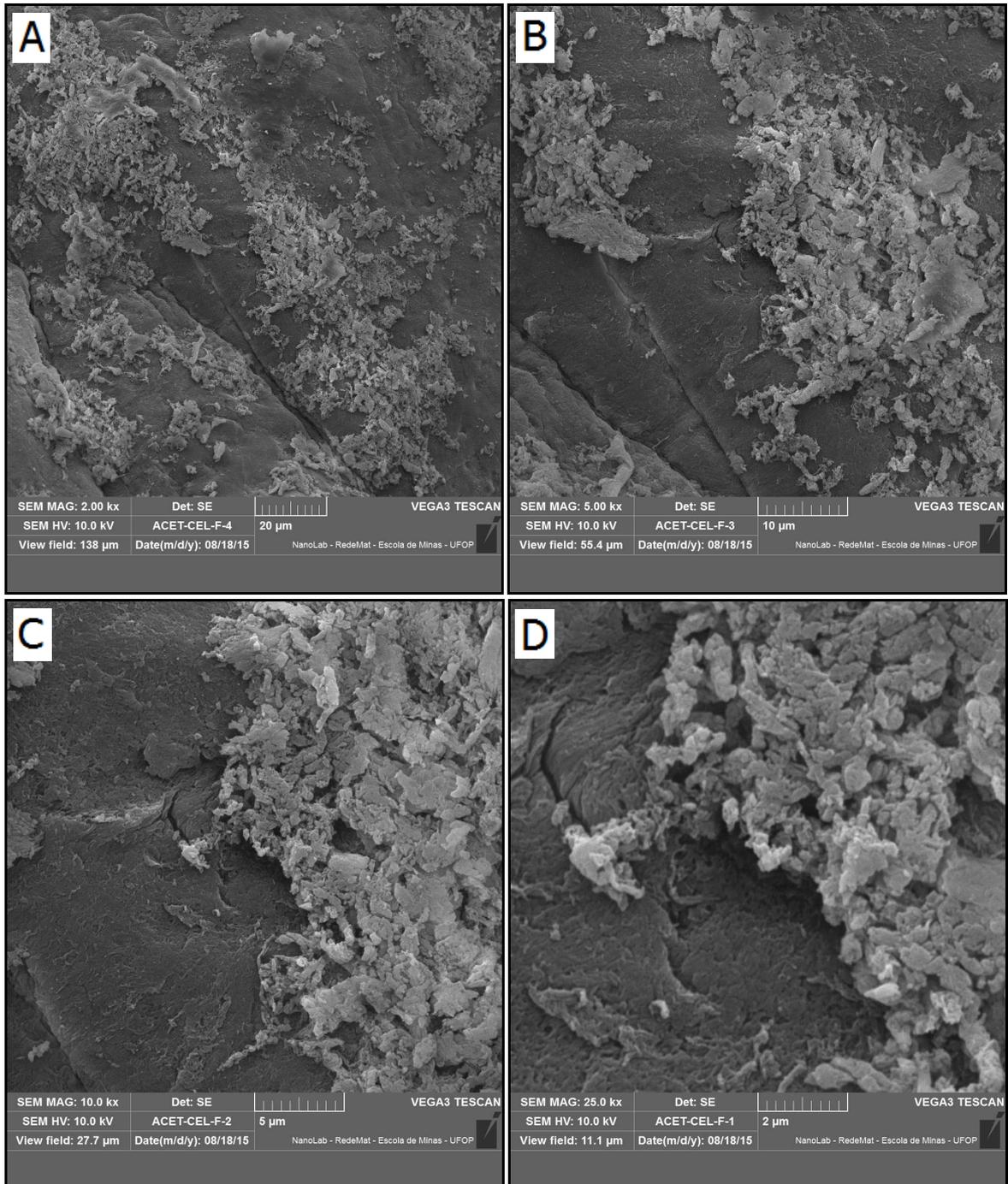


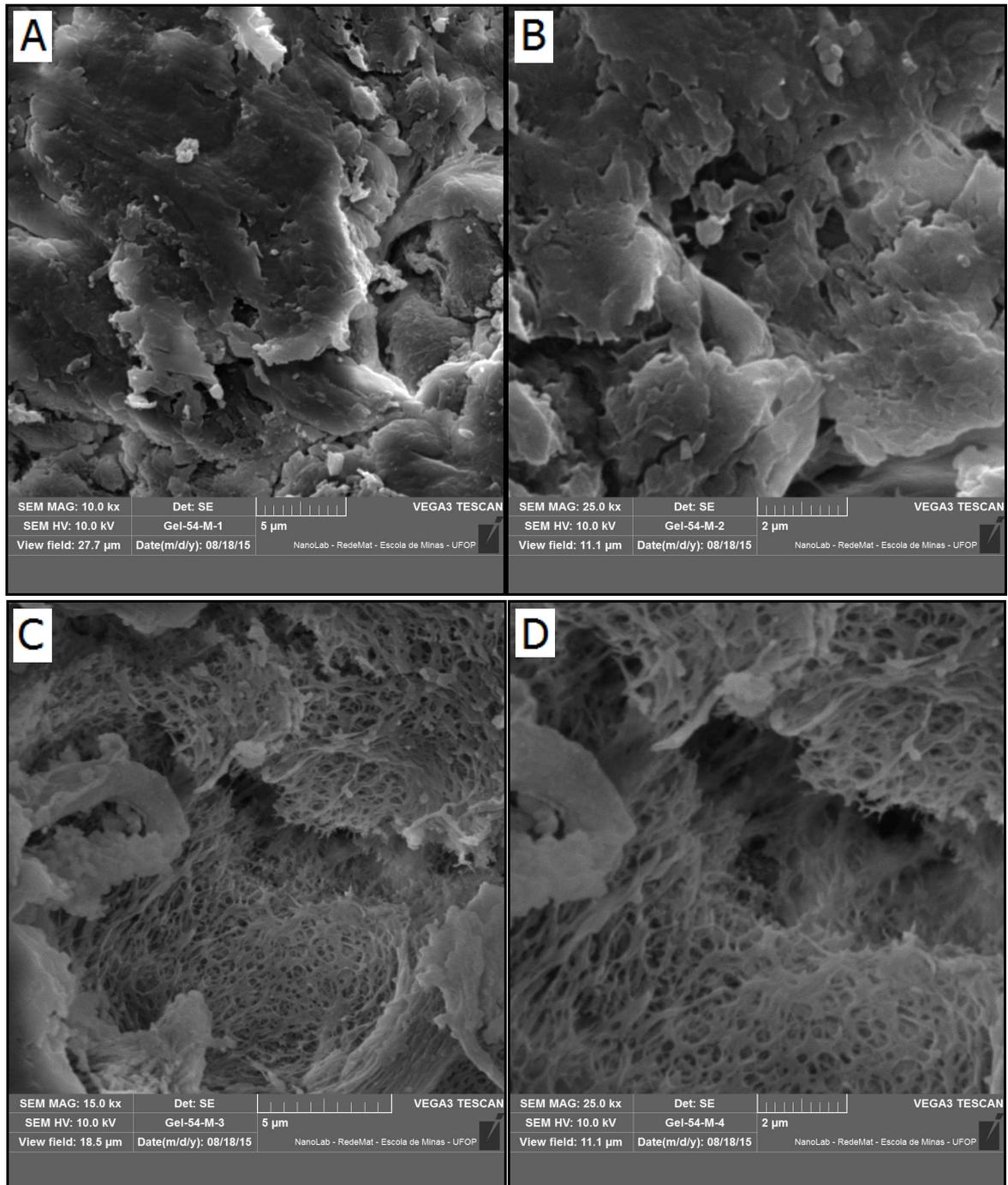
Figura 38 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de Celulose em flocos.
Aumentos: (A) 72 x, (B) 180 x, (C) 360 x e (D) 900 x.



Na Figura 39, é possível observar a formação de redes, as quais confirmam a modificação da superfície do AC após a reticulação com o MDI.

Figura 39 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S1 moído.

Aumentos: (A) 360 x, (B) 900 x, (C) 540 x e (D) 900 x.



Nas Figuras 39, 40 e 41, é observada a mudança superficial dos géis, devido ao surgimento de redes e maior irregularidade das superfícies após formação de ligações cruzadas.

Figura 40 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S2 moído.

Aumentos: (A) 72 x, (B) 180 x, (C) 360 x e (D) 724 x.

