

Intumescimento da celulose em solventes próticos: correlação entre as propriedades do bio-polímero e dos solventes.

Ludmila C.Fidale¹ (PG), Omar A. El Seoud^{1*} (PQ), Naiara Ruiz² (PG), Maria L. O. D'Almeida³ (PQ), Elisabete Frollini⁴ (PQ).

1-Instituto de Química, USP, São Paulo; 2- Nitro Química S.A., São Paulo; 3- Laboratório de Celulose e Papel, IPT, São Paulo; 4- Instituto de Química de São Carlos, USP- São Carlos, SP. ^{*}elseoud@iq.usp.br

Celulose, Intumescimento de, Solventes Próticos, Correlação Estatística

Introdução

O estudo de intumescimento da celulose em diversos meios (ácido, base, solvente puro e misturas de solvente) é de grande importância, pois este representa o passo inicial em diversos processos, dos quais destacamos a mercerização e a funcionalização da celulose sob condições homogêneas e heterogêneas.

O presente estudo foi realizado para correlacionar os parâmetros estruturais de celulosas micro-cristalina, MC; fibrosas nativas (algodão e eucalipto) e mercerizadas (algodão-M e eucalipto-M) com as propriedades físico-químicas de solventes próticos, inclusive bifuncionais (G-ROH; G = dupla e tripla ligação; Cl; CN; R'O, onde R' = C₁ a C₄).

Resultados e Discussão

O intumescimento foi determinado pela diferença entre as massas de celulose condicionada (23°C; 50% umidade) e aquela intumescida. A mercerização é um tratamento com base (NaOH), que tem por finalidade aumentar a acessibilidade da fibra, através da conversão, irreversível, da celulose I em celulose II. Durante este processo, ocorre o alisamento da fibra, a diminuição do índice de cristalinidade, I_c, (Tabela 1), além de uma reorganização dos micro-poros presentes na estrutura da fibra.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das celulosas.

Celulose	DP	I _c	a -Celulose contida (%)	Área BET (m ² /g)
MC	150	0.82	-	28.1
Algodão	958	0.81	89	34.0
M-Algodão	932	0.77	96	59.1
Eucalipto	1049	0.74	84	44.2
M-Eucalipto	1022	0.70	94	65.0

Ao se analisar os valores de intumescimento, observa-se que as celulosas mercerizadas intumescem mais que as nativas nos diversos solventes próticos, isto porque a celulose I (nativa) apresenta uma ligação intra-molecular adicional ao longo da cadeia não existente na celulose II (mercerizada). No caso da celulose nativa, o solvente

prótico tem que competir com essa ligação intra-molecular adicional, acarretando uma diminuição do intumescimento.

O próximo passo foi correlacionar o intumescimento com as propriedades físico-químicas dos solventes empregados. Os resultados foram calculados como % intumescimento ou em mol de solvente/unidade de glicose. Foram obtidas melhores correlações usando a última escala. As melhores correlações foram baseadas nas propriedades de "acidez", α_s ; "basicidade", β_s ; dipolarizabilidade/polarizabilidade, π^*_s e volume molar do solvente, V_s . Os primeiros são chamados parâmetros "solvatocrômicos", pois são determinados através de medidas dos efeitos de solventes sobre os espectros (Uv-vis ou fluorescência) de compostos "solvatocrômicos". Usando outros parâmetros freqüentemente empregados para correlacionar o intumescimento, como, os números de doação ou recepção de Gutmann, AN, DN, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, $\delta_{Hildebrand}$, não se observa uma melhora, ou apresenta piores correlações. Nota-se que as celulosas nativas e mercerizadas apresentam melhores correlações com as mesmas propriedades dos solventes (α_s , β_s , V_s e π^*_s). Para as celulosas nativas e MC a dipolaridade/polarizabilidade do solvente é a mais significativa, já para as celulosas mercerizadas, a propriedade mais importante torna-se o volume do solvente. Esse comportamento distinto se deve provavelmente pela diferença estrutural das celulosas I e II, com relação a ligações de hidrogênio do biopolímero.

Conclusões

O intumescimento das celulosas por 20 solventes próticos foi determinado e os resultados correlacionados com uma série de parâmetros. Os efeitos da mercerização na área superficial e no I_c do biopolímero são responsáveis pelo maior intumescimento das celulosas mercerizadas. As melhores correlações foram obtidas entre o intumescimento, dado em mol de solvente/unidade de glicose, com os parâmetros α_s , β_s , V_s e π^*_s .

Agradecimentos

FAPESP pelo apoio financeiro e bolsa para Fidalé L.C. e o CNPQ pela bolsa de produtividade em pesquisa para El Seoud, O. A.

¹ El Seoud, O.; Fidalé, L. C.; Ruiz, N.; D'Almeida, M. L. e Frollini, E. *Cellulose* , in press.