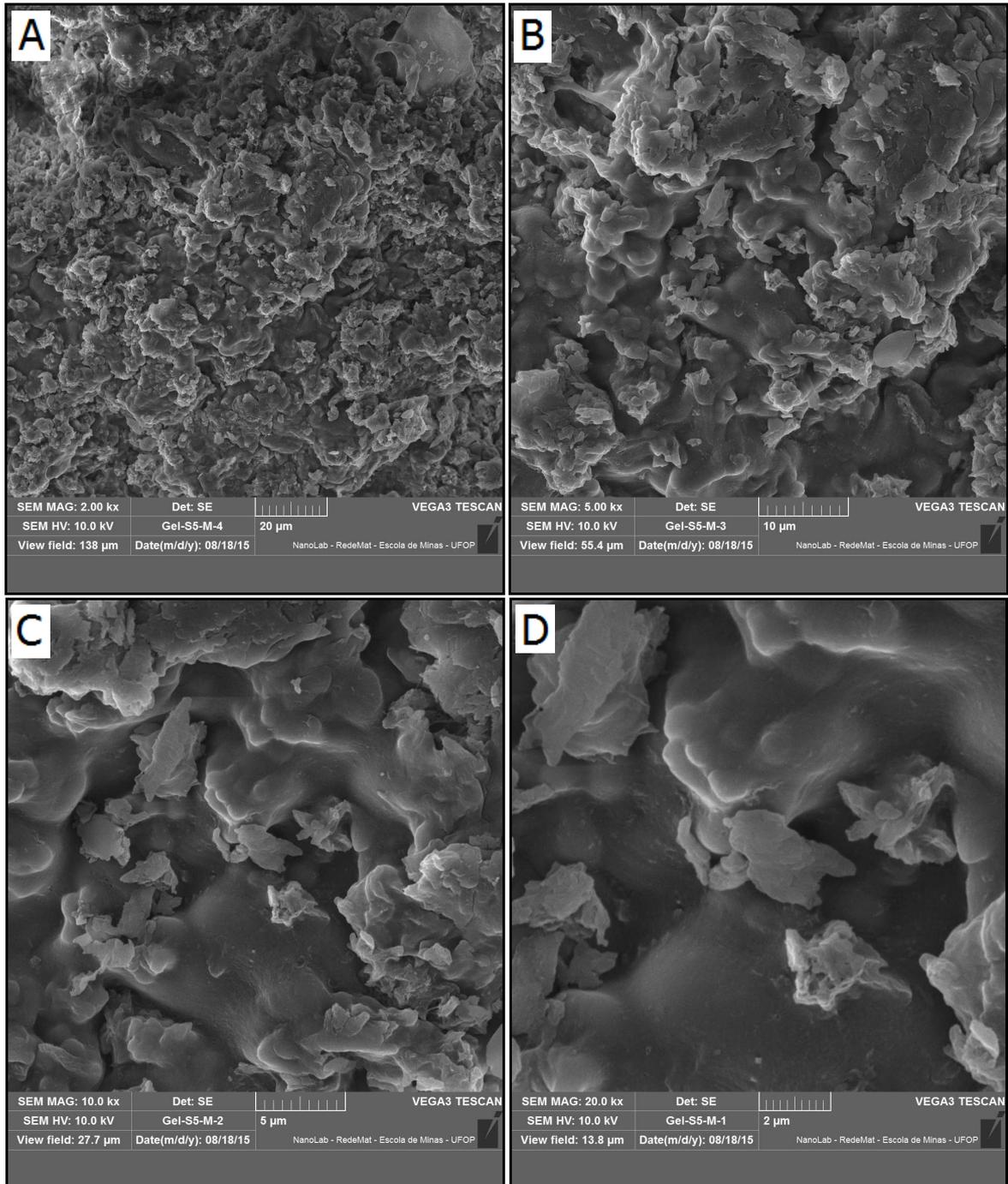
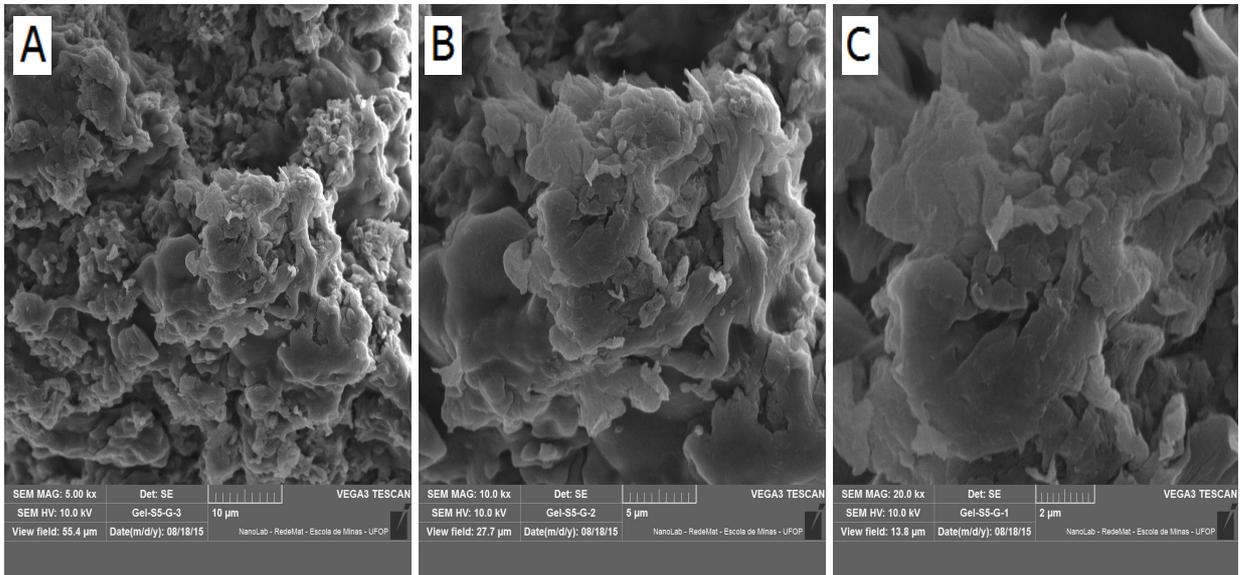
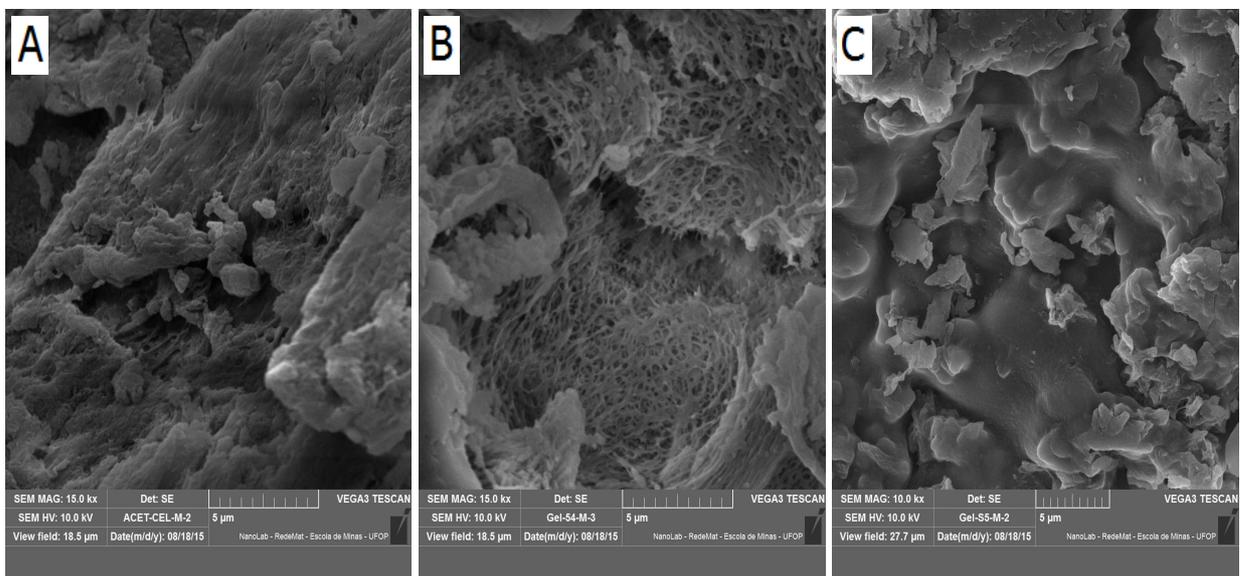


Figura 41 – Micrografias de MEV da superfície do Gel S2 em flocos.
Aumentos: (A) 180 x, (B) 360 x e (C) 724 x.



A Figura 42 mostra uma comparação das micrografias do Acetato de celulose com géis S1 e S2, respectivamente. Pode ser observada a presença de redes no Gel S1, formadas após reticulação do AC com MDI. Com o auxílio da teoria de Flory-Rehner, pode se determinar que o Gel S2 é bem mais reticulado, o que está evidenciado nas micrografias, pois nota-se que a superfície do Gel S2 é mais compacta e fechada, devido ao maior número de ligações cruzadas formadas durante a síntese.

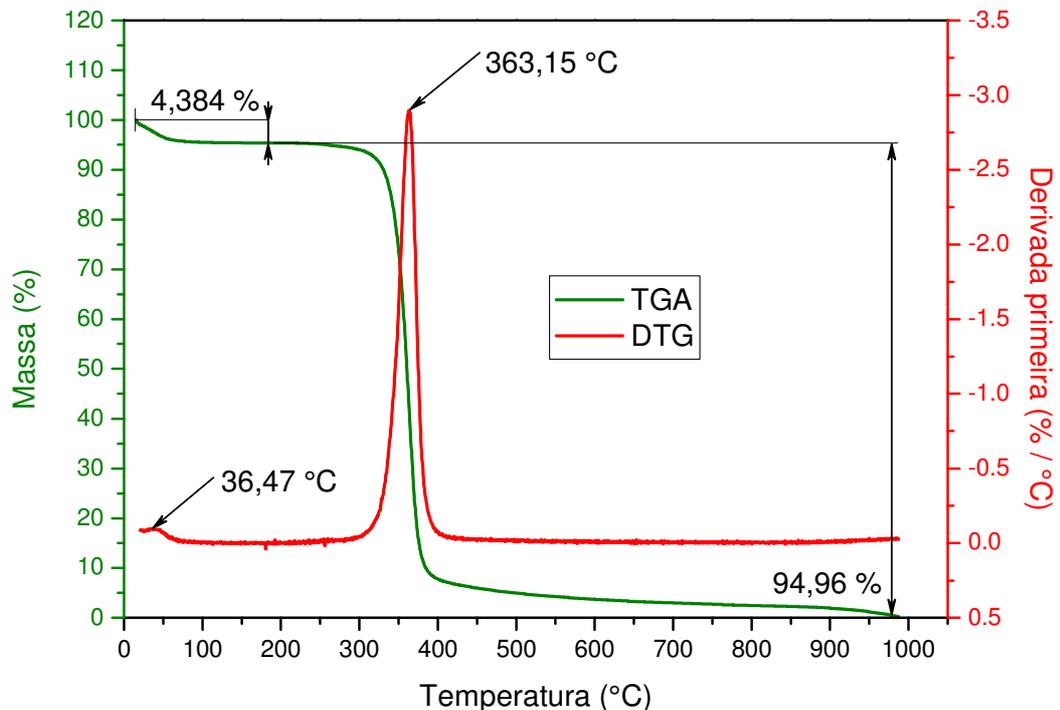
Figura 42 – Micrografias de MEV da superfície do Acetato de celulose moído (540 x) (A), Gel S1 moído (540 x) (B) e Gel S2 moído (360 x) (C).



5.7. TERMOGRAVIMETRIA

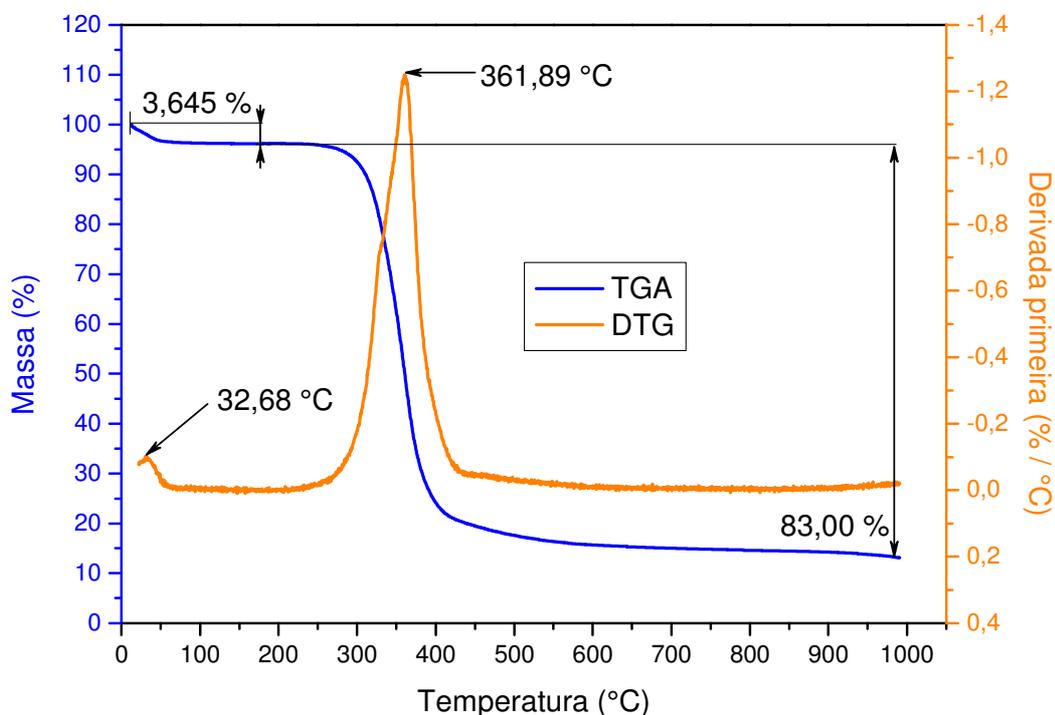
Analisando-se o TGA e o DTG do AC (Figura 43), foi possível observar que ocorre desidratação em 36,47 °C, com perda de água em aproximadamente 4,38 %; degradação iniciando-se em 342,86 °C com término em 379,17 °C, com perda de massa em 94,96 % e formação residual (cinzas) de 0,66 %. A temperatura em 363,15 °C na curva DTG, corresponde à temperatura de pico (T_p), onde a taxa de variação de massa é máxima.

Figura 43 – Curvas TGA e DTG do Acetato de Celulose.



Ao analisar os gráficos de TGA e o DTG do Gel S1 (Figura 44), foi possível observar que na curva TGA, ocorre desidratação em 32,68 °C, com perda de água em aproximadamente 3,65 %; degradação iniciando-se em 320,91 °C com término em 389,69 °C, com perda de massa em 83,00 % e formação residual de 13,35 %. A temperatura em 361,89 °C na curva DTG, corresponde à temperatura de pico (T_p), onde a taxa de variação de massa é máxima.

Figura 44 – Curvas TGA e DTG do Gel S1.



Na análise do TGA e o DTG do Gel S2 (Figura 45), pode se observar que na curva TGA, ocorre desidratação em 45,30 °C, com perda de massa em aproximadamente 4,44 %; degradação em dois estágios, sendo que o primeiro iniciando-se em 309,18 °C com término em 372,32 °C, com perda de massa em 70,41 % e o segundo iniciando-se no ponto anterior com término em 575,74 °C, com perda de massa em 10,33 % e formação residual (cinzas) de 14,82 %. A temperatura em 330,35 °C na curva DTG, corresponde à temperatura de pico (T_p), onde a taxa de variação de massa é máxima.

Como o Gel S2 possui uma maior densidade de ligações cruzadas e, conseqüentemente, possui mais grupos aromáticos em sua estrutura, o segundo estágio é decorrente as decomposições desses anéis aromáticos, as quais ocorrem frequentemente acima de 400 °C.

O acetato de celulose possui uma maior estabilidade térmica devida a interações do tipo ligação de hidrogênio presentes em sua estrutura. Com a diminuição dessas interações, devido à reticulação, os géis apresentam uma menor estabilidade térmica. Os resultados obtidos para degradação dos materiais analisados (TGA e DTG) estão demonstrados na Tabela 12.

Figura 45 – Curvas TGA e DTG do Gel S2.

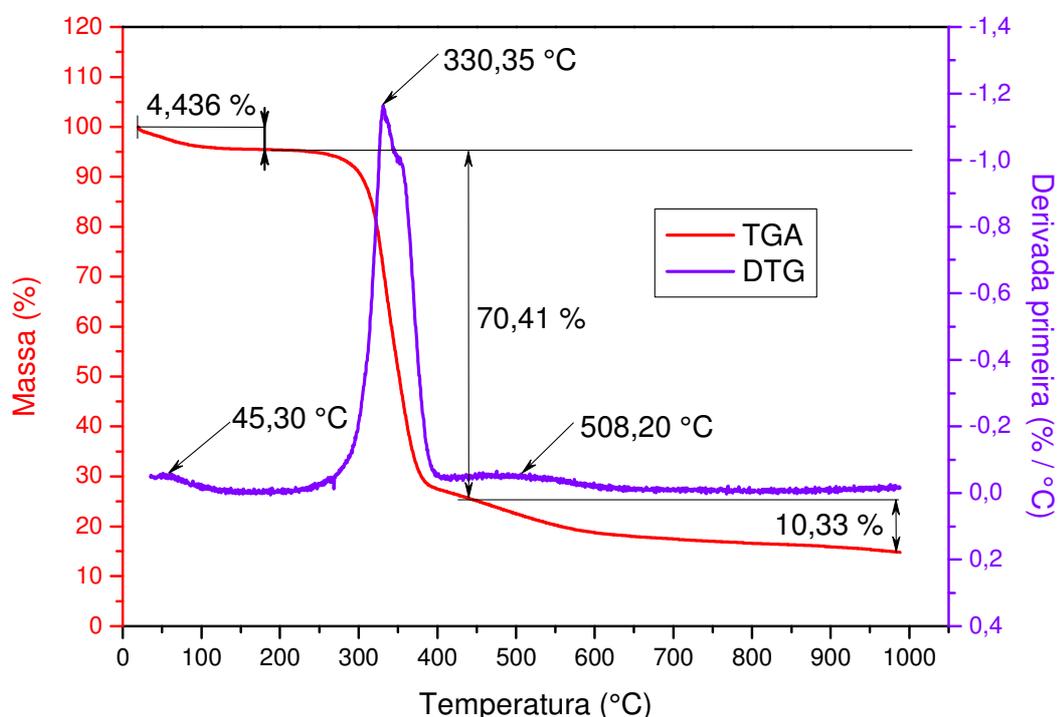


Tabela 12 – Dados obtidos pela TGA e DTG do AC, Gel S1 e Gel S2.

Material	Início degradação	Término degradação	Perda massa	Residual	T_p (°C)
AC	342,86 °C	379,17 °C	94,96 %	0,66 %	363,15
Gel S1	320,91 °C	389,69 °C	83,00 %	13,35 %	361,89
Gel S2	309,18 °C	575,74 °C	80,74 %	14,82 %	330,35

Pode ser observado de maneira global nas curvas de TGA obtidas para o AC e para os géis sintetizados (Figura 46), que a perda de massa abaixo de 200 °C é pequena para todas as amostras. Esse resultado está relacionado à perda para a fase vapor de pequenas moléculas como água e/ou resíduos de solventes que volatilizam abaixo dessa temperatura (BOTARO, 1996).

Analisando o residual, observaram-se maiores teores para os géis em relação ao AC, o que estão diretamente relacionados à reticulação dos géis, sendo maior para o Gel S2 que possui maior número de ligações cruzadas. O aumento do residual é devido a significativa quantidade de anéis aromáticos, que promove a formação de resíduo carbonáceo que não é eliminado durante a análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio (FIORIO, 2011).

Ao analisar a figura 47, conclui-se que quanto maior a densidade de ligações cruzadas no material, menor será sua estabilidade térmica, já que os valores obtidos mostram-se diferentes do acetato de celulose que é o material de partida.

Figura 46 – Curvas TGA comparativa para o AC, Gel S1 e Gel S2.

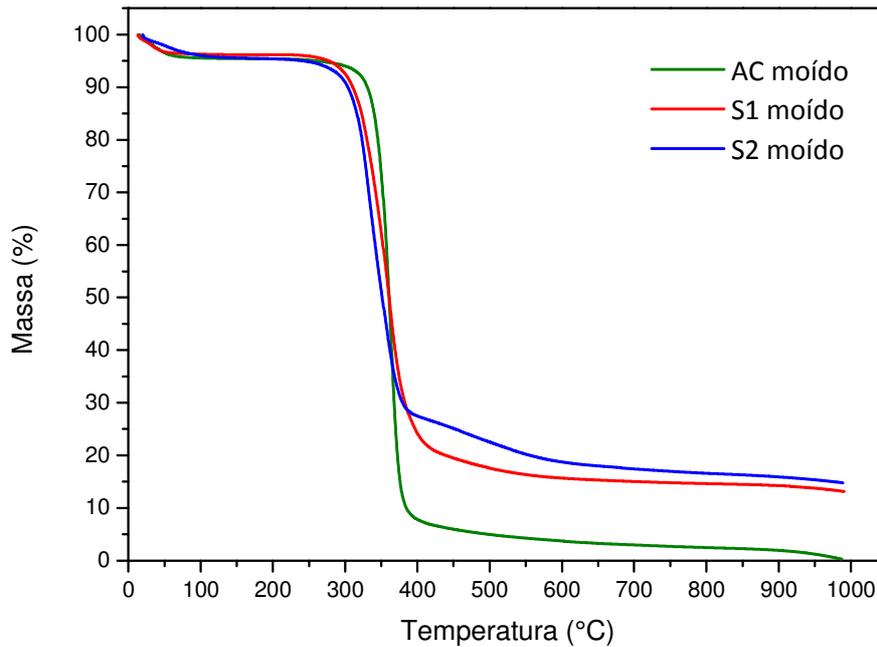
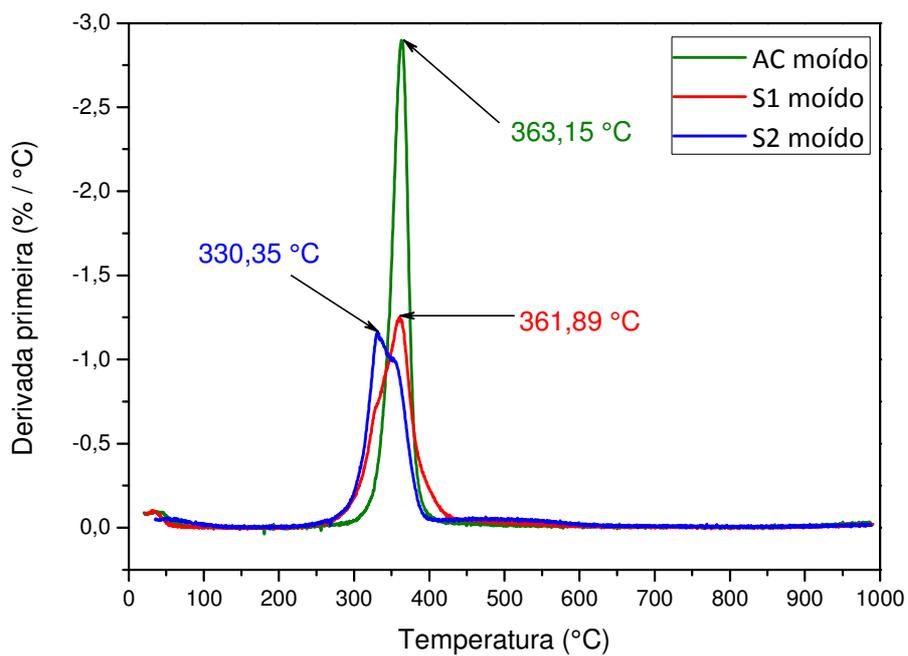


Figura 47 – Curvas DTG comparativa para o AC, Gel S1 e Gel S2.



5.8. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO

5.8.1. Mistura PS e lignina

A linearidade do método foi avaliada a partir da regressão linear de uma curva analítica obtida por meio de análises de soluções de poliestireno com diferentes concentrações. As soluções de poliestireno foram preparadas nas concentrações 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7 e 1,0 g/L em THF. Para tal avaliação foram relacionados às absorvâncias ($\lambda = 262$ nm) com as concentrações das soluções como mostrado na Tabela 13, obtidos a partir dos espectros de absorção no UV (Figura 48 e 49).

Tabela 13 – Valores de concentração de PS e absorvância da curva analítica.

Pontos	Concentração (g/L)	Absorvância
1	0,2	0,342
2	0,3	0,511
3	0,4	0,630
4	0,5	0,764
5	0,7	1,115
6	1,0	1,456

Figura 48 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno.

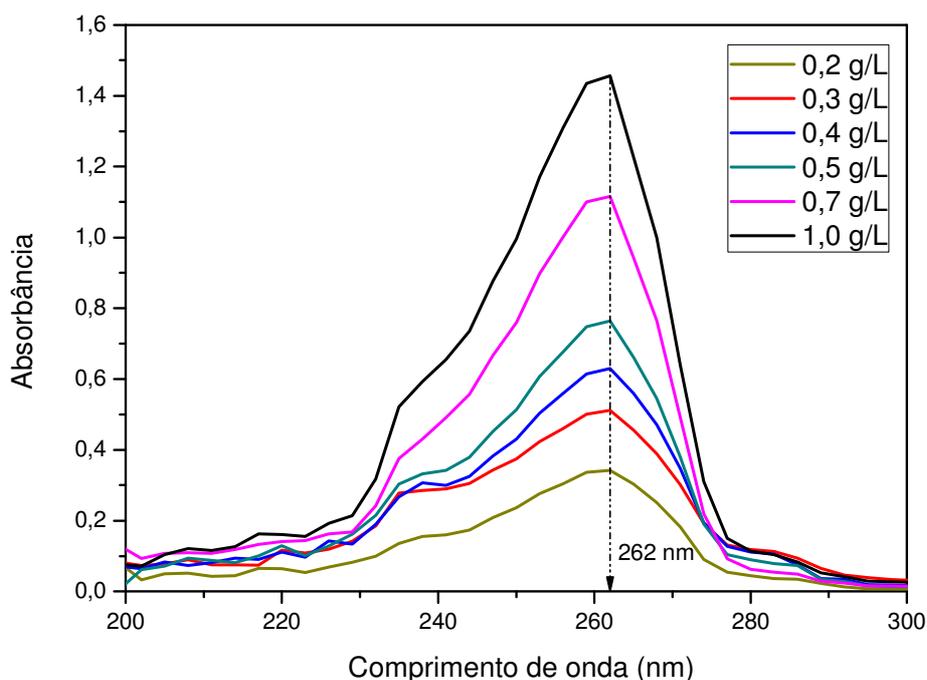
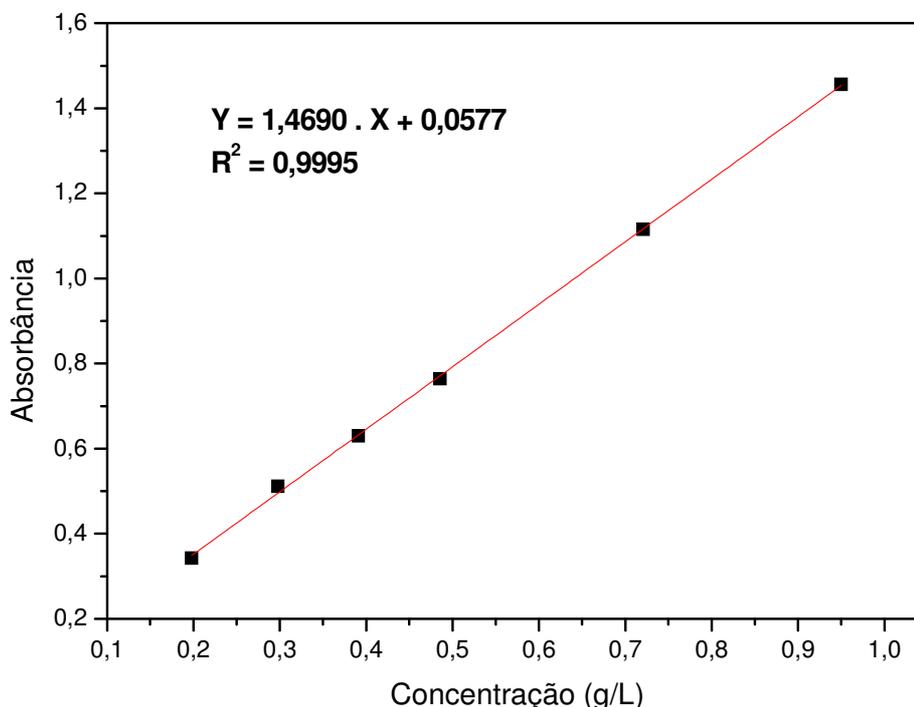


Figura 49 – Curva de calibração dos padrões de poliestireno.



Por regressão linear (Figura 49), obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) no valor de 0,9995.

Para a SEC, inicialmente foram realizadas análises de absorção na região do UV dos padrões de PS e Lignina (conforme pode ser visto na Figura 50), bem como a mistura dos padrões, a fim de que fossem comparadas as absorbâncias dos padrões utilizados. As amostras foram preparadas em THF e o branco da análise foi realizado com THF (98%). O padrão de lignina apresentou absorção na região de 239 nm enquanto que o padrão de PS apresentou na região de 262 nm.

Após término da SEC preparativa, foram obtidas 27 frações, as quais foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis. O Gel S2, usado como fase estacionária, mostrou-se muito eficiente na separação dos polímeros, pois como pode ser observado na Figura 51, ocorreu à separação. Inicialmente, o poliestireno é eluído, enquanto que a lignina começa a surgir na fração nº 8. A mistura dos padrões é encontrada entre as frações 8 e 22 e, a partir da fração 23, somente lignina é eluída.

Figura 50 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno e lignina usados na SEC.

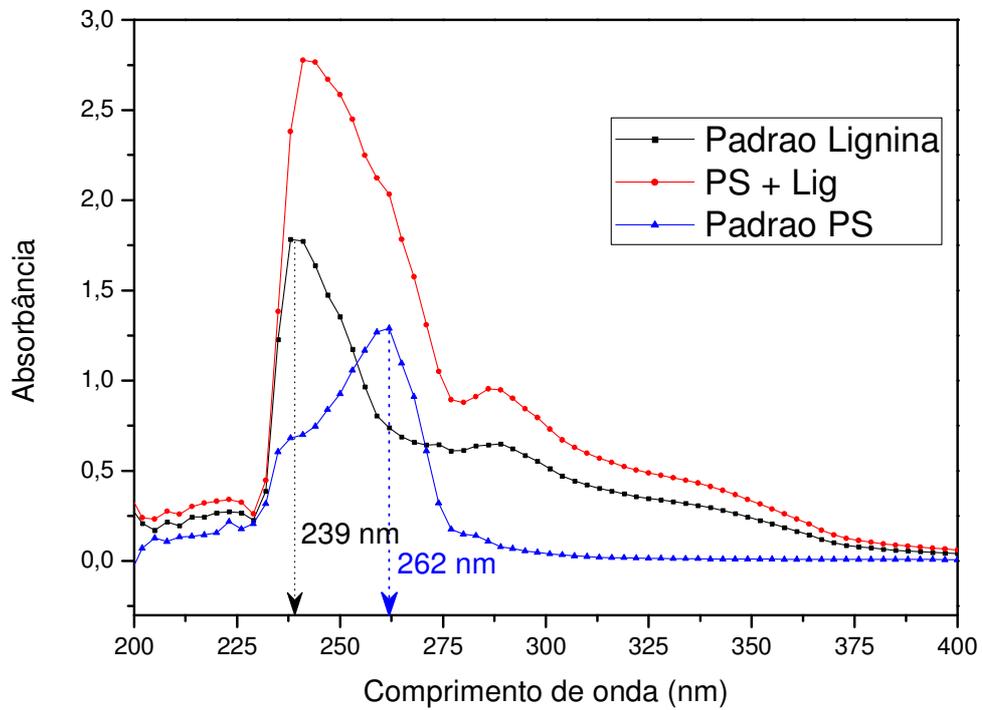
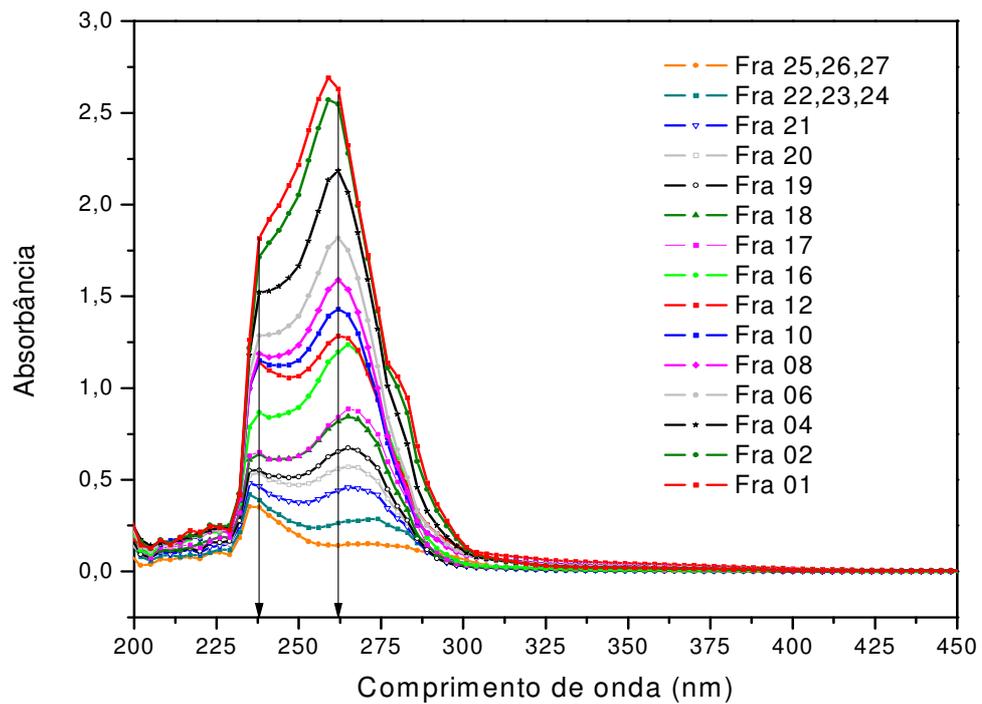


Figura 51 – Espectros de absorção no UV das frações de SEC.



5.8.2. Mistura PS e naftaleno

A fim de melhor avaliar a eficiência do Gel S2 como fase estacionária, foi utilizado naftaleno (MM = 128,17 g/mol) juntamente com poliestireno na SEC. As soluções de naftaleno foram preparadas nas concentrações 0,05; 0,10; 0,125; 0,15; 0,20 e 0,25 g/L em THF. Para tal avaliação foram relacionados às absorvâncias ($\lambda = 286$ nm), a qual corresponde à absorção do naftaleno, com as concentrações das soluções como mostrado na Tabela 14, obtidos a partir dos espectros de absorção no UV (Figura 52).

Tabela 14 – Valores de concentração de Naftaleno e absorvância da curva analítica.

Pontos	Concentração (g/L)	Absorvância
1	0,05	1,215
2	0,10	1,367
3	0,12	1,423
4	0,15	1,492
5	0,20	1,620
6	0,25	1,760

Figura 52 – Espectros de absorção no UV dos padrões de naftaleno.

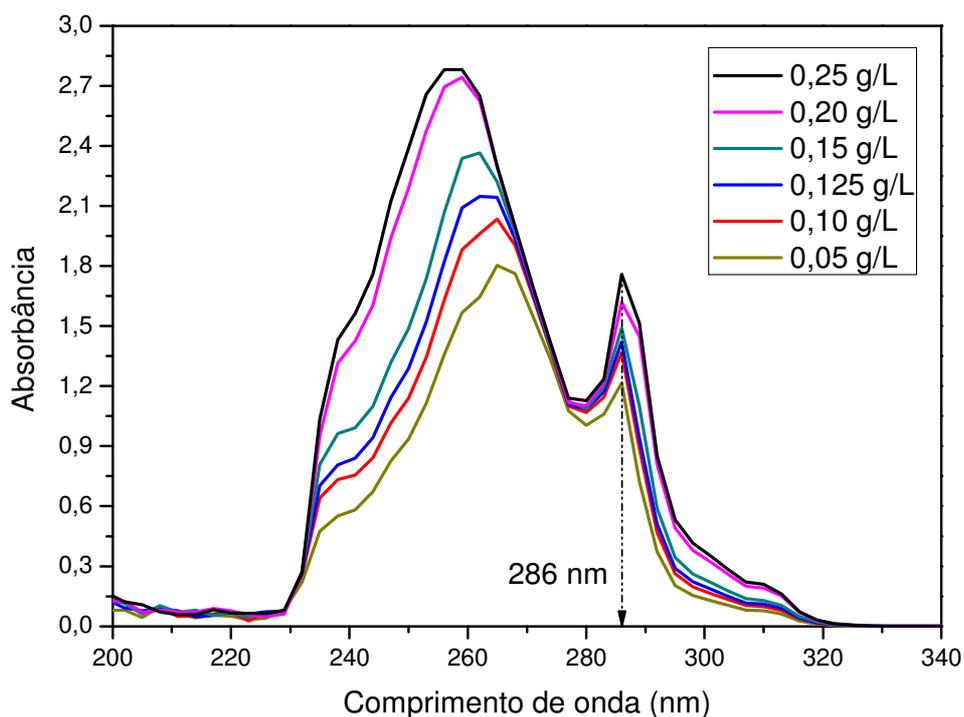
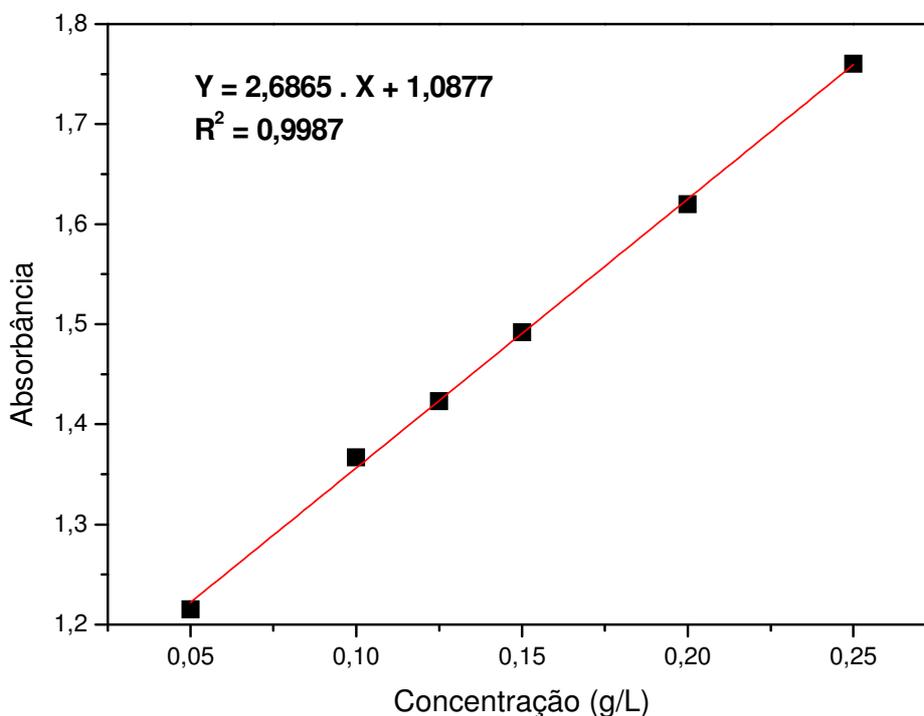


Figura 53 – Curva de calibração dos padrões de naftaleno.



Por regressão linear (Figura 53), obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) no valor de 0,9987.

Antes de realizar SEC, foram realizadas análises de absorção na região do UV dos padrões de PS e Naftaleno (Figura 54), bem como a mistura dos padrões, a fim de que fossem comparadas as absorvâncias dos padrões utilizados. O padrão de PS apresentou absorção na região de 262 nm, enquanto que o padrão de naftaleno apresentou absorção nas regiões de 265 nm e 286 nm, porém foi adotada como padrão a absorção em 286 nm, para melhor visualização da separação dos padrões.

Analisando a Figura 55, observa-se que poliestireno é eluído rapidamente na segunda fração (F2), enquanto que o naftaleno começa a surgir a partir da quarta fração (F4). A mistura dos padrões é encontrada entre as frações 4 e 10, pois ocorre uma sobreposição de bandas de PS (262 nm) e naftaleno (265 nm), levando a um deslocamento para região de 256 nm. A partir da fração 12, somente naftaleno é eluído, pois a absorção volta para 265 nm e não ocorre mais deslocamento de banda. Para melhor visualização e entendimento da separação dos padrões, foram separados os gráficos das frações de 2 a 8 e das frações de 10 a 16 (Figura 56).

Figura 54 – Espectros de absorção no UV dos padrões de poliestireno e naftaleno usados na SEC.

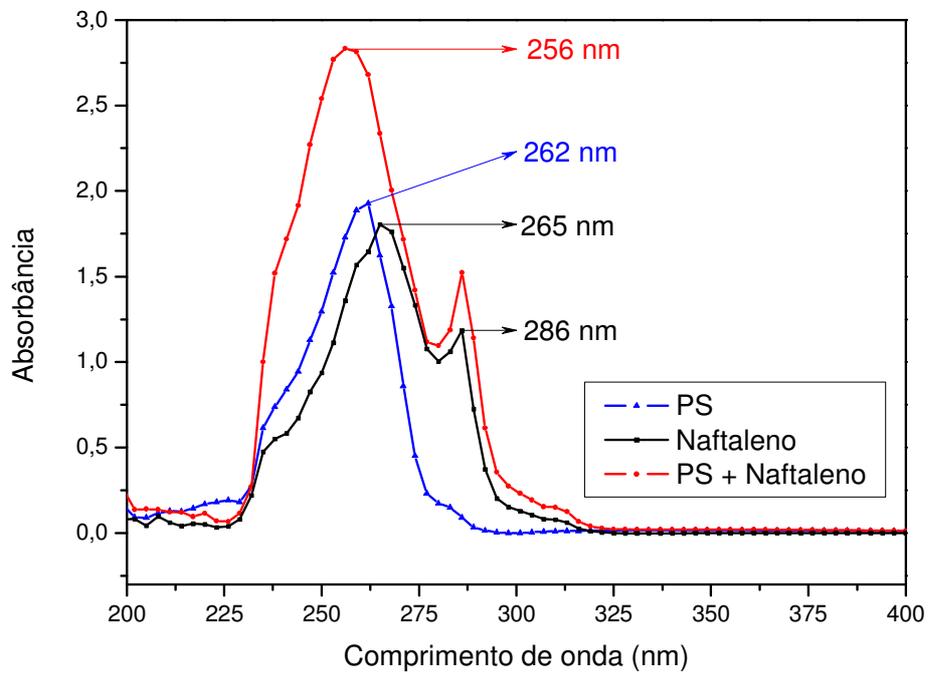


Figura 55 – Espectros de absorção no UV das frações de SEC.

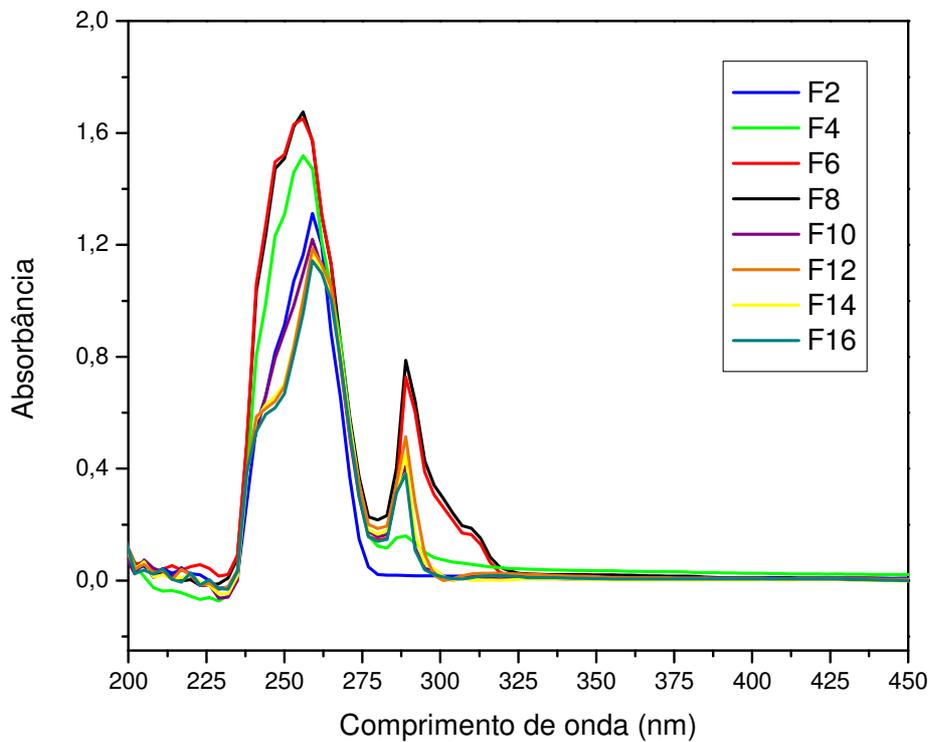
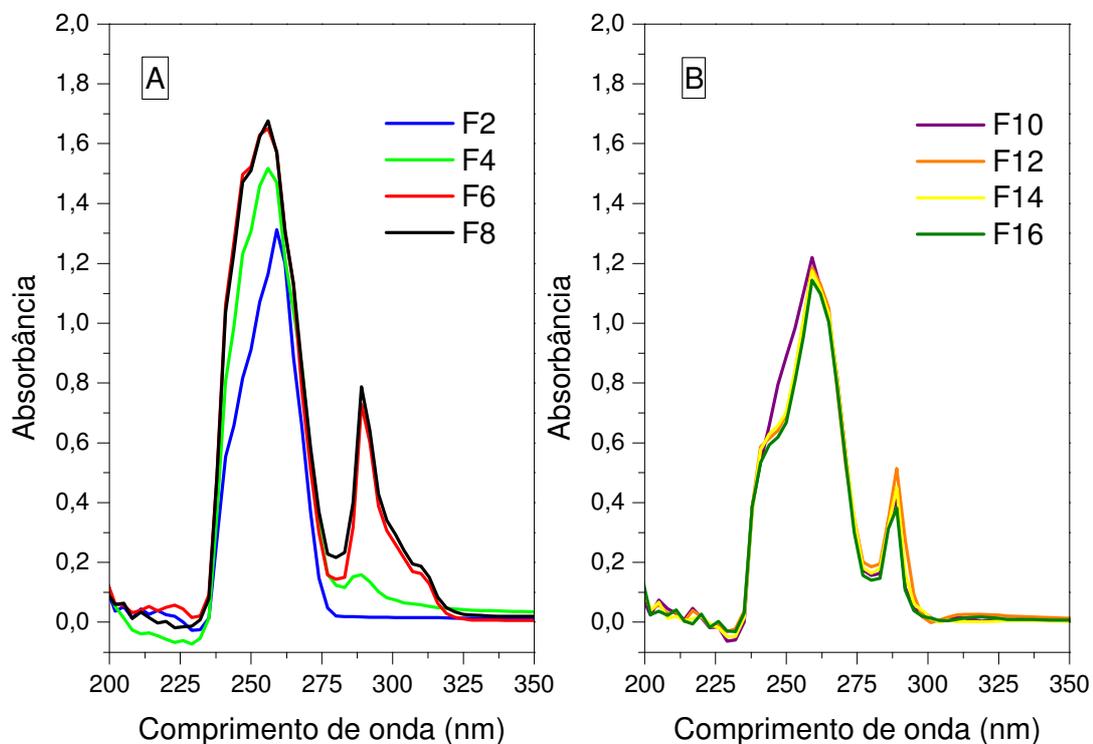


Figura 56 – Espectros de absorção das frações de 2 - 8 (A) e frações de 10 - 16 (B).



5.9. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO DE ALTA EFICIÊNCIA

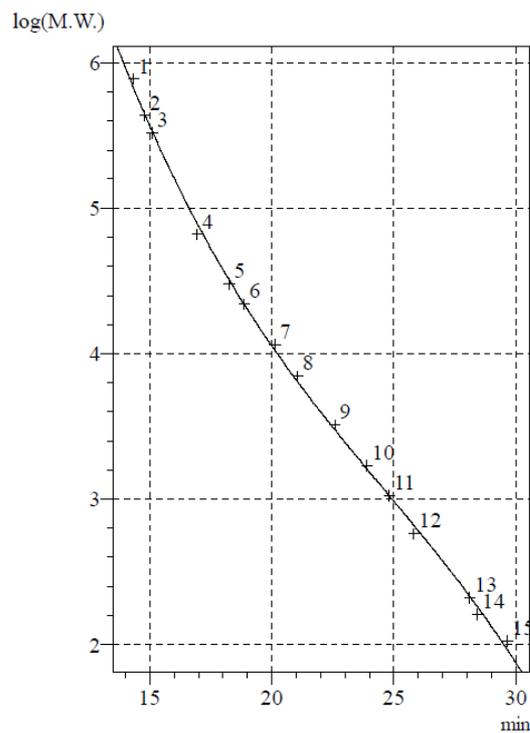
Os resultados de HPSEC foram obtidos após calibração com padrões de poliestireno. A tabela 15 mostra os valores de tempo de eluição para os 15 padrões de PS (com baixa polidispersividade) utilizados.

Com estes valores, construiu-se a curva de calibração (Figura 57). Essa apresentou a forma de um S esticado, que possui uma região central um pouco mais linear, que é a parte dita útil e que foi utilizada nas medidas. Aos pontos experimentais (pontos cheios) foi ajustada uma curva do tipo polinômio de terceiro grau, e com o conhecimento de seus coeficientes, foi possível calcular o valor da massa molar para qualquer tempo de eluição dentro da região útil, também chamada região de permeação seletiva.

Tabela 15 – Valores da curva de calibração de HPSEC obtida a partir dos padrões de PS.

Ponto Curva	Tempo de eluição	Massa Molar	Log (MM)
1	14.333	770000	5,886
2	14.788	435500	5,639
3	15.074	330000	5,519
4	16.936	66000	4,820
5	18.230	30300	4,481
6	18.853	22000	4,342
7	20.113	11600	4,064
8	21.050	7000	3,845
9	22.572	3250	3,512
10	23.905	1700	3,230
11	24.782	1060	3,025
12	25.816	580	2,763
13	28.091	210	2,322
14	28.405	162	2,210
15	29.630	106	2,025

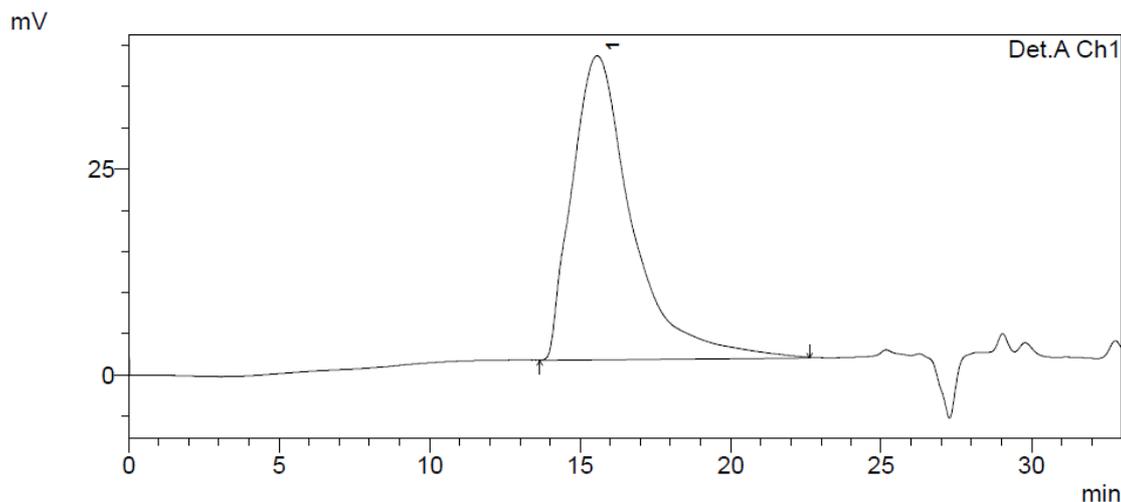
Figura 57 – Curva de calibração de HPSEC obtida a partir dos padrões de PS.



A esses pontos experimentais foi ajustada uma curva do tipo polinômio do terceiro grau, a qual obteve um coeficiente de correlação de 0,9989 (R^2).

Após calibração do HPSEC, foi injetada amostra de poliestireno comercial, o qual se obteve o cromatograma mostrado na Figura 58.

Figura 58 – Cromatograma da amostra de PS comercial.



A Massa Molar Numérica Média (M_n), Massa Molar Ponderal Média (M_w), assim como a polidispersividade do PS obtidas por HPSEC, são mostrados na Tabela.

Tabela 16 – Massa Molar Numérica Média (M_n) e Ponderal Média (M_w), obtidas por HPSEC.

Amostra	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n
Poliestireno	86.151	228.750	2,66

A partir dos dados obtidos por HPSEC pode se concluir que o poliestireno comercial utilizado possui uma polidispersividade acima de 2, como era esperado para polímeros de condensação que possuem polidispersividade entre 2 e 5, sendo possível fracioná-lo em SEC preparativa.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, foi possível mostrar que a reação de formação dos géis de Acetato de Celulose (GS 2,5) reticulados com MDI foi muito eficiente, pois o MDI mostrou-se um excelente agente de reticulação, devido a sua alta funcionalidade e reatividade. O AC mostrou-se um ótimo agente de ancoragem química, pois toda síntese foi realizada em meio homogêneo, a temperatura ambiente e sem o uso de catalisadores, onde as reações entre os grupos hidroxila e isocianato puderam ocorrer de maneira efetiva.

O surgimento de novas bandas de absorção pôde ser observado pela técnica de FTIR, sendo estas bem evidenciadas quando comparadas com o espectro de Acetato de Celulose. Fatores com tempo de homogeneização, agitação e umidade do ar, mostraram que tem extrema importância na formação do gel, garantindo um maior rendimento da síntese e uma maior densidade de ligações cruzadas. Para o Gel S2, a permanência da banda de 2290 cm^{-1} , mostra que alguns grupos isocianatos do MDI ficaram sem reagir, ficando estes como pingentes na estrutura do gel sintetizado.

Analisando os ensaios de acompanhamento da reação de reticulação, nota-se que diferença no tempo de cura dos géis esta diretamente relacionada às condições de umidade externa, velocidade e tempo de homogeneização, as quais influenciam a quantidade de ligações cruzadas.

Os resultados obtidos para determinação da densidade de ligações cruzadas indicam que o Gel S2 sofreu maior reticulação em relação ao Gel S1, mesmo tendo as mesmas estequiometrias, o que está associado às condições de tempo de homogeneização, agitação e, principalmente, a umidade ambiente durante a síntese e cura do material. Ao analisar os dados da teoria de Flory-Rehner, concluiu-se que quanto menor for o valor de M_c , o que equivale a uma maior quantidade de ligações cruzadas, menor será o percentual de intumescimento, ou seja, menor será sua capacidade de adsorção de solvente.

O ensaio de inchamento em diferentes solventes mostrou que ambos os géis tem baixo índice de inchamento em relação a solventes apróticos apolares e solventes próticos. Já em solventes apróticos dipolares (DMF, THF, Acetona e Acetato de Etila), que possuem grandes momentos de dipolo, os géis tiveram elevados índices de inchamento. Isso se deve a diminuição do número de interações

do tipo ligação de hidrogênio durante a síntese, devido às reações de reticulação, o que favorece as interações moleculares do tipo dipolo-dipolo entre os géis e os solventes.

Outro fator a ser observado durante o inchamento, é que o Gel S2 possui um inchamento quatro vezes menor que o Gel S1. Isto se deve ao fato do Gel S2 ter uma maior densidade de ligações cruzadas, portanto tem uma menor acessibilidade do solvente levando a uma menor interação com sua estrutura.

As análises superficiais dos géis por Microscopia eletrônica de Varredura mostraram grandes diferenças entre as superfícies do Acetato de Celulose e as dos géis reticulados, principalmente pelo surgimento de microrredes nos géis.

Ao analisar as curvas de TGA e DTG, conclui-se que quanto maior a densidade de ligações cruzadas no material, menor será sua estabilidade térmica, e também fica evidenciado que ocorreu a reticulação, já que os valores obtidos mostram-se diferentes do acetato de celulose que é o material de partida.

A eficácia na aplicação do Gel S2 como fase estacionária em Cromatografia de Exclusão por Tamanho, com auxílio da técnica de espectroscopia da região do UV, pode ser verificada na separação dos polímeros Poliestireno, Lignina e Naftaleno, abrindo uma gama de oportunidades devido ao processo de síntese simples e barato. Os resultados mostram que o gel como fase estacionária é capaz de separar a mistura de PS + Lignina e a mistura PS + Naftaleno.

A HPSEC mostrou-se uma excelente técnica para determinação de massas molares de polímeros. O poliestireno comercial utilizado apresentou uma polidispersividade de 2,66, e por ser um polímero de condensação, enquadra-se dentro do que é citado pela literatura, sendo possível fracioná-lo em SEC preparativa contendo o gel sintetizado.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho mostrou à viabilidade do uso géis a base de acetato de celulose em cromatografia de exclusão por tamanho para a separação e fracionamento de polímeros. A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado, alterando o grau de reticulação, tamanhos das partículas e propriedades de intumescimento dos géis para ampliar, ainda mais, as condições cromatográficas utilizadas neste trabalho. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

(1) Realizar ensaios para comparar a eficiência dos géis desenvolvidos com outras fases estacionárias encontradas no mercado.

(2) Desenvolver novos géis a base de acetato de celulose com outros agentes reticuladores e avaliar seu desempenho em SEC.

(3) Realizar análises de RMN, a qual é crucial para a elucidação estrutural e conformacional de pequenas moléculas, proteínas e polímeros e de interações intermoleculares.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM: Annual Book of Standard: ASTM 1239-55, p.175, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM: Annual Book of Standard: ASTM D 471, p.104, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM: Annual Book of Standard: ASTM D 3616-95, p.1 - 5, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL: CONJUNTURA BRACELPA, 2014. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em 01 de agosto de 2015.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química Analítica Quantitativa Elementar. 3ª edição, 3ª reimpressão. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2003, p. 292.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Derivados da celulose. Rio de Janeiro, 1ª edição, Abril 2014. 63 p. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/download/aep_fep>. Acesso em 01 de agosto de 2015.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Poliuretanos e seus intermediários. Rio de Janeiro, 1ª edição, Abril 2014. 42 p. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/download/aep_fep>. Acesso em 01 de agosto de 2015.

BOTARO, V.R. Deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas. 1996. 167 f. Tese (Doutor em Ciências (Físico - Químicas)) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BOTARO, V.R. et al. Modificação do Acetato de Celulose em Meio Homogêneo Via Reações de Condensação com Diferentes Isocianatos. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Saint Martin d'Hères, p. 64 – 71, Jul. 1998.

BOTARO, V.R. et al. Hidrogéis superabsorventes a base de acetato de celulose modificado por dianidrido 3, 3', 4, 4' benzofenona tetracarboxílico (BTDA): Síntese, Caracterização e Estudos Físico-Químicos de Absorção. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n. 4, p. 278 - 284, 2009.

CANEVAROLO Jr., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1ª reimpressão. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CANEVAROLO Jr., S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CARVALHO, S. C. F.; SANTOS, A. T. S.; DINIZ, J. C.; ROCHA, S.A.S.; LIMA, C. B. A. Síntese e caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. In: 5º Congresso Norte-Nordeste de Química e 3º Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química, Natal, 2013. Campus UFRN. 2013.p 1 – 18.

CÉSAR, N.R. Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com whiskers extraídos da macrófita *Typha domingensis*. 2013. 174 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2013.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L. Introdução a Métodos Cromatográficos. 3ª edição. Campinas: Editora UNICAMP, 1988.

DANTAS, P.A. Géis superabsorventes de propionato acetato de celose e acetato de celulose: Síntese, caracterização e liberação controlada de pesticida. 2011. 125 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

DANTAS, P.A. et al. Synthesis and Characterization of a New Cellulose Acetate-Propionate Gel: Crosslinking Density Determination. Open J. P. Chemistry, Sorocaba, n. 2, p. 144 – 151, Oct. 2012.

FILHO, L.S.G. Estudo do efeito de solventes nas propriedades espectroscópica do antibiótico norfloxacin: absorção, fluorescência estacionária e resolvida no tempo. 2010. 111 f. Tese (Doutor em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2010.

FIORIO, R. Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa. 2011. 135 f. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Laboratório de Material Didático Multimídia - LMDM. Ciência dos Materiais. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php>>. Acessado em 01 de agosto de 2015.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D. L.; COX, M.M. Princípios de bioquímica. 2ª edição. 2ª reimpressão. São Paulo: Sarvier, 2000.

MALERE, C.P.R. Síntese e caracterização de padrão de poliestireno para cromatografia de permeação em gel através da polimerização via radical livre controlada mediada por radicais nitróxidos. 2011. 90 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

Mc MURRY, J. Organic Chemistry. 7ª edition. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2009.

MERK INDEX, Merck & Company, Inc., 3^a Edition, White House Station, New York, 2001.

OLIVEIRA, V.A. “Síntese e caracterização de géis de acetato de celulose reticulados com dianidrido piromelítico e dianidrido do ácido 3,3',4,4' benzofenona tetracarboxílico”. 2008. 137 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

OLIVEIRA, V.A. et al. Swelling Kinetics of Hydrogels of cellulose. Polymeric Materials: Science & Engineering, v. 23, p 455 – 456, 2010.

OLIVEIRA, V.A. et al. Hydrogels of cellulose acetate crosslinked with pyromellitic dianhydride – Part I: Synthesis and swelling kinetics. Química Nova, Ouro Preto, v. 36, n. 1, p 102 – 106, 2013.

PACHECO, M.F.M. Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano. 2006. 80 f. Dissertação (Mestre em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. Introduction to Spectroscopy. 4^a edition. Belmont: Brooks/Cole, 2009.

PEREIRA, P.H.L. Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica. 2010. 75 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

QIU, X. et al. Modified cellulose films with controlled permeability and biodegradability by crosslinking with toluene diisocyanate under homogeneous conditions. Carbohydrate Polymers, Beijing, n. 88, p 1272 -1280, Feb. 2012.

QUEIROZ, P.M. Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes obtidos a partir da copolimerização de acrilamida, N - isopropilacrilamida e metacrilato de sódio. 2010. 95 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Escola de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

SANTOS, F. A. et al. Potential of sugarcane straw for ethanol production. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 1004 – 1010, 2012.

SENNA, A.M. Géis de acetato de celulose reticulados: Síntese, caracterização e estudo de adsorção de íons Cu^{+2} . 2011. 84 f. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

SENNA, A.M. et al. Estudo da Densidade de Ligações Cruzadas em Géis Superabsorventes Obtidos do Acetato de Celulose. Polímeros, v. 23, n.1, p.59 – 64, 2013.

SENNA, A.M. et al. Synthesis and characterization of hydrogels from cellulose acetate by esterification crosslinking with EDTA dianhydride. Carbohydrate Polymers, v. 114, p.260 – 268, 2014.

SENNA, A.M. et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 996 – 1002, 2015.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, R.M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 2 volumes.

SOUSA, A.S. Cromatografia de permeação em gel em escala semi-preparativa aplicada à caracterização, purificação e fracionamento do ácido hialurônico produzido por cultivo de microorganismos. 2007. 111 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

VILAR, W. D. Química e tecnologia de poliuretanos. 3ª edição. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2002.